

Criteri utilizzati dalle Agenzie Ambientali per la selezione delle sostanze attive da ricercare per il monitoraggio delle matrici ambientali

Marco Morelli
ARPA Emilia-Romagna

Roma – 12 e 13 maggio 2010

Normativa Europea



- **Direttiva 2000/60/CE** riporta:
 - **Punto 1:** L'**ACQUA non è un prodotto commerciale al pari degli altri**, bensì un **patrimonio che va protetto, difeso e trattato come tale**.
 - **Punto 4:** ... l'Agenzia Europea per l'Ambiente (AEA)^(*) ha presentato una relazione ... sullo **stato dell'ambiente**, nella quale confermava la **necessità di intervenire per tutelare le acque comunitarie** sia sotto il profilo **qualitativo** che **quantitativo**

DIRETTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque

(*): Reg. 401/2009 sull'Agenzia Europea dell'Ambiente e la rete europea d'informazione e di osservazione in materia ambientale che abroga il e sostituisce regolamento di costituzione 1210/1990

Normativa Europea



- **Scopo**: conservare, proteggere e migliorare gli ecosistemi acquatici
- **Promuovere** l'uso sostenibile dell'acqua
 - ... da trasmettere **integra** alle generazioni future
 - ... acqua come risorsa naturale **scarsa** e **vulnerabile**...
 - ... **bene essenziale** del quale garantire l'accessibilità secondo criteri di giustizia sociale..
 - ... **un bene essenziale** per la vita e per tutti i processi produttivi...
 - ... domanda di acqua, almeno entro certi limiti e per certe funzioni, dovrebbe essere garantita a tutti, a condizioni economiche che **non la rendano un "bene di lusso"...**
- **Graduale riduzione** degli scarichi di sostanze pericolose ...
 - ... *portare a zero le emissioni di sostanze pericolose prioritarie entro il 2020...*
- Controllo della risorsa acqua attraverso campagne di **monitoraggio strutturati**

Normativa Europea



- Dir 2000/60 art. 8
 - Gli SM provvedono a elaborare **programmi di monitoraggio** ...
 - **Scopo**: definire una *visione coerente e globale dello stato delle acque all'interno di ciascun distretto idrografico*:
 - **Acque superficiali**: il monitoraggio dello stato ecologico e chimico ...
 - **Acque sotterranee**: il monitoraggio dello stato chimico ...
 - **Acqua di aree protette**: i suddetti programmi sono integrati dalle specifiche contenute nella normativa comunitaria in base alla quale le singole aree protette sono state create.

Direttiva 2000/60 Art. 2 «distretto idrografico»: area di terra e di mare, costituita da uno o più bacini idrografici limitrofi e dalle rispettive acque sotterranee e costiere che, a norma dell'articolo 3, paragrafo 1, è definito la principale unità per la gestione dei bacini idrografici;

Normativa Europea



- **Ogni corpo idrico deve essere caratterizzato** attraverso:
 - un'analisi delle **pressioni** ...
 - e dello **stato** di qualità (se sono disponibili dati pregressi)
- al fine di **valutare il rischio di non raggiungimento** degli obiettivi di qualità previsti dalla DQ.

Sulla base dei risultati **dell'analisi di rischio** e delle indicazioni previste dalla DQ

- vengono **pianificate le attività di monitoraggio**,
 - che differiscono per **finalità e modalità operative**
 - si distinguono in monitoraggio di **sorveglianza**, **operativo** e di **indagine**.

Definizione di Corpo Idrico Superficiale: I corpi idrici non sono suddivisioni arbitrarie del distretto di bacini idrografici. Ogni corpo idrico deve essere identificato come elemento discreto e significativo per rispettare : propositi, obiettivi e prescrizioni della WFD. Un Corpo Idrico selezionato come elemento discreto di un'acqua superficiale non deve contenere tratti significativi in stato ecologico diverso. Un Corpo Idrico deve poter essere caratterizzato da un unico stato di qualità ecologica attraverso il monitoraggio

Alcune Normative nazionale



D. Lgs. 3 aprile 2006, n. 152

Norme in materia ambientale

*Art.1: Il decreto legislativo disciplina ... la **tutela delle acque dall'inquinamento** e la **gestione delle risorse idriche** ..*

Decreto 16 giugno 2008 n 131

"Criteri tecnici per la caratterizzazione dei corpi idrici - Attuazione articolo 75, D. Lgs 152/2006"

Decreto 14 aprile 2009 , n. 56

Regolamento recante «Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo»

Decreto Legislativo 16 marzo 2009, n. 30

"Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento"

Normativa nazionale



- Le normative nazionali, per effetto delle direttive UE, prevedono:
 - ... il monitoraggio di molti inquinanti
 - ... fra questi anche i **residui di fitofarmaci**
 - **DM 56/2009: s.a. di cui alle tab. 1/A(s.a.: P, PP ed E), 1/B, 2/A, e 3/A con SQA a valori anche molto bassi (tab. 1/A)**
 - **D.Lgs. 30/09** allegato 4 paragrafo 4.2.1:
 - ... è necessario **monitorare obbligatoriamente** quelle sostanze indicative di rischio di impatto sulle acque sotterranee ascrivibili alle pressioni definite nella fase di caratterizzazione, tenendo in considerazione la lista dei contaminanti definita nelle **tabelle 2 e 3 parte A dell'allegato 3** (dreen's, DDT, esaclorobenzene)
 - ... richiedono **metodi di prova complessi ed onerosi** per garantire le **prestazioni minime richieste**

Legenda:

-sostanze attive (s.a.) P: sostanze prioritarie e s.a. PP: pericolose prioritarie (individuate ai sensi della decisione n. 2455/2001/CE e dalla proposta di direttiva 2006/129 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque e recante modifica della direttiva 2000/60/CE).

-sostanze attive E: sono le sostanze incluse nell'elenco di priorità individuate dalle "direttive figlie" della Direttiva 76/464/CE.

Normativa Nazionale



- Per **ottimizzare la programmazione** del **monitoraggio chimico** sia in termini :
 - di **protocollo analitico**
 - di **riduzione della frequenza di campionamento**
- È necessario uno studio per la valutazione degli **inquinanti chimici** partendo:
 - dai **dati pregressi**
 - dalle **analisi delle pressioni** esistenti sul territorio
 - (es. siti contaminati, depuratori, scarichi industriali, ecc.)

Normativa nazionale



Attraverso i DM 131/2008, DM 56/2009 e D.Lgs 30/2009
• sono stati modificati gli allegati 1 e 3 alla parte III D. Lgs. 152/2006

Caratterizzazione dei corpi idrici

- tipizzazione
- analisi delle pressioni e degli impatti

Assegnazione dei corpi idrici ad una categoria di rischio

Progettazione del monitoraggio

- definizione della rete di monitoraggio
- definizione del protocollo di monitoraggio

Consiglio Federale e Attività

Il Consiglio Federale (CF) delle Agenzie

ha richiesto al:

Comitato Tecnico Permanente (CTP),

di organizzare un programma articolato in:

→ **aree di attività** omogenee
all'interno delle quali vengono individuate

→ **linee di attività**
a loro volta articolate in

→ **attività elementari**

Quattro Aree di attività

- Il **CTP** ha definito programma triennale 2010-2012 delle attività tecnico-scientifiche :
 - considerando le **attività in atto**
 - le **esigenze emergenti**
 - determinate dall'evoluzione normativa in campo ambientale

Predisponendo le seguenti linee di intervento:

- *Armonizzazione dei metodi di analisi, campionamento e misura*
- ***Monitoraggio e Controlli Ambientali***
- *Elaborazione, Gestione e Diffusione delle informazioni ambientali*
- *Attività integrate di Sistema.*

Monitoraggio e Controlli Ambientali

Azione da sviluppare

- Al **gruppo di lavoro AAAF** nell'ambito del **"monitoraggio e controlli ambientali"** è stato chiesto di predisporre una linea guida su:



"4.2 Individuazione set di sostanze prioritarie dei fitofarmaci e loro metaboliti da monitorare per differenti matrici ambientali in relazione alla analisi del rischio e alle nuove direttive in materia ..."

Azione del gruppo di lavoro AAAF

Sondaggio fra le agenzie

■ **Potenzialità**

- Numero: campioni e s.a. analizzate, tipologia: **acque**, **sedimenti**, **biota**, ecc.

■ **Metodi:** tipo, prestazioni, accreditamento

- Trattasi di: metodi normati e/o interni, multiresiduale, tecnica estrattiva, strumentazione

■ **Protocollo** analitico

- Unico o differenziato per tipologia di matrice

■ **Criterio di individuazione** delle s.a. prioritarie

- Modalità di definizione del protocollo analitico per i monitoraggi: acque superficiali, sotterranee, sedimenti, biota, ecc.

Chi ha partecipato?



**ARTA Abruzzo
PESCARA**



**ARPA Basilicata
MATERA**



APPA BOLZANO



**ARPA Campania
NAPOLI**



**ARPA Emilia-Romagna
FERRARA**



**ARPA Friuli V.G.
PORDENONE**



**ARPA Marche
MACERATA**



**ARPA Piemonte
ASTI**



**ARPA Puglia
FOGGIA**



**ARPA Sicilia
PALERMO**



**ARPA Sicilia
RAGUSA**



**ARPA Toscana
FIRENZE**



APPA TRENTO



**ARPA Umbria
PERUGIA**



**ARPA V.D'Aosta
AOSTA**

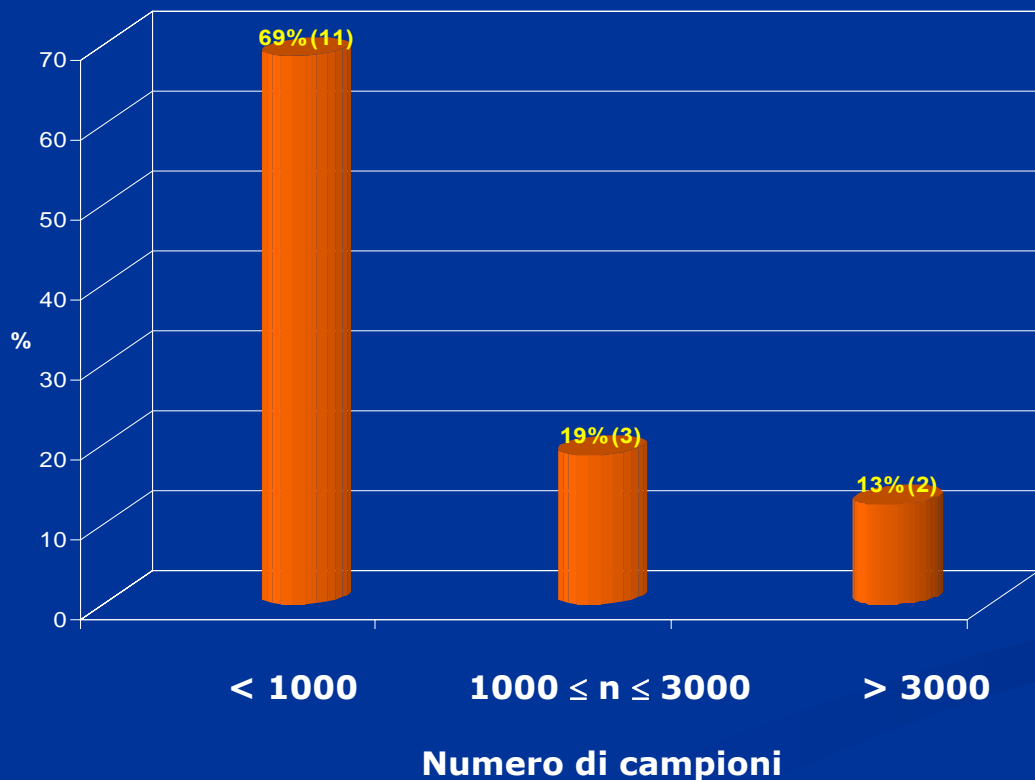


**ARPA Veneto
VENEZIA**

16 Agenzie

Potenzialità delle Agenzie: distribuzione % del numero di campioni di acque

| Media dei dati ricevuti | Campioni (%) | | |
|-------------------------|--------------|-----------|-------|
| | acqua | sedimenti | biota |
| 7 agenzie | 100 | 0 | 0 |
| 9 agenzie | 84 | 9 | 9 |



Legenda:

- Media: n. Agenzie che analizzano campioni di acqua, sedimenti e biota
- Campioni % : percentuale di campioni analizzati

Sedimenti e Biota

- Il DM 56/09 tab 3.7 per le **acque di transizione** e **marino costiere** prevede monitoraggi anche per i sedimenti e biota

Tab. 3.7. Monitoraggio di sorveglianza e operativo. Frequenze di campionamento nell'arco di un anno per acque di transizione e marino-costiere.

| Elementi di qualità | ACQUE DI TRANSIZIONE | | ACQUE MARINO-COSTIERE | |
|--|--|--|--|--|
| | SORVEGLIANZA ⁽¹²⁾ | OPERATIVO ⁽¹³⁾ | SORVEGLIANZA ⁽¹²⁾ | OPERATIVO ⁽¹³⁾ |
| FISICO-CHIMICI E CHIMICI | | | | |
| Altre sostanze non appartenenti all'elenco di priorità ⁽¹²⁾ | trimestrale in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti</u> | trimestrale in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti</u> | trimestrale in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti</u> | trimestrale in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti</u> |
| Sostanze dell'elenco di priorità ⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾ (Tab. 1/A) | mensile in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti o biota</u> | mensile in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti o biota</u> | mensile in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti o biota</u> | mensile in colonna d'acqua e <u>annuale in sedimenti o biota</u> |

(12) Nel monitoraggio di sorveglianza se scaricate e/o rilasciate e/o immesse e/o già rilevate in quantità significativa nel bacino idrografico o nel sottobacino. Nel monitoraggio operativo se scaricate e/o rilasciate e/o immesse e/o già rilevate in quantità significativa nel corpo idrico.

(13) Nel monitoraggio di sorveglianza se scaricate e/o rilasciate e/o immesse e/o già rilevate nel bacino idrografico o nel sottobacino. Nel monitoraggio operativo se scaricate e/o rilasciate e/o immesse e/o già rilevate nel corpo idrico.

Sedimenti e Biota



- Nel paragrafo **A.2.6.1 Standard di qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione** per definire lo **Stato Chimico** viene indicata la **frequenza di campionamento** :

- in 2 mesi consecutivi e con riferimento alle s.a. di cui alla Tabella 2/A
 - 2 campionamenti nella colonna d'acqua
 - 1 campione di sedimenti

Tab. 2/A Standard di qualità nei sedimenti

| NUMERO CAS | PARAMETRI | SQA-MA ⁽¹⁾⁽²⁾ |
|------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | Pesticidi | |
| 309-00-2 | Aldrin | 0,2 |
| 319-84-6 | Alfa esaclorocicloesano | 0,2 |
| 319-85-7 | Beta esaclorocicloesano | 0,2 |
| 58-89-9 | Gamma esaclorocicloesano lindano | 0,2 |
| | DDT ⁽³⁾ | 1 |
| | DDD ⁽³⁾ | 0,8 |
| | DDE ⁽³⁾ | 1,8 |
| 60-57-1 | Dieldrin | 0,2 |
| 118-74-1 | Esaclorobenzene | 0,4 |

Note alla tabella 2/A

(1) Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA).

*In caso di non superamento per entrambe le matrici si prosegue, al fine della classificazione dello **stato chimico** limitatamente ai citati parametri, con un campionamento annuale sul sedimento.*

Tab. 3/A Standard di Qualità biota (Stato Chimico)⁽¹⁾⁽²⁾

| Sostanze | SQA-MA ⁽³⁾ |
|-----------------|-----------------------|
| Esaclorobenzene | 10 µg/kg |

Note alla tabella 3/A

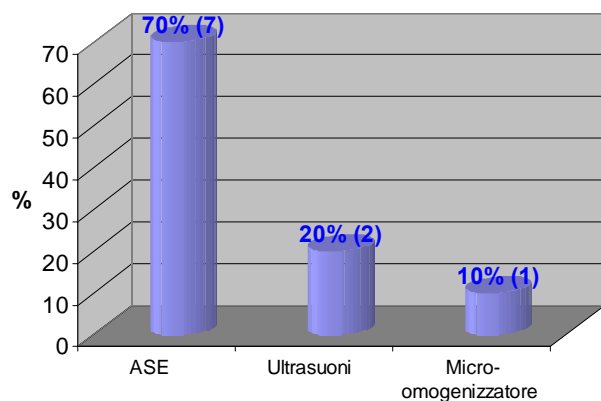
(1) Gli Standard di qualità nel biota si applicano ai tessuti (peso umido).

(2) L'organismo bioaccumulatore di riferimento per le acque marino-costiere è il Mitile (*Mytilus galloprovincialis*, Lamark, 1819).

(3) La conformità viene valutata rispetto alla concentrazione rilevata in un unico campionamento (media per più campionamenti)

10 Agenzie

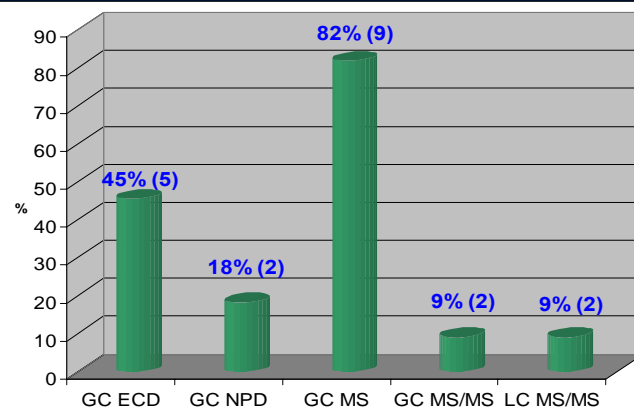
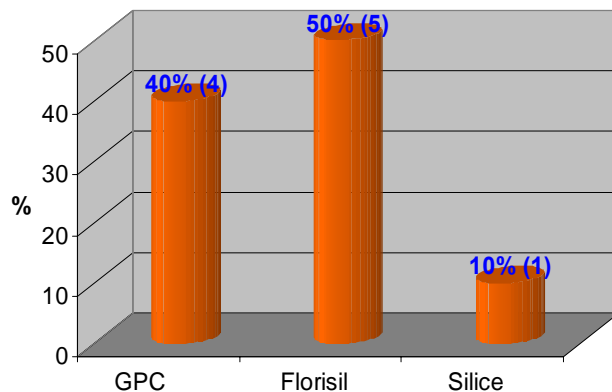
Modalità estrazione



Modalità di estrazione e di determinazione strumentale per i campioni di sedimenti

Metodi MR, NON accreditati: 4 interni e 6 normati

supporto estrazione (purificazione)

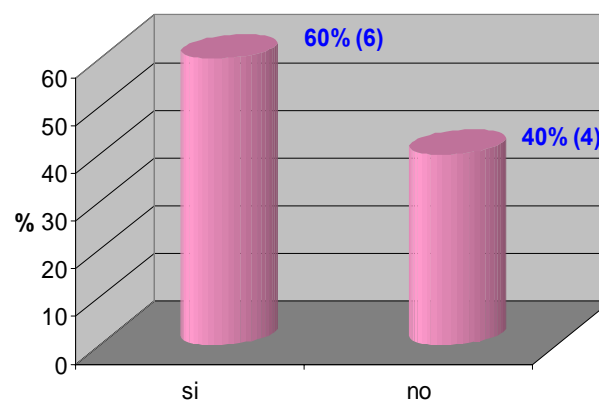
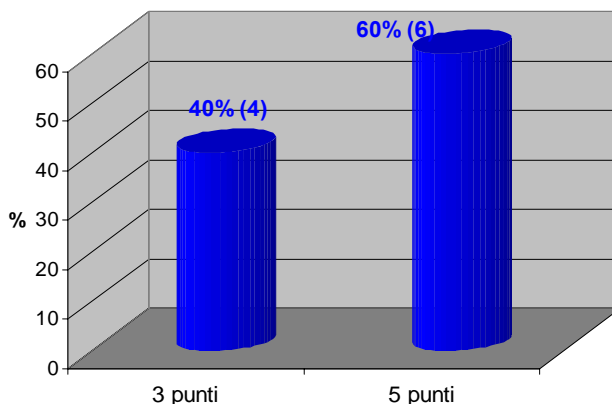


Tipo Rivelatori

(Determinazioni 9 in GC + 1 GC/LC)

Punti Taratura

(tarature tutte in solvente (10) 100%)



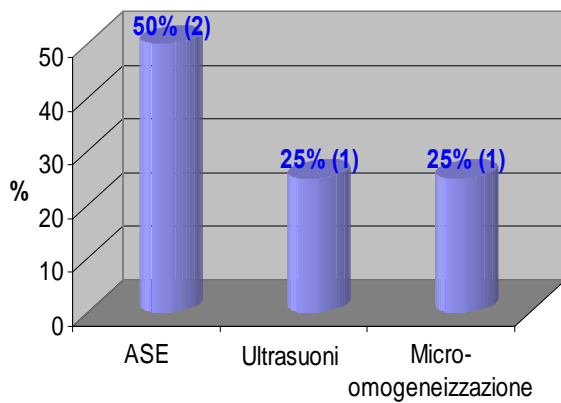
Dosaggio quantitativo con S.I.

Prestazione in termini di **LdQ**: da 0,025 a 500 µg/kg S.S.
Utilizzo dello **standard di processo**: 2 Agenzie su 10

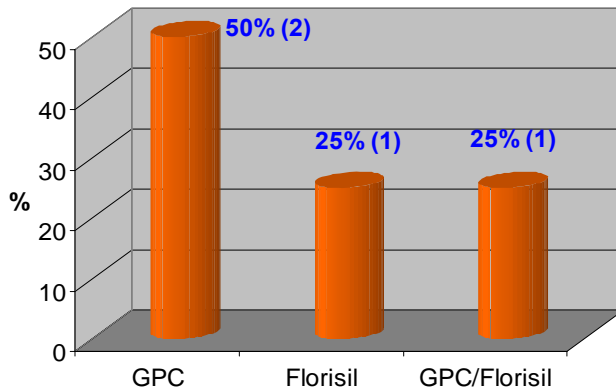
Metodi: EPA 3545 (estrazione sotto pressione), EPA3350B (US), EPA3630 (purificazione con Gel di silice), 3640A (GPC), EPA 3660 (rimozione zolfo), EPA 8270 (GCMS), 8081A (GC), ICRAM-ANPA

4 Agenzie

Modalità estrazione

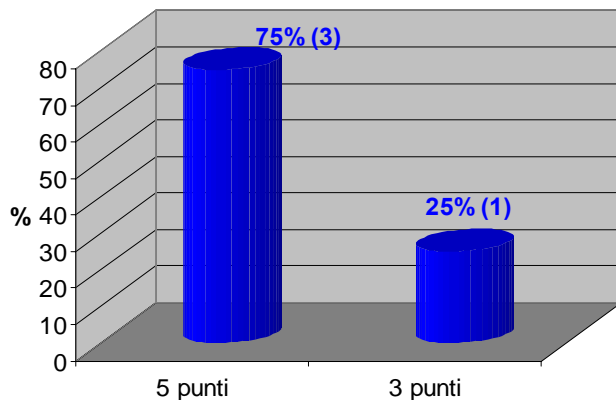


supporto Estrazione (purificazione)



Punti Taratura

(tarature (4) tutte in solvente)

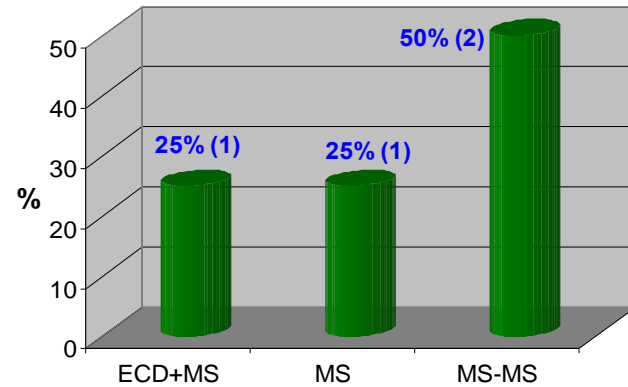


Modalità di estrazione e di determinazione strumentale per i campioni di Biota

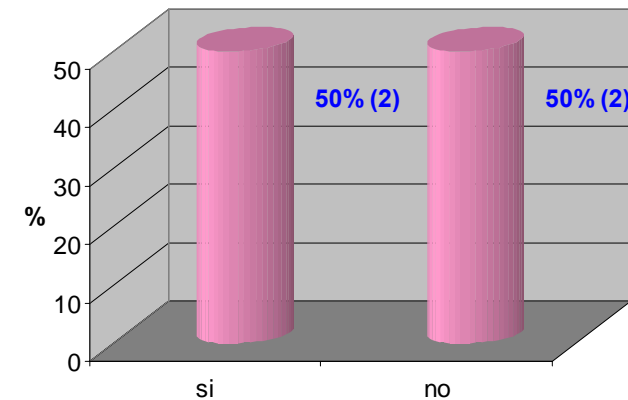
Metodi MR, NON accreditati: tutti interni

Tipo Rivelatori

(Determinazioni Tutte in GC (4))



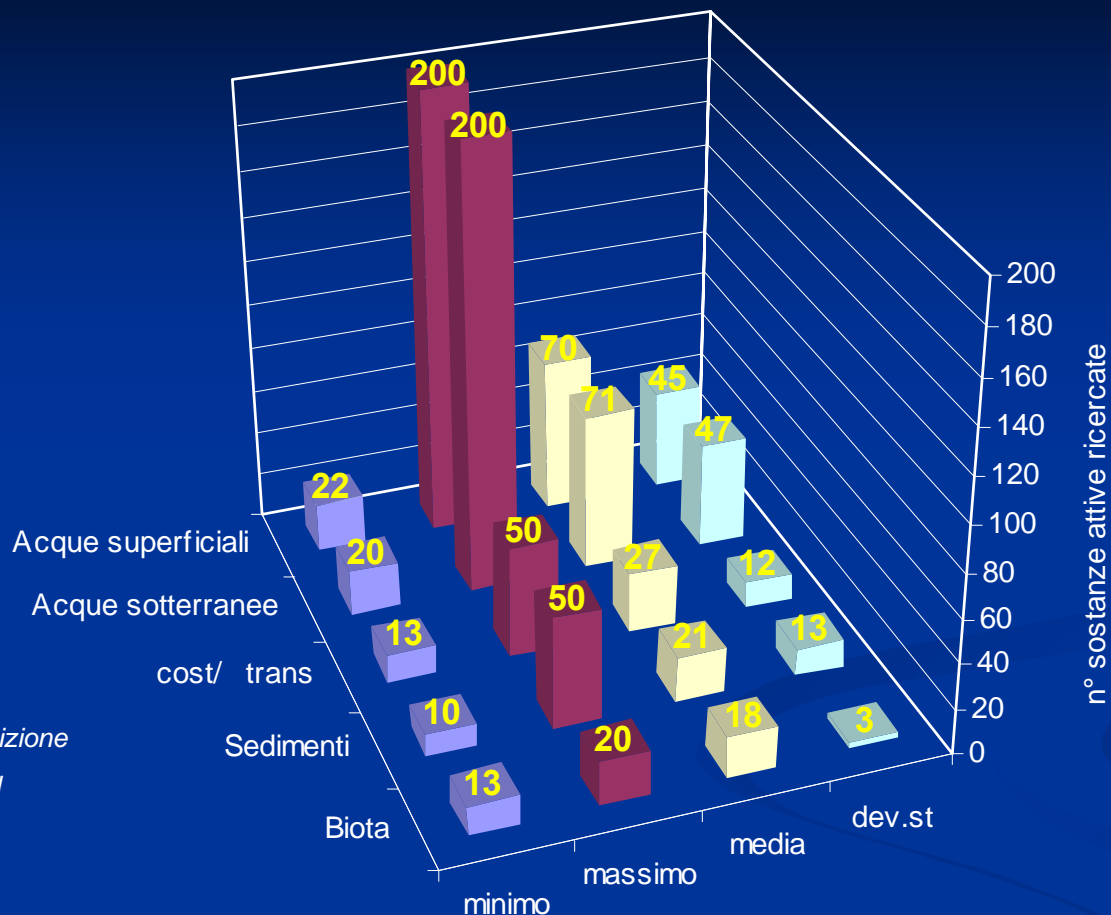
Dosaggio quantitativo con S.I.



Prestazione in termini di **LdQ**: da 0,025 a 10 µg/kg S.S.
Utilizzo dello **standard di processo**: 2 Agenzie su 4

Metodi di riferimento: metodologie analitiche di riferimento - ICRAM ANPA, ISPRA

Distribuzione del n° di sostanze attive ricercate dalle agenzie



Legenda:

Cost/ trans: costiere e transizione

Dev.st: deviazione standard

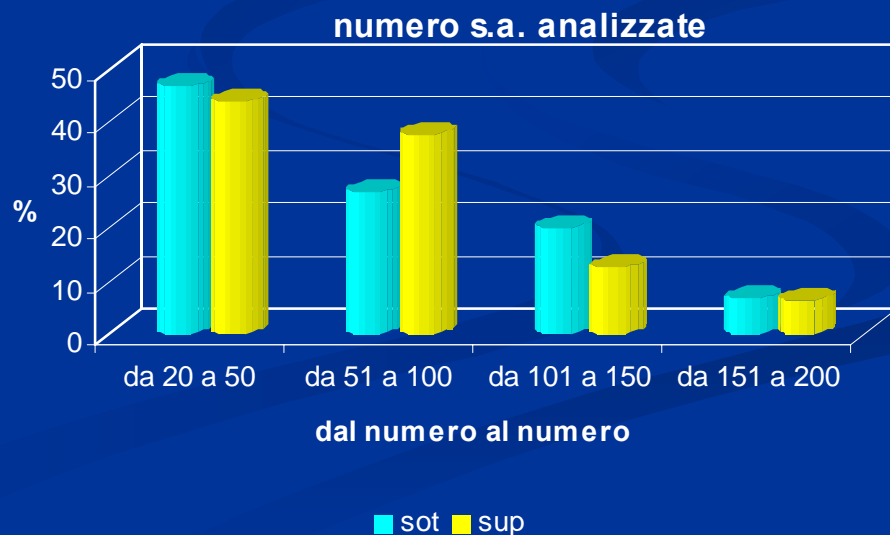
| numero di sostanze attive ricercate | nelle acque superficiali | nelle acque sotterranee | nelle acque costiere e di transizione | nei sedimenti | nei biota |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------|-----------|
| min | 22 | 20 | 13 | 10 | 13 |
| max | 200 | 200 | 50 | 50 | 20 |
| media | 70 | 71 | 27 | 21 | 18 |
| dev.st | 45 | 47 | 12 | 13 | 3 |

Numero delle s.a. ricercate

| Tutte le Agenzie | | | | | |
|-----------------------|-----|------------------|----|------------------|----|
| n° di s.a. analizzate | | sup (16 Agenzie) | | sot (15 Agenzie) | |
| da | a | n | % | n | % |
| 20 | 50 | 7 | 44 | 7 | 47 |
| 51 | 100 | 6 | 38 | 4 | 27 |
| 101 | 150 | 2 | 13 | 3 | 20 |
| 151 | 200 | 1 | 6 | 1 | 7 |

Legenda:

- sup: acqua superficiale
- sot: acqua sotterranea



Criticità

■ Si evidenzia:

- **NON elevato** il numero delle s.a. ricercate
- **differenza elevata del numero di s.a. analizzate** da ciascuna Agenzia (**dev.st. elevata**)
 - In particolare per i **monitoraggi delle acque superficiali, sotterranee** e di transizione

■ Nel **Rapporto annuale Ispra del 2006** al paragrafo 3 "stato dei controlli regionali" si legge:

- *In alcune regioni i dati non provengono ancora da **indagini mirate**, ma si riferiscono quasi esclusivamente alle **sostanze previste dal vecchio D.Lgs 152/99**, che sono essenzialmente gli organoclorurati storici, in alcuni casi fuori commercio da decenni. A questo va aggiunta la necessità di un **aggiornamento dei programmi regionali di monitoraggio** che generalmente **non tengono conto delle sostanze immesse sul mercato in tempi recenti.***



Metodica di analisi



■ La Direttiva 90/2009:

■ Art. 1:

- ... stabilisce **specifiche tecniche** per le analisi chimiche e il monitoraggio dello stato delle acque
 - conformità all'art. 8, par. 3, della dir 2000/60
- ... fissa **criteri minimi di efficienza** per i metodi di analisi ... per monitorare lo stato delle **acque**, dei **sedimenti** e del **biota** ...

■ Art. 3:

- Gli **SM garantiscono** che **tutti i metodi di analisi**, ..., utilizzati ai fini dei programmi di monitoraggio chimico ..., siano **convalidati** e **documentati** ai sensi della norma **EN ISO/IEC- 17025** ...

Norme nazionali e metodi chimici



- Il DM 56/2009 punto "A.2.8 e il D.Lgs. 30/09 punto "A.2.1 riportano:
 - ... modalità di calcolo del: **LdR** ($C_b + 3ds$) e **LdQ** ($3 * LdR$)
 - **Incertezza di misura (Ue)**:
 - è il parametro associato al risultato di una misura che caratterizza la dispersione dei valori che possono essere attribuiti al parametro.
 - ... **criteri minimi di prestazione** per tutti i metodi di analisi
 - sono basati su **Ue del 50% o inferiore** ($k=2$) stimata ad un livello pari al valore degli **SQA** e un **LdQ $\leq 30\% SQA$**
 - ... metodi analitici ... fanno riferimento alle **migliori tecniche disponibili a costi sostenibili**
 - Tali metodi sono tratti da raccolte di metodi standardizzati pubblicati a livello nazionale o a livello internazionale e **validati in accordo con la norma UNI/ ISO/ EN 17025.**

Legenda:

C_b: conc. del campione bianco; **ds**: scarto tipo del segnale del bianco;

LdR e **LdQ**: rispettivamente limite di rivelabilità e di quantificazione

DM 56/2009 nel paragrafo A.2.8. Applicazione degli standard di qualità ambientale per la valutazione dello stato chimico ed ecologico

D.Lgs.30/2009 nel paragrafo: A.2.1: applicazione degli standard di qualità ambientale e dei valori soglia

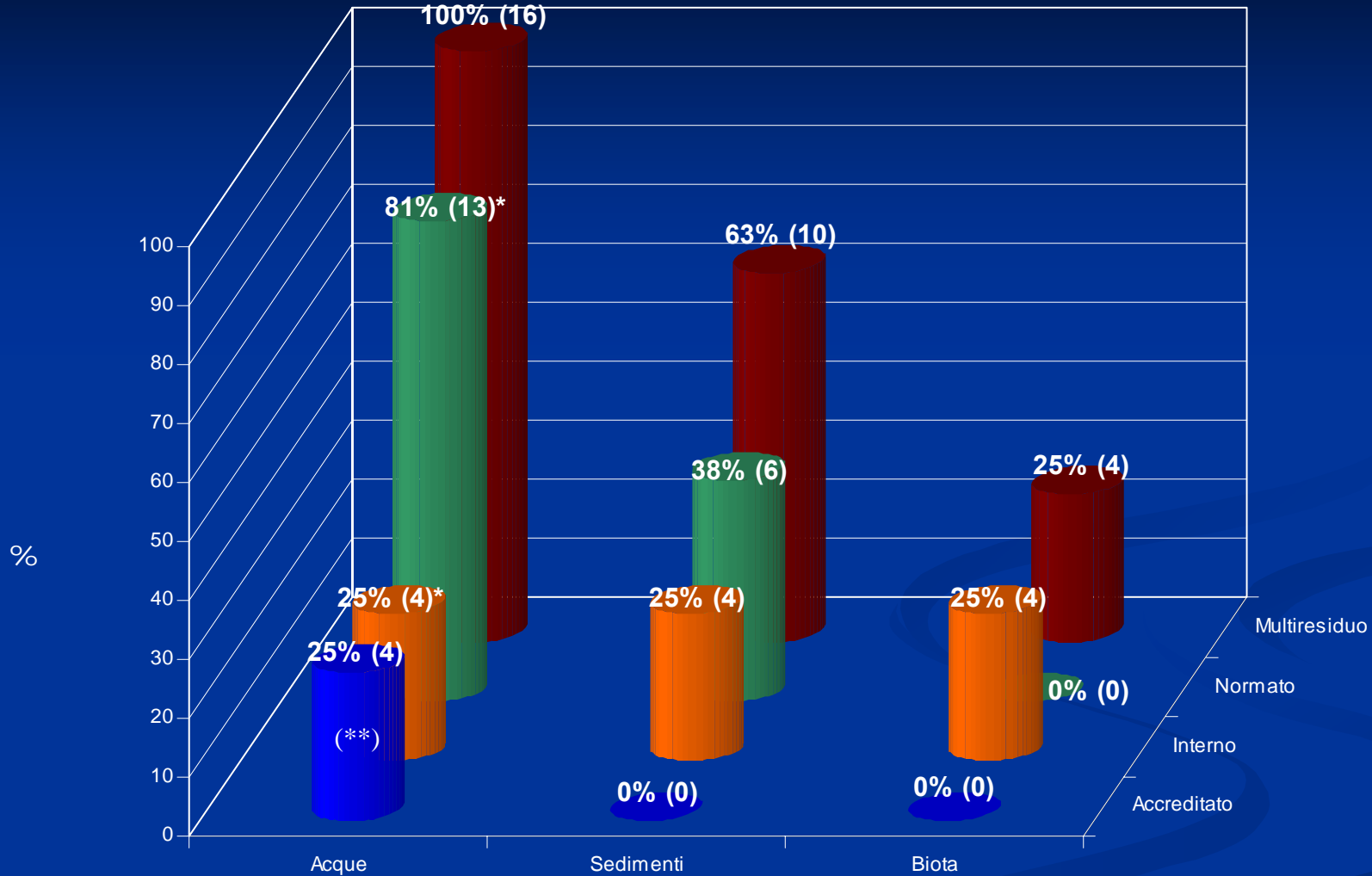
Norme nazionali e metodi chimici



- A breve uscirà un Decreto Legislativo di recepimento della Direttiva 2009/90 e della Direttiva 2008/105:
 - **Art. 8:** ... **tutti i metodi di analisi**, ... utilizzati dalle ARPA ed APPA, ai fini del programma di monitoraggio chimico svolto ai sensi dell'Allegato 1 del D.Lgs. 152/06, siano **convalidati** e **documentati** ai sensi della norma **UNI-EN ISO/IEC-17025:2005** ...
 - **Art. 9:** Le ARPA e le APPA verificano che i **requisiti minimi di prestazione per tutti i metodi** di analisi siano basati su una incertezza di misura stimata secondo precise indicazioni ... (metodo olistico)

Schema di decreto legislativo di recepimento della direttiva 2008/105/CE del parlamento europeo e del consiglio del 16 dicembre 2008 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del parlamento europeo e del consiglio e recepimento della direttiva 2009/90/CE del 31 luglio 2009 che stabilisce, conformemente alla direttiva 2000/60/CE del parlamento Europeo e del Consiglio, specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque

Tipologia metodi di prova applicati dalle agenzie



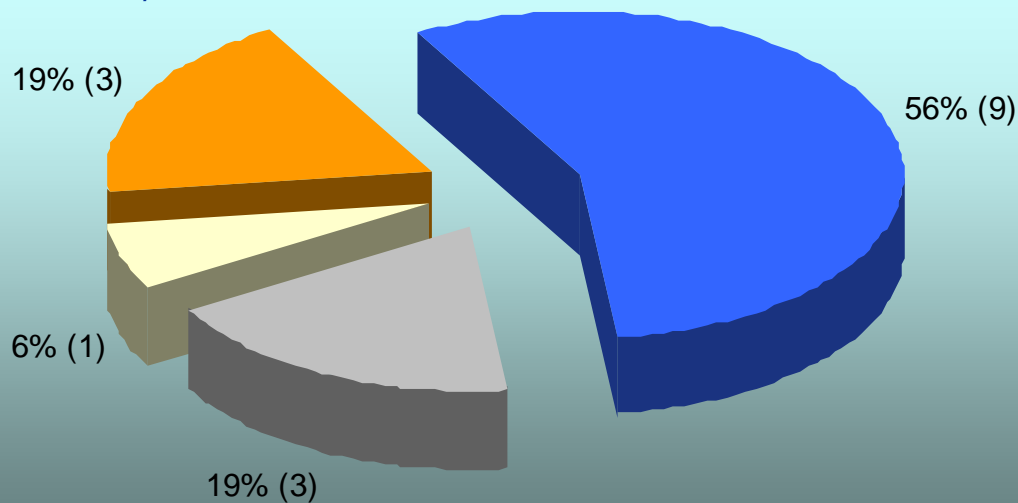
Nota: fra parentesi il numero delle Agenzie

(*) : Un'Agenzia adotta sia un metodo normato (Met ISS.CAC.015.rev00), sia un metodo interno (erbicidi Acidi)

(**): un'Agenzia ha dichiarato la certificazione ISO9001 del processo (compreso il campionamento)

Metodi di prova impiegati

Fra parentesi il numero delle Agenzie corrispondente alla % riportata



■ APAT IRSA-CNR 5060 ■ ISS.CAC.015.REV00 (Rapp. Istisan 07/31) ■ RISS/00 ■ interni

- **APAT IRSA-CNR 5060** - Prodotti fitosanitari (Antiparassitari, pesticidi)
- **Rapporto Istisan 07/31**: Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL.vo 31/2001. Metodi chimici ISS.CAC.015.REV00: Residui di prodotti fitosanitari (antiparassitari): estrazione in fase solida (SPE) e analisi gascromatografica con rivelatori selettivi
- **RISS/00: Rapporto Istisan 00/14 Pt. 1** - Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano. Volume secondo. Determinazione dei residui di prodotti fitosanitari (antiparassitari) metodo per estrazione in fase solida C-18 e analisi gascromatografica con rivelatori selettivi
- **APAT IRSA-CNR 5050** - Diserbanti ureici (impiegato da 1 Agenzia)

- *Il metodo APAT IRSA-CNR 5060 ⁽¹⁾. Prodotti fitosanitari (Antiparassitari, pesticidi):*
 - è applicabile alle acque di scarico, superficiali, sotterranee e potabili
 - LdQ indicato 0,05 µg/l, partendo da 500-2000 ml di un campione
 - Estrazione con SPE o liquido/liquido.
 - Tecnica strumentale: cromatografia liquida e gassosa
- *Il metodo APAT IRSA-CNR 5050 ⁽¹⁾ Diserbanti ureici*
 - viene applicato alle acque superficiali, sotterranee e di scarico, nell'intervallo di concentrazione compreso tra 0,1 µg/l e 50 µg/l.
 - La quantità iniziale di campione da estrarre può variare da 100 ml a 2000 ml
 - Estrazione con SPE o liquido/liquido.
 - Tecnica strumentale: HPLC e/o LC-MS/MS

■ *Rapporto Istisan 07/31* ⁽¹⁾:

- Il metodo consente l'analisi di un elevato numero di residui di s.a. contenute nei prodotti fitosanitari
 - da destinare e destinate al consumo umano (*ISS.CAC.015.REV00*)
 - Estrazione con SPE.
 - Analisi strumentale: GCMS, GC-ECD, GC-NPD

(1): DM 56/09 Tab. 3.9. Metodi analitici per la misura delle concentrazioni delle sostanze dell'elenco di priorità nella colonna d'acqua per le acque interne.

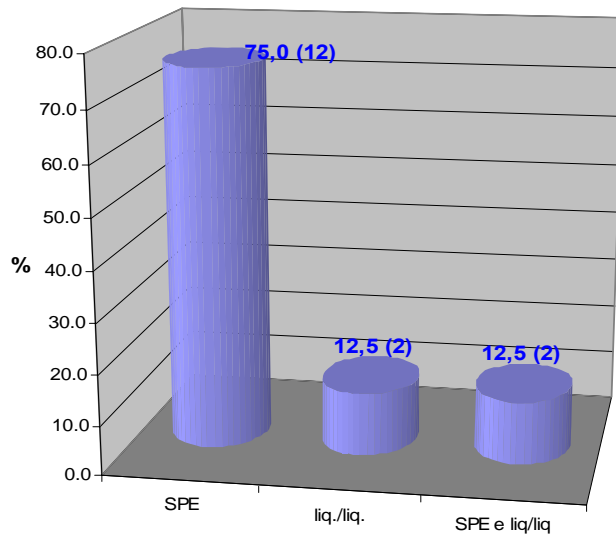
■ *Rapporto Istisan 00/14 p.te 1*:

- Il metodo consente l'analisi di un elevato numero di residui di s.a. contenute nei prodotti fitosanitari
 - nelle acque sotterranee, sorgive, superficiali, destinate o da destinare al consumo umano (*RISS/00*)
 - Estrazione con SPE con fase C18.
 - Analisi strumentale: GCMS, GC-ECD, GC-NPD

Fonte:

- Rapporto Istisan 07/31 Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del D.Lgs. 31/2001. Metodi chimici
- Rapporto Istisan 00/14 Pt.1 Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano Volume secondo. Parte 1. Metodi chimici

Tecniche di estrazione e LdQ per l'analisi delle acque superficiali e sotterranee

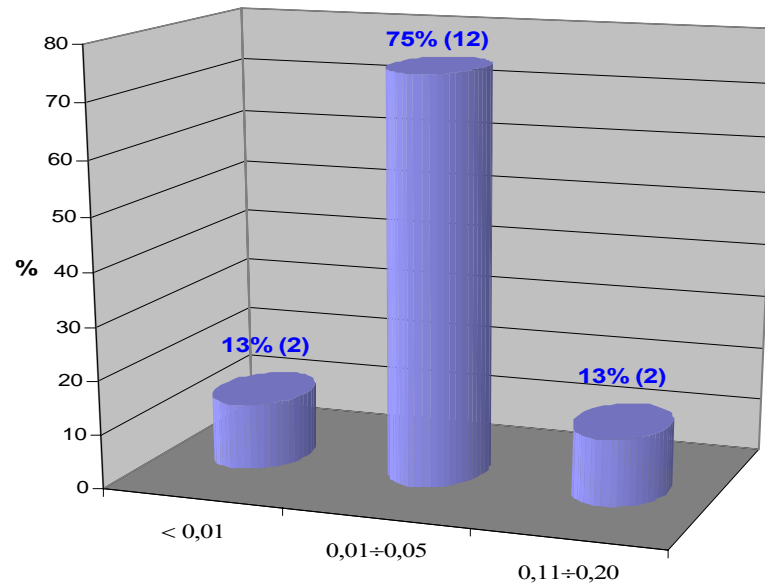


Percentuali di distribuzione delle tecniche di estrazione utilizzate dalla agenzie

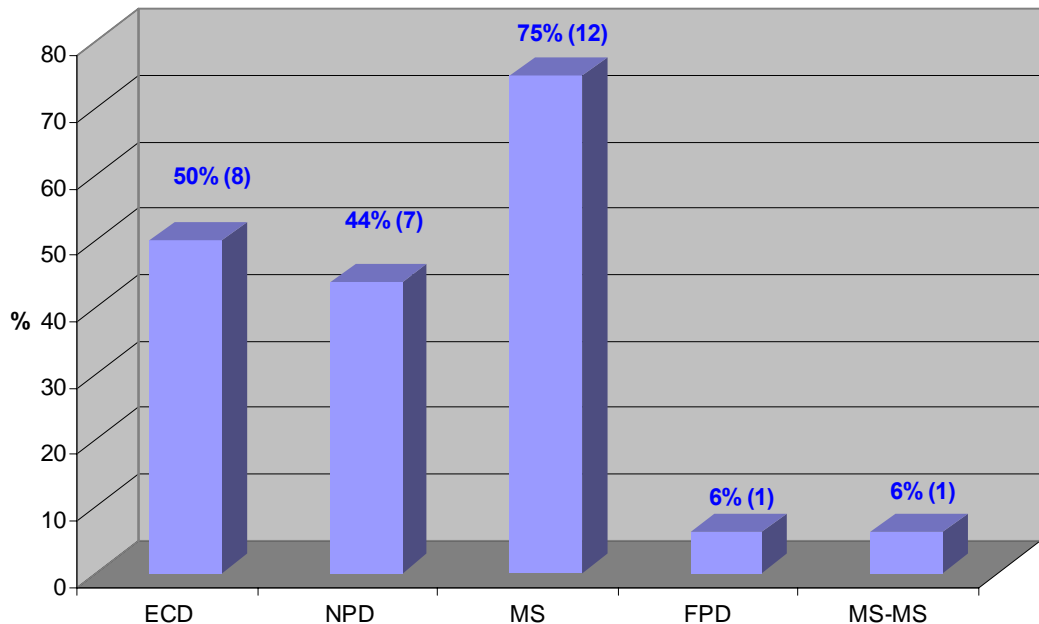
(56%) 9 Agenzie estraggono manualmente
(44%) 7 Agenzie estraggono automaticamente

7 Agenzie su 16 (44 %) fanno uso dello standard di processo

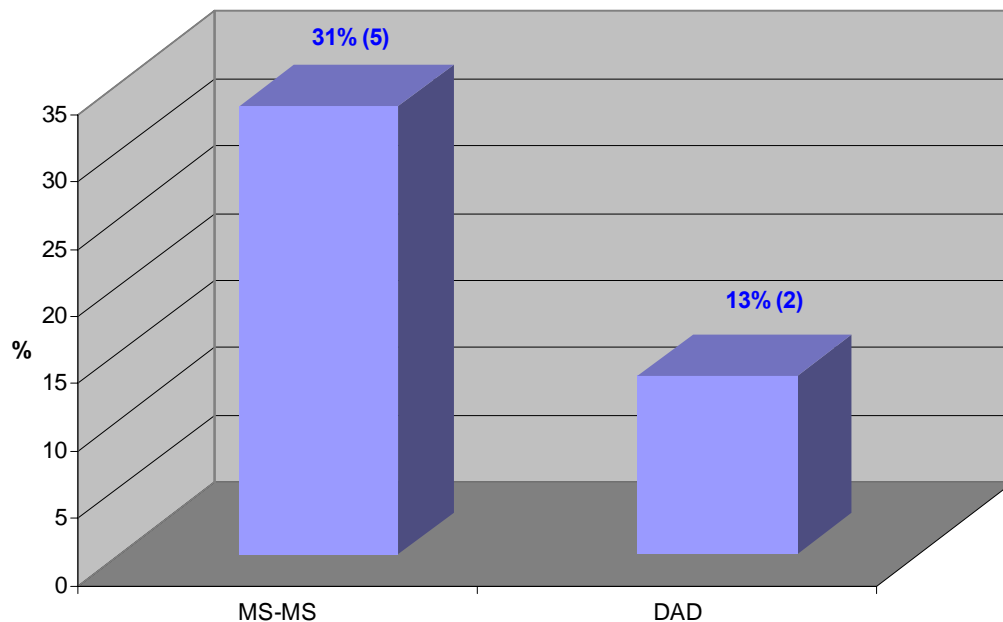
Percentuali di distribuzione dei LdQ (in $\mu\text{g/l}$) applicati dalle agenzie



Rivelatori utilizzati in GC e in HPLC per l'analisi delle acque superficiali e sotterranee

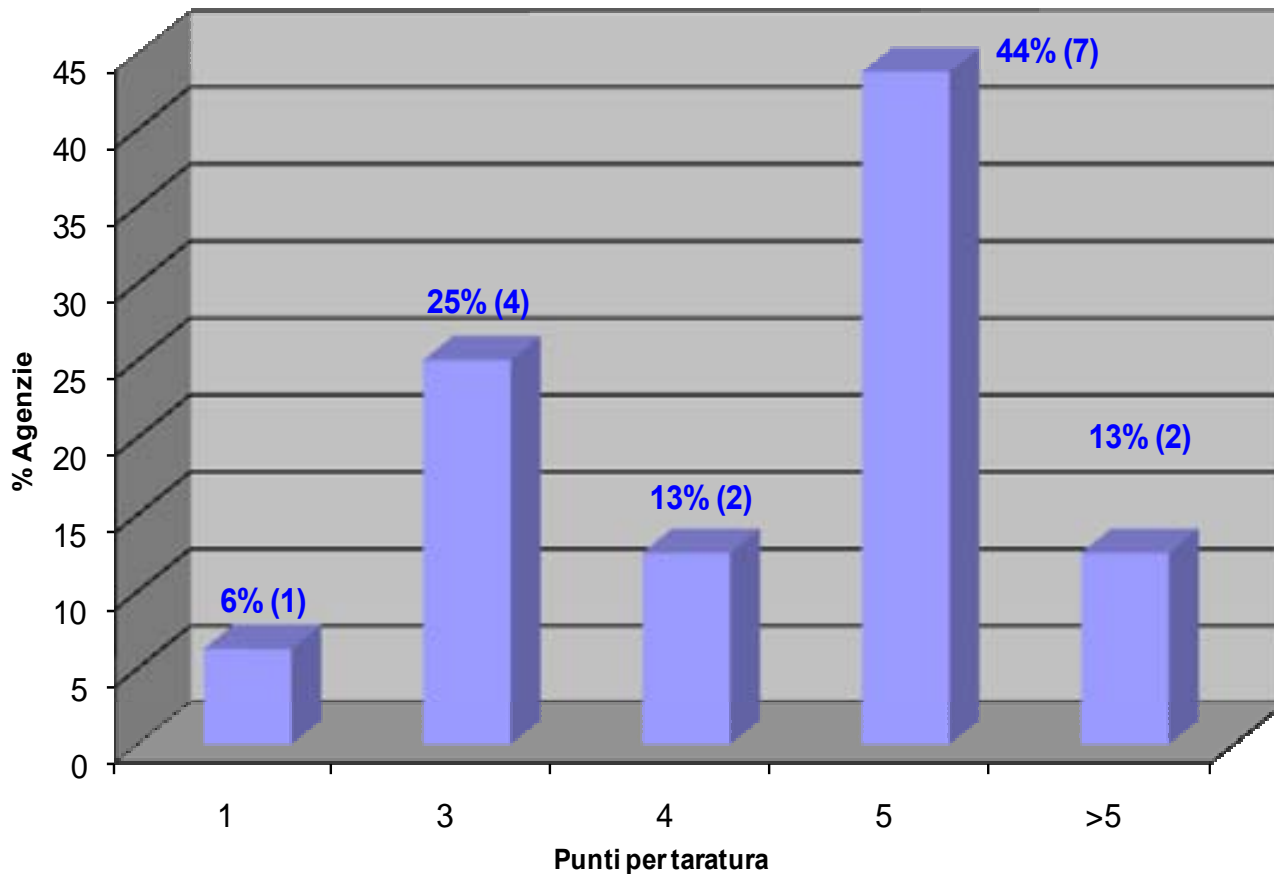


Distribuzione percentuale dei rivelatori utilizzati in **gas-cromatografia**



Distribuzione percentuale dei rivelatori utilizzati in **Cromatografia liquida**

Punti taratura e modalità taratura per l'analisi delle acque superficiali e sotterranee



**12 Agenzie su 16 (75%)
effettuano dosaggio
quantitativo con Standard
Interno**

(75%) 12 Agenzie eseguono la quantificazione mediante rette di taratura in solvente
(25%) 4 Agenzie eseguono la quantificazione mediante rette di taratura in matrice

Nella **DECISIONE DELLA COMMISSIONE del 12 agosto 2002** che attua la direttiva **96/23/CE** del Consiglio relativa al rendimento dei metodi analitici e all'interpretazione dei risultati al paragrafo:

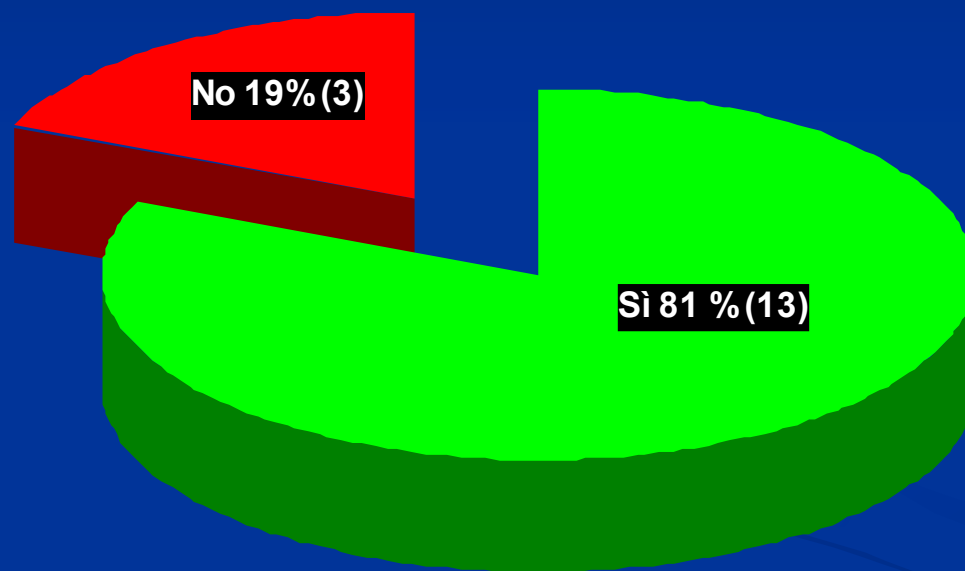
3.1.1.5. Curve di calibrazione

Quando per la quantificazione vengono impiegate curve di calibrazione:

— nella costruzione della curva devono essere utilizzati **almeno cinque livelli** ...

Monitoraggio acque **superficiali** e **sotterranee**

- Il laboratorio ha adottato un **protocollo d'analisi unico** per la ricerca dei residui di fitofarmaci nelle acque **sotterranee** e **superficiali**?



Alcune Agenzie distinguono il protocollo delle **acque superficiali** da quelle **sotterranee** per:

- numero di molecole: 4 agenzie
- criterio di individuazione delle s.a.: 2 Agenzie

Indagine sui criteri adottati dalle Agenzie per individuare le sostanze prioritarie nelle acque superficiali e sotterranee

| Critério utilizzato | Spiegazioni |
|---|---|
| Normativa | D.Lgs. 152/06;DM 56/09;Dir.2000/60CE;D.Lgs.30/09; ecc. |
| Caratteristiche chimico-fisiche | es.: solubità in acqua, tensione di vapore, Koc, ecc. |
| Dati di vendita | quantità di sostanza attiva venduta nel territorio |
| Indice di Priorità Intrinseco (IP _i) | $IP_i = P_u \times P_a \times P_d$ |
| Indice di Priorità totale (IP) | $IP = P_v + IP_i$ |
| Indice di Contaminazione (IRCA); Classe di Rischio (CIRCA) | (IRCA), (CIRCA) |
| Formulati indicazione "zona Buffer" ← | Fasce tampone per la riduzione della contaminazione da PF |
| Indice di percolazione di GUS | capacità di una sostanza di giungere alle acque sotterranee |
| Modellistica matematica e algoritmica(es.Focus,Pelmo,Susap) | Descrivono il comportamento ambientale della s.a. |
| Positività nei controlli negli anni precedenti | Risultati > LdQ da precedenti indagini/monitoraggi |
| Richieste del cliente | Domanda specifica del Cliente |
| Degradazione sostanza attiva nel suolo | Si considerano i processi degradativi/persistenza s.a. |
| Solo la Fattibilità analitica | Disponibilità di metodi e della strumentazione |
| Altro | Criteri dettati da criticità specifiche |

legenda

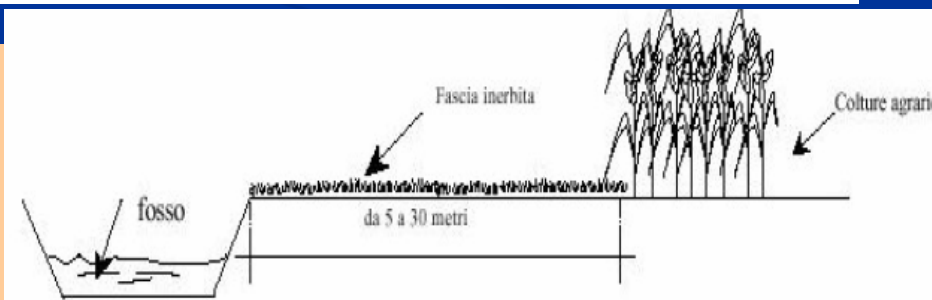
P_v = Punteggio vendite; P_u = Punteggio utilizzo

P_a = Punteggio distribuzione ambientale; P_d = Punteggio degradazione

IP = Indice di Priorità

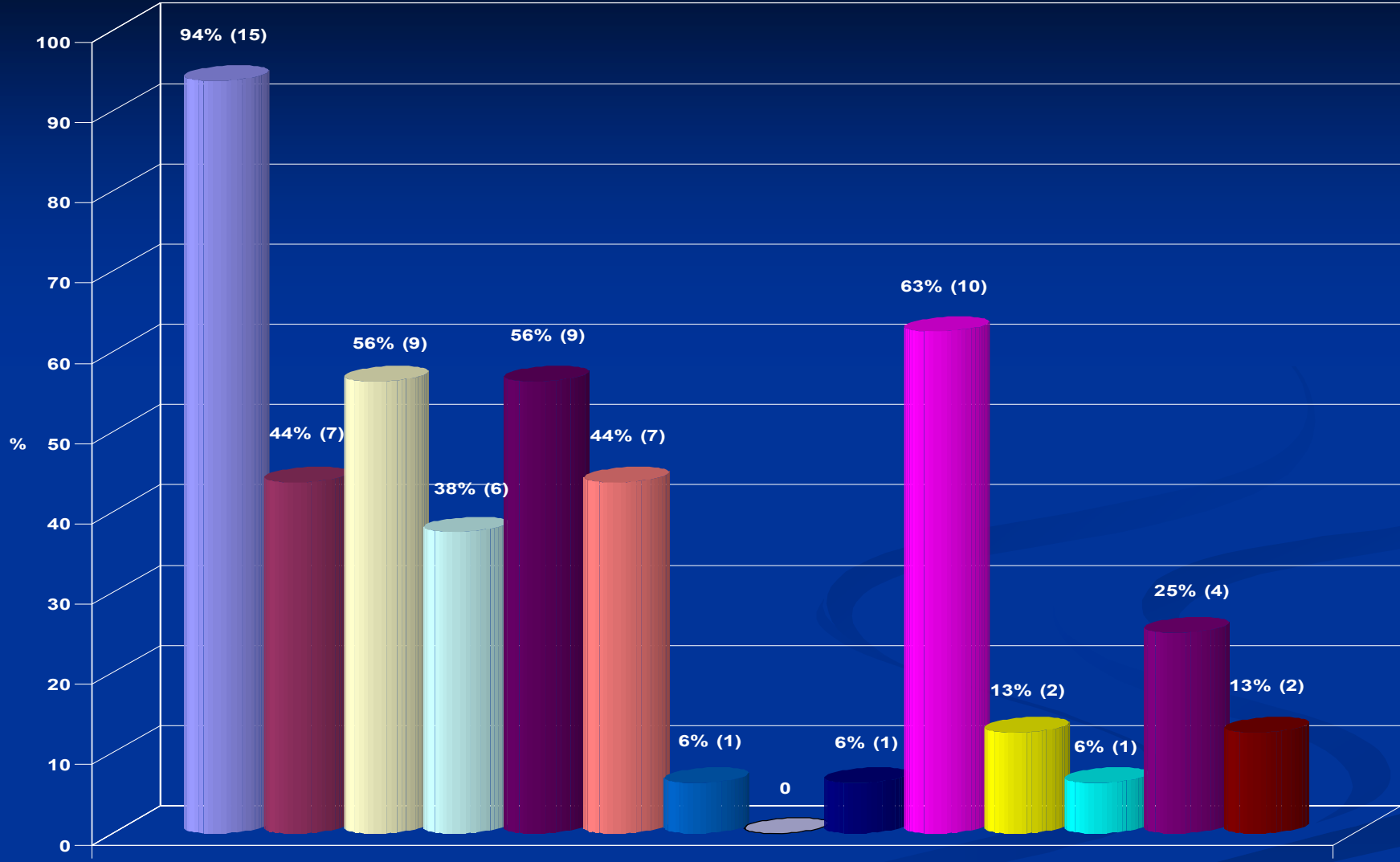
IRCA = indice di rischio di contaminazione delle acque (IRCA)

CIRCA = Classi di rischio (da 1 a 5)



Zona Buffer: L'uso delle zone inerbite nelle coltivazioni è stato introdotto per ridurre il ruscellamento superficiale e sottosuperficiale dell'acqua di pioggia e di conseguenza le perdite di sedimenti ed elementi nutritivi e per limitare la contaminazione delle acque superficiali da inquinanti chimici

Criterio adottato dalle Agenzie per individuare le sostanze prioritarie nelle acque superficiali e sotterranee



- Normativa
- dati di vendita
- Indice di Priorità totale
- Formulati indicaz "zona Buffer"
- Modellistica matematica e algoritmica tipo SUSAP, PELMO, FOCUS, ecc.
- Richieste del cliente
- Solo la Fattibilità analitica
- caratteristiche chimico-fisiche
- Indice di Priorità Intrinseco
- Acque (IRCA) (CIRCA)
- Indice di percolazione di GUS
- Positività nei controlli anni precedenti
- Degradazione s.a. nel suolo
- Altro

■ Criterio adottato dalle Agenzie per individuare le sostanze prioritarie nelle **acque superficiali** e **sotterranee** : **commento**

- Guidano la scelta delle Agenzie nelle s.a. da inserire nel protocollo analitico per il monitoraggio:
 - la **normativa**: 15 su 16 Agenzie (94%)
 - le **positività riscontrate negli anni**: 10 su 16 Agenzie (63%)
- A seguire:
 - **dati di vendita** e **indice di priorità totale**: 9 su 16 Agenzie (56%)
 - **caratteristiche chimico-fisiche** delle s.a. e **indice di rischio di contaminazione delle acque (IRCA) e classi di rischio (CIRCA)**: 6 su 16 Agenzie (38%)
- Poche Agenzie considerano la **zona buffer** e la **modellistica matematica**: 1 su 16 (6%)

Criteria adottati dalle Agenzie per individuare le sostanze prioritarie nelle acque superficiali e sotterranee : riassunto risultati

| Agenzia | Criteri | | | | | | | | | | | | | | n. | % |
|---------|---------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | | |
| A | | | | | | | | | | | | | | | 8 | 57 |
| B | | | | | | | | | | | | | | | 7 | 50 |
| C | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 29 |
| D | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 14 |
| E | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 21 |
| F | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 14 |
| G | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 36 |
| H | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 14 |
| I | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 36 |
| J | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 29 |
| K | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 7 |
| L | | | | | | | | | | | | | | | 7 | 50 |
| M | | | | | | | | | | | | | | | 11 | 79 |
| N | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 29 |
| O | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 36 |
| P | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 29 |
| tot. | 15 | 7 | 9 | 6 | 9 | 6 | 1 | 0 | 1 | 10 | 2 | 1 | 4 | 3 | 5 | 29 |

media

| combinazioni | | agenzie |
|----------------|----|---------|
| tipo | m. | numero |
| 1,2,5,10 | 4 | 6 |
| 1,3,4 | 3 | 6 |
| 1,2,3,5 | 4 | 5 |
| 1,2,3 | 3 | 5 |
| 1,3,4,10 | 4 | 5 |
| 1,5,6,10 | 4 | 5 |
| 1,3,4,6,10 | 5 | 4 |
| 1,2,3,4,5,6,10 | 7 | 3 |

Legenda:

Criteri: individuati con 1, 2, 3..., 14

Agenzie: A, B, C, ..., P

n.: numero criteri impiegati dalle Agenzie

m.: numero delle combinazioni

- 1 Normativa;
- 2 caratteristiche chimico-fisiche delle s.a. (solubilità in acqua, Koc, ecc.);
- 3 dati di vendita ovvero quantità di fitofarmaci utilizzati sul territorio regionale/provinciale
- 4 Indice di Priorità Intrinseco;
- 5 **Indice di Priorità totale**;
- 6 Indice di Rischio di Contaminazione delle Acque (IRCA) ovvero Classe di Rischio (CIRCA);
- 7 Formulati con indicazione di "zona Buffer";
- 8 Indice di percolazione di GUS;
- 9 Modellistica matematica e algoritmica tipo SUSAP, PELMO, FOCUS, ecc.
- 10 **Positività nei controlli degli anni precedenti**;
- 11 Richieste del cliente;
- 12 Degradazione s.a. nel suolo;
- 13 Solo la Fattibilità analitica;
- 14 Altro

Criteria adottati dalle Agenzie per individuare le sostanze prioritarie nelle acque superficiali: **considerazioni**

- **Nessuna Agenzia** ha utilizzato: **Indice di percolazione di GUS**
 - *Nemmeno per l'individuazione del criterio di scelta delle s.a. nelle acque sotterranee*
 - *Motivazione: ... il punteggio di distribuzione ambientale P_a è più cautelativo?... e quindi anche con IP_i una s.a. potrebbe essere selezionata ...*
- **Casi particolari:**
 - Una **ARPA** ha indicato di seguire **11 criteri su 14 (79%)**
 - Una **ARPA** ha indicato di seguire: **1 criterio su 14 (6%)** (solo la normativa)
 - Escludendo i 2 casi estremi la **media** è di **4 criteri su 14** per Agenzia (**29%**)
- **Maggior numero di criteri utilizzati:**
 - 1 Agenzia: 8 criteri su 14 (57%)
 - 2 Agenzie: 7 criteri su 14 (50%)
 - 3 Agenzie: 5 criteri su 14 (36%)
 - 4 Agenzie: 4 criteri su 14 (29%)
- **4 Agenzie** condizionano il criterio di scelta alla **fattibilità analitica**
- La combinazione di criteri più impiegati da **6 Agenzie: 1, 2, 5, 10**
 - A seguire: 1, 3, 4

| Sostanze attive | GUS | Pa | IP _i | Giudizio |
|--------------------|------|----|-----------------|----------|
| DICLORAN | 1,37 | 4 | 4,32 | NP |
| PROPACLOR | 1,47 | 5 | 4 | NP |
| AZINFOS METILE | 1,00 | 4 | 3,6 | NP |
| DICLORVOS | 0,69 | 4 | 2,88 | NP |
| DIAZINONE | 1,14 | 3 | 2,7 | NP |
| METIDATHION | 1,40 | 4 | 2,56 | NP |
| PROPANIL | 0,42 | 3 | 2,4 | NP |
| DIMETOATO | 1,05 | 5 | 2,25 | NP |
| PARATHION | 0,19 | 2 | 1,44 | NP |
| FENITROTHION | 0,64 | 3 | 1,35 | NP |
| PROCIMIDONE | 1,20 | 3 | 1,35 | NP |
| CLORPIRIFOS ETILE | 0,15 | 1 | 1,08 | NP |
| TRIFLURALIN | 0,13 | 1 | 1 | NP |
| TIOBECARB | 1,29 | 3 | 0,8 | NP |
| FOSALONE | 0,21 | 2 | 0,8 | NP |
| CLORPIRIFOS METILE | 0,16 | 1 | 0,64 | NP |

| | | | | |
|---------------|------|---|-----|---|
| CARBOFURAN | 3,85 | 5 | 6 | P |
| IMIDACLOPRID | 3,76 | 5 | 4,8 | P |
| ETHOFUMESATE | 3,38 | 4 | 4,8 | P |
| LENACIL | 4,25 | 4 | 4,8 | P |
| SIMAZINA | 3,35 | 4 | 4,8 | P |
| METAMITRON | 3,09 | 5 | 4 | P |
| ATRAZINA | 3,75 | 4 | 4 | P |
| METOLACLOR | 3,32 | 4 | 4 | P |
| TERBUTILAZINA | 3,13 | 3 | 3 | P |

| | | | | |
|---------------|------|---|-----|---|
| MCPA | 2,51 | 5 | 6 | T |
| METRIBUZIN | 2,57 | 5 | 5 | T |
| DIURON | 1,83 | 4 | 4,8 | T |
| LINURON | 2,03 | 4 | 4,8 | T |
| METALAXYL | 2,11 | 5 | 4,5 | T |
| 2,4-D | 2,25 | 5 | 4 | T |
| BENTAZONE | 2,55 | 5 | 4 | T |
| CLORIDAZON | 2,54 | 5 | 4 | T |
| MECOPROP | 2,29 | 5 | 4 | T |
| METALAXYL-M | 1,88 | 5 | 4 | T |
| DIMETENAMID-P | 1,93 | 4 | 4 | T |
| LINDANO | 2,00 | 3 | 3,6 | T |
| ALACLOR | 2,19 | 4 | 3,2 | T |
| AZOXYSTROBINA | 2,53 | 4 | 3,2 | T |
| ISOPROTURON | 2,07 | 4 | 3,2 | T |
| METOBROMURON | 2,52 | 4 | 3,2 | T |
| METOLACLOR-S | 1,94 | 4 | 3,2 | T |
| MOLINATE | 2,49 | 4 | 3,2 | T |

Indice di GUS, IP_i e Pa

GUS=Groundwater Ubiquity Score

$$GUS = \text{Log DT50} * (4 - \text{Log Koc})$$

L'indice è basato sul presupposto che la diversità del comportamento nel suolo dei diversi prodotti fitosanitari siano dovute alla loro diversa mobilità (Koc) e diversa persistenza nel suolo (DT50).

- DT50: tempo di semivita nel suolo

- Koc: coefficiente di adsorbimento

Legenda:

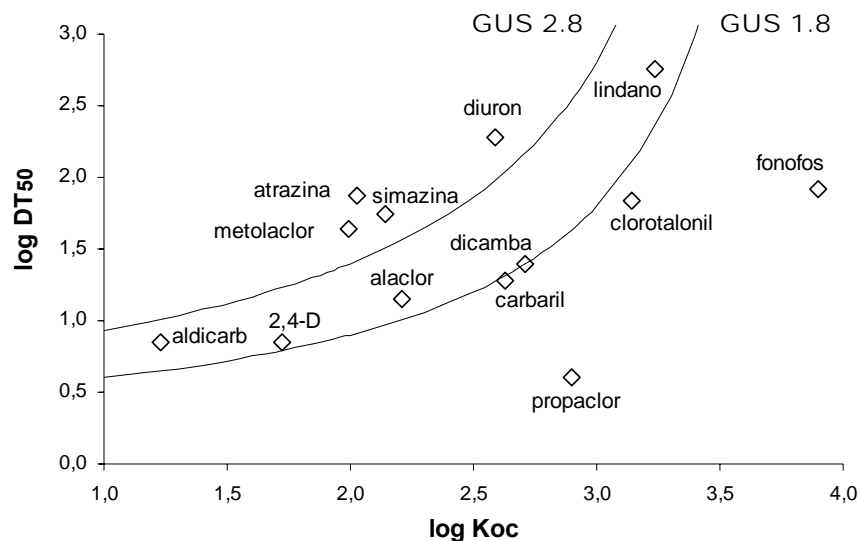
P: percolanti (Gus > 2,8: alta mobilità)

T: di transizione (1,8 ≤ Gus ≤ 2,8)

NP: non percolanti (GUS < 1,8: bassa mobilità)

IP_i: indice di priorità intrinseco

Pa: punteggio distribuzione ambientale s.a.



Fonte grafico: E.Funari ISS -2003

Conclusioni ed ... alcune indicazioni

- *Il lavoro è stato possibile con la preziosa collaborazione delle Agenzie: Grazie!*
- Il resto del lavoro verrà sviluppato dal gruppo AAAF nel corso delle riunioni del 2010 per:
 - **fornire adeguata** risposta alla richiesta del Consiglio Federale delle Agenzie
 - **Obiettivo:** mettere a disposizione delle Agenzie uno **strumento di lavoro**
 - **Proposta:** un **criterio armonizzato** per l'individuazione delle sostanze prioritarie per la ricerca dei residui dei prodotti fitosanitari nelle **acque, sedimenti** e biota



Fine

della prima puntata!

Grazie a tutti per l'attenzione!

Dr Marco Morelli

Arpa Emilia-Romagna

Sezione provinciale di Ferrara

tel. 0532 901214 fax 0532 901241

e-mail: mamorelli@arpa.emr.it

Bibliografia

- o DIRETTIVA 2000/60/CE del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque
- o Decisione n. 1600/2002/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 22 luglio 2002 che istituisce il sesto programma comunitario di azione in materia di ambiente
- o Direttiva 2009/128/CE del 21/10/2009 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria ai fini dell'utilizzo sostenibile dei pesticidi
- o Regolamento (CE) N. 1107/2009 del 21 ottobre 2009 relativo all'immissione sul mercato dei prodotti fitosanitari e che abroga le direttive del Consiglio 79/117/CEE e 91/414/CEE
- o Programma triennale 2010-2012 del Sistema delle Agenzie Ambientali
- o Rapporto annuale Ispra del 2006
- o DIRETTIVA 2009/90/CE del 31/07/09 che stabilisce, conformemente alla dir 2000/60, specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque
- o La rete nazionale delle acque superficiali nella prospettiva dell'individuazione degli ecotipi di riferimento – Claudio Fabiani APAT Roma
- o Nuovi contaminanti ambientali – Rivista dell'Arpa Emilia-Romagna n. 6 anno XII
- o La previsione della contaminazione delle acque sotterranee da prodotti fitosanitari – E.Capri, L.Padovani, M.Trevisan – Pitagora Editrice Bologna
- o Il rischio sanitario associato ai contaminanti chimici delle acque sotterranee – E.Funari
- o L'uso delle fasce tampone per la riduzione della contaminazione delle acque superficiali da fitofarmaci – C. Vischetti Centro di Studio sulla Chimica e Biochimica dei Fitofarmaci C.N.R.,
- o Acque sotterranee e contaminanti prioritari problematiche ed adeguamenti alle nuove normative – E. Funari ISS 23-24 ottobre 2003