

POLITECNICO DI MILANO

SCUOLA DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E
TERRITORIALE

Corso di laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il
Territorio



POLITECNICO
MILANO 1863

Analisi della qualità delle acque superficiali attraverso la
misura della variazione dei parametri fluorimetrici e
fotometrici: analisi di caso di studio in Russia

Relatore: Prof.ssa Arianna Azzellino

Tesi di Laurea Magistrale di:
Pietro Marveggio
Matricola 898089

ANNO ACCADEMICO 2020-2021

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto le Professoresse Arianna Azzellino e Maria Andrianova, che mi hanno dato l'opportunità di svolgere l'elaborato di tesi all'estero. Ringrazio inoltre i miei familiari, che mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo, sostenendomi sempre. Un grazie va anche alle mie compagne di avventura Camilla, Gaia, Ilaria, Sofia, Martina, Susanna, e Valeria che mi hanno aiutato a districarmi nella complicata comprensione di documenti in russo. Ringrazio del supporto gli amici di sempre del gruppo "Vinelliris" e tutti quelli che ho incontrato durante il mio percorso universitario a Milano, Madrid e San Pietroburgo.

Abstract

Optical measurements like fluorescence spectroscopy and photometry have proven to be a reliable, inexpensive and fast technique for monitoring of contaminated urban waters both from industrial and domestic wastewater. The changes of absorbance and fluorescence intensity of river water samples during different storage conditions were studied. The present research was carried out in the region of Saint Petersburg (Russia), in particular Kapralijev stream was investigated, a tributary of Okhta river, which is the largest right tributary of Neva river and one of the most polluted river in Saint Petersburg region. Furthermore, Kapralijev is polluted by untreated municipal wastewater discharge from residential buildings of the Novoye Devyatkinno neighborhood. Moreover, this fact was confirmed by the results of the analysis performed in laboratory. The water quality was obtained by measuring the concentration of total organic carbon (TOC), total inorganic carbon (IC), total nitrogen (TN), ammonium NH_4^+ , specific electrical conductivity, and by obtaining fluorescence and absorbance spectra, in the UV-Vis range. Finally it was established how these parameters change when storing water at room temperature (20°C) and in the fridge (8°C).

It is shown in the work that in the spectra of absorbance of water there were no strong qualitative differences between polluted and unpolluted water. During storage, the absorbance of all samples decreased (up to 40% in 12 days, up to 60% in 48 days). Fluorescence spectra showed qualitative differences between polluted and unpolluted water. Polluted water is characterized by increased values of fluorescence intensity (I) both in the protein-like (up to 200%) and in the humic-like region (up to 50%). In particular, high values of fluorescence intensity of tryptophan-like peak compared to a background situation is proof of municipal water contamination. When stored in contaminated samples, I decreased in the protein region and I increased in the humic-like region, more pronounced at 20°C . The best parameters for qualitative detection of water pollution were $I_{230,350}$, $I_{230,370}$, $I_{267,350}$. In addition, the data showed no significant changes between corrected and uncorrected sample due to Inner filter effect (IFE). Since there is a lack of studies in Russia regarding the monitoring of urban river waters, this study can be an example to do further investigations on Russian urban rivers using optical methods to detect rapidly the pollution.

Sommario

Metodi ottici come la spettroscopia a fluorescenza e la fotometria si sono dimostrati tecniche affidabili, economiche e veloci per il monitoraggio delle acque urbane contaminate sia da acque reflue industriali che domestiche. Sono stati studiati i cambiamenti di assorbanza e intensità di fluorescenza dei campioni di acqua di fiume durante le diverse condizioni di conservazione. La presente ricerca è stata condotta nella regione di San Pietroburgo (Russia), in particolare è stato studiato il torrente Kapralijev, un affluente del fiume Okhta, il più grande affluente di destra del fiume Neva. Kapralijev è inquinato dallo scarico di acque reflue domestiche non trattate degli edifici residenziali del quartiere Novoye Devyatkinno. Questo fatto è stato confermato dai risultati delle analisi eseguite in laboratorio. Le caratteristiche di qualità dell'acqua sono state ottenute misurando la concentrazione di carbonio organico totale (TOC), carbonio inorganico totale (IC), azoto totale (TN), ammonio NH_4^+ , conducibilità elettrica specifica e ottenendo spettri di fluorescenza e assorbanza, nell'intervallo UV-Vis. Si è studiato come questi parametri cambiano quando si conserva l'acqua a temperatura ambiente (20°C) e in frigorifero (8°C). È stato dimostrato che negli spettri di assorbanza dell'acqua non c'erano forti differenze qualitative tra acqua inquinata e non inquinata. Durante la conservazione, l'assorbanza di tutti i campioni è diminuita (fino al 40% in 12 giorni, fino al 60% in 48 giorni). Gli spettri di fluorescenza, invece, hanno mostrato differenze qualitative tra acqua inquinata e non inquinata. L'acqua inquinata è caratterizzata da un aumento dei valori di intensità della fluorescenza (I) sia nella banda proteica (fino al 200%) che nella banda umica (fino al 50%). In particolare, valori elevati di intensità di fluorescenza al picco del triptofano rispetto a una situazione di fondo sono la prova di contaminazione da refluo domestico. Se conservato in campioni contaminati, I diminuisce nella banda proteica e aumenta nella banda umica. Tale diminuzione è più pronunciata a 20°C . I migliori parametri per il rilevamento qualitativo dell'inquinamento idrico risultano $I_{230,350}$, $I_{230,370}$, $I_{267,350}$. In aggiunta, i dati non hanno mostrato cambiamenti significativi tra campione corretto e non corretto per "Inner filter effect" (IFE).

Poiché in Russia scarseggiano studi sul monitoraggio delle acque fluviali urbane, questo studio può essere un esempio per fare ulteriori indagini sui fiumi urbani russi utilizzando metodi ottici per rilevare rapidamente l'inquinamento.

Indice

Abstract.....	3
Sommario.....	4
Indice delle Figure	7
Indice delle Tabelle.....	8
Introduzione	10
1. Area e contesto dello studio.....	12
1.1 Area di studio.....	12
1.2 Situazione attuale di inquinamento nei fiumi di San Pietroburgo	13
2 Stato dell'arte delle tecniche di fotometria nelle analisi di qualità delle acque.....	22
2.1 Fotometria nel controllo rapido della qualità dell'acqua.....	22
2.2 Fluorimetria nel controllo rapido della qualità dell'acqua	24
2.3 Scopo del lavoro	29
3. Materiali e metodi.....	30
3.1 Modalità di campionamento dell'acqua.....	30
3.1.1 Campagna 1	31
3.1.2 Campagna 2	32
3.2 Strumentazione utilizzata.....	34
4. Risultati e discussione.....	37
4.1. Assorbanza dell'acqua.....	37
4.2 Intensità di fluorescenza I.....	46
4.2.1. Campagna 1	46
4.2.2. Campagna 2	51
4.2.3 Effetto della correzione su I.....	52
4.2.4. Relazione tra I e ione ammonio	52
4.3. Cambiamento nella composizione chimica dell'acqua	58
4.4. Sintesi dei risultati ottenuti	63
4.5. Parametro relativo I_b / I_g	64
4.6 Valutazione degli indicatori.....	65
5 Conclusioni	68
6 Bibliografia	70
Appendice 1	73
Appendice 2	81
Appendice 3	82
Appendice 3.1	82

Appendice 3.2	86
Appendice 4	90
Appendice 4.1	90
Appendice 4.2	93
Appendice 5	96
Appendice 5.1	96
Appendice 5.2.	98
Appendice 6	100
Appendice 6.1	100
Appendice 6.2	107

Indice delle Figure

Figura 1.1 – Inquadramento dell’area di studio (Yandex Maps).....	pag. 12
Figura 1.2 – Veduta della zona residenziale di Novoye Devyatkinoye....	pag. 13
Figura 1.3 - Ubicazione delle stazioni di monitoraggio inquinamento delle acque fluviali sul territorio di San Pietroburgo con numerazione ufficiale.....	pag. 19
Figura 2.1 – Schema di funzionamento di uno spettrofotometro (Fonte:tuttochimica.it).....	pag. 23
Figura 2.2 - Rappresentazione schematica della sostanza organica disciolta fluorescente con picchi/bande di eccitazione ed emissione dei vari fluorofori[19]	pag. 25
Figura 2.3 Schematizzazione di IFE primario e secondario [19].....	pag. 27
Figura 3.1 – Layout generale di campionamento (Yandex Maps).....	pag. 30
Figura 3.2 – Ubicazione dei punti di campionamento con numerazione, campagna 1 (Google Maps)	pag. 32
Figura 3.3 – Ubicazione dei punti di campionamento 1 e 2, campagna 2 (Google Maps).....	pag. 33
Figura 3.4 – Ubicazione del punto di campionamento 3 della campagna 2 nel torrente Kapralijev nei pressi di una zona industriale, (Google Maps).....	pag. 33
Figura 3.5 Spettrofotometro SF-56 (OKB-SPECTR, San Pietroburgo)	pag. 34
Figura 3.6 - Spettrofluorimetro modello "RF 5301 PC" (Shimadzu, Giappone).....	pag. 34
Figura 3.7 – Conduttivimetro HI8733 (HANNA Instruments, Austria)	pag. 35
Figura 3.8 -TOC-L vpn (Shimadzu, Giappone)	pag. 35
Figura 3.9 Dispositivo per l’elettroforesi capillare KAPEL®-103R...	pag. 36
Fig. 4.1. Campagna 1. -Spettro di assorbanza dell’acqua al giorno 1 (a – senza diluizione, b – con diluizione X10)	pag. 39
Fig 4.2 - Spettro di assorbanza dell’acqua al giorno 16 (a – senza diluizione, b – con diluizione X10)	pag. 40
Fig.4.3. Spettro di assorbanza dell’acqua al giorno 48 (a – senza diluizione, b – con diluizione X10)	pag. 41
Fig. 4.4 Variazione nel tempo di A_{254} al variare delle condizioni di campionamento a) - campagna 1, b) campagna 2	pag. 42
Figura 4.5 – Intensità di fluorescenza “non corretta” a λ_{exc} al giorno 0 (a), 16(b) e 48 (c) al variare della λ_{em}	pag. 47
Figura 4.6 - Variazione di concentrazione di ione ammonio nei campioni durante la conservazione (campagna 1)	pag. 64

Indice delle Tabelle

Tabella 1.1- TLV dei 17 indicatori	pag. 15
Tabella 1.2 Casi di inquinamento elevato ed estremamente elevato nel 2019. (L'OD viene considerato indicatore di inquinamento estremamente elevato se la concentrazione rilevata è < 2mg/l) [6] ...	pag. 16
Tabella 1.3 Eventi ad inquinamento elevato registrati da gennaio ad aprile 2020 [7]	pag. 18
Tabella 1.4 Inquinamento idrico dei corsi d'acqua a San Pietroburgo nel 2016–2017 secondo le 5 classi di qualità dell'acqua superficiale. [8]	pag. 19
Tabella 3.1 – Stato di qualità dell'acqua ipotizzato per ciascun campione.....	pag. 31
Tab 4.1 parametri di assorbanza A_{ex} , A_{em} per la correzione IFE, campagna 1, giorno 0 per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)	pag. 43
Tab 4.2 parametri di assorbanza A_{ex} , A_{em} per la correzione IFE, campagna 1, giorno 16 per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)	pag. 43
Tabella 4.3 parametri di assorbanza A_{ex} , A_{em} per la correzione IFE, campagna 1, giorno 48 per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)	pag. 44
Tabella 4.4 Moltiplicatore per la correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE, campagna 1, giorno 0, per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)	pag. 45
Tabella 4.5 - Moltiplicatore per la correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE, campagna 1, giorno 16, per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)..	pag. 45
Tabella 4.6 - Moltiplicatore per la correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE, campagna 1, giorno 48, per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)..	pag. 46
Tabella 4.7 Variazione di intensità di fluorescenza tra campione 2 (inquinato) e campioni 1 e 3 (non inquinati) ai giorni 0 e 1	pag. 49
Tabella 4.8 - Campagna 1. Intensità di fluorescenza dei campioni nei giorni in cui la concentrazione di ammonio era prossima al TLV. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di giorno dal campionamento e condizioni di conservazione (temperatura e diluizione)	pag. 54

Tabella 4.9 - campagna 1- Variazione Parametro relativo I_b / I_g dopo 1,16 e 24 giorni. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di condizioni di conservazione (temperatura e diluizione)	pag.	55
Tabella 4.10 - Campagna 1, giorno 48. Confronto di parametri di Intensità di fluorescenza. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di condizioni di conservazione (temperatura e diluizione	pag.	56
Tabella 4.11 - campagna 1- Parametro relativo I_b / I_g al giorno 48. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di condizioni di conservazione (temperatura e diluizione	pag.	57
Tabella 4.12 - Variazione dei parametri chimici dell'acqua durante la conservazione dei campioni, Campagna 1.....	pag.	60
Tabella 4.13 - Variazione dei parametri chimici dell'acqua relativi all'azoto durante la conservazione dei campioni, Campagna 1.....	pag.	60
Tabella 4.14 - Variazione dei parametri chimici dell'acqua durante la conservazione dei campioni, Campagna 2.....	pag.	61
Tabella 4.15 - Variazione parametri relativi all'azoto per la campagna 2.....	pag.	62
Tabella 4.16 - Variazione dei parametri per il controllo dell'inquinamento dell'acqua dopo 16 o 12 giorni (per rispettivamente campagna 1 e 2	pag.	66

Introduzione

L'inquinamento delle acque fluviali da acque reflue è un grave problema comune in numerose località della Russia.

I dati rilevati nel 2013 a San Pietroburgo evidenziano che circa il 98,4% delle acque reflue domestiche e industriali veniva scaricato nella rete fognaria per poi essere convogliato ad un impianto di trattamento acque reflue prima di essere scaricato nel bacino del fiume Neva e successivamente nel golfo di Finlandia [1]

Inoltre, esistono prove del fatto che le industrie che scaricano nella Neva o nei suoi affluenti sottostimino le proprie emissioni all'interno dei report annuali ufficiali [2]

Ulteriori aggravanti sono la possibilità di interruzioni nel funzionamento degli impianti di trattamento, nonché di scarichi non autorizzati attraverso scarichi meteorici direttamente nei fiumi.

Per identificare precocemente la fonte di inquinamento, è necessario utilizzare metodi che diano rapidamente risultati, per questo appare promettente l'utilizzo di metodi ottici rapidi (express-methods) per il controllo della qualità dell'acqua, come la fotometria e la fluorimetria.

Si è quindi deciso di studiare l'applicabilità di questi metodi ai corsi d'acqua di San Pietroburgo.

In particolare, l'oggetto della ricerca sono stati il fiume Okhta, ovvero un affluente della sponda destra della Neva che ha origine circa 90 Km a nord di San Pietroburgo, e il ruscello Kapralijev che è a sua volta un affluente dell'Okhta. Nella presente ricerca si è monitorato l'inquinamento del Kapralijev da parte di reflui domestici provenienti dal quartiere di Novoe Deviatkino, all'interno del comune di Murino, sobborgo a nord-est di San Pietroburgo. Sono state eseguite due campagne di campionamento: la prima il 4/12/19 (Campagna 1), la seconda il 15/03/20 (Campagna 2). I campioni sono stati prelevati dal fiume Okhta e dal ruscello Kapralijev.

Per ogni campagna sono stati prelevati, da 3 punti distinti, 6 campioni di acqua che sono stati conservati a temperature diverse (3 in frigorifero a 8°C e 3 a temperatura

ambiente a 20°C) per stabilire attraverso analisi successive come variano i parametri ottici e chimici nel tempo in rapporto alle differenti temperature di conservazione.

Le analisi sono state condotte nel laboratorio del dipartimento di Ingegneria Civile del Politecnico di San Pietroburgo.

I punti di campionamento sono stati scelti in modo da prelevare in una zona di presunto inquinamento da acque reflue domestiche (campione inquinato) e in una zona scelta come riferimento (definita come non inquinata da reflui domestici).

Sui campioni d'acqua sono state eseguite analisi delle proprietà ottiche e di caratterizzazione chimica.

Sono stati ottenuti spettri di fluorescenza, spettri di assorbanza nell'intervallo UV e visibile, sono state determinate le concentrazioni di carbonio organico totale (TOC), carbonio inorganico totale (IC), azoto totale (TN), ione ammonio, ed è stata misurata la conducibilità elettrica specifica (CES).

Inoltre, si è verificato come cambiano questi parametri quando l'acqua viene conservata a temperatura ambiente e in frigorifero.

Infine, ci si è occupati di stabilire a quali lunghezze d'onda di eccitazione e fluorescenza si riscontrano le differenze più evidenti tra campioni di acqua contaminata e non contaminata

I risultati ci permettono di proporre indicatori di intensità di fluorescenza (I), relativi e non, che possono essere utilizzati per rilevare rapidamente l'inquinamento del corpo idrico.

La fluorimetria, perciò, si propone come metodo semplice, veloce e a basso costo da utilizzare in maniera puntuale nel contesto russo, al di fuori della rete di monitoraggio regionale e nazionale che dà solo un'indicazione generale della qualità dell'acqua nei corpi idrici superficiali.

I risultati ottenuti quindi possono essere utilizzati in caso di studi futuri nello stesso contesto, per monitorare l'inquinamento delle acque fluviali con un alto contenuto di fondo di materia organica.

1. Area e contesto dello studio

1.1 Area di studio

L'area dove è stato eseguito il campionamento si trova nei pressi del quartiere di Novoye Devyatkinò appartenente al comune di Murino, sobborgo a nord di San Pietroburgo.

In particolare, è stato effettuato il campionamento dove confluiscono il fiume Okhta, ovvero un affluente della sponda destra della Neva che ha origine circa 90 km a nord di San Pietroburgo, e il ruscello Kapralijev che è a sua volta un affluente dell'Okhta. Tutti i corpi idrici menzionati in questo elaborato fanno parte del bacino idrografico del fiume Neva (282.000 km² di superficie), il quale ha origine dal lago Ladoga e scorre per 74 Km fino a sfociare nel golfo di Finlandia presso San Pietroburgo.

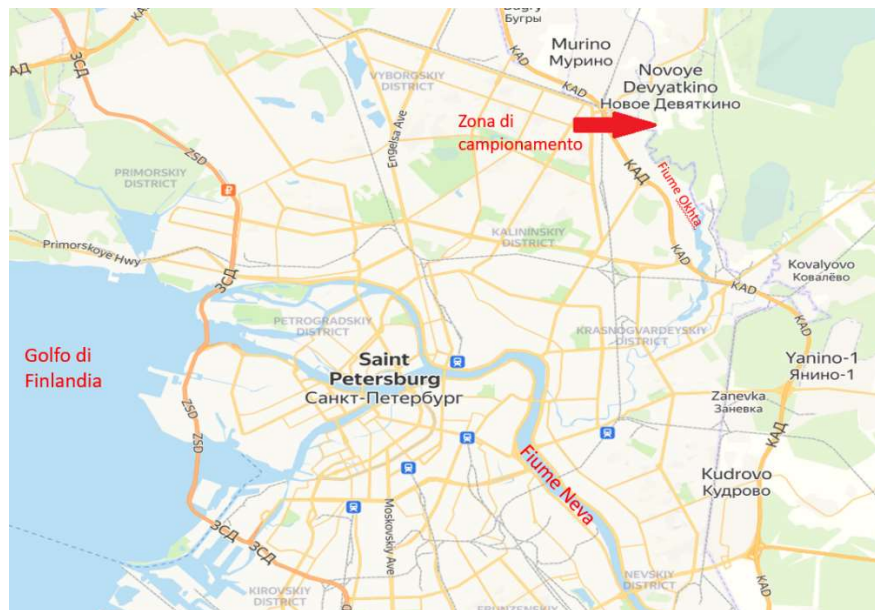


Figura 1.1 – Inquadramento dell'area di studio (Yandex Maps)

I reflui domestici di Novoye Devyatkinò, che conta ad oggi circa 20.000 abitanti, vengono scaricati senza alcun trattamento nel Kapralijev, confluiscono nell'Okhta e successivamente nella Neva fino a raggiungere il golfo di Finlandia.

Già nel 2014 inchieste giornalistiche partite da reclami dei residenti di Murino e Novoe Devyatkinò, [3,4] avevano sollevato il problema e le ricerche condotte dal Politecnico di San Pietroburgo tra gli anni 2013 e 2020, hanno chiaramente dimostrato

che parte delle acque reflue degli edifici nell'area dell'insediamento di Murino, entra nel fiume Okhta attraverso il Kapralijev senza alcun trattamento.

Le autorità locali hanno dichiarato a giugno 2020 che è in progettazione un impianto di trattamento di acque reflue con capacità di trattamento di 10.000 m³/d e che sarà in funzione entro la fine del 2022.



Figura 1.2 – Veduta della zona residenziale di Novoye Devyat'kino

1.2 Situazione attuale di inquinamento nei fiumi di San Pietroburgo

I punti di monitoraggio di acque superficiali oggetto di questo caso studio (Okhta e il suo affluente Kapralijev) non sono parte della rete istituzionale di monitoraggio.

L'Okhta viene monitorato in altri punti, denominati dall'Istituto preposto 175 (1), 175(2), 175(3): il primo circa 1 km a monte della confluenza con il Kapralijev e gli altri due nei pressi della confluenza con la Neva nel comune di San Pietroburgo (figura 1.3)

In questo paragrafo viene presentata la metodologia utilizzata in Russia per stabilire il livello di inquinamento dei corpi idrici in particolare la situazione attuale di San Pietroburgo.

I fiumi di San Pietroburgo, si trovano in una zona ad impatto antropico elevato e pertanto sono esposti ad inquinamento chimico e microbiologico di varia origine.

Lo stato dei fiumi e dei laghi di San Pietroburgo è monitorato dal “dipartimento interregionale nord-occidentale per l'idrometeorologia e il monitoraggio ambientale” (UGMS nord-occidentale), la Nevsko-Ladoga Basin Water Administration, e l'ente territoriale dell'Agenzia federale russa per le risorse idriche (Rosvodresursy) [5]

Nelle acque dei fiumi della regione San Pietroburgo, il Threshold Limit Value (TLV), la soglia normativa dell'inquinamento, viene superato regolarmente evidenziando un livello di “inquinamento elevato” o inquinamento “estremamente elevato” (i criteri TLV vigenti sono stati adottati in conformità con l'Ordine del Servizio federale della Russia per l'idrometeorologia e l'ambiente di monitoraggio del 31.10.2000 n. 156). I dati sui casi di inquinamento elevato ed inquinamento estremamente elevato per il 2019 e il 2020 sono forniti nelle tabelle 1.2 e 1.3.

La valutazione del livello di inquinamento delle acque, in generale può essere effettuata mediante numerosi parametri, nella fattispecie con 1356 parametri, normati in conformità alla normativa russa 52.24.643-2002 "Metodo per la valutazione globale del grado di inquinamento delle acque superficiali mediante indicatori idrochimici". Questi standard (TLV) sono applicabili ad acque sotterranee, acque dolci superficiali destinate ad uso potabile e ricreativo e ai sistemi di distribuzione di acqua destinata all'igiene personale.

Come standard per la classificazione delle acque della regione di San Pietroburgo da parte di UGMS nord-occidentale, vengono utilizzati i valori più restrittivi tra i TLV imposti dalla normativa nazionale 52.24.643-2002 e dalla normativa sugli standard per la qualità dell'acqua superficiale ad interesse ittico (Ordinanza del Ministero dell'agricoltura della Federazione Russa N° 552 del 13.12.2016).

Gli indicatori utilizzati sono 17: ossigeno disciolto in acqua (DO), BOD₅, COD, concentrazione di fenoli, prodotti petroliferi, azoto ammoniacale, azoto nitrico, ferro totale (Fe), rame (Cu), zinco (Zn), nichel (Ni), manganese (Mn), cadmio (Cd), piombo (Pb), cloruri, solfati, tensioattivi.

Tabella 1.1- TLV dei 17 indicatori

Composto	TLV
Ossigeno disciolto	6 mg/l (valore max)
Manganese	0,01 mg/l
Rame	1 mg/l
Nichel	0,02 mg/l
Piombo	0,006 mg/l
Ferro totale	0,1 mg/l
Cadmio	0,001 mg/l
Zinco	0,01 mg/l
Azoto nitrico	0,02 mg/l
Azoto ammoniacale	0,4 mg/l
Prodotti petroliferi	0.050 mg / l
Fenoli	0,001 mg/l
COD	15 mgO ₂ /l
BOD ₅	2 mgO ₂ /l
Cloruri	300 mg/l
Solfati	500 mg/l
Tensioattivi	0,1 mg/l

Seguendo la metodologia standard “Metodo per la valutazione globale del grado di inquinamento delle acque superficiali mediante indicatori idrochimici” proposta dal Servizio federale russo per l'idrometeorologia e il monitoraggio ambientale, tenendo conto della frequenza dei casi di inquinamento (segnalati in tabella 1.2) , nonché del valore medio della frequenza di superamento del TLV, vengono determinate le classi di qualità delle acque superficiali ai vari punti di monitoraggio, che vengono così nominate:

Classe 1 - Attualmente pulito; Classe 2 – Debolmente inquinato; Classe 3 - Inquinato; Classe 4 – Sporco; Classe 5 - Estremamente sporco

Tabella 1.2 Casi di inquinamento elevato ed estremamente elevato nel 2019. (L'OD viene considerato indicatore di inquinamento estremamente elevato se la concentrazione rilevata è < 2mg/l) [6]

Corpo idrico	Località	Ubicazione del punto di prelievo del campione	Data	Indicatori – Grado di superamento del TLV
San Pietroburgo				
Casi di inquinamento estremamente elevato				
Fiume Kamenka	San Pietroburgo	0,5 km più in basso della località Kamenka, ponte autostradale, al centro, in superficie.	05.09	Ossigeno disciolto – 1,20 mg/l
			09.09	Ossigeno disciolto – 1,50 mg/l
Casi di inquinamento elevato				
Condotto № 840	Serstrorestk	0,2 km sopra la foce, riva destra,	04.02	Manganese – 0,300 mg/l (30 TLV)
			04.03	Manganese – 0,370 mg/l (37,0 TLV)
Fiume Kamenka	San Pietroburgo	0,5 km più in basso della località Kamenka, ponte autostradale, al centro, in superficie.	10.01	Manganese – 0,480 mg/l (48 TLV)
			04.02	Manganese – 0,330 mg/l (33 TLV)
			04.03	Manganese – 0,320 mg/l (32 TLV)
			04.06	Manganese – 0,310 mg/l (31 TLV)
			14.08	Ossigeno disciolto – 2,10 mg/l
			05.09	Manganese – 0,430 mg/l (43,0 TLV)
			09.09	Manganese – 0,470 mg/l (47,0 TLV)
			13.09	Ossigeno disciolto – 2,10 mg/l
			06.11	Manganese – 0,340 mg/l (34,0 TLV)
10.12	Manganese – 0,443 mg/l (44,3 TLV)			
Fiume Neva	San Pietroburgo	1) Entro i confini di San Pietroburgo, 1,4 km prima della foce, riva destra, in superficie.	04.02	Manganese - 0,470 mg/l (47 TLV)
		2) 0,5 km prima di confluire nel fiume İzora	15.05	Zinco – 0,230 mg/l (23,0 TLV)
		3) 0,5 km prima di confluire nel fiume Slavyanka, al centro, in superficie.	09.12	Nitrito NO ₂ ⁻ – 0,228 mg/l (11,4 TLV)

		4) 0,5 km prima di confluire nel fiume Okhta, al centro, in superficie	09.12	Manganese – 0,327 mg/l (32,7 TLV)
Fiume Okhta	San Pietroburgo	1) Entro i confini di San Pietroburgo, 0,05 km prima della foce, al centro, in superficie.	04.03	Manganese – 0,460 mg/l (46 TLV)
			15.05	Manganese – 0,340 mg/l (34 TLV)
			04.06	Manganese – 0,350 mg/l (35 TLV)
			05.11	Manganese – 0,400 mg/l (40,0 TLV)
			09.12	Manganese – 0,495 mg/l (49,5 TLV)
Fiume Okhta	San Pietroburgo	2) in linea con il ponte lungo il viale “Shahumyan Prospekt”, 1,5km prima che confluisca nella Neva, al centro, in superficie.	10.01	Manganese – 0,440 mg/l (44 TLV)
			04.02	Manganese – 0,490 mg/l (49 TLV)
			04.03	Manganese – 0,420 mg/l (42 TLV)
			04.06	Manganese – 0,440 mg/l (44 TLV)
			06.11	Manganese – 0,390 mg/l (39,0 TLV)
		09.12	Manganese – 0,494 mg/l (49,4 TLV)	
		3) Al confine comunale di San Pietroburgo, 0,9 km prima della confluenza con il Kapralijev, al centro, in superficie.	10.01	Manganese – 0,410 mg/l (41 TLV)
			04.02	Manganese – 0,400 mg/l (40 TLV)
			04.03	Manganese – 0,470 mg/l (47 TLV)
			06.11	Manganese – 0,310 mg/l (31,0 TLV)
10.12	Manganese – 0,315 mg/l (31,5 TLV)			
Regione (Oblast) di Leningrado				
Fiume Luga	Luga	10,2 km sotto a Tomalchevo, riva sinistra, in superficie.	03.06	Cadmio – 0,0048 mg/l (4,8 TLV)
Fiume Nazija	Nazija	2,2 km prima della foce	22.08	Ossigeno disciolto – 3,0 mg/l

La tabella 1.3 mostra l'inquinamento dei corpi idrici a San Pietroburgo per il 2016-2017 secondo le classi di qualità dell'acqua appena menzionate. Mentre in figura 1.3 sono visibili i punti di monitoraggio da parte dell'Istituto meteorologico “UGMS nord-occidentale”

Tabella 1.3 Eventi ad inquinamento elevato registrati da gennaio ad aprile 2020 [7]

Corpo idrico	Località	Ubicazione del punto di prelievo del campione	Data	Indicatori – Grado di superamento del TLV
Condotto № 840	Sestroretsk	0,6 km a sud di Sestroretsk, 0,2 km prima della foce, riva destra, in superficie-	06.02	Manganese– 0,410 mg/l (41,0 TLV)
Fiume Kamenka	San Pietroburgo	0,5 km a sud della località Kamenka, al centro, in superficie.	03.03	Manganese - 0,495 mg/l (49,5 TLV)
			08.04	Manganese - 0,313 mg/l (31,3 TLV)
Fiume Okhta	San Pietroburgo	1) Entro i confini di San Pietroburgo, 0,05 km prima della foce, al centro, in superficie.	03.02	Manganese – 0,460 mg/l (46,0 TLV)
			02.03	Manganese - 0,340 mg/l (34,0 TLV)
			07.04	Manganese - 0,320 mg/l (32,0 TLV)
		2) in linea con il ponte lungo il viale “Shahumyan Prospekt”, 1,5km prima che confluisca nella Neva, al centro, in superficie.	03.02	Manganese – 0,430 mg/l (43,0 TLV)
			02.03	Manganese - 0,360 mg/l (36,0 TLV)
			07.04	Manganese - 0,300 mg/l (30,0 TLV)
		3) Al confine comunale di San Pietroburgo, 0,9 km prima della confluenza con il ruscello Kapralijev, al centro, in superficie.	14.01	Manganese – 0,480 mg/l (48,0 TLV)
			06.02	Manganese – 0,330 mg/l (33,0 TLV)
			03.03	Manganese -0,350 mg/l (35,0 TLV)
			08.04	Manganese – 0,316 mg/l (31,6 TLV)
Lago Shugozero	Località Ulyanitsa	1,5 km a sud di Ulyanitsa, in superficie.	16.04	Piombo - 0,019 mg/l (3,2 TLV)

Tabella 1.4 Inquinamento idrico dei corsi d'acqua a San Pietroburgo nel 2016–2017 secondo le 5 classi di qualità dell'acqua superficiale. [8]

N	Corpo idrico	Livello di inquinamento al punto di prelievo	
		2016	2017
141	Condotta 840	Molto inquinato	Molto inquinato
142	Fiume Kamenka	Sporco	Sporco
161 (1)	Fiume Neva	Inquinato	Inquinato
161 (2)	Fiume Neva	Inquinato	Inquinato
161 (3)	Fiume Neva	Inquinato	Inquinato
161 (4)	Fiume Neva	Inquinato	Molto inquinato
161 (5)	Fiume Neva	Inquinato	Inquinato
161 (6)	Grande Neva	Inquinato	Inquinato
162	Grande Nevka	Debolmente inquinato	Inquinato
163	Karpovka	Debolmente inquinato	Inquinato
164	Černaja rečka	Inquinato	Inquinato
165	Piccola Nevka	Debolmente inquinato	Debolmente inquinato
166	Canale Fontanka	Debolmente inquinato	Inquinato
167	Canale Moika	Inquinato	Debolmente inquinato
168	Piccola Neva	Debolmente inquinato	Inquinato
169	Zhdanovka	Debolmente inquinato	Debolmente inquinato
172	Ižora	Sporco	Sporco
173	Fiume Slavyanka	Molto inquinato	Inquinato
174	Canale Obvodny	Molto inquinato	Inquinato
175 (1)	Fiume Okhta	Sporco	Sporco
175 (2)	Fiume Okhta	Sporco	Sporco
175 (3)	Fiume Okhta	Sporco	Sporco

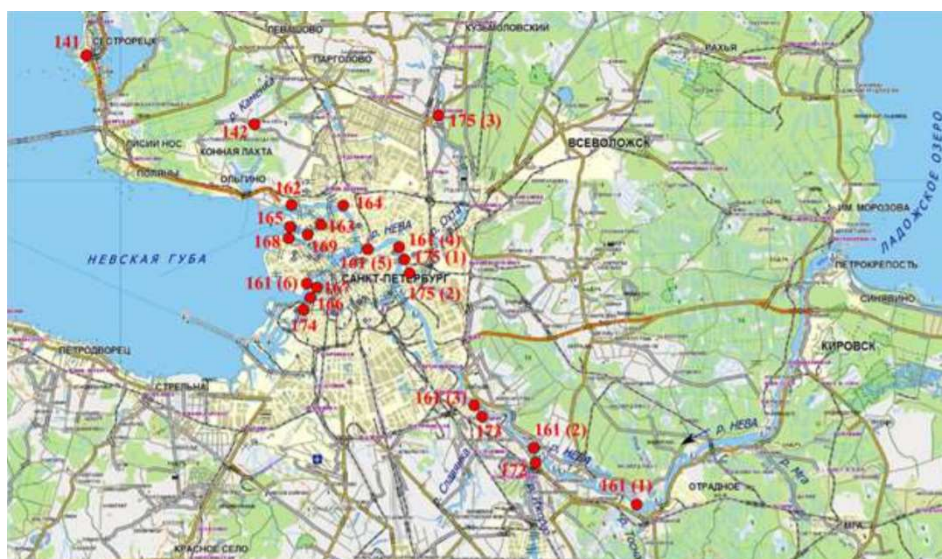


Figura 1.3 - Ubicazione delle stazioni di monitoraggio dell'inquinamento delle acque fluviali sul territorio di San Pietroburgo con numerazione ufficiale.

Tra le impurità presenti nelle acque dei fiumi di San Pietroburgo, ci sono vari inquinanti organici provenienti dalle acque reflue domestiche e industriali.

Questi includono prodotti petroliferi scaricati dalle imbarcazioni che percorrono regolarmente la Neva e parte dei suoi affluenti e prodotti petroliferi da scarichi industriali. Ad esempio, nella Neva, viene registrato frequentemente un eccesso della concentrazione massima ammissibile (TLV) per prodotti petroliferi (TLV 0,05 mg / l).

Nelle acque della Neva e del lago Ladoga da dove ha origine la Neva, è stato rilevato in passato un eccesso di 50 volte il valore del TLV dei fenoli, la cui presenza è dovuta a scarichi industriali illeciti nel bacino idrografico della Neva [9].

Tra i composti più tossici presenti nell'acqua della Neva è stato registrato il benzo(a)pirene appartenente al gruppo degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Il suo contenuto è inferiore al TLV (20 ng / l). Anche altri IPA sono stati registrati nell'acqua della Neva: fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, naftalene, bifenile; il loro contenuto però non supera il TLV. Composti organoclorurati tossici sono stati trovati nei fiumi Neva (e nel lago Ladoga): eptaclor, esaclorobenzene, pesticidi (HCCH, DDT), bifenili policlorurati (PCB).

Dal 1990 al 2005, il contenuto di organoclorurati tossici in quasi tutte le aree rilevate della Neva non è stato superiore al limite convenzionalmente accettato per i bacini di pesca (concentrazione totale di 10 ng/l), sebbene in alcune sezioni sia stato superato: una tendenza all'aumento del contenuto di organoclorurati, le cui principali fonti sono gli impianti agro-industriali, e IPA nell'acqua e nei sedimenti è stata notata nella baia della Neva, impattata dalla presenza dei porti fluviali, delle navi e degli ormeggi. [5,9,10,11]. Il contenuto massimo totale di pesticidi nelle sezioni della Neva e dei suoi affluenti sul territorio di San Pietroburgo non superava i 30 ng/l.

Gli scarichi di acque reflue domestiche e industriali influenzano in modo significativo i valori non solo chimici (parzialmente elencati sopra), ma anche batteriologici della qualità dell'acqua. Molti campioni d'acqua della Neva, prelevati alle prese d'acqua dell'acquedotto cittadino, non soddisfano i requisiti della normativa SanPiN 2.1.5.980-00 "Requisiti igienici per la protezione delle acque superficiali".

C'è un livello costantemente alto di inquinamento batterico del fiume Neva (solo nel 2-3% dei campioni non vengono rilevati batteri coliformi totali e batteri coliformi fecali). Viene superato anche il TLV per BOD₅, che generalmente è relativo all'inquinamento dovuto allo scarico di acque reflue domestiche, come indicato anche dal ridotto livello di ossigeno disciolto nell'acqua [10].

Tra gli inquinanti chimici prioritari dei corpi idrici, particolare attenzione è riservata ai metalli pesanti, poiché:

- 1) i metalli non subiscono processi di decomposizione, ma vengono ridistribuiti solo tra i singoli componenti degli ecosistemi;
- 2) i metalli sono accumulati da organi e tessuti di organismi acquatici, animali a sangue caldo e esseri umani;
- 3) molti metalli sono altamente tossici per vari soggetti biologici [11].

Secondo dati recenti, in alcune sezioni di controllo della Neva e dei suoi affluenti, nel periodo dal 1998 al 2020, sono stati registrati casi di superamento del TLV per i metalli: ferro, rame, manganese, cadmio, nichel, piombo, zinco, causati da scarichi di acque reflue non trattate [8,10,11]. Tuttavia, l'eccesso di ferro e manganese può anche essere di origine naturale [12].

2. Stato dell'arte delle tecniche di fotometria nelle analisi di qualità delle acque

2.1 Fotometria nel controllo rapido della qualità dell'acqua

Per fotometria, in chimica strumentale, si intende l'insieme delle tecniche per misurare l'intensità luminosa, che si basa o sull'assorbimento della radiazione da parte del campione in esame (fotometria di assorbimento) oppure sull'emissione di luce da parte del campione opportunamente eccitato (fotometria di emissione). La radiazione che passa attraverso il campione d'acqua (radiazione trasmessa) viene in parte assorbita e in parte diffusa. Il grado di attenuazione è quantificato dall'assorbanza (o densità ottica) (A):

$$A = \log (I_0 / I_1)$$

Dove:

I_0 = Intensità della radiazione incidente

I_1 = intensità della radiazione trasmessa

In Figura 2.1 viene illustrato in maniera semplificata lo schema di funzionamento di uno spettrofotometro.

Una lampada genera luce che viene filtrata da un filtro monocromatore in grado di lasciar passare una lunghezza d'onda specifica. La luce incidente, alla lunghezza d'onda selezionata, passa attraverso una cuvetta di plastica o quarzo contenente il campione mentre l'intensità di radiazione trasmessa viene registrata da un rivelatore.

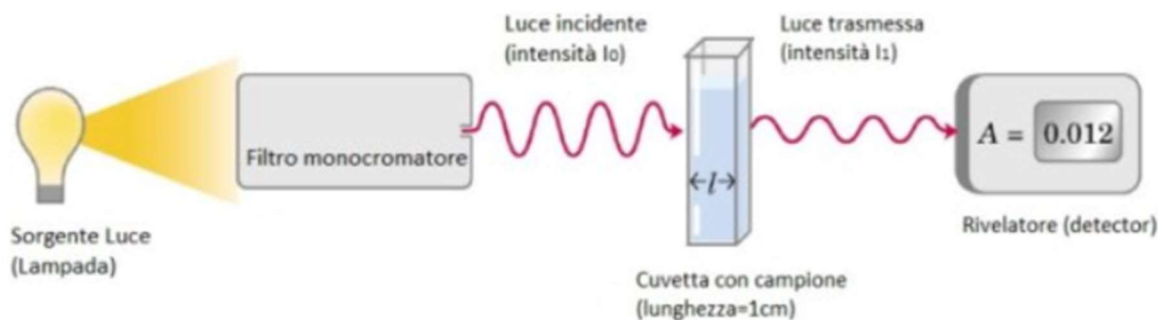


Figura 2.1 – Schema di funzionamento di uno spettrofotometro (Fonte: tuttochimica.it)

Nello spettro ultravioletto UV (100-380 nm) e nello spettro visibile (380-740 nm), gli spettri di assorbanza delle acque naturali e di scarico, di solito aumentano in modo monotono al diminuire della lunghezza d'onda, sono possibili piccoli picchi individuali [13].

L'assorbanza dell'acqua a una lunghezza d'onda di 254 nm (A_{254}) viene spesso utilizzata per controllare il contenuto di sostanze organiche disciolte, anche nei sistemi di monitoraggio in situ [14, 15].

Dal valore di assorbanza può essere ricavata la concentrazione della sostanza organica tramite la legge di Lambert – Beer

$$A = \epsilon_{\lambda} * C * l$$

Dove:

ϵ_{λ} = coefficiente di estinzione molare a T, λ costanti [l/(mol*cm)]

C = concentrazione della sostanza [moli/l]

l = cammino ottico, ovvero la distanza che percorre il fascio di luce che attraversa il campione [cm]

Nel controllo della qualità dell'acqua vengono determinati, tramite fotometria, un parametro di colore (basato sull'assorbimento della luce) e uno di torbidità (basato sulla dispersione della luce).

Il colore di un'acqua è dovuto alla presenza di ioni metallici (ferro, manganese, rame), sostanze organiche (acidi umici e fulvici) e scarichi industriali. Seguendo la

metodologia standard russa, la misurazione del colore viene eseguita a una lunghezza d'onda di 380 o 410 nm [16], 436-440 nm [17].

Il secondo parametro importante nell'analisi dell'acqua è rappresentato dalla torbidità, ossia la riduzione di trasparenza del fluido di processo dovuta alla presenza di solidi in sospensione.

La torbidità viene determinata a una lunghezza d'onda maggiore, a 530 nm oppure nel vicino infrarosso (NIR) a 860 nm. La normativa russa si rifà alla normativa ISO 7027 secondo la quale a lunghezze d'onda > 800 nm si ottengono misure migliori di torbidità per via della minore interferenza dovuta alle sostanze organiche coloranti.

2.2 Fluorimetria nel controllo rapido della qualità dell'acqua

La fluorescenza è un processo di decadimento radiativo per cui una molecola perde la sua energia di eccitazione sotto forma di un fotone, assorbendo radiazioni nel campo UV e riemettendole nel campo del visibile. La fluorescenza si verifica entro millisecondi dopo l'eccitazione e questa differisce dalla fosforescenza, che può verificarsi dopo diversi minuti o persino ore [18]

La spettroscopia di fluorescenza distingue spettri di eccitazione e di fluorescenza.

Negli spettri di fluorescenza (o spettri di registrazione), si ottiene, dopo aver fissato una lunghezza d'onda di eccitazione, la relazione tra intensità di fluorescenza emessa e lunghezza d'onda di fluorescenza. In quelli di eccitazione viene fissata la lunghezza d'onda di fluorescenza per poi ottenere la dipendenza tra intensità di fluorescenza e varie lunghezze d'onda di eccitazione.

Nelle acque naturali, le fonti di fluorescenza (fluorofori) sono impurità organiche di origine naturale e antropica: sostanze umiche, proteine e loro prodotti di degradazione, impurità organiche delle acque reflue domestiche, prodotti petroliferi.

Per via della difficoltà nell'identificare singolarmente i fluorofori della sostanza organica disciolta (DOM), in letteratura questi composti vengono raggruppati in simil-proteici (protein-like) e umo-simili. (humic-like)

In particolare la fluorescenza di tipo proteico è data da 3 amminoacidi: triptofano, tirosina e fenilalanina

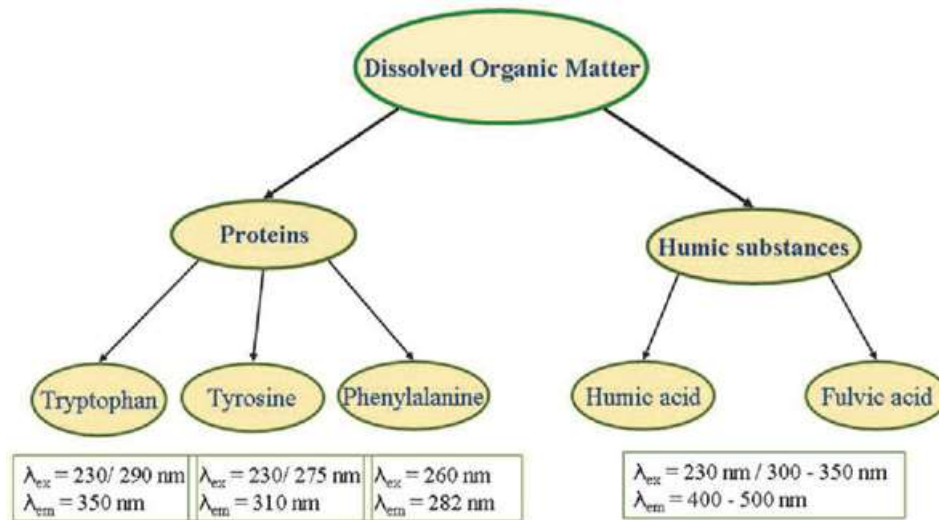


Figura 2.2 - Rappresentazione schematica della sostanza organica disciolta fluorescente con picchi/bande di eccitazione ed emissione dei vari fluorofori [19]

Oltre alla nomenclatura appena descritta, vengono definiti in letteratura i picchi caratterizzanti le sostanze umiche come picco A ($\lambda_{eccitazione} = 230 \text{ nm}$, $\lambda_{emissione} = 400 - 500 \text{ nm}$) e picco C ($\lambda_{eccitazione} = 300 - 350 \text{ nm}$, $\lambda_{emissione} = 400 - 500 \text{ nm}$), mentre ha definito i picchi di triptofano (tryptophan-type) e tirosina (tyrosine-type) rispettivamente come picco T e B [20].

Alcuni tipi di contaminanti ed il loro impatto relativo sull'ecosistema possono essere determinati analizzando l'intensità di fluorescenza alle lunghezze d'onda di eccitazione ed emissione dei fluorofori appena menzionati.

Solitamente viene registrata negli spettri di fluorescenza delle acque naturali una banda di tipo umico con "full width at half maximum" (FWHM) di circa 100 nm e un picco di fluorescenza nell'intervallo di 390-520 nm (solitamente 420-450 nm, con eccitazione a 210-320 nm).

Negli spettri delle acque reflue domestiche e dei percolati di discarica [21,22], oltre alla banda di tipo umico, sono presenti anche due bande di tipo proteico che sono vicine, per caratteristiche, alle bande di fluorescenza della tirosina (picco a circa 300

nm, con eccitazione a 210-280 nm) e del triptofano (picco a circa 340 nm, con eccitazione a 210-310 nm) [21-23]. Un elevato picco di Intensità di fluorescenza nella banda di eccitazione del triptofano può indicare probabile presenza di coliformi fecali [24]

In acqua contaminata da oli, si possono distinguere gli stessi due tipi di bande di fluorescenza, ad esempio, per estratti acquosi di cherosene, gasolio, olio lubrificante, olio combustibile, gli spettri di fluorescenza presentano picchi a 300, 340 e 450 nm e gli spettri di eccitazione a 225 e 280 nm [25].

Tra i fattori che influenzano il segnale di fluorescenza misurato ci sono il pH, la temperatura, la salinità e la concentrazione del campione da analizzare, quest'ultima è collegata al cosiddetto "Inner Filter effect" (IFE).

L'IFE si verifica nelle soluzioni molto concentrate e consiste nell'attenuazione della radiazione eccitante da parte del campione all'interno della cuvetta. Si distinguono IFE primario e IFE secondario.

L'IFE primario si verifica perché non tutte le molecole del sistema hanno la stessa probabilità di essere eccitate, perciò la superficie del campione rivolta verso il fascio di eccitazione fornisce un contributo di fluorescenza maggiore rispetto alle altre.

L'IFE secondario si verifica perché parte della radiazione emessa viene riassorbita dal campione stesso e non riesce a raggiungere il rivelatore.

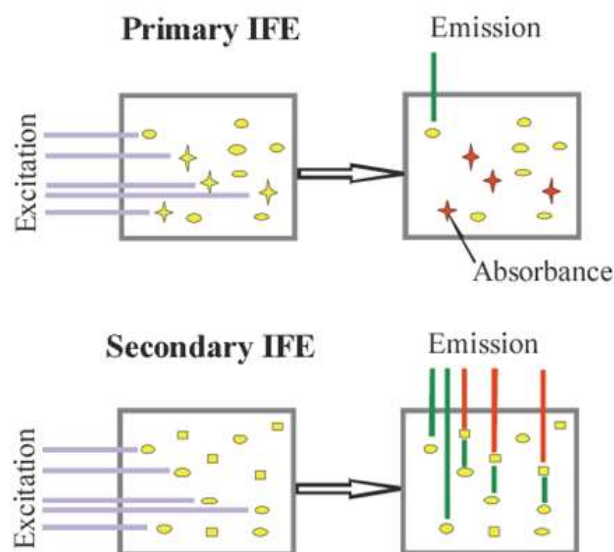


Figura 2.3 Schematizzazione di IFE primario e secondario [19]

Esistono vari modi proposti in letteratura per minimizzare l'IFE:

- 1) diluire il campione
- 2) utilizzare una cuvetta di minor dimensione
- 3) optare per una geometria "Front face" invece che a 90°, che si ottiene semplicemente ruotando la cuvetta in modo tale che venga analizzata solamente la superficie del campione, minimizzando perciò il percorso che la luce percorrerebbe all'interno della cuvetta. Il campione, tuttavia, deve essere omogeneo per evitare che la porzione analizzata sia poco rappresentativa
- 4) tramite formulazione matematica

La correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE è stata effettuata in questo elaborato secondo la formula di Bouguer-Lambert che tiene conto dell'attenuazione sia della radiazione eccitante sia della radiazione emessa:

$$I_{\text{corr}} = I \cdot 10^{0,5(A_{\lambda_{\text{ex}}} + A_{\lambda_{\text{em}}})}$$

Dove:

I_{corr} = intensità di fluorescenza corretta

I = intensità di fluorescenza misurata,

$A_{\lambda_{\text{ex}}}$ = assorbanza alla lunghezza d'onda della radiazione eccitante,

$A_{\lambda_{em}}$ = assorbanza alla lunghezza d'onda di fluorescenza.

Tale formulazione è valida per geometria regolare a 90° , ovvero quando il segnale trasmesso dal monocromatore è perpendicolare al segnale che viene registrato dal rivelatore.

In diversi studi è stata indagata la correlazione tra l'intensità di fluorescenza e altri indicatori della qualità dell'acqua. Per esempio, sono state trovate correlazioni tra BOD e intensità di fluorescenza di tipo triptofano (indice di correlazione lineare $r = 0,77...0,98$) [26], BOD e intensità di fluorescenza di tipo umico ($r = 0,72...0,77$) [27]. È stata ottenuta una correlazione tra COD e l'intensità di fluorescenza di tipo triptofano ($r = 0,42...0,96$) [28], total organic carbon (TOC) e intensità di fluorescenza di tipo triptofano o umico ($r = 0,68...0,97$) [29].

In alcune ricerche sono state trovate strette correlazioni tra fluorescenza e il contenuto di azoto totale e ioni di ammonio [28], caratteristici delle acque inquinate.

In letteratura sono stati indagati i parametri fluorimetrici relativi, ad esempio il rapporto tra l'intensità di fluorescenza nella banda del triptofano e umica, o della tirosina e umica.

Per le acque naturali, i rapporti sono molto inferiori a quelli delle acque reflue non trattate o delle acque superficiali inquinate [30, 31].

In generale, la fluorimetria è un metodo rapido ed efficace per monitorare l'inquinamento sia delle acque reflue che delle acque superficiali, tuttavia non possono essere trascurate le caratteristiche locali come per esempio il tipo di refluo in questione. Inoltre, le proprietà ottiche delle acque naturali e di scarico dipendono fortemente dalla stagione e sono fortemente sito-specifiche.

La fluorescenza delle acque naturali e reflue è dovuta alle sue impurità organiche (origine naturale e artificiale). L'inquinamento delle acque viene rilevato dalla maggiore intensità di fluorescenza di tipo proteico (sebbene l'afflusso di acque reflue possa aumentare la fluorescenza di tipo umico).

2.3 Scopo del lavoro

Il valore assoluto dell'intensità della fluorescenza di tipo proteico o il suo rapporto con l'intensità della fluorescenza di tipo umico può servire da indicatore dell'inquinamento delle acque reflue, come è noto dalla letteratura analizzata. A causa dell'elevato contenuto di sostanze organiche naturali nei fiumi del Nord-Ovest della Russia, la loro influenza sull'intensità della fluorescenza I dell'acqua è piuttosto significativa.

Tuttavia, l'intensità di fluorescenza dell'acqua nella regione delle bande umiche e proteiche è determinata, non solo dalla composizione chimica dell'acqua e dalle lunghezze d'onda a cui viene eseguita l'analisi ottica, ma anche dall'elaborazione del segnale misurato, nonché dalla diluizione del campione.

Anche i tempi di conservazione dell'acqua del campione possono influire sulle sue proprietà ottiche.

La normativa e la situazione logistica dei laboratori in Russia portano a lunghi tempi di conservazione. Ad esempio, in caso di contaminazione accidentale di un corpo idrico, da normativa russa, viene prelevato un campione d'acqua di 5 litri e conservato per 5 giorni nel caso in cui sia necessaria un'analisi chimica [32]. A volte sono lunghi i tempi per concordare con il laboratorio la data dell'analisi chimica (poiché i laboratori potrebbero non essere in grado di svolgere un lavoro urgente), per consegnare il campione al laboratorio (spesso in un'altra città) e per condurre l'analisi stessa (ricordando che la definizione di indicatori come BOD₅ richiede 5 giorni).

Perciò è stato analizzato nel caso studio se una differente modalità di conservazione del campione potesse influire sui risultati delle analisi di fluorescenza.

A questo proposito ci si è chiesti:

- a quali lunghezze d'onda di eccitazione e fluorescenza potessero essere rilevate le differenze tra i campioni di acqua non contaminati e quelli contaminati da reflui domestici.
- quali indicatori (assoluti e relativi) potessero essere utilizzati per rilevare in maniera qualitativa l'avvenuta contaminazione nel contesto di questa ricerca.
- se fosse necessaria la correzione del segnale di fluorescenza per via di Inner Filter effect o se fosse possibile semplificare la procedura di analisi senza l'utilizzo di alcuna correzione.

3. Materiali e metodi

3.1 Modalità di campionamento dell'acqua

Sono stati prelevati campioni d'acqua dal fiume Okhta e dal suo affluente del torrente Kapraljev nell'area dell'insediamento di Murino (sobborgo di San Pietroburgo) dove negli ultimi 10 anni sono stati costruiti quartieri con grattacieli residenziali ad alta densità abitativa (vedi Fig.1.2) e dove erano già presenti alcuni impianti produttivi. Nella figura 3.1 è rappresentato il layout della zona di campionamento.

Sono state eseguite due campagne di campionamento (Nelle Fig. 3.2, 3.3, 3.4 sono rappresentati i punti di campionamento).

I punti di campionamento sono stati scelti in modo da prelevare in una zona di presunto inquinamento da acque reflue domestiche (campione inquinato) e in una zona scelta come riferimento, definita come non inquinata da reflui domestici (campione non inquinato) vedi Tabella 3.1

Per ogni punto di campionamento sono stati raccolti campioni per un totale di 6 campioni per ciascuna campagna. L'acqua è stata prelevata in bottiglie di vetro e trasportata al laboratorio il giorno stesso del campionamento.

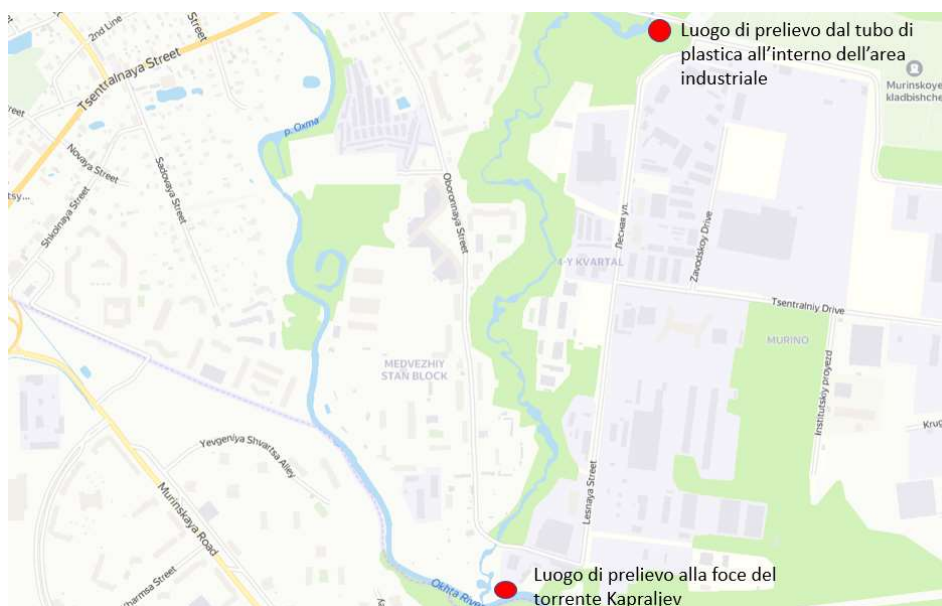


Figura 3.1 – Layout generale di campionamento (Yandex Maps)

Per studiare eventuali cambiamenti nei parametri chimici e ottici dell'acqua relativi alle modalità di conservazione, i 2 campioni di acqua per ogni punto di campionamento sono stati conservati con diversa modalità, indicata dalle lettere dell'alfabeto T e P:

- T - sul tavolo di laboratorio a temperatura ambiente (a circa 20 °C),
- P - in frigorifero (a circa 8 °C).

I campioni sono stati quindi nominati rispettivamente P1, P2, P3 e T1, T2, T3.

In tabella 3.1 sono indicati quali di questi campioni, in base ai punti di campionamento scelti vengono definiti semplicemente “inquinati” o “non inquinati”.

Tabella 3.1 – Stato di qualità dell'acqua ipotizzato per ciascun campione

Campagna 1	
Campione	Stato
T1, P1	Non inquinato
T2, P2	Inquinato
T3, P3	Non inquinato
Campagna 2	
Campione	Stato
T1, P1	Non inquinato
T2, P2	Inquinato
T3, P3	Inquinato

Per quanto riguarda la prima campagna sono state eseguite le analisi chimiche e ottiche il giorno stesso, mentre durante la seconda l'analisi è iniziata il giorno successivo al campionamento.

3.1.1 Campagna 1

Il campionamento è stato eseguito in data 4/12/19.

Il campione 1 è stato prelevato dalla riva del fiume Okhta prima del congiungimento con il ruscello Kapralijev. Tale campione verrà definito al pari del campione 3 come “non inquinato” perché si vuole indagare la differenza dei parametri analizzati rispetto al campione 2. Quest'ultimo è stato prelevato nel Kapralijev in un punto dove si sentiva un odore sgradevole, poco prima della confluenza con Okhta e viene definito come “inquinato”. Il campione 3 è stato prelevato nel torrente Kapraliev alla confluenza con Okhta dove avviene la presunta miscelazione tra i due corsi d'acqua



Figura 3.2 – Ubicazione dei punti di campionamento con numerazione, campagna 1 (Google Maps)

3.1.2 Campagna 2

Il campionamento è stato eseguito in data 15/03/20.

In quel giorno il ruscello Kapralijev era coperto da uno strato superficiale di ghiaccio e il livello dell'acqua era di circa un metro superiore rispetto alla situazione della campagna 1.

Durante questa campagna solamente il campione 1 (Non inquinato) è rimasto nella stessa posizione della campagna precedente, perché in un punto facilmente accessibile in sicurezza.

Il campione 2 (Inquinato) è stato prelevato per motivi di sicurezza circa 20 m a monte, dove lo strato di ghiaccio era meno spesso rispetto alla posizione precedente.

Analizzando i risultati, come verrà discusso in seguito, si è notato che i campioni 3 e 1 della campagna 1 presentavano parametri molto simili, ciò significa che il campione 3 non risultava rappresentativo della miscelazione tra le acque di Okhta e Kapralijev. Perciò nella campagna 2 a marzo l'idea era quella di provare a campionare sull'altra sponda del Kapralijev collegata tramite un ponticello in legno, tuttavia non era raggiungibile in sicurezza per via dell'aumento del livello dell'acqua e dello strato di

ghiaccio che lo ha ricoperto. Perciò il campione 3 della campagna 2 è stato prelevato circa 2 km a nord direttamente da un tubo di scarico in plastica che scaricava acqua proveniente da una zona industriale, nello specifico nell'ambito di lavorazione del legno, e da un complesso abitativo tradizionale russo. Anche tale campione viene definito "Inquinato". Si è scelto di campionare il giorno di domenica per ottenere un'acqua campionata presumibilmente di sola origine domestica e non industriale.



Figura 3.3 – Ubicazione dei punti di campionamento 1 e 2, campagna 2 (Google Maps)



Figura 3.4 – Ubicazione del punto di campionamento 3 della campagna 2 nel torrente Kapraljev nei pressi di una zona industriale, (Google Maps)

3.2 Strumentazione utilizzata

Gli spettri di assorbanza sono stati ottenuti tramite uno spettrofotometro modello SF-56 (OKB-SPECTR, San Pietroburgo) utilizzando una cuvetta di quarzo con lunghezza del cammino ottico di 1 cm.

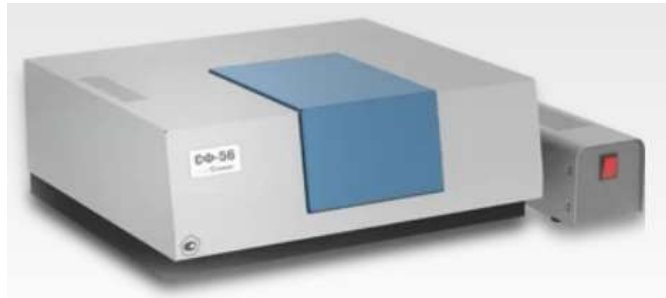


Figura 3.5 Spettrofotometro SF-56 (OKB-SPECTR, San Pietroburgo)

Gli spettri di fluorescenza sono stati ottenuti tramite uno spettrofluorimetro modello "RF 5301 PC" (Shimadzu, Giappone) a una lunghezza d'onda di eccitazione di 230 nm e 267 nm, e lunghezze d'onda di emissione da 200 a 650 nm.

Un campione d'acqua è stato posto in una cuvetta di quarzo a sezione trasversale quadrata con un lato di 1 cm. L'intensità della fluorescenza è stata registrata ad angolo retto rispetto alla sorgente di luce.

La correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE primario e secondario è stata effettuata secondo la formula che tiene conto dell'attenuazione della radiazione eccitante e della radiazione di fluorescenza con cammino ottico di 0,5 cm di spessore secondo la legge di Bouguer-Lambert come già discusso in precedenza.



Figura 3.6 - Spettrofluorimetro modello "RF 5301 PC" (Shimadzu, Giappone)

La conducibilità elettrica dell'acqua (k) è stata misurata sul campo con un conduttivimetro portatile HI 8733 (HANNA Instruments, Austria).



Figura 3.7 – Conduttivimetro HI 8733 (HANNA Instruments, Austria)

Le concentrazioni di carbonio totale (TC), carbonio inorganico (IC) e azoto totale (TN) sono state misurate utilizzando un analizzatore TOC-L (Shimadzu, Giappone) senza diluire il campione.

Le misurazioni sono state effettuate con un errore del 10%. La concentrazione di carbonio organico totale (TOC) è stata determinata sottraendo IC da TC.



Figura 3.8 -TOC-L vpn (Shimadzu, Giappone)

Le concentrazioni di cationi sono state calcolate per elettroforesi capillare secondo la metodologia russa “PND F 14.1: 2: 4.167-2000.”

In questo elaborato ci siamo focalizzati sullo ione ammonio.

La concentrazione di NH_4^+ è stata ottenuta tramite "KAPEL®-103R", un dispositivo di elettroforesi capillare con rilevatore fotometrico, e un sistema di messa a fuoco con microenti. La sorgente luminosa è una lampada al mercurio a bassa pressione con eccitazione ad alta frequenza, che fornisce un'elevata stabilità del flusso luminoso. Come ricevitore viene utilizzato un fotodiodo al carburo di silicio, sensibile

all'intervallo spettrale di 200-310 nm. Poiché nello spettro del mercurio in questa regione è presente una singola riga con una lunghezza d'onda di 253,7 nm, il fotometro funziona in modalità monocromatica. Ciò è dovuto all'elevata sensibilità del sistema e a un'ampia gamma di concentrazioni rilevabili. L'elaborazione dei dati è stata svolta utilizzando il software Multichrom3.1 (Ampersand, Russia)



Figura 3.9 Dispositivo per l'elettroforesi capillare KAPEL®-103R

4. Risultati e discussione

4.1. Assorbanza dell'acqua

Gli spettri di Assorbanza (A) dei campioni d'acqua misurati tramite spettrofotometro in una cuvetta con cammino ottico di 1 cm sono mostrati in Fig. 4.1-4.3 per la campagna 1. Poiché gli spettri di assorbanza della sostanza organica naturale (NOM) nel vicino UV e nell'intervallo del visibile diminuiscono in maniera monotona all'aumentare della lunghezza d'onda e raramente contengono picchi pronunciati, si può scegliere una delle lunghezze d'onda per un confronto generale degli spettri. Per una stima approssimativa del contenuto di impurità organiche dell'acqua, è consuetudine utilizzare A a $\lambda 254$ nm (A_{254}) [14]

La variazione di A_{254} nel tempo al variare delle condizioni di conservazione dei campioni è mostrata in Fig. 4.4. Da questa figura si può vedere che A_{254} complessivamente diminuisce nel tempo.

Per quanto riguarda la prima campagna di campionamento (campagna 1) il giorno del campionamento (giorno 0) per l'acqua contaminata (T2 e P2), A_{254} variava da 0,71 a 0,80, per non contaminata (T1, T3 e P1, P3), da 0,73 a 0,78. Pertanto, in questo caso, l'inquinamento dell'acqua non sembra influenzare in modo significativo il suo A_{254} .

Le differenze tra i campioni della stessa tipologia (solo contaminati o solo non contaminati) nel giorno del prelievo sono state del 7-13%. Poiché il giorno 0, le differenze nelle condizioni di conservazione dei campioni non avevano ancora avuto il tempo di influenzare le proprietà ottiche dell'acqua, le differenze osservate in A_{254} sono spiegate dalla composizione ineguale dei campioni (possibilmente quantità diverse di impurità sospese in bottiglie diverse durante il campionamento).

Per la seconda campagna di campionamento (campagna 2) per l'acqua contaminata (T2, T3 e P2, P3), A_{254} il giorno 1 variava da 0,63 a 0,67, per non inquinata (T1 e P1) era anche leggermente superiore - da 0,80 a 0,86.

Nella campagna 1, durante il primo giorno di conservazione nei campioni T (conservati su un tavolo a temperatura ambiente), A_{254} è cresciuto dal 5 al 13%. Anche

nei campioni P conservati in frigorifero, A_{254} è diminuito approssimativamente degli stessi valori (del 5-11%).

Man mano che i campioni d'acqua venivano conservati, la loro A_{254} diminuiva.

Al 16° giorno di conservazione, è diminuita del 22-32% per i campioni non contaminati e del 36-39% per i campioni contaminati. Entro il 48° giorno, la conservazione è diminuita del 30-40% per i campioni non contaminati e del 55-56% per i campioni contaminati. (Ricordando che il giorno del campionamento, le differenze in A_{254} tra i diversi campioni non superavano 12%). Nella campagna 2, oltre 24 giorni di conservazione, A_{254} è diminuito del 14-26% (non è stata riscontrata una diminuzione più pronunciata per i campioni contaminati nella campagna 2).

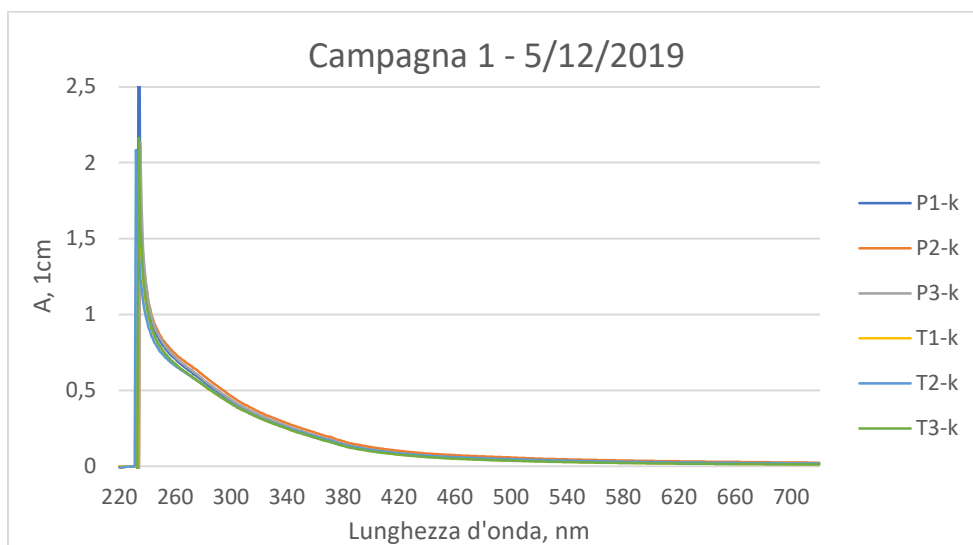
Il confronto di A_{254} tra acqua non diluita e acqua diluita 10 volte ha mostrato che la legge di Lambert-Beer (dipendenza lineare dell'assorbanza dalla concentrazione) per la campagna 1 non si verifica.

Per la campagna 1 nei primi giorni (0 e 1) per un campione diluito 10 volte con acqua distillata, $A_{254} * 10$ era leggermente superiore a A_{254} per i campioni non diluiti (1-9%). Tuttavia, nei giorni successivi (a partire dal dodicesimo) la differenza è stata nettamente maggiore (fino al 116%). Ciò può essere spiegato da un cambiamento nello stato disperso dell'acqua durante la sua diluizione (ad esempio, la formazione di nuove particelle o il passaggio di impurità da uno stato sospeso a uno disciolto).

Nella campagna 2, queste differenze sono meno pronunciate. Per un campione diluito 10 volte con acqua distillata, $A_{254} * 10$ era fino al 22% superiore alla A_{254} di campione non diluito.

In generale, gli spettri di assorbanza della campagna 1 mostrano l'assenza di differenze significative negli spettri tra i campioni all'inizio della conservazione sia a temperatura ambiente che in frigorifero. L'assorbanza a 240-600 nm nei campioni contaminati diminuisce più rapidamente che nei campioni non contaminati (se conservato sia in frigorifero sia a temperatura ambiente).

a)



b)

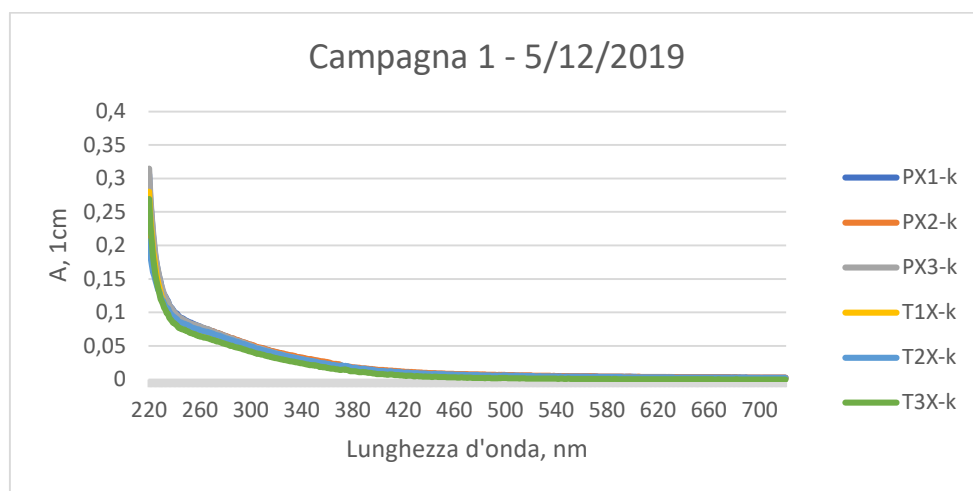
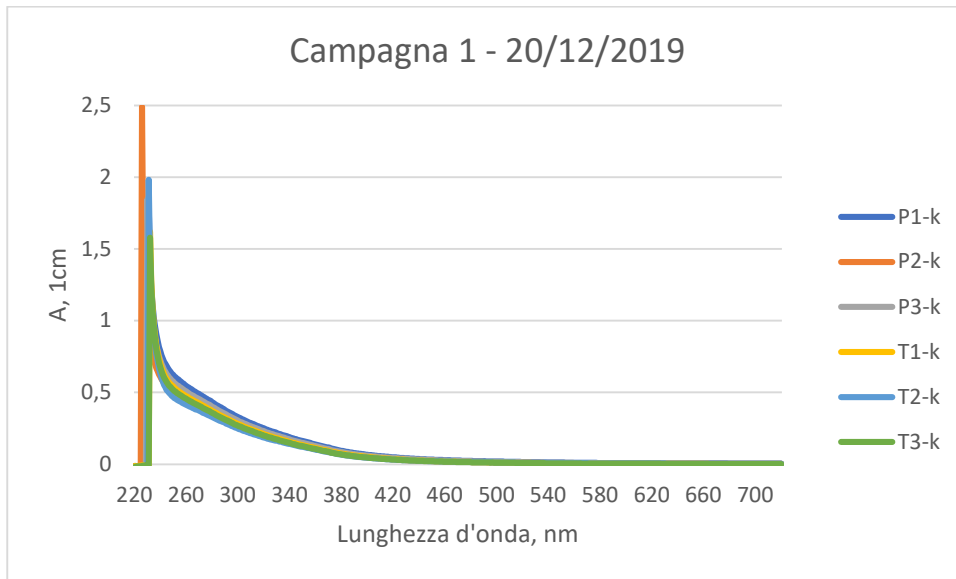


Fig. 4.1. Campagna 1. -Spettro di assorbanza dell'acqua al giorno 1 (a – senza diluizione, b – con diluizione X10)

a)



b)

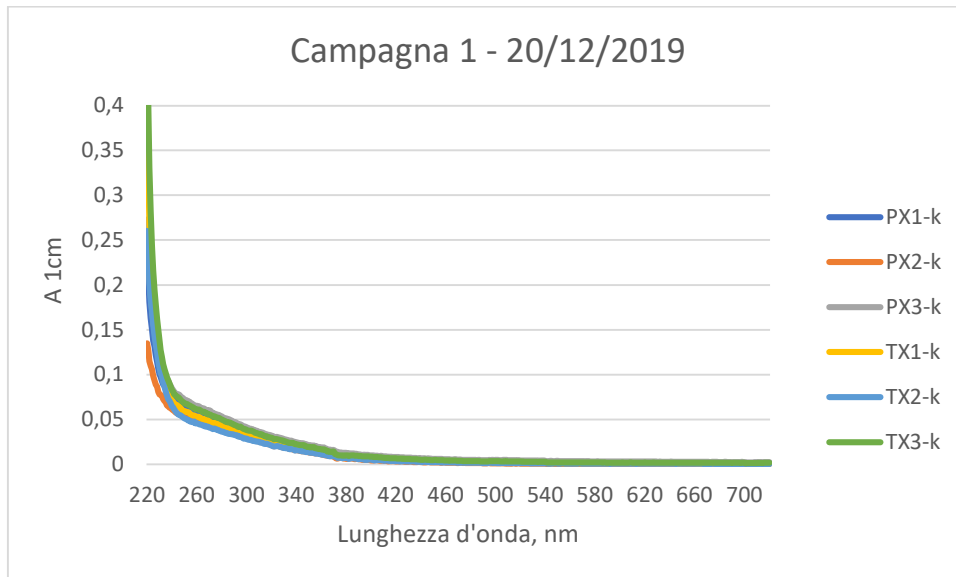
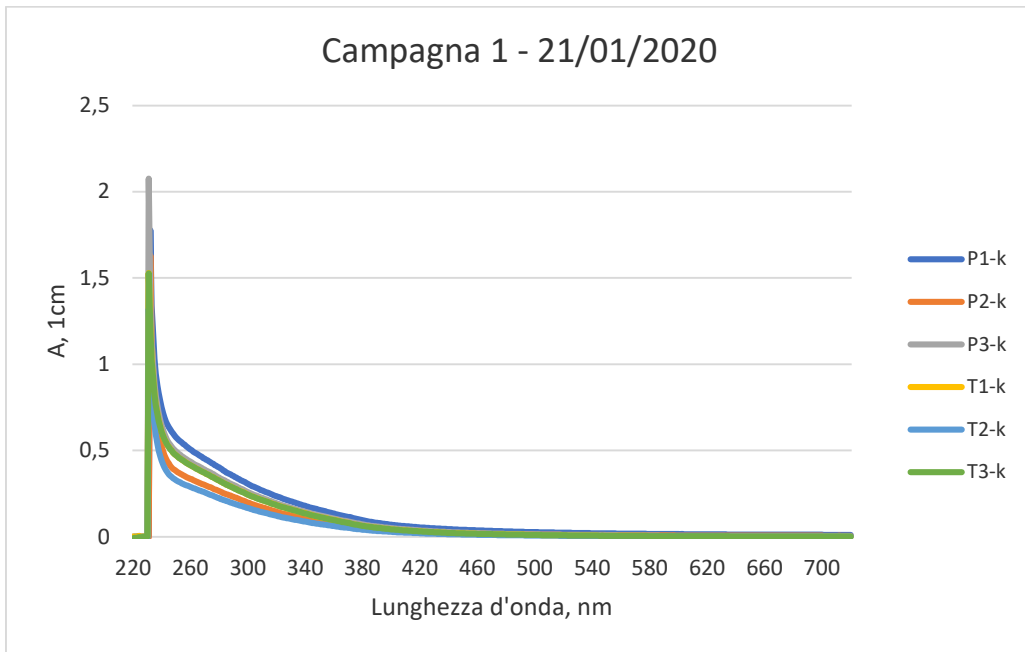


Fig 4.2 - Spettro di assorbanza dell'acqua al giorno 16 (a – senza diluizione, b – con diluizione X10)

a)



b)

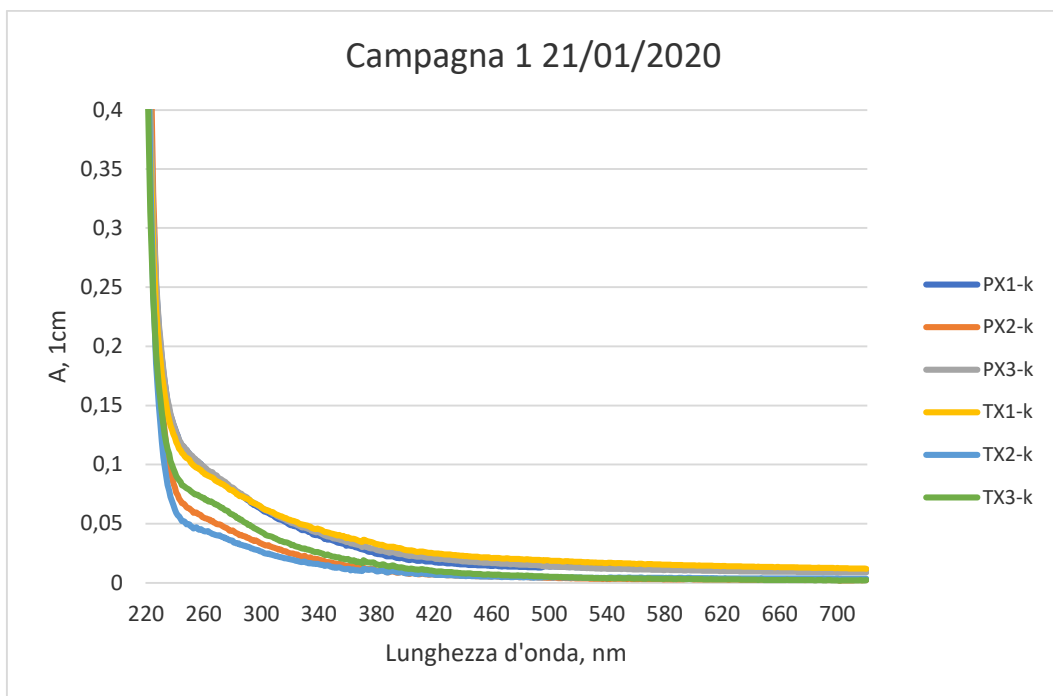


Fig.4.3. Spettro di assorbanza dell'acqua al giorno 48 (a – senza diluizione, b – con diluizione X10)

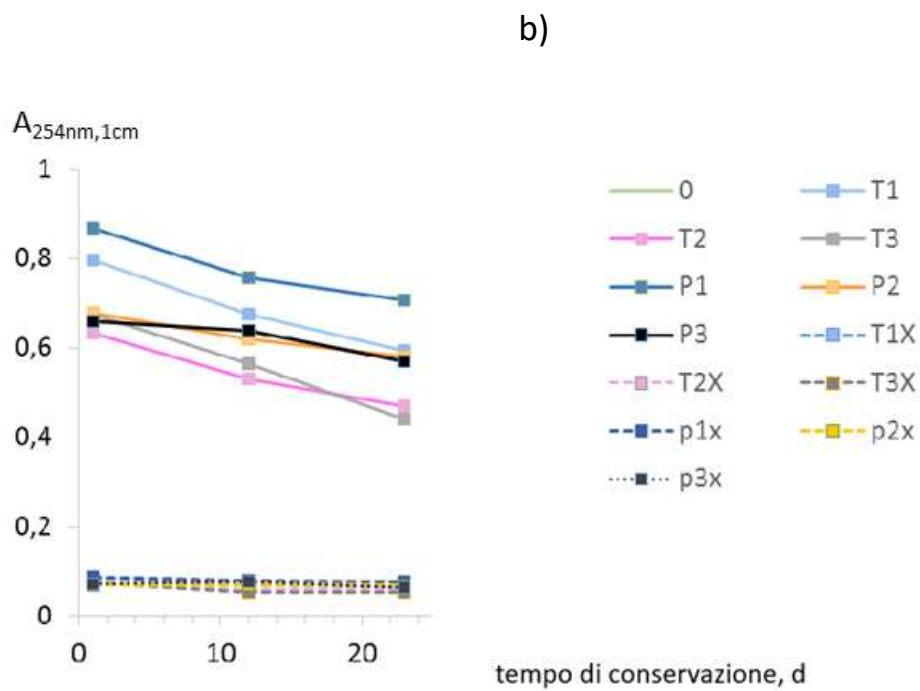
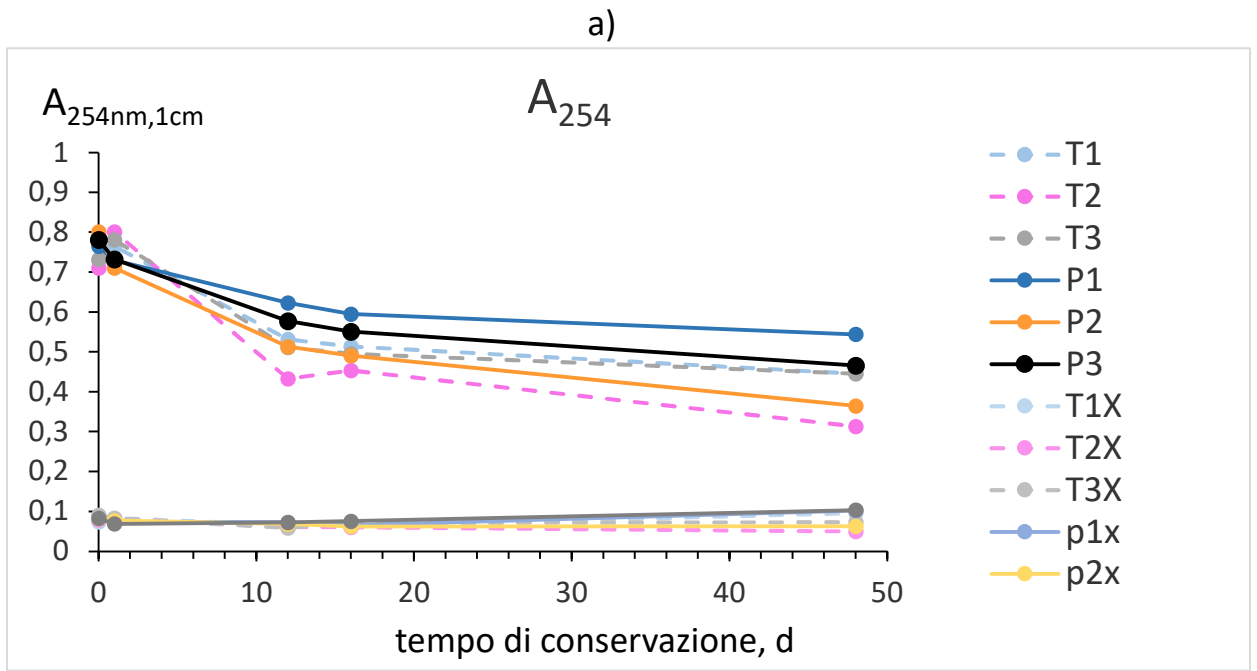


Fig. 4.4 Variazione nel tempo di A_{254} al variare delle condizioni di campionamento
 a) - campagna 1, b) campagna 2.

Sono stati utilizzati alcuni valori di Assorbanza ai giorni 0,16,48 per la correzione dell'intensità di fluorescenza I dovuto all' Inner Filter effect (IFE). Le tabelle 4.1, 4.2 e 4.3 mostrano A alle lunghezze d'onda di eccitazione del campione (230, 267 nm) ed emissione(300, 320, 350, 370, 420 nm).

Tab 4.1 parametri di assorbanza A_{ex} , A_{em} per la correzione IFE, campagna 1, giorno 0 per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)

	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
A_{ex230}	1,23	1,20	1,17	1,37	1,32	1,39	0,12	0,12	0,12	0,14	0,13	0,14
A_{ex267}	0,62	0,62	0,62	0,65	0,69	0,66	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07
A_{em300}	0,41	0,42	0,41	0,43	0,46	0,44	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05
A_{em320}	0,32	0,32	0,32	0,34	0,36	0,34	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04
A_{em350}	0,22	0,22	0,22	0,23	0,25	0,23	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
A_{em370}	0,16	0,17	0,16	0,17	0,19	0,18	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
A_{em420}	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tab 4.2 parametri di assorbanza A_{ex} , A_{em} per la correzione IFE, campagna 1, giorno 16 per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)

	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
A_{ex230}	1,23	1,24	1,46	1,09	0,95	1,27	0,12	0,12	0,15	0,11	0,09	0,13
A_{ex267}	0,44	0,39	0,43	0,51	0,43	0,47	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07
A_{em300}	0,29	0,26	0,27	0,33	0,28	0,31	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
A_{em320}	0,21	0,19	0,21	0,25	0,21	0,23	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
A_{em350}	0,14	0,13	0,13	0,16	0,13	0,15	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
A_{em370}	0,10	0,09	0,09	0,12	0,09	0,11	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
A_{em420}	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabella 4.3 parametri di assorbanza A_{ex} , A_{em} per la correzione IFE, campagna 1, giorno 48 per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)

	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
A_{ex230}	1,85	1,39	1,53	1,98	1,78	2,04	0,18	0,14	0,15	0,20	0,18	0,20
A_{ex267}	0,38	0,27	0,38	0,47	0,31	0,40	0,08	0,04	0,06	0,09	0,05	0,09
A_{em300}	0,24	0,17	0,24	0,31	0,20	0,26	0,06	0,03	0,04	0,06	0,04	0,06
A_{em320}	0,18	0,12	0,18	0,23	0,15	0,19	0,05	0,02	0,03	0,05	0,03	0,05
A_{em350}	0,11	0,08	0,11	0,16	0,09	0,12	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,04
A_{em370}	0,08	0,05	0,08	0,12	0,07	0,09	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03
A_{em420}	0,03	0,02	0,03	0,05	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02

Per un campione contaminato, ci sono due motivi per cui si ottiene una I maggiore senza correzione: una A inferiore dell'acqua (rispetto a un campione non inquinato) e un'intensità di fluorescenza più elevata per via della presenza di fluorofori di tipo umico e proteico nella sostanza organica disciolta (DOM).

L'effetto del primo motivo dovrebbe essere eliminato tramite correzione di I per IFE. Poiché gli spettri di assorbanza dell'acqua nella regione di 200–800 nm diminuiscono in modo monotono con l'aumentare della lunghezza d'onda, il moltiplicatore sarà maggiore per le lunghezze d'onda corte (eccitazione e emissione). Ciò è evidente anche dai dati tabulari (vedi tab. 4.4-4.6).

Il moltiplicatore o “fattore di correzione” si calcola nel seguente modo secondo la formulazione di Bouguer-Lambert: $10^{0,5(A_{\lambda_{ex}} + A_{\lambda_{em}})}$. Come si nota dai risultati, tale fattore diminuisce col passare del tempo a parità di coppia $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ per via della diminuzione progressiva dei valori di assorbanza.

In alcuni casi, nei campioni non contaminati (T1, T3, P1, P3) non diluiti, A è leggermente superiore rispetto ai campioni contaminati (questo è particolarmente evidente il giorno 48), quindi il moltiplicatore per loro sarà più alto.

Tabella 4.4 Moltiplicatore per la correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE, campagna 1, giorno 0, per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)

I	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I _{230, 300}	7,76	7,41	7,94	6,76	6,76	6,38	1,22	1,22	1,20	1,24	1,23	1,24
I _{230, 320}	7,00	6,61	7,16	6,10	6,03	5,69	1,20	1,20	1,19	1,23	1,22	1,23
I _{230, 350}	6,24	5,89	6,38	5,37	5,31	5,01	1,19	1,19	1,17	1,22	1,20	1,22
I _{230, 370}	5,82	5,56	5,96	5,01	4,95	4,73	1,17	1,17	1,16	1,20	1,19	1,20
I _{230, 420}	5,31	5,01	5,43	4,52	4,47	4,22	1,16	1,16	1,16	1,19	1,17	1,19
I _{267, 320}	2,95	2,95	2,95	3,13	3,35	3,16	1,14	1,14	1,11	1,14	1,14	1,14
I _{267, 350}	2,63	2,63	2,63	2,75	2,95	2,79	1,12	1,12	1,10	1,12	1,12	1,12
I _{267, 370}	2,45	2,48	2,45	2,57	2,75	2,63	1,11	1,11	1,08	1,11	1,11	1,11
I _{267, 420}	2,24	2,24	2,24	2,32	2,48	2,34	1,10	1,10	1,08	1,10	1,10	1,10

Tabella 4.5 - Moltiplicatore per la correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE, campagna 1, giorno 16, per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)

I	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I _{230, 300}	5,75	5,62	7,33	5,13	4,12	6,17	1,20	1,20	1,24	1,19	1,16	1,23
I _{230, 320}	5,25	5,19	6,84	4,68	3,80	5,62	1,19	1,19	1,23	1,17	1,15	1,22
I _{230, 350}	4,84	4,84	6,24	4,22	3,47	5,13	1,17	1,17	1,22	1,16	1,14	1,20
I _{230, 370}	4,62	4,62	5,96	4,03	3,31	4,90	1,17	1,17	1,22	1,16	1,12	1,19
I _{230, 420}	4,32	4,37	5,56	3,72	3,13	4,57	1,16	1,16	1,20	1,15	1,12	1,17
I _{267, 320}	2,11	1,95	2,09	2,40	2,09	2,24	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11	1,14
I _{267, 350}	1,95	1,82	1,91	2,16	1,91	2,04	1,08	1,08	1,10	1,10	1,10	1,12
I _{267, 370}	1,86	1,74	1,82	2,07	1,82	1,95	1,08	1,08	1,10	1,10	1,08	1,11
I _{267, 420}	1,74	1,64	1,70	1,91	1,72	1,82	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	1,10

Tabella 4.6 - Moltiplicatore per la correzione dell'intensità di fluorescenza per IFE, campagna 1, giorno 48, per campioni non diluiti (T1,T2,T3,P1,P2,P3) e diluiti (T1X,T2X,T3X,P1X,P2X,P3X)

I	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I _{230, 300}	11,09	6,03	7,67	13,96	9,77	14,13	1,32	1,22	1,24	1,35	1,29	1,35
I _{230, 320}	10,35	5,69	7,16	12,74	9,23	13,03	1,30	1,20	1,23	1,33	1,27	1,33
I _{230, 350}	9,55	5,43	6,61	11,75	8,61	12,02	1,29	1,20	1,22	1,32	1,26	1,32
I _{230, 370}	9,23	5,25	6,38	11,22	8,41	11,61	1,27	1,19	1,22	1,30	1,24	1,30
I _{230, 420}	8,71	5,07	6,03	10,35	8,04	10,84	1,26	1,19	1,20	1,29	1,24	1,29
I _{267, 320}	1,91	1,57	1,91	2,24	1,70	1,97	1,16	1,07	1,11	1,17	1,10	1,17
I _{267, 350}	1,76	1,50	1,76	2,07	1,58	1,82	1,15	1,07	1,10	1,16	1,08	1,16
I _{267, 370}	1,70	1,45	1,70	1,97	1,55	1,76	1,14	1,06	1,10	1,15	1,07	1,15
I _{267, 420}	1,60	1,40	1,60	1,82	1,48	1,64	1,12	1,06	1,08	1,14	1,07	1,14

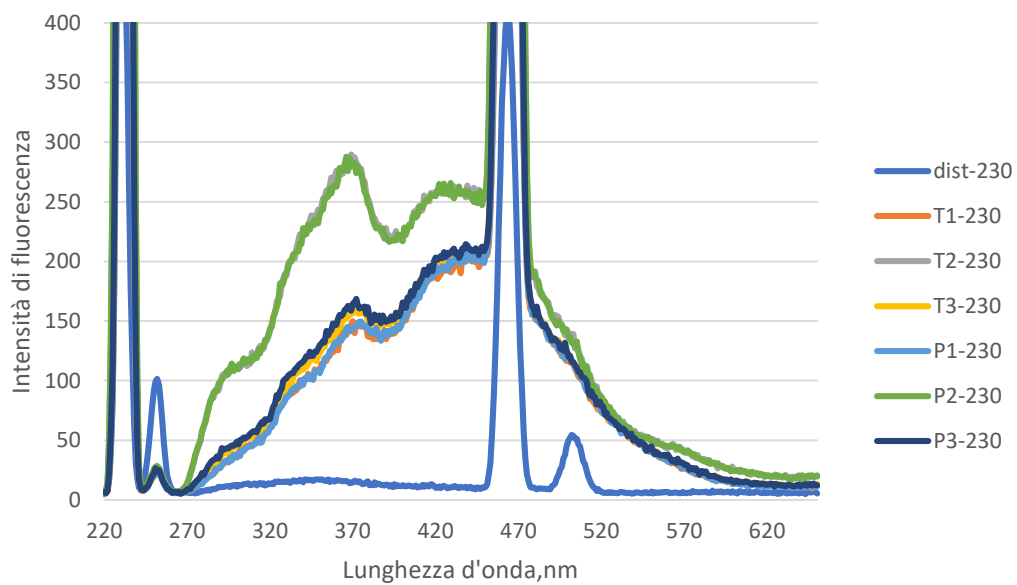
4.2 Intensità di fluorescenza I

Le caratteristiche degli spettri di fluorescenza per entrambe le campagne di campionamento sono descritte in seguito. Per confronto, sono state selezionate diverse lunghezze d'onda di fluorescenza (emissione) caratteristiche delle impurità organiche delle acque naturali e di scarico: 300, 320, 350 e 370 nm per la fluorescenza di tipo proteico e 420 nm per quella di tipo umico.

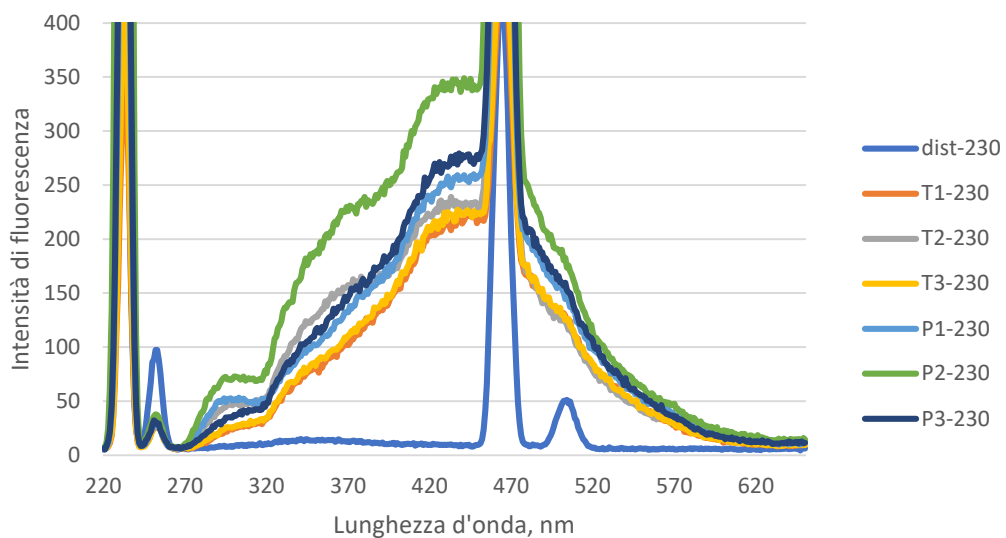
4.2.1. Campagna 1

I campioni 1,3 (prelevati nell' Okhta) sono definiti "non inquinati" e il campione 2 (prelevato dal torrente Kapraliev) è definito "inquinato". Per la campagna 1, gli spettri di fluorescenza a una lunghezza d'onda di eccitazione di 230 nm e 267nm sono mostrati nell'appendice 1. A titolo di esempio la figura 4.5 mostra gli spettri di fluorescenza al giorno 0, giorno 16 e giorno 48. I campioni inquinati al giorno 0 (T2, P2) presentano picchi ben visibili a 300,370 di tipo proteico e 420 nm di tipo umico, con il passare dei giorni la differenza tra campioni contaminati e non contaminati diminuisce

a) Campagna 1 - giorno 0



b) Campagna 1 - giorno 16



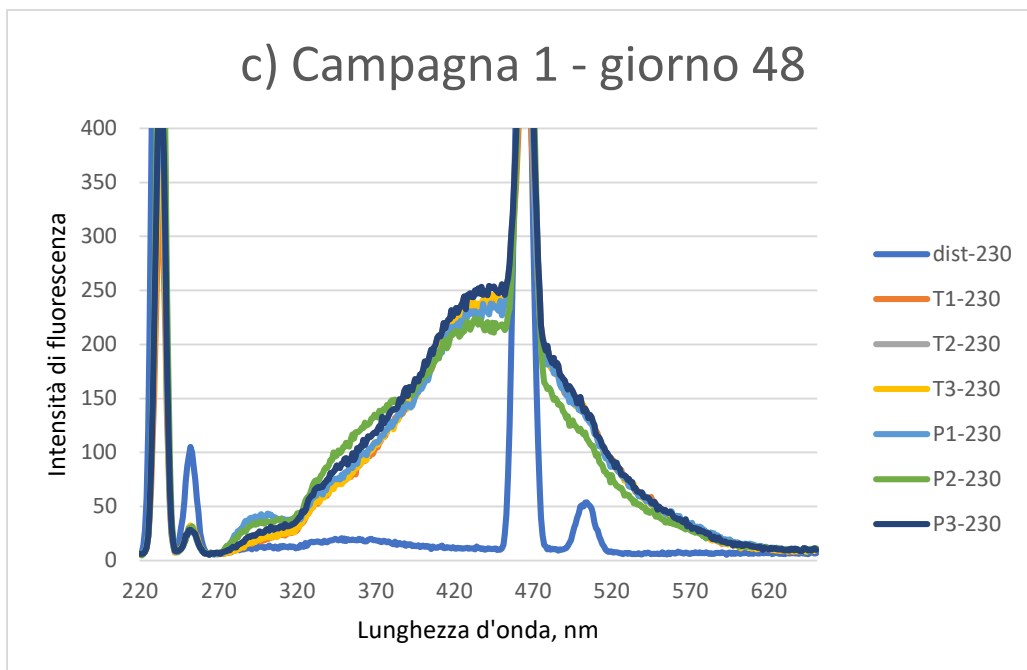


Figura 4.5 – Intensità di fluorescenza “non corretta” a λ_{ex} al giorno 0 (a), 16(b) e 48 (c) al variare della λ_{em}

In appendice 3.1, nei grafici della variazione di I rispetto al tempo di conservazione alle lunghezze d'onda selezionate, si distinguono tre periodi: - da 0 a 1 giorno (in alcuni campioni c'è un leggero aumento o diminuzione in I, - da 1 a 16 giorni (c'è un notevole calo in I), - da 16 a 48 giorni non è visibile alcun cambiamento.

Campioni non diluiti

- da giorno 0 a giorno 1

La I di tipo proteico (λ_{ex} 230 λ_{em} 300, 320, 350, 370) per i campioni contaminati nei giorni 0 e 1 è maggiore di circa 1,4 - 2,2 volte (con o senza correzione) rispetto a quelli non inquinati (vedi tabella 4.7). Questo è tipico delle impurità delle acque reflue organiche in cui i fenoli e gli indoli, questi ultimi sottoprodotti della digestione del triptofano, determinano i picchi negli spettri di fluorescenza. Allo stesso tempo, il TOC dei campioni il giorno del campionamento era solo del 20% superiore a quello dei campioni non contaminati, e dopo una giornata i valori si sono quasi stabilizzati (se conservati sia sul tavolo che in frigorifero). La I di tipo umico a λ_{ex} 230nm, λ_{em} 420nm

per i campioni contaminati è del 25-33% superiore rispetto a quelli non contaminati (con e senza correzione). Una situazione simile si osserva a λ_{ex} 267nm, λ_{em} 420nm.

Tabella 4.7 Variazione di intensità di fluorescenza tra campione 2 (inquinato) e campioni 1 e 3 (non inquinati) ai giorni 0 e 1

Giorno 0				
Intensità di fluorescenza	T2/T1	T2/T3	P2/P1	P2/P3
I230, 300	2,90	2,48	3,14	2,27
I230, 320	2,25	2,07	2,36	2,13
I230, 350	2,20	1,94	2,26	1,84
I230, 370	1,90	1,82	1,97	1,72
I267, 320	2,31	2,03	2,35	1,99
I267, 350	2,37	2,16	2,35	1,99
I267, 370	1,99	1,84	1,93	1,73
Giorno 1				
I230, 300	1,78	1,66	1,76	1,59
I230, 320	1,82	1,52	1,53	1,50
I230, 350	1,57	1,39	1,40	1,36
I230, 370	1,17	1,19	1,01	1,08
I230, 420	1,37	1,59	2,02	1,66
I267, 320	1,88	1,66	1,70	1,54
I267, 350	1,60	1,49	1,37	1,36
I267, 370	1,20	1,21	1,03	1,06

- da giorno 1 a giorno 16

La fluorescenza nella maggior parte dei campioni diminuisce notevolmente al 16° giorno di conservazione. Nei campioni contaminati, la diminuzione di I (come percentuale del valore nel giorno 0) è sempre più pronunciata (vedi appendice 5.2). Apparentemente, ciò è dovuto alla distruzione naturale delle impurità organiche facilmente decomponibili contenute nelle acque reflue. In questo caso, prima di tutto, si verifica la distruzione dei fenoli. Anche il valore del TOC al sedicesimo giorno diminuisce ed è leggermente più alto nei campioni contaminati.

Il grado massimo di diminuzione in I si osserva per λ_{ex} 230nm λ_{em} 300nm, il più piccolo per λ_{ex} 230nm λ_{em} 370nm (vedi Appendice 5.2). Per la fluorescenza di tipo unico I_{230.420}, si osserva un leggero aumento nel campione T2 e una leggera diminuzione in tutti gli altri campioni. La natura del cambiamento in I a λ_{em} 370nm è spiegata dalla sovrapposizione di due segnali di fluorescenza a questa lunghezza d'onda: il bordo destro della banda di tipo proteico (fluoroforo indolo) e il bordo

sinistro della banda di tipo unico. Durante l'immagazzinamento l'intensità del primo segnale diminuisce, il secondo si mantiene costante o aumenta.

Quando sono stati conservati i campioni su un tavolo (T), la diminuzione di I (rispetto al valore del giorno 0) è più pronunciata rispetto a quando sono stati conservati in frigorifero (P). Questo, insieme ai dati su TOC e TN, indica un rallentamento nella decomposizione delle impurità organiche durante la conservazione in frigorifero. Va notato che I a λ_{ex} di 267 nm è parecchie volte inferiore rispetto a λ_{ex} 230nm. Si può dire che per la fluorescenza a λ_{267} , si osservano approssimativamente le stesse tendenze della λ_{230} . Tuttavia, $I_{267,420}$ senza correzione aumenta per tutti i campioni non diluiti ($I_{230,420}$ è aumentato solo per alcuni campioni - P2, P3, P1).

- dal giorno 16 al giorno 48

Nel periodo da 16 a 48 giorni di conservazione, il cambio in I appare diverso a seconda della presenza della correzione del segnale. I senza correzione nei campioni non diluiti continua a diminuire solo a $I_{230,300}$, $I_{230,320}$, rimane all'incirca allo stesso livello a λ_{267nm} . Quando la fluorescenza viene corretta per IFE, I a λ 230nm cresce fino al giorno 24 e poi rimane allo stesso livello o scende leggermente, mentre a λ a 267nm continua a diminuire leggermente o rimane all'incirca allo stesso livello. I risultati sono riassunti nell'appendice 5.1.

Campioni diluiti

Il cambiamento di I per i campioni diluiti 10 volte con e senza correzione ricalca i cambiamenti di I dei campioni non diluiti. È interessante notare che i grafici I senza correzione per i campioni diluiti contaminati conservati sul tavolo (T2X) e nel frigorifero (P2X) sono molto più simili dei grafici per i corrispondenti campioni non diluiti (T2 e P2). Ma tale differenza non si osserva nei grafici I con correzione per IFE. Ne consegue che per i campioni non diluiti, l'effetto di A (e il suo cambiamento durante la conservazione) su I senza correzione è piuttosto significativo. Per I con correzione per (IFE) dopo 16 giorni di conservazione, si osserva un aumento di I, che non avviene nei campioni diluiti.

4.2.2. Campagna 2

A differenza della campagna 1, il campione 3 è contaminato, per via dello spostamento del punto di campionamento nel Kapralijev. Esempi di spettri per la campagna 2 sono forniti nell'appendice 2

In questa campagna, l'I più alto è stato registrato nel campione 3 a λ_{em} 320, 350, 370, 420 nm.

La variazione I al variare del tempo di conservazione è mostrata nell'Appendice 4.

Campioni non diluiti

Per il campione 3 (per tutte le lunghezze d'onda), I aumenta senza correzione. Per i campioni 1 e 2, si verifica quanto segue:

- diminuzione di $I_{230,300}$ $I_{230,320}$ $I_{230,350}$ $I_{267,320}$, $I_{267,350}$ (senza correzione).

- aumento di $I_{230,370}$ $I_{230,420}$ $I_{267,370}$, $I_{267,420}$ (senza correzione).

Per i valori di I post correzione, si verifica una diminuzione a λ_{ex} 230 dall'ultimo giorno di conservazione (non più del 30%), sebbene per alcune opzioni il valore aumenti leggermente il giorno 12 (P3, P2). Anche a λ 267, entro l'ultimo giorno di immagazzinamento, diminuisce o aumenta leggermente (non più del 20%) (vedi appendice 5).

Campioni diluiti

La variazione nel tempo di I per i campioni diluiti 10 volte con e senza correzione ricalca i cambiamenti di I dei campioni non diluiti (vedi appendice 4). I per il campione diluito 10x (senza sottrarre il segnale dell'acqua distillata), differisce da I per il campione non diluito (in% di I campione non diluito): - per λ 230 senza correzione del 140-807%, con correzione, (-28)-115%, - per λ 267 senza correzione del 77-914%, con correzione del 5-387%. Le differenze maggiori si trovano nella banda di emissione a λ_{em} 300-320 nm. Pertanto, dopo la diluizione del campione, l'intensità di fluorescenza diventa maggiore a causa di una diminuzione dell'assorbimento della luce nel campione, nonché a causa della rimozione degli effetti di quenching.

4.2.3 Effetto della correzione su I

Nei giorni 0 e 16, i fattori di correzione (moltiplicatori) per i campioni non diluiti erano simili tra loro. Al giorno 48, i campioni contaminati per la maggior parte delle lunghezze d'onda presentavano valori di Assorbanza e moltiplicatori inferiori. Allo stesso tempo, l'intensità della fluorescenza di tipo proteico nei campioni contaminati era notevolmente più alta all'inizio della loro conservazione, ma al 48 ° giorno ci si è avvicinati alla situazione del campione non contaminato. Pertanto, nei primi giorni l'influenza della correzione alla maggior parte dei picchi selezionati è insignificante, negli ultimi giorni è più significativa. Si può vedere dalle figure in Appendice 1 che se all'inizio della conservazione (fino al giorno 12) le differenze nella fluorescenza di tipo proteico I_b (con e senza correzione) tra i campioni contaminati e non contaminati erano evidenti, a partire dal giorno 16 i valori cominciavano a convergere. Pertanto, i valori assoluti di I non forniscono informazioni sufficienti per valutare l'inquinamento dell'acqua. Potrebbe dare più informazioni un parametro che mostra il rapporto tra la I di tipo proteico e di tipo umico. Sarà descritto nel paragrafo 4.4.

In generale, dagli spettri della campagna 1 si vede che durante la conservazione del campione, i fluorofori di tipo proteico vengono distrutti e i fluorofori di tipo umico aumentano, il che è accompagnato da un corrispondente cambiamento negli spettri di fluorescenza (vedi Appendice 1). Negli spettri della campagna 2, tali cambiamenti sono ugualmente evidenti, ma meno pronunciati (vedi Appendice 2).

4.2.4. Relazione tra I e ione ammonio

Campagna 1

In un campione contaminato della campagna 1, una concentrazione di ammonio prossima al valore limite di soglia (TLV) ($1,9 \text{ mg NH}_4^+/l$) è stata osservata il giorno 24 in un campione contaminato T2, in campioni non contaminati - T1 il giorno 1, P1 il giorno 1, P3 il giorno 16. I parametri fluorimetrici dei campioni in questi giorni sono

mostrati nella Tabella 4.8 Le caselle in giallo indicano l'eccesso di I nell'acqua non contaminata rispetto a quello dell'acqua contaminata.

Le tabelle mostrano che, contrariamente a quanto previsto nella campagna 1, per la maggior parte delle lunghezze d'onda in acqua inquinata, né il parametro assoluto I né il parametro relativo I_b / I_g (ottenuto dividendo le varie I di tipo proteico per la I di tipo unico) nel campione diluito e non diluito superano quelli per l'acqua non inquinata. Pertanto, un confronto tra I e I_b / I_g in questi campioni non rivela la differenza tra acqua inquinata e non contaminata a concentrazioni approssimativamente uguali (vicine a TLV) di uno dei marcatori di inquinamento, lo ione ammonio.

Va notato che sono stati confrontati in queste tabelle dati di giorni differenti, in modo tale che per un campione contaminato l'indicatore di fluorescenza potesse cambiare molto più che per un campione non contaminato.

Per chiarezza, abbiamo confrontato i dati di tutti i campioni della campagna 1 al 48°giorno, quando la concentrazione di NH_4^+ era zero (vedi tab. 4.10.). Uno sfondo giallo indica l'eccesso del parametro fluorimetrico in acqua non inquinata su acqua inquinata. I dati in queste tabelle differiscono dai due precedenti. Per la maggior parte dei casi, i parametri fluorimetrici nell'acqua contaminata sono maggiori rispetto a quelli non contaminati (nei campioni non diluiti e / o diluiti). I parametri in cui si è riscontrata la maggior differenza tra acqua inquinata e non inquinata, ovvero i migliori parametri rilevare l'inquinamento sono stati $I_{230,350}$, $I_{230,370}$, $I_{267,350}$, $I_{230,350} / 420$, $I_{230,370} / 420$, $I_{230,350} / 420$ (post correzione), $I_{230,370} / 420$ (post correzione).

Tabella 4.8 - Campagna 1. Intensità di fluorescenza dei campioni nei giorni in cui la concentrazione di ammonio era prossima al TLV. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di giorno dal campionamento e condizioni di conservazione (temperatura e diluizione).

Parametro	T2 (giorno 24)	T2X (giorno 24)	T1 (giorno 1)	T1X (giorno 1)	P1 (giorno 1)	P1X (giorno 1)	P3 (giorno 16)	P3X (giorno 16)
NH ₄ ⁺ [mg/l]	1,71	-	1,56	-	1,32	-	1,79	-
I _{230, 300}	35	22	68	39	37	25	37	27
I _{230, 320}	42	23	68	37	55	35	48	26
I _{230, 350}	113	50	116	51	103	55	116	43
I _{230, 370}	139	59	151	56	139	57	146	68
I _{230, 420}	204	80	199	70	198	78	256	130
I _{267, 320}	34	7	45	17	28	11	23	12
I _{267, 350}	60	11	53	16	46	15	46	15
I _{267, 370}	90	15	70	20	67	20	75	20
I _{267, 420}	204	31	140	34	139	36	178	41
I _{230, 300} (IFE)	212	27	541	49	245	31	230	33
I _{230, 320} (IFE)	240	28	483	45	328	42	275	31
I _{230, 350} (IFE)	609	60	734	62	548	65	598	52
I _{230, 370} (IFE)	732	71	894	67	695	68	720	81
I _{230, 420} (IFE)	1034	95	1063	83	896	90	1170	152
I _{267, 320} (IFE)	53	8	139	19	82	13	53	13
I _{267, 350} (IFE)	90	11	145	18	120	17	95	16
I _{267, 370} (IFE)	130	16	181	22	164	22	146	22
I _{267, 420} (IFE)	285	33	327	37	311	40	323	45

Tabella 4.9 - campagna 1- Variazione Parametro relativo I_b / I_g dopo 1,16 e 24 giorni. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di condizioni di conservazione (temperatura e diluizione).

Parametro	T2 (giorno 24)	T2X (giorno 24)	T1 (giorno 1)	T1X (giorno 1)	P1 (giorno 1)	P1X (giorno 1)	P3 (giorno 16)	P3X (giorno 16)
I _{230, 300/420}	0,172	0,275	0,342	0,557	0,187	0,321	0,145	0,208
I _{230, 320/420}	0,206	0,288	0,342	0,529	0,278	0,449	0,188	0,200
I _{230, 350/420}	0,554	0,625	0,583	0,729	0,520	0,705	0,453	0,331
I _{230, 370/420}	0,681	0,738	0,759	0,800	0,702	0,731	0,570	0,523
I _{267, 320/420}	0,167	0,226	0,321	0,500	0,201	0,306	0,129	0,293
I _{267, 350/420}	0,294	0,355	0,379	0,471	0,331	0,417	0,258	0,366
I _{267, 370/420}	0,441	0,484	0,500	0,588	0,482	0,556	0,421	0,488
I _{230, 300/420} (IFE)	0,205	0,284	0,509	0,590	0,273	0,344	0,197	0,217
I _{230, 320/420} (IFE)	0,232	0,295	0,454	0,542	0,366	0,467	0,235	0,204
I _{230, 350/420} (IFE)	0,589	0,632	0,690	0,747	0,612	0,722	0,511	0,342
I _{230, 370/420} (IFE)	0,708	0,747	0,841	0,807	0,776	0,756	0,615	0,533
I _{267, 320/420} (IFE)	0,186	0,242	0,425	0,514	0,264	0,325	0,164	0,289
I _{267, 350/420} (IFE)	0,316	0,333	0,443	0,486	0,386	0,425	0,294	0,356
I _{267, 370/420} (IFE)	0,456	0,485	0,554	0,595	0,527	0,550	0,452	0,489

Tabella 4.10 - Campagna 1, giorno 48. Confronto di parametri di Intensità di fluorescenza. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di condizioni di conservazione (temperatura e diluizione)

Parametro	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	p1x	p2x	p3x
I _{230, 300}	20	28	22	41	35	28	40	39	38	91	45	39
I _{230, 320}	28	37	30	38	44	37	28	32	30	43	33	27
I _{230, 350}	74	94	76	81	105	94	43	55	48	54	58	43
I _{230, 370}	106	118	108	110	133	118	47	58	55	58	65	50
I _{230, 420}	216	231	226	217	212	231	72	77	83	80	83	69
I _{267, 320}	17	30	16	32	31	23	16	19	18	37	21	19
I _{267, 350}	36	60	36	43	60	47	15	20	17	24	25	17
I _{267, 370}	66	93	65	70	96	77	20	24	24	29	29	21
I _{267, 420}	178	215	177	173	213	190	35	39	41	42	47	33
I _{230, 300} (IFE)	220	170	170	569	348	398	53	47	47	123	57	52
I _{230, 320} (IFE)	295	212	216	488	403	483	37	39	37	57	42	36
I _{230, 350} (IFE)	709	507	506	942	909	1126	56	65	59	71	73	57
I _{230, 370} (IFE)	981	620	688	1219	1115	1356	61	69	67	75	81	65
I _{230, 420} (IFE)	1882	1168	1356	2244	1698	2495	91	91	100	103	102	90
I _{267, 320} (IFE)	32	47	31	72	52	47	19	20	20	43	23	23
I _{267, 350} (IFE)	65	89	63	89	95	86	18	21	19	28	27	20
I _{267, 370} (IFE)	112	134	111	137	149	135	23	26	26	33	32	24
I _{267, 420} (IFE)	286	300	284	315	314	314	39	41	45	48	50	37

Tabella 4.11 - campagna 1- Parametro relativo I_b/I_g al giorno 48. Sono evidenziati i valori di I di campione non inquinato, che superano i valori di I di quello inquinato a parità di condizioni di conservazione (temperatura e diluizione)

Parametro	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	p1x	p2x	p3x
I _{230, 300/420}	0,091	0,123	0,098	0,189	0,168	0,123	0,555	0,503	0,456	1,130	0,540	0,555
I _{230, 320/420}	0,131	0,161	0,133	0,177	0,206	0,161	0,395	0,418	0,363	0,533	0,405	0,390
I _{230, 350/420}	0,341	0,407	0,338	0,373	0,496	0,407	0,603	0,712	0,585	0,675	0,707	0,624
I _{230, 370/420}	0,491	0,511	0,478	0,506	0,628	0,511	0,663	0,761	0,665	0,717	0,786	0,720
I _{267, 320/420}	0,094	0,140	0,093	0,185	0,145	0,123	0,475	0,478	0,435	0,862	0,451	0,584
I _{267, 350/420}	0,205	0,277	0,202	0,251	0,281	0,246	0,437	0,507	0,414	0,576	0,527	0,525
I _{267, 370/420}	0,370	0,431	0,370	0,405	0,454	0,403	0,573	0,622	0,575	0,675	0,628	0,639
I _{230,300/420 (IFE)}	0,117	0,146	0,125	0,254	0,205	0,159	0,581	0,516	0,475	1,191	0,559	0,584
I _{230,320/420 (IFE)}	0,157	0,182	0,159	0,218	0,237	0,194	0,409	0,426	0,374	0,554	0,415	0,405
I _{230,350/420 (IFE)}	0,377	0,434	0,373	0,420	0,535	0,451	0,616	0,719	0,595	0,691	0,717	0,638
I _{230,370/420 (IFE)}	0,521	0,531	0,507	0,543	0,657	0,544	0,671	0,766	0,672	0,727	0,793	0,730
I _{267,320/420 (IFE)}	0,112	0,158	0,111	0,228	0,167	0,148	0,492	0,487	0,447	0,895	0,462	0,607
I _{267,350/420 (IFE)}	0,226	0,296	0,223	0,282	0,303	0,272	0,446	0,513	0,421	0,589	0,534	0,537
I _{267,370/420(IFE)}	0,392	0,449	0,393	0,435	0,475	0,429	0,580	0,626	0,582	0,685	0,634	0,648

Campagna 2

Per la campagna 2, le concentrazioni di ioni ammonio erano inferiori al TLV in tutti i campioni, tuttavia, il valore più alto (1,1-1,2 mg NH₄⁺/l) è stato riscontrato nel campione 2.

Dagli spettri (Appendice 2) si può vedere che in questo campione I è maggiore che nell'acqua dell'Okhta non contaminata (campione 1), ma inferiore rispetto al campione

contaminato 3. Durante la conservazione dei campioni, la concentrazione di NH_4^+ è scesa a zero mentre I è diminuita leggermente o non è cambiata. Quindi, anche qui I e I_b e I_g non ci consentono di identificare in modo univoco la differenza tra acqua inquinata e non contaminata, nonostante le differenze nella concentrazione di azoto ammoniacale, indicando inquinamento.

4.3. Cambiamento nella composizione chimica dell'acqua

I risultati dell'analisi chimica sono riportati in tabella. 4.12-4.15.

Da normativa russa (GN 2.1.5.1315-03), il TLV per l'azoto totale di ammoniaca e ione ammonio è 1,5 mgN/l, ovvero 1,93 mg di ammonio/l; per i nitrati, 45 mg/l, che corrisponde a 10,2 mgN/l. Non esiste uno standard per l'azoto totale per l'acqua, ma se si aggiungono gli standard per le forme ioniche più comuni (ammonio e nitrati), si ottengono 11,7 mgN/l. Pertanto, quando il contenuto di azoto totale è superiore a 11,7 mgN/l, si può presumere che il TLV venga superato per uno degli ioni (nitrato, ammonio, presumibilmente nitrito).

Nella campagna 1, la concentrazione di ioni ammonio nell'acqua contaminata all'inizio dell'incubazione era 7,6-9,9 mg/l, azoto totale 9,8 mg/l, ovvero la maggior parte dell'azoto totale era ammonio. In acqua non inquinata, l'ammonio è 1,7-2,5 mg/l (4 volte meno), l'azoto totale 4,2-4,8 mg / l (2 volte meno), cioè circa la metà dell'azoto totale è ammonio.

Nella campagna 2, la concentrazione di ioni ammonio è molto inferiore al TLV, nell'acqua contaminata all'inizio della conservazione, la concentrazione di ioni ammonio era 0,02-1,12 mg/l, azoto totale 0,72-2,34 mg/l, e di nuovo, la gran parte dell'azoto totale è ammonio. In acque non inquinate, l'ammoniaca è di circa 0,35 mg/l, l'azoto totale è di circa 1,7 mg/l, cioè i valori sono compresi tra i valori ottenuti per acqua inquinata.

Quando si conservano i campioni, la concentrazione di ammonio nell'acqua diminuisce. Per la campagna 1, la bassa temperatura rallenta la decomposizione dell'ammonio. Quindi, per la campagna 1, entro il giorno 24, l'acqua contaminata

contiene: 2,2 mg/l di ammonio (sul tavolo), 6,2 mg/l (nel frigorifero); in acqua non contaminata: 0 (sul tavolo), 0,7-0,9 mg/l (in frigorifero).

In generale, per la campagna 1, conservata a temperatura ambiente, NH_4^+ in acqua non contaminata è stato consumato (da 2 mg/l a 0) in circa una settimana, in acqua contaminata (da 8-10 mg/l a 0) in circa un mese.

Se conservato in frigorifero, tutto l'ammonio si è consumato per acqua non inquinata in circa un mese, per acqua inquinata invece in un mese e mezzo. Le basse temperature rallentano anche la diminuzione dell'azoto totale.

Per la campagna 2, non è stato rilevato l'effetto della temperatura di conservazione sulla velocità di decomposizione dei composti azotati.

Anche il contenuto di azoto totale nei campioni delle campagne 1 e 2 è ridotto, ma inferiore alla concentrazione di azoto ammoniacale diminuito. È probabile che questi ultimi vengano convertiti in nitrati e altre forme solubili che, a giudicare da questi dati, prevalgono nei campioni analizzati. La conducibilità elettrica (CES) per l'acqua inquinata del Kapralijev è leggermente inferiore a quella delle acque incontaminate di Okhta nelle campagne 1 e 2. Ciò può essere spiegato sia dalla minore salinità dell'acqua di rete sulla base della quale si formano le acque reflue domestiche (la CES dell'acqua di rete a San Pietroburgo è 100-120 $\mu\text{S} / \text{cm}$) e dell'influenza dell'acqua di fusione nivale a basso contenuto di sali. Tuttavia, nella campagna 2 per le acque reflue dal tubo di scarico (campione 3), la conducibilità elettrica è molto più elevata rispetto agli altri due campioni. Pertanto, non in tutti i casi ci si concentra sull'aumento della CES dell'acqua come unico indicatore inquinamento.

Il contenuto di TOC nell'acqua inquinata della campagna 1 era superiore a quello dell'acqua non contaminata; per la campagna 2, le differenze non erano significative. Durante la conservazione, il TOC è diminuito in tutti i campioni.

Tabella 4.12 - Variazione dei parametri chimici dell'acqua durante la conservazione dei campioni, Campagna 1

TOC, mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3
0	18,97	23,99	19,87	18,97	23,99	19,87
1	16,63	16,98	16,64	18,49	19,20	18,02
16	14,63	11,85	13,68	15,64	13,42	14,34
69	11,77	10,09	11,30	13,56	11,50	12,81
[C] ₀ -[C] ₁₆	4,34	12,14	6,19	3,33	10,57	5,53
[C] ₀ -[C] ₆₉	7,20	13,90	8,57	5,41	12,49	7,06
IC, mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3
0	23,05	40,26	24,64	23,05	40,26	24,64
1	22,73	42,04	24,79	22,67	40,96	25,33
16	20,22	38,40	19,21	22,98	42,25	23,86
69	13,88	18,80	13,72	14,27	13,32	14,34
[C] ₀ -[C] ₁₆	2,83	1,86	5,43	0,07	-1,99	0,78
[C] ₀ -[C] ₆₉	9,17	21,46	10,92	8,78	26,94	10,3
Conducibilità elettrica, µSm/cm						
69	323	248	312	305	245	295

Tabella 4.13 - Variazione dei parametri chimici dell'acqua relativi all'azoto durante la conservazione dei campioni, Campagna 1

TN, mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3
0	4,20	9,80	4,79	4,20	9,80	4,79
1	4,27	9,72	4,84	4,40	9,90	5,20
16	3,74	8,43	4,08	4,23	9,69	4,96
69	3,64	5,93	4,04	3,72	7,97	4,33
[C] ₀ -[C] ₁₆	0,46	1,37	0,71	-0,03	0,11	-0,17
[C] ₀ -[C] ₆₉	0,56	8,87	0,75	0,28	1,83	0,46
N-(NH ₄ ⁺), mgN/l						

0	1,56	5,91	1,94	1,32	7,70	1,94
1	1,56	5,06	1,56	1,32	5,21	2,10
2	1,40	5,37	1,79	1,48	5,44	1,71
13	0	3,66	0	1,32	5,60	1,79
16	0	3,42	0	1,17	4,59	1,79
24	0	1,71	0	0,54	4,82	0,70
44	0	0	0	0	0	0
[C] ₀ -[C] ₁₆	1,56	2,49	1,94	0,16	3,11	0,16
[C] ₀ -[C] ₄₄	1,56	5,91	1,94	1,32	7,70	1,94
NH ₄ ⁺ , mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3
0	2,0	7,6	2,5	1,7	9,9	2,5
1	2,0	6,5	2,0	1,7	6,7	2,7
2	1,8	6,9	2,3	1,9	7,0	2,2
13	0	4,7	0	1,7	7,2	2,3
16	0	4,4	0	1,5	5,9	2,3
24	0	2,2	0	0,7	6,2	0,9
44	0	0	0	0	0	0
[C] ₀ -[C] ₁₆	2,0	3,2	2,5	0,2	4,0	0,2
[C] ₀ -[C] ₄₄	2,0	7,6	2,5	1,7	9,9	2,5

Tabella 4.14 - Variazione dei parametri chimici dell'acqua durante la conservazione dei campioni, Campagna 2

TOC, mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3
1	19,98	18,05	18,11	20,25	19,12	17,09
11	16,87	16,81	16,25	18,32	17,51	17,47
26	15,12	14,65	14,44	17,51	16,10	16,40
[C] ₁ -[C] ₁₆	4,86	3,40	3,67	2,74	3,02	0,69
IC, mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3

1	12,68	18,38	78,71	12,61	17,21	78,19
11	11,19	18,30	67,70	11,51	15,49	76,94
26	10,06	10,95	64,16	10,22	12,55	67,30
[C] ₁ -[C] ₂₆	2,62	7,43	14,55	2,39	4,66	10,89
Conducibilità elettrica, $\mu\text{S}/\text{cm}$						
26	148	135	514	138	128	510

Tabella 4.15 - Variazione parametri relativi all'azoto per la campagna 2

TN, mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3
1	1,60	2,25	0,73	1,66	2,34	0,72
11	1,33	1,90	0,63	1,47	1,93	0,66
26	1,33	1,93	0,61	1,39	1,89	0,64
[C] ₁ -[C] ₂₆	0,27	0,32	0,12	0,28	0,45	0,08
N (NH ₄ ⁺), mgN/l						
1	0,29	0,87	0,15	0,27	0,92	0,02
11	0	0	0	0,21	0,08	0
26	0	0	0	0	0	0
[C] ₁ -[C] ₂₆	0,29	0,87	0,15	0,27	0,92	0,02
NH ₄ ⁺ , mg/l						
Giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3
1	0,37	1,12	0,19	0,35	1,18	0,02
11	0	0	0	0,27	0,10	0
26	0	0	0	0	0	0
[C] ₁ -[C] ₂₆	0,37	1,12	0,19	0,35	1,18	0,02

4.4. Sintesi dei risultati ottenuti

Il giorno del campionamento, il contenuto di carbonio organico totale è risultato simile in tutti i campioni di acqua analizzati (19-24 mg_{TOC}/l). Dopo circa 2 settimane dal campionamento, il valore di TOC è diminuito del 7% fino al 31% per i campioni non inquinati conservati a 20°C, mentre per campioni inquinati il valore di TOC è diminuito fino al 51% quando conservati a 20°C, mentre quando tutti i campioni sono conservati a 8°C la decrescita del valore di TOC è più lenta (nella fattispecie fino al 28% per i campioni non inquinati e fino al 44% per i campioni inquinati).

La concentrazione di IC al giorno del campionamento si attesta a 12-79 mg/l, fino a 5 volte maggiore in campioni inquinati rispetto a campioni non inquinati. Dopo circa 2 settimane di conservazione IC è diminuito fino al 20% se i campioni sono conservati a 20°C, la diminuzione è meno pronunciata quando conservati a 8°C (mantenendo sempre un rapporto 1 a 5 dei valori riscontrati nei campioni non inquinati rispetto ai campioni inquinati)

Per quanto riguarda TN, la decrescita dopo 1-2 settimane risulta del 13 fino al 17%, L'ammonio (vedere figura 4.6), nei campioni inquinati se conservato a 8°C alla seconda settimana di conservazione si decompone del 27% mentre si decompone del 38% se conservato a 20°C. Invece nei campioni non inquinati conservati a 20°C tutto l'ammonio si è decomposto alla seconda settimana, mentre a 8°C la diminuzione è risultata solo del 10%. L'assorbanza a 254 nm alla seconda settimana diminuisce fino al 40% per via di fenomeni di biodegradazione e decomposizione, senza che ci siano differenze sostanziali tra conservazione in frigorifero o sul tavolo.

Per quanto riguarda l'intensità di fluorescenza (vedere appendici 3.1 e 4.1), per i campioni inquinati è maggiore rispettivamente del 200% e del 50% per la banda proteica (λ_{em} 320, 350, 370 nm) e la banda umica (λ_{em} 420nm). Dopo circa due settimane dal campionamento, I a λ_{em} 420 nm diminuisce del 10 fino al 47% per campioni non inquinati e conservati a 20°C, nel caso di campioni contaminati e conservati a 20° la diminuzione è del 36 fino al 62%. La perdita di fluorescenza del campione è rallentata nel caso di conservazione in frigorifero a 8°C. Invece, I alla seconda settimana, per quanto riguarda la banda proteica, aumenta fino al 22% sul tavolo, mentre in frigorifero fino al 30%.

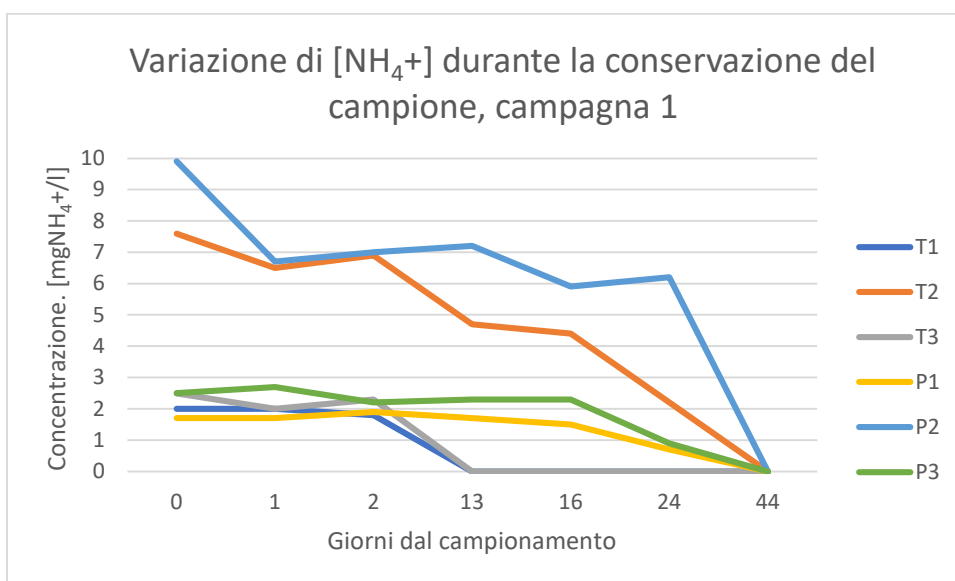


Figura 4.6 - Variazione di concentrazione di ione ammonio nei campioni durante la conservazione (campagna 1)

4.5. Parametro relativo I_b / I_g

Un altro parametro che ci consente di rispondere alla domanda sulla presenza di contaminanti nell'acqua da impurità organiche provenienti dalle acque reflue è il rapporto tra l'intensità di fluorescenza della I di tipo proteico I_b e la fluorescenza di tipo umico I_g (I_b / I_g). Il valore misurato di I_b (un indicatore di inquinamento con impurità di acque reflue organiche) può essere ridotto mediante diluizione con impurità non fluorescenti, anche se il rapporto non dovrebbe cambiare radicalmente. Tuttavia, la diluizione può essere accompagnata da effetti diversi. Se dopo la diluizione vengono rimossi gli effetti della correzione, che sono più pronunciati nella banda proteica I_b , il rapporto I_b / I_g aumenterà. Se vengono rimossi gli effetti di quenching (smorzamento) tramite la diluizione, il risultato è più incerto. Nell'Appendice 6.1 si può vedere che per la campagna 1 nel campione contaminato, I_b / I_g è maggiore che nel campione non contaminato per un fattore pari a 1.05-2.43 (le differenze sono determinate dalle lunghezze d'onda e dalla presenza di correzione).

Nelle tabelle dell'appendice 6.1, le celle corrispondenti a differenze superiori al 20% sono contrassegnate con uno sfondo giallo. Man mano che il campione viene

conservato, il rapporto diminuisce in tutti i campioni, ma in alcuni casi in un campione contaminato rimane più alto anche dopo 48 giorni di conservazione, quando il contenuto di ammonio (marker di contaminazione) in tutti i campioni è diventato zero. Tuttavia, nella maggior parte dei casi, I_b / I_g in un campione contaminato è superiore a quello di un campione non contaminato fino a 24 giorni di conservazione.

È interessante notare che, a partire dal giorno 12, i campioni I_b / I_g in campioni contaminati sono significativamente più alti rispetto a quelli non contaminati, rispetto ai campioni conservati in frigorifero. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che a temperatura ambiente continua la decomposizione delle impurità non disciolte (e quindi debolmente fluorescenti), e da esse la formazione dei fluorofori disciolti che passano dal precipitato alla soluzione analizzata.

Nella campagna 2, il valore di I_b / I_g è superiore al valore di fondo (in Okhta, campione 1) rispetto a un campione non inquinato, principalmente per il campione 3, e la correzione del segnale migliora in qualche modo la situazione (vedi Appendice 6.2). Quando il campione 3 viene immagazzinato, il rapporto aumenta; per il campione 2, diminuisce o aumenta (a seconda delle lunghezze d'onda di eccitazione e registrazione). Il campione T3 (conservato sul tavolo), con il tempo, I_b / I_g diventa superiore a quello di P3 (conservato in frigorifero).

In generale, dai dati delle Appendici 6.1. e 6.2 si può vedere che per lunghezze d'onda individuali, differenze superiori al 20% durano più a lungo durante la conservazione del campione. Sulla base di ciò, per rilevare contaminanti in campioni non diluiti, I_b / I_g può essere raccomandato alle seguenti lunghezze d'onda: eccitazione 230, 267, emissione 350 e 420 (cioè $I_{230, 350/420}$, $I_{267, 350/420}$); non è necessaria la correzione del segnale di fluorescenza.

4.6 Valutazione degli indicatori

In tabella 4.16 viene presentato il criterio utilizzato per proporre indicatori utilizzabili per indicare inquinamento da acque reflue domestiche in maniera semplice. La tabella è riferita ai giorni 16 e 12 rispettivamente per la campagna 1 e la campagna 2.

Le celle sono state evidenziate in base al seguente criterio:

- Il verde indica una situazione nella quale tutti valori dell'indicatore che segnala una situazione di inquinamento superano quelli relativi a una situazione di non inquinamento
- L' arancione indica una situazione in cui non c'è una differenza sostanziale tra campioni inquinati e non inquinati
- Il rosso indica una situazione nella quale tutti valori dell'indicatore che segnala una situazione di inquinamento sono inferiori a quelli relativi a una situazione di non inquinamento

Tabella 4.16 - *Variatione dei parametri per il controllo dell'inquinamento dell'acqua dopo 16 o 12 giorni (per rispettivamente campagna 1 e 2).*

	Campagna 1												Campagna 2											
	0	T	P	OX	TX	PX	0c	Tc	Pc	OXc	TXc	PXc	0	T	P	OX	TX	PX	0c	Tc	Pc	OXc	TXc	PXc
TOC	Green	Red	Red										Green	Green	Green									
IC	Green	Green	Green										Green	Green	Green									
NH ₄ ⁺	Green	Green	Green										Green	Green	Green									
TN	Green	Green	Green										Green	Green	Green									
CES	Red												Green											
A ₂₅₄	Green	Green	Red	Green	Green	Green							Green	Green	Green	Green	Green							
I _{230, 300}	Green	Green	Green										Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{230, 320}	Green	Green	Green										Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{230, 350}	Green	Green	Green										Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{230, 370}	Green	Green	Green										Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{267, 320}	Green	Green	Green	Green	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{267, 350}	Green	Green	Green	Green	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{267, 370}	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{230, 300/420}	Green	Green	Green										Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{230, 320/420}	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{230, 350/420}	Green	Green	Green										Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{230, 370/420}	Green	Green	Green										Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{267, 320/420}	Green	Green	Green	Green	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{267, 350/420}	Green	Green	Green	Green	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
I _{267, 370/420}	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green

Legenda:

0-Campioni analizzati allo stesso giorno del campionamento (Campagna 1), o nel giorno successivo (Campagna 2)

T-Campioni a temperatura ambiente al giorno 16 o 12,

P-Campioni conservati in frigorifero al giorno 16 o 12,

c-Valori ottenuti post correzione per IFE,

x- Campioni con diluizione 10X

0X; TX; PX; 0c; Tc; Pc; 0Xc; TXc; PXc; Combinazioni delle precedenti
Cella verde: tutti valori dell'indicatore che segnala una situazione di inquinamento superano quelli relativi a una situazione di non inquinamento
Cella arancione: non c'è una differenza sostanziale tra campioni inquinati e non inquinati
Cella rossa: tutti valori dell'indicatore che segnala una situazione di inquinamento sono inferiori a quelli relativi a una situazione di non inquinamento

Dai dati in tabella sembra che la correzione del segnale di fluorescenza per “Inner filter effect” per alcune lunghezze d’onda possa influire sulla segnalazione di avvenuto inquinamento al giorno di campionamento (giorno 0). Si può notare ad esempio confrontando la colonna 0xc e 0x per indicatori a I₂₆₇, la prevalenza di “celle verdi” per campioni post correzione rispetto a quello non corretti.

Tuttavia, nella maggior parte dei casi nel seguente elaborato la correzione del segnale di fluorescenza non influenza i risultati di analisi per l’obiettivo che ci siamo prefissati.

I parametri che presentano più caselle verdi potrebbero essere utilizzati per una valutazione preliminare e qualitativa di inquinamento da acque reflue domestiche. In particolare, I_{230,350}, I_{230,370}, I_{267,350}, se accoppiati a una misurazione di background sito specifica, siccome il valore assoluto di I non dà informazioni precise sull’entità dell’inquinamento perché dipende dalla stagionalità e dal tipo di strumentazione. Si propone perciò di utilizzare parametri relativi come I_{230,350/420}, I_{267,350/420} che possano rilevare l’eccesso di materia organica da acque reflue rispetto a materia organica di origine naturale.

5. Conclusioni

La presente ricerca è stata condotta nella regione di San Pietroburgo (Russia), in particolare è stato studiato il torrente Kapralijev, un affluente del fiume Okhta. Sono state eseguite due campagne di campionamento a distanza di circa 3 mesi (dicembre e marzo) l'una dall'altra e per ognuna sono stati prelevati da 3 punti distinti, 6 campioni d'acqua conservati successivamente a temperature diverse (in frigorifero a 8°C e a temperatura ambiente a 20°C) per analizzare la variazione di parametri ottici e chimici nel tempo ed alle diverse condizioni di conservazione. Sono state misurate le concentrazioni di carbonio organico totale (TOC), carbonio inorganico totale (IC), azoto totale (TN), ammonio NH_4^+ , conducibilità elettrica specifica ed ottenuti spettri di fluorescenza e assorbanza, nell'intervallo UV-Vis.

Si è voluto monitorare il torrente Kapralijev perché inquinato da reflui domestici. L'elevata intensità di fluorescenza nella banda proteica (λ_{em} 320, 350, 370 nm) indica la probabile presenza di coliformi fecali e perciò inquinamento da reflui domestici. Per valutare tale tipo di inquinamento si è definita a priori l'acqua dell'Okhta, a monte della confluenza con Kapralijev, come "non inquinata da reflui domestici" e quindi i campioni prelevati in Okhta sono stati definiti "non inquinati" mentre sono stati definiti "inquinati" i campioni prelevati nel Kapralijev. I risultati dell'analisi (Aumento di CES, azoto totale e azoto ammoniacale in Kapralijev rispetto ad Okhta) confermano la contaminazione del Kapralijev da parte di acque reflue domestiche. Si sono riscontrate alcune differenze tra le due campagne per via della stagionalità. La fusione nivale riscontrata a marzo ha influenzato in particolare le misure di CES.

Le modalità di conservazione del campione influenzano la lettura dei risultati. Dopo circa due settimane la concentrazione di Azoto totale, TOC, IC, Azoto ammoniacale e l'intensità di fluorescenza a una lunghezza d'onda di eccitazione di 230 e 267 nm, nella banda proteica diminuiscono in maniera variabile. Tale diminuzione è più lenta nel caso di conservazione dei campioni in frigorifero. La I nella banda umica (λ_{em} 420 nm) invece aumenta, e tale aumento è risultato più pronunciato a 20°C.

Negli spettri di assorbanza (A) dell'acqua non sono state rilevate forti differenze qualitative tra acqua inquinata e non inquinata. Durante la conservazione dei campioni, l'assorbanza (A) di tutti i campioni è diminuita (fino al 40% in 12 giorni, fino al 60%

in 48 giorni). Negli spettri di fluorescenza a una lunghezza d'onda di eccitazione di 230 nm e 267 nm, si sono evidenziate differenze qualitative tra campioni di acqua contaminata e non contaminata. L'acqua contaminata è risultata caratterizzata da valori aumentati di intensità di fluorescenza (I) sia nella banda proteica (fino al 200%) che nella banda umica (fino al 50%).

Le correzioni del segnale di fluorescenza nei campioni usati per la rilevazione dell'inquinamento sono risultate significative solamente il giorno 0 di campionamento. Nella maggior parte dei dati ottenuti dal confronto tra l'intensità di fluorescenza di acqua inquinata e non inquinata, sono stati ottenuti risultati simili, sia nel caso di dati pre-correzione che nel caso di dati post-correzione. In base ai dati ottenuti, i migliori parametri per rilevare rapidamente una situazione di inquinamento di acqua superficiale da refluo domestico sono risultati $I_{230,350}$, $I_{230,370}$, $I_{267, 350}$. Mentre i parametri relativi I_b / I_g in campioni non diluiti, individuati alle seguenti lunghezze d'onda: $I_{230, 350/420}$, $I_{267, 350/420}$, sono risultati gli indicatori più specifici di contaminazione da acque reflue domestiche.

Si ritiene che questi ultimi parametri siano utilizzabili per la rilevazione qualitativa di inquinamento, soprattutto in contesti come la Russia, in cui i fondi destinati alla protezione dell'ambiente e alla relativa ricerca sono ritenuti insufficienti e quindi pochi studi sono stati condotti nel campo dei monitoraggi della qualità dell'acqua con metodi fluorimetrici.

I risultati di questa ricerca possono essere quindi usati come esempio nella scelta della metodologia per il monitoraggio early-warning delle acque superficiali in Russia.

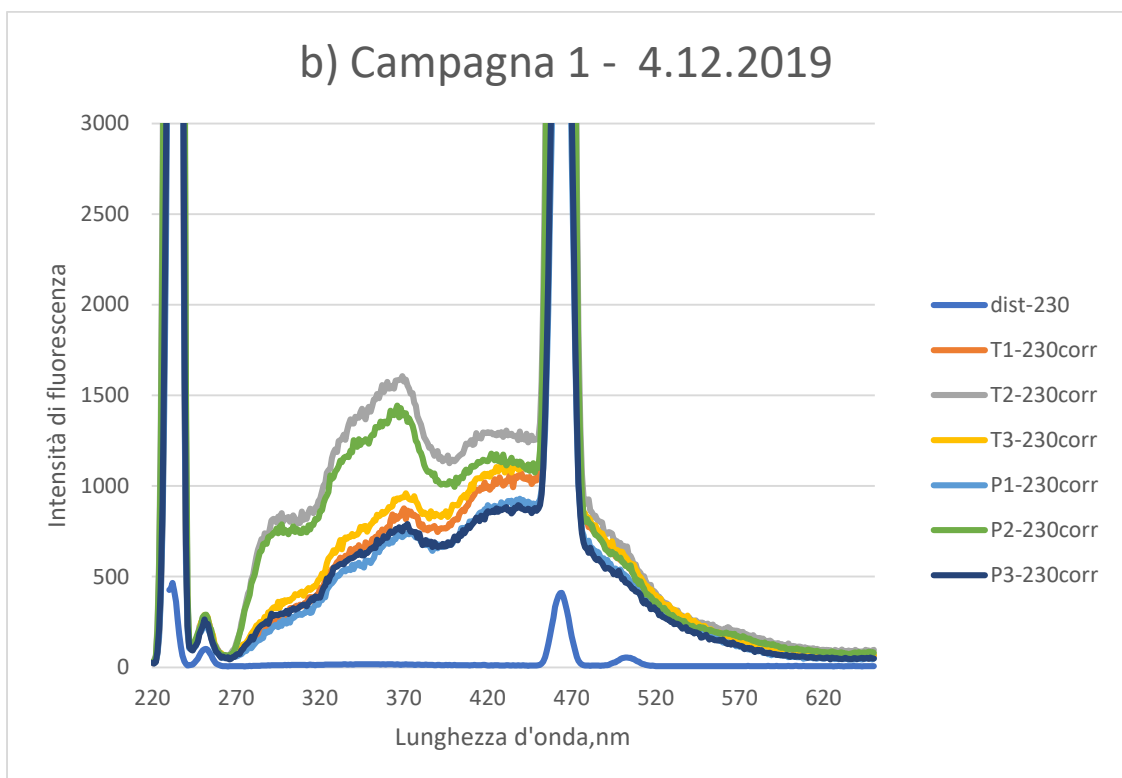
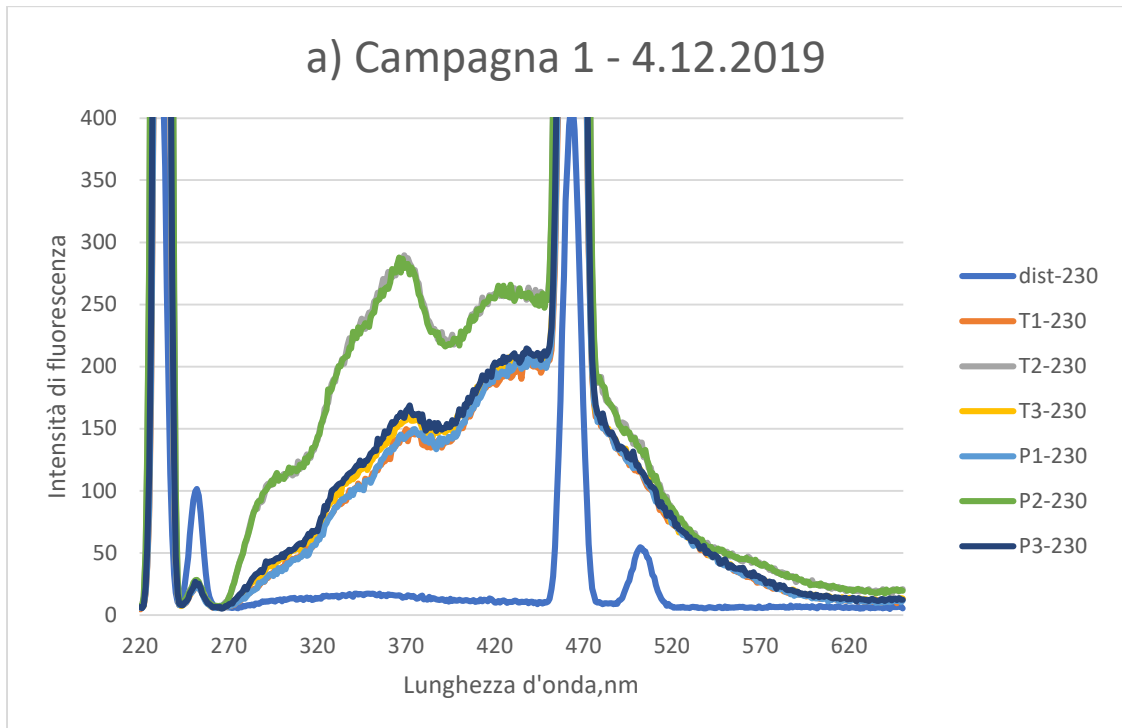
6. Bibliografia

1. Andrianova M, Bondarenko E. (2016) Changing of cations concentrations in waters of polluted urban river. MATEC Web of conference 53, pp. 1-5
2. Golubev D.A, Sorokin N.D. (2011), Environmental protection, natural resources and environmental safety in St. Petersburg in 2010, 434 p.
3. Ключкова К. «Фонтанка.ру». Путешествие фекалий из Девяткино в Хельсинки через Петербург. URL: <https://www.fontanka.ru/2014/11/17/070/>
4. Ключкова К. «Фонтанка.ру». Новые приключения фекалий. URL: <https://www.fontanka.ru/2014/11/19/155/>
5. Фридман К.Ю., Боровков Н.В., Боровицкая Е.Ю., Сорокин Н.Д., Передня Т.В (2008). Водоснабжение и водоотведение в Санкт-Петербурге / Коллектив авторов. С.-Петербург: Издательство «Новый журнал». Под общей редакцией Ф.В. Кармазинова. Глава 1, Развитие системы водоснабжения, раздел 1.2 с52.
6. ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» URL: <http://www.meteo.nw.ru/articles/index.php?id=1037>
7. ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» URL:<http://www.meteo.nw.ru/articles/index.php?id=1189>
8. Серебрицкий И.А. (2018). Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2017 году/ под редакцией И.А. Серебрицкого – СПб., ООО «Сезам-принт».158с.
https://www.gov.spb.ru/static/writable/ckeditor/uploads/2018/06/29/Doklad_EKOLOGIA2018.pdf
9. Фролов А.К. (1997) Экологическая обстановка в Санкт-Петербурге и Ленинградской области в 1996 году / Под ред. А.К. Фролова. – СПб.: Гидрометеоиздат. 271 с.
10. Голубев Д.А., Сорокин Н.Д. (2005). Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-

- Петербурге в 2004 году / Под ред. Д.А. Голубева, Н.Д. Сорокина. СПб. 515 с.
11. Голубев Д.А., Сорокин Н.Д. (2004). Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2003 году / Под ред. Д.А. Голубева, Н.Д. Сорокина. СПб. 436с.
 12. Алекин, О.А. (1953). Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 145 с.
 13. Гороновский И.Т. (1975). Физико-химическое обоснование автоматизации технологических процессов обработки воды. : Киев: Наукова думка.
 14. Weishaar J.L. Aiken G. R., Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fuji R., Mopper K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* Т. 37. № 20. pp. 4702–4708.
 15. Hansen A.M. Kraus T. E. C., Pellerin B. A., Fleck A. J., Downing D. B., Bergamaschi B. A. (2016). Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnol. Oceanogr.* Т. 61. № 3. pp. 1015–1032.
 16. ГОСТ 31868-2012. Вода. Методы определения цветности, 2012
 17. РД 52.24.497-2005 Цветность поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений фотометрическим и визуальным методами, 2005)
 18. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. (2003). Физические методы исследования в химии. М., Мир, 683 с.
 19. Carstea E. M (2012). Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. *Water pollution.* pp. 47-68
 20. Coble, P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial dissolved organic matter in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, Vol. 51, No.4, pp. 325-346
 21. Bieroza M., Baker A., Bridgeman J. (2009). Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment. *Sci. Total. Environ.* Vol. 407. pp. 1765–1774.

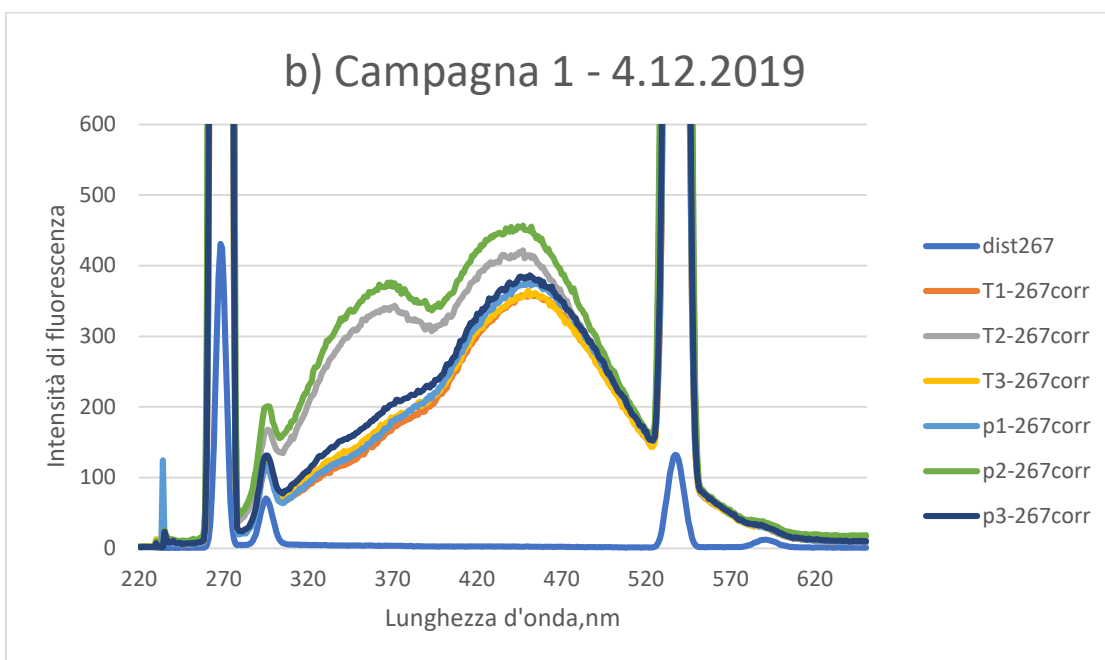
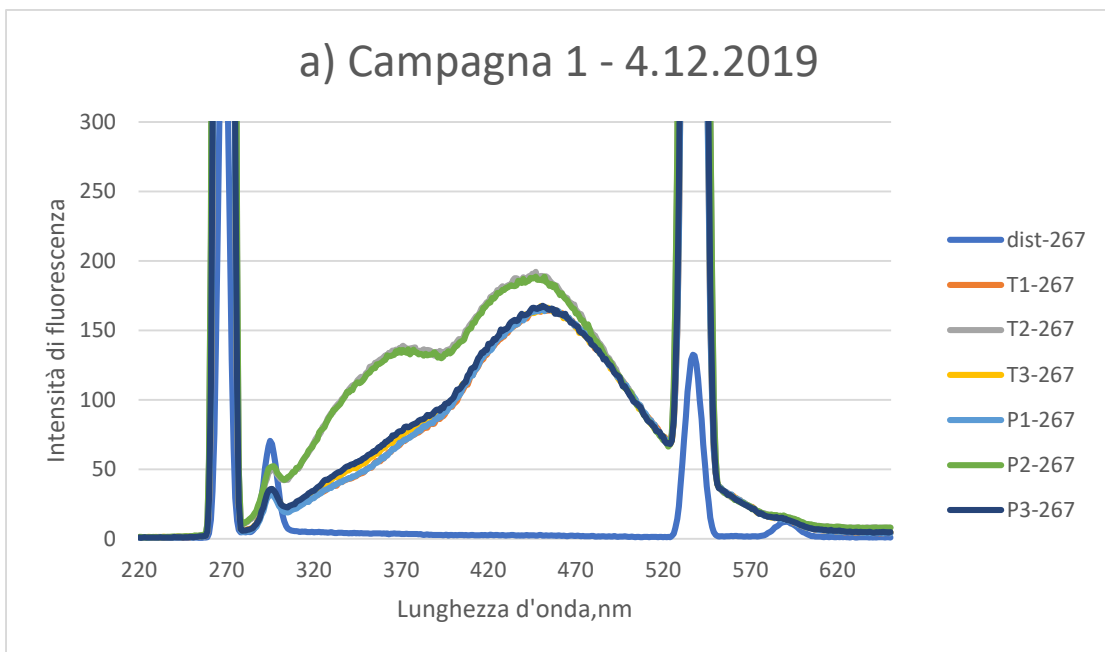
22. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М., Данилов В.М. (2007). Спектрофлуориметрический анализ природных и питьевых вод. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Т. 49(1). С. 141-148.
23. Пермяков Е.А., Наука М. (2003). Метод собственной люминесценции белка., 189с.
24. Ward J. S. T., Lapworth J. D., Read D. S., Pedley S., Banda T. S., Monjerezi M., Gwengweya G., MacDonald A. M., (2021). Tryptophan-like fluorescence as a high-level screening tool for detecting microbial contamination in drinking water. *Science of the Total Environment* 750, Article 141284
25. Хатунцева Л.Н., Башилов А.В., Селезнев А.В., Чичаев В.В., Даньшев Д.А. (2004). Флуоресценция окисленных водорастворимых нефтепродуктов / Вестн. Моск. Ун-та. Сер2. Химия. т.45, № 56 с.333 - 338.
26. Baker A., Inverarity R., (2004) Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality. *Hydrological Processes*. Vol. 18 (15). pp. 2927–2945.
27. Hudson N., Baker A., Ward D., Reynolds D.M., Brunsdon C., Carliell-Marquet C., Browning, S. (2008). Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of the Total Environment*. Vol. 391 (1). pp. 149–158.
28. Vassel J.L., Praet E. (2002). On the use of fluorescence measurements to characterize wastewater // *Water Science and Technology*. Vol. 45. pp.109–116.
29. Henderson R.K., Baker A., Murphy K.R, Hambly A., Stuetz R.M., Khan S.J. (2009). Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Res*. Vol. 43. pp. 863-881.
30. Baker A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ Sci Technol*. Mar 1;35(5). pp. 948-953.
31. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М. (2008). Спектрофлуориметрический анализ поверхностных вод, загрязненных биоорганическими веществами. Вестник гражданских инженеров.. Т. 3. С. 88-92.
32. РД 52.24.309-2016 Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши.

Appendice 1

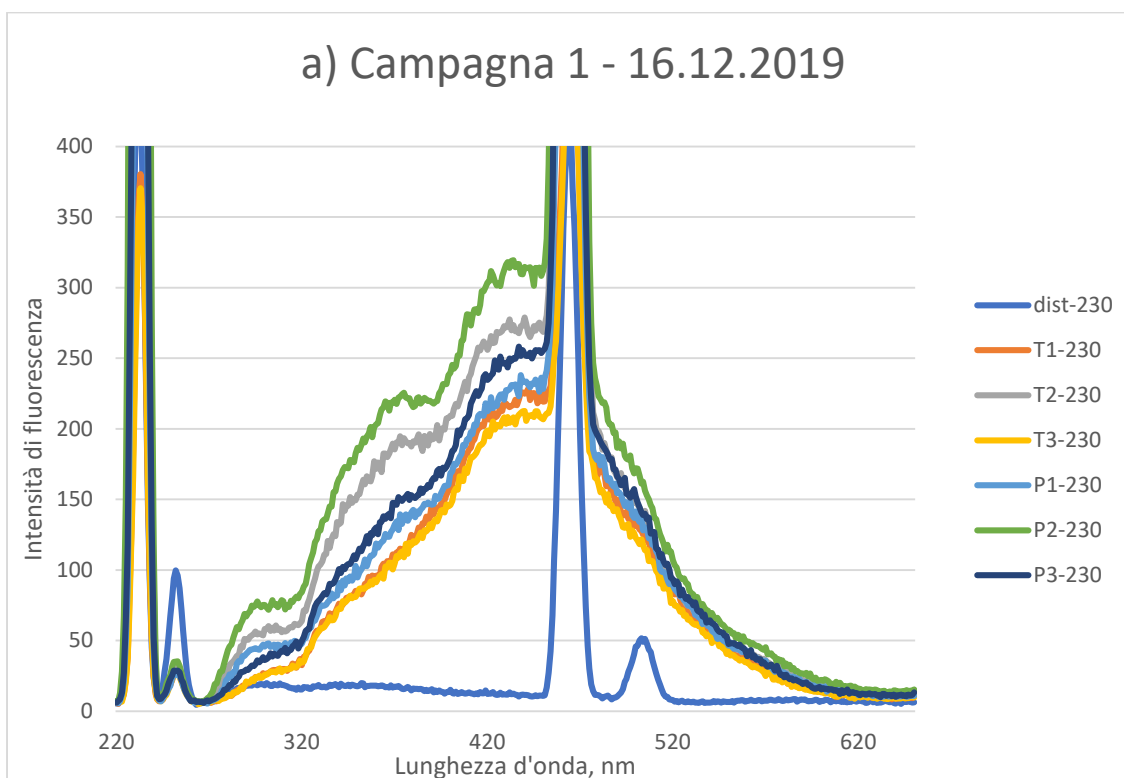
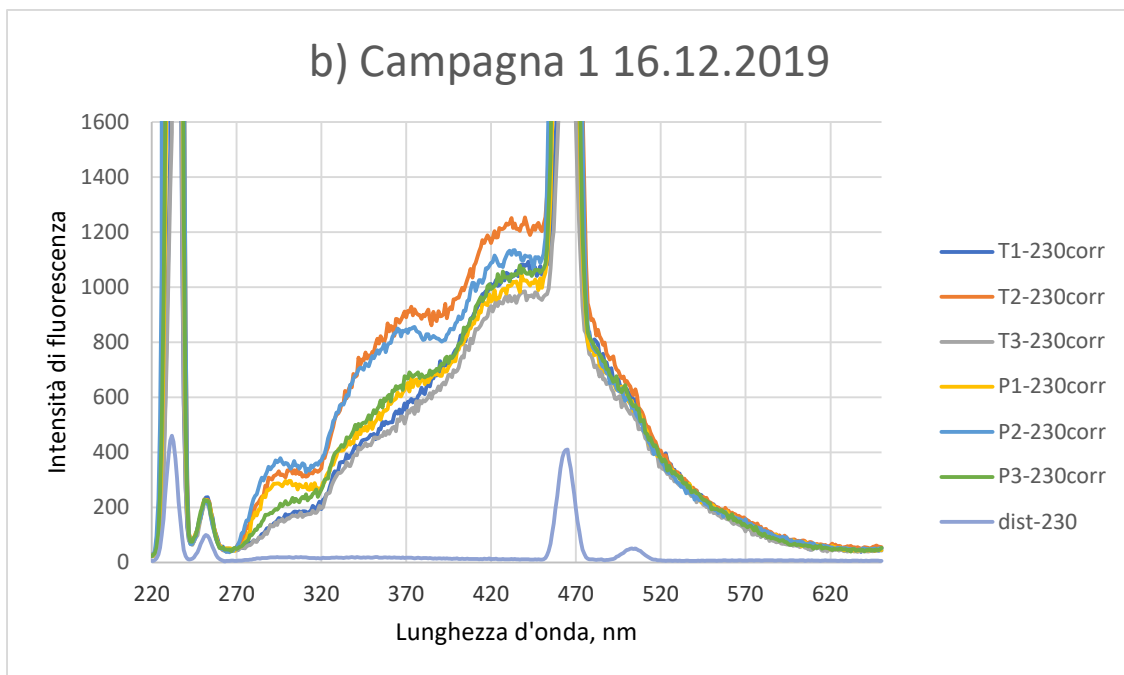


Spettri di fluorescenza giorno 0 λ 230

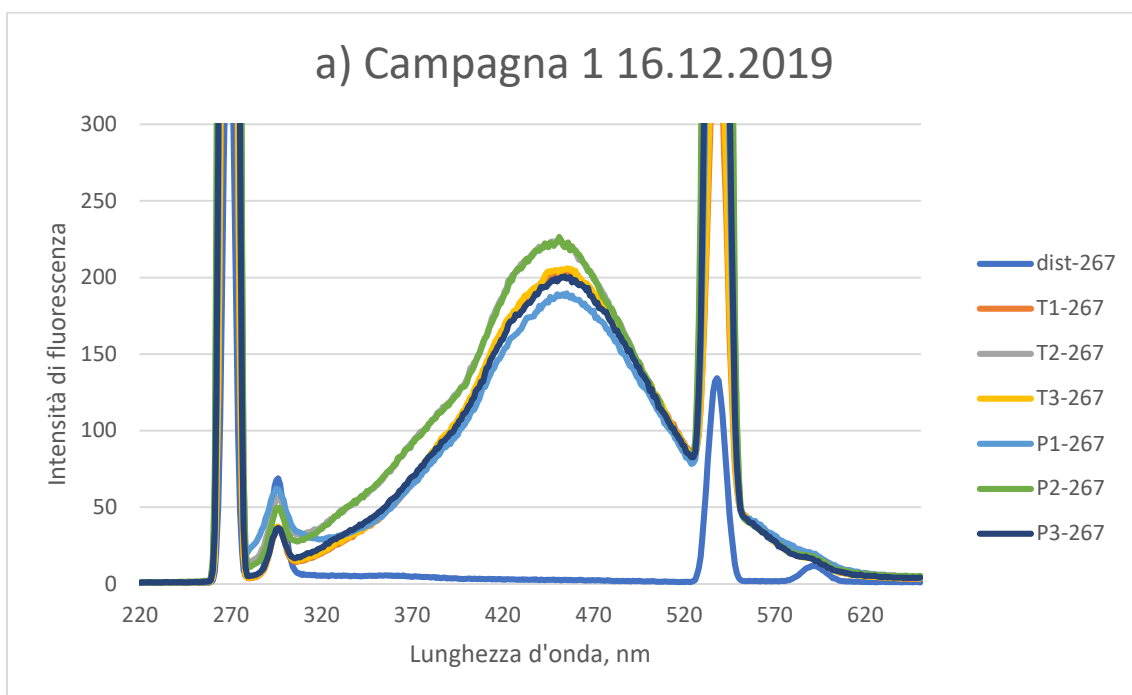
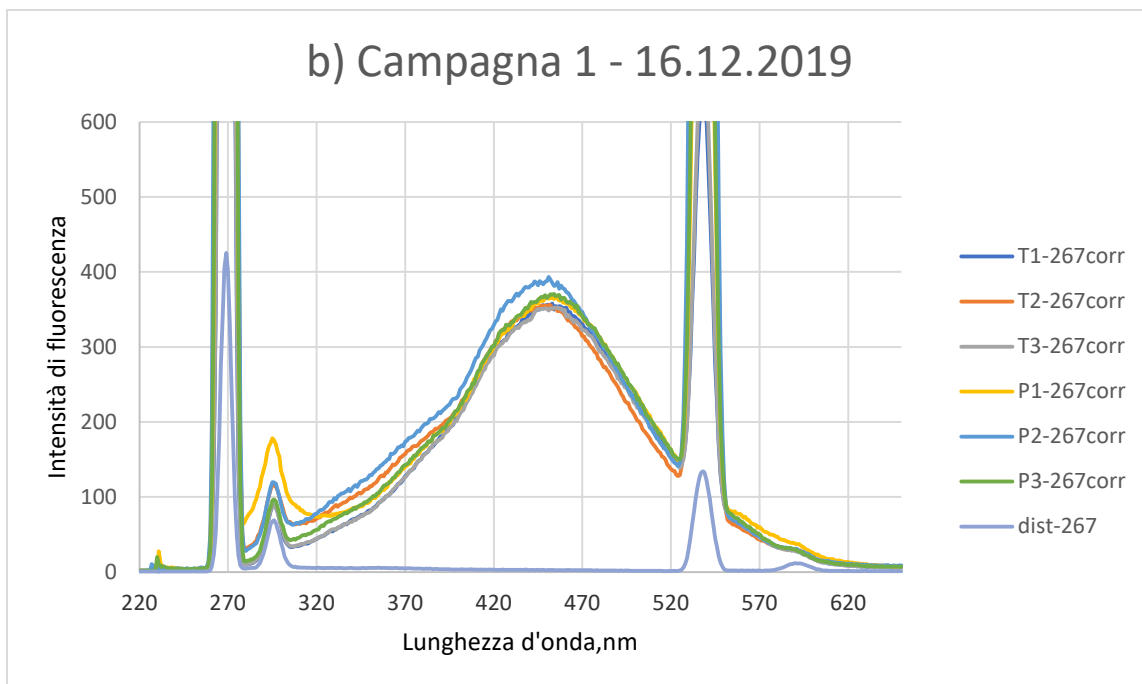
(a – senza correzione, b – con correzione)



*Spettri di fluorescenza giorno 0 λ 267
(a – senza correzione, b con correzione)*

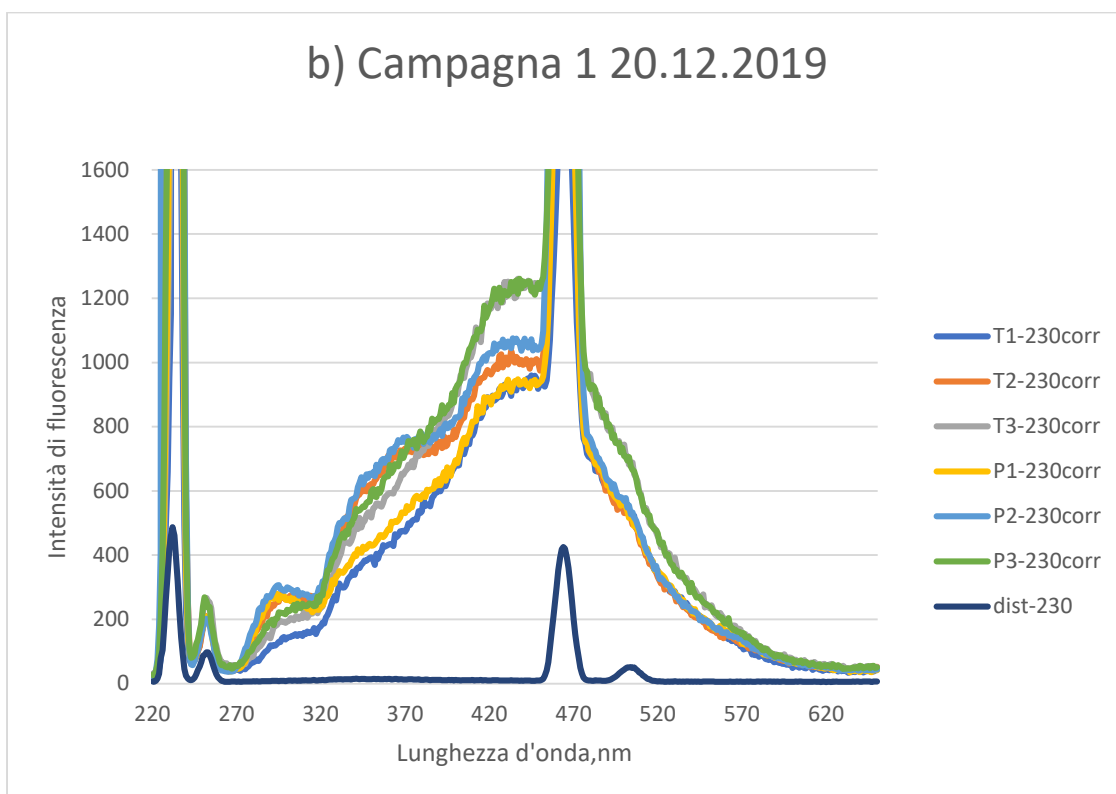
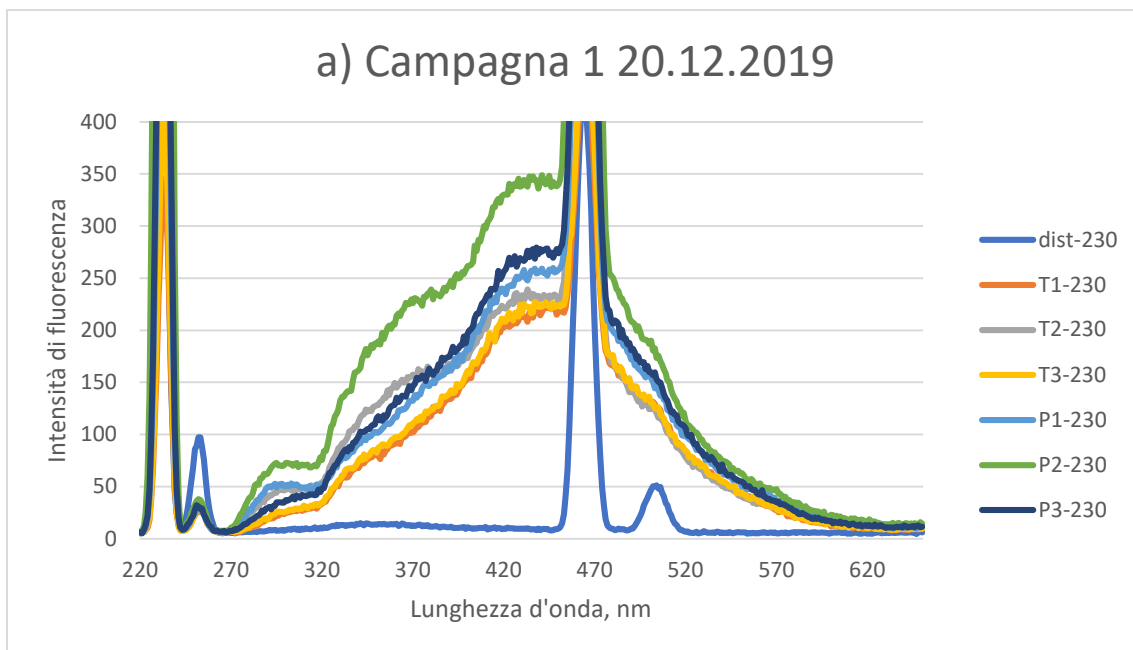


*Spettri di fluorescenza al giorno 12 λ 230
(a – senza correzione, b – con correzione)*



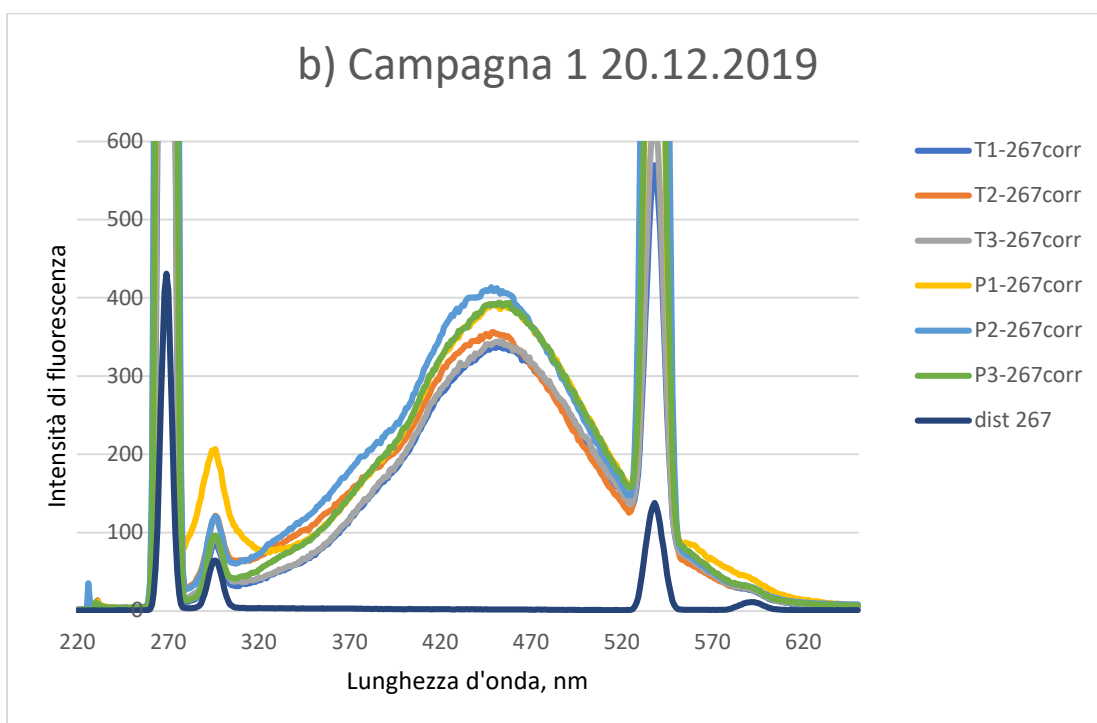
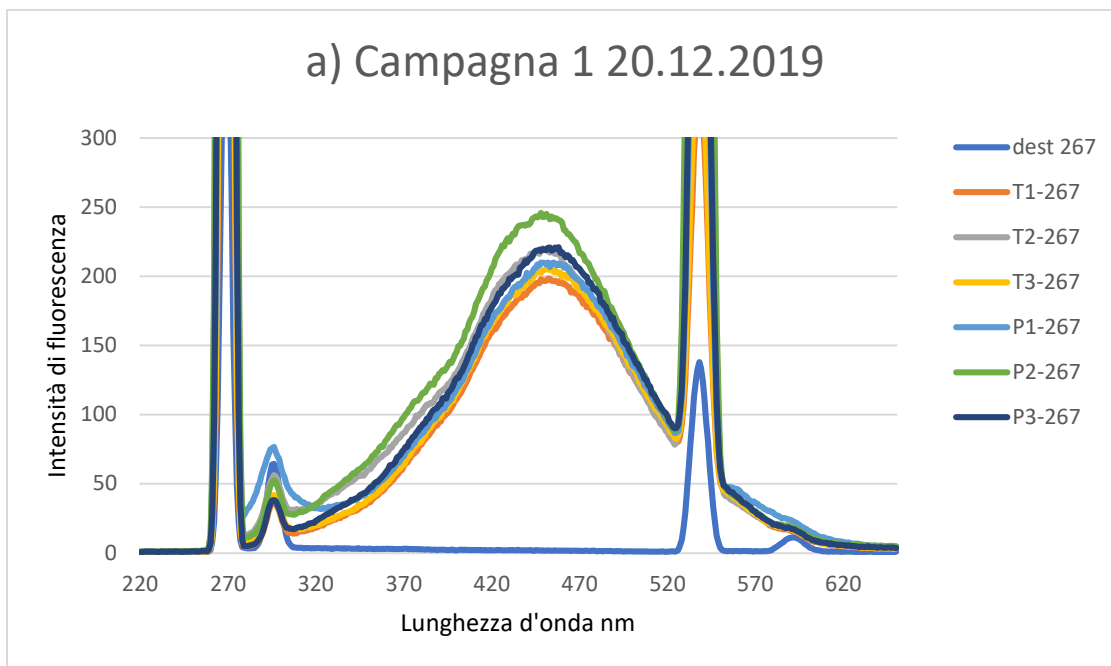
Spettri di fluorescenza al giorno 12 λ 267

(a – senza correzione, b – con correzione)



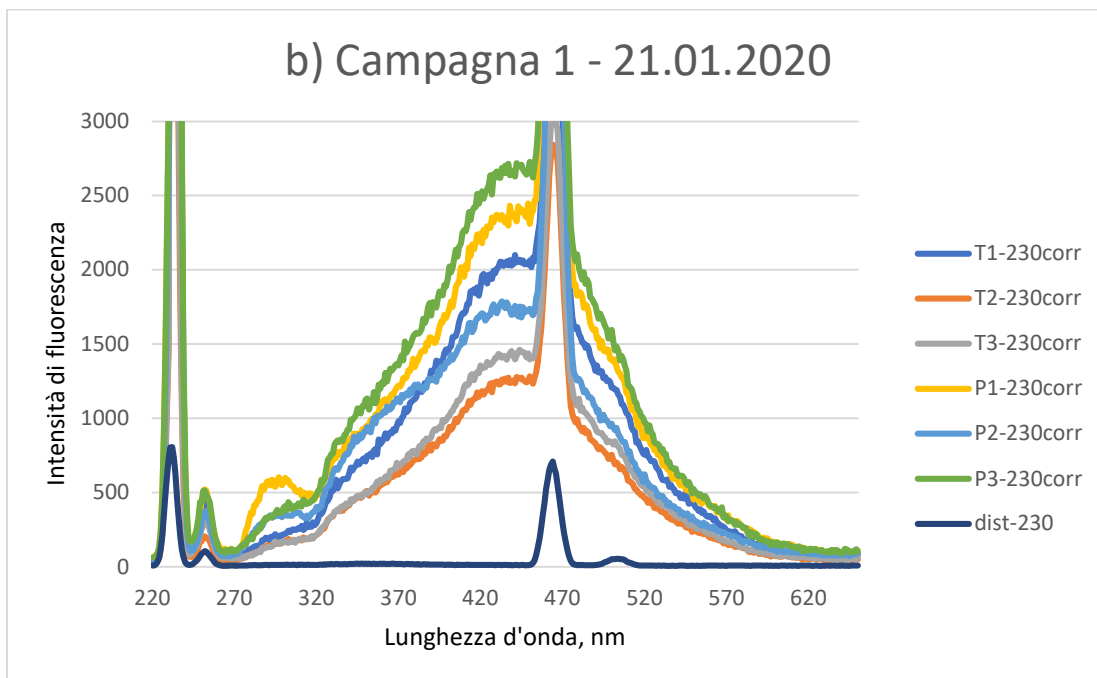
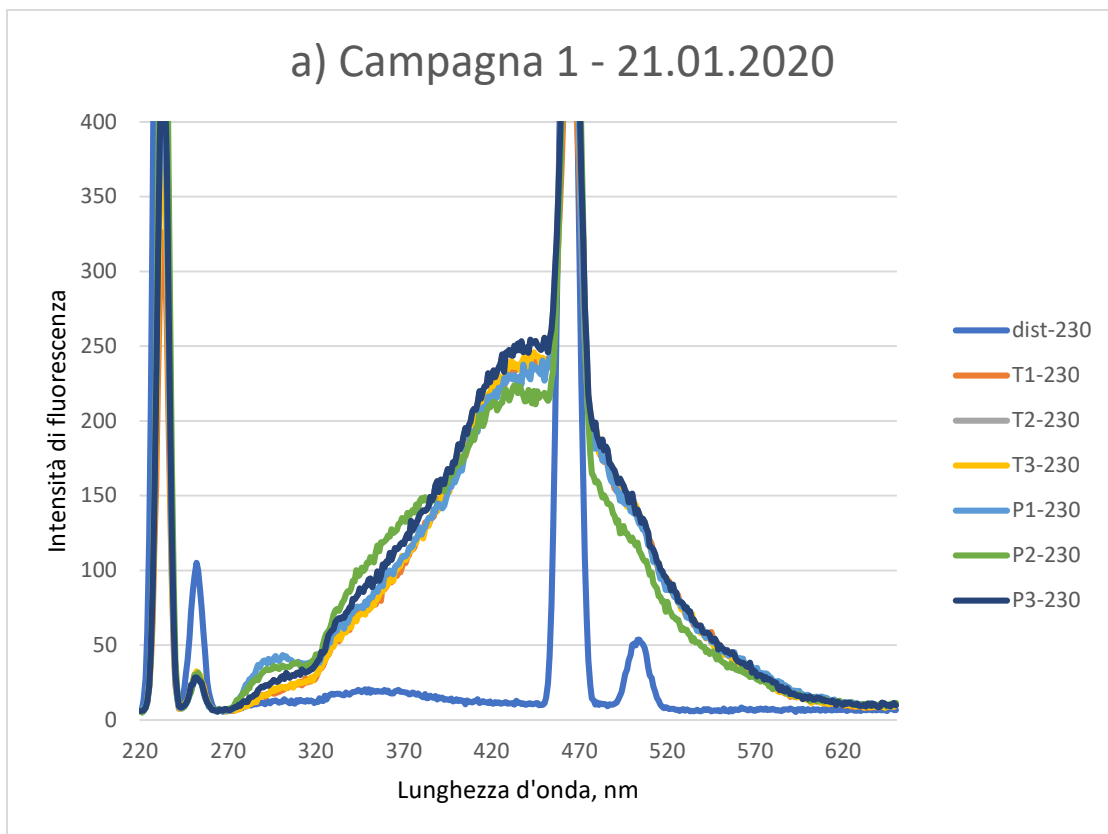
Spettro di fluorescenza giorno 16 λ 230

(a – senza correzione, b – con correzione)



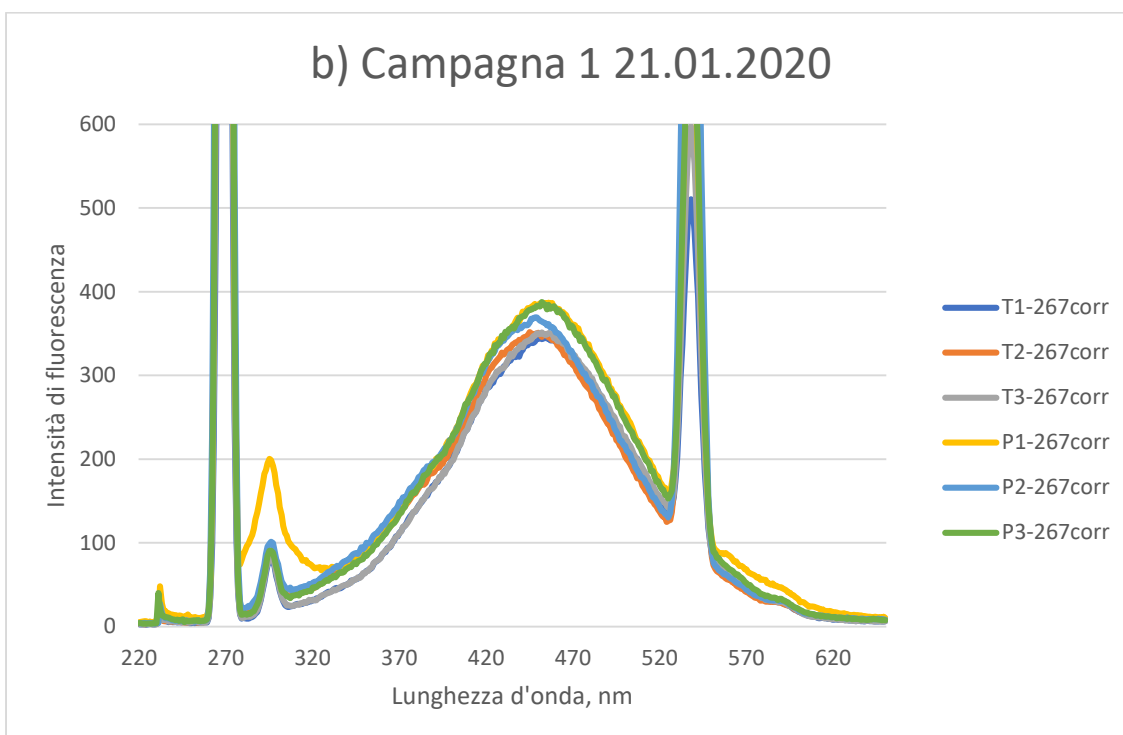
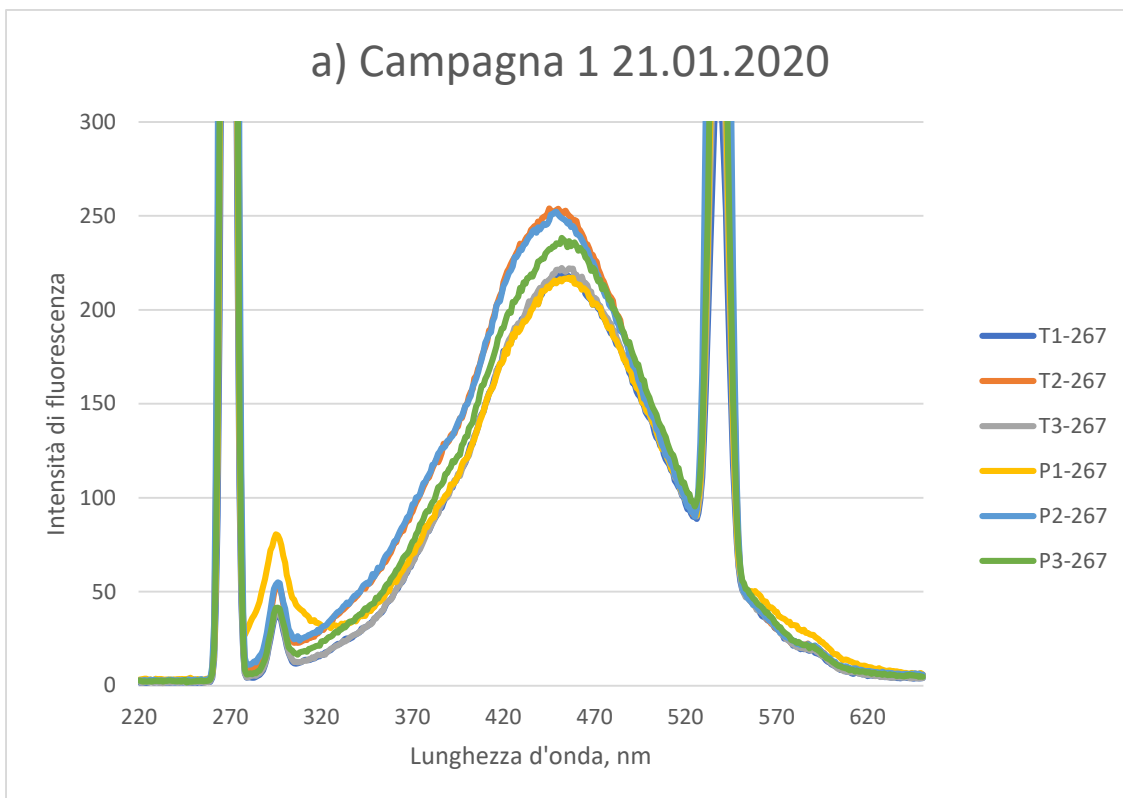
Spettri di fluorescenza al giorno 16 λ 267

(a – senza correzione, b – con correzione)



Spettri di fluorescenza al giorno 48 λ 230

(a – senza correzione, b – con correzione)

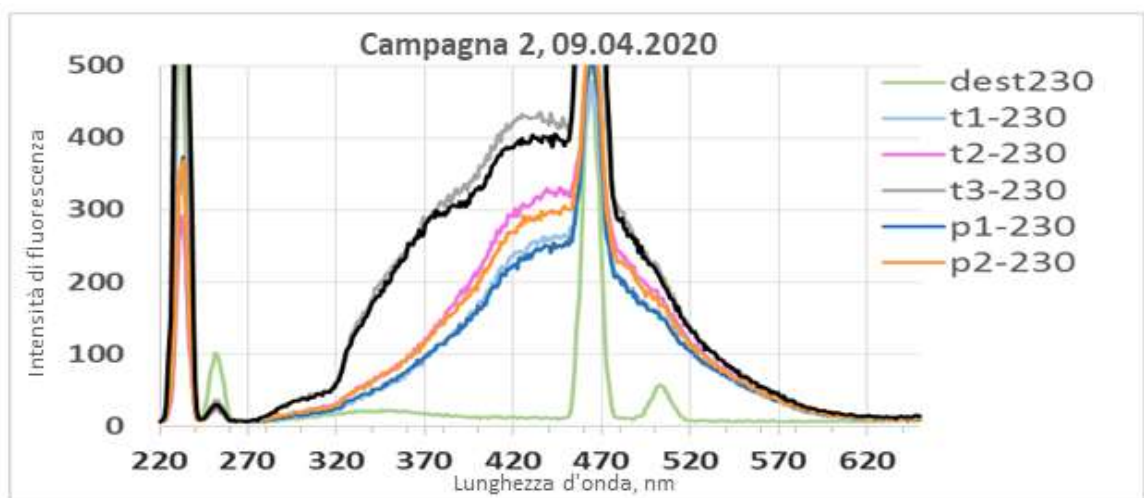
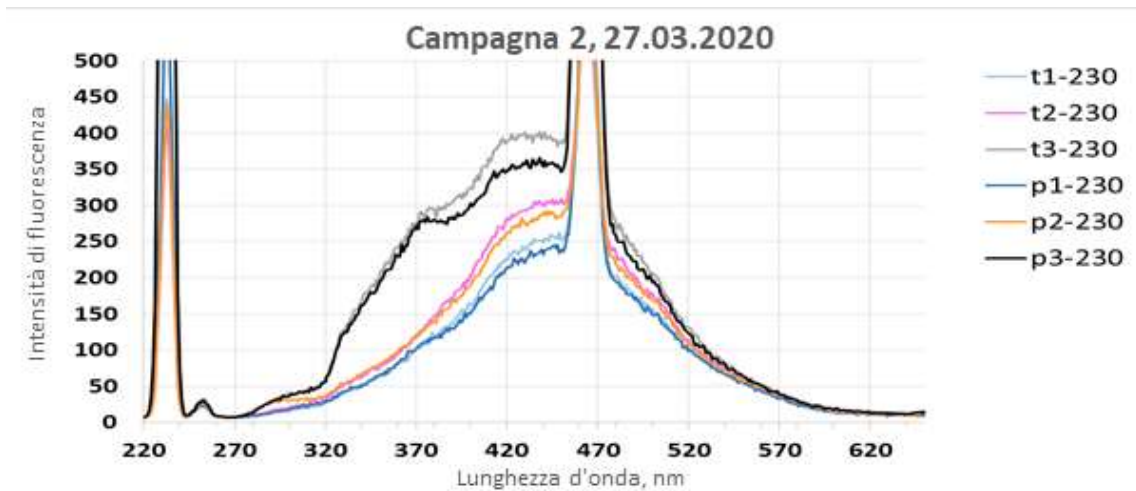
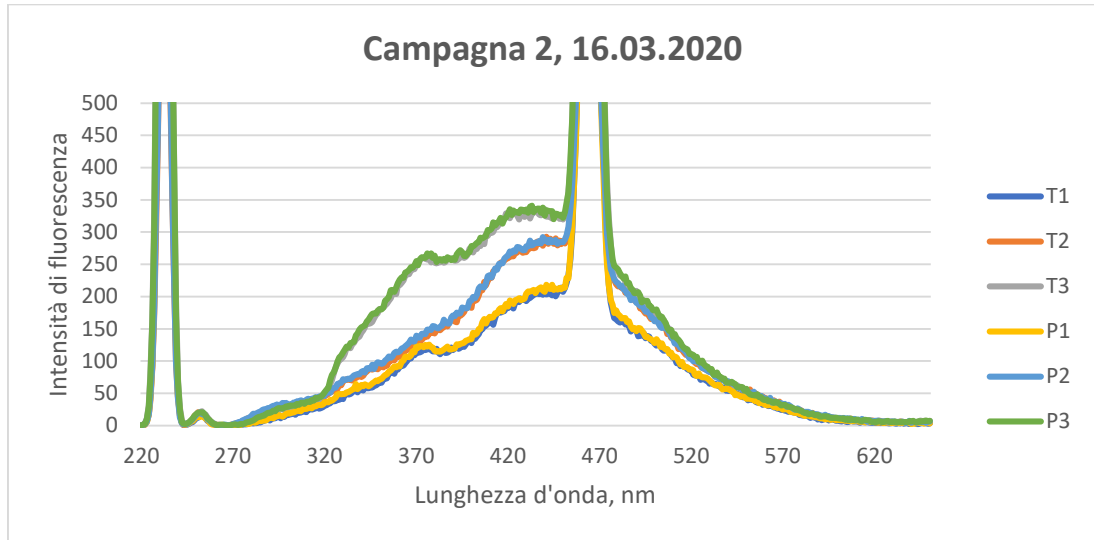


Spettri di fluorescenza al giorno 48 λ 267

(a – Senza correzione, b – con correzione)

Appendice 2

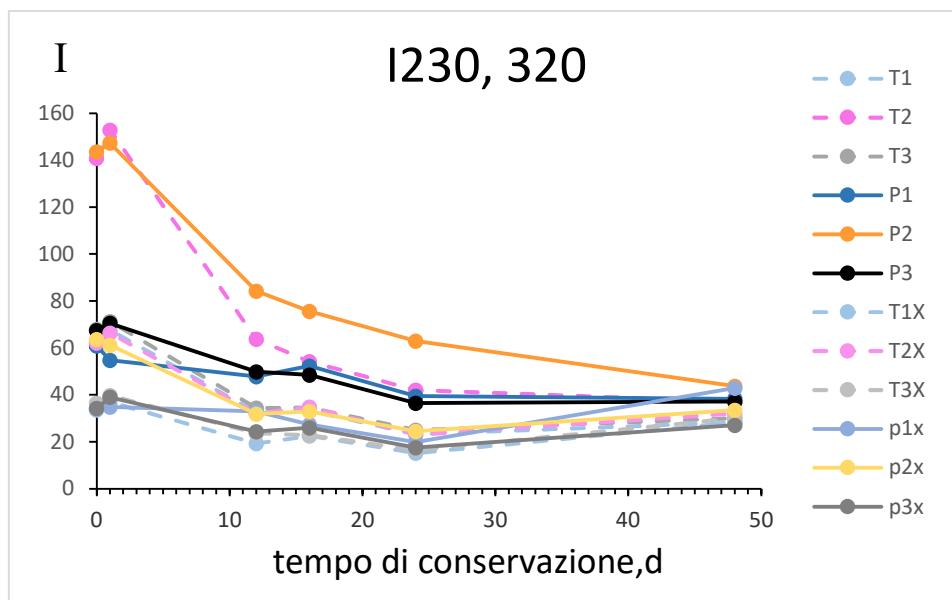
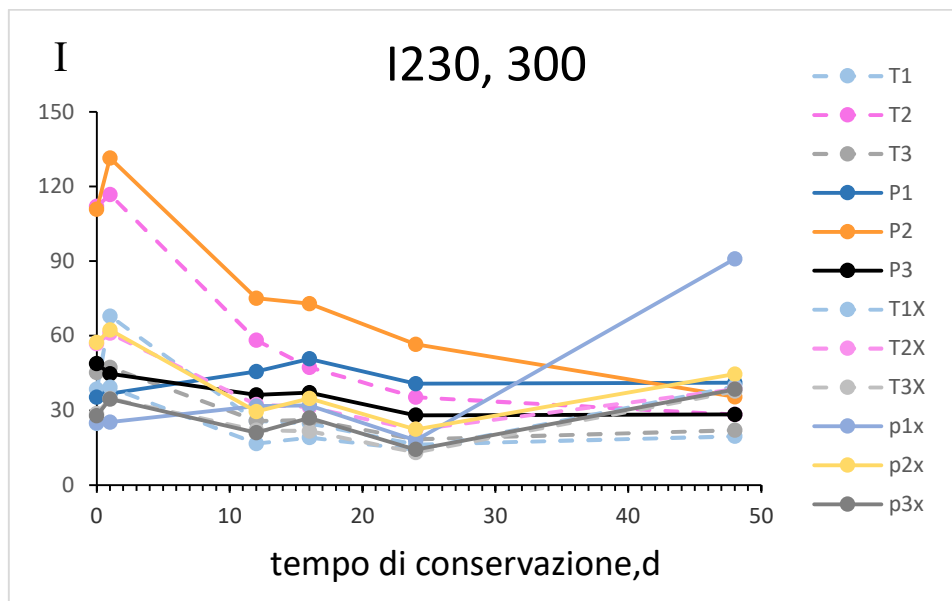
Campagna 2. Spettri di fluorescenza senza correzione λ 230

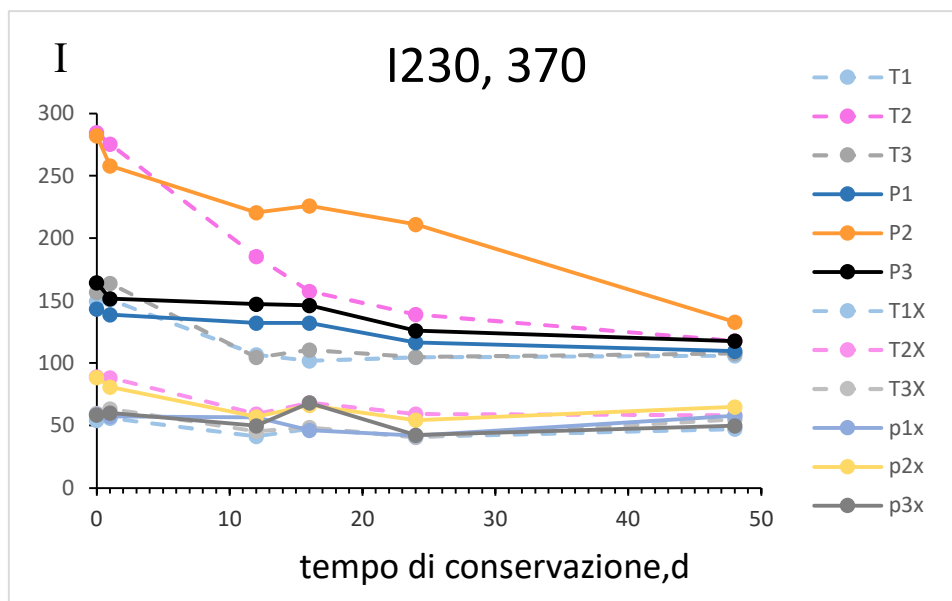
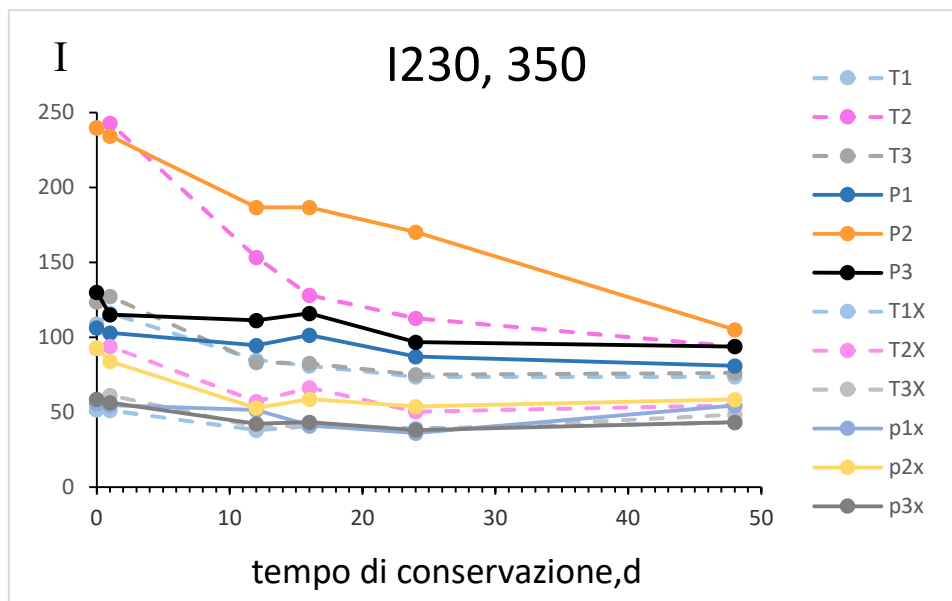


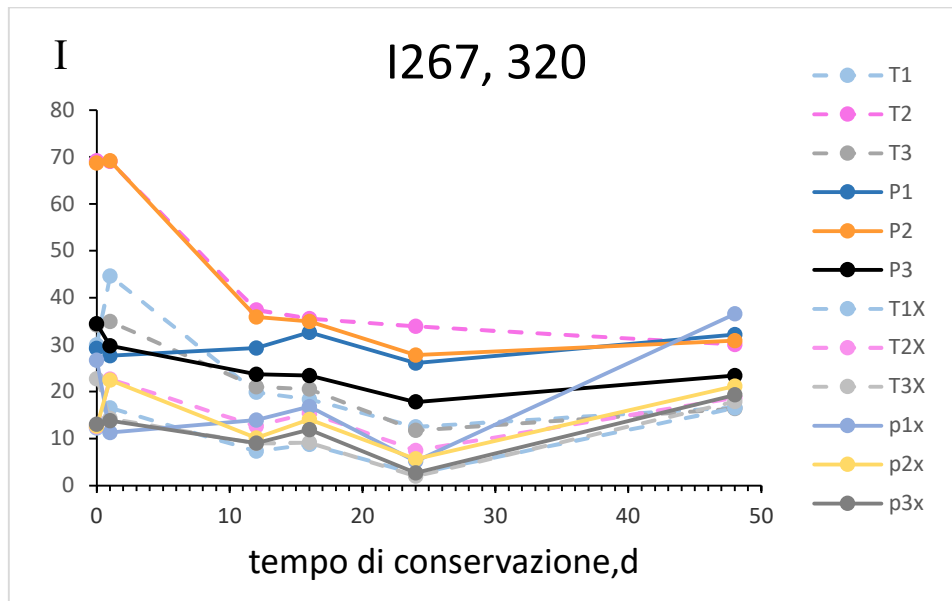
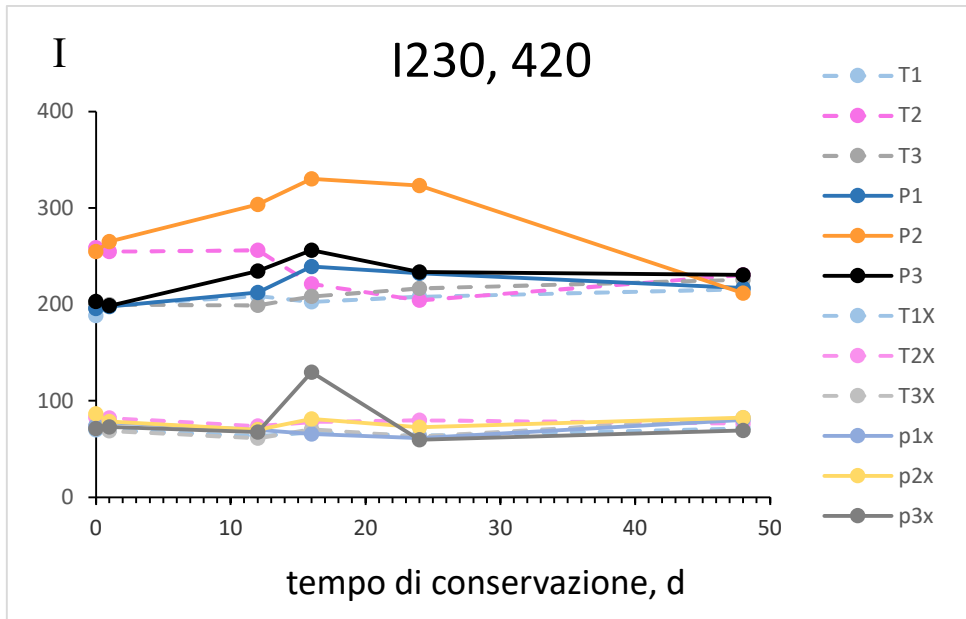
Appendice 3

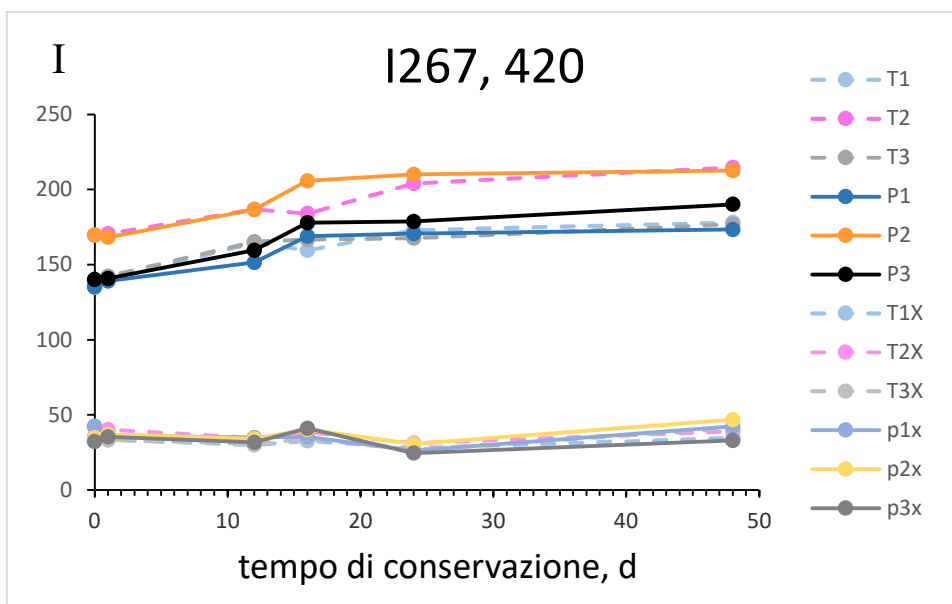
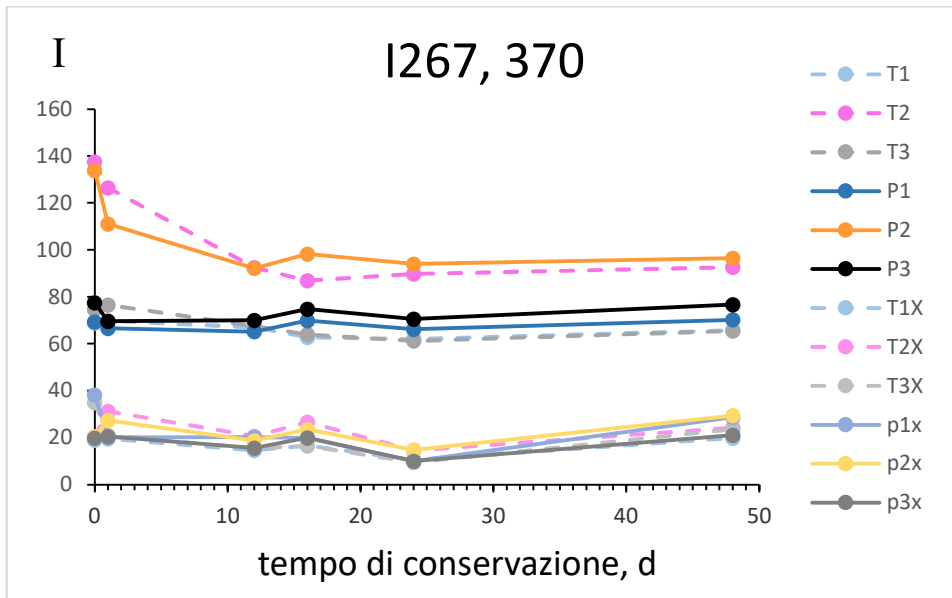
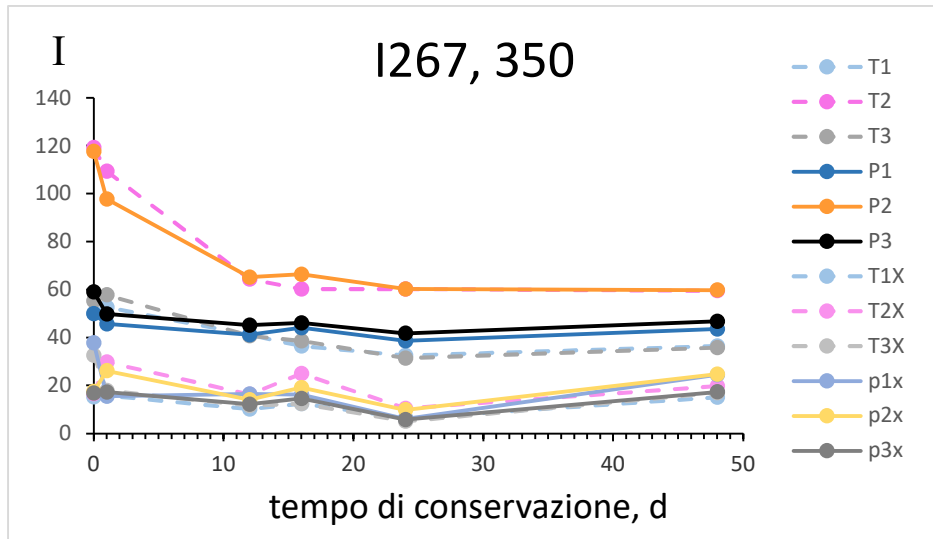
Appendice 3.1

Campagna 1. Misura di I senza correzione durante la conservazione



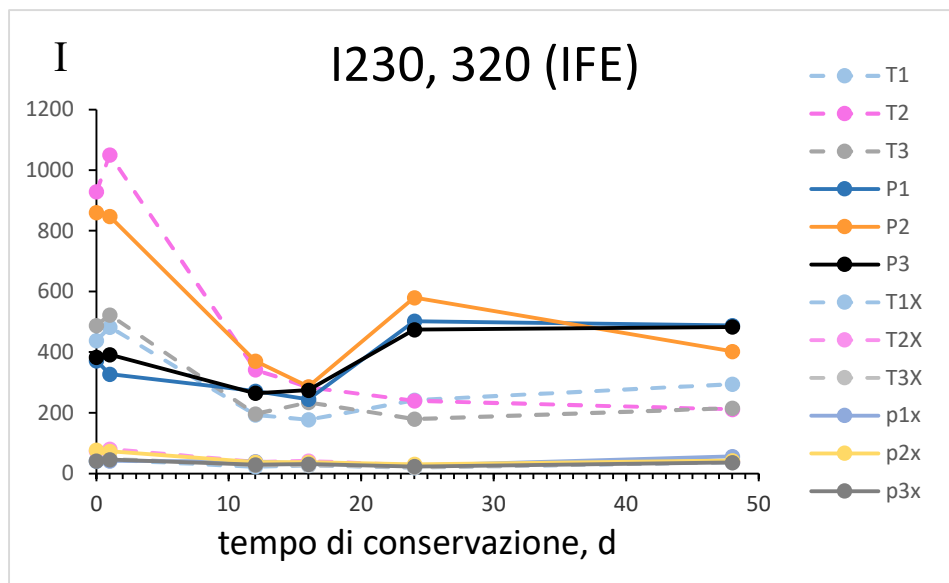
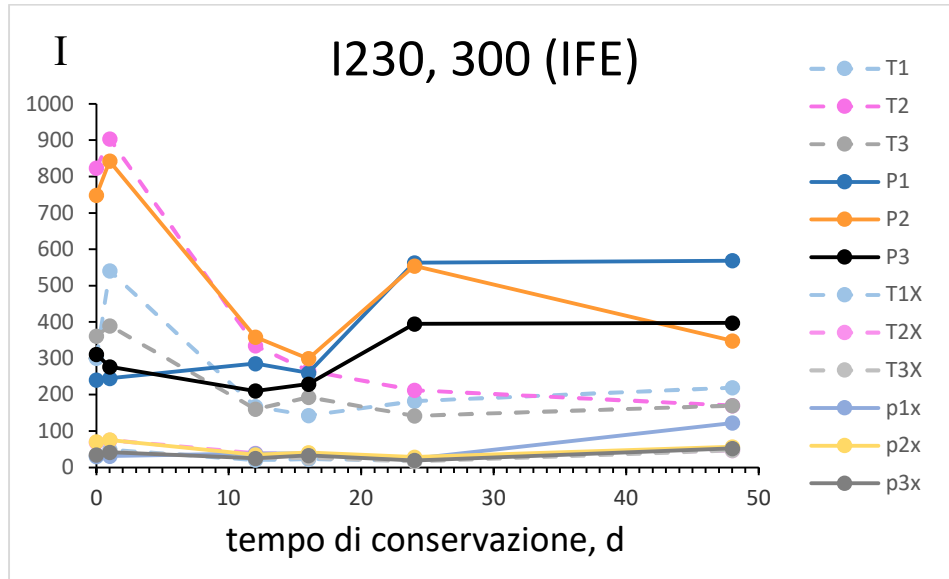


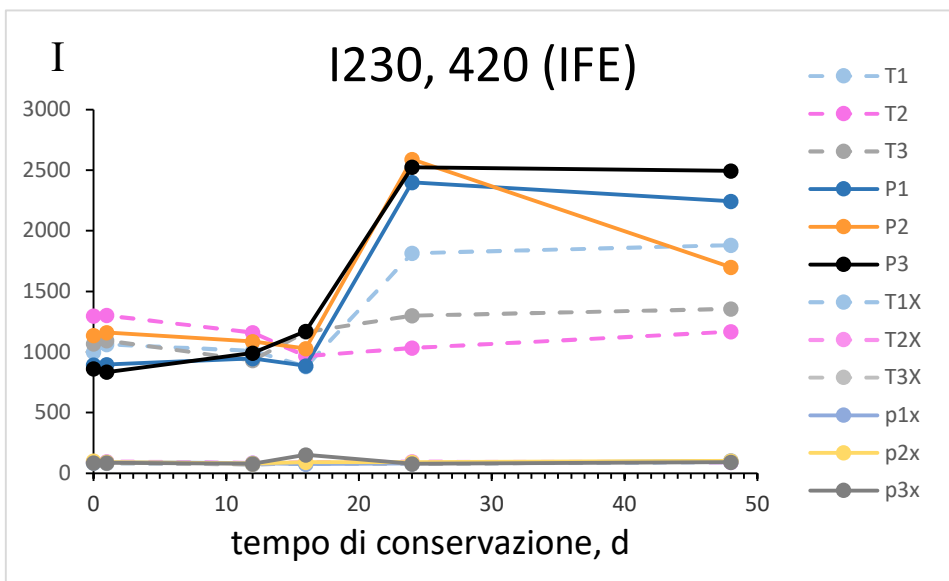
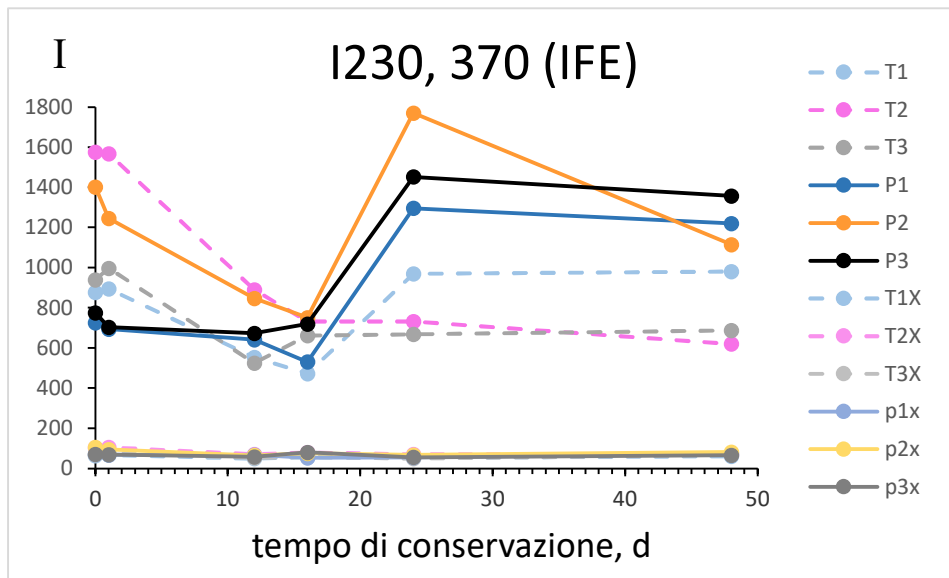
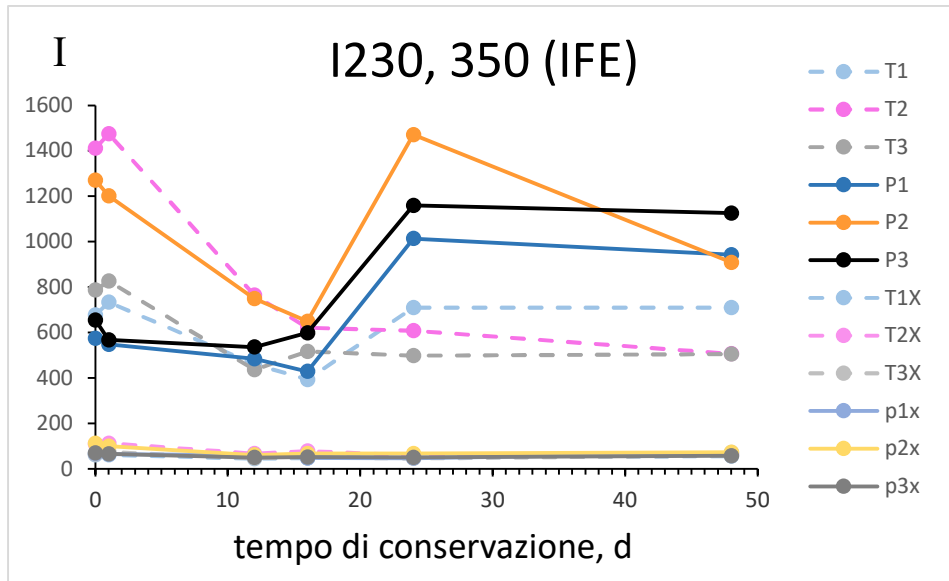


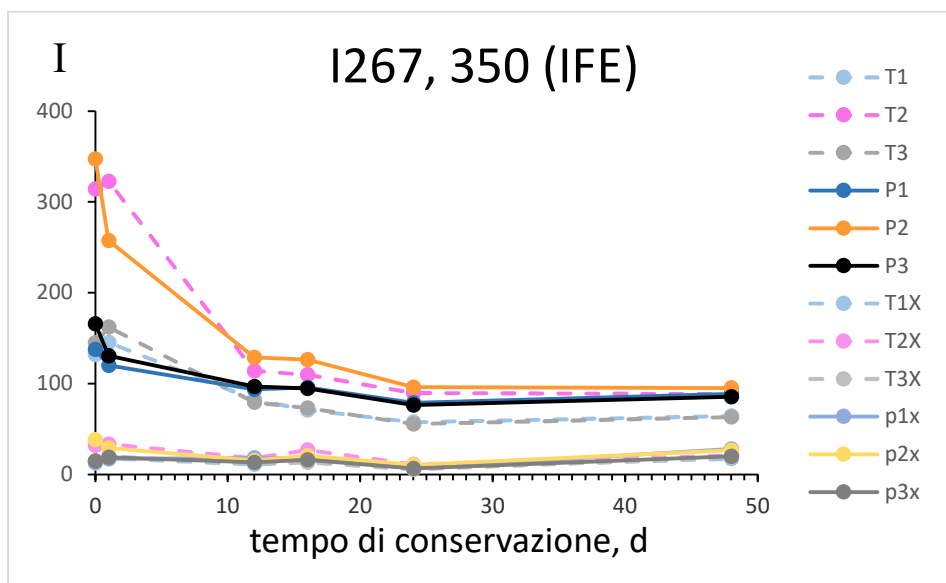
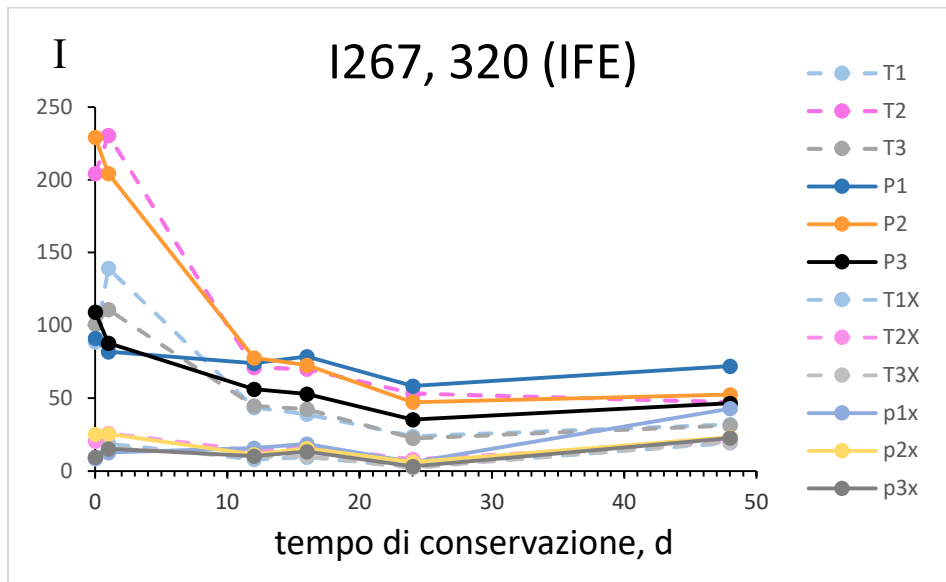


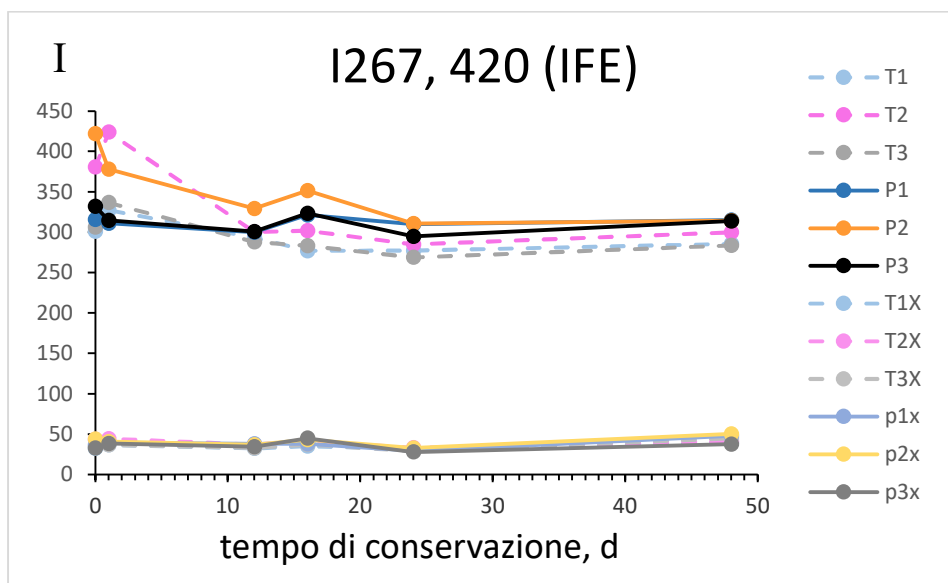
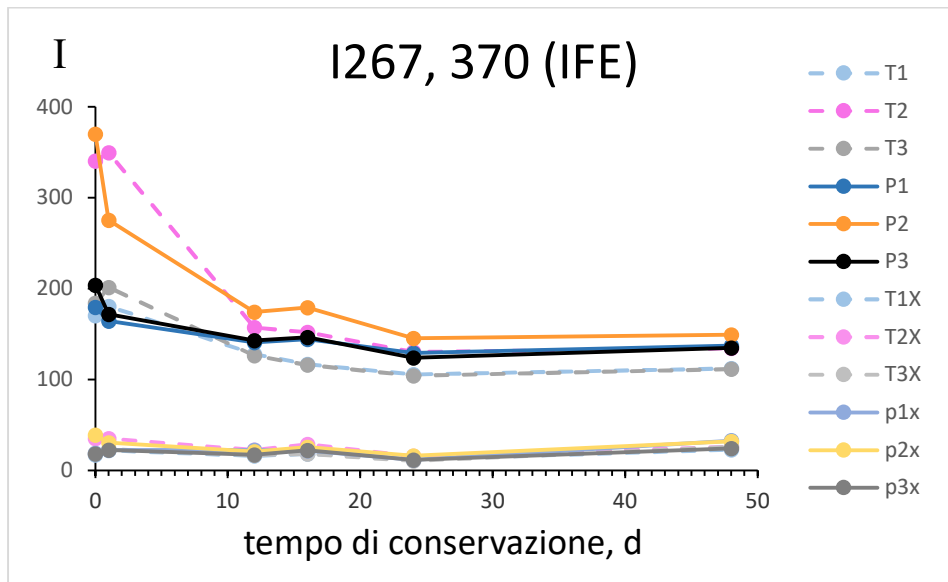
Appendice 3.2

Campagna 1. Misura di I (con correzione IFE)





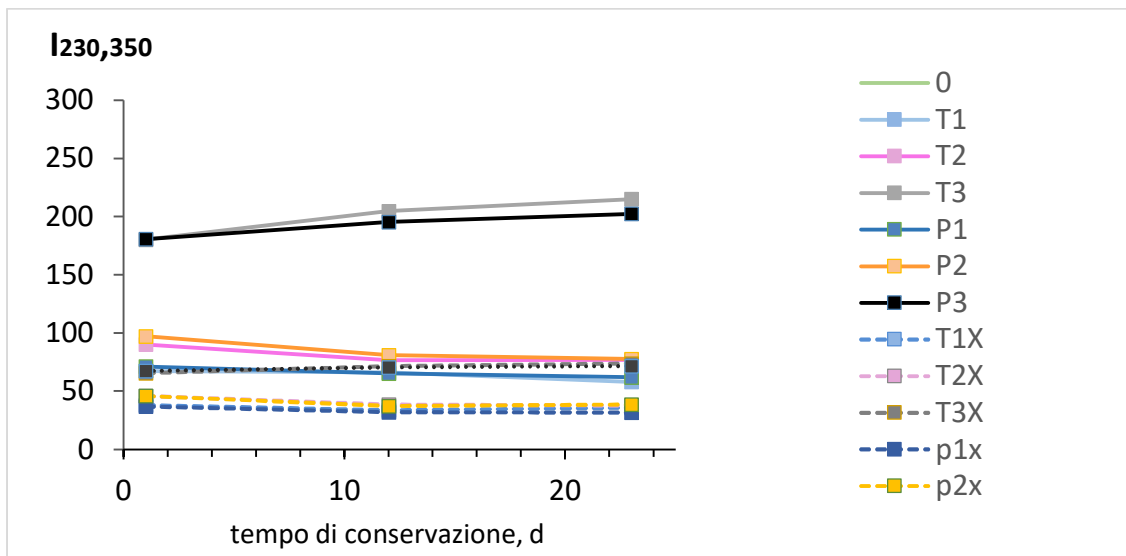
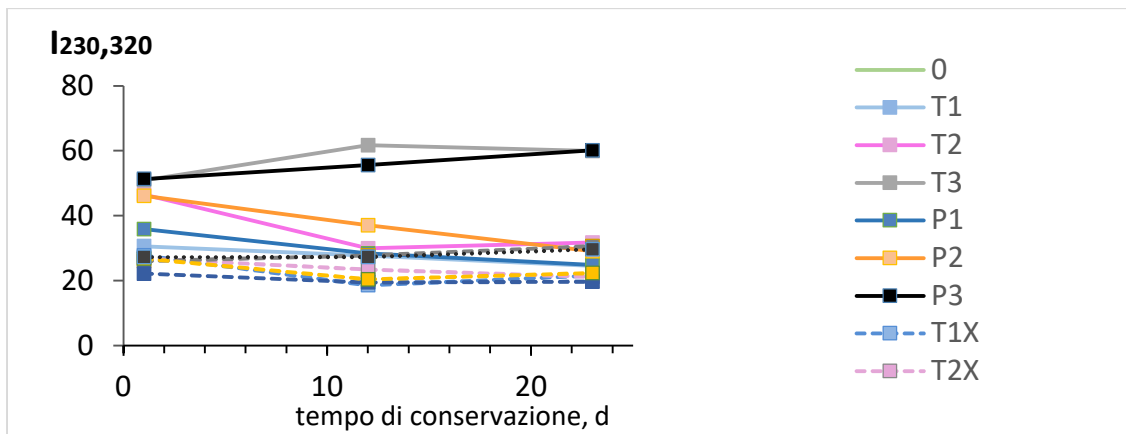
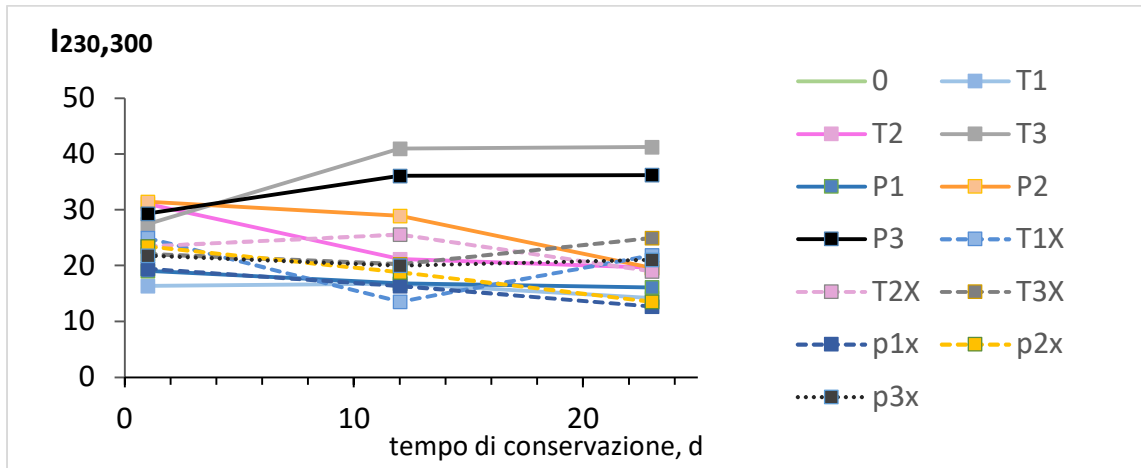


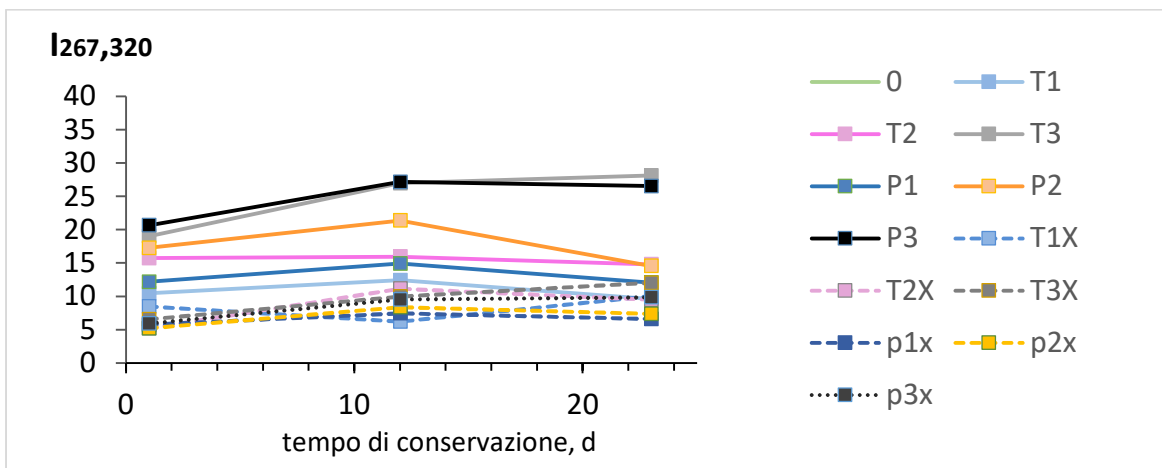
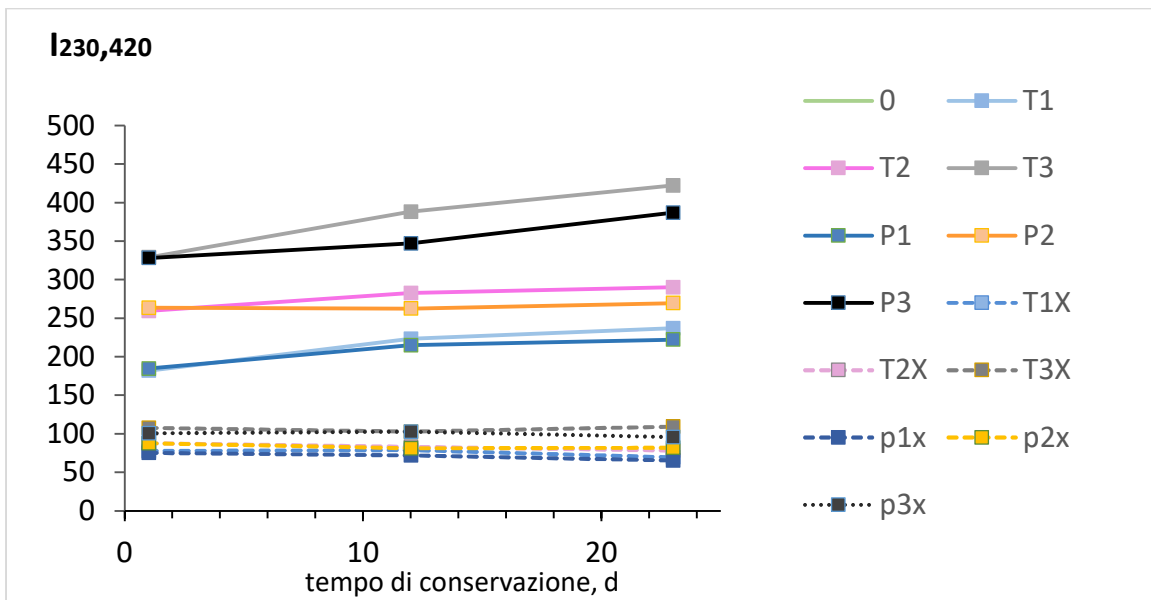
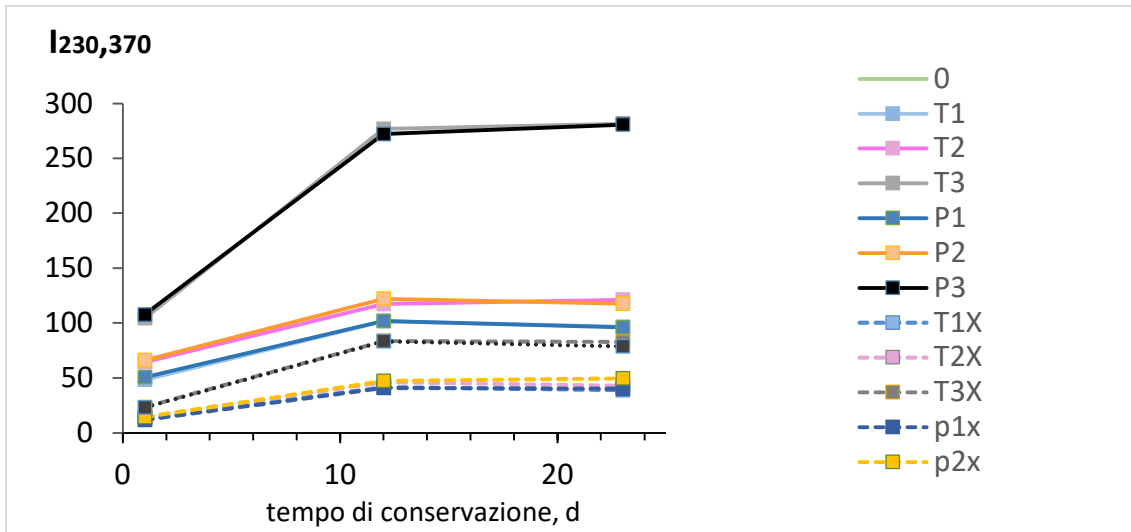


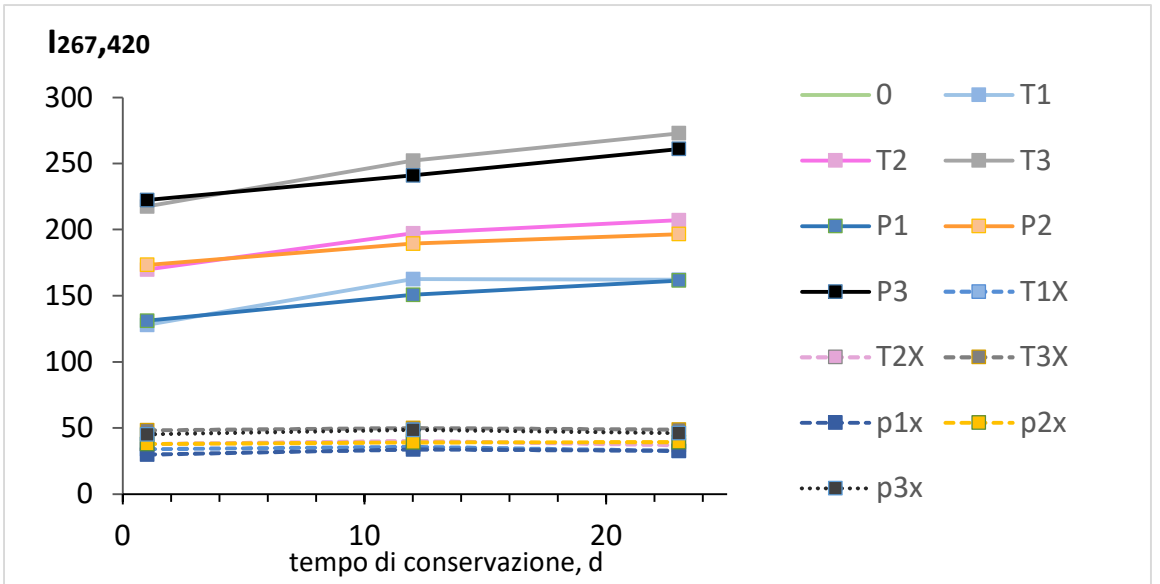
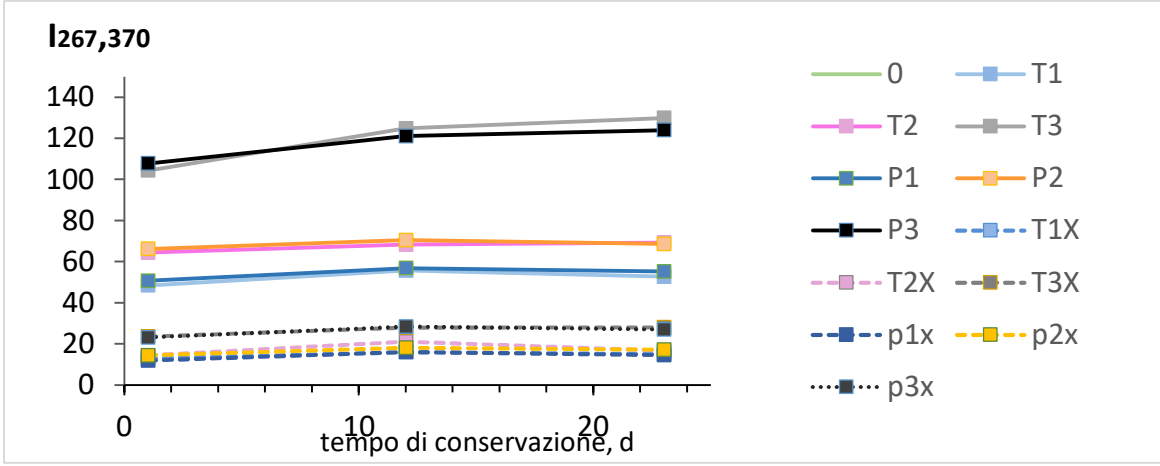
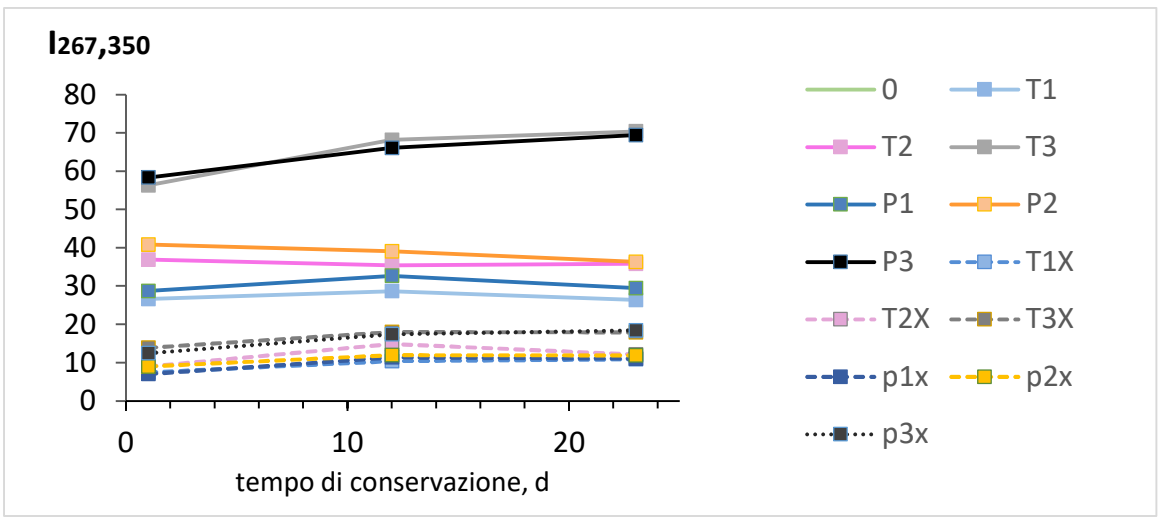
Appendice 4

Appendice 4.1

Campagna 2. Misura di I (senza correzione) durante la conservazione del campione

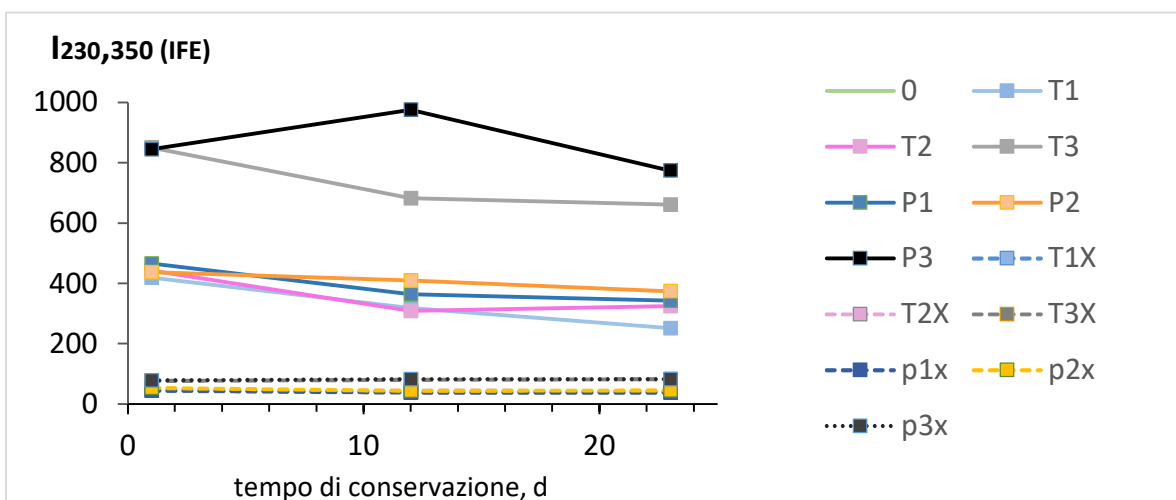
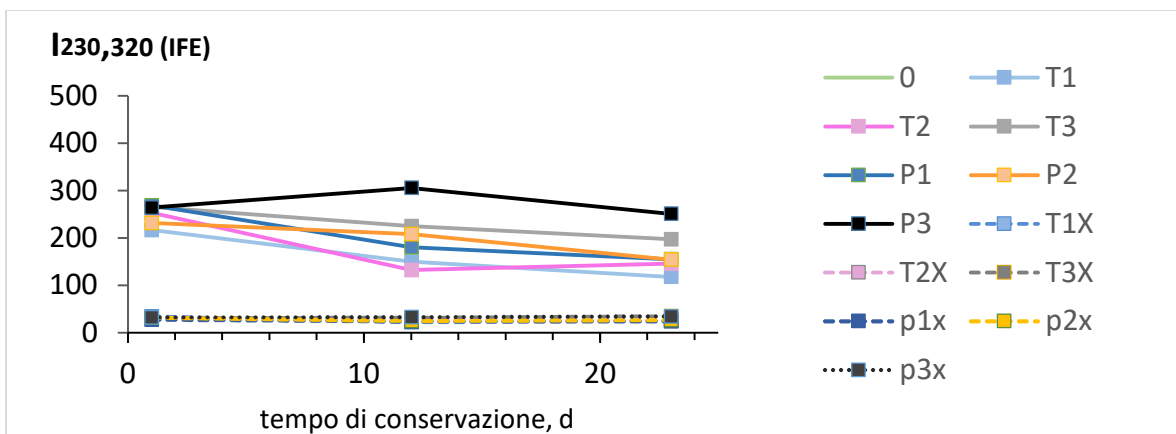
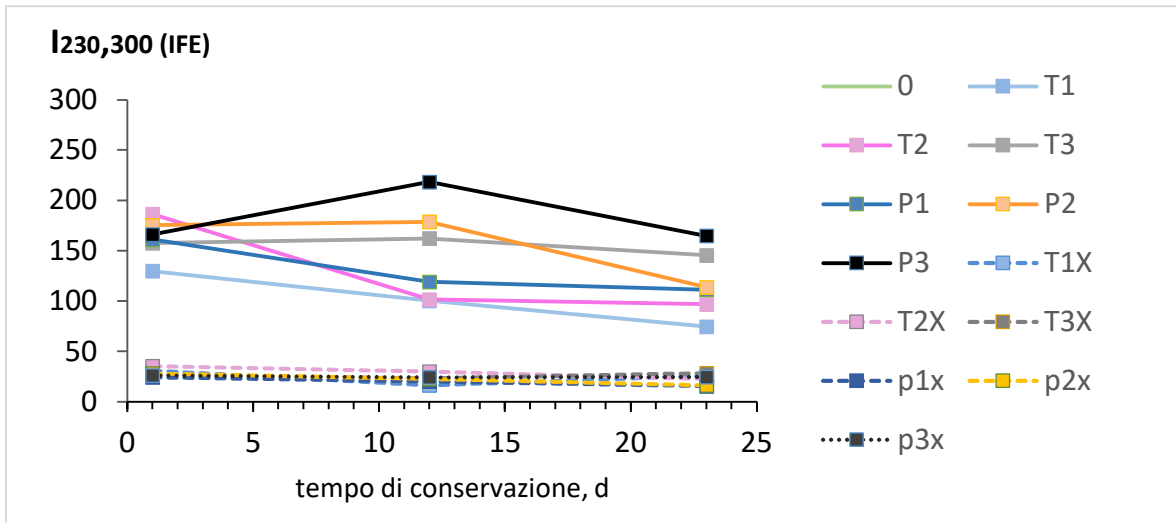


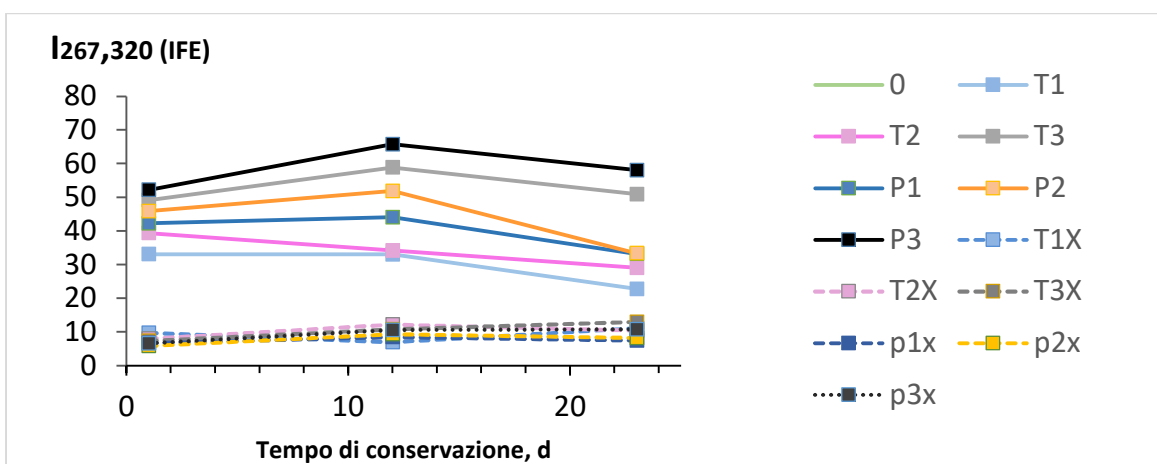
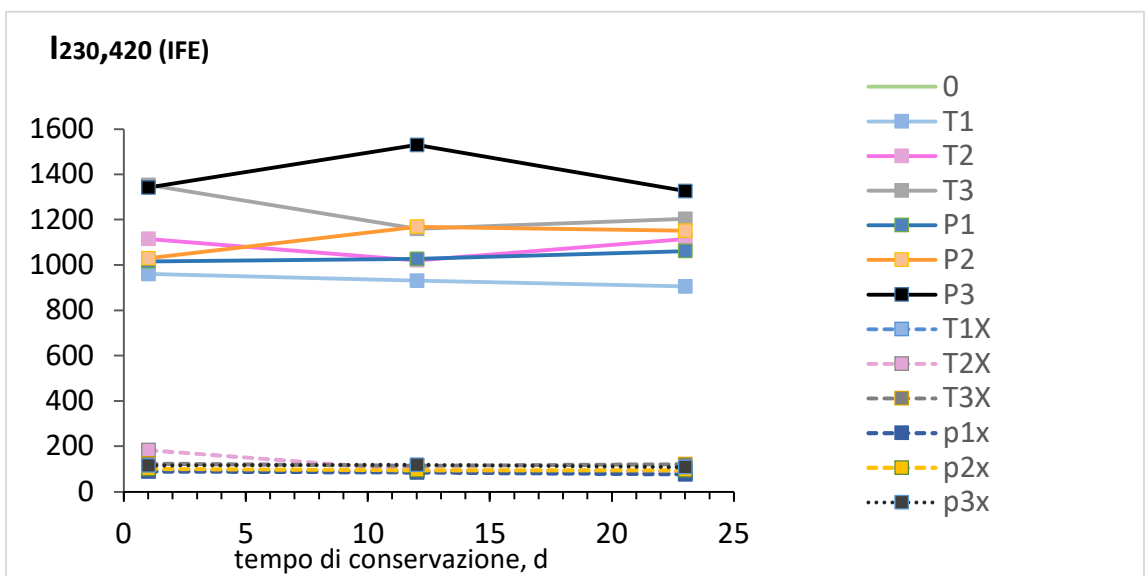
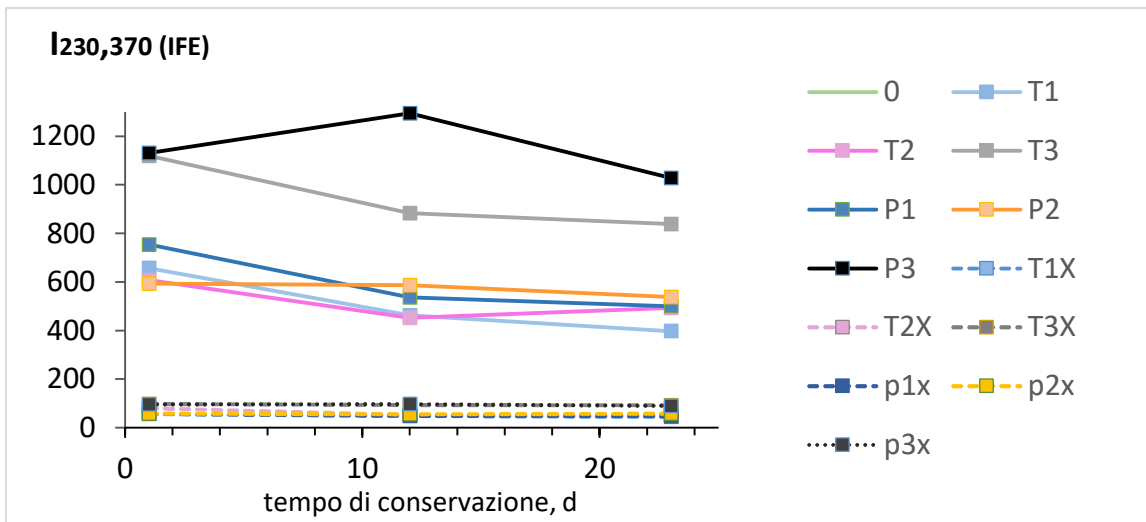


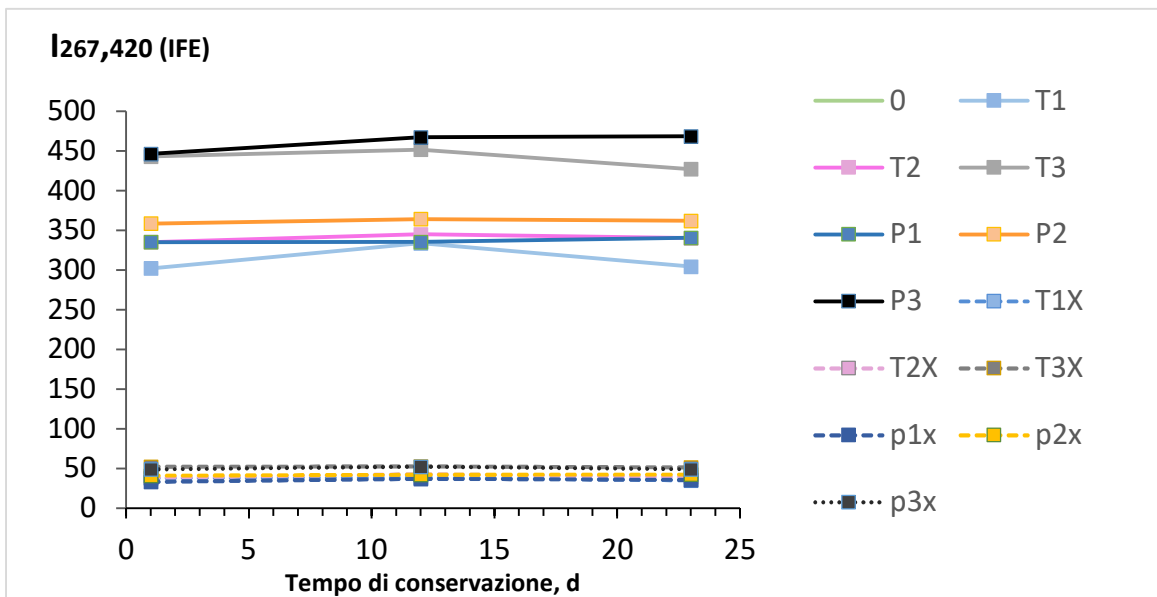
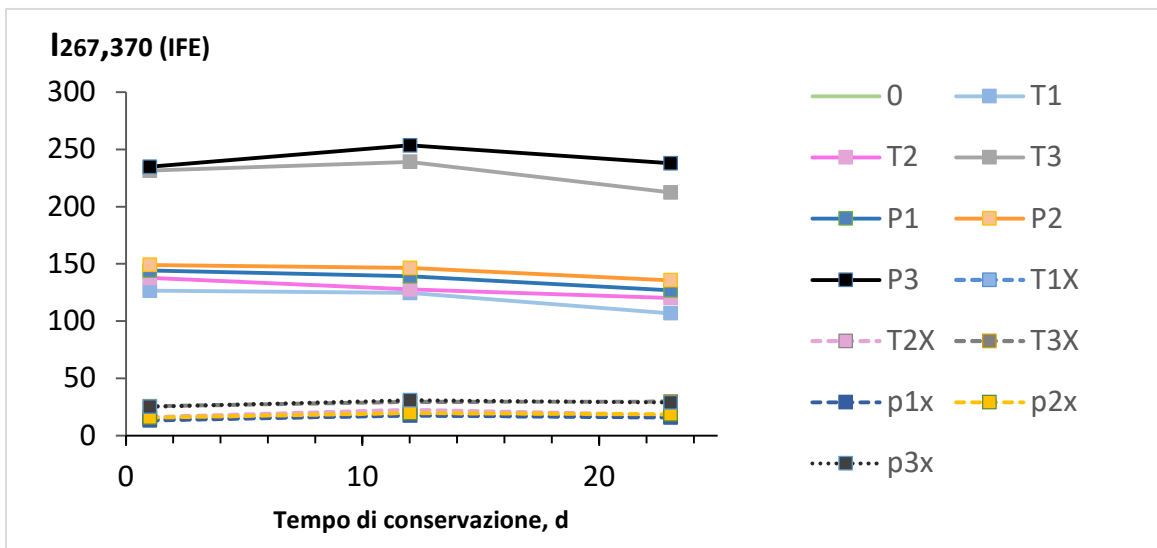
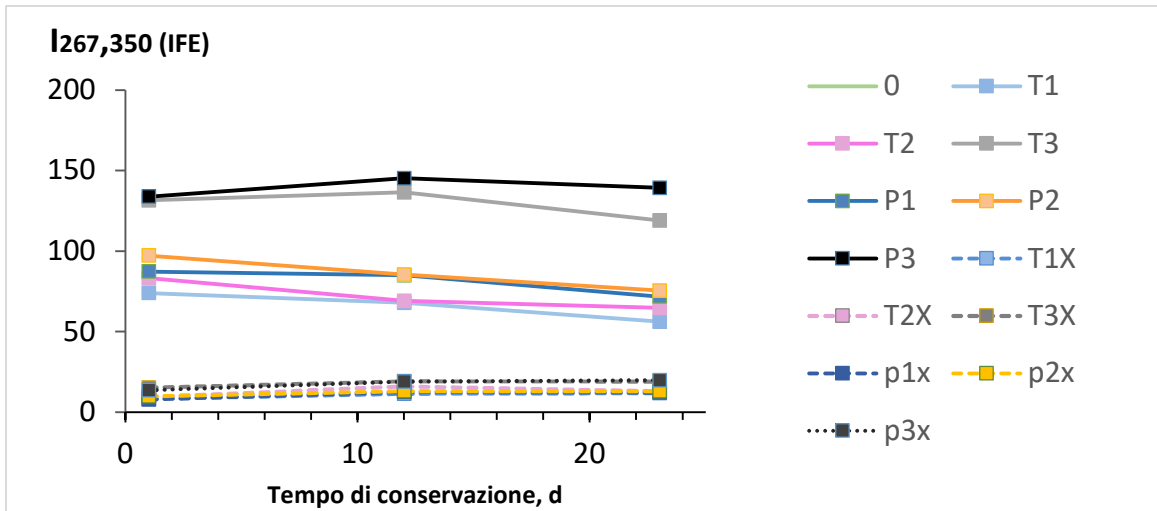


Appendice 4.2

Campagna 2. Misura di I (Con correzione IFE) durante la conservazione







Appendice 5

Appendice 5.1

Campagna 1. Fattore di diminuzione di I dopo 16 giorni di conservazione (relativo al giorno 0) (I_0/I_{16})

I	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I _{230,300}	1,56	2,37	1,73	0,70	1,52	1,32	1,29	1,81	1,33	0,78	1,64	1,03
I _{230,320}	1,87	2,60	1,97	1,16	1,90	1,39	1,49	1,79	1,60	1,25	1,93	1,32
I _{230,350}	1,34	1,87	1,49	1,05	1,29	1,12	1,27	1,40	1,35	1,35	1,59	1,35
I _{230,370}	1,47	1,81	1,42	1,08	1,25	1,12	1,14	1,30	1,23	1,27	1,34	0,86
I _{230,420}	0,93	1,17	0,95	0,82	0,77	0,79	1,04	1,06	1,04	1,13	1,07	0,55
I _{267,320}	1,64	1,94	1,66	0,90	1,96	1,47	1,40	0,80	2,48	1,59	0,90	1,10
I _{267,350}	1,38	1,98	1,43	1,13	1,77	1,28	1,22	0,66	2,62	2,34	0,92	1,16
I _{267,370}	1,10	1,58	1,17	0,99	1,36	1,04	1,14	0,76	2,11	1,93	0,87	0,99
I _{267,420}	0,84	0,92	0,82	0,80	0,83	0,79	0,99	0,92	1,24	1,20	0,87	0,79
I _{230,300} (IFE)	2,10	3,09	1,87	0,92	2,50	1,36	1,31	1,83	1,28	0,82	1,74	1,05
I _{230,320} (IFE)	2,47	3,27	2,08	1,52	3,00	1,39	1,50	1,80	1,55	1,31	2,04	1,34
I _{230,350} (IFE)	1,72	2,27	1,53	1,34	1,96	1,09	1,28	1,40	1,30	1,41	1,67	1,37
I _{230,370} (IFE)	1,85	2,15	1,42	1,37	1,86	1,08	1,14	1,30	1,19	1,32	1,41	0,87
I _{230,420} (IFE)	1,14	1,34	0,92	1,01	1,10	0,74	1,04	1,06	1,00	1,17	1,12	0,55
I _{267,320} (IFE)	2,27	2,91	2,37	1,16	3,15	2,06	0,88	1,20	0,86	0,48	1,62	0,72
I _{267,350} (IFE)	1,86	2,86	1,98	1,44	2,75	1,75	0,93	1,18	1,09	0,81	1,83	0,90
I _{267,370} (IFE)	1,46	2,24	1,58	1,25	2,07	1,39	0,96	1,21	1,03	0,88	1,52	0,83
I _{267,420} (IFE)	1,09	1,26	1,08	0,98	1,20	1,03	0,92	1,05	0,94	0,96	1,02	0,73

Campagna 1. Diminuzione di I dopo 48 giorni di conservazione dell'acqua (I₀/I₄₈)

I	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I _{230, 300}	1,96	3,95	2,05	0,86	3,12	1,72	0,62	1,47	0,76	0,27	1,28	0,72
I _{230, 320}	2,21	3,79	2,26	1,59	3,28	1,82	1,19	1,94	1,22	0,80	1,90	1,27
I _{230, 350}	1,48	2,56	1,62	1,31	2,28	1,39	1,19	1,70	1,15	1,02	1,59	1,35
I _{230, 370}	1,41	2,42	1,45	1,31	2,12	1,40	1,14	1,53	1,09	1,02	1,36	1,17
I _{230, 420}	0,87	1,12	0,87	0,90	1,20	0,88	0,98	1,08	0,89	0,92	1,05	1,03
I _{267, 320}	1,80	2,30	2,08	0,91	2,23	1,47	0,74	0,67	1,27	0,73	0,60	0,68
I _{267, 350}	1,38	2,00	1,55	1,15	1,97	1,26	1,01	0,84	1,91	1,55	0,71	0,97
I _{267, 370}	1,05	1,48	1,14	0,99	1,39	1,01	0,96	0,84	1,47	1,33	0,70	0,94
I _{267, 420}	0,76	0,79	0,78	0,78	0,80	0,74	0,93	0,92	1,02	1,00	0,74	0,98
I _{230, 300 (IFE)}	1,37	4,83	2,13	0,42	2,15	0,78	0,57	1,48	0,73	0,25	1,24	0,66
I _{230, 320 (IFE)}	1,49	4,38	2,26	0,76	2,14	0,79	1,09	1,93	1,17	0,74	1,83	1,16
I _{230, 350 (IFE)}	0,96	2,78	1,56	0,61	1,40	0,58	1,09	1,69	1,10	0,95	1,53	1,24
I _{230, 370 (IFE)}	0,89	2,54	1,37	0,60	1,26	0,57	1,05	1,51	1,04	0,94	1,30	1,07
I _{230, 420 (IFE)}	0,53	1,11	0,79	0,40	0,67	0,35	0,90	1,07	0,85	0,86	1,00	0,94
I _{267, 320 (IFE)}	2,77	4,32	3,21	1,27	4,38	2,35	0,44	1,02	0,44	0,21	1,08	0,42
I _{267, 350 (IFE)}	2,05	3,54	2,29	1,55	3,64	1,94	0,72	1,51	0,79	0,51	1,42	0,73
I _{267, 370 (IFE)}	1,52	2,53	1,65	1,31	2,48	1,51	0,75	1,35	0,72	0,58	1,22	0,75
I _{267, 420 (IFE)}	1,05	1,27	1,08	1,00	1,34	1,06	0,82	1,05	0,78	0,76	0,88	0,88

Appendice 5.2.

Campagna 2. Diminuzione di I dopo 12 giorni di conservazione (I_1/I_{12})

I	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I _{230,300}	0,97	1,47	0,67	1,13	1,09	0,81	1,84	0,92	1,09	1,19	1,25	1,09
I _{230,320}	1,10	1,55	0,82	1,27	1,25	0,92	1,49	1,14	0,94	1,14	1,31	1,00
I _{230,350}	1,02	1,18	0,88	1,09	1,20	0,93	1,13	1,19	0,92	1,16	1,23	0,96
I _{230,370}	1,10	1,11	0,90	1,21	1,14	0,94	1,14	1,08	1,01	1,17	1,06	0,99
I _{230,420}	0,82	0,92	0,85	0,86	1,00	0,95	0,99	1,05	1,05	1,04	1,08	0,98
I _{267,320}	0,84	0,99	0,71	0,81	0,81	0,76	1,36	0,47	0,66	0,77	0,62	0,62
I _{267,350}	0,93	1,04	0,83	0,88	1,04	0,88	0,72	0,61	0,77	0,62	0,75	0,72
I _{267,370}	0,87	0,94	0,84	0,89	0,94	0,89	0,81	0,69	0,84	0,74	0,80	0,81
I _{267,420}	0,79	0,86	0,86	0,87	0,92	0,92	0,95	0,94	0,97	0,89	0,97	0,93
I _{230,300(IFE)}	1,30	1,84	0,97	1,35	0,98	0,76	1,91	1,18	1,14	1,21	1,23	1,08
I _{230,320(IFE)}	1,45	1,92	1,18	1,49	1,11	0,86	1,54	1,15	0,98	1,16	1,29	0,99
I _{230,350(IFE)}	1,32	1,44	1,25	1,28	1,07	0,86	1,17	1,06	0,95	1,17	1,22	0,95
I _{230,370(IFE)}	1,42	1,34	1,27	1,41	1,01	0,87	1,17	1,52	1,05	1,18	1,04	0,98
I _{230,420(IFE)}	1,03	1,09	1,17	0,99	0,88	0,88	1,01	1,93	1,08	1,06	1,07	0,98
I _{267,320(IFE)}	1,00	1,15	0,83	0,96	0,88	0,79	1,40	0,65	0,68	0,78	0,63	0,62
I _{267,350(IFE)}	1,09	1,20	0,96	1,03	1,14	0,92	0,74	0,60	0,80	0,63	0,76	0,72
I _{267,370(IFE)}	1,01	1,08	0,97	1,04	1,02	0,93	0,83	0,71	0,87	0,75	0,80	0,82
I _{267,420(IFE)}	0,91	0,97	0,98	1,00	0,98	0,95	0,97	0,90	0,99	0,90	0,97	0,93

Campagna 2. Diminuzione di I dopo 23 giorni di conservazione dei campioni (I₁/I₂₃)

I	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I _{230,300}	1,15	1,58	0,66	1,18	1,61	0,81	1,14	1,23	0,88	1,53	1,73	1,04
I _{230,320}	1,25	1,47	0,85	1,44	1,59	0,85	1,29	1,27	0,85	1,13	1,20	0,92
I _{230,350}	1,16	1,17	0,84	1,15	1,25	0,89	1,06	1,22	0,89	1,17	1,19	0,94
I _{230,370}	1,16	1,08	0,89	1,28	1,19	0,91	1,22	1,16	1,01	1,19	1,01	1,04
I _{230,420}	0,77	0,89	0,78	0,83	0,98	0,85	1,12	1,12	0,98	1,15	1,07	1,05
I _{267,320}	1,09	1,06	0,68	1,01	1,18	0,78	0,85	0,55	0,54	0,87	0,71	0,60
I _{267,350}	1,01	1,03	0,80	0,97	1,12	0,84	0,69	0,74	0,77	0,64	0,75	0,68
I _{267,370}	0,92	0,93	0,80	0,92	0,97	0,87	0,86	0,86	0,84	0,82	0,84	0,86
I _{267,420}	0,79	0,82	0,80	0,81	0,88	0,85	1,04	1,02	0,99	0,91	0,96	0,98
I _{230,300(IFE)}	1,74	1,92	1,08	1,45	1,54	1,01	1,19	1,57	0,93	1,56	1,72	1,06
I _{230,320(IFE)}	1,84	1,74	1,35	1,73	1,50	1,05	1,34	1,26	0,89	1,15	1,19	0,94
I _{230,350(IFE)}	1,67	1,37	1,29	1,36	1,17	1,09	1,11	1,08	0,93	1,18	1,18	0,96
I _{230,370(IFE)}	1,65	1,23	1,34	1,51	1,10	1,10	1,26	1,62	1,06	1,21	1,00	1,06
I _{230,420(IFE)}	1,06	1,00	1,13	0,96	0,89	1,01	1,16	2,04	1,02	1,17	1,06	1,07
I _{267,320(IFE)}	1,45	1,35	0,97	1,27	1,38	0,90	0,87	0,77	0,56	0,89	0,71	0,61
I _{267,350(IFE)}	1,32	1,29	1,10	1,21	1,29	0,96	0,71	0,73	0,80	0,65	0,76	0,69
I _{267,370(IFE)}	1,18	1,14	1,09	1,14	1,10	0,99	0,88	0,90	0,87	0,83	0,84	0,87
I _{267,420(IFE)}	0,99	0,98	1,04	0,98	0,99	0,95	1,07	0,98	1,02	0,93	0,97	1,00

Appendice 6

Appendice 6.1

Campagna 1. Parametro relativo I_b/I_g senza correzione

		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
$I_{230,}$ 300/420	0	0,20	0,43	0,23	0,18	0,44	0,24	0,35	0,68	0,39	0,34	0,66	0,39
	1	0,34	0,46	0,24	0,19	0,50	0,23	0,56	0,74	0,51	0,33	0,79	0,47
	12	0,12	0,23	0,13	0,21	0,25	0,15	0,26	0,44	0,36	0,45	0,42	0,31
	16	0,12	0,21	0,13	0,21	0,22	0,14	0,29	0,40	0,31	0,49	0,43	0,21
	24	0,08	0,17	0,09	0,18	0,17	0,12	0,22	0,28	0,21	0,29	0,31	0,24
	48	0,09	0,12	0,10	0,19	0,17	0,12	0,55	0,50	0,46	1,13	0,54	0,55
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
$I_{230,}$ 320/420	0	0,33	0,54	0,35	0,31	0,56	0,33	0,48	0,75	0,50	0,46	0,74	0,48
	1	0,34	0,60	0,36	0,28	0,56	0,36	0,53	0,81	0,58	0,45	0,78	0,53
	12	0,16	0,25	0,17	0,23	0,28	0,21	0,30	0,43	0,38	0,47	0,45	0,36
	16	0,16	0,24	0,17	0,22	0,23	0,19	0,34	0,45	0,32	0,42	0,41	0,20
	24	0,11	0,21	0,12	0,17	0,19	0,16	0,24	0,29	0,26	0,32	0,34	0,29
	48	0,13	0,16	0,13	0,18	0,21	0,16	0,40	0,42	0,36	0,53	0,41	0,39
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
$I_{230,}$ 350/420	0	0,58	0,93	0,63	0,54	0,94	0,64	0,74	1,12	0,76	0,75	1,08	0,82
	1	0,58	0,95	0,64	0,52	0,88	0,58	0,73	1,14	0,89	0,70	1,07	0,77
	12	0,41	0,60	0,42	0,45	0,61	0,47	0,60	0,77	0,66	0,74	0,75	0,62
	16	0,40	0,58	0,40	0,42	0,57	0,45	0,60	0,85	0,58	0,63	0,72	0,33
	24	0,35	0,55	0,35	0,38	0,53	0,41	0,61	0,63	0,60	0,59	0,74	0,64
	48	0,34	0,41	0,34	0,37	0,50	0,41	0,60	0,71	0,59	0,68	0,71	0,62
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
$I_{230,}$ 370/420	0	0,79	1,10	0,80	0,73	1,11	0,81	0,78	1,07	0,81	0,79	1,02	0,82
	1	0,76	1,08	0,82	0,70	0,97	0,76	0,80	1,07	0,92	0,74	1,03	0,82
	12	0,51	0,72	0,53	0,62	0,73	0,63	0,65	0,80	0,74	0,81	0,81	0,74
	16	0,50	0,71	0,53	0,55	0,68	0,57	0,71	0,87	0,69	0,71	0,82	0,53
	24	0,50	0,68	0,48	0,50	0,65	0,54	0,64	0,74	0,64	0,68	0,75	0,71

	48	0,49	0,51	0,48	0,51	0,63	0,51	0,66	0,76	0,66	0,72	0,79	0,72
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 320/420	0	0,22	0,41	0,25	0,22	0,40	0,25	0,38	0,35	0,54	0,63	0,36	0,40
	1	0,32	0,40	0,25	0,20	0,41	0,21	0,49	0,56	0,43	0,31	0,61	0,39
	12	0,12	0,20	0,13	0,19	0,19	0,15	0,24	0,36	0,29	0,40	0,30	0,29
	16	0,11	0,19	0,12	0,19	0,17	0,13	0,27	0,40	0,27	0,48	0,35	0,29
	24	0,07	0,17	0,07	0,15	0,13	0,10	0,09	0,24	0,07	0,20	0,18	0,11
	48	0,09	0,14	0,09	0,19	0,14	0,12	0,48	0,48	0,43	0,86	0,45	0,58
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 350/420	0	0,37	0,70	0,40	0,37	0,69	0,42	0,47	0,46	0,77	0,89	0,50	0,52
	1	0,38	0,64	0,41	0,33	0,58	0,35	0,47	0,74	0,54	0,43	0,71	0,49
	12	0,25	0,34	0,25	0,27	0,35	0,28	0,34	0,47	0,38	0,47	0,41	0,38
	16	0,23	0,33	0,23	0,26	0,32	0,26	0,38	0,64	0,37	0,46	0,47	0,35
	24	0,19	0,29	0,19	0,23	0,29	0,23	0,23	0,34	0,19	0,23	0,32	0,24
	48	0,20	0,28	0,20	0,25	0,28	0,25	0,44	0,51	0,41	0,58	0,53	0,53
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 370/420	0	0,51	0,81	0,54	0,51	0,79	0,55	0,59	0,57	0,83	0,90	0,59	0,61
	1	0,50	0,74	0,54	0,48	0,66	0,49	0,58	0,78	0,63	0,55	0,74	0,58
	12	0,41	0,49	0,41	0,43	0,49	0,44	0,49	0,60	0,50	0,58	0,55	0,49
	16	0,39	0,47	0,38	0,41	0,48	0,42	0,51	0,69	0,49	0,56	0,59	0,48
	24	0,36	0,44	0,37	0,39	0,45	0,39	0,38	0,47	0,35	0,38	0,48	0,41
	48	0,37	0,43	0,37	0,40	0,45	0,40	0,57	0,62	0,58	0,68	0,63	0,64

Campagna 1. Parametro relativo I_b / I_g con correzione per IFE

		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 300/420 (IFE)	0	0,30	0,63	0,34	0,27	0,66	0,36	0,37	0,71	0,41	0,35	0,69	0,41
	1	0,51	0,69	0,36	0,27	0,73	0,33	0,59	0,78	0,53	0,34	0,83	0,49
	12	0,17	0,29	0,17	0,30	0,33	0,21	0,27	0,45	0,37	0,47	0,44	0,32
	16	0,16	0,28	0,17	0,29	0,29	0,20	0,30	0,42	0,32	0,51	0,45	0,22
	24	0,10	0,21	0,11	0,23	0,21	0,16	0,23	0,29	0,22	0,31	0,32	0,25
	48	0,12	0,15	0,13	0,25	0,20	0,16	0,58	0,52	0,47	1,19	0,56	0,58
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 320/420 (IFE)	0	0,44	0,72	0,46	0,42	0,76	0,45	0,50	0,77	0,51	0,48	0,76	0,50
	1	0,45	0,81	0,48	0,37	0,73	0,47	0,55	0,83	0,60	0,46	0,81	0,55
	12	0,19	0,29	0,21	0,29	0,34	0,27	0,31	0,44	0,39	0,49	0,47	0,37
	16	0,20	0,29	0,20	0,28	0,28	0,24	0,34	0,46	0,33	0,43	0,42	0,21
	24	0,13	0,23	0,14	0,21	0,22	0,19	0,25	0,29	0,27	0,34	0,35	0,30
	48	0,16	0,18	0,16	0,22	0,24	0,19	0,41	0,43	0,37	0,55	0,42	0,41
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 350/420 (IFE)	0	0,68	1,09	0,74	0,64	1,12	0,76	0,75	1,14	0,77	0,76	1,10	0,84
	1	0,69	1,13	0,76	0,61	1,04	0,68	0,75	1,16	0,91	0,72	1,09	0,78
	12	0,46	0,66	0,47	0,51	0,69	0,54	0,61	0,78	0,67	0,75	0,77	0,63
	16	0,45	0,64	0,44	0,48	0,63	0,51	0,61	0,86	0,59	0,64	0,73	0,34
	24	0,39	0,59	0,38	0,42	0,57	0,46	0,63	0,64	0,61	0,60	0,75	0,65
	48	0,38	0,43	0,37	0,42	0,53	0,45	0,62	0,72	0,60	0,69	0,72	0,64
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 370/420 (IFE)	0	0,88	1,21	0,88	0,81	1,23	0,90	0,78	1,08	0,82	0,80	1,04	0,83
	1	0,84	1,20	0,91	0,78	1,07	0,84	0,81	1,09	0,93	0,75	1,04	0,83
	12	0,55	0,77	0,56	0,68	0,78	0,68	0,66	0,81	0,75	0,82	0,82	0,74
	16	0,54	0,76	0,57	0,60	0,73	0,62	0,72	0,88	0,69	0,71	0,82	0,53
	24	0,53	0,71	0,51	0,54	0,68	0,57	0,65	0,75	0,65	0,69	0,76	0,72
	48	0,52	0,53	0,51	0,54	0,66	0,54	0,67	0,77	0,67	0,73	0,79	0,73
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
	0	0,29	0,54	0,33	0,29	0,54	0,33	0,26	0,47	0,25	0,24	0,57	0,29

I ₂₆₇ , 320/420 (IFE)	1	0,43	0,54	0,33	0,26	0,54	0,28	0,51	0,58	0,44	0,32	0,63	0,40
	12	0,15	0,24	0,16	0,25	0,24	0,19	0,25	0,37	0,30	0,41	0,30	0,29
	16	0,14	0,23	0,15	0,24	0,21	0,16	0,27	0,41	0,28	0,49	0,36	0,30
	24	0,09	0,19	0,08	0,19	0,15	0,12	0,09	0,24	0,08	0,20	0,19	0,11
	48	0,11	0,16	0,11	0,23	0,17	0,15	0,49	0,49	0,45	0,89	0,46	0,61
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 350/420 (IFE)	0	0,44	0,83	0,47	0,44	0,82	0,50	0,39	0,74	0,43	0,39	0,87	0,44
	1	0,44	0,76	0,48	0,39	0,68	0,42	0,48	0,75	0,55	0,43	0,72	0,50
	12	0,28	0,38	0,28	0,31	0,39	0,32	0,34	0,48	0,38	0,48	0,42	0,39
	16	0,26	0,36	0,26	0,30	0,36	0,29	0,39	0,65	0,37	0,47	0,48	0,36
	24	0,21	0,31	0,21	0,25	0,31	0,26	0,23	0,34	0,19	0,24	0,33	0,24
48	0,23	0,30	0,22	0,28	0,30	0,27	0,45	0,51	0,42	0,59	0,53	0,54	
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 370/420 (IFE)	0	0,57	0,89	0,60	0,57	0,88	0,61	0,53	0,80	0,54	0,51	0,88	0,56
	1	0,55	0,83	0,60	0,53	0,73	0,55	0,59	0,79	0,64	0,56	0,75	0,58
	12	0,44	0,52	0,44	0,47	0,53	0,47	0,49	0,60	0,51	0,59	0,55	0,50
	16	0,42	0,50	0,41	0,45	0,51	0,45	0,51	0,69	0,49	0,57	0,59	0,49
	24	0,38	0,46	0,39	0,42	0,47	0,42	0,38	0,47	0,36	0,39	0,49	0,41
48	0,39	0,45	0,39	0,44	0,47	0,43	0,58	0,63	0,58	0,68	0,63	0,65	

Rapporto tra I_b / I_g in acqua contaminata e I_b / I_g in acqua non inquinata (senza correzione).

		T2/(0,5(T1+T3))	P2/(0,5(P1+P3))	T2X/(0,5(T1X+T3X))	P2X/(0,5(P1X+P3X))
I ₂₃₀ , 300/420	0	2,00	2,10	1,84	1,81
	1	1,59	2,38	1,38	1,98
	12	1,84	1,39	1,42	1,11
	16	1,68	1,26	1,33	1,23
	24	2,00	1,13	1,30	1,17
	48	1,26	1,10	0,99	0,64

I _{230, 320/420}	0	1,59	1,75	1,53	1,57
	1	1,71	1,75	1,46	1,59
	12	1,52	1,27	1,26	1,08
	16	1,45	1,12	1,36	1,32
	24	1,83	1,15	1,16	1,11
	48	1,23	1,24	1,11	0,89
I _{230, 350/420}	0	1,54	1,59	1,49	1,38
	1	1,56	1,60	1,41	1,46
	12	1,45	1,33	1,22	1,10
	16	1,45	1,31	1,44	1,50
	24	1,57	1,34	1,04	1,20
	48	1,21	1,28	1,19	1,09
I _{230, 370/420}	0	1,38	1,44	1,35	1,27
	1	1,37	1,33	1,24	1,32
	12	1,38	1,17	1,15	1,05
	16	1,38	1,21	1,24	1,32
	24	1,39	1,25	1,16	1,08
	48	1,05	1,24	1,15	1,10
I _{267,320/420}	0	1,74	1,70	0,76	0,70
	1	1,40	2,00	1,22	1,74
	12	1,60	1,12	1,36	0,87
	16	1,65	1,06	1,48	0,91
	24	2,43	1,04	3,00	1,16
	48	1,56	0,90	1,05	0,63
I _{267,350/420}	0	1,82	1,75	0,74	0,71
	1	1,62	1,71	1,47	1,54
	12	1,36	1,27	1,31	0,96
	16	1,43	1,23	1,71	1,16

	24	1,53	1,26	1,62	1,36
	48	1,40	1,12	1,20	0,95
I _{267,370/420}	0	1,54	1,49	0,80	0,78
	1	1,42	1,36	1,29	1,31
	12	1,20	1,13	1,21	1,03
	16	1,22	1,16	1,38	1,13
	24	1,21	1,15	1,29	1,22
	48	1,16	1,13	1,08	0,95

Rapporto tra I_b / I_g in acqua contaminata e I_b / I_g in acqua non inquinata (entrambi post correzione IFE).

		$T2/(0,5(T1+T3))$	$P2/(0,5(P1+P3))$	$T2X/(0,5(T1X+T3X))$	$P2X/(0,5(P1X+P3X))$
I _{230, 300/420}	0	1,97	2,10	1,82	1,82
	1	1,59	2,43	1,39	2,00
	12	1,71	1,29	1,41	1,11
	16	1,70	1,18	1,35	1,23
	24	2,00	1,08	1,29	1,14
	48	1,20	0,98	0,99	0,63
I _{230, 320/420}	0	1,60	1,75	1,52	1,55
	1	1,74	1,74	1,44	1,60
	12	1,45	1,21	1,26	1,09
	16	1,45	1,08	1,37	1,31
	24	1,70	1,10	1,12	1,09
	48	1,13	1,17	1,10	0,88
I _{230, 350/420}	0	1,54	1,60	1,50	1,38
	1	1,56	1,61	1,40	1,45

	12	1,42	1,31	1,22	1,12
	16	1,44	1,27	1,43	1,49
	24	1,53	1,30	1,03	1,20
	48	1,15	1,22	1,18	1,08
I _{230, 370/420}	0	1,38	1,44	1,35	1,28
	1	1,37	1,32	1,25	1,32
	12	1,39	1,15	1,15	1,05
	16	1,37	1,20	1,25	1,32
	24	1,37	1,23	1,15	1,08
	48	1,03	1,22	1,15	1,08
I _{267,320/420}	0	1,74	1,74	1,84	2,15
	1	1,42	2,00	1,22	1,75
	12	1,55	1,09	1,35	0,86
	16	1,59	1,05	1,49	0,91
	24	2,24	0,97	2,82	1,23
	48	1,45	0,89	1,04	0,61
I _{267,350/420}	0	1,82	1,74	1,80	2,10
	1	1,65	1,68	1,46	1,55
	12	1,36	1,24	1,33	0,97
	16	1,38	1,22	1,71	1,16
	24	1,48	1,22	1,62	1,38
	48	1,33	1,09	1,17	0,94
I _{267, 370/420}	0	1,52	1,49	1,50	1,64
	1	1,44	1,35	1,28	1,32
	12	1,18	1,13	1,20	1,01
	16	1,20	1,13	1,38	1,11
	24	1,19	1,12	1,27	1,23
	48	1,15	1,08	1,09	0,95

Appendice 6.2

Campagna 2. Parametri relativi I_b / I_g senza correzione.

	giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 300/420	1	0,09	0,12	0,08	0,10	0,12	0,09	0,32	0,27	0,21	0,26	0,27	0,22
	12	0,08	0,07	0,11	0,08	0,11	0,10	0,17	0,31	0,20	0,23	0,23	0,19
	23	0,06	0,07	0,10	0,07	0,07	0,09	0,31	0,24	0,23	0,19	0,17	0,22
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 320/420	1	0,17	0,18	0,15	0,19	0,18	0,16	0,36	0,31	0,24	0,30	0,31	0,27
	12	0,12	0,11	0,16	0,13	0,14	0,16	0,24	0,28	0,27	0,27	0,25	0,27
	23	0,10	0,11	0,14	0,11	0,11	0,16	0,31	0,27	0,28	0,30	0,27	0,31
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 350/420	1	0,37	0,35	0,55	0,39	0,37	0,55	0,49	0,52	0,61	0,49	0,52	0,67
	12	0,30	0,27	0,53	0,30	0,31	0,56	0,43	0,46	0,69	0,44	0,46	0,69
	23	0,24	0,26	0,51	0,28	0,29	0,52	0,51	0,48	0,68	0,48	0,47	0,75
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₃₀ , 370/420	1	0,62	0,50	0,76	0,67	0,53	0,78	0,61	0,57	0,78	0,63	0,57	0,82
	12	0,46	0,42	0,71	0,47	0,47	0,78	0,53	0,56	0,81	0,57	0,58	0,81
	23	0,41	0,42	0,67	0,43	0,44	0,73	0,56	0,55	0,76	0,62	0,61	0,82
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 320/420	1	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09	0,45	0,25	0,14	0,14	0,19	0,14
	12	0,08	0,08	0,11	0,10	0,11	0,11	0,17	0,28	0,20	0,22	0,21	0,20
	23	0,06	0,07	0,10	0,07	0,07	0,10	0,31	0,26	0,25	0,20	0,19	0,21
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 350/420	1	0,21	0,22	0,26	0,22	0,24	0,26	0,22	0,24	0,29	0,23	0,24	0,28
	12	0,18	0,18	0,27	0,22	0,21	0,27	0,29	0,37	0,36	0,34	0,31	0,36
	23	0,16	0,17	0,26	0,18	0,18	0,27	0,33	0,33	0,37	0,34	0,30	0,40
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I ₂₆₇ , 370/420	1	0,38	0,38	0,48	0,39	0,38	0,48	0,38	0,38	0,49	0,40	0,38	0,51
	12	0,34	0,35	0,50	0,38	0,37	0,50	0,45	0,52	0,56	0,47	0,46	0,58
	23	0,33	0,33	0,48	0,34	0,35	0,48	0,46	0,45	0,57	0,44	0,44	0,59

Campagna 2. Parametri relativi I_b/I_g con correzione IFE

	giorno	T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I_{230} , 300/420	1	0,14	0,17	0,12	0,16	0,17	0,12	0,34	0,19	0,21	0,27	0,28	0,22
	12	0,11	0,10	0,14	0,12	0,15	0,14	0,18	0,32	0,20	0,24	0,24	0,20
	23	0,08	0,09	0,12	0,10	0,10	0,12	0,33	0,25	0,23	0,20	0,17	0,23
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I_{230} , 320/420	1	0,23	0,23	0,20	0,26	0,23	0,20	0,37	0,17	0,25	0,31	0,31	0,28
	12	0,16	0,13	0,19	0,18	0,18	0,20	0,24	0,29	0,28	0,28	0,26	0,27
	23	0,13	0,13	0,16	0,15	0,13	0,19	0,32	0,28	0,29	0,31	0,28	0,32
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I_{230} , 350/420	1	0,44	0,40	0,63	0,46	0,42	0,63	0,50	0,26	0,62	0,50	0,53	0,68
	12	0,34	0,30	0,59	0,35	0,35	0,64	0,43	0,47	0,70	0,45	0,47	0,70
	23	0,28	0,29	0,55	0,32	0,32	0,58	0,52	0,49	0,68	0,49	0,48	0,76
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I_{230} , 370/420	1	0,68	0,55	0,83	0,74	0,58	0,84	0,61	0,44	0,79	0,64	0,57	0,82
	12	0,50	0,44	0,76	0,52	0,50	0,85	0,53	0,56	0,82	0,57	0,59	0,82
	23	0,44	0,44	0,70	0,47	0,47	0,78	0,56	0,55	0,76	0,62	0,61	0,83
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I_{267} , 320/420	1	0,11	0,12	0,11	0,13	0,13	0,12	0,26	0,21	0,14	0,20	0,14	0,13
	12	0,10	0,10	0,13	0,13	0,14	0,14	0,18	0,28	0,20	0,23	0,22	0,20
	23	0,07	0,09	0,12	0,10	0,09	0,12	0,32	0,26	0,25	0,21	0,19	0,22
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I_{267} , 350/420	1	0,24	0,25	0,30	0,26	0,27	0,30	0,22	0,25	0,29	0,24	0,24	0,28
	12	0,20	0,20	0,30	0,25	0,23	0,31	0,29	0,37	0,36	0,34	0,31	0,36
	23	0,18	0,19	0,28	0,21	0,21	0,30	0,34	0,33	0,37	0,34	0,31	0,41
		T1	T2	T3	P1	P2	P3	T1X	T2X	T3X	P1X	P2X	P3X
I_{267} , 370/420	1	0,42	0,41	0,52	0,43	0,42	0,53	0,38	0,42	0,49	0,40	0,38	0,52
	12	0,37	0,37	0,53	0,41	0,40	0,54	0,45	0,53	0,56	0,48	0,47	0,59
	23	0,35	0,35	0,50	0,37	0,37	0,51	0,47	0,46	0,58	0,45	0,44	0,59

Campagna 2. Rapporto tra I_b / I_g in acqua contaminata e I_b / I_g in acqua non inquinata (senza correzione).

		T2/T1	T3/T1	P2/P1	P3/P1	T2X/T1X	T3X/T1X	P2X/P1X	P3X/P1X
I _{230, 300/420}	1	1,33	0,93	1,16	0,87	0,83	0,64	1,03	0,84
	12	0,99	1,40	1,41	1,33	1,79	1,15	1,02	0,86
	23	1,13	1,63	1,00	1,29	0,77	0,73	0,85	1,13
I _{230, 320/420}	1	1,07	0,92	0,90	0,80	0,86	0,68	1,04	0,92
	12	0,85	1,28	1,07	1,21	1,20	1,15	0,93	0,98
	23	1,06	1,37	0,96	1,39	0,87	0,90	0,91	1,03
I _{230, 350/420}	1	0,94	1,48	0,96	1,43	1,07	1,25	1,07	1,37
	12	0,91	1,78	1,02	1,86	1,09	1,63	1,04	1,56
	23	1,08	2,08	1,03	1,88	0,94	1,31	0,98	1,55
I _{230, 370/420}	1	0,81	1,23	0,79	1,16	0,94	1,29	0,90	1,29
	12	0,91	1,56	0,98	1,65	1,05	1,54	1,02	1,43
	23	1,03	1,64	1,01	1,68	0,98	1,36	0,99	1,34
I _{267, 320/420}	1	1,14	1,07	1,07	1,00	0,55	0,31	1,42	1,01
	12	1,06	1,40	1,14	1,14	1,59	1,15	0,97	0,89
	23	1,20	1,73	0,99	1,36	0,83	0,80	0,93	1,06
I _{267, 350/420}	1	1,05	1,25	1,08	1,20	1,09	1,32	1,01	1,18
	12	1,02	1,53	0,95	1,26	1,27	1,24	0,91	1,07
	23	1,06	1,58	1,01	1,46	0,98	1,11	0,90	1,19
I _{267, 370/420}	1	1,00	1,27	0,99	1,25	1,01	1,29	0,96	1,29
	12	1,01	1,45	0,99	1,33	1,18	1,25	0,97	1,23
	23	1,03	1,46	1,02	1,39	0,98	1,25	0,99	1,33

Campagna 2. Rapporto di I_b/I_g in acqua inquinata e I_b/I_g in acqua non inquinata (con correzione per IFE).

		T2/T1	T3/T1	P2/P1	P3/P1	T2X/T1X	T3X/T1X	P2X/P1X	P3X/P1X
I _{230, 300/420}	1	1,24	0,86	1,07	0,78	0,58	0,64	1,03	0,83
	12	0,92	1,30	1,32	1,23	1,78	1,14	1,02	0,86
	23	1,06	1,47	0,94	1,18	0,77	0,72	0,85	1,12
I _{230, 320/420}	1	1,01	0,87	0,85	0,74	0,46	0,67	1,03	0,91
	12	0,81	1,21	1,01	1,14	1,19	1,14	0,93	0,98
	23	1,00	1,26	0,92	1,30	0,87	0,90	0,90	1,02
I _{230, 350/420}	1	0,91	1,44	0,93	1,37	0,52	1,24	1,07	1,36
	12	0,89	1,72	0,99	1,80	1,09	1,62	1,04	1,55
	23	1,05	1,98	1,01	1,81	0,93	1,31	0,97	1,54
I _{230, 370/420}	1	0,80	1,21	0,78	1,14	0,71	1,29	0,89	1,28
	12	0,89	1,53	0,96	1,62	1,05	1,53	1,02	1,42
	23	1,01	1,59	0,99	1,64	0,98	1,35	0,98	1,33
I _{267, 320/420}	1	1,07	1,01	1,02	0,93	0,80	0,54	0,71	0,68
	12	1,00	1,32	1,08	1,07	1,59	1,14	0,97	0,88
	23	1,14	1,59	0,95	1,27	0,83	0,80	0,92	1,05
I _{267, 350/420}	1	1,01	1,21	1,04	1,15	1,11	1,31	1,01	1,17
	12	0,98	1,49	0,92	1,23	1,27	1,23	0,91	1,06
	23	1,03	1,51	0,99	1,41	0,98	1,10	0,90	1,19
I _{267, 370/420}	1	0,98	1,25	0,97	1,22	1,09	1,28	0,96	1,29
	12	0,99	1,42	0,97	1,31	1,17	1,25	0,97	1,23
	23	1,01	1,42	1,01	1,36	0,98	1,24	0,99	1,33