

FITOFARMACI NELLE ACQUE, NUOVI STRUMENTI PIÙ VELOCI

NON È SEMPRE FACILE ISOLARE I SINGOLI PESTICIDI DALLE ALTRE SOSTANZE PRESENTI NELLE ACQUE. IL MONITORAGGIO RICHIEDE UN'AMPIA GAMMA DI TECNICHE ANALITICHE APPLICATE IN MOLTEPLICI CONFIGURAZIONI. SEMPRE PIÙ DIFFUSA L'ESTRAZIONE IN FASE SOLIDA. IN ARPA EMILIA-ROMAGNA IN ARRIVO ALTRI STRUMENTI DI ULTIMA GENERAZIONE.

Visto il beneficio sulle produzioni agricole, l'impiego dei pesticidi non è in discussione, tuttavia l'uso di queste sostanze richiede grande attenzione per i possibili effetti negativi sull'uomo e sull'ambiente (1). Per questa ragione il controllo ambientale, e fra questi quello della qualità delle acque, è diventato una questione importante. Sono numerosi gli atti normativi, europei e nazionali, che applicano livelli di qualità diversi in funzione della natura stessa delle acque dando indicazioni specifiche relativamente alle sostanze inquinanti e ai limiti di concentrazione. A livello europeo la direttiva sulle acque *Water Framework Directive* 2000/60/CE (2) prevede che, gli Stati membri, adottino misure specifiche per combattere l'inquinamento idrico. Per l'importanza che ricopre, una delle fondamentali normative è quella

europea sulle acque potabili che fissa una concentrazione massima di 0,1 µg/l per singolo antiparassitario e 0,5 µg/l per il totale dei pesticidi presenti nel campione.

Oggi, la ricerca scientifica dei più importanti produttori di fitofarmaci, si propone di mettere sul mercato molecole che risultino attive a bassi dosaggi, molto specifiche per l'azione fitosanitaria e poco persistenti nell'ambiente. Questo potrebbe determinare un aumento del numero di sostanze attive utilizzate. Spesso le molecole impiegate sono composti più polari e idrosolubili.

I pesticidi nelle acque, la complessità delle analisi

Non è sempre facile isolare i singoli pesticidi dalle altre sostanze chimiche

presenti nelle acque. Molti fitofarmaci sono riconosciuti tossici a basse concentrazioni, per cui è necessario analizzare grandi volumi di acqua per raggiungere i limiti di quantificazione e, più in generale, le prestazioni richieste dalle norme specifiche di settore (Dlgs 152/06). Questo quadro ha reso sempre più necessario l'utilizzo di metodi multiresiduali, ad ampio spettro, peraltro in alcuni ambiti sollecitati (3), affidabili, sicuri per l'operatore, che prevedono l'impiego di poco solvente organico e sufficientemente sensibili per l'ottenimento di analisi che rispondano alle normative vigenti.

Il monitoraggio delle acque coinvolge un'ampia gamma di tecniche analitiche applicate in molteplici configurazioni. La tecnica di estrazione multiresiduale tradizionale prevede l'estrazione, in imbuto separatore, di 500-1000





ml di campione ripartiti con grosse quantità di solvente organico, come il diclorometano. Questa tecnica è ormai abbandonata perché laboriosa, non automatizzabile, costosa e pericolosa per l'impiego di solventi organo-clorurati. L'evoluzione delle tecniche analitiche ha visto, negli ultimi anni, il progressivo diffondersi dell'*estrazione in fase solida* (SPE) che impiega colonnine o dischi di materiali diversi, capaci di trattenere le sostanze attive presenti nel campione d'acqua, per poi rilasciarle dall'azione di lavaggio di piccole quantità di idonei solventi (ad es. acetone, etile acetato o metanolo).

Questa tecnica di estrazione *off-line* è attualmente molto impiegata perché consente di realizzare metodi precisi, veloci, multiresiduali o selettivi per categorie di analiti.

Le ultime novità nel campo dell'analisi

dei fitofarmaci nelle acque sono una tecnica di arricchimento SPE on-line o, per i campioni più puliti, l'iniezione diretta di un idoneo volume d'acqua in un sistema a *cromatografia liquida con detector MS/MS ad alta o altissima sensibilità*.

I metodi GC o LC tradizionali consentono di analizzare poche decine di campioni al giorno, invece ora sono disponibili tecniche che hanno ridotto la velocità di analisi grazie all'utilizzo di colonne più corte e con piccoli diametri. Si parla quindi di *Fast Chromatography* e UHPLC, tecniche che hanno ridotto il tempo di corsa cromatografica a una decina di minuti. Gli sviluppi della tecnologia LC-MS/MS, consentono la determinazione semplice e veloce di centinaia di composti. Restano esclusi dalle procedure multiresiduali i fitofarmaci con strutture chimiche

più particolari, come ad esempio il glifosate, per i quali rimane necessaria un'impostazione analitica altamente specifica e strettamente applicata alla loro natura sia per l'estrazione da attuare, sia per la determinazione strumentale.

Nuovi strumenti al Laboratorio fitofarmaci di Arpa Emilia-Romagna

Per far fronte a queste nuove esigenze analitiche, e grazie a uno specifico finanziamento Regione Emilia-Romagna, il Laboratorio fitofarmaci di Ferrara ha in previsione l'acquisto di due strumentazioni dedicate: un triplo quadrupolo in gas massa e uno in cromatografia liquida.

Le procedure di prova impiegate per il monitoraggio delle acque sono state validate ai sensi della UNI EN ISO 17025 e accreditate.

L'inserimento delle nuove attrezzature nel contesto dell'attività richiederà un nuovo processo di validazione.

Inoltre il controllo analitico non può prescindere da specifiche e continue verifiche di performance.

Come previsto dalle norme e dal sistema di qualità di Arpa Emilia-Romagna, anche il RAR (Riferimento analitico regionale) Fitofarmaci – parte integrante del Laboratorio multisito operante in un sistema a rete – effettua controlli di qualità a supporto e garanzia delle performance analitiche.

La Direzione tecnica di Arpa predispone uno specifico programma di partecipazione a *proficiency test* che coinvolge anche il RAR Fitofarmaci. Il laboratorio completa e integra i controlli di qualità con verifiche interne di precisione, di accuratezza e con la predisposizione di idonee carte di controllo.

Il laboratorio, dotato di strumenti di ultima generazione potrà ampliare il protocollo analitico sui campioni di acqua riducendo i tempi di esecuzione delle analisi e potrà raggiungere limiti analitici conformi alla normativa.

Il flusso di lavoro risulterà semplificato, potrà aumentare la produttività (data la minor manipolazione di ciascun campione), e ciò aumenterà anche la confidenza del risultato analitico. Complessivamente potrebbero migliorare le prestazioni e le potenzialità del laboratorio.

Claudia Fornasari, Marco Morelli

Arpa Emilia-Romagna

BIBLIOGRAFIA

1. Ispra, *Piano nazionale di controllo degli effetti ambientali dei prodotti fitosanitari, Residui dei prodotti fitosanitari nelle acque*, Rapporto annuale 2006
2. Direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 23 ottobre 2000; istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque
3. Istituto superiore di sanità, Lettera del 30/09/03 prot. 46175/TOA22; oggetto: piani triennali ex art. 17 D. Lgs. 194/95 e accordo 8 maggio 2003