

# IL MONITORAGGIO DEI MICROINQUINANTI ORGANICI

PER INDIVIDUARE IN LABORATORIO LE SOSTANZE CLASSIFICATE COME PRIORITARIE ED EMERGENTI DALLA NORMATIVA SUI MICROINQUINANTI ORGANICI NELLE ACQUE (DERIVANTI SOPRATTUTTO DA ATTIVITÀ UMANE O RILEVABILI IN AMBIENTI PARTICOLARMENTE ANTROPIZZATI), ARPAE E SNPA HANNO ELABORATO PROTOCOLLI PER L'ATTIVITÀ ANALITICA.

**I**l monitoraggio delle acque superficiali in Emilia-Romagna, attivo fino al 2009 ai sensi del Dlgs 152/99, nel 2010 è stato adeguato alla direttiva quadro sulle acque 2000/60/CE (*Water Framework Directive*, Wfd), recepita dal Dlgs 152/06 e successivi decreti attuativi, fra gli ultimi dei quali si segnala il Dm 260/10 e il Dlgs 172/15. La direttiva 2000/60/CE definisce le strategie contro l'inquinamento idrico e stabilisce un elenco di sostanze o gruppi di sostanze che destano maggiori preoccupazioni per le acque europee. Attualmente figurano 45 sostanze nell'elenco delle *sostanze prioritarie* (P), delle quali 21 sono classificate come pericolose (Pp), e 8 nell'elenco di altri inquinanti (E): 33 sostanze sono state specificate dalla decisione 2455/2001/CE e ulteriori 12 dalla direttiva modificativa 2013/39/UE. La direttiva stabilisce che l'elenco delle sostanze prioritarie deve essere riesaminato ogni sei anni e deve comprendere la valutazione delle sostanze esistenti e l'individuazione di nuove sostanze potenzialmente prioritarie.

## Il profilo analitico dei corpi idrici

Per quanto riguarda la ricerca dei parametri chimici, il programma adottato nel 2010 è stato progressivamente rivisto, negli anni, in funzione dei risultati ottenuti e della conoscenza delle pressioni. Oltre all'opportunità di riduzione delle frequenze minime di campionamento in relazione ai diversi livelli di criticità evidenziati, la normativa consente una declinazione puntuale del profilo analitico per ogni corpo idrico in base allo studio delle pressioni e della dimostrata presenza/assenza di specifici gruppi di sostanze. Il Dm 260/2010, aggiornato dal Dlgs 172/2016 che introduce nuovi microinquinanti, oltre alla matrice biota, prevede un ampio ventaglio di contaminanti, fitofarmaci e altri microinquinanti



organici e inorganici da monitorare con standard di qualità estremamente bassi, il che comporta un'attività analitica estremamente complessa e onerosa per garantire il rispetto delle prestazioni minime richieste.

Per ottimizzare quindi il monitoraggio chimico sono stati condotti approfondimenti per valutare quali inquinanti chimici sia opportuno ricercare sul territorio regionale, a partire dalle informazioni disponibili in termini di dati di qualità pregressi e di analisi delle pressioni incidenti sul corpo idrico sotteso dalla stazione.

Analisi condotte a livello di bacino idrografico permettono di effettuare alcune considerazioni: ad esempio, se in chiusura di bacino montano non è stata riscontrata presenza di sostanze chimiche prioritarie, è ragionevole estendere il concetto ai corpi idrici afferenti al bacino sotteso dalla stazione, soprattutto se situati in contesti montani e/o poco antropizzati.

In questo contesto si è mantenuto un controllo capillare per le sostanze che possono dare luogo a inquinamento diffuso (fitofarmaci, metalli pesanti,

composti organoalogenati, idrocarburi policiclici aromatici), per altri microinquinanti organici sono state condotte valutazioni costi/benefici prendendo in esame pressioni possibili, casistica di impiego e impegno analitico. Sono state quindi scelte specifiche stazioni di monitoraggio situate in chiusura di bacino e dei principali sottobacini, in particolare ad esempio per cloroalcani, difenileteri bromati (Pbde), nonil/ottil fenoli, cloroaniline, clorobenzeni, cloronitrotolueni e clorofenoli (sorgenti puntuali). Già dopo il primo ciclo di monitoraggio, sulla base degli esiti dello stesso, è stato possibile rivedere i protocolli analitici e le frequenze di monitoraggio, con programmi sempre più mirati.

## I fitofarmaci nelle acque

Anche per quanto riguarda i fitofarmaci, la scelta dei principi attivi da ricercare si basa sul potenziale rischio di contaminazione delle acque; la valutazione dei dati del

monitoraggio, condotto in un arco di tempo significativo, può dare indicazioni riguardo alla maggiore o minore ricorrenza delle sostanze attive nelle acque e, unitamente all'analisi di altri indici, quali ad esempio l'indice di priorità e le caratteristiche fisico-chimiche della sostanza attiva, orientare la scelta del protocollo analitico da applicare.

Entrando nel merito delle criticità analitiche che si incontrano nella ricerca di queste sostanze prioritarie, la presenza di materiale particolato impone una scelta sulle modalità di trattamento del campione prima di essere sottoposto ad analisi strumentale.

Oltre alla normativa cogente sono stati redatti documenti a supporto per l'implementazione della direttiva quadro sulle acque, in particolare la *Guidance Document n° 19* al punto 6.2 riporta che *"Il contenuto di materiale particolato non è critico per l'analisi di composti polari o altamente solubili in acqua come alcuni pesticidi (es. alaclor, atrazina, simazina ecc.) e composti volatili (benzene, diclorometano ecc). Questi composti possono essere analizzati sull'intero campione o sul campione filtrato. Nel caso di composti idrofobici, che sono fortemente adsorbiti alle particelle e che comprendono ad esempio polibromo difenil eteri (Pbde) o idrocarburi policiclici aromatici (Pah) a 5 o 6 anelli, particolare attenzione deve essere posta per assicurare la loro completa estrazione dalla frazione particolata. Una possibile soluzione potrebbe essere quella di effettuare analisi separate sul solido e sul liquido."*

## Tecniche di analisi di laboratorio

Tecniche analitiche estrattive come: Spe (*solid phase extraction*) off-line; Lle (*liquid-liquid extraction*); Spme (*solid phase microextraction*) sono adeguate solo in presenza di basse quantità di particolato, ad esempio  $\leq 3$  mg/l. La problematica è stata risolta attraverso l'acquisto di un sistema di estrazione automatizzato Spe-Dex che, con delle membrane, consente l'estrazione, la purificazione e la concentrazione degli analiti da ricercare, utilizzando il campione tal quale, senza alcun trattamento preliminare.

I vantaggi di questa tecnica sono:

- riduzione consumo di solventi

- minori sprechi, ridotto volume di rifiuti da smaltire, controllo dei costi
- ridotta esposizione degli operatori (maggiore sicurezza)
- fattori di concentrazione più elevati
- estratti già purificati
- ridotta formazione di emulsioni
- estrazione di analiti in un ampio range di polarità
- possibilità di scegliere tra una diversa gamma di adsorbenti e solventi
- tempi di estrazione più brevi
- facilmente automatizzabile anche con campioni complessi.

## Metodi di analisi di laboratorio

I metodi ufficiali che impiegano questa tecnica sono:

- Metodo UNI EN 16691:2015 Pah in GC/MS
- Metodo UNI EN 16693:2015 Ocp in GC/MS

- Metodo UNI EN 16694:2015 Pbde in GC/MS/MS, in GC/HRMS o in GC/NCI/MS.

Tra i requisiti normativi per la scelta dei metodi, vengono indicate le prestazioni minime dei metodi di misurazione che devono essere adottati:

a) alle concentrazioni dello standard di qualità (Sqa-Ma e Sqa-Cma) l'incertezza estesa associata al risultato di misura non deve essere superiore al 50% del valore dello standard di qualità

b) il limite di quantificazione dei metodi Loq deve essere uguale o inferiore al 30% dei valori dello standard di qualità (Sqa-Ma)

c) in mancanza di standard di qualità ambientali per un dato parametro o di un metodo di analisi che rispetti i requisiti minimi di prestazione, le Agenzie assicurano che il monitoraggio sia svolto applicando le migliori tecniche disponibili a costi sostenibili. In questo ambito risultano particolarmente critici alcuni limiti di quantificazione molto



1



2

1 Sistema di estrazione automatizzato con dischi Spe-Dex.

2 Gascromatografo/spettrometro di massa ad alta risoluzione.

bassi da raggiungere, quali ad esempio per benzo(a)pirene ( $1,7 \times 10^{-4}$  µg/l), Pfos ( $6,5 \times 10^{-4}$  µg/l), eptacloro epossido ( $2 \times 10^{-7}$  µg/l).

Il 13 ottobre 2015 è stato emanato il Dlgs n. 172 in attuazione della direttiva 2013/39/UE, in vigore dal 22 dicembre 2015, che integra e modifica il Dlgs 152/06:

- 1) Sqa modificati per alcune sostanze esistenti (ad esempio Pah) e della Cma
- 2) Sqa per 12 nuove sostanze prioritarie numerate da 34 a 45
- 3) inserimento della matrice biota per nuove sostanze (ad esempio Pcd/Pcdf) e quelle esistenti (ad esempio Pbde, Pah)
- 4) Sqa acque interne basate sulla frazione biodisponibile per Ni e Pb (nota 13)
- 5) monitoraggio di un elenco di sostanze per una futura prioritizzazione (*watch list* o elenco di controllo).

Questo monitoraggio facilita i futuri esercizi di definizione delle priorità di intervento e di riesame periodico delle liste delle sostanze. L'art. 78-undecies (*Elenco di controllo*) del Dlgs 172/2015 affida a Ispra il coordinamento del monitoraggio delle sostanze della lista di controllo.

## Il monitoraggio delle sostanze prioritarie

Nella Linea guida Ispra 143/2016 per il monitoraggio delle sostanze prioritarie (secondo Dlgs 172/2015) vengono presentati i criteri per il monitoraggio da applicare specificatamente sulla matrice biota. Anche se da un punto di vista analitico i Loq riportati sulla normativa per pesci, crostacei e molluschi sono strumentalmente più facilmente raggiungibili, le criticità per l'analisi del biota sono principalmente ascrivibili a:

- poca o nessuna esperienza sulla ricerca di alcuni composti nel biota (ad esempio Pfos e Pbde)
- l'analisi viene effettuata sul pesce intero e non sulla sola parte edibile, come nel caso degli alimenti, o su alcune parti specifiche (organi interni) quindi pochi sono i lavori presenti in letteratura
- metodi più laboriosi che sulla matrice acqua e non sempre disponibili
- necessità di verificare questi metodi con test interlaboratorio non sempre commercialmente presenti
- attrezzare il laboratorio per la preparazione di questi campioni con omogeneizzatori a lame, liofilizzatori, Soxhlet ecc.

Le analisi sul biota necessitano di uno studio e di un approfondimento *ad hoc*



e per questo si è iniziato uno studio collaborativo con alcune agenzie (Veneto, Piemonte, Friuli Venezia Giulia, Toscana). L'obiettivo è la determinazione di alcuni microinquinanti organici e del mercurio nella matrice biota con lo scopo di:

- a) migliorare la comparabilità dei dati
- b) sviluppare la tecnica QuEChERS per alcuni dei parametri individuati
- c) validare i metodi per interconfronto.

Le matrici selezionate per questo studio collaborativo sono state due: pesce e molluschi. Il materiale distribuito è stato analizzato nei laboratori individuati e fornendo almeno tre risultati per ogni analita considerato. I buoni risultati ottenuti da questo studio sono stati presentati e discussi in una giornata e in futuro l'esperienza sarà ripetuta.

## L'attività delle Agenzie ambientali sulle sostanze prioritarie

È stato istituito a livello interagenziale il Gdl n.2 "Direttiva 200/60/CE: Armonizzazione metodi di analisi sostanze prioritarie" istituito dal Sistema nazionale prevenzione ambientale, con i seguenti obiettivi:

- standardizzare le modalità da adottare per le attività analitiche per il monitoraggio delle sostanze prioritarie
- applicare correttamente la direttiva riguardo ai requisiti minimi

- assicurare l'intercomparabilità a livello di distretto idrografico (così come anche previsto dalla legge 167 del 2017). È stata prodotta una Linea guida per la scelta dei metodi di analisi di sostanze prioritarie ai sensi della direttiva 2000/60/CE. Tra le problematiche aperte e ipotesi future sulla applicazione dei metodi:

- a) uniformità dei dati analitici nel distretto di bacino
- b) condivisione dei criteri per la definizione dei Loq
- c) Loq difficilmente raggiungibili:
  - garanzia di un Loq nazionale a costo sostenibile
  - rete di laboratori accreditati (*watch list* o sostanze Pfas).

Per il monitoraggio delle sostanze prioritarie ed emergenti è possibile attivare una risposta a diversi livelli:

- a) a livello di autorità di distretto: quando uno o tutti i laboratori raggiungono il Loq richiesto
- b) a livello nazionale: quando non esistono laboratori a livello di distretto oppure solo quando alcuni laboratori possono rispondere a particolari richieste (*watch list*, sostanze emergenti o situazioni emergenziali).

Ivan Scaroni, Elisa Montanari

Arpa Emilia-Romagna