

EDITORIALE

L'applicazione del D.M. 471/99 "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza dei siti inquinati", prevede il rispetto di valori limite per le sostanze regolamentate, in molti casi piuttosto severi ($\leq 1 \mu\text{g/g}$ in peso secco). Accertare con sufficiente confidenza l'eventuale superamento del limite e quindi poter valutare correttamente l'efficacia di interventi di riduzione dell'inquinamento e/o bonifica del sito inquinato è operazione non semplice quando gli analiti devono essere dosati in matrici complesse come il suolo, caratterizzate dalla presenza di numerose specie interferenti. Un primo contributo in tal senso è offerto dal nuovo protocollo per la determinazione del Cr(VI) in suoli e sedimenti presentato in questo numero. Particolare attenzione è stata rivolta al ruolo di Fe e sostanze umiche, largamente presenti nei suoli, che interferiscono nella determinazione del Cr(VI) con difenilcarbazide.

Il secondo contributo approfondisce il ruolo dell'interferenza degli arseniati nella determinazione del fosfato nelle acque. Generalmente il rapporto molare P/As risulta $\gg 1$, tuttavia in sistemi acquatici limitati da P (laghi, acque costiere), a valle di fioriture algali, detto rapporto può diventare $\ll 1$ con ripercussioni negative sulla determinazione del fosfato. Attraverso un'analisi della varianza a due vie (Two-ways ANOVA) è stato possibile accertare una interferenza statisticamente significativa (errori percentuali intorno al 20%) per livelli di fosforo e arsenico, rispettivamente, di 10 e 5 $\mu\text{g/L}$. Viene altresì suggerita una procedura per eliminare l'interferenza degli arseniati mediante l'impiego di un riducente (L-cisteina) in ambiente acido.

Nel terzo contributo viene brevemente presentato un nuovo metodo per la valutazione delle caratteristiche idromorfologiche e di habitat dei fiumi, espressamente sviluppato per la caratterizzazione dei corsi d'acqua sud europei e mediterranei. Il metodo, denominato CARAVAGGIO, si offre come strumento per la corretta raccolta dei dati idromorfologici ai fini dell'applicazione della Direttiva Quadro sulle Acque (EC 2000/60). Le informazioni ottenute mediante l'applicazione del protocollo di campo e il calcolo degli indici sintetici da esse derivate potranno supportare alcuni passaggi chiave nell'implementazione della Direttiva, tra cui l'interpretazione dei dati biologici e la validazione dei cosiddetti "siti di riferimento" (*reference sites*), tra i punti nodali per consentire un

effettivo successo su larga scala della Direttiva stessa.

Infine, data la rilevanza che sta via via assumendo la problematica relativa alla contaminazione da arsenico di falde acquifere, nel nostro come in altri paesi, anche alla luce del limite più stringente (10 $\mu\text{g/L}$) previsto dal decreto 31/2001 sulle acque destinate al consumo umano, si è ritenuto utile fornire agli operatori interessati una raccolta, organizzata in un "database", della bibliografia più aggiornata in materia.

Prof. Roberto Passino

Direttore dell'Istituto di Ricerca sulle Acque

Roma, dicembre 2005

INDICE

DETERMINAZIONE DEL CROMO (VI) IN MATRICI SOLIDE AMBIENTALI	2-22
RUOLO DEGLI ARSENIATI NELLA DETERMINAZIONE DEL FOSFATO CON IL METODO AL MOLIBDATO DI AMMONIO	23-31
IL RILEVAMENTO IDROMORFOLOGICO E DEGLI HABITAT FLUVIALI NEL CONTESTO DELLA DIRETTIVA EUROPEA SULLE ACQUE (WFD): PRINCIPI E SCHEDE DI APPLICAZIONE DEL METODO CARAVAGGIO	32-46
DATABASE BIBLIOGRAFICO SULL'ARSENICO	47

DETERMINAZIONE DEL CROMO (VI) IN MATRICI SOLIDE AMBIENTALI

a cura di Pettine M.*, Capri S.*, Campanella L.** e Cialdella A.***

*IRSA-CNR, Roma

** Università "La Sapienza", Roma

*** Chimico^a

RIASSUNTO

Viene descritto un nuovo protocollo per la determinazione del Cr(VI) in suoli e sedimenti, che prevede una digestione del campione in ambiente alcalino a caldo e una purificazione dell'estratto mediante resina XAD-7 per rimuovere l'interferenza delle sostanze umiche e fulviche. La determinazione finale è affidata al metodo spettrofotometrico con difenilcarbazide (DPC), lievemente modificato rispetto al protocollo pubblicato nel manuale APAT-IRSA (2003).

SUMMARY

A new protocol is presented consisting of three successive steps: 1) extraction of Cr(VI) by hot alkaline medium; 2) removal of solubilized humic and fulvic matter by XAD-7 sorbent; 3) analysis of Cr(VI) by a slightly modified diphenylcarbazine (DPC) method.

INTRODUZIONE

Le normative inerenti la regolamentazione del contenuto di cromo in differenti matrici solide (particolato atmosferico, rifiuti solidi, compost e suolo) prevedono limiti differenziati in funzione dello stato di ossidazione del metallo. Detti limiti, più severi per il Cr(VI) rispetto al Cr(III), riflettono l'accertata maggiore tossicità e pericolosità per la salute umana della specie ossidata. Ad esempio, le linee guida canadesi fissano valori di 0,4 mg/kg peso secco per suoli destinati ad uso agricolo, residenziale e ricreativo e 1,4 mg/kg per usi meno esigenti (industriale e commerciale), mentre in Svezia, sempre per usi esigenti, sono state fissate per Cr(VI) e Cr(III) concentrazioni massime ammissibili, rispettivamente, di 5 e 120 mg/kg.

^a tesista presso IRSA a. a. 2003-2004

In Italia la concentrazione massima ammissibile per il Cr(VI) è di 2 mg/kg per suoli adibiti ad usi ricreativi e di 15 mg/kg per usi industriali mentre per il compost è previsto un limite di 20 mg/kg. Un valore di riferimento provvisorio di 5 mg/kg è stato fissato come standard di qualità per sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri (D. Lgs. 367/03).

Negli ultimi anni sono stati pubblicati numerosi lavori riguardanti la determinazione del Cr(VI) in matrici solide, con l'obiettivo di definire una procedura che non alterasse la naturale distribuzione tra le due forme e che limitasse al minimo le interferenze. Per determinare le concentrazioni di Cr(VI) e verificare il rispetto dei limiti fissati dalle normative vigenti è necessario procedere ad una preliminare estrazione dell'analita dalla matrice solida. La procedura di estrazione deve possedere, come requisito fondamentale, la capacità di solubilizzare tutte le specie di Cr(VI) presenti nel campione senza introdurre variazioni nella speciazione del cromo. La selettività non risulta, invece, indispensabile, in quanto la determinazione analitica successiva viene per lo più effettuata ricorrendo a metodi in grado di rispondere alla sola forma ossidata.

Il metodo più comunemente utilizzato per la determinazione del Cr(VI) si basa sulla reazione con difenilcarbazide (DPC) a pH $1,0 \pm 0,3$. Questo metodo spettrofotometrico ha il pregio di essere semplice, selettivo ed estremamente sensibile, avendo un coefficiente di estinzione molare elevato ($40000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 540 nm). Tuttavia risente di due tipi di interferenze:

- positive, quelle dovute alla presenza di specie che assorbono a 540 nm;
- negative, quelle legate alla presenza di riducenti in grado di ridurre il Cr(VI) a Cr(III) ai valori di pH previsti dal metodo.

Al primo gruppo di interferenti appartengono alcuni metalli. Tra questi, Mo(VI) e mercurio, che formano con DPC complessi che danno luogo a significativa interferenza quando presenti in concentrazioni molto elevate ($\geq 200 \text{ mg/L}$), il vanadio che interferisce quando la sua concentrazione è 10 volte superiore a quella del Cr(VI), il Fe(III), che, a concentrazioni superiori a 1 mg/L, fornisce valori di assorbanza apprezzabili a 540 nm.

Una procedura basata sull'aggiunta di "cupferron" con formazione e successiva estrazione del "cupferrato" di Mo, V e Fe in cloroformio è stata proposta per eliminare i suddetti interferenti, ma il suo impiego è limitato sia per la sua complessità sia perché il cupferron residuo e il cloroformio in soluzione acquosa possono rendere più difficoltosa la reazione tra DPC e Cr(VI). Inoltre va tenuto presente che in acque superficiali e di scarico il peso di questi interferenti è trascurabile.

Al secondo gruppo appartengono quei composti che reagiscono con il Cr(VI) in ambiente acido trasformandolo in Cr(III) e sottraendolo alla reazione con DPC. Perossido di idrogeno, Fe(II), solfuro, solfito, numerosi composti organici rappresentano possibili riducenti del Cr(VI) nelle condizioni di applicazione del metodo ma le loro concentrazioni in acqua non sono tali, generalmente, da comportare interferenze significative. Diversa è la situazione, invece, quando il metodo spettrofotometrico viene applicato all'analisi di estratti da matrici solide.

Un altro metodo per la determinazione del Cr(VI) si basa sull'impiego della cromatografia ionica seguita da derivatizzazione post-colonna con DPC. Questo metodo è consigliato in presenza di composti colorati o di elementi che possono formare complessi colorati per reazione con la DPC. La cromatografia ionica ha il pregio di consentire la separazione del Cr(VI) da altre specie interferenti positive prima della derivatizzazione. L'estratto ottenuto in condizioni fortemente alcaline viene filtrato su membrana da 0,45 μm , il filtrato viene portato ad un pH di 9,0-9,5 con una soluzione tampone, quindi iniettato in un cromatografo ionico munito di precolonna. Per le sue caratteristiche di elevata idrofobicità la precolonna è in grado di rimuovere la maggior parte dei composti organici presenti nel campione; potrebbe rivelarsi, tuttavia, meno efficace nei confronti di composti organici, quali acidi umici e fulvici, presenti nei campioni di suolo e sedimento sottoposti a digestione alcalina, e ancora ionizzabili ai valori di pH di 9,0-9,5. Questi composti, per le loro caratteristiche riducenti, possono portare ad una sottostima del contenuto di Cr(VI) nel campione.

Obiettivo di questo lavoro è la messa a punto di un protocollo semplice che, tenendo conto delle informazioni di letteratura sulla termodinamica e cinetica dei processi redox del cromo, minimizzi i rischi di interconversione tra Cr(III) e Cr(VI) nella fase di estrazione e, attraverso idonee procedure di purificazione dell'estratto, consenta di limitare il peso delle interferenze. La determinazione finale è affidata al metodo spettrofotometrico con DPC, lievemente modificato rispetto al protocollo pubblicato nel manuale APAT-IRSA (2003).

RASSEGNA DI METODI PER L'ANALISI DI Cr(VI) IN MATRICI SOLIDE

Diversi protocolli analitici sono stati proposti a partire dalla fine degli anni '70 per l'analisi di Cr(VI) in matrici solide; dei più significativi si riporta in Tab. 1-2 una descrizione sintetica delle modalità operative.

Dall'esame delle suddette tabelle si evince la netta prevalenza di protocolli basati sulla digestione in ambiente alcalino, che assicurano una più efficace solubilizzazione dei composti del cromato, alcuni dei quali insolubili in ambiente acido, e una riduzione delle interferenze dovute a reazioni redox indesiderate e/o alla presenza di altri metalli. Si ricordi che il potere ossidante di Cr(VI) aumenta notevolmente al diminuire del pH. L'abbassamento del pH a 7-8, al termine della digestione condotta a $\text{pH} \approx 11$, favorisce la formazione di specie insolubili metalliche (carbonati, ossidi, idrossocarbonati) che vengono rimosse, mediante filtrazione, dalla soluzione. Considerazioni di carattere termodinamico e cinetico consentono di individuare i potenziali interferenti e di fissare condizioni operative atte a limitarne gli effetti. Dal punto di vista termodinamico, l'esame dei potenziali redox di diverse specie di interesse ambientale, calcolati a 95°C e forza ionica 1,3 M, che sono le condizioni sperimentali adottate nel metodo EPA 3060 A per l'estrazione di Cr(VI) da matrici solide (Fig. 1 e Tab. 3), evidenzia la possibilità che il Cr(VI) reagisca con numerosi riducenti inorganici, come Fe(II) e solfuro, ed organici (acido ascorbico, acidi umici e fulvici, acidi carbossilici, fenoli, ecc.). È da tenere presente che le sostanze umiche ed il ferro rappresentano componenti basilari di suoli e sedimenti e possono essere da questi facilmente rilasciati in processi di digestione effettuati in condizioni nettamente alcaline. Infatti, l'attacco con una soluzione di NaOH 0,5 M è normalmente consigliato per estrarre da una matrice solida le sostanze umiche da determinare (Hayes et al., 1975), mentre è noto come la solubilità del Fe(III) aumenti in soluzioni nettamente alcaline ($\text{pH} > 10$) a causa della formazione di specie $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. L'esame dei potenziali redox evidenzia altresì il ruolo dell'ossigeno e degli ossidi di manganese come potenziali ossidanti del Cr(III) in condizioni acide ed alcaline, mentre l'acqua ossigenata si comporta da ossidante o riducente a seconda del pH. Naturalmente il reale verificarsi di queste reazioni, termodinamicamente possibili, nel processo di digestione del materiale solido dipende dalle loro caratteristiche cinetiche (Pettine e Capri, 2005a).

CINETICHE DI RIDUZIONE DEL Cr(VI)

Il Fe(II), eventualmente presente nelle matrici solide, reagisce con il Cr(VI) durante l'estrazione del campione determinando una sottostima del contenuto di Cr(VI). La velocità di questa reazione è elevata sia in condizioni molto acide che in condizioni molto alcaline mentre la reazione è più lenta per valori di pH intorno a 5 (Fig. 2) (Pettine et al., 1998).

Tab. 1 - Protocolli analitici per la determinazione di Cr(VI) totale in matrici solide

Estrazione	Modalità operative	Commenti	Riferimento bibliografico
In ambiente acido		Analisi di particolato atmosferico in ambienti di lavoro	NIOSH, 1977
In ambiente neutro (pH=7,2)	2,5 g + 25 mL di tampone fosfato	Analisi di suoli	James & Bartlett, 1983
In ambiente alcalino (pH circa 12) a caldo	100 g + 400 mL di soluzione alcalina (0,28M Na ₂ CO ₃ + 0,5M NaOH); 30-45 min	Risultati non accurati soprattutto nell'analisi di sedimenti riducenti	USEPA, 1984
In ambiente molto acido	5 g + 500 mL di 0,18M H ₂ SO ₄ ; 10 min	Analisi di fanghi di depurazione; come segnalato dal metodo sottostima il Cr(VI) in presenza di riducenti	IRSA-CNR, 1986
In ambiente alcalino a caldo		Analisi di suoli possibile ossidazione di Cr(III) indotta dal metodo	Vitale et al., 1994
In ambiente alcalino (pH=11,8) a caldo	(0,28M Na ₂ CO ₃ + 0,5M NaOH); T=85°C	Analisi di suoli efficace nei confronti di composti insolubili di Cr(VI)	James et al., 1995
In ambiente alcalino (pH=11,8) a caldo	2,5 g + 50 mL di soluzione alcalina (0,28M Na ₂ CO ₃ + 0,5M NaOH) + 400 mg di MgCl ₂ + 0,5 mL di tampone fosfato 1M; T=90-95°C; 60 min	Analisi di suoli, sedimenti, fanghi, rifiuti; l'aggiunta di Mg ²⁺ previene l'ossidazione di Cr(III)	USEPA, 1996

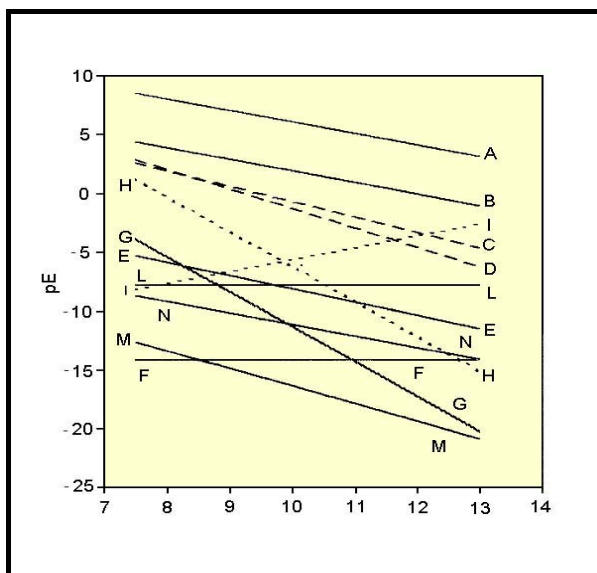


Fig. 1 - Valori di pE per coppie redox di rilevanza ambientale nella speciazione del cromo in funzione del pH. I calcoli sono stati effettuati utilizzando le costanti di equilibrio riportate in Tab. 3 e assumendo: $[Mn(II)] = [Fe(II)] = 10^{-6}$ M; $O_2 = 0,2$ atm; $[H_2O_2] = 10^{-7}$ M; rapporto 1:1 tra concentrazioni di specie ossidate e ridotte.
 A: O_2/H_2O ; B: O_2/H_2O_2 ; C: $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_4$; D: $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$; E: SO_4^{2-}/HS^- ; F: $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_3^-$; G: $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$; H: $MnOOH(s)/Mn^{2+}$; I: $MnOOH(s)/Mn(OH)_4^{2-}$; L: $C_2O_4^{2-}/CO_2(aq)$; M: $C_6H_5CHO/C_6H_5COO^-$; N: $CH_3CHOHCH_3/CH_3COCH_3$.

Tab. 2 - Protocolli analitici per la determinazione di Cr(VI) solubile in matrici solide

Estrazione	Modalità operative	Commenti	Riferimento bibliografico
In acqua deionizzata	2 g + 25 mL di acqua deionizzata; 2 ore sotto agitazione	Analisi di suoli	Bartlett & James, 1996
	20 g + 50 mL NH ₄ NO ₃ 1M; 2 ore sotto agitazione	Analisi di suoli	DIN, 1997
In ambiente debolmente alcalino pH 8,0±0,1	2 g + 100 mL di K ₂ HPO ₄ 0,1M (soluzione disaerata, 3 ore sotto agitazione)	Analisi di "compost"	Regione Piemonte, 1998
In ambiente alcalino	10% Na ₂ CO ₃ + 2%NaHCO ₃ in presenza di fosfato e magnesio	Cromatografia ionica con rivelatore UV-Vis Analisi di particolato atmosferico in ambienti di lavoro	OSHA, 1998
In ambiente debolmente alcalino pH 8,0	10 g + 45 mL di 0,1M tampone fosfato + 1 mL di 0,37M Al ₂ (SO ₄) ₃ + 1 mL 0,93M Na ₂ SO ₃ Filtrazione o centrifugazione Filtrato + 1 mL NaOCl (10 g/L Cl ₂) + 1 mL H ₃ PO ₄ + 5 g di NaCl	Analisi di suoli Eliminazione di specie ossidanti con solfito Eliminazione di specie riducenti, compreso il solfito in eccesso, con ipoclorito	Rüdel & Terytze, 1990 DIN, 1999
In ambiente alcalino	0,25 g + 25 mL di Na ₂ CO ₃ 0,1M Ebollizione 10 min Filtrazione; lavaggio con aliquote di Na ₂ CO ₃ ; portare a volume a 25 mL con acqua	Analisi di suoli	Panichev et al., 2003
In acqua deionizzata	0,25 g + 25 mL di acqua deionizzata in agitazione per 24 ore; insufflare CO ₂ per almeno 30 min	Analisi di suoli	Panichev et al., 2003

Tab. 3 - Semireazioni redox di rilevanza ambientale per il cromo e relative costanti di equilibrio a 95°C e 1,3 M di forza ionica, se non altrimenti indicato

Semireazione	log K
O _{2(g)} +4H ⁺ +4e ⁻ →2H ₂ O	64,6
O _{2(g)} +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O ₂	17,4
CrO ₄ ²⁻ +5H ⁺ +3e ⁻ →Cr(OH) ₃ +H ₂ O	46,2
CrO ₄ ²⁻ +4H ⁺ +3e ⁻ →Cr(OH) ₄ ⁻	37,7
γ-MnOOH + 3H ⁺ +e ⁻ →Mn ²⁺ +2H ₂ O	17,8 ^a
γ-MnOOH + 2H ₂ O+e ⁻ →Mn(OH) ₄ ²⁻ +H ⁺	-21,7 ^b
Fe(OH) _{3(s)} +3H ⁺ +e ⁻ →Fe ²⁺ +3H ₂ O	12,7
Fe(OH) _{3(s)} +e ⁻ →Fe(OH) ₃ ⁻	-14,2
SO ₄ ²⁻ +9H ⁺ +8e ⁻ →HS ⁻ +4H ₂ O	25,4
2CO _{2(aq)} +2e ⁻ →C ₂ O ₄ ²⁻	-15,6
C ₆ H ₅ COO ⁻ +3H ⁺ +2e ⁻ →C ₆ H ₅ CHO+H ₂ O	-2,8
CH ₃ COCH ₃ +2H ⁺ +2e ⁻ →CH ₃ CHOHCH ₃	2,3

^a L'entalpia di formazione per γ-MnOOH è stata stimata da quella di MnO₂ e γ-Fe(OOH).

^b log K è riferito a 25°C a causa dell'incertezza sull'entalpia standard di formazione di Mn(OH)₄²⁻ che impedisce il calcolo a 95°C. γ=1 per specie non cariche; γ=0,40 per Cr(OH)₄⁻, Fe(OH)₃⁻, HS⁻, C₆H₅COO⁻; γ=0,30 per Fe²⁺, Mn²⁺; γ=0,05 per CrO₄²⁻, SO₄²⁻, Mn(OH)₄²⁻, C₂O₄²⁻; γ=1,3 per H⁺.

In condizioni acide la reazione competitiva tra Fe(II) ed O_2 è molto lenta, con tempi di dimezzamento dell'ordine di giorni e settimane (King, 1998), quindi il Fe(II) idrato libero è piuttosto stabile ed in grado di esercitare la sua azione riducente nei confronti del Cr(VI). In accordo con la stechiometria e la cinetica della reazione (Sedlak e Chan, 1997; Pettine et al., 1998) quando la concentrazione molare di Fe(II) è superiore di tre volte rispetto a quella del Cr(VI), quest'ultimo può non essere determinato affatto. In queste condizioni il metodo può non rivelare o rivelare solo parzialmente aggiunte di Cr(VI) effettuate sul campione solido.

In condizioni nettamente alcaline, invece, il Fe(II) è ossidato molto velocemente dall' O_2 e quindi non è in grado di reagire con il Cr(VI). Inoltre la presenza di carbonati rende la reazione ancora più veloce in quanto le specie $Fe(CO_3)_2^{2-}$ reagiscono più velocemente rispetto a $Fe(OH)_2$ (King, 1998), mentre l'ossidazione del Fe(II) da parte del Cr(VI) non è influenzata dai carbonati (Pettine et al., 1998). Pertanto, al fine di minimizzare l'interferenza del Fe(II), è consigliabile effettuare la digestione del campione a un $pH \geq 10$, in presenza di elevate concentrazioni di carbonati e ad una temperatura di 80-90°C.

La digestione in ambiente alcalino minimizza anche il peso di altri possibili riducenti (solfuro, solfito, acidi umici ed altri composti organici) nei confronti del Cr(VI).

Pettine et al. (1994; 1998) studiando la cinetica del Cr(VI) con solfuro nell'intervallo di pH 7,6-9,5, hanno riscontrato una diminuzione sensibile della velocità di reazione all'aumentare del pH; tale diminuzione dovrebbe risultare più marcata a $pH > 9,5$ in quanto la frazione di H_2S libero, specie che controlla la cinetica della reazione mediante la sua interazione con il CrO_4^{2-} , diminuisce all'aumentare del pH. Inoltre in queste condizioni aumenta il peso della reazione competitiva di ossidazione del solfuro da parte dell'ossigeno.

Il solfito è un altro possibile riducente del Cr(VI). Anche in questo caso la reazione è veloce in ambiente acido mentre diventa molto lenta in condizioni alcaline (Beukes et al., 1999; Martins et al., 1999; Che-Jen, 2002).

Eckert et al. (1990) e Wittbrodt e Palmer (1995) hanno verificato una riduzione della velocità di riduzione del Cr(VI) con acidi umici all'aumentare del pH. Un tempo di dimezzamento di alcuni minuti è stato ottenuto a pH 1; a pH 3 la reazione è più lenta (alcune ore) mentre nell'intervallo di pH 4-7 la reazione ha luogo dopo giorni. Analoghi andamenti della velocità di riduzione del Cr(VI) in funzione del pH sono stati osservati con altri riducenti organici.

In conclusione, le caratteristiche termodinamiche e cinetiche delle reazioni di riduzione del Cr(VI) e l'aumento del peso, in ambiente alcalino, della competitiva reazione di ossidazione da parte dell' O_2 nei confronti di possibili riducenti del Cr(VI), suggeriscono di effettuare la digestione del campione a $pH > 10$.

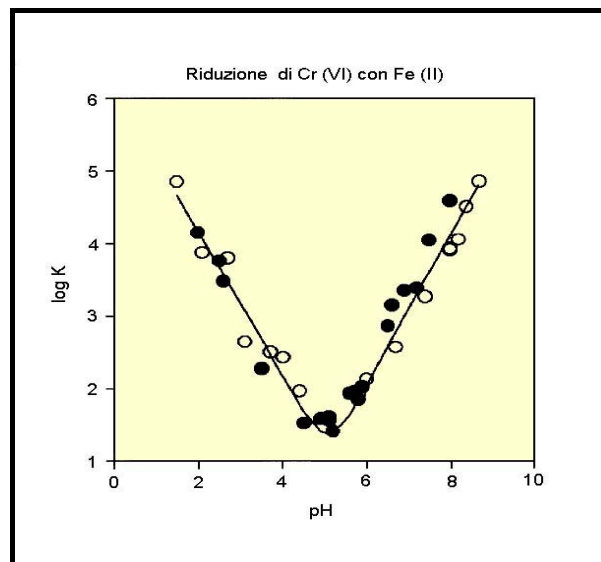


Fig. 2 - Valori logaritmici della costante cinetica di riduzione di 0,95 μM Cr(VI) con 39,2 (●) e 9,8 μM (○) di Fe(II) in funzione del pH; 0,1 M NaCl, $T = 10^\circ C$ (da Pettine et al., 1998b).

CINETICHE DI OSSIDAZIONE DEL Cr(III)

A differenza di quanto accade per le reazioni di riduzione del Cr(VI), i processi di ossidazione di Cr(III) a Cr(VI) diventano cineticamente più rilevanti all'aumentare del pH.

Studi riguardanti l'ossidazione di Cr(III) con H_2O_2 (Pettine e Millero, 1990; Pettine et al., 1991) hanno evidenziato un effetto positivo del pH sulle cinetiche della reazione. Fortunatamente i prodotti di idrolisi del Cr(III) in ambiente alcalino subiscono un fenomeno di "aging" che rende il Cr(III) meno facilmente ossidabile. In assenza di aging, la reazione di ossidazione sarebbe molto veloce e ciò renderebbe non praticabile la digestione in ambiente alcalino. Poiché l'aging è favorito dall'incremento della temperatura e del pH, in ambiente alcalino e a temperature elevate diventa trascurabile il contributo della reazione di ossidazione del Cr(III) con acqua ossigenata.

L'ossigeno e gli ossidi di manganese sono probabilmente ossidanti del Cr(III) più efficaci rispetto all' H_2O_2 . È noto che la cinetica di ossidazione del Cr(III) con O_2 è lenta, con tempi di dimezzamento da 1 a 20 mesi (Cranston e Murray, 1978; Emerson et al., 1979; Van Der Weijden e Reith, 1982). Per quanto concerne, invece, gli ossidi di manganese, le velocità della reazione di ossidazione sono strettamente connesse alla concentrazione e all'area superficiale degli ossidi considerati. Nakayama et al. (1981) hanno trovato che 1 μM di Cr(III) in acqua di mare (pH = 8,1 e 25°C) veniva ossidata da 30 mg/L di $\gamma\text{-MnOOH}$ in 100 ore mentre Eary e Ray (1987) hanno calcolato un tempo di dimezzamento di 95 giorni per l'ossidazione di una soluzione di Cr(III) 10^{-5} M da parte di 1 kg di suolo contenente 0,05% in peso di $\beta\text{-MnO}_2$, con un'area superficiale di $5,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tuttavia, altre forme di ossidi di manganese presenti nel suolo come birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) e criptomelano ($\alpha\text{-MnO}_2$) possono determinare una più rapida ossidazione del Cr(III) rispetto a $\beta\text{-MnO}_2$.

Nel metodo EPA 3060A per la determinazione del Cr(VI) si sottolinea la possibilità che il Cr(III) presente nel campione possa essere ossidato in condizioni alcaline; per evitare questo fenomeno si suggerisce di aggiungere Mg^{2+} . Pettine et al. (1991) hanno dimostrato che il Mg^{2+} ha un effetto negativo sull'ossidazione del Cr(III) da parte di H_2O_2 , in quanto aumenta drasticamente i fenomeni di aging di Cr(III). Questo effetto si osserva probabilmente anche nel caso dell'ossidazione del Cr(III) con O_2 e MnO_2 e giustifica la scelta dell'EPA di aggiungere questo metallo per prevenire l'ossidazione di Cr(III) nel corso della digestione alcalina del campione. Un'influenza simile sull'aging del Cr(III) si osserva anche in presenza di ioni carbonato.

In conclusione, è possibile minimizzare i processi di ossidazione di Cr(III) a Cr(VI) se si effettua la digestione del campione ad un pH intorno a 10, ad alta temperatura e in presenza di elevate concentrazioni di Mg^{2+} .

DESCRIZIONE DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE

Sulla base delle considerazioni fin qui esposte, la digestione in ambiente fortemente alcalino rappresenta la procedura consigliata perché consente di minimizzare le reazioni di trasformazione $\text{Cr(III)} \leftrightarrow \text{Cr(VI)}$ che possono avvenire nel corso della digestione del campione. In queste condizioni, nel caso di campioni di suolo e sedimento, i composti che possono essere solubilizzati e che possono interferire nella successiva determinazione del Cr(VI) con difenilcarbazide sono essenzialmente il Fe(III) e le sostanze umiche.

È stata condotta quindi una sperimentazione volta alla messa a punto di un protocollo analitico in grado di ridurre al minimo il peso di questi due interferenti. Sono stati esaminati due aspetti critici della procedura: il pH della soluzione prima dell'aggiunta di difenilcarbazide e le modalità di rimozione delle sostanze umiche dalla soluzione (Pettine e Capri, 2005b).

Ottimizzazione delle condizioni di pH

Lo Standard Methods (APHA, 1998) suggerisce un pH di $1,0 \pm 0,3$ per la reazione tra Cr(VI) e difenilcarbazide. A questo pH le sostanze umiche interferiscono in due modi:

- positivamente, in quanto forniscono un'assorbanza non trascurabile alla lunghezza d'onda del metodo ($\lambda = 540 \text{ nm}$);
- negativamente, in quanto competono con la difenilcarbazide nella riduzione del Cr(VI).

Il Fe(III), invece, interferisce solo positivamente impartendo alla soluzione, a concentrazioni superiori a 1 mg/L, un colore giallo che fornisce valori di assorbanza apprezzabili a 540 nm.

Per approfondire questo aspetto, sono state analizzate una serie di soluzioni sintetiche, preparate a partire da $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e acidi umici con peso molecolare di 600-1000, i cui risultati sono riportati in Tab. 4. Soluzioni contenenti 5 mg/L di Fe(III) e 5 mg/L di HM hanno fornito valori, dopo sottrazione del bianco analitico, di 0,025 e 0,072, rispettivamente, che corrispondono a 7 e 20 $\mu\text{g/L}$ di Cr(VI). Queste ultime corrispondono a concentrazioni di Cr(VI) nel solido di 0,14 e 0,40 mg/kg, se riferite a 2,5 g di materiale solido digerito con 50 mL di soluzione alcalina. Analogamente, 20 mg/L di HM corrispondono a circa 60 $\mu\text{g/L}$ di Cr(VI) e 1,2 mg/kg nel solido, valori non trascurabili se confrontati con i valori massimi ammissibili (0,4-2 mg/kg) previsti in diversi paesi per suoli adibiti a verde pubblico. Inoltre, l'assorbanza di soluzioni contenenti 20 e 50 mg/L di HM con aggiunta di Cr(VI) è risultata molto simile a quella delle stesse soluzioni senza aggiunta, confermando la rapida riduzione dell'analita da parte delle sostanze umiche a pH 1. Poiché l'azione di composti riducenti, come le sostanze umiche, presenti nel campione digerito dopo attacco alcalino, diventa meno efficace all'aumentare del pH, si è inizialmente pensato di condurre la determinazione colorimetrica di Cr(VI) a pH 4,5 in presenza di una soluzione tampone di acetato di ammonio. La scelta di questo pH è stata suggerita da una precedente sperimentazione (Pettine et al., 1988), che aveva dimostrato che la reazione tra Cr(VI) e difenilcarbazide avviene anche a questo pH, anche se è necessario un tempo più lungo per lo sviluppo del colore.

Tab. 4 - Valori di assorbanza (Abs) a 540 nm di soluzioni contenenti Cr(VI), Fe³⁺ e acidi umici (HM), ottenuti aggiungendo 0,2 mL di H₂SO₄ conc. e 0,5 mL di difenilcarbazide (0,25 g/25 mL di acetone) a 50 mL di campione; cammino ottico= 5 cm; bianco analitico=0,004

Cr(VI)		Fe ³⁺		Fe ³⁺ +20 µg/L Cr(VI)		HM		HM + Cr(VI)	
µg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L HM + µg/L Cr(VI)	Abs
5	0,020	1	0,010	1	0,078	2	0,037	20 HM + 10 Cr(VI)	0,236
10	0,043 0,041*	5	0,029	5	0,100	5	0,076 0,014*	50 HM + 20 Cr(VI)	0,564
20	0,077	10	0,055	10	0,127	10	0,133 0,016*		
40	0,155 0,156*	50	0,196	50	0,262	20	0,234 0,020*		
50	0,197					50	0,561		
100	0,380								

* assorbanza delle soluzioni misurata dopo passaggio attraverso una colonna Amberlite XAD nelle condizioni di pH (circa 1) previste dal metodo con difenilcarbazide

A pH 4,5 l'interferenza delle sostanze umiche è risultata molto più contenuta rispetto a quella osservata a pH 1 ma non completamente eliminata, per cui si è reso necessario procedere ad una loro rimozione, come descritto nel successivo paragrafo. Il metodo spettrofotometrico è stato leggermente modificato, scegliendo un pH di 3,0±0,1 per la reazione tra Cr(VI) e difenilcarbazide: questo valore rappresenta un ragionevole compromesso tra le necessità di limitare le interferenze positive (consentendo di rimuovere le sostanze umiche) e negative (riducendo la cinetica di reazione tra sostanze umiche e Cr(VI) e di mantenere l'efficacia della reazione colorimetrica. In queste condizioni il composto colorato si forma in circa 10 minuti; il limite di rivelabilità è circa 0,04-0,05 µM e la precisione pari al 5% nell'intervallo di concentrazione 0,5-2,0 µM.

Rimozione delle sostanze umiche

Molti protocolli sono stati proposti per la preconcentrazione e l'analisi di sostanze umiche in matrici acquose, basati per lo più sull'adsorbimento degli analiti mediante resine anioniche deboli o resine macroporose non ioniche (Amberlite-XAD). Poiché gli adsorbenti anionici possono trattenere anche anioni inorganici come il cromato, sono state utilizzate le resine XAD-7 in ambiente acido.

L'ambiente acido è essenziale per tenere le sostanze umiche nella forma indissociata e facilitarne la cattura da parte della resina; tuttavia, come già evidenziato, non si possono utilizzare pH troppo acidi per gli effetti negativi, precedentemente evidenziati, sulla speciazione del cromo.

La resina è stata condizionata in accordo con la procedura riportata nello "Standard Methods" (1998); la resina è stata dapprima tenuta in una soluzione di NaOH 0,1 M per cinque giorni, poi sottoposta ad estrazioni sequenziali mediante Soxhlet con esano, alcool metilico, acetonitrile e di nuovo alcool metilico. L'estrazione è stata condotta per 24 ore con ciascuno dei solventi impiegati. La resina così condizionata è stata quindi trasferita in una colonna di vetro (lunghezza=20 cm, d.i.=1 cm), lavata per tre volte con una soluzione di NaOH 0,1 M, per tre volte con HCl 0,1 M ed infine saturata con HCl 0,1 M. Soluzioni di acidi umici aventi concentrazioni di 10, 20 e 40 mg/L, dopo passaggio in colonna hanno mostrato una riduzione significativa dell'assorbanza (>90%) (Tab. 4); tuttavia nelle condizioni di pH inizialmente applicate (pH=1), la cinetica di riduzione del Cr(VI) da parte delle sostanze umiche è molto veloce e può determinare una parziale riduzione dell'analita durante il passaggio attraverso la resina in colonna. Per questo motivo si è proceduto ad una ottimizzazione delle condizioni operative di impiego della resina XAD.

Ottimizzazione delle condizioni di adsorbimento di HM mediante XAD-7

Al fine di valutare l'influenza del pH sull'adsorbimento delle sostanze umiche da parte della resina XAD-7, 25 mL di una soluzione di Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M contenente 20 mg/L di HM sono stati fatti passare attraverso una colonna impaccata con XAD-7 in tre diverse condizioni di pH (4,2; 3,5; 3,0), ottenute mediante opportune aggiunte di H_2SO_4 9 M. I valori di assorbanza misurati nell'eluato dalla resina con il metodo alla DPC a 540 nm indicano che un pH di 3 è necessario per una completa rimozione delle sostanze umiche. In queste condizioni l'assorbanza risulta uguale, entro l'errore sperimentale, a quella del bianco analitico (Fig. 3).

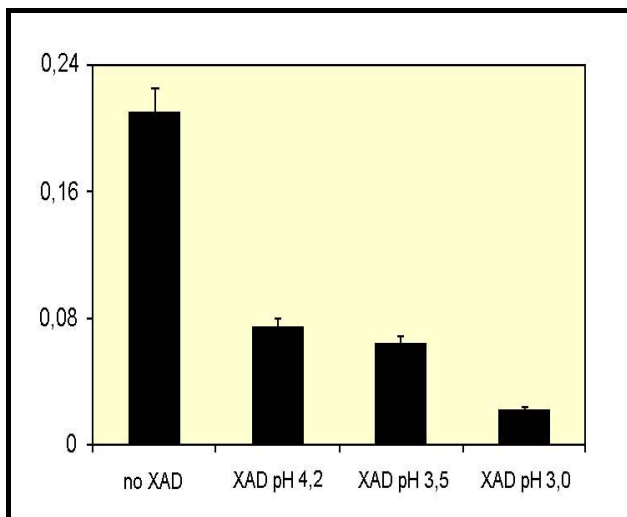


Fig. 3 - Rimozione dell'interferenza degli acidi umici mediante trattamento con resine XAD a vari pH (da Pettine e Capri, 2005b).

Questo pH, tuttavia, è abbastanza acido da rendere possibile una parziale riduzione del Cr(VI) da parte delle sostanze umiche nel periodo di tempo necessario al passaggio del campione in colonna (10-15 minuti), per cui si è deciso di condurre delle prove di adsorbimento in batch, utilizzando differenti tempi di contatto. I risultati, riportati in Fig. 4, evidenziano che l'adsorbimento su resina XAD-7 è molto veloce a pH 3, essendo richiesti meno di 5 minuti per la completa rimozione delle sostanze umiche.

L'efficacia della resina XAD-7 nel rimuovere completamente le sostanze umiche a pH 3 in un tempo molto breve (3-5 minuti) senza alterare la speciazione del cromo è stata verificata in presenza di Cr(VI). Una soluzione di Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M contenente Cr(VI) 100 $\mu\text{g/L}$ + 10 mg/L di acidi umici ha fornito, dopo trattamento in batch per 5 min

con 1 g di resina XAD-7 a pH 3, la stessa assorbanza a 540 nm della medesima soluzione senza acidi umici (Fig. 5).

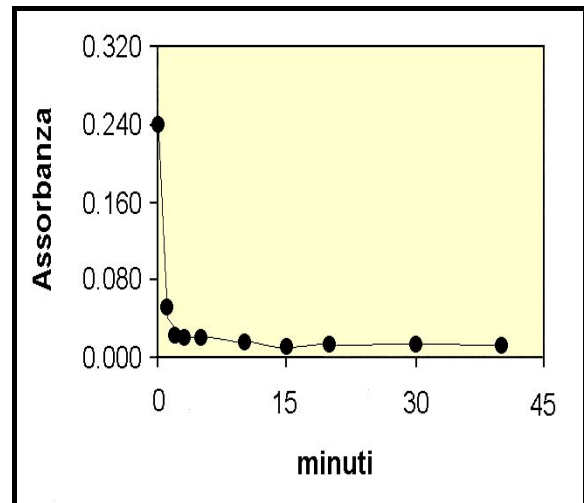


Fig. 4 - Rimozione dell'interferenza di acidi umici (HM) in funzione del tempo di contatto tra resina e soluzione. Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M contenente HM (20 mg/L); 1 g di resina, pH=3 (da Pettine e Capri, 2005b).

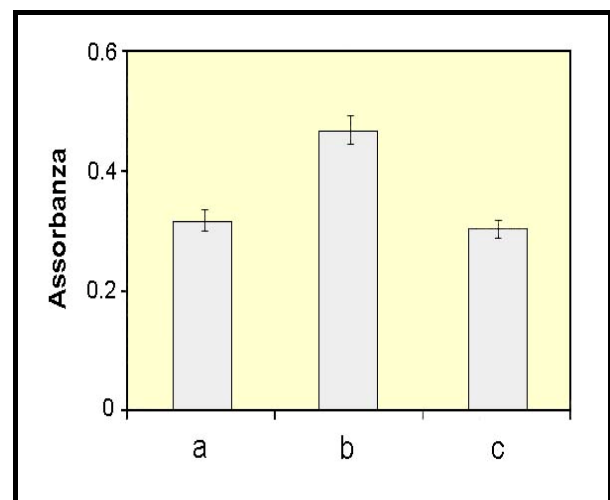


Fig. 5 - Rimozione di acidi umici da una soluzione di Cr(VI); 1 g di resina, pH=3 (da Pettine e Capri, 2005b).

- (a) Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M contenente 100 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI);
 (b) Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M contenente 100 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI) + 10 mg/L di HM;
 (c) Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M contenente 100 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI) + 10 mg/L di HM dopo rimozione su XAD-7

Tempi di contatto superiori a 5 minuti hanno portato ad una riduzione dell'assorbanza rispetto ai valori attesi, evidenziando una parziale riduzione di Cr(VI) da parte degli acidi umici (Fig. 6).

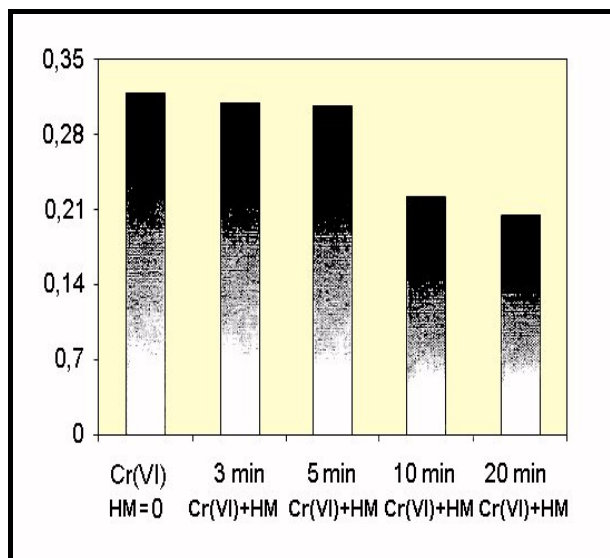


Fig. 6 - Interferenza degli acidi umici (HM) nell'analisi di Cr(VI) con DPC a pH $3,0 \pm 0,1$ in funzione del tempo di contatto della resina XAD (da Pettine e Capri, 2005b).

Il rapporto tra volume di soluzione e quantità di resina (mL/g) di 25:1 si è rivelato adeguato fino ad una concentrazione di acidi umici di 20 mg/L, un valore elevato rispetto a quello riscontrabile nella maggior parte dei terreni da analizzare. In presenza di una concentrazione di sostanze umiche pari a 40 mg/L, la quantità di resina da utilizzare deve essere incrementata di un fattore 3.

Sulla base della sperimentazione condotta, le condizioni che consentono una rimozione quantitativa delle sostanze umiche in presenza di Cr(VI) e, nello stesso tempo, sfavoriscono reazioni indesiderate tra HM e Cr(VI), prevedono l'adsorbimento degli interferenti mediante resina XAD-7, realizzato tenendo in agitazione, per 3-5 minuti a temperatura ambiente, 25 mL di campione digerito con 1 g di resina a pH 3,0.

Protocollo analitico per la determinazione di Cr(VI) in suoli e sedimenti

In Fig. 7 è riportato un diagramma a blocchi che illustra il protocollo proposto per la determinazione di Cr(VI) in suoli e sedimenti. Questo protocollo è stato applicato all'analisi di un suolo certificato (Resource Technology Corporation, RTC, SQC-012, lotto 4), ricorrendo a due diverse procedure di estrazione:

- Na_2CO_3 0,1 M;
- Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M, in presenza, o meno, di ioni Mg^{2+} .

A questo suolo era assegnato dalla RTC un valore certificato di Cr(VI) di $153 \pm 32,6$ mg/kg, con limiti di accettabilità compresi tra di 104 e 202 mg/kg.

Sono state condotte numerose prove sperimentali, sia applicando il protocollo proposto, sia rinunciando al trattamento dell'estratto con XAD-7 e/o effettuando la misura dell'assorbanza a pH 1, come previsto da protocolli validati di analisi del Cr(VI) con difenilcarbazide (APHA, 1998; APAT-IRSA, 2003). In alcuni casi a campioni di suolo certificato sono state effettuate aggiunte di Cr(VI) per valutarne il recupero e aggiunte di Cr(III) per saggiare l'interferenza di quest'ultimo. Gli analiti sono stati aggiunti direttamente al sistema suolo/miscela estraente oppure all'estratto raffreddato e filtrato.

Al fine di ottenere maggiori informazioni sulle caratteristiche del suolo certificato è stato determinato il contenuto totale di Cr (268 ± 10 mg/kg) e Fe (12,8 g/kg), mediante digestione con HNO_3 in forno a microonde. 50 mL di estratto alcalino (Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M), dopo filtrazione e acidificazione a pH 2 con H_2SO_4 , hanno fornito un'assorbanza di 0,064 a 426 nm, lunghezza d'onda che fornisce una stima del contenuto di sostanze umiche nel campione. Questo valore di assorbanza corrisponde a 5 mg/L di HM nell'estratto e 5 mg/g nel suolo. Il Fe totale risultante dall'estrazione di 50 mg di suolo con la miscela alcalina è risultato pari a 0,74 mg/L; la frazione di Fe(III) solubilizzata nel processo di digestione non costituisce, come si evince dalla Tab. 4, un'interferenza significativa nelle condizioni del metodo.

Estrazione secondo il protocollo EPA 3060 A (senza aggiunta di Mg^{2+})

In Tab. 5 sono mostrati i valori di Cr(VI) determinati dopo digestione di un campione di suolo certificato con Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M per 60 minuti a 90°C ed analisi dell'estratto con DPC a pH circa 1. Queste sono le condizioni suggerite dal metodo EPA 3060 A, ad eccezione dell'aggiunta di Mg^{2+} , prevista dal metodo EPA nel caso in cui si sospetti un'ossidazione del Cr(III) da parte di specie ossidanti presenti nella matrice. In queste prove non è stato effettuato alcun trattamento di purificazione dell'estratto con resina XAD-7.

I risultati ottenuti variano in un ampio intervallo compreso tra 102,5 e 188,8 mg/kg mentre i recuperi delle aggiunte di Cr(VI) effettuate sull'estratto sono soltanto parziali (60-70%), in quanto, come evidenziato in precedenza, l'ambiente nettamente acido (pH circa 1) favorisce la riduzione di Cr(VI) in presenza di specie riducenti.

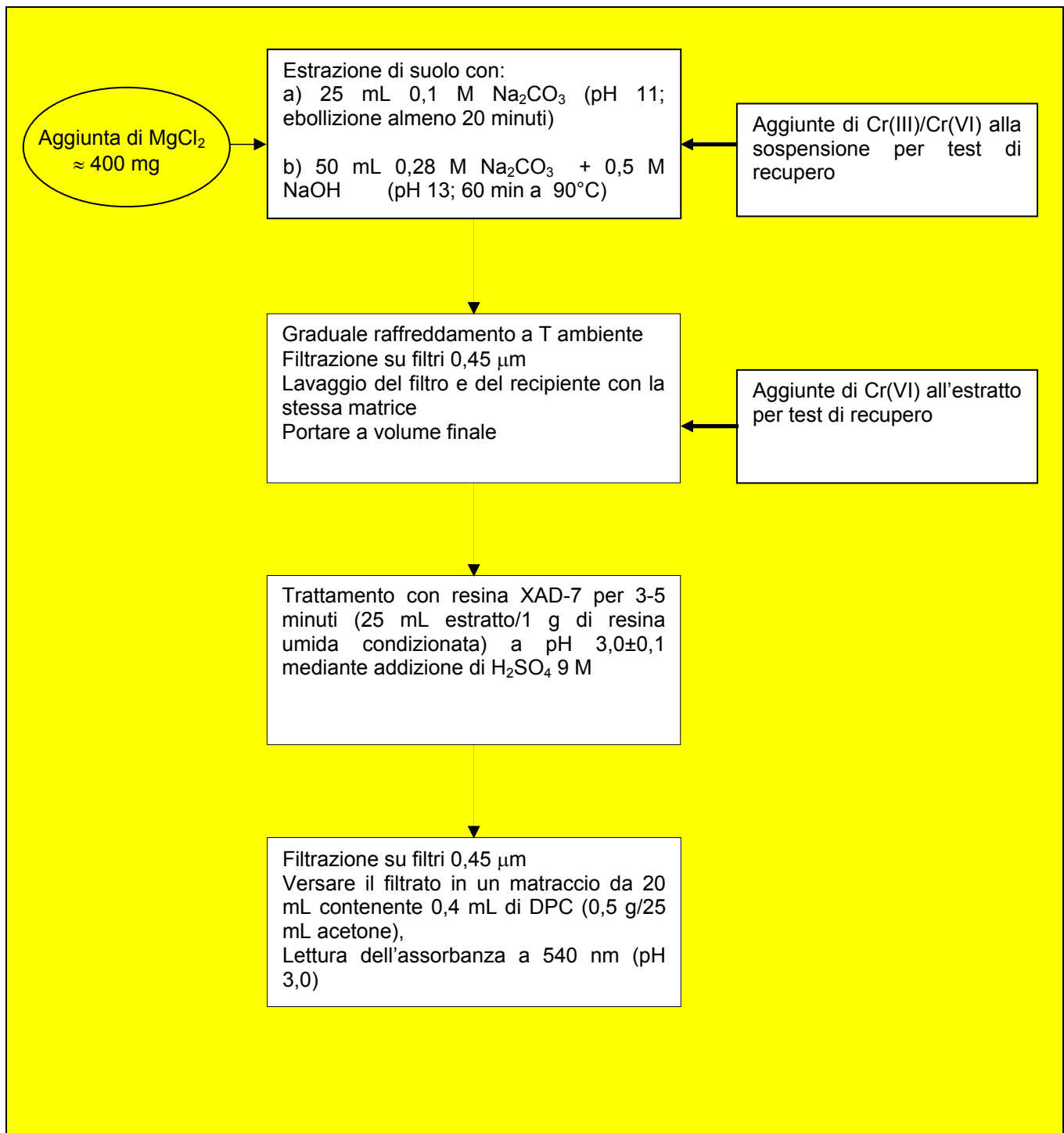


Fig. 7 - Diagramma a blocchi del protocollo proposto per la determinazione di Cr(VI) in campioni di suolo e sedimento (da Pettine e Capri, 2005b).

Tab. 5 - Cr(VI) estratto da suolo certificato in accordo con il metodo EPA 3060 A (nessuna aggiunta di Mg^{2+} e fosfato). Estratto analizzato con DPC a pH circa 1

Suolo RTC (mg)	Condizioni sperimentali Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M 60 minuti a 90°C	Cr(VI) nell'estratto ($\mu g/L$)	Cr(VI) nel suolo (mg/kg)
43,7	Estratto portato al volume iniziale di 50 mL	91,3	104,4
63,3	Estratto diluito a 100 mL (4 repliche)	66,5	105,1
		64,9	102,5
		64,9	102,5
		65,5	103,4
65,1	Estratto diluito a 250 mL (2 repliche)	46,5	178,6
		49,2	188,8
58,9	Estratto diluito a 250 mL (4 repliche)	33,4	141,8
		32,8	139,2
		32,6	138,4
		32,8	139,2
53,3	Estratto diluito a 250 mL (2 repliche)	22,8	106,9
		23,4	109,8
	Estratto diluito a 250 mL + 25 ($\mu g/L$) Cr(VI)	41,3 $\Delta=18,2$	
	Estratto diluito a 250 mL + 50 ($\mu g/L$) Cr(VI)	57,6 $\Delta=34,5$	
119,5	Estratto diluito a 250 mL (2 repliche)	50,0	104,6
		51,0	106,7
	Estratto diluito a 250 mL + 25 ($\mu g/L$) Cr(VI)	65,0 $\Delta=14,5$	
	Estratto diluito a 250 mL + 50 ($\mu g/L$) Cr(VI)	83,0 $\Delta=32,5$	

Estrazione secondo il protocollo EPA 3060 A, con aggiunta o meno di Mg^{2+} ed analisi dell'estratto, trattato con resina XAD-7, mediante DPC a pH $3,0 \pm 0,1$

La Tab. 6 riporta i risultati ottenuti applicando il protocollo descritto in Fig. 7. I campioni di suolo certificato sono stati digeriti con Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M per 60 minuti a 90°C. Dopo la digestione, la sospensione è stata raffreddata e filtrata; la soluzione risultante è stata trattata con resina XAD-7 a pH $3,0 \pm 0,1$ per 3-5 minuti.

Dopo una nuova filtrazione per allontanare la resina, la soluzione è stata analizzata mediante metodo colorimetrico alla difenilcarbazide, allo stesso pH impiegato per il trattamento con la resina.

In alcune prove sperimentali la digestione è stata condotta in presenza di Mg^{2+} , come suggerito dal metodo EPA 3060 A nel caso in cui si sospetti la possibile ossidazione del Cr(III). Anche le prove di recupero di Cr(VI) e di interferenza del Cr(III), entrambi aggiunti alla sospensione suolo-miscela estraente, sono state condotte sia senza che con aggiunta di Mg^{2+} .

Tab. 6 - Cr(VI) estratto da suolo certificato in accordo con il metodo EPA 3060 A. Estratto analizzato con DPC a pH 3,0, dopo purificazione su resina XAD-7

Ex p	Suolo RTC (mg)	Condizioni sperimentali Na ₂ CO ₃ 0,28 M + NaOH 0,5 M 60 minuti a 90°C	Cr(VI) nell'estratto (µg/L)	Cr(VI) nel suolo (mg/kg)	Commenti
1	51,1 51,0 57,4 57,4	Estratto portato al volume iniziale di 50 mL	55,3 53,6 64,9 65,6	54,1 52,5 56,6 57,1	
2	54,0+40 µg/L Cr(III)	Estratto portato al volume iniziale di 50 mL, 2 repliche	79,4 83,3		Parziale oxid. di Cr(III) rispetto a Exp.1
3	55,7+40 µg/L Cr(VI)	Estratto portato al volume iniziale di 50 mL, 2 repliche	105,7 108,1		Recupero medio Cr(VI) Δ=45,6 µg/L rispetto a Exp 1
4	65,2 ----- 60,9	Estratto diluito a 100 mL con acqua ultrapura, 4 repliche	48,8 45,6 55,3 53,6 52,0 47,8 48,8 49,5	74,8 69,9 84,8 82,2 ----- 85,4 78,6 80,1 81,2	La diluizione dell'estratto porta a risultati più elevati rispetto a Exp 1
5	63,0	Estratto diluito a 100 mL con acqua ultrapura Trattamento con XAD-7 ed analisi di Cr(VI) a diversi pH	46,9 pH 3,0 52,0 pH 2,7 49,4 pH 2,8 43,6 pH 3,2	74,4 82,5 78,5 69,2	Nessuna differenza significativa per variazioni di pH tra 2,7 e 3,2
6	58,9+402,0 mg MgCl ₂ 54,4+401,7 mg MgCl ₂	Estratto diluito a 100 mL con acqua ultrapura, 4 repliche	26,9 27,2 26,2 28,2 ----- 26,2 23,0 26,9 25,9	45,7 46,2 44,5 47,9 ----- 48,2 42,3 49,4 47,6	L'aggiunta di MgCl ₂ stabilizza il Cr(III); i valori di Cr(VI) sono quindi più bassi rispetto a Exp 4 ed in linea con quelli di Exp 1
7	57,3+413,1 mg MgCl ₂ +40 µg/L Cr(III)	Estratto portato al volume iniziale di 50 mL, 2 repliche	53,6 58,5		L'aggiunta di Cr(III) conferma l'efficacia di Mg ²⁺ nello stabilizzare il Cr(III)
8	55,0+403,9 mg MgCl ₂ +40 µg/L Cr(VI)	Estratto diluito a 100 mL con acqua ultrapura, 2 repliche	97,8 97,2		Recupero medio Cr(VI) Δ=46,3 µg/L rispetto a Exp 6

Dall'esame dei dati di Tab. 6 è possibile fare le seguenti osservazioni. Le prove condotte in assenza di Mg^{2+} hanno fornito concentrazioni di Cr(VI) nel suolo nell'intervallo 52,5-57,1 mg/kg (esperimento 1). Lo stesso esperimento condotto con aggiunta di Cr(III) alla sospensione ha determinato un incremento nella concentrazione di Cr(VI), suggerendo una parziale ossidazione di Cr(III) durante la digestione (esperimento 2). Applicando il protocollo descritto, il recupero di Cr(VI) aggiunto alla sospensione è risultato quantitativo (esperimento 3).

Nell'esperimento 4 l'estratto ottenuto dopo filtrazione è stato portato a un volume finale di 100 mL, doppio rispetto al volume dell'estratto. I valori di Cr(VI) ottenuti in questo esperimento (69,9-85,4 mg/kg) sono sempre significativamente più elevati rispetto a quelli dell'esperimento 1 e denotano una probabile minore stabilità del Cr(III) nella soluzione diluita con conseguente più facile ossidazione a Cr(VI). Piccole variazioni di pH nell'intervallo 2,7-3,2 nella fase di purificazione dell'estratto con resina XAD-7 non hanno comportato effetti rilevanti sui risultati finali (esperimento 5).

Aggiungendo Mg^{2+} alla sospensione (esperimento 6) sono stati ottenuti valori di Cr(VI) nel suolo certificato compresi tra 42,3 e 49,4 con un valor medio di $46,5 \pm 2,3$ mg/kg. Questi valori sono leggermente più bassi di quelli dell'esperimento 1 eseguito senza diluizione dell'estratto) ma rappresentano circa la metà di quelli ottenuti dopo diluizione dell'estratto (esperimento 4). L'aggiunta di Cr(III) alla sospensione in presenza di Mg^{2+} non influisce negativamente sui valori di Cr(VI); l'esperimento 8 sottolinea l'efficacia di questo ione nello stabilizzare il Cr(III) presente nella matrice anche nel caso in cui si operi una diluizione dell'estratto.

In conclusione, le condizioni sperimentali adottate nell'esperimento 6 forniscono valori di Cr(VI) affidabili, che non dipendono dall'eventuale diluizione dell'estratto.

Estrazione con Na_2CO_3 0,1 M, con aggiunta o meno di Mg^{2+} ed analisi dell'estratto, trattato con resina XAD-7, mediante DPC a pH $3,0 \pm 0,1$

La Tab. 7 riassume i risultati ottenuti impiegando il protocollo analitico descritto in Fig. 7 con l'unica differenza della soluzione estraente utilizzata (Na_2CO_3 0,1 M invece di Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M). Diverse prove sperimentali sono state condotte al fine di valutare l'effetto dei tempi di digestione e dell'aggiunta di Mg^{2+} sull'estrazione del Cr(VI).

L'incremento del tempo di digestione da 20 a 30 minuti non ha determinato variazioni statisticamente significative del contenuto di Cr(VI) determinato nel suolo certificato; la concentrazione media ricavata negli esperimenti 1 e 2 è stata pari a $38,1 \pm 4,0$ mg/kg. Un valore simile è stato ottenuto lasciando il campione di suolo (circa 50 mg) in agitazione per una notte a temperatura ambiente con la soluzione estraente (Exp. 4). Entrambi questi valori sono tuttavia leggermente inferiori a $46,5 \pm 2,3$ mg/kg, valore relativo all'esperimento 6 di Tab. 6, e sembrano denotare una minore efficacia delle suddette modalità di estrazione rispetto a quelle considerate ottimali sulla base dei risultati di Tab. 6. Prolungando la durata dell'ebollizione da 30 a 60 minuti (Exp. 3) è stato determinato un valore di Cr(VI) superiore (45,3 mg/kg), molto simile a quello ottenuto utilizzando la soluzione estraente prevista dal metodo EPA in presenza di Mg^{2+} . Procedendo alla diluizione dell'estratto dopo la digestione (esperimento 5) si è osservato un incremento nella concentrazione di Cr(VI), probabilmente a causa di una minore stabilità del Cr(III) presente nel campione di suolo. Piccole variazioni di pH nell'intervallo 2,7-3,2 nella fase di purificazione dell'estratto con resina XAD-7 non hanno avuto riflessi significativi sui valori di Cr(VI) (Exp. 6). Recuperi soddisfacenti (valor medio 86%), paragonabili a quelli conseguiti con l'altra miscela estraente, sono stati ottenuti trattando il campione di suolo con una soluzione di Na_2CO_3 0,1 M per 20 minuti alla temperatura di ebollizione (Exp. 7).

Le prove sperimentali condotte con aggiunta di Mg^{2+} alla soluzione di Na_2CO_3 0,1 M (Exp. 8 e 9) hanno fornito valori di Cr(VI) inferiori a quelli delle prove in assenza di Mg^{2+} , a causa della minore stabilità del Cr(VI). L'aggiunta di circa 400 mg di $MgCl_2$ a 25 mL di soluzione estraente determina una diminuzione del pH da 11 a 9 e in queste condizioni il Cr(VI) risulta meno stabile, come confermato dai bassi recuperi delle aggiunte (Exp. 9).

Tab. 7 - Cr(VI) estratto da suolo certificato con 25 mL di Na₂CO₃ 0,1 M. 20 mL di estratto analizzato con DPC a pH 3,0, dopo purificazione su resina XAD-7

Exp	Suolo RTC (mg)	Condizioni sperimentali	Cr(VI) nell'estratto (µg/L)	Cr(VI) nel suolo (mg/kg)	Commenti
1	51,6	20 min di ebollizione Estratto portato al volume iniziale di 25 mL	74,6	36,1	
	51,3		79,4	38,7	
2	50,3	30 min di ebollizione Estratto portato al volume iniziale di 25 mL	71,1	35,3	20 e 30 min di ebollizione forniscono valori simili di Cr(VI)
	51,2		71,4	34,9	
	50,3		71,4	35,5	
	21,3		39,1	45,9	
	23,3		37,5	40,2	
3	52,2	60 min di ebollizione Estratto portato al volume iniziale di 25 mL	95,6	45,8	Prolungata durata dell'ebollizione determina un aumento di conc. di Cr(VI)
	50,6		90,7	44,8	
4	51,5	T ambiente; in agitazione per una notte Estratto portato al volume iniziale di 25 mL	76,2	37,0	Prolungata durata dell'estrazione senza riscaldamento fornisce risultati simili a quelli ottenuti dopo 20 min di ebollizione
	50,5		71,4	35,3	
5	60,2	20 min di ebollizione Estratto diluito a 100 mL 4 repliche	29,3	48,7	Diluizione dell'estratto determina valori più elevati di Cr(VI)
			32,9	54,7	
			34,3	57,0	
			35,8	59,5	
6	60,9	20 min di ebollizione Estratto diluito a 100 mL Trattamento con XAD-7 ed analisi di Cr(VI) a diversi pH	26,7 pH 3,2	43,8	Nessuna differenza significativa per variazioni di pH tra 2,7 e 3,2
			28,5 pH 2,7	46,8	
			28,2 pH 2,9	46,3	
			27,6 pH 3,0	45,3	
7	56,8+40 µg/L Cr(VI)	20 min di ebollizione Estratto diluito a 100 mL 4 repliche	61,4		Buon recupero di Cr(VI) se confrontato con i risultati ottenuti in condizioni simili Δ = 34,2 µg/L
			66,1		
			65,5		
			68,5		
8	60,1+ 408,2 mg MgCl ₂	20 min di ebollizione Estratto diluito a 100 mL 4 repliche	18,2	30,3	L'aggiunta di Mg ²⁺ abbassa il pH a circa 9, determinando una sottostima di Cr(VI)
			19,6	32,6	
			21,1	35,1	
			22,6	37,6	
9	55,7+401,5 mg MgCl ₂ +40 µg/L Cr(VI)	20 min di ebollizione Estratto diluito a 100 mL 4 repliche	28,5		I bassi recuperi confermano la scarsa stabilità di Cr(VI) a pH 9
			29,9		
			31,4		
			29,9		

Estrazione in varie condizioni sperimentali

La Tab. 8 riporta i risultati ottenuti analizzando campioni del suolo certificato RTC mediante l'utilizzo di modalità operative diverse rispetto a quelle finora descritte. Nella prima prova è stata utilizzata la soluzione estraente prevista dal metodo EPA 3060 A ma senza aggiunta di Mg^{2+} . La sospensione è stata lasciata in agitazione per una notte a temperatura ambiente, quindi il filtrato, dopo purificazione mediante resina XAD-7, è stato analizzato con DPC a pH 3. I valori di Cr(VI), compresi tra 58,2 e 65,8 mg/kg, sono circa un 30% più elevati di quelli dell'esperimento 6 di Tab. 6, suggerendo una possibile interferenza dovuta all'ossidazione del Cr(III). Infatti, da un lato l'abbassamento della temperatura di digestione, rispetto a quella prevista dal metodo EPA, non favorisce i processi di "aging" che tendono a stabilizzare il Cr(III) solubilizzato durante la digestione, dall'altro l'allungamento dei tempi estrazione (una notte invece di 60 minuti) determina un incremento della frazione di Cr(III) che può essere ossidata in queste condizioni. Nell'esperimento 2 l'aggiunta di Cr(VI) alla sospensione, effettuata a partire da $(NH_4)_2Cr_2O_7$, non ha portato ad alcun recupero di Cr(VI) a causa della precipitazione del suddetto sale. È da notare che in tutte le prove sperimentali fin qui descritte le aggiunte di Cr(VI) sono state sempre effettuate con soluzioni di K_2CrO_4 . Nell'esperimento 3 le condizioni acide applicate (acqua ultrapura a pH 5 per 120 minuti a 60-70°C) sono risultate critiche per la stabilità del Cr(VI) e hanno determinato una significativa sottostima delle concentrazioni reali di Cr(VI) nel campione di suolo. Analoghi risultati in difetto sono stati ottenuti effettuando la digestione in forno a microonde con acido nitrico concentrato (esperimento 4).

CONCLUSIONI

I valori di Cr(VI) riportati in Tabb. 6, 7 e 8, ottenuti analizzando campioni di suolo certificato mediante l'impiego di differenti modalità operative, risultano istematicamente più bassi di quelli elencati in Tab. 5.

Questi ultimi sono gli unici che mostrano una qualche consistenza con i valori certificati. Tuttavia, la loro affidabilità è dubbia per una serie di motivi:

- gli insoddisfacenti recuperi di Cr(VI), ottenuti nelle condizioni sperimentali descritte in Tab. 5, che evidenziano perdite di Cr(VI) nelle condizioni di pH molto acide (pH=1) utilizzate nell'analisi con DPC;
- i rischi di un'ossidazione parziale di Cr(III) durante la digestione del campione di suolo, rischi amplificati nel caso in cui si ricorra alla diluizione dell'estratto e/o non si provveda all'aggiunta di Mg^{2+} ;
- la presenza di sostanze umiche nell'estratto alcalino, come suggerito dall'assorbanza misurata a 426 nm. Esse contribuiscono da un lato all'assorbanza determinata a 540 nm con conseguente sovrastima del dato di Cr(VI), ma dall'altro possono anche determinare una sottostima dello stesso per la loro capacità riducente nei confronti del Cr(VI).

La combinazione di tutti questi effetti può spiegare l'ampio intervallo di accettabilità dei valori certificati che caratterizza il suolo analizzato (104-202 mg/kg). I risultati di questo lavoro hanno consentito di sviluppare una procedura analitica più affidabile per la determinazione di Cr(VI) in suoli e sedimenti, basata sulla digestione secondo il metodo EPA 3060 A in presenza di Mg^{2+} , integrata da un trattamento di purificazione con resina XAD-7 a pH $3,0 \pm 0,1$ per 3-5 minuti, per la rimozione di sostanze umiche e fulviche eventualmente solubilizzate nel corso della digestione. L'analisi dell'estratto viene effettuata, sempre a pH 3, con il metodo classico colorimetrico che impiega la difenilcarbazide. Applicando questo protocollo, il contenuto di Cr(VI) nel suolo analizzato è risultato pari a $46,5 \pm 2,3$ mg/kg, valore molto inferiore a quello certificato di $153 \pm 32,6$ mg/kg.

Tab. 8 - Cr(VI) estratto da suolo certificato in varie condizioni sperimentali. 20 mL di estratto analizzato con DPC a pH 3,0, dopo purificazione su resina XAD-7, se non diversamente specificato

Exp	Suolo RTC (mg)	Condizioni sperimentali	Cr(VI) nell'estratto ($\mu\text{g/L}$)	Cr(VI) nel suolo (mg/kg)	Commenti
1	53,3 51,8	50 mL Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M, T ambiente, in agitazione per una notte. Estratto portato al volume iniziale di 50 mL	62,0 68,2	58,2 65,8	Prolungata durata dell'estrazione ed elevate conc. di O_2 , rese possibili dalla digestione a T amb, favoriscono l'ox di Cr(III) e la sovrastima di Cr(VI)
2	58,4+408,2 mg MgCl_2 +40 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI) da una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	50 mL Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M, in agitazione per 60 min a 90°C . Estratto portato al volume iniziale di 50 mL	52,8 51,8		Nessun recupero del Cr(VI) aggiunto per la probabile precipitazione di $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
3	101,8	25 mL di H_2O , 120 min a $60-70^\circ\text{C}$. Estratto portato al volume iniziale di 25 mL	89,7	22,0	Estrazione con acqua ultrapura (pH circa 5) a caldo determina valori di Cr(VI) fortemente sottostimati
4	90,9	Digestione in forno a microonde per 20 min con 5 mL di HNO_3 conc. Estratto diluito a 25 mL Nessun trattamento con resina XAD-7, analisi a $\text{pH}<1$	65,5	18,0	Estrazione in condizioni molto acide porta a valori di Cr(VI) fortemente sottostimati

APPENDICE

DETERMINAZIONE DEL CROMO ESAVALENTE

1 - PRINCIPIO DEL METODO

Il metodo prevede una digestione alcalina a caldo (90-95°C per 60 minuti) con una soluzione di Na₂CO₃ 0,28 M + NaOH 0,5 M in presenza di Mg²⁺. L'estratto ottenuto viene sottoposto, dopo filtrazione, a un trattamento di purificazione con resina XAD-7 a pH 3,0±0,1 per 3-5 minuti, per la rimozione di sostanze umiche e fulviche eventualmente solubilizzate nel corso della digestione. Il cromo esavalente viene determinato nella soluzione filtrata mediante reazione colorimetrica con difenilcarbazide in condizioni leggermente acide (pH=3), alla lunghezza d'onda di 540 nm.

2 - CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo consente la determinazione del Cr(VI) in campioni di sedimento e suolo in concentrazione superiore a 1 mg/kg. L'applicazione del protocollo descritto a fanghi di depurazione e rifiuti è possibile in quanto l'estrazione alcalina a caldo è efficace anche per queste tipologie di matrici ambientali. L'opportunità di effettuare il trattamento di purificazione con resina XAD-7 deve essere valutata qualora si sospetti la presenza nel campione di sostanze assimilabili ai composti umici e fulvici ("humic-like material").

È stato calcolato un limite di rivelabilità della reazione colorimetrica pari a 0,05 µM, che corrisponde a una concentrazione di Cr(VI) nel solido di 0,05 mg/kg, se riferita a 2,5 g di materiale solido digerito con 50 mL di soluzione alcalina.

3 - INTERFERENZE E CAUSE DI ERRORE

La specificità della reazione colorimetrica sulla quale si basa la determinazione del Cr(VI) nell'estratto limita al minimo le interferenze; interferenze positive possono essere rappresentate da sali di mercurio e molibdeno(VI) che reagiscono con la difenilcarbazide formando un composto colorato. Tuttavia, la debole intensità della colorazione consente di tollerare concentrazioni dell'interferente fino a 200 mg/L. Il vanadio interferisce quando la sua concentrazione è 10 volte superiore a quella del Cr(VI), mentre il Fe(III) e le sostanze umiche a concentrazioni superiori a 1 mg/L forniscono valori di assorbanza apprezzabili alla lunghezza d'onda del metodo.

Sostanze ossidanti, come NO₂ per concentrazioni superiori a 5 mg/L e cloro libero (>2 mg/L), interferiscono negativamente in quanto provocano la decomposizione del composto colorato.

Sostanze riducenti (Fe²⁺, solfuro, solfito, acidi umici e fulvici, acidi carbossilici, fenoli) possono ridurre il Cr(VI) solubilizzato a Cr(III) fornendo risultati in difetto. Le caratteristiche termodinamiche e cinetiche delle reazioni di riduzione del Cr(VI) e l'aumento del peso della competitiva reazione di ossidazione dell'O₂ nei confronti di possibili riducenti del Cr(VI), minimizzano i rischi di riduzione del Cr(VI) se la digestione del campione è condotta in condizioni fortemente alcaline e ad alta temperatura. Per questo motivo è opportuno verificare il pH dell'estratto (≈11) per accertare che la procedura di digestione sia stata condotta correttamente.

Un trattamento di purificazione con resina XAD-7 della sospensione alcalina, filtrata, consente di rimuovere l'interferenza delle sostanze umiche e fulviche.

Sostanze ossidanti (H₂O₂, O₂, MnO₂) possono ossidare, in condizioni alcaline, il Cr(III) presente nella matrice a Cr(VI) fornendo risultati in eccesso. L'aggiunta di Mg²⁺ in elevate concentrazioni tende a stabilizzare il Cr(III) ("aging") rendendolo meno reattivo nei confronti dei suddetti ossidanti.

Per valutare eventuali contaminazioni del campione durante le varie fasi della procedura analitica è opportuno effettuare dei "bianchi procedurali" eseguendo l'intero protocollo in assenza del campione solido.

4 - CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE DEL CAMPIONE

Fanghi e rifiuti vanno prelevati in accordo con quanto previsto nell'Appendice I (*Quad. Ist. Ric. Acque*, 64) mentre per quanto riguarda le modalità di prelievo e conservazione di sedimenti si rimanda al volume "Caratterizzazione dei sedimenti", pubblicato nell'ambito del Progetto Nazionale di Monitoraggio delle Acque (APAT, 2005).

I campioni, raccolti con dispositivi privi di parti in acciaio, vengono trasferiti in contenitori di vetro o polietilene; sono stabili per un mese se conservati al buio, alla temperatura di 4°C.

5 - APPARECCHIATURE

5.1 - Spettrofotometro per misure nel campo del visibile munito di celle con cammino ottico da 5 cm.

5.2 - Vetreria da laboratorio.

Si consiglia di lavare la vetreria con HNO_3 (1 + 1) ed acqua.

5.3 - Sistema per estrazione Soxhlet**5.4 - Ditali per estrazione Soxhlet in borosilicato**

5.5 - Apparecchio per filtrazione sotto vuoto, adeguato al tipo di filtro prescelto.

5.6 - Membrane filtranti, in acetato di cellulosa o policarbonato, con pori di diametro medio di 0,45 μm .

5.7- Piastra riscaldante, dotata di dispositivo per l'agitazione del campione, in grado di assicurare una temperatura di 90-95°C.

5.8 - pHmetro**6 - REATTIVI**

Tutti i reattivi devono essere di grado analitico.

6.1 - Acqua ultrapura**6.2 - Carbonato di sodio anidro****6.3 - Idrossido di sodio****6.4 - Cloruro di magnesio anidro****6.5 - Soluzione alcalina di Na_2CO_3 0,28 M + NaOH 0,5 M**

Sciogliere 20,0 \pm 0,05 g di NaOH e 30,0 \pm 0,05 g di Na_2CO_3 in acqua (6.1) e diluire a 1 L. La soluzione è stabile 1 mese. Il pH della soluzione deve essere controllato prima dell'uso. La soluzione deve essere preparata nuovamente se il pH è inferiore a 11,5.

6.6 - Soluzione concentrata di cromo (VI) [1,00 mL=0,050 mg di Cr (VI)].

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio. In alternativa, pesare 0,1414 g di dicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente essiccato in stufa a 110°C per almeno 2 ore. Sciogliere in acqua, trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

6.7 - Soluzione diluita di cromo (VI) [1,00 mL=0,0005 mg Cr (VI)]

Prelevare 1,0 mL della soluzione concentrata (6.6), trasferire in un matraccio tarato da 100 mL e portare a volume con acqua.

6.8 - Soluzione di difenilcarbazide (DPC)

Sciogliere 0,5 g di 1,5-difenilcarbazide in 25 mL di acetone. Conservare in bottiglia scura e rinnovare la soluzione quando si rileva decolorazione.

6.9 - Acido solforico concentrato H_2SO_4 (d=1,84).**6.10 - Soluzione di acido solforico 9 M**

Ad un volume di acqua aggiungere con cautela un ugual volume di H_2SO_4 concentrato (6.9).

6.11 - Resina XAD-7, (20-50 mesh), estere acrilico, debolmente polare.

6.12 - Soluzione di NaOH 0,1 M

Sciogliere 4 g di NaOH in acqua (6.1) e diluire a 1 L. Conservare in bottiglia di plastica.

6.13 - n-Esano**6.14 - Alcool metilico****6.15 - Acetonitrile****6.16 - Acido cloridrico concentrato HCl (d=1,18)****6.17 - Soluzione di acido cloridrico 0,1 M**

Diluire 8,3 mL di acido cloridrico concentrato (6.16) a 1 litro con acqua.

7 - PROCEDIMENTO**7.1 - Taratura**

Trasferire, ad esempio, 0,4 mL; 0,8 mL; 1,6 mL; 2,0 e 4,0 mL della soluzione diluita di cromo (VI) (6.7) in matracci tarati da 20 mL e portare a volume con acqua. Si ottengono così soluzioni di riferimento aventi, rispettivamente, concentrazioni di cromo pari a 10 $\mu\text{g/L}$; 20 $\mu\text{g/L}$; 40 $\mu\text{g/L}$; 50 $\mu\text{g/L}$ e 100 $\mu\text{g/L}$. Preparare anche un bianco con 20 mL di acqua ultrapura.

Aggiungere un volume opportuno di acido solforico 9 M (6.10) in modo da avere un pH di 3,0 \pm 0,1 nelle soluzioni e 0,4 mL di soluzione di difenilcarbazide (6.8). Mescolare con cura e attendere lo sviluppo del colore per 5 minuti.

Trasferire un'aliquota di ciascuna soluzione di taratura nella cella di misura e leggere a 540 nm l'assorbanza corrispondente, usando come riferimento acqua acidificata con lo stesso volume di acido solforico 9 M utilizzato per le soluzioni di taratura.

Costruire la curva di taratura riportando i valori di assorbanza sottratti del valore del bianco in funzione delle corrispondenti concentrazioni.

$$\text{Cr(VI)}(\mu\text{r/g}) = \frac{A \cdot V}{P}$$

7.2 - Digestione del campione

Trasferire un'opportuna quantità di campione, in funzione della presunta concentrazione di Cr(VI) nel solido (da 50-100 fino a oltre 200 mg), in un beaker da 250 mL, aggiungere 50 mL della soluzione alcalina (6.5) e lasciar digerire il campione, tenuto sotto agitazione, a 90-95°C per 1 ora. Raffreddare gradualmente la sospensione a temperatura ambiente e filtrare su membrane filtranti da 0,45 µm (5.6). Per un recupero quantitativo dell'analita lavare il filtro e il beaker utilizzando le acque madri. Portare infine a un volume finale di 50 mL con acqua (6.1).

7.3 - Rimozione di sostanze umiche e fulviche con resina XAD-7 per suolo e sedimenti*

Prima dell'impiego la resina deve essere condizionata adottando la procedura riportata nello "Standard Methods" (1998). La resina viene dapprima tenuta in una soluzione di NaOH 0,1 M per cinque giorni, poi sottoposta ad estrazioni sequenziali mediante Soxhlet con esano, alcool metilico, acetonitrile e di nuovo con alcool metilico. L'estrazione viene condotta per una notte con ciascuno dei solventi impiegati. La resina così condizionata viene infine lavata per tre volte con una soluzione di NaOH 0,1 M, per tre volte con HCl 0,1 M ed infine saturata con HCl 0,1 M.

Trasferire in un beaker 25 mL di estratto alcalino filtrato insieme a 1 g di resina umida condizionata. Portare il pH della sospensione al valore di 3,0±0,1 mediante opportune aggiunte di una soluzione di H₂SO₄ 9 M (6.10). Attendere 3-5 minuti, quindi filtrare la sospensione su membrane filtranti da 0,45 µm ed infine versare il filtrato in un matraccio tarato da 20 mL contenente 0,4 mL di soluzione di DPC (6.8). Controllare che il pH risulti 3,0±0,1 e portare a volume con acqua.

Dopo aver atteso 5-10 minuti per lo sviluppo del colore, trasferire un'aliquota della soluzione nella cella di misura e leggere a 540 nm l'assorbanza usando come riferimento acqua acidificata con acido solforico 9 M.

**per altre matrici solo se si sospetta la presenza di "humic-like material".

8 - CALCOLI

Il contenuto di Cr(VI) nel campione si ricava dalla seguente espressione:

dove:

A = concentrazione di Cr(VI) nel digerito (µg/L);

V = volume finale del digerito (L);

P = peso (g) di campione prelevato.

9 - PRECISIONE E ACCURATEZZA

Per quanto concerne la determinazione colorimetrica del Cr(VI) con difenilcarbazide condotta a pH 3,0, prove effettuate (n=3) su soluzioni sintetiche nell'intervallo di concentrazione 0,5-2,0 µM hanno fornito un coefficiente di variazione non superiore al 5%.

Analizzando un campione di suolo (n=8) è stato determinato un contenuto di Cr(VI) pari a 46,5±2,3 mg/kg, con un coefficiente di variazione del 5,0%.

L'accuratezza, calcolata da prove di recupero di Cr(VI) aggiunto al suolo certificato, è risultata intorno al 110%.

BIBLIOGRAFIA

APAT (2005): "Caratterizzazione dei sedimenti - Linee guida e protocolli operativi", Progetto Nazionale Monitoraggio delle Acque, APAT, Roma.

APAT, IRSA-CNR (2003): "Metodi analitici per le acque", Manuali e Linee guida n. 29/2003, 3 volumi, 1153 pp.

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA).

BARTLETT R.J., JAMES B.R. (1996): "Chromium" in Methods of soil analysis, Part 3 – Chemical Methods, D.L. Sparks, ed., SSSA, Madison, WI.

BEUKES J.P., PIENAAR J.J., LACHMANN G., GIESEKKE E.W., (1999), *Water SA*, **25**, 363.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (2001): "Canadian Environmental Quality Guidelines", Winnipeg.

CHE-JEN L., (2002), *Water Air Soil Pollut.*, **139**, 137.

COMITATO INTERMINISTERIALE (1984): "Disposizioni per la prima applicazione dell'art. 4 del Decreto del Presidente della Repubblica 10 settembre 1982, n. 915, concernente lo smaltimento dei rifiuti", *Gazz. Uff. Suppl. Ordin.*, 253.

- CRANSTON R.E., MURRAY J.M., (1978), *Anal. Chim. Acta*, **99**, 275.
- DECRETO LEGISLATIVO n. 471 (1999): "Regolamento concernente criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni", *Gazz. Uff. Suppl. Ordin.*, 293.
- DECRETO LEGISLATIVO n. 367 (2003): "Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'art. 3, comma 4, del decretotlegislativo 11 maggio 1999, n. 152", *Gazz. Uff. Serie Generale*, n. 5 dell'8-1-2004.
- DIN (1997): "Method 19730", Berlin.
- DIN (1999): "Method 19734", Berlin.
- ECKERT J.M., STEWART J.J., WAITE T.D., SZYMCZAK R., WILLIAMS K.L., (1990), *Anal. Chim. Acta*, **236**, 357.
- EARY L.E., RAI D., (1987), *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1187.
- EMERSON S., CRANSTON R.E., LISS P.S., (1979), *Deep-Sea Res.*, **26**, 859.
- HAYES M.H.B., SWIFT R.S., WARDLE R.E., BROWN J.K., (1975), *Geoderma*, **13**, 231.
- IRSA-CNR (1986): "Metodi analitici per i fanghi - scheda n. 16 Cromo esavalente", *Quad., Ist. Ric., Acque*, **64**.
- JAMES B.R., BARTLETT R.J. (1983), *J. Environ. Qual.*, **12**, 177.
- JAMES B.R., VITALE R.J., MUSSOLINE G.R., PETURA J.C. (1995), *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2377.
- KING D.W., (1998), *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2997.
- MARTINS C.R., CABRAL NETO C.A., ALVES J.J.F., DE ANDRADE J.B., (1999), *J. Braz. Che. Soc.*, **10**, 453.
- NAKAYAMA E., TSURUBO S., FUJINAGA T., (1981), *Anal. Chim. Acta*, **130**, 401.
- NATIONAL INSTITUTE for OCCUPATIONAL SAFETY and HEALTH (1977). "Method No. P&CAM 169", in NIOSH Manual of Analytical Methods 2nd ed., 1, (DHEV/NIOSH Pub. No. 77-157A, Cincinnati, OH, NIOSH.
- NATIONAL INSTITUTE for OCCUPATIONAL SAFETY and HEALTH (1977): "Method No. S317", in NIOSH Manual of Analytical Methods 2nd ed., 3, (DHEV/NIOSH Pub. No. 77-157C, Cincinnati, OH, NIOSH.
- PANICHEV N., MANDIWANA K., FOUKARIDIS G., (2003), *Anal. Chim. Acta*, **491**, 81.
- PETTINE M., BARRA I., CAMPANELLA L., MILLERO F.J., (1998a), *Water Res.* **32**, 2807.
- PETTINE M., CAPRI S. (2005a): "Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversion during Cr(VI) determination in soils and sediments - a review", *Anal. Chim. Acta*, **540**, 231-238.
- PETTINE M., CAPRI S. (2005b): "Removal of humic matter interference in the determination of Cr(VI) in soil extracts by the diphenylcarbazide method", *Anal. Chim. Acta*, **540**, 239-246.
- PETTINE M., D'OTTONE L., CAMPANELLA L., MILLERO F.J., PASSINO R. (1998b), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1509.
- PETTINE M., MILLERO F.J., (1990), *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 730.
- PETTINE M., MILLERO F.J., LA NOCE T., (1991), *Mar. Chem.*, **34**, 29.
- PETTINE M., MILLERO F.J., PASSINO R., (1994), *Mar. Chem.*, **46**, 335.
- REGIONE PIEMONTE (1998): "Metodi di analisi dei compost", Assessorato all'ambiente.
- RÜDEL H., TERYTZE K., (1990), *Chemosphere*, **39**, 697.
- SASS B.M., RAI D., (1987), *Inorg. Chem.*, **26**, 2228.
- SEDLAK D.L., CHAN P.G., (1997), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 2185.
- SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2002): "Guidelines for polluted soils", cap. 2.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1984): "Method 3060", in "Test Methods for Evaluating solid wastes, physical/chemical methods", SW-846, 2nd ed., Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1996): "Method 3060A", in "Test Methods for Evaluating solid wastes, physical/chemical methods", SW-846, update, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

UNITED STATES OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION (1998): "Method ID-215", OSHA Analytical Methods Manual, 2nd Edition.

VAN DER WEIJDEN C.H., REITH M., (1982), *Mar. Chem.*, **11**, 565.

VITALE R.J., MUSSOLINE G.R., PETURA J.C., JAMES B.R. (1994), *J. Environ. Qual.*, **23**, 1249.

WITTBRODT P.R., PALMER C.D., (1995), *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 255.

RUOLO DEGLI ARSENIATI NELLA DETERMINAZIONE DEL FOSFATO CON IL METODO AL MOLIBDATO DI AMMONIO

a cura di Casentini B.*, Capri S.* e Pettine M.*

*IRSA-CNR, Roma

INTRODUZIONE

Il fosforo è uno dei nutrienti di maggiore importanza nelle acque interne e marine. La sua presenza in concentrazioni consistenti può essere responsabile di manifestazioni eutrofiche ed ipertrofiche nelle acque superficiali. Data la sua importanza nel condizionare il funzionamento degli ecosistemi acquatici, il fosforo è incluso nella lista dei cosiddetti macrodescrittori utilizzati per definire lo stato chimico delle acque fluviali e lacustri e per valutare, attraverso l'algoritmo che definisce il TRIX, lo stato trofico delle acque costiere.

La determinazione del fosforo (sia ortofosfato disciolto che fosforo totale digerito e trasformato in ortofosfato) si avvale dell'analisi spettrofotometrica dell'eteropoliacido fosfomolibdico formatosi in seguito alla reazione con molibdato in ambiente acido ed in presenza di idoneo riducente.

Questo metodo è ampiamente utilizzato per le caratteristiche di semplicità operativa e sensibilità che lo contraddistinguono. La possibilità di interferenze è in genere molto ridotta. In casi limitati è però possibile che la misura del fosfato con il metodo al molibdato sia affetta da errore significativo. È noto che gli arseniati, avendo una struttura simile a quella dei fosfati, formano un complesso arseno-molibdico che assorbe alla stessa lunghezza d'onda alla quale assorbe la specie fosfomolibdica. L'assorbività molare (ϵ) delle due specie fosfomolibdico (P-Mo) ed arsenomolibdico (As-Mo) è simile ($\epsilon_{As-Mo} = 20000$; $\epsilon_{P-Mo} = 22700$, Koroleff, 1976).

Nella maggioranza dei casi la concentrazione dei fosfati nelle acque supera largamente quella degli arseniati per cui il contributo di questi ultimi produce un'interferenza trascurabile nella determinazione del fosfato. Un'ulteriore garanzia circa l'assenza di interferenza da parte dell'arseniato è data dalla maggiore lentezza della reazione tra AsO_4^{3-} e molibdato rispetto alla corrispondente reazione dei fosfati.

Esistono casi in cui i rapporti molari P/As sono tali per cui l'assenza di interferenza non può essere assicurata. In letteratura (Murphy e Riley, 1962; von Schouwenburg, 1967; Hosokawa e Ohshima, 1973; Koroleff, 1976; Stauffer, 1983; Linares et al., 1986; Blomqvist et al., 1993) è stato già sottolineato il rischio di errori nella determinazione del fosfato con

il metodo al molibdato in acque sotterranee, dove non è inusuale trovare livelli di As dell'ordine delle decine ed anche centinaia di $\mu\text{g/L}$ (Smedley e Kinniburgh, 2002). In Italia, è possibile trovare concentrazioni di As che si avvicinano o superano il valore di 10 $\mu\text{g/L}$ (limite per acque potabili) nelle acque sotterranee di numerose regioni. In tali regioni le concentrazioni di fosfato possono essere comparabili od addirittura inferiori a quelle dell'arseniato, rendendo la determinazione del fosfato con il metodo al molibdato rischiosa.

Le differenze nelle velocità con cui le specie fosfato ed arseniato reagiscono con il molibdato, considerate in passato un possibile rimedio per risolvere il problema dell'interferenza (Koroleff, 1976), sono state più recentemente riconsiderate. È stato dimostrato che lo ione arseniato reagisce con il molibdato molto più lentamente del fosfato quando è presente da solo: il tempo di formazione del complesso arseno-molibdico è uguale o superiore a 2 ore (Johnson e Pilson, 1972; Koroleff, 1976; Blomqvist et al., 1993). La velocità della reazione dell'arseniato con il molibdato aumenta però quando è presente anche fosfato, probabilmente a causa della formazione di specie miste (Stauffer, 1983; Petterson e Karlberg, 1997; Dhar et al., 2004). Stauffer (1983) e Petterson e Karlberg (1997) hanno formulato l'ipotesi di formazione di un complesso misto As-P-Molibdato e verificato che la presenza simultanea di P ed As nelle acque porta, a seguito dell'aggiunta di reattivo molibdico, a valori risultanti di assorbanza che non possono essere spiegati sulla base di una semplice proprietà additiva delle assorbanze dei complessi arseno-molibdico e fosfomolibdico.

La proprietà dell'arseniato di formare complessi con il molibdato è stata studiata non solo per evidenziare possibili rischi di interferenza nell'analisi del fosfato, ma anche per verificare il possibile sfruttamento di questa reazione per la determinazione dell'arsenico inorganico, effettuando le misure spettrofotometriche sul campione tal quale (arseniati+fosfati), e su sue aliquote sottoposte a trattamenti preliminari di ossidazione (arseniti+arseniati+fosfati) e di riduzione (fosfati), (Johnson e Pilson, 1972; Koroleff, 1976; Blomqvist et al., 1993, Petterson e Karlberg, 1997). In un recente studio, Dhar et al. (2004), hanno nuovamente affrontato questo aspetto apportando modifiche a protocolli proposti in passato (Johnson e Pilson, 1972) per consentire la determinazione degli arseniati con un ridotto limite di rilevabilità. Dhar et al. (2004) per aumentare la velocità di formazione del complesso arseno-molibdico, diminuendo così i tempi di reazione, hanno proposto di aumentare la concentrazione di potassio antimonil-tartrato dal valore di 0,14% indicato da Johnson e Pilson (1972) al valore di 0,56% (8 mmol/L).

Inoltre, per uniformare la risposta dell'arsenico nei diversi ambienti (riducente, ossidante, campione tal quale), hanno suggerito una concentrazione doppia di acido ascorbico pari a 10,8%. In queste condizioni il limite di rilevabilità del metodo è risultato di circa 0,026 $\mu\text{mol/L}$ (2 $\mu\text{g/L}$) di As.

La presenza contemporanea di ioni PO_4^{3-} e AsO_4^{3-} in concentrazioni molari comparabili od addirittura nel rapporto $\text{AsO}_4^{3-}/\text{PO}_4^{3-} > 1$ costituisce, quindi, un problema molto serio per la possibile interferenza nella determinazione del fosfato.

Al contrario di quanto già accennato nelle acque sotterranee, per le acque superficiali, in genere, i problemi sono minori perché la concentrazione di As è inferiore a 2-4 $\mu\text{g/L}$ mentre quella di P-PO_4^{3-} è in genere tale da assicurare rapporti molari $\text{P/As} > 5-10$. E' però errato ritenere che il problema non esista. Anche nel caso delle acque superficiali possono infatti verificarsi condizioni a rischio. Queste si instaurano quando, in sistemi acquatici limitati da P, si assiste a valle di periodi di fioritura algale ad una drastica diminuzione dei livelli di fosforo disciolto che in alcuni casi porta all'esaurimento di questo elemento (concentrazioni analitiche minori del limite di rilevabilità). In tali circostanze si assiste ad un cambiamento marcato nei rapporti P/As , che possono divenire < 1 , con ripercussioni negative sulla corretta determinazione di P con il metodo al molibdato. Tali condizioni di rischio possono riscontrarsi sia in acque costiere che lacustri. Nello strato superficiale di alcuni bacini marini interessati da limitazioni da fosforo, il ruolo delle variazioni nei rapporti molari $\text{PO}_4^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}$ è così marcato da riflettersi anche nelle variazioni stagionali che si osservano della speciazione dell'As (Pettine et al., 1997).

Nel Mare Adriatico, dove il fosforo risulta essere il principale fattore limitante la crescita algale, i valori di fosforo sono in genere bassi e spesso quest'elemento tende ad essere esaurito nei periodi di maggiore produttività. Nelle acque costiere del litorale marchigiano, ad es., i valori di P-PO_4^{3-} riscontrati nello strato superficiale sono risultati compresi tra 2,5-0,6 $\mu\text{g/L}$ P-PO_4^{3-} nel periodo giugno-novembre (con valori addirittura $< \text{LOD}$, Limit Of Detection, 0,5 $\mu\text{g/L}$) (Zoppini et al., 1995). Con il progredire dei processi biologici, diminuisce la concentrazione dei fosfati nelle acque costiere, al punto da favorire la competizione degli arseniati con i fosfati (Andrae, 1979). Il fitoplankton, infatti, in virtù dell'isomorfismo tra fosfato ed arseniato, può assumere, oltre al fosfato, arseniato, che all'interno della cellula viene ridotto a As(III) o dimetilarsenico (DMA), per favorirne l'escrezione (Pettine et al., 1997).

L'esaurimento del fosfato nei periodi di maggiore produzione è comune anche nei laghi, per cui anche questi sistemi possono prestarsi ad errori analitici nella determinazione del fosforo quando le concentrazioni di arsenico siano superiori a quelle del fosfato.

Il problema è delicato, e può avere ripercussioni sia in studi che riguardano la circolazione del fosforo, portando ad interpretazioni non corrette, che in studi di monitoraggio orientati a fornire dati utili per la classificazione del corpo idrico alla luce del D.Lgs.152/99.

Allo scopo di caratterizzare la possibile interferenza esercitata dall'arseniato nella determinazione del fosfato con il metodo al molibdato sono state condotte prove a livelli di concentrazione e rapporti molari $\text{PO}_4^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}$ riscontrabili in acque superficiali. E' stata inoltre messa a punto una procedura, per eliminare l'interferenza suddetta, basata sull'impiego della L-Cisteina come riducente dell'arseniato.

1 - PARTE SPERIMENTALE

Il metodo utilizzato è quello previsto nel protocollo 4110 riportato nel manuale APAT-IRSA (2003).

A 50 mL di campione si aggiungono 1,5 mL di reagente misto (45 mL di soluzione 95 g/L di $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ + 100 mL 4,5M H_2SO_4 + 5 mL di soluzione 32,5 g/L di $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ e 1,5 mL di soluzione 70 g/L di acido ascorbico $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$. Dopo 10 minuti si ha la formazione, in ambiente acido, dell'eteropoliacido molibdofosforico che, per riduzione con acido ascorbico, produce un complesso colorato blu, in grado di assorbire alla lunghezza d'onda di $\lambda = 882 \text{ nm}$.

Sono state preparate soluzioni contenenti diversi livelli di fosfato ed arseniato, partendo da soluzioni concentrate di KH_2PO_4 (0,1g P/L) e di KH_2AsO_4 (2,08 mg As/L).

Nelle prove di riduzione degli arseniati è stata utilizzata L-Cisteina (Fluka) ad elevato grado di purezza ($> 99,5\% \text{ RT}$).

2 - RISULTATI SPERIMENTALI

2.1 - Risultati con soluzioni contenenti fosforo e fosforo più arsenico

Sono state preparate soluzioni di fosforo-ortofosfato a livelli di concentrazione nell'intervallo 2-10 $\mu\text{g/L}$ in presenza o meno di As-AsO_4^{3-} a livelli di 2 e 5 $\mu\text{g/L}$.

Le soluzioni miste di fosforo ed arsenico sono rimaste in contatto per un tempo minimo di almeno 2 ore per consentire il raggiungimento dell'equilibrio nella formazione di eventuali specie miste As-P. Quindi sono stati aggiunti i reattivi per l'analisi del fosforo ed effettuate le letture spettrofotometriche a 882 nm dopo 30 minuti (tempo accettabile in un'analisi di P dal momento che generalmente viene consigliata la lettura tra 5 minuti e 2 ore) e dopo un tempo più lungo (t=3 ore) per essere certi di aver raggiunto la stabilità nella formazione del complesso con As.

In Tab.1-2 sono riportati i risultati relativi alle analisi effettuate ai due diversi tempi di reazione, mentre in Figg.1-2 sono mostrate le rette di regressione ottenute sulla base di valori medi calcolati per le varie prove effettuate a parità di concentrazione.

Tab. 1 - Risultati dell'analisi dopo 30 minuti di reazione in soluzioni contenenti solo fosforo e fosforo+arsenico. In grassetto sono riportati gli outlier

Fosfato 30 min															
Conc $\mu\text{g/L}$	07-feb		08-feb		10-feb		11-feb		15-feb		18-feb		22-feb		
	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	
2	0,016	0,017	0,018	0,016	0,017	0,018	0,015	0,015	0,014	0,013	0,014	0,015	0,014	0,014	
4	0,028	0,029	0,030	0,032	0,031	0,032	0,031	0,031	0,028	0,029	0,030	0,029	0,029	0,029	
6	0,042	0,044	0,046	0,046	0,047	0,046	0,045	0,046	0,041	0,041	0,043	0,044	0,044	0,043	
8		0,053	0,060	0,061	0,063	0,063	0,061	0,062	0,057		0,055	0,055	0,057	0,057	
10	0,072	0,073	0,076	0,076	0,077	0,078	0,075	0,077	0,073	0,070	0,071	0,068	0,073	0,074	

Fosfato Arsenico 2 $\mu\text{g/L}$ 30 min									
Conc $\mu\text{g/L}$	07-feb		08-feb		15-feb		18-feb		
	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	
2	0,018	0,016	0,018	0,017	0,017	0,016	0,018	0,017	
4	0,032	0,033	0,034	0,034	0,030	0,031	0,029	0,030	
6		0,049	0,049		0,044	0,044	0,046	0,047	
8	0,63	0,065	0,065	0,063	0,060	0,059	0,059	0,060	
10	0,080	0,077	0,082	0,082	0,077	0,078	0,075	0,076	

Fosfato Arsenico 5 $\mu\text{g/L}$ 30 min						
Conc $\mu\text{g/L}$	10-feb		11-feb		22-feb	
	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs
2	0,024	0,022	0,021	0,02	0,022	0,019
4	0,039	0,040	0,038	0,038	0,035	0,036
6	0,056	0,056	0,054	0,054	0,052	0,052
8	0,073	0,072	0,071	0,07	0,069	0,069
10	0,089	0,090	0,087	0,089	0,084	0,085

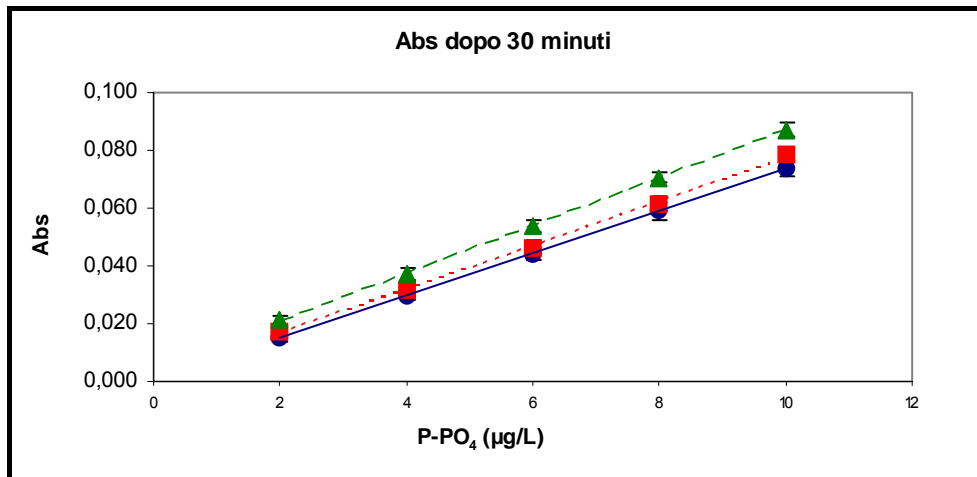


Fig. 1 - Interpolazione mediante analisi di regressione dei valori medi di assorbanza calcolati dalle diverse prove effettuate a parità di concentrazione di P-PO₄ in assenza di As(V) [●] e in presenza di 2 [■] e 5 [▲] µg/L As (V).

Tab. 2 - Risultati dell'analisi dopo 3 ore di reazione in soluzioni contenenti solo fosforo e fosforo+arsenico. In grassetto sono riportati gli outlier

Fosfato 3 ore													
Conc µg/L	07-feb		08-feb		10-feb		11-feb		15-feb		18-feb		
	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	
2	0,016	0,015	0,017	0,016	0,015	0,017	0,016	0,015	0,011	0,013	0,014	0,014	
4	0,030	0,03	0,032	0,03	0,032	0,032	0,033	0,033	0,031	0,034	0,032	0,032	
6	0,041	0,044	0,051	0,051	0,050	0,049	0,048	0,049	0,047	0,045	0,045	0,045	
8		0,052	0,065	0,067	0,066	0,062	0,065	0,061	0,059		0,060	0,061	
10	0,071	0,073	0,087	0,088	0,083	0,083	0,083	0,084	0,077	0,076	0,075	0,073	
Fosfato Arsenico 2 µg/L 3 ore													
Conc µg/L	07-feb		08-feb		15-feb		18-feb						
	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs					
2	0,019	0,018	0,020	0,019	0,020	0,020	0,021	0,020					
4	0,029	0,035	0,038	0,036	0,035	0,033	0,031	0,035					
6		0,048	0,056		0,049	0,050	0,049	0,050					
8	0,060	0,064	0,073	0,071	0,066	0,065	0,065	0,065					
10	0,080	0,078			0,083	0,086	0,081	0,082					
Fosfato Arsenico 5 µg/L 3 ore													
Conc µg/L	10-feb		11-feb										
	Abs	Abs	Abs	Abs									
2	0,031	0,028	0,029	0,027									
4	0,044	0,045	0,044	0,044									
6	0,061	0,062	0,061	0,061									
8	0,079	0,078	0,077	0,077									
10	0,096	0,097	0,095	0,096									

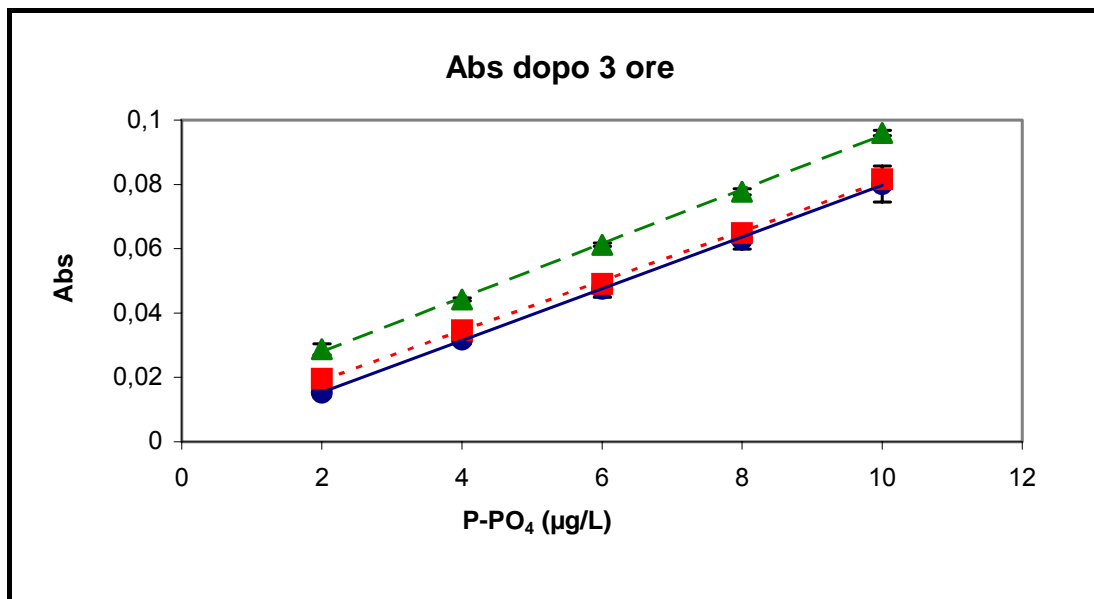


Fig. 2 - Interpolazione mediante analisi di regressione dei valori medi di assorbanza calcolati dalle diverse prove effettuate a parità di concentrazione di P-PO₄ in assenza di As(V) [●] e in presenza di 2 [■] e 5 [▲] µg/L As (V).

I dati ottenuti sono stati sottoposti ad elaborazioni statistiche, dopo aver eliminato gli outlier secondo una procedura standardizzata (ISO, 1994), per valutare la significatività dell'interferenza esercitata dall'arseniato nella determinazione del fosfato a livelli di concentrazione di tali anioni possibili in condizioni reali. Le rette relative alle analisi effettuate dopo 30 minuti sono risultate:

$Abs=0,0073(\pm 0,00001)x+0,0006(\pm 0,0006)$
(S.D.=±0,002; R²=0,989) per la serie con solo fosfato;

$Abs=0,0076(\pm 0,0001)x+0,0012(\pm 0,0008)$
(S.D.=±0,002; R²=0,991) per la serie con fosfato e 2 µg/L As(V);

$Abs=0,0083(\pm 0,00001)x+0,0045(\pm 0,0009)$
(S.D.=±0,002; R²=0,993) per la serie con fosfato e 5 µg/L As(V).

Si può notare come i valori della pendenza della retta tendano ad aumentare passando dalla serie con solo fosforo e quella con fosforo + 2 µg/L As(V) e fosforo + 5 µg/L As(V). L'aumento della pendenza sta ad indicare una maggiore interferenza da parte di As(V) all'aumentare dei valori di fosforo. Questa tendenza è stata confermata da un'analisi statistica più rigorosa dei dati (v. punto 2.2). Oltre all'aumento della pendenza si nota anche un incremento dell'intercetta proporzionale alla concentrazione di arseniati in soluzione.

Le rette relative alle letture effettuate dopo 3 ore sono risultate:

$Abs=0,0081(\pm 0,0001)x-0,0008(\pm 0,001)$
(S.D.=±0,003; R²=0,983) per la serie con solo fosfato;

$Abs=0,0077(\pm 0,0001)x+0,0037(\pm 0,0007)$
(S.D.=±0,002; R²=0,995) per la serie con fosfato e 2 µg/L As(V);

$Abs=0,0084(\pm 0,0001)x+0,0112(\pm 0,0006)$
(S.D.=±0,001; R²=0,998) per la serie con fosfato e 5 µg/L As(V).

In questo caso si nota un aumento del valore di intercetta per tutte le serie, ma in modo più consistente per le soluzioni contenenti arsenico. Questo riflette la maggiore lentezza dell'arseniato a reagire con il molibdato in tempi più brevi, tesi verificata in laboratorio per soluzioni di arsenico contenenti 10 µg/L e 50 µg/L in assenza di P. I risultati sono riportati in Tab. 3.

Tab. 3 - Lettura soluzioni di arsenico a tempi differenti

t lettura	t=15'	t=30'	t=60'	t=80'	t=2 h
As 10	0,006	0,007	0,01	0,01	0,016
As 50	0,017	0,025	0,043	0,054	0,086

Usando la retta sopra riportata per l'analisi del fosfato a 30 minuti ($Abs=0,0073x+0,0006$) è stato calcolato l'errore che si commetterebbe nella determinazione del fosfato nel momento in cui fosse presente arsenico alle concentrazioni indicate.

In Tab. 4 sono riportate i valori medi di assorbanza per le tre serie (solo P, P con 2 $\mu\text{g/L}$ As, P con 5 $\mu\text{g/L}$ As), le concentrazioni teoriche calcolate dalla retta di taratura per una data concentrazione di P e l'errore percentuale attribuibile alla presenza di As(V).

L'errore sui livelli minori di fosforo risulta maggiore per entrambe le concentrazioni di As(V); mentre per una concentrazione di arsenico di 2 $\mu\text{g/L}$ lo scarto tipo percentuale in genere si mantiene attorno al 5-10%, ben più consistente è la deviazione per la concentrazione di 5 $\mu\text{g/L}$ As(V), che si attesta su errori del 20% circa, con un 41% per la concentrazione più bassa di P, pari a 2 $\mu\text{g/L}$.

Il fattore di interesse è il livello di As(V) presente, cioè 2 o 5 $\mu\text{g/L}$; si è scelto però di studiare anche i differenti livelli di fosforo per avere informazioni sulle significatività delle interazioni tra tutti i possibili livelli.

Analisi a 30 minuti

Nel caso dei risultati ottenuti dopo 30 minuti, la differenza tra i livelli di arsenico (0; 2; 5 $\mu\text{g/L}$) è risultata statisticamente significativa ($p=0,05$) evidenziando che la differenza tra le tre serie in esame (solo P, P con 2 $\mu\text{g/L}$ As, P con 5 $\mu\text{g/L}$ As) non è spiegabile in termini di semplice variabilità sperimentale. L'interazione tra i diversi livelli di P e di As risulta anch'essa significativa ad un livello $p=0,05$, dimostrando che l'effetto che le diverse concentrazioni di arsenico esercitano è funzione del livello di fosforo presente.

2.2 - Analisi statistica dei risultati

La differenza nelle risposte delle soluzioni di solo fosfato e fosfato in presenza di arseniati a 2 differenti livelli è stata testata statisticamente per stabilire il grado di significatività. Si è usata la Analisi delle Varianze a due vie (Two-ways ANOVA).

Tab. 4 - Errore commesso nell'analisi dei fosfati

Conc P-PO ₄ $\mu\text{g/L}$	Fosfato 30 min	Fosfato Arsenico 2 $\mu\text{g/L}$ 30 min	Fosfato Arsenico 5 $\mu\text{g/L}$ 30 min	Fosfato Arsenico 2 $\mu\text{g/L}$ 30 min		Fosfato Arsenico 5 $\mu\text{g/L}$ 30 min	
	Abs	Abs	Abs	Concentrazione calcolata	Errore%	Concentrazione calcolata	Errore%
2	0,015	0,017	0,021	2,3	12,6	2,8	40,9
4	0,030	0,032	0,038	4,2	6,0	5,1	26,4
6	0,044	0,046	0,054	6,3	4,5	7,3	21,5
8	0,059	0,062	0,071	8,4	4,6	9,6	19,7
10	0,074	0,078	0,087	10,6	6,4	11,9	18,6

Andando nello specifico delle singole interazioni (coppie) con il test Student-Newman-Keuls, si è trovato che, per le analisi dopo 30 minuti, i livelli di P2-As2 e P4-As2 non risultano significativi se confrontati con i rispettivi valori di P2 e P4, mentre c'è significatività a livelli più alti di fosforo. Ciò è consistente con la scarsa reattività in termini cinetici dell'arsenico presente a basse concentrazioni in presenza di bassi livelli di fosforo.

Analisi a 3 ore

Anche in questo caso si è riscontrata una differenza significativa ($p=0,05$) tra i vari livelli (0; 2; 5 $\mu\text{g/L}$) di arsenico, ma è interessante notare come l'interazione tra P ed As non risulti più significativa cioè le differenze in assorbanza delle serie non dipendono dal livello di fosforo presente. Questi risultati stanno ad indicare che dopo un tempo di 3 ore le cinetiche di formazione del complesso arseno-molibdico non hanno più influenza e si ha una stabilizzazione del segnale.

2.3 - Prove con riducente

Per eliminare l'eventuale interferenza degli arseniati nell'analisi spettrofotometrica del fosforo si è fatto ricorso ad un riducente. In letteratura sono stati proposti diversi metodi per l'analisi contemporanea di PO_4^{3-} e AsO_4^{3-} .

I primi tentativi si sono avvalsi di un metodo di estrazione selettiva (Paul, 1965) da fasi diverse degli acidi eteromolibdici formati, poi ha prevalso il ricorso a sostanze riducenti, in grado di ridurre As(V) ad As(III) e risolvere il problema dell'interferenza con una procedura più snella. I riducenti principalmente utilizzati sono tiosolfato in ambiente acido in presenza ioni solfito (van Schouwenburg, 1967; Johnson e Pilson, 1972), tiosolfato da solo (Koroleff, 1976), ioduro di potassio (Dasgupta et al., 2002), L-Cisteina (Dasgupta et al., 2002; Welz e Šucmanova, 1993).

2.3.1 - L-Cisteina

In questo lavoro si è scelto come riducente la L-Cisteina (Welz e Šucmanova, 1993).

Aliquote da 100 mL di soluzioni di arsenico (10 e 50 $\mu\text{g/L}$), di fosforo (10 $\mu\text{g/L}$) e soluzioni miste di fosforo (10 $\mu\text{g/L}$) ed arsenico (10 e 50 $\mu\text{g/L}$), addizionate di 0,8 mL HCl concentrato (12M) e 1 g di L-Cisteina sono state analizzate con il protocollo APAT-IRSA 4110. Si sono scelti livelli di arsenico anche più elevati rispetto a quelli delle precedenti analisi per meglio verificare l'effetto del riducente.

Sono state fatte prove con diversi tempi di riduzione e diverse temperature. Per una riduzione efficace ed una maggiore speditezza nel metodo, si è deciso di operare a temperatura ambiente con un tempo di reazione di 30 minuti dopo l'aggiunta della cisteina. Trascorsi i 30 minuti per la riduzione si è proceduto con il protocollo analitico così come descritto nel metodo IRSA 4110. Si è notato che, all'aggiunta del reagente misto, la soluzione si colora di giallino, colore che non influenza la lettura alla lunghezza d'onda 882 nm (come verificato anche dalla bassa assorbanza del bianco preparato). Si è notato, inoltre, che un'eccessiva aggiunta di HCl impedisce la formazione del complesso con molibdato (tutte le soluzioni in presenza di 0,5M HCl hanno dato un'assorbanza nulla) e che la colorazione gialla aumenta al diminuire della concentrazione di HCl in soluzione. Si consiglia quindi di dosare l'acido cloridrico con attenzione al fine di ottenere risultati riproducibili e comparabili.

Un altro punto che richiede una particolare cura al fine di diminuire l'errore analitico è la scelta del tempo di reazione dopo l'aggiunta del reagente misto e dell'acido ascorbico.

In letteratura (Koroleff, 1976) vengono riportati tempi di reazione inferiori ai 10 minuti dopo la riduzione con tiosolfato, ma nel nostro caso questi tempi non si sono rivelati assolutamente sufficienti per la completezza della reazione di formazione del complesso fosfo-molibdico. Inoltre, si è confermato il rallentamento della reazione anche per l'analisi della soluzione di solo fosfato (10 $\mu\text{g/L}$) trattata con L-Cisteina. Come mostrato in Tab. 5, si è osservato un graduale aumento delle assorbanze all'aumentare del tempo di lettura dall'aggiunta dei reagenti ed una stabilizzazione del segnale dopo i 30 minuti. Se per un tempo pari a 15 minuti l'errore (%) tra le soluzioni di solo fosforo e fosforo con arsenico è ridotto al 10% circa aspettando 30 minuti le risposte, considerando lo scarto tipo, sono praticamente identiche.

Tab. 5 - Analisi fosfati ed arseniati con riducente (L-Cisteina)

<i>t lettura</i>	<i>t=15'</i>	<i>t=30'</i>	<i>t=60'</i>
Bianco	0,001	0,001	0,002
P 10	0,043	0,053	0,053
As 10-P 10	0,047	0,052	0,050
As 50-P 10	0,05	0,054	0,056
As 10	0,002	0,002	0,003
As 50	0,004	0,004	0,004

3 - CONCLUSIONI

Le prove condotte hanno consentito di verificare che l'interferenza di arseniati nell'analisi spettrofotometrica del fosfato, scarsamente considerata nonostante le numerose segnalazioni della letteratura, può diventare significativa per livelli di fosforo sotto i 10 µg/L anche a concentrazioni di arsenico pari a 5 µg/L. Gli errori percentuali in questo

caso sono di circa il 20%. La variazione tra i risultati per l'analisi di fosfati e fosfati in presenza di arseniati (ai livelli 2 e 5 µg/L) è risultata significativa per entrambi i livelli, come testimoniato dall'analisi delle varianze. Le differenze riscontrate nei valori di assorbanza sono attribuibili alla formazione dell'eteropoliacido arseno-molibdico ma anche alla possibile formazione di un complesso misto As-P-Mo.

Si suggerisce pertanto l'adozione di una procedura correttiva nel caso ci si trovi in condizioni di basse concentrazioni di P con possibile presenza di arseniati.

Alle soluzioni in esame si aggiunge un riducente quale la L-Cisteina in presenza di HCl. Nelle soluzioni finali la concentrazione di L-Cisteina deve essere pari all'1% e la concentrazione di HCl 0,1 M.

Il tempo necessario per una completa riduzione a temperatura ambiente è di 30 min.

Si aggiungono quindi i reagenti (reagente misto ed acido ascorbico) e si effettua la lettura non prima di 30 minuti fino ad un massimo di 2 ore.

Questo metodo si è dimostrato efficace per l'annullamento dell'interferenza da parte di arseniati, riportando le deviazioni tra assorbanze nei limiti dello scarto tipo per la lettura del fosfato.

BIBLIOGRAFIA

APAT, IRSA-CNR (2003): "Metodi analitici per le acque", Manuali e Linee guida n. 29/2003, 3 volumi, 1153 pp.

ANDREAE M.O. (1979): "Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: The influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element", *Limnol.Oceanogr.*, **24** (3), 440-452.

BLOMQUIST S., HJELLOSTRÖM K., SJÖSTEN A. (1993): "Interference from arsenic, fluoride and silicate when determining phosphate in water by the phosphoantimonymolybdenum blue method", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **54**, 31-43.

DASGUPTA P. K., HUANG H., ZHANG G., COBB G.P. (2002): "Photometric measurement of trace As(III) and As(V) in drinking water", *Talanta*, **58**, 153-164.

DHAR R.K. ZHANG Y., RUBENSTONE J., VAN GEEN A. (2004): "A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater" *Anal. Chim. Acta*, **526**, 203-209.

ISO (1994): "Accuracy (Trueness and precision) of measurements methods and results", Method 5725, ISO, Geneva.

JOHNSON D.L. (1971): "Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters", *Env. Sci. & Techn.*, **5**, 411-414.

JOHNSON D.L., PILSON M.E.Q. (1972): "Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and phosphate in natural waters", *Anal. Chim. Acta*, **58**, 289.

KOROLEFF F. (1976): "Determination of nutrients in "Methods of Seawater Analysis", Grashoff K., - Ch. 9, Verlag Chemie.

LINARES P. LUQUE de CASTRO M.D., VALCARCEL M. (1986): "Flow injection analysis of binary and ternary mixtures of arsenite, arsenate and phosphate", *Anal. Chem.*, **58**, 120-124.

MURPHY J., RILEY J.P. (1962): "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters", *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31-36.

PAUL J. (1965): "Simultaneous determination of arsenic and phosphorus", *Mikrochim. Acta*, **5**, 830-835.

PAUL J. (1966): "Simultaneous determination of phosphorus, arsenic and germanium and the separation of silicon and arsenic by solvent extraction", *Anal. Chim. Acta*, **35**, 200-205.

PETTERSON A. K., KARLBERG B. (1997): "Simultaneous determination of orthophosphate and arsenate based on multi-way spectroscopic-kinetic data evaluation", *Anal. Chim. Acta*, **354**, 241-248.

PETTINE M., MASTROIANNI D., CAMUSSO M., GUZZI L., MARTINOTTI W. (1997): "Distribution of As, Cr and V species in the po-Adriatic mixing area, (Italy)", *Mar. Chem.*, **58**, 335-349.

STAUFFER R. (1983): "Determination of arsenic and phosphorus compounds in groundwater with reduced molybdenum blue", *Anal. Chem.*, **55**, 1205-1210.

VON SCHOUWENBURG J.C. (1967): "The rapid determination of phosphorus in presence of arsenic, silicon and germanium", *Anal. Chim. Acta*, **37**, 271-274.

WELZ M. B., ŠUCMANOVA A. (1993): "L-Cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. Part 1: Optimization of the analytical parameters", *Analyst*, **118**, 1417-1423.

ZOPPINI A., PETTINE M., TOTTI C., PUDDU A., ARTEGIANI A., PAGNOTTA R. (1995): "Nutrients, standing crop and primary production in western coastal waters of the Adriatic Sea", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **41**, 493-513.

IL RILEVAMENTO IDROMORFOLOGICO E DEGLI HABITAT FLUVIALI NEL CONTESTO DELLA DIRETTIVA EUROPEA SULLE ACQUE (WFD): PRINCIPI E SCHEDE DI APPLICAZIONE DEL METODO CARAVAGGIO

a cura di Buffagni A.*, Erba S.*, Ciampittiello M.**

* CNR-IRSA, Brughiero

** CNR-ISE, Pallanza

RIASSUNTO

Viene brevemente presentato il metodo CARAVAGGIO (Core Assessment of River hAbitat VAlue and hydro-morpholoGical cOndition) per il rilevamento delle caratteristiche idromorfologiche e degli habitat fluviali. Sono brevemente illustrati il protocollo per l'applicazione del metodo e la chiave contenente la descrizione dei principali elementi necessari per una sua corretta applicazione. Il metodo deriva dal *River Habitat Survey* britannico, di cui conserva l'approccio generale, che è stato specificatamente implementato e modificato al fine di rappresentare più compiutamente la realtà fluviale sud europea. Il metodo consente il rilevamento di un'ampia gamma di caratteristiche idromorfologiche e di habitat, soddisfacendo i requisiti della Direttiva Quadro europea sulle Acque (EC, 2000/60).

SUMMARY

The CARAVAGGIO (Core Assessment of River hAbitat VAlue and hydro-morpholoGical cOndition) method for the assessment of hydro-morphological and habitat features in rivers is briefly presented here. The form to be used for its application in the field and the key containing general information on the correct application of the method are also reported. The method, derived from the U.K. River Habitat Survey, maintains the same investigation approach, but it was specifically modified and implemented to cover the characteristics of South European rivers. The method facilitates the recording of a large number of features linked to river habitat and hydro-morphology, fulfilling WFD requirements (EC, 2000/60).

INTRODUZIONE

LA DIRETTIVA QUADRO SULLE ACQUE E LA CARATTERIZZAZIONE IDROMORFOLOGICA DI FIUMI E TORRENTI

La Direttiva Quadro sulle Acque già approvata a livello comunitario (EC, 2000/60), è in fase di recepimento in molti paesi europei, tra cui l'Italia. Tale Direttiva, in un più ampio quadro relativo al controllo, risanamento e gestione dei corpi idrici europei, definisce le linee guida per la valutazione della qualità ecologica degli ambienti acquatici, tra cui i fiumi, ai quali il metodo descritto nella presente nota fa riferimento. Un punto cruciale evidenziato dalla Direttiva riguarda la centralità degli organismi biologici (e.g., fauna macrobentonica, pesci, flora acquatica) nella definizione della qualità ecologica delle acque. La Direttiva richiede inoltre la valutazione della qualità idromorfologica dei corpi idrici, la cui definizione dovrà supportare l'interpretazione dei dati biologici e la selezione dei cosiddetti "siti di riferimento", da individuare per ognuno dei tipi di fiumi riconosciuti in ogni stato membro. Solo alcuni paesi europei possiedono al momento attuale metodi e standard per la valutazione delle condizioni idromorfologiche dei corsi d'acqua in grado di soddisfare le richieste della Direttiva. Tra questi, possono essere citati il metodo austriaco (Muhar *et al.*, 1996, 1998; Werth, 1987), il tedesco *LAWA-vor-Ort* (2000) e il metodo britannico *River Habitat Survey* (Raven *et al.*, 1997).

In Italia è ampiamente applicato l'Indice di Funzionalità Fluviale (Siligardi *et al.*, 2000), che consente di ricavare utili indicazioni sullo stato di qualità globale dei fiumi e di ottenere qualche ausilio per la gestione delle aree fluviali. Peraltro, in accordo con le finalità per le quali il metodo è stato sviluppato, - cioè per valutare il livello di funzionalità generale e non le caratteristiche idromorfologiche dei fiumi - non soddisfa le richieste della Direttiva Quadro sulle Acque per quanto concerne quest'ultimo aspetto.

Attualmente, anche in relazione ad alcuni progetti di ricerca co-finanziati dalla comunità europea a supporto dell'implementazione della Direttiva (e.g. STAR) e della valutazione prospettica dell'evoluzione temporale dei fiumi a seguito di variazioni del clima (e.g. Eurolimpacs), l'approccio del *River Habitat Survey* è risultato essere ampiamente utilizzato in varie aree europee (i. e. in oltre 15 stati europei tra cui vari paesi in area mediterranea). Tale approccio ben si presta ad essere applicato anche alla realtà italiana (Buffagni *et al.*, 2004a).

Al fine di adattarlo ai fiumi Sud europei – e in particolare a quelli Mediterranei –, in genere caratterizzati da una maggiore diversificazione e dinamicità rispetto ai corsi d'acqua presenti nel Regno Unito, il protocollo di rilevamento è stato in prima istanza ampliato rispetto all'originale (Buffagni & Kemp, 2002), soprattutto al fine di meglio caratterizzare gli habitat dei fiumi mediterranei. A tale approfondimento è seguita un'ulteriore implementazione che ha portato ad una nuova versione del metodo denominato CARAVAGGIO (Core Assessment of River hAbitat VALue and hydro-morphoGical cOndition), che ha visto una generale ristrutturazione del protocollo di rilevamento di campo e una serie di integrazioni soprattutto riguardanti la descrizione delle caratteristiche erosionali e di deposito e che è oggetto della presente nota (CARAVAGGIO ver. 1.0).

IL RIVER HABITAT SURVEY E IL CARAVAGGIO

Il *River Habitat Survey* (RHS) è un metodo sviluppato dall'*Environment Agency* di Inghilterra e Galles (Raven et al., 1998). Si tratta di un metodo per la caratterizzazione degli habitat fluviali, sviluppato per fornire uno strumento utile ai fini della gestione fluviale e della conservazione degli habitat. Esso è funzionale alla raccolta di dati di habitat e idromorfologici qualitativi e quantitativi a differenti scale spaziali. In particolare, l'applicazione del metodo consente, ad esempio, di ottenere informazioni per:

- il ripristino e la salvaguardia degli ambienti fluviali
- la quantificazione degli habitat a disposizione della fauna ittica o bentonica
- la difesa da eventi di piena.

L'applicazione del metodo non necessita di specifiche conoscenze geomorfologiche o botaniche e richiede un tempo limitato (tempo medio, nei fiumi italiani, di 1,5 ore). Tale applicazione prevede che vengano riconosciute dall'operatore specifiche caratteristiche degli habitat fluviali e ripari. Il protocollo di rilevamento consta di 4 pagine, compresa una sezione contenente le informazioni di supporto derivate dalla cartografia. La lunghezza dell'unità di campionamento è pari a 500 metri lungo l'asse longitudinale del fiume. Le caratteristiche delle rive e dell'alveo sono rilevate in corrispondenza di 10 transetti (*spot-checks*), equamente distanziati tra loro di 50 metri. Ad ogni transetto vengono registrate, ad esempio, caratteristiche quali il tipo di flusso, il tipo di substrato, le modificazioni dell'alveo e delle rive, l'uso del territorio, il tipo di vegetazione in alveo, etc.

Alcune caratteristiche osservate lungo il tratto fluviale oggetto del rilievo vengono registrate nella sezione di rilevazione complessiva (*sweep-up*), nella quale vengono sintetizzate alcune delle caratteristiche in esame, tra le quali l'uso del territorio entro 50 m dalla riva, il profilo delle rive, la copertura arborea, la presenza di raschi (*riffle*), pozze (*pool*), meandri, zone di deposito, etc.

Pur avendo conservato la filosofia generale del metodo inglese garantendo la comparabilità con il RHS (*Environment Agency*, 1997; 2003), il CARAVAGGIO rappresenta una decisa innovazione rispetto al metodo RHS. Nella sua implementazione si è partiti dalla versione sud europea (Buffagni & Kemp, 2002) che, rispetto al metodo originale, consente di dare particolare rilevanza alla presenza e alle caratteristiche di canali secondari attivi e all'ampiezza relativa degli alvei bagnati (o dell'unico alveo bagnato) rispetto alla larghezza totale dell'alveo. Inoltre, per meglio caratterizzare gli habitat fluviali, dà la possibilità di rilevare due tipi di flusso e/o di substrato lungo ogni spot-check, anziché uno solo. Nel CARAVAGGIO, tali caratteristiche sono state mantenute, ma la struttura del protocollo di rilevamento è stata riorganizzata in modo da offrire all'operatore un quadro di lettura dell'ambiente più razionale, al fine di consentire una migliore comprensione dei fenomeni in atto nel fiume stesso e di limitare gli errori di rilevamento.

Le caratteristiche delle rive sono registrate separatamente rispetto a quelle del canale e le caratteristiche di deposito ed erosione sono registrate in una nuova sezione dedicata. Parallelamente la lista delle caratteristiche di deposito/erosione è stata ampliata in modo significativo per meglio caratterizzare la struttura e la dinamica dell'alveo e delle rive. Sono state inoltre aggiunte una serie di specifiche per quanto riguarda l'estensione della vegetazione riparia, le dimensioni di alveo e rive, la pendenza delle rive e la posizione dell'acqua nel canale. Nel seguito è riportata la scheda per l'applicazione del metodo (v. schede CARAVAGGIO pp 1-4).

Un ulteriore elemento di diversità rispetto al metodo RHS è rappresentato da una differente formulazione delle definizioni dell'entità di impatto di alcune delle strutture artificiali rinvenibili lungo un fiume (e.g. ponti, dighe, deflettori etc.). Tali informazioni possono essere rinvenute nella chiave applicativa (*Spot-check Key*) (v. chiave applicativa, pp. 1-4), complemento fondamentale alla scheda di applicazione del metodo. Tale spiegazione contiene inoltre le specifiche delle sigle da utilizzare nella scheda di campo con relativa descrizione, l'elenco dei possibili usi del territorio, l'elenco delle strutture artificiali rinvenibili in alveo e una serie di criteri fondamentali per una corretta applicazione del metodo (e.g. definizione di banktop).

In Tab. 1 sono elencate le principali modifiche e innovazioni sia rispetto al RHS britannico (EA, 1997) sia rispetto alla sua versione sud europea (Buffagni & Kemp, 2002). È inoltre importante notare come maggiore enfasi sia stata data alla sezione relativa all'uso del territorio adiacente il fiume, dove le diverse categorie sono state attribuite a tre gruppi: naturale, agricolo e urbano. All'interno di questi raggruppamenti la scelta è stata diversificata maggiormente rispetto al protocollo RHS aggiungendo ad esempio vigneti, uliveti, pioppeti tra gli agricoli, diversi tipi di strade tra gli urbani e comunque, più in generale, includendo usi tipici dell'area mediterranea (e.g. cave, macchia, sugherete) e sud europea in generale (Tabb. 2-4).

Tali categorie sono state sviluppate tenendo in considerazione gli usi del territorio previsti dal sistema CORINE land cover.

Le chiavi applicative qui presentate saranno ulteriormente implementate e verranno affiancate al Manuale vero e proprio per l'applicazione del metodo CARAVAGGIO, che sarà presentato nell'arco dell'anno 2006. La presente nota, oltre a illustrare il metodo nelle sue linee generali, si propone come supporto per gli operatori che hanno già frequentato il corso di formazione, ritenuto indispensabile per una corretta applicazione del CARAVAGGIO. L'informazione qui riportata non si ritiene cioè sufficiente per l'applicazione del metodo da parte di persone che non abbiano conseguito un'adeguata formazione.

POTENZIALE APPLICATIVO DEL METODO CARAVAGGIO

In generale, l'informazione ottenuta mediante l'applicazione del CARAVAGGIO potrà aiutare nell'interpretazione dei dati biologici consentendo e.g. di effettuare confronti tra i dati relativi all'analisi delle comunità di macroinvertebrati, macrofite e pesci e la qualità e diversità degli habitat.

Inoltre, il metodo permette da un lato di effettuare delle correlazioni dirette tra la presenza di determinate caratteristiche idromorfologiche e le comunità biologiche e, dall'altro, di calcolare indici sintetici di qualità. Ad esempio, l'indice *Habitat Modification Score* (HMS/HMI: Raven et al., 1998) consente una quantificazione del grado di alterazione morfologica, in linea con alcune delle richieste della Direttiva Quadro. L'*Habitat Quality Assessment score* (HQA) è in grado di stimare la diversificazione e qualità degli habitat fluviali, a loro volta legati alla qualità globale del sito (e.g. Balestrini et al., 2004). L'HMS è calcolato come somma di punteggi attribuiti alle diverse caratteristiche indicative di alterazione morfologica: più alto è questo valore più alterato risulta essere il sito.

L'indice HQA valuta la ricchezza in habitat sulla base dell'estensione e diversificazione delle caratteristiche naturali registrate (e.g. numero di tipi diversi di flusso, di substrato e naturalità dell'uso del territorio). Anch'esso è numericamente espresso come somma dei punteggi attribuiti alle singole caratteristiche. Nel contesto europeo, gli aspetti più prettamente 'idrologici' sono senza dubbio trascurati. Per compensare tale lacuna, è stato messo a punto un descrittore per la caratterizzazione idrologica a scala locale dei siti fluviali, con particolare attenzione alle caratteristiche potenzialmente più rilevanti in termini di habitat dei macroinvertebrati bentonici: il *Lentic-lotic River Descriptor* (LRD: Buffagni et al., 2004a; in prep.). Il descrittore LRD consente di caratterizzare un sito fluviale in termini di carattere lentic-lotico, aspetto fondamentale nel valutare la comparabilità fra diverse aree fluviali e per verificare l'applicabilità dei correnti metodi biologici di *assessment* (Buffagni et al., 2004b; in prep.). Ulteriori descrittori volti alla valutazione della stabilità degli alvei fluviali e della capacità di ritenzione e rimozione dei nutrienti sono in fase di elaborazione presso il CNR-IRSA.

RINGRAZIAMENTI

Un sentito ringraziamento a Ornella Turitto (CNR-IRPI, Torino), Domenico Tropeano (CNR-IRPI, Torino) e Massimo Rinaldi (Università di Firenze) per l'importante supporto fornito nella selezione delle caratteristiche idromorfologiche, nella verifica terminologica e nella messa a punto di alcuni concetti chiave alla base del metodo. Un grazie anche ai molti colleghi di varie ARPA italiane che hanno contribuito in modo determinante allo sviluppo di alcune sezioni del metodo, tra cui in particolare ricordiamo Sara Vazzola (ARPA Piemonte, Asti), Antonietta Fiorenza (ARPA Piemonte, Asti) e Alberta Stenico (ARPA Bolzano). Ringraziamo Marco Barcella (Nembro, BG) per il supporto fornito in merito agli aspetti vegetazionali. Inoltre, è risultato fondamentale il contributo di alcuni colleghi stranieri che ha consentito di ampliare l'applicabilità del metodo ad una più grande varietà di tipi fluviali; tra essi, ricordiamo Manuela Morais (Università di Evora, Pt), Helena Alves (INAG, Pt), Kostas Gritzalis (NCMR Atene, Gr).

CARAVAGGIO 2005 - CNR-IRSA, Core Assessment of River hAbitat VAlue and hydro-morpholoGical cOndition													pagina 1						
Fiume			Sito					Data											
Transecto 1 a valle			10 Transecti (Spot-checks)					primario		secondario									
Transecto (Spot-Check)			GPS	10	9	8	7	6	5	4	3	GPS	2	1	Segnare quando pag. 1,2 completate				
													Campionamento invertebrati						
Sponda Sinistra	A₁ Uso del suolo alla sommità della sponda e struttura della vegetazione di riva (UK_F)													su un transecto di 10 m					
	Criteri per sommità sponda sinistra (rottura di pendenza B, uso Stabile, Veg. non igrofila, linea di detriti, copertura Rocce discontinua)																		
	Altezza della sponda (Banktop) (m)																		
	Uso del suolo: scegliere tra nat, BL, CW, MN, MM, SH, TH, GR, MH, RD, OW, WL; agr. BP, CP, EU, PO, OR, OL, VI, TL, RP, WM, RF, FM; urb. UR, IN, SU, WT, MR, RO, WR, RA, OU, PG, AW; nv) - si veda pag. 2 della chiave applicativa o pag. 3 del modulo																		
	Uso del suolo in 5m da sommità sponda sinistra																		
	Sommità sinistra (E, U, S, C) (cerchiare se non omogeneo)																		
	Larghezza della fascia vegetata (m > m)																		
	Sponda sinistra (E, U, S, C) (cerchiare se non omogeneo)																		
	Estensione della Sponda (m)																		
	B₁ Attributi fisici - Sponda Sinistra (UK_E)															su un transecto di 1 m			
Caratteri zone marginali e sponde: Pendenza (Vert., Steep, Gentle) (NV, NO, Confluenza, Nat. Berm, Art. Berm)																			
Ampiezza Berm e/o piana esondabile (m)																			
Modifiche della sponda (NK, NO, RS, RI(N), RT(N), RE(N), PC(B), EM, TR)																			
Materiale (M, BE, BO, CO, GS, EA, PE, CL - CC, SP, WP, GA, BR, RR, TD, FA, LR, BI, CW)													su un transecto di 10 m						
Sponda Destra	A_R Uso del suolo e struttura della vegetazione di riva (UK_F)														su un transecto di 10 m				
	Criteri per sommità sponda sinistra (rottura di pendenza B, uso Stabile, Veg. non igrofila, linea di detriti, copertura Rocce discontinua)																		
	Altezza della sponda (Banktop) (m)																		
	Uso del suolo: scegliere tra nat, BL, CW, MN, MM, SH, TH, GR, MH, RD, OW, WL; agr. BP, CP, EU, PO, OR, OL, VI, TL, RP, WM, RF, FM; urb. UR, IN, SU, WT, MR, RO, WR, RA, OU, PG, AW; nv) - si veda pag. 2 della chiave applicativa o pag. 3 del modulo																		
	Uso del suolo in 5m da sommità sponda destra																		
	Sommità destra (E, U, S, C) (cerchiare se non omogeneo)																		
	Larghezza della fascia vegetata (m > m)																		
	Sponda destra (E, U, S, C) (cerchiare se non omogeneo)																		
	Estensione della Sponda (m)																		
	B_R Attributi fisici - Sponda Destra (UK_E)													su un transecto di 1 m					
Caratteri zone marginali e sponde: Pendenza (Vert., Steep, Gentle) (NV, NO, Confluenza, Nat. Berm, Art. Berm)																			
Ampiezza Berm e/o piana esondabile (m)																			
Modifiche della sponda (NK, NO, RS, RI(N), RT(N), RE(N), PC(B), EM, TR)																			
Materiale (M, BE, BO, CO, GS, EA, PE, CL - CC, SP, WP, GA, BR, RR, TD, FA, LR, BI, CW)													su un transecto di 10 m						
Intero Sito	C Numero di caratteristiche selezionate dell'alveo (UK_C/K)														su un transecto di 10 m				
	C ₁ - Contare sempre			canale I	E > 33% canale I	canale II	(Usare /A se determinato da manufatti artificiali)										canale I	E > 33% canale I	canale II
	Rifile(s) (Raschi)						DR - Alveo asciutto (dry)												
	Pool(s) (Pozze)						CF - Confluenza												
	Isola matura						CB - Barra Concava												
	Barra di meandro non vegetata						AB - Barre Alternate												
	Barra di meandro vegetata						TB - Barra Trasversale												
	Barra laterale non vegetata						BS - Scarpa del fondo												
	Barra laterale vegetata						NI - Scalino del fondo (Nickpoint/Headcut)												
	Note						ED - Depositi alluvionali erosi												
						ER - Radici scoperte in centro alveo													
						OD - Canale inciso													
						LE - Erosione locale della sponda													
D Altre caratteristiche di alveo e sponde (contare se pianificato) (UK_K)													su un transecto di 10 m						
			canale I	E > 33% canale I	canale II	(Usare /A se di origine artificiale)						canale I			E > 33% canale I	canale II			
Free fall						Roccia esposta in alveo													
Chute flow						Roccia/massi con vegetazione													
Broken standing waves						Deposito di ghiaia senza vegetazione													
Unbroken standing waves						Deposito di sabbia senza vegetazione													
Rippled flow						Deposito di limo senza vegetazione													
Upwelling						Scarpata verticale in erosione (Eroding cliff)													
Smooth flow						Scarpata verticale stabile (Stable cliff)													
Flusso non percettibile						Barra longitudinale non vegetata													
Acque morte marginali						Barra longitudinale vegetata													
Massi esposti in alveo																			

CARAVAGGIO 2005 - CNR-IRSA		10 Transetti (Spot-checks)										pagina 2									
ATTRIBUTI FISICI DELLE SPONDE E DEL CANALE (UK_E)												Transetto 1 a valle									
Sinuosità acqua - curva sx (L), rettilineo (S), curva dx (R)												su un transetto di 10m									
Transetto (Spot-check)												10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Numero di rami bagnati																					
E Caratteristiche di Erosione/Deposito												Cerchiare EC, SC o EB se costituiti da substrato sabbioso									
Sponda Sinistra (vicino a)												su un transetto di 1 m									
Erosione/Habitat (NV, NO, EC, SC, EB - sponda erosa, ET - sommità sponda erosa, EE - piede sponda erosa, TO - piede, LE - Erosione Locale)																					
Deposito (NV, NO, PB(b), VP(b), SB(b), VS(b), AB - Barre Alternate, CB - Barre Concave, BB - grossi Bloochi, SD - Depositi di Sabbia, depositi SPars) <u>BB, AR</u>																					
Sponda Destra (vicino a)												su un transetto di 1 m									
Erosione/Habitat (NV, NO, EC, SC, EB - sponda erosa, ET - sommità sponda erosa, EE - piede sponda erosa, TO - piede, LE - Erosione Locale)																					
Deposito (NV, NO, PB(b), VP(b), SB(b), VS(b), AB - Barre Alternate, CB - Barre Concave, BB - grossi Bloochi, SD - Depositi di Sabbia, depositi SPars) <u>BB, AR</u>																					
Canale Primario (maggior portata)												su un transetto di 1 m									
Deposito, in mezzo al canale (NV, NO, RO, EB, VR, BigBlock, MB, VB, MI, MU - Barre Multiple, SP) <u>BB, AR</u>																					
Posizione canale bagnato: sinistra (L) - centro (C) - destra (R)																					
Larghezza pelo libero (m)												su un transetto di 1 m									
Profondità massima dell'acqua (m)																					
Canale Secondario (il più diverso rispetto al canale I)																					
Deposito, in mezzo al canale (NV, NO, RO, EB, VR, BigBlock, MB, VB, MI, MU - Barre Multiple, SP) <u>BB, AR</u>												su un transetto di 1 m									
Posizione canale bagnato: sinistra (L) - centro (C) - destra (R)																					
Larghezza pelo libero (m)																					
Profondità massima dell'acqua (m)												su un transetto di 1 m									
Larghezza totale pelo libero (m)																					
Larghezza totale dell'alveo (barre incluse; m)																					
F Habitat e Modificazioni del canale (UK_E)												10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Canale Primario (maggior portata) AR (segnalare)												su un transetto di 1 m									
Substrato (NV, BE, BO, CO, GP, SA, SI, CL, PE, RR, CC, AR)																					
Tipo di flusso (FF, CH, BW, UW, CF, RP, UP, SM, NP, DR)																					
Modificazioni dell'alveo (NK, NO, CV, RS, RI, DA, FO, TR)												su un transetto di 1 m									
Codice & Posizione caratteristiche Artificiali/Naturali (canale I) - Sezioni C/G; n° Foto; vedere Chiave applicativa, pag. 4 (cerchiare car. Sezione G se erosa); indicare la profondità se OD																					
Canale Secondario AR (segnalare)												su un transetto di 1 m									
Backwater(b)/Canale Artificiale(a)																					
Substrato (NV, BE, BO, CO, GP, SA, SI, CL, PE, RR, CC, AR)																					
Tipo di flusso (FF, CH, BW, UW, CF, RP, UP, SM, NP, DR)												su un transetto di 1 m									
Modificazioni dell'alveo (NK, NO, CV, RS, RI, DA, FO, TR)																					
Codice & Posizione caratteristiche Artificiali/Naturali (canale I/II) - Sezioni C/G; n° Foto; vedere Chiave applicativa, pag. 4 (cerchiare car. Sezione G se erosa); indicare la profondità se OD SOLO SE NON GIÀ REGISTRATI NEL CANALE PRINCIPALE																					
G Caratteristiche Artificiali (UK_D)												Canale I			Canale II						
(Intero Sito : Sweep-up & Transetti)												Major(m)	Interm.(i)	Minor(s)	Major(m)	Interm.(i)	Minor(s)	Major(m)	Interm.(i)	Minor(s)	
B - Ponti												D - Pennelli									
W - Traverse/briglie/dighe												I - Prelievi (anche saltuari)									
F - Guadi												O - Scarichi									
assenti <input type="checkbox"/>												C - Tombino/sottopasso			Altro.....						
H Tipi di vegetazione in alveo/Detrito Organico (UK_G)												da valutare su un transetto largo 10 m; usare E (>33% area) tick se presente									
assente (√) o non visibile (NV)												su un transetto di 10 m									
epatiche/muschi/licheni																					
erbe a foglia larga emergenti																					
canne/carici/giunchi, etc.																					
a foglie galleggianti (radicate)																					
a foglie galleggianti libere																					
anfibie																					
sommese a foglia larga																					
sommese a foglia allungata																					
sommese a foglia filiforme																					
alghie filamentose																					
radici sommerso di piante riparie (TP)																					
CPOM/FPOM (cerchiare se FPOM)																					
LOD/Xylal (e.g. alberi caduti)																					

Usare la colonna in fondo a destra per valutare i tipi non osservati nei transetti (usare E o NV)
 Canale principale Canale secondario

CARAVAGGIO 2005 - CNR-IRSA		500m SWEEP-UP				pagina 3					
I USO DEL SUOLO IN 50m DALLA SOMMITA' E SULLA SPONDA (UK_H) Usare tick (presente), E (> 33% lunghezza della riva) o W (intero sito)											
Naturale	Sinistra		Destra		Naturale	Sinistra		Destra			
	Sommita'	Sponda	Sponda	Sommita'		Sommita'	Sponda	Sponda	Sommita'		
Boschi di latifoglie (anche secondari)					Prati naturali						
Boschi di conifere (anche secondari)					Brughiere/incolti						
Sugherete/Deheza/Montado (semi-naturali)					Rocce, pietrisco o dune di sabbia						
Macchia mediterranea					Specchi d'acqua naturali						
Arbusti e cespugli					Zone umide (e.g. torbriere, canneti, stagni)						
Erba alta/vegetazione sparsa					Altro.....						
Agricolo	Sinistra		Destra		Urbano	Sinistra		Destra			
Piantazione di latifoglie o mista/ceduo intensivo					Area urbana						
Piantazione di Conifere					Zona industriale						
Piantazione di <i>Eucalyptus</i>					Case sparse (sviluppo Suburbano)						
Piantazione di <i>Populus</i>					Impianto di depurazione						
note <input type="text"/>					Strada principale						
note <input type="text"/>					Strada						
Frutteti					Strada bianca/mulattiera						
Uliveti					Ferrovia						
Vigne					Cava						
Campi coltivati					Parchi o giardini						
Prati/pascoli					Specchi d'acqua artificiali						
Marcite					Altro.....						
Risaie											
Fattorie/allevamenti											
Campi/aree irrigati intensivamente											
J Profili della riva (UK_I) Usare tick (presente), E (> 33% lunghezza della riva) o W (intero sito)											
Naturale/Non modificato		Sx		Dx		Artificiale/Modificato		Sx		Dx	
Verticale/Sottoscavato						Risezonato (riprofilato)					
Verticale con detriti al piede						Rinforzato - tutto					
Ripido (>35°)						Rinforzato - solo sommita'					
Poco inclinato						Rinforzato - solo piede					
Composito						Artificiale a due stadi					
Berm naturale						Sponda smossa					
Note						Arginatura addossata					
						Argini arretrati					
K COPERTURA ARBOREA E CARATTERISTICHE ASSOCIATE (UK_J) *registrare anche se <1%											
Alberi (scegliere un'opzione per sponda)		Sx		Dx		Usare P (presente), E (> 33% lunghezza sponda) o W (intero tratto)					
Nessuno		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Ombreggiatura dell'alveo					
Isolati/ a piccoli gruppi		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	*Rami sporgenti					
Singoli, a distanze regolari		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	*Radici esposte sulla riva					
A gruppi irregolari		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	*Radici sommerse (TP)					
Semi-continui		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Detriti legnosi grossolani					
Continui		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Alberi caduti/inclinati sulla sponda inferiore					
L VEGETAZIONE ARBOREA su sommita' e sponda (UK_Q) *registrare anche se <1%											
		Sommita'		Sponda		Alveo		Usare P (presente), E (> 33% lunghezza sponda) o W (intero tratto)			
*Ontano (<i>Alnus</i>) (cerchiare se malati: <i>Phytophthora</i>)											
*Olmo (<i>Ulmus</i>) (cerchiare se malati: <i>Ophiostoma</i>)											
Salice (<i>Salix</i>)											
Pioppo (<i>Populus</i>)											
Nessuno <input type="checkbox"/>											
		Sommita'		Sponda		Alveo		Frassino (<i>Fraxinus</i>)			
								Tamerice (<i>Tamarix</i>)			
								Oleandro (<i>Nerium oleander</i>)			
								Platano (<i>Platanus</i>)			
								Altro.....			
M PIANTE INFESTANTI DI RILIEVO (UK_O) Usare tick o E (> 33%) *registrare anche se <1%											
Arbusti /Cespugli		Sommita'		Sponda		Alveo		Sommita'			
<i>Amorpha fruticosa</i>											
<i>Arundo</i> spp.											
<i>Buddleja davidii</i>											
<i>Impatiens</i> spp.											
<i>Reynoutria japonica</i>											
<i>Rubus</i> spp.											
Non applicato <input type="checkbox"/>		Nessuna <input type="checkbox"/>						Alberi			
								<i>Allanthurus altissima</i>			
								<i>Robinia pseudoacacia</i>			
								Vegetazione acquatica			
								<i>Azolla caroliniana</i>			
								<i>Elodea</i> spp.			
								<i>Lagarosiphon major</i>			
								Altro.....			
								Altro.....			
N ALVEO OSTRUITO DA VEGETAZIONE (UK_N)											
Il 33% o più dell'alveo è occupato da vegetazione acquatica? No <input type="checkbox"/> Si <input type="checkbox"/>											

CARAVAGGIO 2005 - CNR-IRSA, Core Assessment of River hAbitat VAue and hydro-morpholoGical cONdition		
CHIAVE APPLICATIVA		pagina 1
SPONDE		
USO DEL SUOLO ALLA SOMMITA' DELLA SPONDA E STRUTTURA DELLA VEGETAZIONE DI RIVA (Sezione A)		
Criteria per la sommità della sponda	Descrizione	
B = Cambio di pendenza S = Uso stabile V = Vegetazione non igrofila T = Trashline R = Copertura rocce discontinua	primo e maggior cambio di pendenza (dove potrebbero esserci coltivazioni o sviluppo) dove è possibile riconoscere un uso stabile del territorio (e.g. case) punto di rottura tra vegetazione igrofila e non igrofila (e.g. <i>Alnus</i> vs <i>Quercus</i>) livello dei detriti depositati dalla piena su alberi e sponda copertura delle rocce di sponda discontinua (e.g. vegetazione asportata)	
esempi di:	vegetazione igrofila <i>Alnus, Fraxinus, Myricaria</i> <i>Nerium oleander, Populus, Salix, Tamarix</i>	vegetazione non igrofila <i>Acer, Carpinus, Castanea, Fagus</i> <i>Picea, Quercus, Tilia, Ulmus</i>
Uso del suolo su piana esondabile, sponda e berm (Sezioni A e I)		
Naturale	Agricolo	Urbano
BL = Boschi di latifoglie (anche semi-naturali) CW = Boschi di conifere (anche semi-naturali) MN = Sugherete (semi-naturale) MM = Macchia mediterranea SH = Arbusti e cespugli TH = Erba alta/vegetazione sparsa GR = Prati naturali MH = Brughiere/incolti RD = Rocce, pietrisco o dune di sabbia OW = Specchi d'acqua naturali WL = Zone umide (e.g. torbiere, canneti, stagni)	BP = Piantagione di latifoglie o mista/ceduo intensivo CP = Piantagione di Conifere EU = Piantagione di <i>Eucalyptus</i> PO = Piantagione di <i>Populus</i> OR = Frutteti OL = Uliveti VI = Vigne TL = Campi coltivati RP = Prati/pascoli/alpeggi WM = Marcite RF = Risaie FM = Fattorie/Allevamenti	IN = Zona industriale UR = Area urbana SU = Case sparse (sviluppo Suburbano) WT = Impianto di depurazione MS = Strada principale RO = Strada WR = Strada bianca/mulattiera RA = Ferrovia QU = Cava PG = Parchi o giardini AW = Specchi d'acqua artificiali
Struttura della vegetazione di Sponda e Sommità della sponda - Da rilevare su un transetto di 10m (Sezione A)		
nuda (bare) uniforme 	B terra nuda/roccia etc. U un solo tipo dominante (no arbusti o alberi)	tipi di vegetazione briofite vegetazione erbacea bassa erbe alte/ prati cespugli o arbusti alberi (anche giovani)
semplice 	S due o tre tipi di vegetazione	
complessa 	C quattro o più tipi	
Attributi fisici (Sezione B)		
Materiale di sponda	Caratteristiche Zone Marginali e di Sponda	Pendenza della Sponda
NV = Non Visibile BE = Roccia (BEdrock) BO = Massi (BOulder) CO = Pietre/Ciotoli (Cobble) GS = Ghiaia/sabbia (Gravel/Sand) EA = Terra (EArth/crumbly) PE = Torba (PEat) CL = Argilla compatta (sticky CLay) CC = Calcestruzzo/cemento (concrete) SP = Pali e palancolate metalliche WP = Pali e palancolate in legno GA = Gabbionata (Gabion) BR = Mattoni/sassi (Brick/Laid stone) RR = Rip-Rap/Pietrame TD = Cumuli di detriti FA = Tessuto/non tessuto, geotessuto (FABric) LR = Interventi vivi (Local Restoration) BI = Materiali di ing. naturalistica (Bio-engineering) CW = Muri cellulari (Crib Walls)	NV = Non Visibile (e.g. riva lontana) NO = Assenti CF = ConFluenza NB = Berm Naturale AB = Berm Artificiale (canale a due stadi) Modifiche della Sponda NK = Non note/non rilevabili NO = Nessuna modifica RS = Sponda RiSezionata (riprofilata) RI(N) = Sponda Rinforzata RT(N) = Sponda Rinforzata solo alla sommità RE(N) = Sponda Rinforzata solo al piedE PC(B) = Smossa (B se priva di vegetazione) EM = Arginata TR = Presenza di rifiuti + (N) se il rinforzo è di tipo 'Naturalistico'	V = Verticale/Semi-verticale (>70°) S = Ripido (35°-70°)(Steep) G = Poco inclinato (<35°)(Gentle)

CARAVAGGIO 2005 - CNR-IRSA		CHIAVE APPLICATIVA	pagina 2
Caratteristiche selezionate dell'alveo (Sezione C₂)			
<p>DR = Alveo asciutto (dry). Assenza di canali con acqua lungo il transetto CF = Confluenza. Dove un tributario si immette nel corso d'acqua in esame, o viceversa CB = Barra Concava. Barra di deposito osservabile sul lato esterno di un'ansa fluviale (di norma) alla base di una sponda in erosione, spesso in opposizione ad una barra di meandro AB = Barre Alternate. Barre di deposito laterali distribuite in modo alternato tra una riva e l'altra TB = Barra Trasversale. Caratteristica deposizionale con disposizione diagonale nell'alveo, emersa o parzialmente sommersa, di norma estesa da una sponda all'altra</p> <p>BS = Scarpatina del fondo (<i>Bedscarp</i>). Zona di cambio netto di pendenza dell'alveo rispetto alle aree adiacenti a monte e a valle. Spesso osservabile a monte di un'area a canale inciso. Su depositi fluviali incoerenti NI = Scalino del fondo (<i>Nickpoint/Headcut</i>). Zona dell'alveo a pendenza molto elevata (e.g. sub-verticale) dovuta a erosione critica dei depositi sottostanti, che dà spesso origine a cascate. Su depositi fluviali consolidati ER = Radici scoperte in centro alveo. Radici sommerse scoperte da fenomeni erosivi osservabili nel letto fluviale, all'interno del canale. Le radici scoperte o esposte lungo le sponde sono registrate nelle sezioni H e K ED = Depositati alluvionali erosi. Quando fenomeni erosivi in alveo o alla base della sponda determinano il riaffiorare di depositi antichi e consolidati OD = Canale inciso. Quando l'alveo fluviale presenta chiari segni di incisione, anche se in una porzione piuttosto ristretta LE = Erosione locale della sponda. Erosione in un'area chiaramente circoscritta (< 3m di ampiezza) e.g. solo la base della riva, la base di un ponte</p>			
Tipi di flusso (Sezione F)		Descrizione	
<p>NV = Non Visibile FF = Cascata (Free Fall) CH = Chute flow BW = Broken standing Waves UW = Unbroken standing Waves CF = Flusso Caotico (Chaotic Flow) RP = Increspato (RiPpled flow) UP = Acqua in risalita (UPwelling) SM = Liscio (Smooth flow) NP = Flusso Non Percettibile DR = Alveo asciutto (Dry)</p>		<p>L'acqua è nettamente separata dal substrato sottostante/retrostante ~ cascate L'acqua scorre aderente al substrato seguendo una dolce curvatura ~ aree a gradoni Sono presenti onde stabili e increspate ~ aree con rapide Sono presenti onde stabili non increspate ~ aree con raschi (riffle) Tre o quattro o tutti i precedenti <i>flow type</i> sono contemporaneamente presenti: non esiste una chiara predominanza di uno solo di essi Assenza di onde definite, la superficie dell'acqua presenta evidenti increspature ~ aree di run L'acqua tende a incresparsi la superficie risalendo dal basso ~ aree di boil La superficie dell'acqua non presenta increspature (liscia) ~ aree di glide Acqua ferma, non è percettibile alcun movimento verso valle ~ aree di pool, tratti <i>ponded</i>, aree marginali e di morta Assenza d'acqua in alveo</p>	
<p>a</p> <p>Tipo di flusso primario = RP Tipo di flusso secondario = SM</p>		<p>b</p> <p>Tipo di flusso primario = RP Nessun tipo di flusso secondario</p>	
		<p>Tipo di flusso primario Il tipo di flusso che occupa la percentuale maggiore della sezione trasversale</p> <p>Tipo di flusso secondario Il secondo tipo di flusso più dominante della sezione trasversale. E' registrato anche quando occupa una porzione sensibilmente inferiore al tipo di flusso primario (piccole aree possono essere rilevanti per macroinvertebrati, pesci o altri organismi). Come regola generale, un tipo di flusso che occupa < 10% del transetto dovrebbe essere ignorato.</p>	
Dimensioni dell'Alveo (Sezioni A, B & E)			
<p>CNR-IRSA Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio (MI), Italia - e-mail: caravaggio@irsa.cnr.it, tel ++39 039 216941, fax ++39 039 2004692</p>			

CARAVAGGIO 2005 - CNR-IRSA		CHIAVE APPLICATIVA		pagina 3
Definizioni delle caratteristiche fluviali				
<p>Sponda del fiume Riva permanente che delimita l'alveo fluviale attivo</p> <p>Alveo attivo L'intera area compresa tra la base della riva destra e la base della riva sinistra. Include le aree bagnate e tratti di alveo asciutti (come le barre di deposito)</p> <p>Base della sponda Punto in cui si osserva il cambio di pendenza tra il letto e la sponda del fiume</p> <p>Numero di rami bagnati Il numero di canali distinti con acqua fluente osservabili lungo la sezione trasversale nel momento del survey</p> <p>Larghezza pelo libero canale primario, secondario e Larghezza dei tratti di alveo occupati dall'acqua, rispettivamente per il canale primario, secondario e per la totale somma di tutti i canali con acqua</p>				
ATTRIBUTI FISICI DELLA SPONDA E DEL CANALE (Sezioni E & F)				
CARATTERISTICHE DI EROSIONE/DEPOSITO (Sezione E)				
SPONDE				
Erosione/Habitat		Deposito		
NV = Non visibile NO = Nessun fenomeno erosionale EC = Scarpa verticale in erosione (cerchiare se con substrato sabbioso) SC = Scarpa verticale stabile (cerchiare se con substrato sabbioso) EB = Sponda in erosione ET = Sponda in erosione presso la sommità EE = Base della sponda in erosione TO = Detriti al piede della sponda LE = Erosione locale della sponda		NV = Non Visibile NO = Nessun fenomeno di deposito PB (b) = Barra di meandro non vegetata VP (b) = Barra di meandro vegetata SB (b) = Barra laterale non vegetata VS (b) = Barra laterale vegetata AB = Barre Alternate (b) indica backwater presso la sponda		
		CB = Barra Concava BB = Grossi Blocchi SD = Deposito di Sabbia SP = Depositi SParsi Possibili cause di deposito particolari: /BB = Dovuto alla presenza di grossi Blocchi in alveo o roccia emergente /AR = Dovuto alla presenza di caratteristiche ARTIFICIALI		
CANALE				
Deposito		Posizione del canale bagnato		
NV = Non visibile NO = Assente RO = Massi esposti EB = Roccia esposta VR = Roccia vegetata esposta BB = Grossi blocchi nel canale MB = Barra longitudinale non vegetata VB = Barra longitudinale vegetata MI = Isola Matura MU = Barre Multiple SP = Depositi SParsi Possibili cause di deposito particolari: /BB = Dovuto alla presenza di grossi Blocchi in alveo o roccia emergente /AR = Dovuto alla presenza di caratteristiche ARTIFICIALI				
HABITAT E MODIFICAZIONI DEL CANALE (Sezione F)				
Substrato del canale		Tipo di substrato primario Il tipo di substrato che occupa la percentuale maggiore della sezione trasversale		
NV = Non Visibile BE = Roccia (bedrock) BO = Massi (boulder) CO = Ciottoli (cobble) GP = Ghiaia/pietre (gravel/pebble) (cerchiare G o P in relazione alla predominanza di uno dei due) SA = Sabbia (sand) SI = Limo (silt) CL = Argilla (clay) PE = Torba (peat) RR = Rip Rap (grosse pietre) CC = Cemento (concrete) AR = Artificizzato (artificial)		Tipo di substrato secondario Il secondo substrato più dominante della sezione trasversale. Il tipo di substrato può essere registrato come secondario sia se forma un'area omogenea sia se risulta frammisto al substrato primario.		
		Tipo di substrato primario = BO Tipo di substrato secondario = GP		

CARAVAGGIO 2005 - CNR-IRSA, Core Assessment of River hAbitat VALUE and hydro-morpholoGical cOndition	
CHIAVE APPLICATIVA pagina 4	
HABITAT E MODIFICAZIONI DEL CANALE (Sezione F) - segue	
Modificazioni dell'alveo	
NK = Non note NO = Nessuna CV = Presenza di culvert, tombino, sottopasso	RS = Risezionato RI = Rinforzato (corazzato) DA = Dighe/traverse/briglie
FO = Guado artificiale (ford) TR = Presenza di rifiuti (detrito urbano)	
INDICATORI DI RISEZIONAMENTO E/O RADDRIZZAMENTO DI CANALE E SPONDE	
1. Profilo regolare della sponda 4. Assenza di alberi o alberi della stessa età sulle sponde	2. Alveo ad andamento rettilineo 5. Uso intensivo del territorio, forte urbanizzazione
3. Tipi di flusso uniformi e a bassa energia	
CARATTERISTICHE ARTIFICIALI* (Sezioni F & G) Livello di alterazione: major: m; intermediate: i; minor: s	
Strutture trasversali	
B - Ponti	
Major = con uno o più piloni in alveo e/o che determinano un restringimento dell'alveo molto evidente e/o una presenza massiva di strutture artificiali in alveo Intermediate = piloni presenti alla base della sponda e/o chiaro restringimento della larghezza dell'alveo Minor = assenza di piloni in alveo, senza spalle sulle sponde (e.g. gasdotti, viadotti, ponti pedonali)	
W - Dighe/traverse/briglie	
Major = struttura permanente che si estende per l'intera larghezza dell'alveo. Struttura completamente impermeabile e/o che causa un elevato impedimento al flusso Intermediate = struttura semi-permanente che si estende per l'intera larghezza dell'alveo, ma permeabile e che non causa un forte impedimento al flusso Minor = piccola struttura, permeabile e usualmente temporanea	
F - Guadi	
Major = guado con sponde e fondo dell'alveo artificiali Intermediate = guado con sponda artificializzata ma materiale dell'alveo naturale Minor = guado senza strutture artificiali in area spondale e in alveo	
C - Tunnel/Tombini/Sottopassi	
Major = determina un importante restringimento dell'alveo fluviale ($\geq 30\%$) e/o non c'è continuità di acqua e/o sedimento tra monte e valle e/o la lunghezza del tunnel è > 4 volte la larghezza del fiume Intermediate = determina un piccolo restringimento dell'alveo fluviale ($< 30\%$), c'è continuità di acqua e sedimento tra monte e valle e la lunghezza del tunnel è superiore alla larghezza del fiume Minor = non determina un restringimento dell'alveo fluviale, c'è continuità di acqua e sedimento tra monte e valle, la lunghezza del tunnel è inferiore alla larghezza del fiume	
Strutture laterali	Scarichi e Prelievi
D - Pennelli	O - Scarichi
Major = estensione $\geq 30\%$ della larghezza del canale e/o causa consistenti fenomeni di erosione/deposito. Intermediate = estensione del 10-30% della larghezza del canale e determina solo scarsa erosione e/o deposito Minor = estensione $\leq 10\%$ della larghezza del canale, non causa fenomeni erosivi e/o di deposito	Major = estensione lungo la riva $\geq 100\%$ della larghezza dell'alveo e/o ≥ 25 m e/o diametro del tubo di scarico ≥ 1 m Intermediate = estensione lungo la riva $\geq 50\%$ della larghezza dell'alveo e/o tra 10-25 m e/o diametro del tubo di scarico ≥ 0.5 m Minor = estensione lungo la riva $< 50\%$ della larghezza dell'alveo, < 10 m e diametro del tubo di scarico < 0.5 m
	I - Prelievi/Captazioni
	Major = estensione lungo la riva $\geq 100\%$ della larghezza dell'alveo e/o ≥ 25 m e/o diametro del tubo di presa ≥ 1 m Intermediate = estensione lungo la riva $\geq 50\%$ della larghezza dell'alveo e/o tra 10-25 m e/o diametro del tubo di presa ≥ 0.5 m Minor = estensione lungo la riva $< 50\%$ della larghezza dell'alveo, < 10 m e diametro del tubo di presa < 0.5 m
Mappe in Pagina 2 della scheda di rilevamento	
Indicare la posizione delle caratteristiche registrate nella Sezione G (Caratteristiche Artificiali) e C ₂ in riferimento alla posizione degli spot-check	
Monte	Valle
Sinistra	Destra
*se è registrato OD (canale inciso), indicarne la profondità massima **cerchiare la caratteristica della Sezione G se erosa/in erosione	
Stima della classe dimensionale del substrato presente nell'alveo	
Scala	NB: considerare l'asse secondario
SA	Sabbia grossolana Ghiaia Pietre Ciottoli (fino alla dim. di un foglio A4) (Cobble)
GP	CO
Info su CARAVAGGIO	
CNR-IRSA Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio (MI), Italia - e-mail: caravaggio@irsa.cnr.it, tel ++39 039 21694-1-204-208, fax ++39 039 2004692 Il metodo CARAVAGGIO è stato sviluppato con la collaborazione di CNR-ISE (Pallanza, VB, I), INAG (Lisbona, P) e Università di Evora (P)	

Tab. 1 - Principali sezioni del CARAVAGGIO che rappresentano un'innovazione rispetto alle versione inglese e di Buffagni & Kemp, 2002.

Sezioni del Protocollo CARAVAGGIO	Caratteristica	UK RHS form 2003	CARAVAGGIO 2005	Note/Razionale
Sezione O	Dettagli sul rilevamento di campo	Pag. 1	Pag. 4	Rilevamento delle coordinate geografiche (da GPS) è richiesto per il transetto 2 (corrispondente all'area di campionamento degli invertebrati) e per il 10 (il transetto localizzato più a monte). Il punto GPS è da registrare a pag 4 del form.
Sezione P	Forma della valle	1	4	Sono state aggiunte alcune nuove forme di valli (pag. 4 del form).
Sezione C	Numero di riffle/pool/point bar	1	1, Molto potenziata	E' stato incrementato il numero di caratteristiche che devono essere contate. In particolare, è stata posta attenzione alle caratteristiche utili per rilevare fenomeni erosivi in atto. E' inoltre richiesto di dare indicazione della loro posizione lungo il corso del fiume a pag. 2.
Sezione G	Strutture artificiali	1	2	In questa sezione viene rilevata la presenza di strutture artificiali in alveo quali ponti, briglie, guadi. Tali strutture vengono categorizzate in relazione al tipo di impatto in <i>minor</i> , <i>intermediate</i> e <i>major</i> . Nella chiave applicativa vengono forniti gli elementi necessari a tale categorizzazione, adattati alla realtà sud europea.
Sezione B, B _r	Attributi fisici/Sponde	2	1, Molto potenziata	Il rilevamento degli attributi fisici della rive richiede la registrazione del tipo di substrato delle stesse, eventuali modificazioni e caratteristiche associate. In aggiunta, deve essere qui registrata la pendenza e l'eventuale presenza di confluenze e terrazzi naturali o artificiali. Il rilevamento delle barre che nella versione inglese era associato alle sponde è stato ora spostato a pag.2 (sez.E) dove vengono rilevate tutte le caratteristiche di deposito ma anche quelle di erosione.
Sezione E	Caratteristiche erosione/deposito di	2	2, Molto potenziata	Questa sezione è dedicata al rilevamento delle caratteristiche di deposito ed erosione sia in relazione alle sponde che al canale (primario e secondario)
Sezione F	Attributi fisici/Canale	3	2	In questa sezione sono da registrare tipo di flusso e substrato del canale. Sono anche da segnalare eventuali alterazioni nella morfologia.
Sezione A, A _r	Banktop land-use and vegetation structure - Uso del territorio in prossimità del banktop e struttura della vegetazione	2	1, Molto potenziata	Questa sezione è stata incrementata sia considerando categorie aggiuntive relative all'uso del territorio che aggiungendo l'informazione relativa all'ampiezza della vegetazione. E' inoltre richiesto di definire il criterio utilizzato per definire la sommità della sponda (bank-top).
Sezione A, A _r	Dimensioni del canale	4	Rimosso	Il rilevamento delle dimensioni del canale relativo ad un'unica sezione rappresentativa del sito è stato rimosso. Sono richieste tali misure in ognuno dei transetti.
Sezione L	Vegetazione arborea	4	3	La sezione relativa alle piante tipicamente associate ai corsi d'acqua è stata implementata fornendo un elenco dei tipi di vegetazione naturale rinvenibile che iora nclude, oltre agli ontani, pioppi, salici, oleandri, tamerici e frassini.
Sezione M	Piante invasive/Infestanti	4	3, Potenziata	E' stato implementato l'elenco dei tipi di vegetazione invasiva includendo una selezione di piante arboree, arbustive e acquatiche tipicamente rinvenibili nei fiumi sud europei (e.g. robinia, ailanto). Nel caso di questa sezione, è possibile segnalare che l'informazione non viene fornita ove l'operatore non fosse in grado di identificare correttamente i taxa indicati.
	Caratteristiche generali / Overall characteristics	4	Rimosso	Dal momento che sono state aggiunte alcune caratteristiche (tra cui quelle relative all'uso del territorio, vedi anche banktop) la sezione "caratteristiche generali" è stata rimossa.
	Controllo di qualità per il rilevamento su campo. Field survey quality control	4	Rimosso	La sezione relativa al controllo di qualità è stata rimossa. Come controllo è stata inserita una cella in corrispondenza di ogni transetto da riempire una volta verificato di avere completato il rilevamento di tutte le caratteristiche relative a quel transetto (pag. 1 e pag 2).

Tab. 2 - Lista delle categorie naturali di uso del territorio del CARAVAGGIO e relativa breve descrizione in parte derivata dal manuale del UK RHS (EA, 2003).

Cod	origine	Descrizione	Descrizione in inglese	Descrizione dettagliata
BL	UK	Bosco deciduo	Broadleaf/mixed woodland (semi-natural)	Bosco a predominanza di latifoglie. La vegetazione di sottobosco è usualmente costituita da giovani alberi e erbe alte. Non include piantumazioni industriali.
CW	UK	Bosco a conifere	Coniferous woodland (semi-natural)	Bosco di conifere native (tipico di zone alpine).
MN	Pt	Sugherete/Dehezza/Montado	Dehezza/Montado/Sugherete	Ambiente semi-naturale di sugherete (<i>Quercus suber</i> , <i>Q. ruber</i> e <i>Q. redundifolia</i>). Ambiente particolarmente frequente e diffuso nel Mediterraneo Occidentale. Spesso deriva da pratiche agricole per cui viene favorita la coltivazione mono-specifica di piante per ricavarne sughero.
MM	I	Macchia mediterranea/garrigue	Mediterranean macchia/garrigue	Aree naturali con rada vegetazione arborea (e.g. oleasters e cespugli di <i>Pistacia lentiscus</i>) a dominanza di specie sempre verdi. Tale ambiente è legato alla presenza di particolari condizioni climatiche (e.g. vento) o edafiche così come alla scomparsa della foresta Meditteranea, e.g. per incendi, tagli intensivi o pascolo. Questa categoria include 'macchia', 'maquis', 'chaparral', 'matorral', 'mallee', 'fynbos' and 'guarrigue' (una macchia degradata con piccoli arbusti).
MH	UK	Brughiera	Moorland/heat	Tipiche zone di brughiera con presenza di erica (<i>Calluna</i> , <i>Erica</i>), anche se non come specie dominante. In alcune regioni le zone di brughiera possono presentare una dominanza di specie acidofile come <i>Molinia caerulea</i> . <i>Eriophorum</i> spp. (pennacchi a foglie strette) può essere comune nelle aree più umide in combinazione con arbusti di salici e betulle se il suolo è ben drenato.
SH	UK	Cespugli e arbusti	Scrub & shrubs	Boscaglia (e.g. rovi, ginestre, rododendri) e arbusti legnosi (e.g. pruni, biancospini)
TH	UK	Erba alta/ vegetazione sparsa	Tall herb/rank vegetation	Vegetazione a dominanza erbacea di altezza almeno superiore al metro.
GR	Pt/I	Prati naturali	Natural grassland	Prati naturali non concimati né riseminati, tipici delle aree sia di pianura che di montagna.
RD	UK	Rocce, pietrisco o dune di sabbia	Rock, scree or sand dunes	Categoria che include affioramenti rocciosi e dune sabbiose,
OW	UK	Specchi d'acqua naturali	Natural open water	Laghi naturali, pozze, stagni, paludi e anse fluviali non più connesse al canale principale.
WL	UK	Aree umide	Wetland (e.g. bog, marsh, fen)	Aree umide che ospitano vegetazione tipica di torbiere, stagni, paludi, etc.. Alimentate sia da acque di falda sia da piogge.

Tab. 3 - Lista delle categorie agricole di uso del territorio del CARAVAGGIO e relativa breve descrizione in parte derivata dal manuale del UK RHS (EA, 2003).

Cod	proposta	Descrizione	Descrizione in inglese	Descrizione dettagliata
BP	UK	Piantagioni di foresta decidua/Ceduo intensivo	Broadleaf/mixed plantation	Generiche piantagioni di foresta decidua, incluse le giovani piantagioni. Anche boschi regolarmente ceduati. Pioppi e Eucalipti non sono inclusi.
CP	UK	Bosco a conifere (non nativo)	Coniferous plantation	Boschi di conifere piantati per ragioni commerciali.
EU	Pt	Piantagioni di <i>Eucalyptus</i>	<i>Eucalyptus</i> plantation	Piantagioni intensive di <i>Eucalyptus globulus</i> , legate all'industria cellulosa e alla produzione di carta.
PO	I	Piantagioni di <i>Populus</i>	<i>Populus</i> plantation	Piantagioni intensive di pioppo (<i>Populus</i> spp.), legate all'industria cellulosa e alla produzione di carta.
OR	UK	Frutteti	Orchard	Piante da frutto (con esclusione di vigne e uliveti), coltivate per uso principalmente commerciale.
OL	I/Pt	Uliveti	Olive trees	Coltivazioni di ulivi (<i>Olea europaea</i> L. = <i>Olea sativa</i> Hoffm. et Link.) per la produzione di olio e olive. REM
VI	I	Vigne	Vineyard	Colture viticole (<i>Vitis vinifera</i> , <i>V. labrusca</i> , etc.) per la produzione di vino e derivati.
WW	I	Marcite	Winter water meadows	Aree a prato periodicamente inondate per la produzione di foraggio anche nella stagione fredda
RF	I	Risaie	Rice fields	Coltivazioni di riso.
TL	UK	Campi coltivati	Tilled land	Colture che crescono su campi regolarmente arati. Includono piccoli lotti di terreno coltivato.
RP	UK	Pascoli/Prati concimati a uso pascolo	Improved/semi-improved grassland	Pascoli tipicamente riseminati e concimati.
IL	UK	Irrigated land	Irrigated land	Colture la cui produzione dipende da irrigazione permanente. Questa voce è stata rimossa, per la difficoltà di rilevarla correttamente in campo.
FM	I	Fattorie/Allevamenti	Farming	Allevamenti di bovini, ovini, suini, etc.; aree a fattoria.

Tab. 4 - Lista delle categorie urbane di uso del territorio del CARAVAGGIO e relativa breve descrizione in parte derivata dal manuale del UK RHS (EA, 2003).

Cod	proposta	Descrizione	Descrizione in inglese	Descrizione dettagliata
UR	I	Area urbana	Urban	Aree urbane, intensamente edificate.
IN	I	Zona industriale	Industry housing	Aree dominate da presenza di insediamenti industriali.
SU	UK/I	Case sparse	Suburban/urban development	Aree scarsamente edificate, spesso situate alla periferia di centri urbani.
WT	I	Impianti di depurazione	Water treatment plan	Aree occupate principalmente da impianti di depurazione per le acque.
MR	I	Strada principale	Main road	Autostrade, viadotti, etc. che causano un'evidente modificazione morfologica nell'area adiacente al fiume. In genere strade di larghezza superiore a 5 m.
RO	I	Strada	Road	Strade asfaltate di larghezza inferiore a 5m.
WR	I	Strade bianche/sentieri carrozzabili	White road/Footway	Strade bianche, mulattiere
RA	I	Ferrovia	Railway	Presenza di binari ferroviari e strutture correlate
QU	I	Cava	Quarrying	Aree di estrazione di sabbia, ghiaia
PG	UK	Parchi e giardini	Parkland or gardens	Si includono in questa categoria parchi, giardini, campi sportivi.
AW	UK	Specchi d'acqua artificiali	Artificial open water	Laghi e canali artificiali, creati per vari usi, anche a scopo ricreativo.

BIBLIOGRAFIA

BALESTRINI R., CAZZOLA M., BUFFAGNI A. (2004): "Riparian ecotones and hydromorphological features of selected Italian rivers: a comparative application of environmental indices". In: D. Hering, P.F.M. Verdonschot, O. Moog and L. Sandin (eds), *Integrated Assessment of Running Waters in Europe*. Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. *Hydrobiologia* **516**: 365-379.

BUFFAGNI A., KEMP J. L. (2002): "Looking beyond the shores of the United Kingdom: addenda for the application of River Habitat Survey in South European rivers". *J. Limnol.* **61** (2): 199-214.

BUFFAGNI A., ERBA S., ARMANINI D., DE MARTINI D., SOMARÉ S. (2004a): "Aspetti idromorfologici e carattere Lenticolo-tico dei fiumi mediterranei: *River Habitat Survey* e descrittore LRD". In: 'Classificazione ecologica e carattere lenticolo-tico in fiumi mediterranei'. *Quad. Ist. Ricerca Acque*, Roma **122**: 41-63.

BUFFAGNI A., ERBA S., PAGNOTTA R. (2004b): "Carattere lenticolo-tico dei fiumi mediterranei e classificazione biologica di qualità". *Quad. Ist. Ric. Acque*, **122**, Roma (IRSA). Pp.: 157-178.

E.C., 2000/60: Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities L 327, 22.12.2000, pp. 1-72.

ENVIRONMENT AGENCY (1997): "River Habitat Survey - Field Guidance Manual" - Bristol.

ENVIRONMENT AGENCY (2003): "River Habitat Survey in Britain and Ireland. Field Survey Guidance Manual: 2003 Version". 136pp.

LAWA, 2000: Gewässerstrukturgutebewertung in der Bundesrepublik Deutschland, Verfahren für kleine und mittelgroße Fließgewässer, Berlin.

MUHAR S., KAINZ M., KAUFMANN M., SCHWARZ M. (1996): "Ausweisungflusstypspezifisch erhaltener Fließgewässerabschnitte in Österreich (In German)". *Österreichische Bundesgewässer, BMLF, Wasserwirtschaftskataster*. Wien, 176 pp.

MUHAR S., KAINZ M., SCHWARZ M. (1998): "Ausweisungflusstypspezifisch erhaltener Fließgewässerabschnitte in Österreich - Fließgewässer mit einem Einzugsgebiet >500 km² ohne Bundesflüsse (In German)". *BMLF, BMUJF, Wasserwirtschaftskataster*, Wien, 177 pp.

RAVEN P.J., FOX P. J.A., EVERARD M., HOLMES N.T.H., DAWSON F.D. (1997): "River Habitat Survey: a new system for classifying rivers according to their habitat quality". In Boon, P. J. & D. L. Howell, (eds), *Freshwater Quality: Defining the Indefinable? The Stationery Office, Edinburgh*: 215-234.

RAVEN P.J., HOLMES T.H., DAWSON F.J.H., FOX P. J.A., EVERARD M., FOZZARD I.R., ROUEN K.J. (1998): "River Habitat Quality: the physical characteristics of the river and streams in the UK and Isle of Man". *Report No 2*. Environment Agency, UK.

SILIGARDI M., BERNABEI S., CAPPELLETTI C., CHIERICI E., CIUTTI F., EGADDI F., FRANCESCHINI A., MAIOLINI B., MANCINI L., MINCIARDI M.R., MONAUNI C., ROSSI G.L., SANSONI G., SPAGGIARI R., ZANETTI M. (2000): "I.F.F. Indice di Funzionalità Fluviale". *Manuale ANPA/2000*: 223 pp.

WERTH W. (1987): "Okomorphologische Gewässerbewertung (Ecomorphological survey of streams, in German)". *Österreichische Wasserwirtschaft* **39**(5/6): 122-128.

DATABASE BIBLIOGRAFICO SULL'ARSENICO

a cura di Casentini B.* e Vivona R.*

*IRSA-CNR, Roma

Il problema della presenza di arsenico nelle acque destinate al consumo umano ha assunto un rinnovato interesse sulla base delle evidenze sperimentali, comprovate da studi condotti dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, relative al potere cancerogeno di questo elemento e dell'aumento di casi, in diverse parti del mondo, che documentano la presenza di arsenico in concentrazioni estremamente elevate e l'incremento delle patologie collegate.

In Italia, in seguito al recepimento della Direttiva Europea 98/83 EC da parte del D.Lgs. 31/2001 (operativo dal 25 Dicembre 2003), il limite di 50 µg/L per la concentrazione di arsenico in acque potabili è stato abbassato a 10 µg/L. Il nuovo valore sta creando in alcune regioni, caratterizzate dalla presenza di acquiferi con livelli naturali di arsenico al di sopra del suddetto limite, problemi nella fornitura di acqua potabile rendendo necessario il ricorso a processi di rimozione o miscelazione con acque provenienti da acquiferi a basso contenuto di arsenico prima dell'immissione in rete.

Questo rinnovato interesse ha favorito, in questi ultimi anni, un aumento delle pubblicazioni riguardanti l'arsenico, che spaziano dal campo medico a quello ambientale.

È stata condotta una dettagliata ricerca bibliografica su aspetti chimico-biologici ed ambientali legati alla presenza di arsenico in alimenti e matrici acquose, che ha portato alla realizzazione di un semplice database allo scopo di meglio strutturare le informazioni finora raccolte e facilitare la consultazione del materiale disponibile.

Recentemente il database è stato integrato con un'analoga raccolta di documenti relativi alla presenza di arsenico in acque sotterranee, portando a circa 400 il numero di pubblicazioni inserite.

Il database è disponibile "online" al sito www.irsa.cnr.it/Notiziario/dbarsenico.xls ed aggiornato periodicamente come indicato dalla data riportata nella prima riga.

Il database è in Excel, in lingua inglese ed ordinato alfabeticamente secondo il Titolo.

Con l'ausilio del filtro presente in ogni *campo* (colonna) si può fare una selezione secondo i criteri di interesse (per es. articoli di un certo anno, oppure pubblicati da una rivista particolare, riguardanti un argomento specifico o scritti da un certo autore). La struttura del database è piuttosto semplice e comprende 8 *campi principali* e 5 *campi secondari*.

Campi principali:

- ❖ **ID:** per caratterizzare univocamente ogni articolo, riportato anche nello schedario cartaceo
- ❖ **General topic:** per raggruppare gli articoli in argomenti uguali

Sono stati selezionati 7 argomenti rappresentativi:

- Analytical (metodi analitici per analisi, speciazione, estrazione di arsenico);
- Biological processes (processi biologici che interessano la speciazione e mobilità dell'arsenico);
- Case Study (casi studio riportati su aree colpite dalla contaminazione di arsenico);
- Chemical processes (processi chimici che interessano la speciazione, la mobilità, la solubilità dell'arsenico);
- Food (possibile contaminazione ed accumulo di arsenico in cibi);
- Removal (studi su processi di rimozione dell'arsenico);
- Review (revisione critica della letteratura riguardante la presenza di arsenico nelle acque).

- ❖ **Title:** titolo dell'articolo. Il database on line è ordinato secondo il titolo (non secondo ID)
- ❖ **Author:** sono riportati gli autori se uno/due o l'autore "et al." se più di due
- ❖ **Year:** anno di pubblicazione
- ❖ **Journal Title:** titolo della rivista o del libro
- ❖ **Journal Number:** numero della rivista
- ❖ **Keywords:** parole chiavi che caratterizzano l'articolo, per facilitare la ricerca su argomenti specifici

Campi secondari:

- ❖ **Digital Copy:** riporta se articolo presente in copia digitale o reperibile attraverso un link in formato digitale (i link sono disponibili per gli utenti IRSA non per qualsiasi utente)
- ❖ **Paper Copy:** riporta se l'articolo è presente in copia cartacea nel **nostro schedario**
- ❖ **Comments:** qualsiasi commento aggiuntivo all'articolo o alla sua fonte, disponibilità
- ❖ **On loan:** nome della persona che ha in prestito la copia cartacea dell'articolo
- ❖ **Second copy:** disponibilità di una seconda copia cartacea dell'articolo

istituto di ricerca sulle acque - cnr
NOTIZIARIO DEI METODI ANALITICI

Supplemento a Quaderni, (Aut Trib. di Roma n. 17228 del 14.4.1978)

Pubblicazione dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche

Direzione e redazione: Istituto di Ricerca sulle Acque. Via Reno, 1 - 00198 Roma

Tel. 06/8841451 - Fax 06/8417861

Direttore responsabile: R. Passino

Comitato di redazione: L. Campanella, S. Capri, A. Liberatori e R. Pagnotta

Segreteria di redazione: G. Barbiero

Stampato in proprio e distribuito "on-line": www.irsarm.cnr.it/Notiziario

Grafica: P. Fusco

Disegni: M. Ronda

Allestimento e stampa: A. Piori