

## Il campionamento di acque e particolato in sospensione in sistemi di acque dolci

Chiara GALAS, Luisa STELLATO, Sabrina BARBIZZI, Maria BELLI e Umberto SANSONE

*Servizio di Metrologia Ambientale,  
Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT), Roma*

**Riassunto.** - I metalli in traccia e i radionuclidi in sistemi acquatici possono essere facilmente adsorbiti dal particolato sospeso e, come ultima destinazione, essere depositati e accumulati nell'ambiente. Il campionamento della frazione di materiale sospeso risulta indispensabile qualora si voglia valutare lo stato di salute di un corpo idrico; esso deve essere definito in funzione dello scopo analitico che si persegue. Nel presente articolo viene data una panoramica sui sistemi di campionamento attualmente disponibili per il monitoraggio di contaminanti associati alla frazione solida sospesa, con particolare rilievo agli accorgimenti da seguire per una corretta effettuazione delle operazioni di campionamento e conservazione dei campioni. A questo livello è sottolineata l'importanza della valutazione dell'incertezza legata al campionamento, che incide in misura non trascurabile sull'incertezza del risultato di un'analisi.

*Parole chiave:* particolato sospeso, campionamento, incertezza.

**Summary** (*Water and suspended matter sampling in fresh water networks*). - Metals and radionuclides in water systems can be easily adsorbed on suspended matter and, finally, they could eventually accumulate in the aquatic environment. The assessment of the health of a water body needs also sampling of the suspended matter fraction. In this paper sampling systems to characterise contaminants associated with the suspended matter fraction are described, with a particular attention to the collection and preservation of samples. Sampling must be representative, to obtain reliable conclusions. In this context it is stressed the importance of the evaluation of the sampling uncertainty, which contributes to a large extent to the total uncertainty.

*Key words:* suspended matter, sampling, uncertainty.

### Introduzione

Per convenzione, il particolato in sospensione viene definito come il materiale trattenuto su un filtro con porosità nominale di 0,45  $\mu\text{m}$ . Il materiale di dimensioni inferiori viene considerato allo stato colloidale e/o disciolto. Il limite dimensionale superiore del particolato non è ben definito anche se Visser [1] ha proposto il valore di 100  $\mu\text{m}$ , sebbene in alcuni casi siano stati rinvenuti aggregati di particelle con dimensioni maggiori (denominati flocculi).

Il particolato in sospensione è composto da una frazione organica ed una inorganica. La frazione organica è costituita da organismi viventi, soprattutto fitoplanctonici, da materiale detritico e da succhi e secreti nonché prodotti fecali principalmente di invertebrati (*fecal pellets*).

La frazione inorganica sospesa, costituita da minerali detritici e da minerali argillosi, proviene

principalmente dall'erosione della crosta continentale, dallo scioglimento dei ghiacci e dall'atmosfera. La sostanza organica, di solito tessituralmente molto fine, forma patine di rivestimento sulle particelle minerali in sospensione, che presentano un elevato potere adsorbente. Di conseguenza le molecole o ioni inorganici e organici possono essere facilmente adsorbiti dal particolato sospeso e, come ultima destinazione, essere depositati e accumulati nell'ambiente acquatico.

Data la forte affinità del particolato con i metalli in traccia e con i radionuclidi, il campionamento della frazione di materiale sospeso risulta indispensabile qualora si renda necessaria una valutazione dello stato di salute del corpo acquatico.

È importante tenere presente che in generale le diverse specie chimiche tendono a distribuirsi tra la componente solida sospesa e la componente liquida delle acque. Generalmente, nel determinare la concentrazione di specie nelle acque è necessario

determinare in quale misura esse siano ripartite nelle due fasi. La distribuzione tra la fase solida sospesa e la fase liquida è fortemente dipendente:

- dal tipo di elemento chimico;
- dalle caratteristiche chimico-fisiche delle acque;
- dalle caratteristiche idrologiche delle acque in esame (se trattasi di acque ferme o di acque correnti) [2];
- dal tempo intercorso tra l'immissione dell'elemento nelle acque ed il campionamento e/o la determinazione dell'elemento.

La componente solida sospesa è separata dalla fase liquida tramite la filtrazione di un volume noto di campione di acqua, utilizzando generalmente filtri o membrane (secondo il sistema di campionamento utilizzato) con porosità di 0,45 µm. Le specie presenti nella fase disciolta sono determinati nella frazione liquida ottenuta dopo la filtrazione di un volume noto di acqua.

È importante tenere presente che la componente solida sospesa non è generalmente distribuita uniformemente sul profilo verticale delle acque. In questi casi sarà necessario conoscere il profilo di torbidità delle acque in esame [2, 3] ed effettuare una serie di campionamenti a varie profondità in una posizione definita. È inoltre necessario ricordare che la distribuzione granulometrica della componente solida sospesa può variare nel periodo necessario a completare il campionamento [4].

La scelta del metodo di campionamento dipende principalmente dallo scopo del controllo analitico. Il metodo di campionamento dovrà tenere conto del tipo di elemento che si vuole misurare, del tempo di dimezzamento nel caso si tratti di radionuclidi, della sua concentrazione sia nella fase solida sospesa che nella fase disciolta e del metodo di misura impiegato per la sua determinazione. In linea generale, per acque provenienti da attività in cui possono essere presenti elevate concentrazioni nella componente solida sospesa e/o in quella disciolta, è sufficiente disporre di volumi di acqua dell'ordine del litro. Nel caso di scarichi di acque discontinui e non prevedibili, con basse concentrazioni nella componente solida sospesa e/o in quella disciolta, è necessario filtrare volumi di acque più elevati (> 20 litri).

Nella scelta del metodo di campionamento particolare cura dovrà essere prestata al fine di eliminare o ridurre al minimo qualsiasi variazione delle concentrazioni della frazione solida sospesa e/o delle concentrazioni degli elementi da determinare, che possono essere causati dal sistema di campionamento stesso. Il campionamento dovrà assicurare la raccolta di campioni che rispecchino il più possibile le caratteristiche presenti nelle acque considerate [5].

I sistemi di campionamento attualmente disponibili possono essere raggruppati in quattro principali categorie:

- strumenti per il campionamento manuale, utilizzati per la raccolta di piccoli volumi di acqua in cui la filtrazione del campione raccolto avviene successivamente in laboratorio;

- strumenti per il campionamento automatico, utilizzati per la raccolta di piccoli volumi di acqua, in cui la filtrazione del campione raccolto avviene successivamente in laboratorio;

- strumenti per la filtrazione *in situ* di elevati volumi di acqua (20÷2000 litri);

- trappole di sedimentazione, utilizzati per la raccolta della sola frazione solida sospesa presente nell'acqua.

### Strumenti per il campionamento manuale

Il campionamento manuale può essere utilizzato nel caso di acque in cui possono essere presenti elevate concentrazioni delle diverse specie di diversi tipi di microinquinanti nella componente solida sospesa e/o in quella disciolta, non rendendo necessario disporre di elevati volumi di acqua. Questi sistemi permettono di raccogliere diverse aliquote di campioni in uno o più contenitori per poter essere successivamente filtrati ed analizzati in laboratorio. Sono sistemi di semplice utilizzo e manutenzione anche da parte di operatori non specializzati.

Il prelievo del campione di acqua può essere effettuato con sistemi di campionamento costituiti da bottiglie verticali (bottiglia di Niskin [6]) o orizzontali (bottiglia di Van Dorn [6]).

Le bottiglie Niskin e Van Dorn sono costituite da cilindri di materiale plastico le cui estremità sono aperte nella fase iniziale del campionamento e che possono essere chiuse alla profondità prestabilita del corpo idrico in esame, tramite l'invio di un messaggero. Il messaggero attiva un meccanismo che permette la chiusura di entrambe le estremità delle bottiglie. La capacità delle bottiglie è molto variabile: in genere i volumi prelevabili variano da 0,1 litri fino a 0,30 litri. Questi sistemi forniscono un campione istantaneo e non prelievi integrati nel tempo e sono quindi rappresentativi solo della qualità dell'acqua al momento e nel sito puntuale in cui il campione di acqua è prelevato.

Nel caso in cui la componente solida sospesa non fosse distribuita uniformemente sul profilo verticale delle acque [2], il campione raccolto con questi sistemi va riferito allo strato interessato dal campionamento e non a tutta la massa d'acqua. Un campionatore del tipo "bottiglia orizzontale" è da preferire ad un campionatore verticale, nel caso in cui siano presenti forti gradienti verticali e si voglia campionare strati di acqua più sottili sul profilo verticale delle acque.

Nei sistemi di campionamento manuale (bottiglie verticali Niskin o orizzontali Van Dorn) intercorre generalmente un certo periodo tra il campionamento e la successiva filtrazione del campione in laboratorio. Durante questo periodo la frazione più pesante del

particolato in sospensione (particelle di dimensioni maggiori) può depositarsi sul fondo della bottiglia. Al fine di assicurare un campione omogeneo e rappresentativo delle acque in esame, particolari cautele dovranno essere prese in questo caso per non perdere la frazione più pesante del particolato in sospensione, sia durante l'apertura delle estremità delle bottiglie, sia nel caso in cui si voglia filtrare solo un'aliquota del campione raccolto con la bottiglia.

I campioni di acqua raccolti con i sistemi sopra descritti devono essere filtrati il più presto possibile dopo il campionamento. La filtrazione di un volume noto del campione di acqua è normalmente effettuata a temperatura ambiente, utilizzando filtri da 0,45 µm compatibili con il campione di acqua in esame. Nel periodo intercorrente tra il campionamento e la filtrazione i campioni vanno conservati al buio ermeticamente chiusi ed alla temperatura di circa  $+2 \div +5$  °C.

Le specie associate alla frazione solida sono determinate sui solidi sospesi raccolti ed essiccati sul filtro, mentre le specie presenti nella componente disciolta sono determinate nella frazione liquida ottenuta dopo la filtrazione di un volume noto di campione di acqua.

Particolare cura dovrà essere posta nella determinazione del peso dei solidi sospesi raccolti. La concentrazione del particolato in sospensione presente nel volume noto di campione di acqua è determinata sottraendo al peso del filtro essiccato dopo la filtrazione, il peso del filtro pulito essiccato determinato prima della filtrazione. Le operazioni di essiccazione del filtro pulito e carico di particellato devono essere protratte sino a peso costante del filtro [7].

### Strumenti per il campionamento automatico

Il campionatore automatico [6] permette il prelievo contemporaneo di più campioni di acqua e particolato a diverse profondità e/o in diverse posizioni sul profilo orizzontale delle acque interessate. Questo sistema, a differenza di quanto avviene per le bottiglie Niskin o Van Dorn, permette di effettuare anche prelievi integrati in un periodo temporale abbastanza lungo.

Esistono due tipi principali di campionatori automatici, uno dipendente dal tempo e l'altro dal volume. I campionatori dipendenti dal tempo prelevano campioni discreti, composti e continui, ma ignorano le variazioni di flusso del corpo idrico in esame, mentre i campionatori dipendenti dal volume prelevano campioni discreti, composti o continui, ma in modo dipendente dalle variazioni di flusso. La scelta dipende dall'obiettivo dall'indagine [2]. I campionatori automatici richiedono un'alimentazione elettrica che può essere fornita da batterie ricaricabili o da un motogeneratore.

Come nel caso dei campionatori manuali è importante assicurarsi di non perdere la frazione più pesante di particolato che tende a depositarsi sul fondo della bottiglia.

### Strumenti per la filtrazione *in situ* di elevati volumi di acqua

Questi sistemi permettono di trattare quantità considerevoli di acqua direttamente in campo riducendo così le incertezze associate alla variazione delle caratteristiche chimico fisiche dei campioni durante il trasporto.

Sono quindi particolarmente indicati nel caso in cui sia necessario dover filtrare elevati volumi di acque (20÷2000 litri) a causa delle basse concentrazioni di specie presenti nella componente solida sospesa e/o in quella disciolta delle acque in esame.

I sistemi utilizzati per la filtrazione *in situ* di considerevoli volumi di acqua e per la separazione della fase solida sospesa dalla fase liquida si dividono in tre principali categorie:

- filtrazione a flusso perpendicolare [6 -10];
- filtrazione a flusso tangenziale [6, 9, 11];
- centrifugazione [6];

I campioni prelevati con questi sistemi contengono tutti i costituenti presenti nelle acque nel periodo di campionamento considerato, ma non forniscono informazioni sulle variazioni di concentrazione della frazione solida sospesa, di concentrazione di elementi associati alla frazione solida sospesa e di concentrazione in fase disciolta, avvenute durante il periodo di campionamento.

I sistemi di filtrazione a flusso perpendicolare permettono la filtrazione di grandi volumi di acque (50÷2000 litri) in tempi relativamente brevi (30 minuti-10 ore), utilizzando generalmente filtri a cartuccia (con estese superfici filtranti) e porosità di 0,45 µm. Sono particolarmente indicati per la raccolta di radionuclidi gamma emittenti associati alla frazione solida sospesa. Questi sistemi non sono però efficaci nel caso in cui sia necessario effettuare determinazioni chimico-fisiche sulla frazione solida sospesa a causa della difficoltà di estrarre dal filtro una aliquota rappresentativa della frazione solida sospesa raccolta. Nei sistemi di filtrazione a flusso perpendicolare, particolare cura dovrà essere posta nella determinazione del peso del filtro o della cartuccia prima e dopo la filtrazione delle acque in quanto la concentrazione del particolato in sospensione presente nel volume noto di campione di acqua è determinata sottraendo al peso del filtro o della cartuccia essiccati dopo la filtrazione, il peso del filtro o della cartuccia puliti determinati prima della filtrazione.

Questi sistemi sono in genere di semplice utilizzo e manutenzione, anche da parte di operatori non specializzati e richiedono un'alimentazione elettrica che può essere fornita dalla rete o da un motogeneratore.

I sistemi di filtrazione a flusso tangenziale possono permettere la filtrazione di grandi volumi di acque (50÷700 litri) ed in questo caso la frazione solida è raccolta, a filtrazione ultimata, concentrata in un ridotto volume di acqua, senza essere associata a nessun supporto filtrante. Nei sistemi di filtrazione a flusso tangenziale, la frazione solida sospesa è raccolta, a filtrazione ultimata, in un ridotto volume di acqua. L'acqua residua dovrà essere eliminata (evaporazione, liofilizzazione, ecc.) ed il residuo solido totale risultante sarà composto dalla frazione solida sospesa presente nelle acque e dagli eventuali sali precipitati durante la fase di evaporazione o liofilizzazione dell'acqua. Il peso effettivo della frazione solida sospesa delle acque è determinato sottraendo al peso del residuo totale, il peso dei sali precipitati durante la fase di evaporazione o liofilizzazione dell'acqua. Il peso dei sali precipitati è determinato sottoponendo ad evaporazione o liofilizzazione un volume noto di campione della frazione liquida ottenuta dopo la filtrazione.

Il sistema, che utilizza generalmente pacchetti di membrane rigenerabili di porosità di 0,45 µm, è indicato nel caso in cui sia necessario effettuare determinazioni che richiedono la disponibilità della frazione solida separata dal supporto filtrante. Questi sistemi non sono in genere di semplice utilizzo e manutenzione e richiedono operatori specializzati. Richiedono inoltre particolare cura nello smontaggio, pulizia, rimontaggio e conservazione del sistema ed un'alimentazione elettrica che può essere fornita dalla rete o da un motogeneratore.

Le acque filtrate derivanti dai sistemi sopraelencati sono utilizzate per la determinazione di specie presenti in forma disciolta. In questo caso sono utilizzate colonne di resine a scambio ionico, selettive per i diversi radionuclidi e/o ioni [7].

I sistemi di prelievo per centrifugazione possono permettere di trattare minori quantità di acque (50÷200 litri) ed offrono generalmente gli stessi vantaggi dei sistemi di filtrazione a flusso tangenziale. In questo caso la frazione solida sospesa è raccolta, a processo ultimato, completamente separata dalla frazione liquida. Questi sistemi non sono in genere di semplice utilizzo e manutenzione e richiedono operatori specializzati e richiedono un'alimentazione elettrica che può essere fornita dalla rete o da un motogeneratore.

### **Trappole di sedimentazione**

Le trappole di sedimentazione sono costituite da un cilindro o da un imbuto (o da una serie di essi) aperto alla sommità e caratterizzato, nella parte inferiore,

da un contenitore per la raccolta del particolato in sospensione [6, 7]. In genere le trappole raccolgono materiale che sedimenta dall'alto, ma sono state progettate anche trappole che raccolgono il materiale che risale dal basso. Le trappole di sedimentazione permettono il prelievo della sola frazione sospesa e conseguentemente il materiale raccolto non può in nessun caso essere riferito a volumi di acqua. Le trappole di sedimentazione forniscono quindi un dato di flusso e non danno indicazioni sulla concentrazione del particolato in sospensione nel corpo idrico considerato. Il sistema non garantisce inoltre la raccolta di un campione rappresentativo della distribuzione granulometrica della frazione solida sospesa del corpo idrico in esame. Inoltre il materiale raccolto potrebbe subire modificazioni nell'arco di tempo della campionatura. Sul fondo della trappola infatti possono svilupparsi popolazioni batteriche che consumano la sostanza organica o possono introdursi organismi zooplanctonici (o più in generale organismi natanti) la cui produzione ad esempio di *fecal pellets* causa una sovrastima di carbonio organico. Questi sistemi sono in genere di semplice utilizzo, anche da parte di operatori non specializzati.

### **Conservazione del campione**

Particolari accorgimenti dovranno anche essere adottati per minimizzare l'assorbimento delle specie chimiche sulle pareti dei contenitori utilizzati per la conservazione e la preparazione del campione. È necessario tuttavia tenere presente che l'aggiunta di liquidi e/o sostanze che possono ridurre l'assorbimento delle specie sulle pareti dei contenitori possono alterare la loro distribuzione tra la componente solida sospesa e la componente liquida.

### **La pianificazione della sicurezza**

Nel caso di campioni in cui possono essere presenti elevate concentrazioni inquinanti, è necessario adottare tutte le precauzioni nelle modalità di prelievo, di conservazione, trattamento, trasporto del campione e decontaminazione dei sistemi di campionamento, al fine di garantire la sicurezza degli operatori coinvolti, della popolazione esterna circostante e dell'ambiente. In questi casi tutte le operazioni devono essere effettuate nel rispetto della normativa sulla sicurezza del lavoro.

### **Il controllo della qualità**

Ogni laboratorio che conduce esperienze in campo ambientale, fornendo risultati di misurazioni, deve garantire una dettagliata verifica, con allegata

documentazione, di ciascuna fase dell'esperienza incluso il campionamento. A tal fine, la norma UNI CEI EN 17025 rappresenta un riferimento nella specifica dei requisiti generali che i laboratori devono soddisfare per l'attuazione del sistema di qualità finalizzato alla produzione di risultati tecnicamente validi, riferibili e confrontabili [12]. La norma evidenzia chiaramente il fatto che il laboratorio deve adottare metodi e procedure appropriate per tutte le prove che rientrano nei suoi scopi (campionamento, manipolazione, trasporto, immagazzinamento, preparazione del materiale in analisi e stima dell'incertezza di misura). Fra gli scopi viene data importanza per la prima volta, rispetto a norme precedenti, al processo di campionamento. Acquisiscono rilievo pertanto, tutte le operazioni che rientrano nel processo di campionamento necessitando un controllo per garantire la validità dei risultati di tale processo e delle successive fasi di trattamento dei campioni e di analisi dei dati.

### **Il piano di campionamento**

La predisposizione di un piano di campionamento, finalizzato alla raccolta di una serie di campioni rappresentativi del fenomeno da descrivere e la corretta definizione degli obiettivi del campionamento (ricerca, monitoraggio, controllo, ecc.) sono fasi cruciali di tutto il processo analitico, in quanto rappresentano fattori condizionanti per la scelta del numero e della localizzazione dei punti di campionamento, per la determinazione della frequenza, della durata e delle procedure di prelievo, nonché per il successivo trattamento dei campioni e per la scelta delle più adeguate metodiche analitiche da utilizzare.

In questo contesto quindi, l'importanza di un corretto campionamento non deve essere sottovalutata, poiché se il campione non risulterà rappresentativo dell'intero sistema in analisi, le conclusioni non saranno valide e ciò indipendentemente da quanto attentamente esse siano state valutate ed interpretate, vanificando lo sforzo analitico [13]. La rappresentatività è un parametro qualitativo che indica il grado con il quale il campione prelevato rappresenta la condizione ambientale analizzata. Nella letteratura scientifica è sempre suggerito di campionare il più possibile in maniera rappresentativa, ma di fatto non sono mai indicate con dettaglio le istruzioni per raggiungere tale fine [14]. Le esigenze conoscitive sono talmente diverse tra loro da necessitare modalità di prelievo e conservazione del campione totalmente differenti. L'analisi può infatti essere finalizzata alla verifica del rispetto di limiti, alla definizione della variabilità spaziale e/o temporale di uno o più parametri, al controllo di scarichi accidentali od occasionali, alla determinazione di parametri di processo, alla caratterizzazione fisica,

chimica o biologica di un ambiente. Il campionamento deve pertanto essere definito in funzione dello scopo che si persegue. La predisposizione di un piano di campionamento che conduca ad una serie di campioni rappresentativi del fenomeno da descrivere implica una conoscenza preliminare del sistema da analizzare ed una chiara definizione degli obiettivi da perseguire.

Dal punto di vista analitico, la rappresentatività del risultato è invece in relazione al numero di campioni prelevati. Tale numero può essere definito statisticamente in base a criteri dipendenti dagli obiettivi di qualità e dalla ripetibilità del metodo. Generalmente però il numero di campioni indicati teoricamente in base a considerazioni statistiche è poco realistico, perché porta spesso ad un numero di prelievi non sostenibile rispetto alle risorse economiche, umane e laboratoristiche disponibili. Il calcolo statistico è basato inoltre, su alcune assunzioni che non sempre possono essere accettate a priori (in particolare in campo ambientale), come quella della normalità della distribuzione dei valori misurati. Dal punto di vista pratico, il numero di repliche può rappresentare un giusto compromesso tra le esigenze della rappresentatività analitica e le risorse disponibili.

La rappresentatività del campione andrà perseguita attraverso una accurata valutazione del punto di prelievo, del momento del campionamento e del numero dei campioni necessari. Il campione dovrà inoltre essere:

- prelevato in maniera tale che mantenga inalterate le proprie caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche fino al momento dell'analisi;
- conservato in modo tale da evitare modificazioni dei suoi componenti e delle caratteristiche da valutare.

Fissati gli obiettivi del prelievo, le operazioni di campionamento devono essere effettuate sulla base di uno specifico "Piano di campionamento", che deve programmare nel dettaglio le operazioni di campionamento secondo criteri e disposizioni stabilite in genere da normative tecniche di riferimento. Il campionamento, essendo parte integrante dell'intero procedimento analitico, deve essere effettuato da personale qualificato e nel rispetto della normativa in materia di sicurezza del lavoro.

Un piano di campionamento deve contenere quindi:

- la definizione dell'obiettivo;
- la descrizione del sito di campionamento;
- la strategia di campionamento;
- la descrizione delle matrici da campionare;
- le metodiche di campionamento;
- la numerosità dei campioni;
- la durata del campionamento;
- la frequenza del campionamento;
- il numero di addetti e delle loro competenze necessarie per la conduzione del campionamento;
- la pianificazione logistica del campionamento (mezzi di trasporto, luoghi di accesso, ecc.);
- le modalità di trasporto dei campioni;

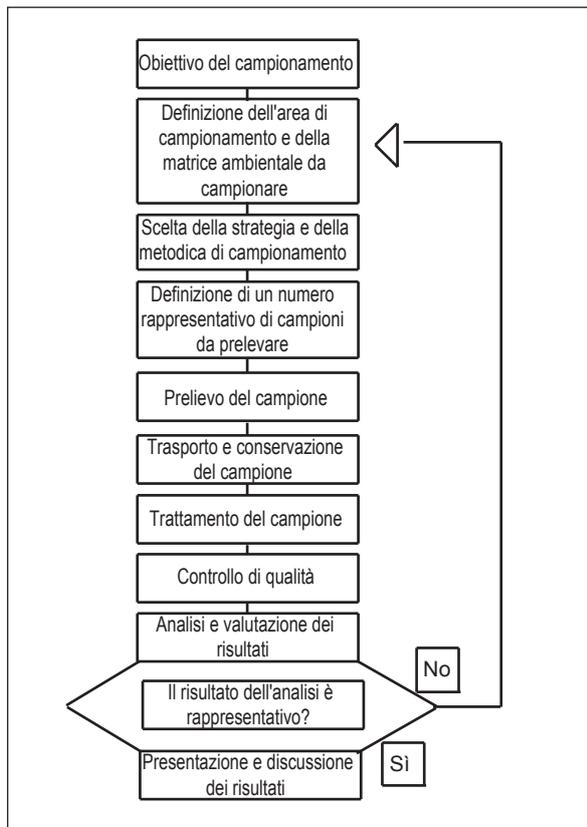


Fig. 1. - Diagramma di flusso del campionamento e

- la conservazione dei campioni;
- il controllo di qualità;
- la pianificazione della sicurezza sul lavoro;
- la definizione del tipo di documentazione che deve essere utilizzato durante tutto il programma di campionamento.

La documentazione del campione deve includere lo scopo del campionamento, la descrizione del luogo del prelievo, l'ora ed il giorno del prelievo, le caratteristiche del campione, le precauzioni necessarie alla conservazione, l'identificazione del campione, l'identificazione degli operatori e delle analisi che devono essere fatte. La quantità da prelevare dal campione per le analisi dipende dalla tecnica analitica e dai limiti di sensibilità richiesti.

Il piano di campionamento è strutturato quindi secondo una sequenza molto articolata di operazioni, rappresentata in maniera sintetica tramite il diagramma di flusso di Fig. 1. Mutare "in corso d'opera" la strategia del piano di campionamento, in assenza anche di una qualsiasi registrazione delle modifiche apportate, può avere conseguenze che possono essere profondamente deleterie per la confrontabilità dei risultati.

Le strategie di campionamento, alcune delle quali rappresentate schematicamente in Fig. 2, possono essere [15]:

- casuali;
- stratificate;
- sistematiche;
- preferenziali o ragionate.

Per campionamento "casuale" (*random*) si intende un prelievo senza bias, cioè senza derive tendenziose, ma non "a casaccio". I singoli prelievi dovrebbero avere la stessa probabilità d'includere tutti i componenti del materiale in esame. Questa tecnica si utilizza con materiali omogenei, per la misura di alcune proprietà fisiche e chimiche e quando non si hanno sufficienti informazioni.

Nel campionamento stratificato l'intera area in esame è suddivisa in sottoaree da ciascuna delle quali è tratto un campionamento sistematico o casuale semplice. Si ricorre ad un tale procedimento quando si vuole effettuare un'inferenza statistica su ciascuna sottoarea separatamente.

Il campionamento sistematico è la tecnica più comune e consiste nel prelievo del campione ad intervalli (di tempo o di spazio) predeterminati nel piano di campionamento. Rispetto al campionamento casuale, il campionamento sistematico permette una distribuzione maggiormente uniforme dei punti di campionamento e in generale, rappresenta il miglior schema per l'applicazione della geostatistica.

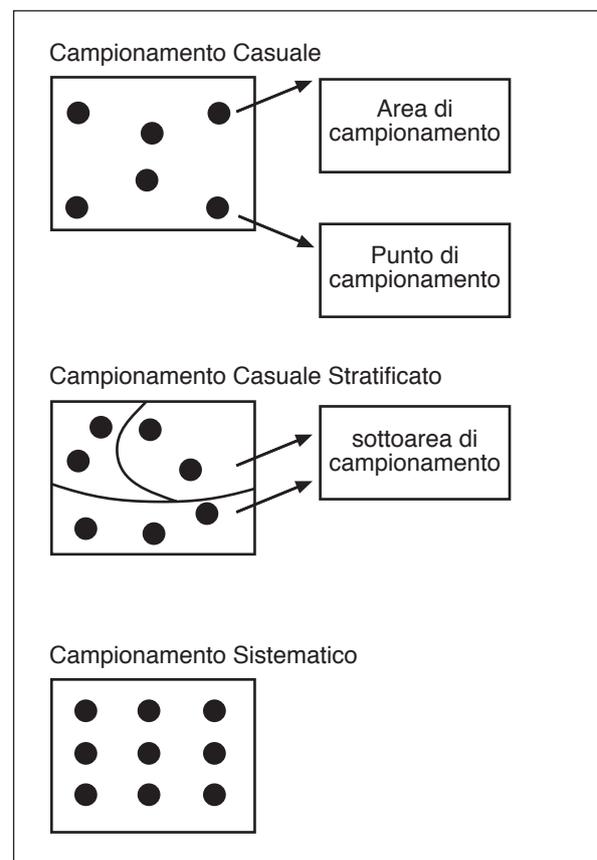


Fig. 2. - Alcuni esempi di tipi di campionamento in termini spaziali.

Il campionamento preferenziale o ragionato è quello che, attraverso esperienze dirette visive in campo o in base ad esperienze del passato, permette di individuare i siti di prelievo dei campioni. Molta importanza rivestono la conoscenza dei luoghi, l'esperienza dell'operatore, le condizioni fisiche locali e le informazioni ricercate [16].

**Contributo dell'incertezza associata alla fase di campionamento**

Il campionamento costituisce la prima fase di ogni processo analitico che porterà a risultati la cui qualità non potrà essere migliore del campione sul quale sarà condotta. Per tale motivo, il campionamento è una fase estremamente complessa e delicata che condiziona i risultati di tutte le operazioni successive e che di conseguenza incide in misura non trascurabile sull'incertezza totale del risultato dell'analisi [17]. Secondo Youden [18] l'incertezza prodotta dal campionamento costituisce da sola un terzo dell'incertezza totale del risultato di un'analisi ambientale. Questa considerazione porta in primo piano un aspetto del processo analitico troppo spesso erroneamente trascurato.

A livello internazionale, numerose esperienze sono state condotte e sono attualmente in corso per quantificare l'incertezza associata ai risultati dei metodi analitici, mentre molto limitate sono le informazioni relative alle incertezze associate ai metodi di campionamento e trattamento dei campioni ambientali. I pochi studi disponibili [19-21] mettono in evidenza che l'incertezza associata al campionamento può contribuire anche per oltre il 50% all'incertezza associata al risultato analitico finale ed è di gran lunga più elevata rispetto

all'incertezza associata alla fase analitica (circa il 5%). In un interconfronto di metodologie di campionamento di acqua e particolato in sospensione in sistemi di acque dolci recentemente condotto dall'ANPA [22], i risultati indicano che in opportune condizioni (un solo operatore e variabilità ambientale del misurando di interesse inferiore al 5%), l'incertezza associata al risultato finale di una misura analitica è fortemente condizionata dal sistema di campionamento utilizzato.

Nell'analisi ambientale sono identificabili numerose fonti di incertezza che possono influire sul risultato analitico. La Tab. 1 riassume le principali fasi di un'analisi ambientale [23], le possibili fonti di incertezza ed un indice qualitativo per valutare quanto la procedura eseguita possa gravare nella valutazione dell'incertezza finale di una misura analitica. La fase del campionamento, ivi incluse tutte le procedure precedenti alla preparazione del campione, può contribuire in maniera rilevante all'incertezza del risultato analitico.

In linea di massima, nell'analisi ambientale i principali contributi all'incertezza del risultato analitico finale sono identificabili nelle seguenti fonti:

- il campionamento, che comprende una serie di operazioni quali il prelievo del campione, la conservazione, il trasporto e l'immagazzinamento;
- la preparazione e il pre-trattamento del campione (essiccazione, omogeneizzazione, ripartizione, digestione, diluizione, estrazione, separazione);
- il processo analitico, ossia la misurazione del misurando in esame.

Ciascuna di queste fasi contribuisce all'incertezza combinata  $I_c$  che è data dalla somma quadratica dei contributi:

- dell'incertezza derivante dal campionamento =  $I_{camp}$ ;
- dell'incertezza derivante dal pre-trattamento del campione =  $I_{pc}$ ;

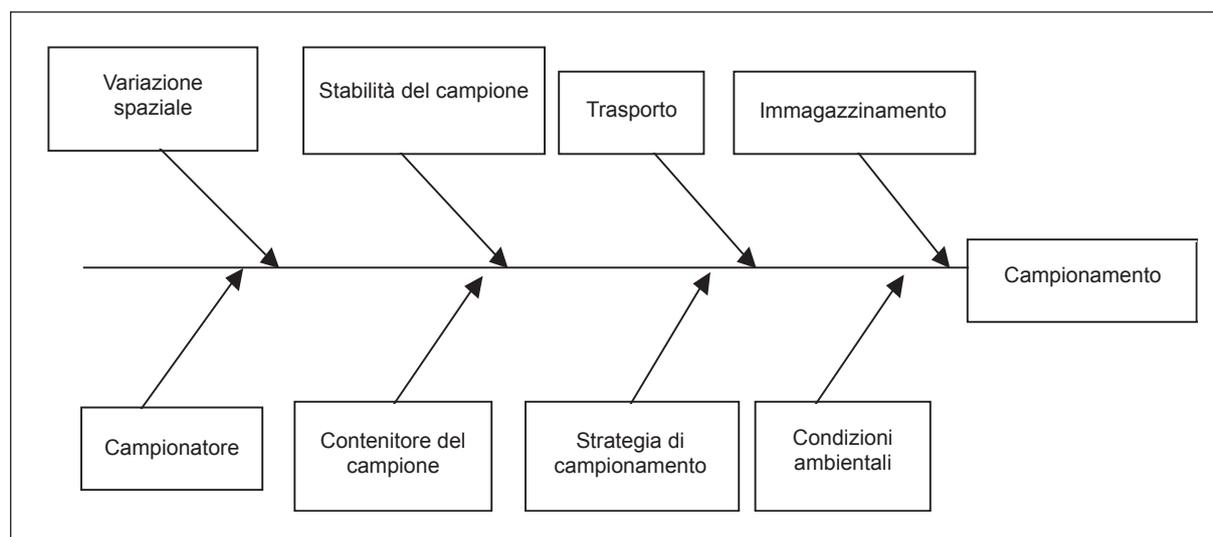


Fig. 3. - Diagramma causa-effetto nella fase di campionamento.

**Tabella 1.** - Procedure di analisi ambientale: possibili fonti di incertezza. Indice qualitativo per valutare quanto la procedura eseguita possa gravare nella valutazione dell'incertezza finale di una misura analitica

Procedura	Sorgente di incertezza	Indice qualitativo di incertezza
<b>Pianificazione</b>		
Definizione dell'area	Variabilità spaziale, eterogeneità	Alto
Metodo di campionamento	Rappresentatività statistica, contaminazione o perdite	Alto, parzialmente controllabile
Numero dei campioni	Rappresentatività statistica	Alto
Massa del campione	Rappresentatività statistica	Basso
Tempistica	Variabilità temporale	Alto
<b>Campionamento</b>		
Condizioni ambientali	Irriproducibilità	Molto alto
Imballaggio del campione	Contaminazione o perdite a causa degli strumenti e contenitori	Controllabile
Conservazione del campione durante il campionamento	Perdite per metabolismo, volatilizzazione ecc. (in particolare relativamente a campioni di acqua, aria e tessuti animali)	Medio
<b>Trasporto</b>	Contaminazione e perdite per metabolismo, volatilizzazione, (in particolare per i campioni di suolo e acqua)	Alto
<b>Immagazzinamento</b>		
Breve termine/Lungo termine	Contaminazione o perdite, metabolismo, alterazione della forma e del peso originari, speciazione, solubilità	Alto
<b>Preparazione del campione</b>		
Pulizia, lavaggio	Contaminazione o perdite per lisciviazione	Alto
Essiccazione	Perdite, contaminazione	Medio
Omogeneizzazione	Contaminazione	Alto
Sottocampionamento	Eterogeneità, distribuzione delle particelle e dell'analita	Medio
<b>Pre-trattamento del campione</b>	Contaminazione a causa dei reagenti o del contenitore, precipitazione, perdite per adsorbimento	Controllabile
<b>Analisi</b>	Strumenti settati in maniera errata, interferenze fisiche e chimiche nella fase di calibrazione	Medio - Basso
<b>Valutazione dei dati</b>	Noncuranza delle distribuzioni asimmetriche, della naturale variabilità	Medio - Alto

- dell'incertezza dovuta alla fase analitica =  $I_a$ .

La formula per calcolare l'incertezza tipo composta diventerà quindi:

$$I_c(y) = \sqrt{I_{\text{camp}}^2 + I_{\text{pc}}^2 + I_a^2}$$

I diversi contributi all'incertezza associata al risultato di un processo analitico possono essere efficacemente visualizzati tramite il diagramma

causa-effetto (*fishbone*), come suggerito dalla guida EURACHEM/CITAC [24]. Per "causa" si intende l'incertezza associata alla particolare operazione o procedura eseguita, mentre per "effetto" si intende l'incertezza globale associata ad esempio al risultato di una misurazione analitica o ad una fase dell'analisi ambientale che poi interverrà a sua volta come "causa" nel diagramma della misura analitica.

Un esempio semplificato di diagramma “causa-effetto” nella fase del campionamento è rappresentato nella Fig. 3.

La guida EURACHEM/CITAC descrive anche i passi successivi per quantificare le incertezze. Non sempre può essere necessario o conveniente valutare tutte le componenti dell'incertezza separatamente, ovvero spesso è possibile effettuare esperimenti, quali gli studi interlaboratorio [25, 26], da cui è possibile stimare incertezze cumulative senza avere la necessità di quantificarle separatamente. In alcuni casi, inoltre, è possibile che alcune incertezze, una volta quantificate, possano risultare trascurabili o che alcune incertezze non possano essere valutate. In questi casi può essere di aiuto l'esperienza degli operatori o i risultati di altre esperienze similari riportati nella bibliografia ufficiale. C'è anche da evidenziare il fatto che, considerando l'equazione sopra riportata dell'incertezza tipo composta, il fattore dell'incertezza dovuta alla fase analitica di un processo di misura, come riportato nella guida EURACHEM/CITAC, è valutabile in più modi, ad esempio tramite il confronto con materiali di riferimento oppure direttamente dalla relazione matematica che specifica il misurando e la corrispondenza con i diversi parametri dai quali dipende il misurando stesso. Al contrario, le componenti dell'incertezza dovute al campionamento e al pre-trattamento non sono così “facilmente” determinabili poiché di fatto non esistono materiali di riferimento *ad hoc* ed inoltre non è banale ricondurre l'operazione di campionamento ad una espressione matematica che correli i parametri e dalla quale sia possibile stimare l'incertezza.

Lavoro presentato su invito.  
Accettato il 3 ottobre 2005.

#### BIBLIOGRAFIA

- Visher GS. Grain size distributions and depositional processes. *J Sediment Petrol* 1969;39(3):1074-1106.
- UNI EN 25667-2. *Qualità dell'acqua. Campionamento - Guida alla definizione di programmi di campionamento*, 1996. Milano: Ente Nazionale di Unificazione; 1996.
- ISO 5667-4. *Guidance on sampling for lakes, natural and man made*. Geneva: International Organization for Standardization; 1987.
- ISO 6107-2. *Water quality. Vocabulary*. Geneva: International Organization for Standardization; 1997.
- Barbizzi S, de Zorzi P, Galas C. Metrologia e conduzione del campionamento ambientale. *Tutto Misure* 2002;4(01):57-65.
- Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente. *Le principali metodiche di campionamento ed analisi del particolato in sospensione in ambienti acquatici. Rassegna bibliografica*. Roma: ANPA; 1999. (Serie Documenti 9/1999).
- Galas C, Sansone U, Belli M. *Intercomparison of freshwater and suspended particles sampling methodologies used on environmental radioactivity monitoring. European Commission Contract n° 99/70549. Final Report 1999-2001*. Roma, ANPA (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente).
- Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente. *Risultati di una campagna di misure radiometriche intorno al sito del Centro ENEA di Saluggia (VC), condotta congiuntamente dall'ANPA e dall'ARPA Piemonte. 30 agosto - 5 settembre 1998*. Roma: ANPA; 1998. (RT 02/98 ANPA, AMB-LARA).
- Sansone U, Belli M, Riccardi M, Kanivetz V, Laptev G, Voitsekhovitch O. <sup>137</sup>Cs transport from the rivers located in the Chernobyl area to the Kiev reservoir. In: Desmet G, Blust RJ, Comans RNJ, Fernandez JA, Hilton J, de Bettencourt (Ed.). *Proceedings of the International Seminar on Freshwater and Estuarine Radioecology*. Lisbon (Portugal), 21-25 March 1994. Amsterdam: Elsevier; 1997. p. 261-6.
- Sansone U, Voitsekhovitch O (Ed). *International scientific collaboration on the consequences of the Chernobyl accident (1991-1995). Experimental Collaboration Project n° 3 (ECP-3). Modelling and study of the mechanisms of the transfer of radioactive material from the terrestrial ecosystem to and in water bodies around Chernobyl*. Bruxelles: European Commission; 1996. (EUR 16529 EN).
- Sansone U, Belli M, Riccardi M, Alonzi A, Jeran Z, Radojco J, Smodis B, Montanari M, Cavolo F. Adhesion of water-borne particulates on freshwater biota. *Sci Total Environ* 1998;219:21-8.
- UNI CEI EN ISO/IEC 17025. *Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura*. Milano: Ente Nazionale di Unificazione; 2000.
- Kieth LH. *Principles of environmental sampling*. Washington DC: ASC Professional Reference, American Chemical Society; 1996.
- Myers JC. *Geostatistical error management. Quantifying uncertainty for environmental sampling and mapping*. USA: International Thomson Publishing Company; 1997.
- Gilbert RO. *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. New York: Van Nostrand Reinhold Company; 1987.
- Ministero delle Politiche Agricole e Forestali - Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. *Metodi di analisi chimica del suolo*. Milano: Franco Angeli; 2000.
- Barbizzi S, de Zorzi P, Galas C. Metrologia e conduzione del campionamento ambientale. *Tutto Misure* 2002;4(01):57-65.
- Youden WJ. Statistics in regulatory work. *JAOAC* 1967;50: 1007.
- Ramsey MH, Argyraki A. Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Sci Total Environ* 1997;198:243-57.
- Ramsey MH. Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *J Analyt Atomic Spectrometry* 1998;13:97-104.
- Ramsey MH. Measurement uncertainty arising from sampling: implication for the objectives of geoanalyst. *Analyst* 1997;122: 1255-60.
- Sansone U, Belli M, Barbizzi S, Cyffroy P, Fanzutti GP, Galas C, Kanivets V, Ocone R, Piani R, Repetti M, Riccardi M, Terzoni C, Voitsekhovitch OV. Interconfronto di metodologie di campionamento di acqua e particolato in sospensione in sistemi di acque dolci: risultati preliminari. In: *Atti del II Congresso "Metrologia & Qualità"*. Milano 20-22 febbraio 2001. p. 93-8.

23. Wagner G. Basic approaches and methods for quality assurance and quality control in sample collection and storage for environmental monitoring. *Sci Total Environ* 1995;176:63-71.
24. EURACHEM/CITAC *Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement*. Laboratory of government chemist. London, April 2000.
25. Muntau H, Rehnert A, Desaulles A, Wagner G, Theocharopoulos S, Quevauviller Ph. Analytical aspects of the CEEM soil project. *Sci Total Environ* 2001;264:27-49.
26. Desaulles A, Sprengart J, Wagner G, Muntau H, Theocharopoulos S. Description of the test area and reference sampling at Dornach. *Sci Total Environ* 2001;264:17-26.