

IL MONITORING DELLE ACQUE

Negli ultimi anni
l'evoluzione del
quadro normativo
nel settore delle
acque ha introdotto
elementi innovativi
nel campo
dell'utilizzo delle
acque ed in
particolare della
depurazione.
La ricerca e lo
sviluppo di nuove

DRAGGIO

ACQUE REFLUE



tecnologie hanno portato sul mercato una vasta gamma di strumenti per il monitoraggio delle acque reflue; il documento ne affronta alcuni aspetti, rimandando a pubblicazioni specialistiche per un'informazione più approfondita.

Valentina Franco

La nuova disciplina degli scarichi

Le innovazioni normative nel settore delle acque, segnate in particolare dal decreto legislativo 152/99 e dalla Direttiva Quadro sulle Acque 2000/60/CE, hanno mutato l'approccio del controllo. Alla disciplina degli scarichi si è applicato il principio fondamentale di tutela del corpo idrico ricettore, in sostituzione del criterio di qualità dello scarico proprio della legge 319/76 (legge Merli). In armonia con le politiche europee in materia di acque, il decreto ha introdotto l'approccio integrato del controllo delle acque di scarico e della tutela dei corpi idrici, secondo il quale i valori limite di emissione si devono coniugare alla definizione di qualità ambientale e di destinazione d'uso del corpo ricettore.

Alle Regioni è stato affidato il compito di classificare i corpi idrici in base a classi di qualità individuate dal decreto e di indicare le misure necessarie al raggiungimento degli obiettivi prefissati dal provvedimento al 2008 e 2016. Le Regioni hanno inoltre il compito di individuare le aree richiedenti specifi-

che misure di prevenzione dall'inquinamento e di risanamento, quali le aree sensibili, le zone vulnerabili da nitrati di origine agricola o da prodotti fitosanitari. A tal fine si rendono necessari piani di monitoraggio per tutti i bacini idrici.

Le Regioni, tenendo conto dei massimi carichi ammissibili (valutati sulla base degli obiettivi di qualità dei corpi idrici) e delle migliori tecniche disponibili, devono definire i valori limite di emissione, sia in termini di concentrazione massima ammissibile, sia in quantità massima per unità di tempo in ordine ad ogni sostanza inquinante e per gruppi o famiglie di sostanze affini.

Per lo scarico di acque reflue urbane in aree sensibili è richiesto un trattamento depurativo spinto che, oltre alla depurazione biologica e alla sedimentazione finale (trattamento secondario), preveda anche un affinamento mediante filtrazione finale o ossidazione (trattamento terziario). Le innovazioni introdotte a livello normativo hanno determinato e comporteranno la necessità di strumenti e metodiche



per un monitoraggio più frequente ed accurato delle acque, sia lungo la filiera di trattamento per l'ottimizzazione processi che allo scarico e nel ricettore per la tutela dei corpi idrici. Ciò non potrà che dare una notevole accelerazione ai sistemi di analisi on site e on line.

LA STRUMENTAZIONE DI CONTROLLO

Il monitoraggio della qualità delle acque di scarico ha sempre comportato oggettive difficoltà nello sviluppo di strumenti affidabili per il controllo in continuo, in ragione dell'ambiente difficile in cui questi devono operare.

La sensoristica

I sensori, e biosensori, soprattutto quelli di tipo elettrochimico, risultano particolarmente adatti alla risoluzione di molti problemi analitici di vario tipo, concernenti matrici le più diverse. Con questo tipo di dispositivi è infatti possibile eseguire determinazioni di interesse analitico, monitorare matrici biologiche o vegetali, specifici "indicatori chimici" e particolari processi biochimici, correlati con lo stato di conservazione, o di degradazione e con quello di salute dell'uomo.

In questi ultimi anni i sensori classici per la misura di pH, ossigeno disciolto, redox, torbidità, nonché gli analizzatori per nutrienti e sostanza organica hanno raggiunto un buon livello di affidabilità pratica, tanto da poter essere utilizzati in sonde multiparametriche operanti in continuo senza sorveglianza.

La limitazione principale nell'uso dei sensori per l'analisi on line di acque di scarico è la necessità di frequenti procedure di pulizia, manutenzione e calibrazione a cui essi devono essere sottoposti; il sensore viene infatti inquinato dalla matrice in cui è ininterrottamente immerso, il che determina una progressiva perdita di sensibilità e riproducibilità.

Nel campo dei sensori ISEs (Ion Selective Electrodes), la ricerca si è concentrata sul problema della contaminazione dell'elettrodo con diverse soluzioni per preservarlo dal contatto diretto con la matrice (refluo) da analizzare:

- l'introduzione di una membrana semipermeabile allo ione o al gas da misurare, con un sistema di autopulizia che sfrutta il flusso rapido dell'acqua di scarico;
- l'adozione, nel caso di contatto diretto, di un sistema di lucidatura continua e automatica degli elettrodi me-

dianete polvere di diamante.

All'affidabilità dei sensori va aggiunta la possibilità di lettura in tempo reale dell'analisi, grazie all'introduzione di un microprocessore integrato nel sensore stesso. Ciò consente all'operatore di valutare sia la misura istantanea sia la serie storica delle misure, archiviate all'interno del microprocessore. Inoltre la possibilità di acquisire in un sistema centrale ed elaborare mediante software adeguati le serie storiche di misure, provenienti da più sensori e da più siti, permette la conoscenza dello stato dell'ambiente monitorato nel suo complesso. L'utilizzo di questi sensori in punti chiave della filiera di trattamento consente, quindi, il monitoraggio in continuo e statistico del funzionamento di un impianto o di un processo depurativo.

La scelta dei sensori deve tenere in considerazione i seguenti aspetti:

- il posizionamento del sensore, cioè il tipo di ambiente in cui deve operare e fornire dati in tempo reale;
- il principio secondo cui avviene la misura del parametro da monitorare, importante per valutare quali interferenti possano inficiarla;
- nel caso il sensore preveda campionamento e filtrazione, l'accettabilità delle modalità con cui avvengono le stesse (batch) ai fini della validità della misura del parametro;
- la necessità di materiali consumabili, per valutarne l'incidenza incide sui costi di esercizio;

I sensori di temperatura, pH, conducibilità, potenziale ox-redox (ORP) e ossigeno disciolto non richiedono prelievo e trattamento del campione.

I sensori per la misura dei nutrienti (ammonio, nitrato e fosfato) richiedono tutti un campionamento esterno e molti anche un passaggio di filtrazione. I più comuni disponibili in commercio si basano su reazioni colorimetriche già usate nei metodi di laboratorio, adattate e automatizzate in analizzatori.

Gli analizzatori che prevedono campionamento e filtrazione, per ottenere risultati accurati, necessitano di controlli e manutenzioni frequenti con costi aggiuntivi. Inoltre il tempo di risposta, tra 10 e 25 min, non permette inoltre di inserirli in un circuito decisionale in tempo reale.

Per ovviare agli inconvenienti di prelievo e filtrazione dei campioni e tempi di risposta superiori ai 5 minuti sono stati realizzati analizzatori che associano a tecniche analitiche note, componenti ottici standard, tecnologie delle membrane e minia-

turizzazione, grande potenza di calcolo. In particolare:

- la colorimetria combinata con meccanica miniaturizzata e tecnologia delle membrane;
- la spettrofotometria con diode array;
- la fluorescenza con eccitazione multipla e scansione di emissione;
- i biosensori basati su batteri immobilizzati.

Tra queste tecniche analitiche l'ultima è stata impiegata negli analizzatori di più recente sviluppo. Infatti l'impiego di microrganismi e di enzimi, consolidata nell'ambito dei processi di produzione sia alimentare che farmaceutica, è innovativa in campo analitico. Lo sviluppo dei metodi di immobilizzazione enzimatica ha però permesso di costruire, negli ultimi anni, un buon numero di sensori enzimatici e, più recentemente, biosensori del tipo "microbial sensor", "tissue sensor", "cell sensor", ecc., a rivelazione elettrochimica (amperometrica o potenziometrica).

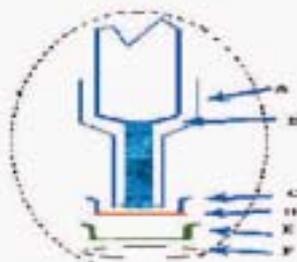
Ad esempio, è stato realizzato un micro-sensore per nitrato in cui la distanza tra il campione e la punta

del tradizionale micro-elettrodo per N_2O è costituita da una camera di reazione con un ceppo di batteri denitrificanti, che mancano dell'enzima N_2O reductasi. Il nitrato che passa attraverso la membrana viene ridotto a protossido di azoto, successivamente rivelato con l'elettrodo gas-sensibile. Questo tipo di elettrodo non comporta consumi né reattivi da ripristinare, in quanto donatori di elettroni e nutrienti vengono forniti per diffusione dall'ambiente: potrebbe pertanto funzionare per almeno un mese senza calibrazione.

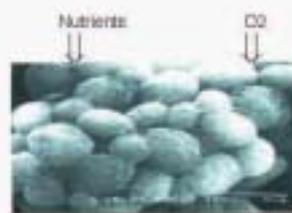
Un ulteriore settore rilevante dei biosensori è costituito da quelli respirometrici. In presenza di una perturbazione chimica o fisica, apportata ad uno o più processi metabolici coinvolti nella respirazione cellulare, si ha una variazione nel consumo di ossigeno, da parte della cellula, che si misura con un apposito sensore (elettrodo di Clark) precedentemente accoppiato alle cellule. Quindi, il test respirometrico si basa sulla misura dell'ossigeno consumato durante la respirazione cellulare in presenza ed in assenza della perturbazione

ASSEMBLAGGIO BIOSENSORE

(Dettaglio dell'ancoraggio delle cellule sull'estremità del sensore)



(A) cappuccio elettrodo di Clark; (B) soluzione interna; (C) membrana gas permeabile; (D) dischetto con le cellule immobilizzate; (E) e (F) supporti per l'ancoraggio del dischetto.



$CO_2 + H_2O$

Schermata della respirazione di cellule di lievito (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilizzate, microfotografia al SEM.

chimica o fisica di cui si vogliono valutare gli effetti biologici. Un'applicazione del biosensore respirometrico a cellule di lievito è il monitoraggio biologico delle acque, misurando la tossicità derivante dall'eventuale presenza nelle acque naturali di sostanze xenobiotiche quali:

- ioni metallici (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}) sia da soli che in pool;
- derivati aromatici (fenolo, 2-4 di-nitrofenolo);
- tensioattivi cationici o anionici;
- residui di degradazione di farmaci.

Un'altra applicazione del biosensore respirometrico è l'analisi del BOD on-line: in questo caso si utilizzano gli stessi batteri presenti nell'acqua in analisi, fatti crescere in un bioreattore tenuto in costante agitazione, che contiene dei corpi di riempimento per aumentare la superficie di contatto. L'analizzatore è composto da un bioreattore che contiene la biomassa, un elettrodo di Clark, pompe di ricircolo di precisione, un computer per la supervisione del sistema. In questo reattore viene inviata in continuo l'acqua di scarico da analizzare. La respirazione della biomassa è mantenuta costante ad un valore predeterminato di consumo di ossigeno, con un sistema che consente di effettuare una diluizione dell'acqua di scarico che entra dentro il reattore. Se aumenta la concentrazione organica nel campione, è necessaria una maggiore diluizione per mantenere costante il valore respirometrico (e viceversa). Con questa diluizione è possibile minimizzare i problemi di tossicità del campione sulla biomassa. I tempi di risposta dello strumento sono di circa 3-5 minuti.

I problemi di contatto diretto sensore-acqua di scarico sono stati radicalmente evitati con la tecnica nota come naso elettronico, che utilizza

una schiera di sensori che dalla composizione della fase gassosa in equilibrio col mezzo da analizzare forniscono una informazione sulla qualità dell'acqua, senza esserne a contatto. Questo approccio si differenzia dai precedenti perché è più funzionale alla gestione impiantistica (sia per quanto riguarda l'efficienza di funzionamento sia per la limitazione degli odori molesti) piuttosto che al controllo dei limiti di scarico: non fa riferimento infatti a misure dirette di sostanze chimiche nell'acqua. Un sistema a schiera di sensori (sensor array) è uno strumento analitico in grado di caratterizzare un odore senza riferimento alla sua composizione chimica. Si utilizzano una varietà di tecnologie per questi apparecchi, tra i quali i sensori a ossidi di metallo (MOS), a polimeri conduttori (CP), dispositivi di misura di onde acustiche superficiali (SAW) e microbilance a cristalli di quarzo.

Con sistemi di questo tipo è possibile riconoscere la presenza di sostanze specifiche in acque di scarico o correlare la risposta in odore al BOD. Questi sensori possono fungere da sistemi di allarme per la verifica di variazioni nel funzionamento di impianti adibiti al trattamento reflui. ■

BIBLIOGRAFIA

- Decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152 "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole", integrato e modificato dal Decreto legislativo 18 agosto 2000, n. 258
- Anonimo "Le nuove frontiere della sensoristica dalla protezione ambientale alla ricerca spaziale"
- Stefano Polesello "Analisi on-line e on-site di acque", Laboratorio 2000, maggio 2003

