

# Studio per l'inserimento di altre sostanze attive nel protocollo analitico: modalità operative

*Marco Morelli*  
*Arpa Emilia-Romagna*

*Bologna, 30 giugno 2010*

# Premessa

- i **Prodotti Fitosanitari** hanno un impiego **diffuso** in agricoltura
- ... cospicuo il numero delle s.a.: tot. **309** (\*)
- ... non è “**sostenibile**” ricercare tutte le s.a.
- **servono criteri** per individuare le s.a. con un più **elevato rischio ambientale** e quindi **orientare i monitoraggi**

# Premessa normativa

- Il **D. Lgs. 17 marzo 1995, n. 194**
  - *Attuazione dir. 91/414/CEE in materia di immissione in commercio dei prodotti fitosanitari*
  - prevede la realizzazione di **piani nazionali triennali** di sorveglianza sanitaria ed ambientale degli effetti derivanti dall'uso dei prodotti fitosanitari (**“piani triennali”**).
- L'attuazione dei “piani triennali” è stata resa operativa con **l'Accordo del 8 maggio 2003**
  - tra i Ministri della Salute, dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, le Regioni e le Province Autonome di Trento e di Bolzano (G.U. n. 121 del 27-5-2003),
  - stabilisce le **modalità attuative**
- Uno dei piani previsti era: **“Piano per il controllo e la valutazione di eventuali effetti derivanti dall'utilizzazione dei prodotti fitosanitari sui comparti ambientali vulnerabili”**

# Premessa normativa

- **Obiettivi del piano:**
  - nel triennio **2003 – 2005**, valutare la **presenza** e il **livello delle concentrazioni** di **residui di prodotti fitosanitari** nelle **acque superficiali** e **sotterranee** al fine di:
    - rilevare eventuali **effetti non prevedibili** in sede di valutazione e immissione in commercio dei prodotti fitosanitari;
    - favorire la definizione di un **quadro conoscitivo** adeguato per la prevenzione dei rischi derivanti dall'utilizzo dei prodotti fitosanitari;
    - **armonizzare** i sistemi di monitoraggio regionali

# Accordo 8 maggio 2003

- **Art. 1: Si conviene di adottare piani nazionali triennali ... per il controllo e la valutazione di eventuali effetti derivanti dall'utilizzazione dei PF ... nell'ambiente;**
- Allegato A:
  - ... il piano ha l'obiettivo di **valutare gli effetti dei PF** in relazione:
    - alle **aree di effettivo utilizzo**,
    - ai "**carichi**" territoriali prevedibili (**pressioni**)
    - alla **pericolosità** ambientale delle sostanze
  - il piano serve a valutare la **possibile presenza** e la **concentrazione delle s.a.** e dei prodotti di degradazione (metaboliti) nei **comparti ambientali**.
  - Ai fini della predisposizione del piano **è necessario individuare le sostanze prioritarie da ricercare**

*Accordo 8 maggio 2003 tra i Ministri della salute, dell'ambiente e della tutela del territorio, le Regioni e le Province autonome di Trento e di Bolzano, per l'adozione dei Piani nazionali triennali di sorveglianza sanitaria ed ambientale su eventuali effetti derivanti dall'utilizzazione dei prodotti fitosanitari*

# Individuazione delle sostanze prioritarie

L'Allegato A dell'Accordo 8 maggio 2003 definisce i **criteri** da considerare per la **scelta delle sostanze prioritarie**:

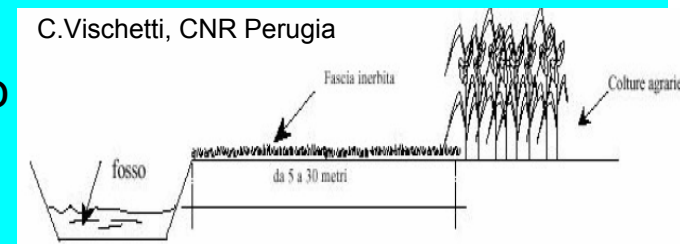
- 1. Quantità di PF applicate** sulla base di dati di utilizzo o di vendita, o di stime che tengano conto: dosi e numero dei trattamenti, superfici trattate;
  - Punteggio delle vendite **Pv**
- 2. Potenziale di contaminazione** definito sulla base delle proprietà chemiodinamiche dei fitofarmaci;
  - indicazioni derivanti dall'applicazione **dell'Indice di Priorità**
- 3. Frequenza di rilevamento** nei corpi idrici, sulla base dei dati di monitoraggio disponibili, della letteratura scientifica o di altri documenti tecnici;
  - risultati dei **controlli effettuati dai laboratori** delle Agenzie Ambientali per la ricerca dei residui di fitofarmaci nelle acque
  - sostanze attive di **valore storico**
- 4. Proprietà ecotossicologiche e tossicologiche**;
  - elenco delle sostanze pericolose previste dalla **normativa (DM 56/09 e D.Lgs. 30/09)**
  - informazioni relative ai **metaboliti** delle s.a.
- 6. Disponibilità e praticabilità dei metodi analitici** per la determinazione dei fitofarmaci nella matrice acqua.
  - verifica della **fattibilità analitica** con la procedura multiresiduale utilizzata

# protocollo analitico: criterio di individuazione

- **IP** = [ **P<sub>v</sub>** + ( **P<sub>u</sub>** x **P<sub>a</sub>** ) ] x **P<sub>d</sub>** si individua un elenco di s.a.
- **P<sub>a</sub>** “**Punteggio distribuzione ambientale**”: evidenzia la tendenza della s.a. ad andare nel comparto acqua (*modello teorico di Mackay*)
- **P<sub>v</sub>** “**Punteggio vendite**”: è un criterio di valutazione della *pressione territoriale*
- **dati storici**: s.a. risultate positive da precedenti indagini a livello regionale/provinciale (es.: atrazina);
- **s.a. tabellari**: richieste dalle normative (es.: D.Lgs. 152/99 → D.Lgs 152/06)
- **Servizio Fitosanitario**: indicazioni sull'utilizzo **Nel 2004**

**Nel tempo abbiamo aggiunto altri criteri che considerano:**

- **Indice di Rischio di Contaminazione delle Acque (IRCA)**: ricavato dai dati del monitoraggio su base nazionale espresse come **Classe di rischio (CIRCA 4 e 5)** (A. Franchi, ARPAT)
- **zona buffer**: formulati che in etichetta presentano indicazione di *Fasce tampone* per la riduzione della contaminazione da PF
- **Modellistica** matematica e algoritmica (es.:Pelmo, Focus,ecc.)
  - Descrivono il comportamento ambientale della s.a.



**Nel 2008-2009**

Legenda: “**Pu Punteggio utilizzo**”; “**Pd Punteggio degradazione**”

# Protocollo analitico 2009-2010

**Profilo A:** acque superficiali, sotterranee, destinate consumo umano

DM 56/09 tab. 1A	ALACLOR	R E	ATRAZINA DESETIL	R m	METOLACLOR-S	R E
	ATRAZINA	R E	ATRAZINA DESISOPROPIL	R m	METRIBUZIN	R E
	CLORFENVINFOS	R I	AZOXYSTROBIN	F	MOLINATE	E
	CLORPIRIFOS ETILE	I	BENFLURALIN	E	OXADIAZON	E
	DIURON	R E	CARBOFURAN	R I/N	PENDIMETALIN	E (BZ)
	ENDOSULFAN ALFA	R I	CLORIDAZON	E	PROCIMIDONE	R F
	ENDOSULFAN BETA	R I	CLORPIRIFOS METILE	I	PROPACLOR	R E
	ISOPROTURON	E	DIAZINONE	R I	PROPANIL	E
	SIMAZINA	R E	DICLORAN	R F	PROPICONAZOLO	F (B)
	TRIFLURALIN	R E	DIMETENAMIDE-P	E	TIOBENCARB	E
3,4 DICLOROANILINA	E	ETOFUMESATE	E	TERBUTILAZINA DESETIL	m	
AZINFOS METILE	R I/A	FOSALONE	R I	BENSULFURON METILE	E	
DICLORVOS	R I	IMIDACLOPRID	I	BUPROFEZIN	R I	
DIMETOATO	I	LENACIL	E	CLOROTOLURON	E	
FENITROTION	R I	LINDANO (GAMMA HCH)	R I	METAZAACLOR	E	
LINURON	E	METALAXIL	F (BZ)	PENCONAZOLO	F	
MALATION	R I	METAMITRON	E	PIRIMETANIL	F (BZ)	
PARATION	R I	METIDATION	R I	PROPAZINA	R E	
TERBUTILAZINA	E (BZ)	METOBROMURON	E	PROPIZAMIDE	E	

DM  
56/09  
tab.  
1B  
Nota  
6  
2009

DM  
56/09  
tab.  
1B  
Nota  
6  
2010

**Profilo B:** s.a. analizzate solo acque superficiali interne (periodico)

2,4-D	D	BENTAZONE	E	MCPA	E
MECOPROP	E				

**Profilo C:** s.a. da analizzare su campioni di falda freatica

ALDRIN	R I	ENDRIN	R I	DIELDRIN	R I
ISODRIN	R I	DDT ed isomeri	R I	α ESACLOROCICLOESANO	R F
β ESACLOROCICLOESANO	R F				

DM 56/09 tab. 1B nota 6: Per tutti i singoli pesticidi (inclusi i metaboliti) non presenti in questa tabella si applica il valore cautelativo di 0,1 µg/l...

Legenda: Tab. 1A P, Tab. 1A PP, Tab. 1B, Tab. 1B nota 6, Tab. 1B nota (2010), metabolita, R: revocato, E: Erbicida, I: insetticida, F: fungicida, A: acaricida, N: nematocida, D: diserbante, B: biocidi, BZ: buffer zone

# Enea: riassunto risultati dello studio

S.a.	SF	R	Az.	IP <sup>2007</sup>	IP <sub>i</sub>	Pa	P <sub>v</sub>	Pos.	S	giudizio	GUS	giudizio
<b>DM 56/09 Tutte s.a. della Tab. 1B nota 6</b>												
Captano			F	6,6	1,6	4	5	59	5,2	bs	-0,2	BP
Clorantiriprole			I						1	bs	3,45	EP
Cyprodinil			F	5,6	1,6	2	4	112	13		1,2	BP
Ditianone			F	8,6	3,6	4	5	18	0,38	bs	-0,2	BP
Etofenprox	B		I	3,4	0,4	1	3	242	0,0225	bs	0,05	BP
Fenpropidin			F	7,8	3,84	4	4	31	530	EI	0,82	BP
Flazasulfuron			E	3,3	4	5	1	248	2100	EI	2,34	T
Fludioxonil			F	4,9	1,92	2	3	155	1,8	bs	-1,8	BP
Flufenacet			E	6,6	4	4	3	60	56	M	2,71	T
Fosmet			I/A	5,6	3,2	4	4	111	15,2	bs	0,24	BP
Lambda-cialotrina			I	2,8	0,8	1	2	289	0,005	bs	-1,7	BP
Spinosad			I	3,3	1,28	2	2	245	235	M	-0,6	BP
Acetamiprid	*		I	4	3,2	5	2	191	2950	EI	0,94	BP
Acetoclor	*		E	6,6	1,6	2	1	61	282	M	2,07	T
Aclonifen	*		E	5	1	1	1	153	1,4	bs		
Dodina	*		F	8,6	3,6	5	5	15				
Pethoxamid	*		E		3,2				400	M	1,41	BP
Pirimicarb	*		I	5	2	5	3	143	3100	EI	2,73	T
Propargite	*		A	5,6	0,8	2	4	113	0,215	bs	-0,7	BP
Spiroxamina	*		F	5,6	1,6	4	3	115	405	M	0,86	BP
Metomil	No	R	I	8,2	3,2	5	5	20	55000	EI	2,2	T
Triflumuron	No	R	I	4,8	0,8	1	4	165	0,04	bs	-0,1	BP
Mancozeb			F						6,2	Bs	-1	BP
Metiram			F						2	Bs	0	BP
Thiram			F						16,5	Bs	0,02	BP
Ziram			F						0,967	Bs	1,03	BP

Legenda:

- B: biocida
- BP: bassa percolazione
- Bs: basso
- EL: elevato
- SF: indicazione Servizio Fitosanitario
- M: moderato
- S: solubilità in acqua (20°C mg/l)
- T: transizione
- R: revocato
- Az.: azione s.a.
- E: erbicida
- F: fungicida
- I: insetticida
- A: Acaricida
- Pa: punteggio
- Pv: punteggio vendite
- IP: indice priorità
- EP: elevata percolazione
- Buffer zone

**Biocidi:** disinfettanti, conservanti del legno, pesticidi per uso non agricolo, antiincrostanti, ecc

**DM 56/09 tab. 1B nota 6:** Per tutti i singoli pesticidi (inclusi i metaboliti) non presenti in questa tabella si applica il valore cautelativo di 0,1 µg/l...

**Nota del 18 giugno 2010 del SF:**

- \*: s.a. meno prioritarie delle altre
- No: s.a. sulle quali non è necessario procedere alla messa a punto del metodo di analisi

Fonte dati: sito internet foot print  
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/it/>

# Domani: quale il criterio individuazione s.a. prioritarie?

Il Consiglio Federale (CF) delle Agenzie ha chiesto al **gruppo di lavoro AAAF** nell'ambito del **"monitoraggio e controlli ambientali"** 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 ..."***



Sostanze prioritarie  
per il monitoraggio  
dei prodotti fitosanitari  
nelle acque



MANUALI E LINEE GUIDA

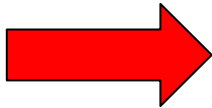

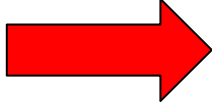

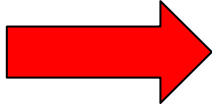

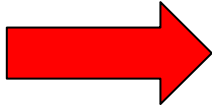

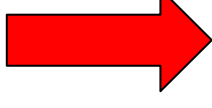

Indice

- Dati di vendita dei prodotti fitosanitari
- Sostanze prioritarie normativa acque
- Revisione Europea delle sostanze
- Dati di monitoraggio
- Indice di esposizione acque superficiali
- Priorità per le acque sotterranee

Presentato: al 8° Convegno Fitofarmaci e Ambiente, Ispra, Roma 12/13 maggio 2010

# Quali metodi per i monitoraggi ?

E' necessario **utilizzare**  
**metodi analitici multiresiduali validati**  
*(meglio se normati o metodi ufficiali!)*  
le cui caratteristiche sono:

-   Tecniche analitiche di uso generale
-   Sensibile, selettivo e robusto
-   Celerità di risposta
-   Praticità operativa (volumi di acqua contenuti)
-   Economicità dell'azione analitica (costi sostenibili)

# metodi multiresiduali

**Accordo 8 maggio 2003** Allegato A (articolo 3, comma 2)

- Sono preferibili metodi che:
  - possono essere applicati ad un elevato numero di s.a. (**metodi multiresiduo**)
  - limitano l'uso di prodotti tossici e solventi,
    - riduzione degli effetti dannosi nei confronti **dell'operatore e dell'ambiente**.

**Istituto Superiore di Sanità**

Lettera dell' 30/09/03 prot.  
46175/TOA22

**Oggetto:** piani triennali ex art. 17 D.  
Lgs. 194/95 e accordo 8 maggio 2003:  
*Nella quale si riferimento a*  
*"... metodologie multiresiduo per*  
*l'inclusione negli schemi analitici di*  
*nuovi pesticidi ..."*  
*e "... sviluppare metodi per composti e*  
*casi particolari ..."*



Verbale della riunione del Gruppo di lavoro 2 (14/05/04): **Sottogruppo Residui delle acque destinate al consumo umano** ... connesso ai piani di sorveglianza sanitaria ed ambientale si propone: "... di far analizzare i campioni delle risorse selezionate dai laboratori regionali in grado di applicare **metodi multiresiduo** ..."

# *Fattibilità analitica e metodo Multiresiduale*

**Fattibilità analitica: Individuate le s.a. da ricercare** è necessario verificare la possibilità di analizzarle con il **metodo multiresiduale**

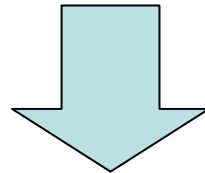
Quindi si considerano le s.a. che restano escluse dalla metodica multiresiduale, per le quali viene **valutato di volta in volta:**

- **l'importanza (pressione) delle s.a. escluse**
- ... con quale **altro/i metodo/i** analizzarle
- **l'impegno necessario in termini di investimenti, di risorse umane, di ricerca, ecc**

# Quale metodo utilizzato ...?

La **procedura di prova** (m/P/AC/002/LM) utilizzata per i monitoraggi delle acque fa riferimento a:

*“APAT – IRSA CNR - Manuali e Linee Guida 29/2003: Metodi Analitici per le Acque: Cap. 5060”*



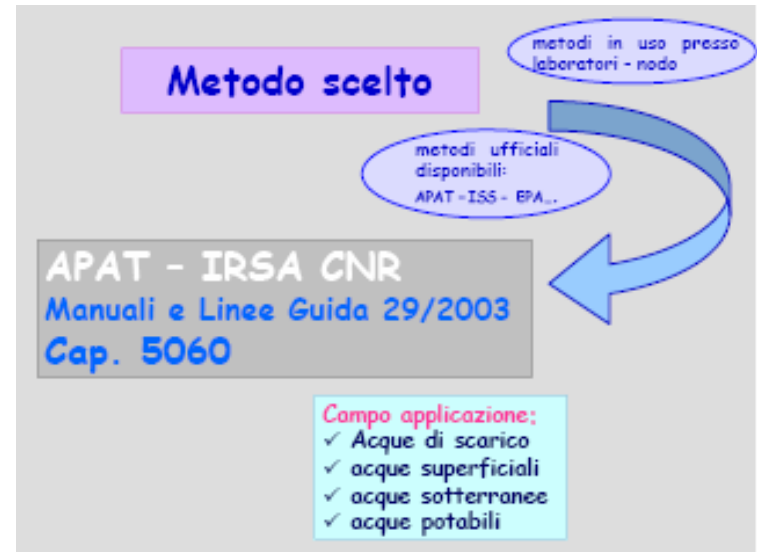
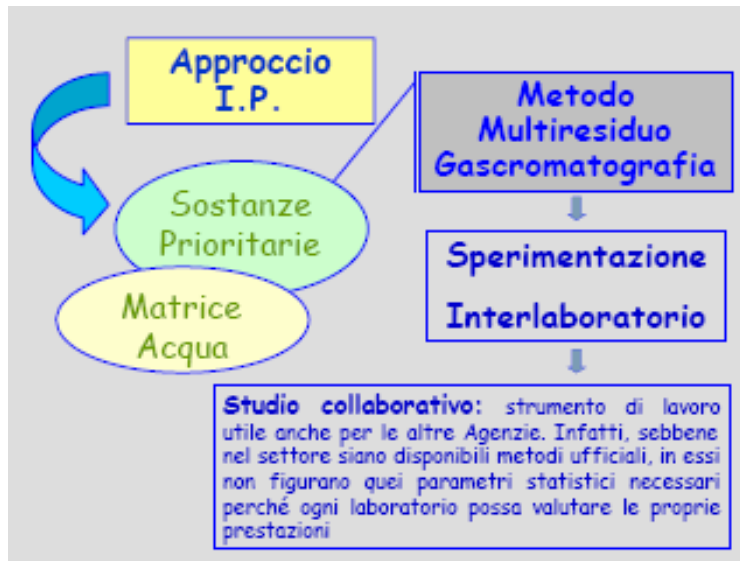
Il metodo è stato oggetto di “Studio interlaboratorio” per la determinazione di residui di fitosanitari nelle acque - Studio di validazione Linea Progettuale 4b - L. 93/01 (\*)

Il metodo è utilizzato dal **56%** delle **Agenzie Italiane**

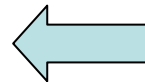
Altri metodi: ISS.CAC.015.REV00: 19%; interni: 19%; RISS/00: 6%

(\*): hanno partecipato APAT - APPA Trento; ARPA Campania; ARPA Emilia Romagna; ARPA Lazio; ARPA Lombardia; ARPA Piemonte; ARPA Puglia; ARPA Sicilia

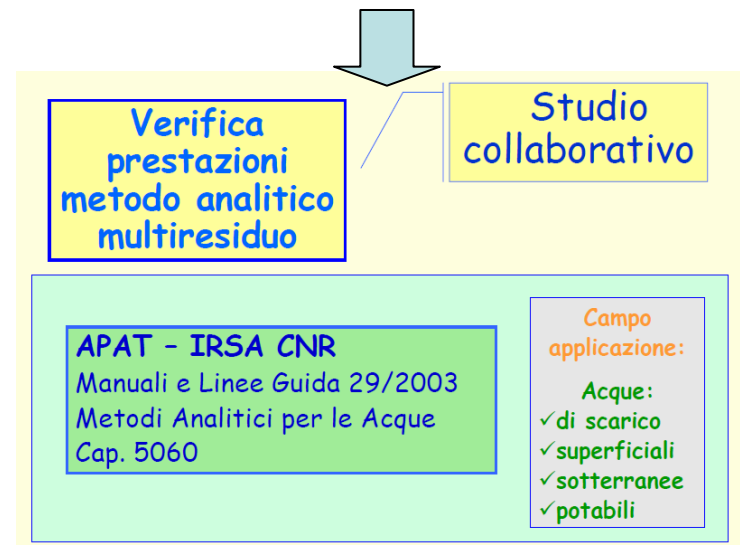
# Studio collaborativo: scopo



**SCOPO ?**



**Poter disporre di dati di ripetibilità, riproducibilità, accuratezza: parametri utili alla validazione**



# Studio collaborativo: quali s.a.?

## Parametri oggetto di studio

sostanze attive	DM 56/09
alaclor	tab. 1A
atrazina	tab. 1A
atrazina desetil	tab. 1B nota 6
clorpirifos	tab. 1A
lindano	tab. 1B nota 6
linuron	tab. 1B
metalaxil	tab. 1B nota 6
metolaclor	tab. 1B nota 6
molinate	tab. 1B nota 6
oxadiazon	tab. 1B nota 6
oxadixil	tab. 1B nota 6
pendimetalin	tab. 1B nota 6
prometrina	tab. 1B nota 6
propizamide	tab. 1B nota 6
simazina	tab. 1A
terbumeton	tab. 1B nota 6
terbutilazina	tab. 1B
terbutilazina desetil	tab. 1B

## Modalità di affrontare lo studio: aspetti riassuntivi

- 10 laboratori delle Agenzie
- Protocollo operativo concordato
- 2 livelli di concentrazione: 0,1 e 0,5 µg/l
- Stessa soluzione di taratura e di spiking
- 10 estrazioni per livello di conc. (camp. 500 ml)
  - ✓ stesse modalità
  - ✓ stesse apparecchiature
  - ✓ stesso lotto di reagenti
  - ✓ prove su colonne SPE specifiche
  - ✓ no intervalli di tempo significativi tra le repliche

**DM 56/09 tab. 1B nota 6:** Per tutti i singoli pesticidi (inclusi i metaboliti) non presenti nella tab 1B si applica il valore ... di 0,1 µg/l...

*Le s.a. sono state individuate attraverso un **approccio integrato** che prevedeva il calcolo dell'IP su più anni e con dati di vendita a livello Italia*

# Limite di Quantificazione (LOQ)

metodo APAT IRSA CNR 29/2003 n. 5060

Gruppi di parametri	Codice metodo	Campo di applicazione	LOQ µg/l	Parametri
Prodotti fitosanitari	5060	Acqua. Scarico	1 (*)	Erbicidi
		Acqua Superficiale	0.05 (**)	Possibilità di estensione ad altri principi attivi
		Acqua Sotterranea	0.05 (**)	
		Acqua Potabile	0.05 (**)	

## NOTE

(\*) : partendo da 100 ml di campione

(\*\*): partendo da 500 – 2000 ml di campione

**Una  
necessità**

**Criticità:** difficoltà a raggiungere alcuni SQA previsti dal **DM 56/09 tab. 1A**

*Es.: endosulfan, esaclorobenzene, ecc.*



**Come fare ?**

Strumentazione con maggiore sensibilità: **LC-MS/MS** e **GC-MS/MS**

**Limite di quantificazione (LOQ):** Minima concentrazione di analita **che può essere analizzata** con **ragionevole affidabilità** (precisione ed accuratezza) da una certa procedura analitica

# Prima del DM 56/09: validazione come?

- **Coerenza** col sistema di Qualità Arpa e la ISO17025
- Valutazione delle indicazioni del documento **Sanco 825/00 rev. 7**
  - **validazione intralaboratorio: al LOQ e 10 LOQ**
- Prove condotte a 0,01; 0,02 e 0,10 µg/l
  - **Criteri di accettabilità:**
    - Accuratezza: 75 – 125 %
    - Precisione: ≤ 20%
    - LOQ: 0,01 µg/l

# Requisiti dei metodi...

- 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 **LOQ** ( $3 * LdR$ )
  - **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 ≤ 50%** ( $k=2$ ) stimata ad un livello pari ai valori degli **SQA** e un **LdQ ≤ 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 LOQ: 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 **Ue** calcolata:
    - **metodo con dati di precisione** (ripetibilità e riproducibilità):
      - » dai dati di **riproducibilità** (dopo verifica sperimentale della ripetibilità)
    - **metodo normato senza dati di precisione**
      - » stimare la **precisione intermedia** del metodo stesso
      - » lo **scostamento sistematico** (esattezza)
  - per mezzo di un appropriato **materiale di riferimento certificato o una soluzione certificata**.

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

# Ispra: interpretazione Dir 90/09

- **Approccio flessibile**
  - ... consente ai laboratori di scegliere il **metodo più adeguato** allo scopo
  - ... è sempre possibile l'adozione di **metodi analitici più moderni**
- ... **verifica delle prestazioni dei laboratori** tramite:
  - l'utilizzo di **materiali di riferimento**
  - la **partecipazione a prove valutative** (proficiency test)
- In **assenza di SQA** per un dato parametro od in **assenza di metodi di analisi che soddisfino i requisiti minimi di prestazione**, lo SM assicura che il monitoraggio sia effettuato usando le **migliori tecniche disponibili a costi adeguati**

Requisiti minimi	SQA-MA	SQA-CMA
$U_e \leq 50\%$	X	X
$LOQ \leq 30 \%$	X	X

Legenda:

$U_e$ : incertezza estesa

LOQ: limite di quantificazione

SQA: standard qualità ambientale

MA: concentrazione media annua

CMA: concentrazione massima ammissibile

# Ispra: interpretazione Dir 90/09

Esempio: s.a. della Tab. 1 A del DM 56/09

SOSTANZA	SQA-MA/SQA-CMA ( $\mu\text{g/l}$ )	Requisiti minimi di prestazione (Direttiva 2009/90/CE)	
		LOQ $\leq$ 30% dello SQA-MA/SQA-CMA ( $\mu\text{g/l}$ )	$U \leq$ 50% dello SQA-MA/SQA-CMA ( $\mu\text{g/l}$ )
<b>Alaclor</b>	<b>0,3/0,7</b>	<b>0,09/0,21</b>	<b>0,15/0,35</b>
<b>Atrazina</b>	<b>0,6/2,0</b>	<b>0,18/0,6</b>	<b>0,3/1,0</b>
<b>Trifluralin</b>	<b>0,03</b>	<b>0,009</b>	<b>0,01</b>
<b>Simazina</b>	<b>1/4</b>	<b>0,3/1,2</b>	<b>0,5/2</b>

$U_e$ : con livello di fiducia del 95%; fattore di copertura  $k = 2$

Fonte: Direttiva 2009/90/CE: analisi di residui di prodotti fitosanitari - Maria Belli ISPRA – Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale Servizio Metrologia Ambientale

# Ispra: interpretazione dir 90/09

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**

Sostanza	Metodi di analisi
<b>Alaclor</b>	EN ISO 6468:1996 ISO 11370:2000 <b>APAT-IRSA 5060 (2003)</b> ← ISTISAN 07/31
<b>Atrazina</b>	EN ISO 11369:1997 EN ISO 10695:2000 ISO 11370:2000 <b>APAT -IRSA 5060 (2003)</b> ← ISTISAN 07/31
<b>Trifluralin</b>	EN ISO 10695:2000 ISO 11370:2000
<b>Simazina</b>	EN ISO 11369:1997 EN ISO 10695:2000 ISO 11370:2000; <b>APAT-IRSA 5060 (2003)</b> ← ISTISAN 07/31

**metodo in uso** ←

# Ispra: interpretazione dir 90/09

Metodo	Campo di applicazione	LOQ (µg/l)	Dati di precisione indicati dal metodo
<b>UNI EN ISO 10695:2006</b> <b>Estrazione L/L</b> <b>SPM* &lt;0,05g/l</b> <b>L/S SPM &gt;0,05 g/l</b> <b>GC-NPD</b>  <b>*SPM=particolato sospeso</b>	<b>Acque:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>potabili</i></li> <li>• <i>sotterranee</i></li> <li>• <i>superficiali</i></li> <li>• <i>di scarico</i></li> </ul>	0,05	<b>Potabile L/S</b> n. di laboratori=13 e 12 atrazina (0,12 µg/l) $\sigma_R=35,6\%$ $\sigma_r=7,9\%$ simazina (0,05 µg/l) $\sigma_R=27,3\%$ $\sigma_r=7,7\%$ <b>Superficiale L/S</b> n. di laboratori=14 triflularin (0,26 µg/l) $\sigma_R=46,3\%$ $\sigma_r=8,9\%$

**Esame dei Metodi di prova esistenti: caratteristiche di prestazione**

Metodo	Campo di applicazione	LOQ (µg/l)	Dati di precisione indicati dal metodo
<b>UNI EN ISO 11369:2000</b> <b>Estrazione S/L</b> <b>HPLC +rivel. UV</b>	<b>Acque:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>potabili</i></li> <li>• <i>sotterranee</i></li> </ul>	0,1 (fino a 0,05 tramite validazione)	<b>Acqua additivata</b> n. di laboratori = 32 e 33 atrazina (0,151 µg/l) $\sigma_R=15,3\%$ $\sigma_r=8,3\%$ simazina (0,120 µg/l) $\sigma_R=36,0\%$ $\sigma_r=14,7\%$

Fonte: Direttiva 2009/90/CE: analisi di residui di prodotti fitosanitari - Maria Belli ISPRA – Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale Servizio Metrologia Ambientale

# Ispra: interpretazione dir 90/09

## I requisiti minimi sono rispettati?

Metodo	Campo di applicazione	Risultato	Obiettivo	
		LOQ ( $\mu\text{g/l}$ )	LOQ $\leq$ 30% dello SQA-MA/SQA-CMA ( $\mu\text{g/l}$ )	
<b>UNI EN ISO 10695:2006</b>	Tutte le tipologie di acque include SPM	0,05	0,01-0,3	<b>NO</b>
<b>UNI EN ISO 11369:2000</b>	Potabili, sotterranee	0,1 (0,05)	0,01-0,3	<b>NO</b>
<b>APAT/IRSA 5060</b>	Tutte le tipologie di acque	1 (0,05)	0,01-0,3	<b>NO</b>
<b>ISTISAN 07/31</b>	Potabili, sotterranee	0,05	0,05-0,3	<b>SI</b>

# Dir 90/09: prestazioni minimali

Importante!!

metodo	campo di applicazione	Estrazione	s.attiva	LOQ (µg/l)	prove fatte su	conc. (µg/l)	$\sigma_R$	$\sigma_r$
UNI 10695	Sup. e Sot.	L/S	trifluralin	0,05	potabile	0,26	46,3	8,9
UNI 10695	Sup. e Sot.	L/S	atrazina	0,05	potabile	0,12	35,6	7,9
UNI 11369	Sot.	L/S	atrazina	0,05	addittivata	0,151	15,3	8,3
UNI 11369	Sot.	L/S	simazina	0,05	addittivata	0,12	36,0	14,7
IRSA 5060	Sup. e Sot.	L/S	clorpirifos	0,05	addittivata	0,103	56,0	26,0

Legenda:  $\sigma_R$ : scarto tipo di riproducibilità;  $\sigma_r$ : scarto tipo di ripetibilità

## Sono state raggiunte le prestazioni minimali?

metodo di prova	sostanza attiva	LOQ metodo µg/l	SQA-MA µg/l	SQA-CMA µg/l	LOQ 30% SQA SQA-MA	SQA-CMA	Prest. Minim. Si/No
UNI 10695	trifluralin	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	No
UNI 10695	atrazina	0,05	0,6	0,6	0,2	0,2	Si
UNI 11369	atrazina	0,05	0,6	0,6	0,2	0,2	Si
UNI 11369	simazina	0,05	1	1	0,3	0,3	Si
IRSA 5060	clorpirifos	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	No

# Proficiency test e validazione

## I requisiti minimi sono rispettati?

**Criticità: molte validazioni sono intralaboratorio**

• metodi validati intra-laboratorio? → **NO a priori**

• metodi validati con circuiti interlaboratorio a concentrazioni pari al valore dello standard di qualità? →  **$U=2\sigma_R$**  **Ottimo: ci sono ?**

• Metodi validati con circuiti interlaboratorio a concentrazioni diverse al valore dello standard di qualità?

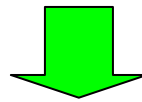
→ **Modello incertezza di misura**

**Attendiamo la Linea guida Ispra su “Stima  $U_e$  al valore SQA”**

# Come validare le s.a. oggi?

## In attesa:

- dell'emanazione del **D.Lgs.** in recepimento della **DIR 90/09** e **DIR 105/08**
- ... linea guida ISPRA “**Stima dell'incertezza di misura ai valori degli SQA (MA e CMA)**”



- verifica della **fattibilità analitica** con l'impiego dei **metodi o procedure di prova** in essere
- Per le **nuove s.a.** eseguire la **validazione** coerentemente al **Sistema di Qualità Arpa** e nel rispetto del **DM 56/09**
- **Calcolo dell'incertezza** di misura mediante l'impiego della relazione di Horwitz/Thompson ( $\leq 44\%$ )

# Validazione: quante prove ...?

Valutazione sommaria numero delle prove		Validazione	
		SQ Arpa	DM 56/09 (Ispra)
sostanza attiva (s.a.)	n.	1	1
tipologia di matrice	n.	1	2
livelli di concentrazione	n.	2	4
ripetizioni per livello di concent.	n.	6	6
strumentazione/giorni/operatore	n.	1	2
<b>totale prove</b>	n.	<b>12</b>	<b>96</b>
<b>per 25 s.a.</b>	n.	<b>300</b>	<b>2400</b>
<b>per 50 s.a.</b>	n.	<b>600</b>	<b>4800</b>

Legenda:

- SQ: sistema di qualità Arpa
- s.a: sostanza attiva
- (Ispra): criterio indicato dalla M.Belli Ispra, Roma, 1213/05/10



**Quante prove !!!**

# Proposta: continuità col passato

- Valutare la **fattibilità analitica** con un metodo multiresiduale (es.: APAT IRSA CNR 5060, ecc.)
- **Organizzare (ISPRA?; Agenzie?) studi collaborativi** con valori di concentrazione al **LOQ** e **SQA** per:
  - **ottemperare pienamente** alle richieste della ISO17025
  - Gli **studi collaborativi** attesi sono per: **acque** (sotterranee, superficiali, transizione), **sedimenti marini**, **biota**
  - Ricavare  $U_e = 2 \sigma_R$ 
    - » dove  $\sigma_R$ : scarto tipo di riproducibilità riscontrata negli studi collaborativi
- **Valutare  $U_e$  (deve essere  $\leq 50\%$  !)**
  - Con **risultato positivo** ( $> \text{LOQ}$ ): nel RdP riportare  $U_e = 50\%$  del livello di concentrazione (sovrastima ma uniformità nei risultati)
    - **Proposta/domanda**: trattandosi di monitoraggi con valutazioni su base annuale ha senso riportare ogni volta l' $U_e$ ? Accordo col Cliente?
  - **Verifica** che  $U_e \leq 50\%$ : partecipazione ai proficiency test ottenendo uno **z-score  $\leq 2$  (risultato soddisfacente)**

Legenda:

RdP: rapporto di prova;  $U_e$ : incertezza estesa

# DM 56/09: Criticità e Tecnologia

## DM 56/09: estratto tab. 1A

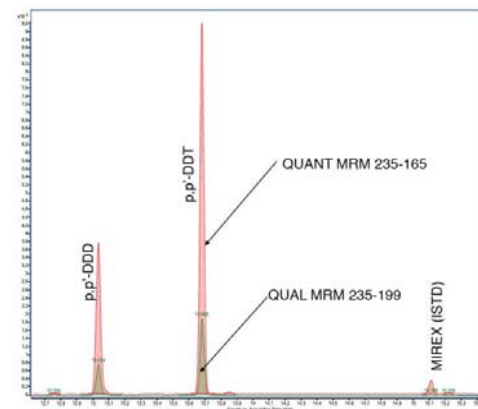
Transitando dalla tecnica GCMS (Q) a GCMS (QQQ): miglioramento della sensibilità di circa un **fattore 20**

n.	(1)	sostanza	SQA-MA <sup>(2)</sup> acque SUP interne µg/l	SQA-MA <sup>(2)</sup> altre acque di superficie µg/l	SQA-CMA <sup>(5)</sup> µg/l
3	E	aldrin dieldrin endrin isodrin	Σ= 0,01	Σ= 0,005	
10	E	DDT totale <sup>(8)</sup>	0,025	0,025	
16	PP	endosulfan	0,005	0,0005	0,004 (*)
17	PP	esaclorobenzene	0,005	0,002	0,02
19	PP	esaclorocicloesano	0,02	0,002	0,02 (*)
28	PP	Pentaclorobenzene	0,007	0,0007	

- (1) P: sostanze prioritarie
- (1) PP: sostanze pericolose prioritarie
  - Sono individuate ai sensi della decisione n. 2455/2001/CE del 20 novembre 2001 e della Proposta di direttiva n. 2006/129 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque e recante modifica della direttiva 2000/60/CE.
- (1) E: Le sostanze contraddistinte dalla lettera E sono le sostanze incluse nell'elenco di priorità individuate dalle "direttive figlie" della Direttiva 76/464/CE.
- (2) Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA).
- (2) Standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile SQA-CMA. Ove non specificato si applica a tutte le acque.
- (\*): altre acque di superficie
- (8) Il DDT totale comprende la somma degli isomeri 1,1,1-tricloro-2,2 bis(*p*-clorofenil)etano (numero CAS 50-29-3; numero UE 200-024-3), 1,1,1-tricloro-2(*o*-clorofenil)-2-(*p*-clorofenil)etano (numero CAS 789-02-6; numero UE 212-332-5), 1,1-dicloro-2,2 bis(*p*-clorofenil)etilene (numero CAS 72-55-9; numero UE 200-784-6) e 1,1-dicloro-2,2 bis(*p*-clorofenil)etano (numero CAS 72-54-8; numero UE 200-783-0).



GC-MS/MS



Cromatogrammi MS/MS di facile quantificazione anche nei più complessi campioni ambientali

**Maggiore sensibilità con la nuova tecnologia a triplo quadrupolo**

LC-MS/MS



Con una LC-MS(QQQ) di nuova generazione: miglioramento della sensibilità di circa un **fattore 10**

# Conclusioni

- **Valutare tutte le richieste normative**
  - Predisporre procedure che considerino anche l'aspetto operativo (sostenibilità)
- **Predisposizione di studi collaborativi specifici**
- **Per i prodotti fitosanitari considerare: lo sviluppo una necessità e parte integrante dell'attività analitica per far fronte alla continua emissione di nuove s.a.**
  - Ricerca idoneo metodo di prova
  - Investimenti per raggiungere le prestazioni minimali
  - Prove tecniche di laboratorio (UNI EN ISO 17025)
    - Idonea **programmazione** nel contesto delle altre attività

*Un grazie a tutti  
per l'attenzione*



*Dr Marco Morelli*

*Arpa Emilia-Romagna*

*Tel. 0532 901214 Fax 0532 901241*

*E-mail: [mamorelli@arpa.emr.it](mailto:mamorelli@arpa.emr.it)*

# Bibliografia

- APAT, IRSA-CNR 29/2003 Metodi analitici per le acque - volume II°
- D. Lgs. 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale
- Programmazione della ricerca dei residui di fitofarmaci nelle acque: proposta di un indice di priorità - M. Lorenzin, S. Coppi, A. Franchi, E. Sesia - Gruppo di lavoro AAAF
- Direttiva 2000/60/CE del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque
- 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 decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo».
- 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