



REGIONE DEL VENETO



arpav

Progetto I.S.PER.I.A: Identificazione delle Sostanze PERicolose Immesse nell'Ambiente idrico

Relazione conclusiva di sintesi

FEBBRAIO 2008

Progetto I.S.PER.I.A: Identificazione delle Sostanze PERicolose Immesse nell'Ambiente idrico

Relazione conclusiva di sintesi

INDICE

<u>Introduzione.....</u>	<u>3</u>
<u>1 Tema 1: Analisi territoriale.....</u>	<u>4</u>
<u>1.1 Analisi dei cicli industriali.....</u>	<u>4</u>
1.1.1 Azioni.....	4
1.1.2 Risultati.....	4
<u>1.2 Analisi dei fitofarmaci.....</u>	<u>6</u>
1.2.1 Azioni.....	6
1.2.2 Risultati.....	6
<u>2 Tema 2: Monitoraggio delle acque superficiali.....</u>	<u>8</u>
<u>2.1 Monitoraggio delle sostanze pericolose nelle acque superficiali interne.....</u>	<u>8</u>
2.1.1 Periodo e frequenza.....	8
2.1.2 Parametri.....	8
2.1.3 Stazioni.....	8
2.1.4 Risultati analitici.....	11
<u>2.2 Il monitoraggio supplementare dei pesticidi nelle acque superficiali interne.....</u>	<u>13</u>
2.2.1 Premessa.....	13
2.2.2 Periodo, frequenza, stazioni e parametri.....	13
2.2.3 Risultati.....	13
<u>2.3 Il monitoraggio delle acque superficiali marino costiere e di transizione.....</u>	<u>14</u>
2.3.1 Periodo, frequenza, stazioni delle acque marino costiere.....	14
2.3.2 Parametri ricercati nelle acque marino costiere.....	14
2.3.3 Risultati analitici nelle acque marino costiere.....	15
2.3.4 Periodo, frequenza, stazioni delle acque di transizione.....	15
2.3.5 Parametri ricercati nelle acque di transizione.....	15
2.3.6 Risultati analitici nelle acque di transizione.....	16
<u>Tema 3: Adeguamento dei laboratori ARPAV.....</u>	<u>16</u>
<u>3.1 Obiettivi</u>	<u>16</u>
<u>3.2 Risultati.....</u>	<u>16</u>
3.2.1 Metalli.....	16
3.2.2 Aniline, composti nitroaromatici, altri composti.....	17
3.2.3 Pesticidi.....	17
3.2.4 IPA.....	18
3.2.5 Alofenoli.....	18
<u>Conclusioni.....</u>	<u>19</u>

Introduzione

Il progetto I.S.PER.I.A (Identificazione delle Sostanze PERicolose Immesse nell'Ambiente idrico) è stato realizzato su iniziativa della Regione Veneto ed in convenzione con ARPAV, per dare attuazione al Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio del 6 Novembre 2003 n. 367 (Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose ai sensi dell'art. 3 comma 4 del D.Lgs 152/1999).

Attualmente, il decreto è stato sostituito dalle tabelle 1/A e 1/B dell'Allegato 1 alla parte terza del D.Lgs. 152/2006, "...la disciplina sostituisce ad ogni effetto quella di cui al decreto ministeriale 6 novembre 2003, n. 367...". Questo cambiamento normativo non ha tuttavia vanificato i risultati del progetto, perché le sostanze pericolose previste sono le stesse del DM 367/03, con l'aggiunta di rame, zinco e 2,3,7,8 TCDD.

La ragione per cui si è reso necessaria l'attuazione di un progetto specifico sul tema è dovuta ad alcuni **problemi** posti dal DM 367/03:

1. L'elevato numero di parametri da controllare ed i bassi standard di qualità richiesti per alcuni di essi;
2. La necessità di selezionare i parametri da controllare nelle acque superficiali in base ad uno studio sulla loro potenziale presenza dovuta a scarichi ed emissioni industriali, depuratori, attività agricole...;
3. La conseguente necessità di adeguare il monitoraggio ARPAV delle acque superficiali interne, marino costiere e di transizione, sia nel numero e nella localizzazione delle stazioni di monitoraggio, sia per l'introduzione di nuovi parametri, ove necessario in seguito ai risultati dello studio territoriale.

Il progetto è stato articolato in più **temi**, sviluppati da diverse strutture ARPAV (Dipartimento laboratori ed Osservatori o Servizi a valenza regionale), in collaborazione tra loro:

Tema 1: Analisi Territoriale, per dare risposta al punto 2;

Tema 2: Monitoraggio, per eseguire uno *screening* delle sostanze pericolose presenti in alcune stazioni delle reti ARPAV;

Tema 3: Adeguamento laboratori, per dare risposta alle difficoltà analitiche di cui al punto 1.

I risultati delle attività 1 e 2 sono stati integrati allo scopo di definire una proposta di monitoraggio a regime delle sostanze pericolose nei corpi idrici significativi regionali.

Il progetto è iniziato a dicembre 2004 ed è terminato nel luglio 2007.

1 Tema 1: Analisi territoriale

L'obiettivo principale di questo tema è stato l'individuazione delle potenziali fonti di pressione, puntuale e diffusa, che originano scarichi di sostanze pericolose nelle acque superficiali. E' stato suddiviso in due sottotemi:

- L'analisi dei cicli industriali (potenziali emissioni puntuali di sostanze pericolose, di origine industriale);
- L'analisi dei fitofarmaci (il cui uso agricolo è la principale fonte di inquinamento diffuso per l'ambiente idrico).

1.1 Analisi dei cicli industriali

1.1.1 Azioni

La procedura elaborata per rispondere agli scopi prefissati si è articolata nelle **azioni** seguenti:

1. Redazione di una lista, su base bibliografica¹, per creare una relazione tra sostanze pericolose e loro potenziale presenza nelle fonti di pressione;
2. Individuazione delle fonti di pressione in Veneto tramite l'utilizzo di database / elenchi esistenti (ricerca "sito specifica");
3. Correlazione delle informazioni raccolte sulle sostanze pericolose (azione 1) con i risultati della ricerca "sito specifica" (azione 2).

1.1.2 Risultati

Azione 1: Sono state create tabelle di sintesi contenenti la relazione "Sostanze pericolose ↔ Cicli/attività industriali; inoltre, è stata assegnata alle tipologie industriali individuate in bibliografia la rispettiva codifica NOSE-P e ISTAT (NACE). Attraverso questa codifica, preliminare all'integrazione dei risultati dell'azione 1 con l'azione 2, diviene possibile collegare i cicli produttivi, associati alle sostanze pericolose, con le attività presenti sul territorio.

Tabella 1: estratto di tabella con la relazione sostanze pericolose – cicli industriali – codifiche NOSE – P e NACE ISTAT

CATEG.	CAS COMPOSTI	PRESENZA GENERICA	NOSE-P	ISTAT
METALLI	7440-43-9 7440-38-2 7439-97-6 7440-47-3 7440-02-0 7439-92-1	Cadmio Arsenico Mercurio Cromo Nichel Piombo	• Industria Cartaria: (Metalli contenuti nella materia prima vegetale. Si ritrovano nei fanghi e nei reflui in uscita dalla cartiera. Si trovano inoltre nelle ceneri prodotte dalla centrale energetica. 104.01.02 104.07 105.07	21 (21.1)

¹ Bibliografia: documenti BREF (*Best Available Techniques Reference Documents*), a cura dell'EIPPCB (*European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau*); Banca dati DORS MATline (DQocumentazione Regionale Salute – Regione Piemonte)

Azione 2: La localizzazione è stata fatta sulla base di informazioni già reperibili in database / elenchi esistenti:

- Registro EPER (registro europeo delle emissioni inquinanti, ai sensi dell'articolo 15 della direttiva 96/61/CE - direttiva IPPC): informazioni sulle emissioni in aria e acqua, relativi a stabilimenti industriali di grandi dimensioni;
- Distretti industriali: identificazione dei Distretti Industriali Veneti (ISTAT, 2005);
- Scarichi: identificazione e localizzazione dei punti di immissione scarichi industriali autorizzati in acque superficiali (ARPAV – catasto scarichi);
- Depuratori: localizzazione dei punti di immissione scarichi dei depuratori (ARPAV – catasto depuratori).

Azione 3: Con quest'azione, sintesi delle azioni 1 e 2, sono stati costruiti dei **criteri** per attribuire al territorio regionale degli **"Indici di Pressione Industriale" (IPI)**, riferiti alle singole sostanze chimiche.

Tali indici intendono rappresentare il "peso" che le attività industriali esercitano sulle acque interne a causa della potenziale presenza di sostanze pericolose nei loro scarichi diretti o indiretti. La scala territoriale a cui si è operato è quella delle Unità Idrografiche Aggregate (UIA), ricavate dall'aggregazione delle 94 UI, costituite da bacini idrografici di estensione media intorno a 200 km², già utilizzate nell'ambito del Piano di Tutela delle Acque (DGR n. 4453 del 29.12.04).

Gli IPI sono proporzionali al numero di scarichi industriali diretti ed al numero dei depuratori che ricevono scarichi industriali, e sono relativi a ciascun composto chimico.

L'indice IPI è dato dalla somma dei due indici parziali ottenuti dalle elaborazioni effettuate su scarichi diretti e depuratori. Allo scopo di normalizzare la pressione industriale rispetto alle dimensioni dell'area interessata, l'IPI così ottenuto è stato diviso per la superficie dell'UIA in ha e moltiplicato per 100:

$$\bullet \quad \underline{IPI} = IPI \text{ (da scarico diretto)} + IPI \text{ (da depuratore)}$$

$$\bullet \quad \underline{IPI \text{ normalizzato}} = [IPI \text{ (da scarico diretto)} / UIA \text{ (ha)} + IPI \text{ (da depuratore)} / UIA \text{ (ha)}] * 100$$

Gli IPI risultanti sono stati disposti in ordine decrescente, in tabelle riassuntive dedicate a ciascuna UIA: si è ottenuto così un ordine di priorità utile per la scelta delle sostanze pericolose potenzialmente presenti nel territorio. La tabella 2 ne costituisce un esempio.

Bacino dell'Adige

UIA: Adige

Superficie: 1315 km²

Tabella 2 - IPI e IPI/sup (ha) per l'UIA "Adige": ordine decrescente

Gruppo (DM 367/03)	Parametro	IPI	IPI normalizzato sulla superficie (numero industrie/ha*100)
Composti organici volatili	Benzene	2154	163,8
Composti organici volatili	Tetracloroetilene (Percloroetilene) (C2Cl4)	2024	153,9
Composti organici volatili	1,2 Dicloroetano	1708	129,9

Gruppo (DM 367/03)	Parametro	IPI	IPI normalizzato sulla superficie (numero industrie/ha*100)
Metalli	Piombo	915	69,6
.....

1.2 Analisi dei fitofarmaci

1.2.1 Azioni

Al fine di indagare sull'inquinamento di tipo diffuso derivante dall'utilizzo dei pesticidi in agricoltura è stata sviluppata una metodologia di indagine che si è articolata nelle seguenti azioni:

- 1) Acquisizione dei dati di vendita dei prodotti fitosanitari nel Veneto relativi all'anno 2005;
- 2) Stima del carico di pesticidi gravante sul territorio mediante l'attribuzione dei principi attivi ai tipi di colture in cui sono impiegati e la successiva distribuzione delle vendite sul territorio in relazione all'utilizzo del suolo agricolo;
- 3) Calcolo dell'Indice di Priorità (IP), secondo le indicazioni fornite dal gruppo di lavoro APAT – ARPA – APPA Fitofarmaci, in base ai carichi stimati a partire dai dati di vendita.

Sia la stima dei carichi che il successivo calcolo dell'Indice di Priorità sono stati rapportati alle 94 UIA, come nel caso delle altre sostanze pericolose derivanti da attività industriali.

1.2.2 Risultati

Azioni 1 e 2: Per ciascun principio attivo indicato dal DM 367/03 è stato stimato, a partire dai dati di vendita aggregati per U.L.S.S., il carico complessivo (kg/anno) ed il carico per unità di Superficie Agricola Utilizzata (kg/anno haSAU), sia a livello di unità idrografica elementare sia di Unità Idrografica Aggregata.

Le unità idrografiche sulle quali incide il carico maggiore (0,54 ÷ 0,86 kg/anno haSAU) sono risultate, in ordine decrescente:

- Alto Fratta (bacino: Brenta Bacchiglione);
- Canale Busse ed altri (bacino: Fissero – Tartaro – Canalbianco);
- Tartaro, Tione ed altri (bacino: Fissero – Tartaro – Canalbianco);
- Adige Medio Corso (bacino: Adige);
- Mincio (bacino: Po).

Azione 3: L'Indice di Priorità è stato proposto dal gruppo di lavoro APAT – ARPA – APPA Fitofarmaci quale metodo per la selezione delle sostanze attive con più elevato rischio ambientale, sulle quali orientare il monitoraggio delle acque superficiali. Esso è pari a:

$$IP = [Pv + (Pu \times Pa)] \times Pd$$

Dove:

- Pv = Punteggio vendite

- Pu = Punteggio utilizzo
- Pa = Punteggio distribuzione ambientale
- Pd = Punteggio degradazione (DT50)

Tale formula è stata utilizzata per calcolare il valore dell'Indice di Priorità per ciascun principio attivo, per Unità Idrografica Aggregata.

Sintesi della azioni 1, 2 e 3: sono state create delle tabelle di riepilogo delle pressioni dovute all'uso di pesticidi, per UIA, delle quali si dà un esempio con la tabella 3. In esse sono indicati, per Unità Idrografica Aggregata, i valori dell'Indice di Priorità (IP) per parametro in ordine decrescente, il carico complessivo (kg/anno) ed il carico per unità di Superficie Agricola Utilizzata (kg/anno ha_SAU). Dall'analisi dei valori di IP si possono quindi trarre indicazioni utili alla definizione dell'elenco delle sostanze potenzialmente presenti nel territorio.

Bacino idrografico: Adige

UIA: Adige (Codice N0010000)

Superficie Agricola Utilizzata (SAU): 59940 ha

Tabella 3 - Carichi complessivi, carichi per ettaro di SAU e IP nell'UIA "Adige"

Parametro	Carico complessivo (kg/anno)	Carico per ettaro di SAU (kg/anno ha)	IP
Azinfos metile	6668,722	0,111	8,6
Acido 2,4 metilclorofenossiacetico (mcpa)	204,390	0,003	8,4
Simazina	203,859	0,003	8,4
Clorpirifos	4369,042	0,073	7,1
Alachlor	421,668	0,007	7,0
Diuron	9,719	0,0002	6,0
.....	

2 Tema 2: Monitoraggio delle acque superficiali

Allo scopo di effettuare un'indagine conoscitiva sulla presenza delle sostanze pericolose nell'ambiente idrico, sono stati progettati tre diversi monitoraggi *ad hoc*, diretti a ciascuna delle tre matrici ambientali individuate dal decreto: acque superficiali interne, acque marino costiere e acque di transizione.

2.1 Monitoraggio delle sostanze pericolose nelle acque superficiali interne

2.1.1 Periodo e frequenza

Il monitoraggio è iniziato a dicembre 2004 sulle 22 stazioni di acqua destinata alla potabilizzazione, ed è stato esteso, da giugno 2005, ad altre 20 stazioni della rete di monitoraggio acque superficiali, scelte tra quelle aventi stato ambientale tra il sufficiente e lo scadente, in base alla classificazione ottenuta negli anni 2000-2004 ai sensi del D.Lgs. 152/99. La cadenza delle campagne è stata trimestrale.

2.1.2 Parametri

I parametri scelti per le campagne di I.S.PER.I.A. sono tutti i composti analizzabili dai laboratori ARPAV ed indicati dal DM 367/03; nel corso delle campagne, sono stati introdotti nuovi parametri, grazie al progredire delle attività di ricerca intraprese dai laboratori.

In sintesi, sono stati ricercati 95 parametri, appartenenti ai gruppi:

- 1.1 Metalli (6 composti)
- 1.2 Organometalli (3 composti)
- 1.3 IPA (8 composti)
- 1.4 VOC (33 composti)
- 1.5 Nitroaromatici (3 composti)
- 1.6 Alogenofenoli (2 composti)
- 1.7 Aniline (5 composti)
- 1.8 Pesticidi (29 composti)
- 1.9 Composti organici semivolatili (2 composti)
- 1.10 Altri composti (4 composti)

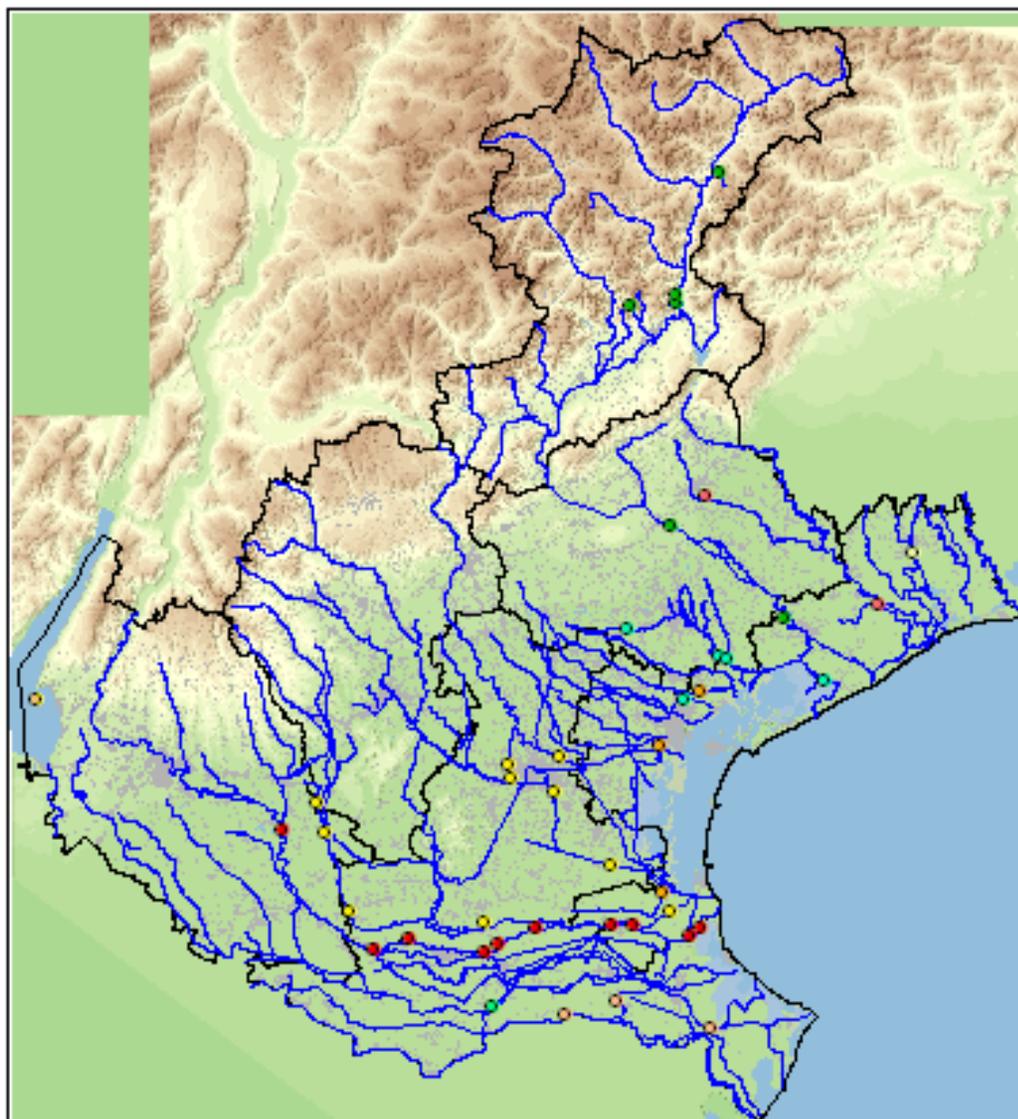
2.1.3 Stazioni

Le stazioni sono riportate in tabella 4 e rappresentate in figura 1, suddivise per colore a seconda del bacino di appartenenza (per la destinazione d'uso: AC=monitoraggio ai fini degli obiettivi di qualità ambientale; POT=monitoraggio acque destinate alla produzione di acqua potabile)

Tabella 4: Stazioni di acqua dolce superficiale coinvolte nel progetto I.S.PER.I.A.

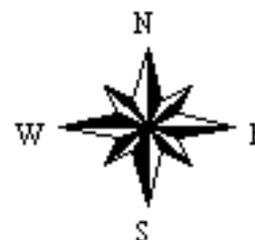
ID_STAT	DESTIN	Provincia	CORPO IDRICO	Comune
408	POT	Belluno	RUI DELLE SALERE	Ponte nelle Alpi
409	POT	Belluno	T. ANFELA	Pive di Cadore
419	POT	Belluno	T. MEDONE	Belluno
420	POT	Belluno	RIO FRARI	Ponte nelle Alpi
118	AC	Padova	F. BRENTA	Padova
174	AC	Padova	F. BACCHIGLIONE	Ponte San Nicolò
181	AC	Padova	F. BACCHIGLIONE	Pontelongo
194	AC	Padova	F. FRATTA	Merlara
197	POT	Padova	F. ADIGE	Piacenza d'Adige
201	AC	Padova	F. GORZONE	Stanghella
204	POT	Padova	F. ADIGE	Vescovana
206	POT	Padova	F. ADIGE	Anguillara Veneta
218	POT	Padova	F. ADIGE	Cavarzere
323	POT	Padova	C. BRENTELLA (BAC.9)	Padova
326	POT	Padova	F. BACCHIGLIONE	Padova
198	POT	Rovigo	F. ADIGE	Badia Polesine
205	POT	Rovigo	F. ADIGE	Rovigo
210	AC	Rovigo	CANAL BIANCO	Bosaro
221	POT	Rovigo	F. ADIGE	Rosolina
227	POT	Rovigo	F. PO	Corbola
229	POT	Rovigo	F. PO	Villanova Marchesana
347	POT	Rovigo	F. PO	Taglio di Po
37	AC	Treviso	F. MONTICANO	Mareno di Piave
56	AC	Treviso	F. SILE	Quinto di Treviso
304	AC	Treviso	F. PIAVE	Susegana
329	AC	Treviso	F. SILE	Roncade
65	AC	Venezia	F. PIAVE	Noventa di Piave
72	POT	Venezia	F. LIVENZA	Torre di Mosto
137	AC	Venezia	NAVIGLIO BRENTA	Mira
217	POT	Venezia	F. ADIGE	Cavarzere
222	POT	Venezia	F. ADIGE	Chioggia
237	POT	Venezia	F. SILE	Quarto d'Altino
238	POT	Venezia	F. SILE	Jesolo
351	POT	Venezia	CANALETTA A.S.P.I.V.	Venezia
433	AC	Venezia	F. LEMENE	Concordia Sagittaria
437	AC	Venezia	F. GORZONE	Cavarzere
481	AC	Venezia	F. DESE	Marcon
482	AC	Venezia	C. DEI CUORI	Chioggia
165	AC	Verona	F. TOGNA	Zimella
371	AC	Verona	Lago di Garda	Bardolino
442	AC	Verona	F. FRATTA	Cologna Veneta
443	AC	Verona	F. ADIGE	Albaredo

Figura 1: stazioni di monitoraggio I.S.PER.I.A. - Acque superficiali



Stazioni per bacino

- Adige
- Brenta - Bacchiglione
- BSL
- Fissero Tartaro Canal Bianco
- Garda - Po
- Livenza
- Piave
- Sile
- Sistema Idrico tra Tagliamento e Livenza



2.1.4 Risultati analitici

Prima di esaminare i risultati delle campagne I.S.PER.I.A. 2004-2006, si riportano in tabella 5 le sostanze ricercate, il cui limite di rilevabilità raggiungibile nei laboratori ARPAV è superiore allo standard di qualità previsto per il 2008 dal DM 367/03. Ciò significa che non si è in grado di stabilire se tali parametri abbiano riportato superamenti rispetto a questi standard.

Tabella 5: parametri non analizzabili con LR adeguato dai laboratori ARPAV.

Gruppo (DM 367/03)	Parametro	STD_B_2008 D (µg/l)
Organostannici	Dibutilstagno (catione)	0,01
Organostannici	Tributilstagno (catione)	0,001
Organostannici	Tributilstagno (composti)	0,001
VOC	Esaclorobutadiene (HCBd)	0,01
Pesticidi	Aldrin	0,0001
Pesticidi	alfa Endosulfan	0,0001
Pesticidi	alfa HCH (esaclorocicloesano)	0,002
Pesticidi	beta HCH (esaclorocicloesano)	0,002
Pesticidi	Clorpirifos	0,001
Pesticidi	Clordano	0,0006
Pesticidi	D_D_T_ (somma isomeri 2,4' e 4,4')	0,0002
Pesticidi	Diclorvos	0,001
Pesticidi	Dieldrin	0,0001
Pesticidi	Endosulfan	0,0001
Pesticidi	Endrin	0,0006
Pesticidi	Esaclorobenzene (HCB)	0,0003
SVOC	Pentaclorobenzene	0,03
Altri composti	PCB (somma o totale)	0,06

Complessivamente, le presenze (rispetto al limite di rilevabilità) ed i superamenti (rispetto allo standard B tabella 1 del DM 367/03) delle sostanze pericolose analizzate nel corso dei monitoraggi I.S.PER.I.A. hanno riguardato un ristretto numero di parametri, appartenenti ai gruppi:

- Metalli
- IPA
- Pesticidi
- Sostanze Organiche Volatili (VOC)
- Sostanze Organiche Semivolatili (SVOC)

Nella tabella 6 sono stati riportati sia i parametri che hanno registrato superamenti (in ordine di entità relativa percentuale sul totale delle analisi), sia quelli per cui si è registrata la sola presenza al di sopra

del limite di rilevabilità: a parte il fluorantene, questi ultimi sono solventi organici volatili o semivolatili largamente usati nelle industrie.

Le analisi I.S.PER.I.A. evidenziano delle criticità, talora marcate, riguardanti la presenza di metalli pesanti nei corsi d'acqua regionali.

Tabella 2: Parametri di cui si è riscontrato superamento dello standard B DM 367/03 o presenza al di sopra dei limiti di rilevabilità.

Gruppo	Descrizione	Numero misure	Numero presenze (≥ LR)	Numero superamenti (> stdB_2008_D)	% presenze (≥LR)	% superamenti (> stdB_2008_D)
Metalli	Nichel	245	89	35	36	14
Metalli	Cromo	245	84	33	34	13
Metalli	Piombo	268	51	14	19	5,2
Metalli	Arsenico	246	138	12	56	4,9
IPA	Benzo(k)fluorantene	261	3	3	1,1	1,1
IPA	Indeno(123-cd)pirene	261	4	3	1,5	1,1
IPA	Benzo(b)fluorantene	261	5	3	1,9	1,1
IPA	Idrocarburi Policiclici Aromatici (somma)	268	9	3	3,4	1,1
Metalli	Mercurio	268	2	2	0,7	0,7
IPA	Benzo(a)pirene	261	1	1	0,4	0,4
IPA	Benzo(ghi)perilene	261	3	1	1,1	0,4
Composti organici volatili	Tetracloroetilene (Percloroetilene) (C2Cl4)	293	75	0	26	0
Composti organici volatili	Cloroformio (CHCl3)	293	18	0	6,1	0
IPA	Fluorantene	136	8	0	5,9	0
Composti organici volatili	Diclorometano	23	1	0	4,3	0
Composti organici volatili	Tricloroetilene (Trielina) (C2HCl3)	293	8	0	2,7	0
Composti organici volatili	1,1,1 Tricloroetano	285	4	0	1,4	0
Composti organici semivolatili	1,2,4,5 Tetraclorobenzene	122	1	0	0,8	0

2.2 Il monitoraggio supplementare dei pesticidi nelle acque superficiali interne

2.2.1 Premessa

Tra i parametri più critici del DM 367/03 vi sono i pesticidi, sia perché alcuni di essi (ad es. i pesticidi organoclorurati) presentano difficoltà analitiche per la bassissima concentrazione richiesta dagli standard della normativa, sia per il gran numero di principi attivi da prendere in considerazione.

Nell'ambito del progetto, una linea di ricerca è stata interamente dedicata a questo gruppo di sostanze: in seguito ai progressi analitici raggiunti, si è deciso di condurre un monitoraggio supplementare di ricerca di residui di fitofarmaci sulle stazioni di acqua superficiale.

2.2.2 Periodo, frequenza, stazioni e parametri

Sono state eseguite due campagne di misura, ad ottobre 2006 e maggio 2007, su 41 delle 42 stazioni di monitoraggio definite per il progetto.

Sono stati ricercati 47 principi attivi, di cui 36 appartenenti alla tabella 1.8 del DM 367/03.

2.2.3 Risultati

La campagne di campionamento hanno indicato la presenza dei seguenti composti del DM 367/03, al di sopra del limite di quantificazione (LOQ):

1. Alachlor
2. Atrazina
3. Bentazone
4. Diclorprop
5. MCPA
6. Mecoprop
7. Simazina
8. Diuron
9. Linuron

Tra i pesticidi non inclusi nel DM 367/03, i seguenti principi attivi sono stati quantificati:

10. Desetilatrazina
11. Terbutilazina
12. Desetilterbutilazina
13. Metolachlor
14. Oxadiazon
15. Molinate

Inoltre, è stata rilevata la presenza al di sopra del limite di rilevabilità (LOD) di:

16. 2,4 D

In conclusione:

- Il set analitico ha compreso principi attivi mai ricercati dai laboratori ARPAV (derivati ureici, benzotiadiazine, acidi fenossicarbossilici) confermando per alcuni di essi la presenza nelle acque superficiali interne;
- Nessun composto, ai livelli di concentrazione ricercati, ha superato lo standard di qualità B imposto dal DM 367/03 per la fine del 2008.

2.3 Il monitoraggio delle acque superficiali marino costiere e di transizione.

I parametri indicati dal DM 367/03 per i monitoraggi delle acque marino costiere e di transizione non erano mai stati analizzati da ARPAV prima del progetto I.S.PER.I.A, giacché la normativa vigente non prevedeva la ricerca di inquinanti chimici su queste matrici.

Prima di effettuare i monitoraggi, ci si è pertanto dotati di uno strumento analitico selettivo per l'analisi dei metalli in acque ad alto contenuto di sali disciolti e sono state messe a punto nuove metodiche analitiche.

2.3.1 Periodo, frequenza, stazioni delle acque marino costiere

Per le acque marino - costiere sono state condotte due campagne I.S.PER.I.A., nei mesi di novembre 2006 e febbraio 2007, sulle stazioni indicate in tabella 8, già appartenenti all'attuale Rete Regionale di monitoraggio.

Tabella 8 - Elenco delle stazioni di campionamento scelte per le acque marino costiere – progetto I.S.PER.I.A.

Transetto	Codice Stazione	Localizzazione	Comune	Provincia
024	10240	Direzione Villaggio Marzotto (prossimità foce Piave)	Jesolo	Venezia
056	10560	Ca' Roman, a nord dello sbocco Porto di Chioggia	Venezia	Venezia
064	10640	Foce Brenta sud – Foce Adige nord (tra le foci di Bacchiglione-Brenta e Adige)	Chioggia	Venezia
072	10720	Porto Caleri, Albarella (prossimità foce Po di Levante, Fissero – Tartaro - Canalbianco)	Rosolina	Rovigo
601	16010	direzione foce Po di Pila	Porto Tolle	Rovigo

2.3.2 Parametri ricercati nelle acque marino costiere

I parametri controllati nelle stazioni I.S.PER.I.A. sono stati selezionati in quanto costituiscono un elenco di sostanze plausibilmente rilevabili in ambiente marino, ed appartengono a tre gruppi di composti:

- Metalli (6 composti)
- IPA (8 composti)
- VOC (17 composti)

2.3.3 Risultati analitici nelle acque marino costiere

Tutti i parametri appartenenti ai gruppi dei VOC e degli IPA nei campioni analizzati sono risultati inferiori al limite di rilevabilità del metodo analitico, utilizzando le metodologie disponibili.

I metalli risultano inferiori ai limiti di rilevabilità tranne che per i parametri:

- Arsenico: presente in tutte le analisi sempre al di sopra del limite di rilevabilità, ma nettamente al di sotto dello standard B indicato dal decreto;
- Cromo: le concentrazioni di cromo rilevate nei campioni analizzati risultano in tre campioni su dieci superiori al valore indicato dal D.M. 367/2003 quale standard di qualità da raggiungere al 2008; nelle altre analisi, sono inferiori al limite di rilevabilità.

2.3.4 Periodo, frequenza, stazioni delle acque di transizione

Per le acque di transizione sono state condotte due campagne I.S.PER.I.A., nei mesi di novembre 2006 e febbraio 2007, sulle stazioni indicate in tabella 9, già appartenenti alla Rete Regionale di monitoraggio.

Tabella 9 - Elenco delle stazioni di campionamento scelte per le acque di transizione – progetto I.S.PER.I.A.

Laguna	Comune	Provincia	Localizzazione	Coordinate	Codice stazione
Barbamarco	Porto Tolle	Rovigo	cartello con numero 87	44° 58' 58,733" 12° 28' 43,785"	270 W
Scardovari	Porto Tolle	Rovigo	cartello con numero 83	44° 50' 14,409" 12° 24' 59,609"	330W
Caorle	San Michele al Tagliamento	Venezia	Loc. Bibione – Canale dei Lovi/Porto Baseleghe, circa 600-700 m prima della foce	45° 37' 72" 12° 58' 96"	390W

2.3.5 Parametri ricercati nelle acque di transizione

I parametri controllati nelle stazioni I.S.PER.I.A. sono i medesimi appartenenti all'elenco di sostanze plausibilmente rilevabili in ambiente marino, ed appartengono a tre gruppi di composti:

- Metalli (6 composti)
- IPA (8 composti)
- VOC (17 composti)

2.3.6 Risultati analitici nelle acque di transizione

Relativamente ai microinquinanti organici, tutti i campioni di acqua prelevati mostrano una concentrazione inferiore al limite di rilevabilità delle tecniche analitiche impiegate.

Per i metalli è stato rilevato un solo superamento del Cromo totale in Sacca degli Scardovari.

Tema 3: Adeguamento dei laboratori ARPAV

3.1 Obiettivi

Nell'ambito del progetto I.S.PER.I.A., i laboratori hanno sviluppato alcune linee di ricerca, indicate in tabella 10, per rispondere a due principali obiettivi:

- miglioramento nei limiti di rilevabilità di parametri già analizzabili da ARPAV;
- allargamento del set di parametri a composti o gruppi di composti sino ad ora esclusi da ARPAV.

Tabella 3 - Attività di ricerca nell'ambito del progetto I.S.PER.I.A.

Famiglia composti (tab. 1 D.M. 367/03)	Descrizione	Attività	Matrice
1.1	METALLI	Messa a punto del metodo analitico	Acque superficiali marino costiere e di transizione
1.3	IPA	Miglioramento dei LR per antracene, fluorantene, naftalene	Acque superficiali interne
1.4	VOC	Messa a punto del metodo per composti non analizzati	Acque superficiali interne
1.5	NITROAROMATICI	Ricerca e messa a punto del metodo analitico	Acque superficiali interne
1.6	ALOFENOLI	Messa a punto del metodo per composti non analizzati	Acque superficiali interne
1.7	ANILINE	Ricerca e messa a punto del metodo analitico	Acque superficiali interne
1.8	PESTICIDI	Inserimento dei composti mancanti e raggiungimento limiti previsti dal D.M. 367/03	Acque superficiali interne
1.10	ALTRI COMPOSTI	Ricerca di tipo qualitativo e successiva selezione dei composti da analizzare	Acque superficiali interne
1.10	ALTRI COMPOSTI (PCB)	Messa a punto del metodo analitico	Acque superficiali interne

3.2 Risultati

3.2.1 Metalli

Per il parametro Mercurio in acqua dolce superficiale, è stato raggiunto il limite di rilevabilità di 0,05 µg/l.

Per i metalli in acque marino costiere e di transizione, i problemi di interferenze dovuti alla matrice salata hanno richiesto l'acquisto di uno spettrometro di massa ICP-MS, dotato delle tecnologia CRI (Interfaccia di Collisione/ Reazione). I limiti di rilevabilità raggiunti sono presentati in tabella 11.

Tabella 4 - LOQ dei metalli in matrice acquosa salata raggiunti dai laboratori ARPAV (giugno 2007)

Analita	u.d.m.	Standard 2008 - D	Standard 2008 - ML	LOQ a inizio progetto - D	LOQ a fine progetto - D	LOQ a fine progetto - ML
Arsenico	µg/L	5	1,6	1	1	0,5
Cadmio PP	µg/L	1	0,2	0,5	0,2	0,1
Mercurio PP	µg/L	0,05	0,03	1	1	0,1
Cromo	µg/L	4	0,7	1	1	0,5
Nichel P	µg/L	3	1,5	1	1	1
Piombo P	µg/L	2	0,15	0,5	0,5	0,1

3.2.2 Aniline, composti nitroaromatici, altri composti

È stato messo a punto e validato un metodo per la determinazione dei composti Nitroaromatici e delle Aniline, a cui sono stati aggiunti due composti della Tabella 1.10 del DM 367/03 (denominata "Altri composti"), chimicamente simili a quelli già considerati in Tab. 1.5 e 1.7: la 3-cloro-4-metilnilina (2-cloro-4-amminotoluene) e la 2-cloro-4-metilnilina (2-cloro-p-toluidina). Gli LOD ottenuti con la metodica sviluppata sono tutti inferiori ai limiti previsti dal decreto.

3.2.3 Pesticidi

I laboratori ARPAV hanno selezionato una lista di 47 sostanze ritenute di interesse prioritario per il territorio, 11 delle quali non incluse nella tabella 1.8, concentrando la ricerca sui composti che richiedevano i seguenti approcci analitici:

- composti che esigono metodi complessi, costosi e, di conseguenza poco diffusi (HPLC-MS/MS);
- composti (pesticidi clorurati persistenti) per cui il DM 367/03 prevede standard di qualità molto bassi, compresi tra 0,1 e 0,01 ng/l, che richiedono tecniche di estrazioni particolari (alti volumi o tecniche di campionamento passivo), abbinate a tecniche analitiche particolarmente selettive (ad es. GC-HRMS o GC-MS/MS).

I risultati raggiunti in termini di LOQ (Limite di Quantificazione), calcolato come 30 volte il rapporto S/N (signal/noise), sono riportati in tabella 12, assieme alle tecniche utilizzate.

Tabella 12 - Metodi Analitici e LOQ per l'analisi di pesticidi ricercati dal Servizio Laboratorio Provinciale di Vicenza nell'ambito del Progetto ISPERIA: LOQ per campioni di 1 litro

#	Composto	Metodo analitico		LOQ (µg/L)
		Estrazione	Tecnica analitica	
1	Acido 2,4 diclorofenossiacetico (2,4 D)	SPE	HPLC-MS/MS	0,1
2	Acido 2,4 metilclorofenossi acetico (mcpa)	SPE	HPLC-MS/MS	0,1
3	Acido 2,4 metilclorofenossipropanoico (mecoprop)	SPE	HPLC-MS/MS	0,05
4	Acido 2,4-diclorofenossipropanoico (diclorprop)	SPE	HPLC-MS/MS	0,05
5	Alachlor P	SPE	HPLC-MS/MS	0,02
6	Aldrin	SPE	GC-MS/MS	0,008
7	Alfa endosulfan (I) P	SPE	GC-MS/MS	0,008
8	Atrazina P	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
9	Azinfos etile	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
10	Azinfos metile	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
11	Bentazone	SPE	HPLC-MS/MS	0,02
12	Beta Endosulfan (II)	SPE	GC-MS/MS	0,008

#	Composto	Metodo analitico		LOQ (µg/L)
		Estrazione	Tecnica analitica	
1	Acido 2,4 diclorofenossiacetico (2,4 D)	SPE	HPLC-MS/MS	0,1
13	Clorpirifos P	SPE	HPLC-MS/MS	0,02
14	Desetil Atrazina	SPE	HPLC-MS/MS	0,02
15	Desetil Terbutilazina	SPE	HPLC-MS/MS	0,02
16	Desisopropil Atrazina	SPE	HPLC-MS/MS	0,05
17	Diclorodifenildicloroetano (DDD)	SPE	GC-MS/MS	0,002
18	Diclorodifenildicloroetilene (DDE)	SPE	GC-MS/MS	0,002
19	Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	SPE	GC-MS/MS	0,002
20	Dieldrin	SPE	GC-MS/MS	0,008
21	Dimetoato	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
22	Diuron P	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
23	Endosulfan Solfato	SPE	GC-MS/MS	0,008
24	Endrin	SPE	GC-MS/MS	0,008
25	Endrin aldeide	SPE	GC-MS/MS	0,008
26	Endrin chetone	SPE	GC-MS/MS	0,004
27	Eptacloro	SPE	GC-MS/MS	0,004
28	Eptacolo epossido	SPE	GC-MS/MS	0,004
29	Esaclorobenzene PP	SPE	GC-MS/MS	0,004
30	Esaclorocicloesano alfa PP	SPE	GC-MS/MS	0,004
31	Esaclorocicloesano beta PP	SPE	GC-MS/MS	0,004
32	Esaclorocicloesano delta	SPE	GC-MS/MS	0,004
33	Isoproturon P	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
34	Lindano (γ isomero dell'esaclorocicloesano) PP	SPE	GC-MS/MS	0,004
35	Linuron	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
36	Malation	SPE	HPLC-MS/MS	0,02
37	Metolachlor	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
38	Metossicloro	SPE	GC-MS/MS	0,002
39	Mevinfos	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
40	Molinate	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
41	Ometoato	SPE	HPLC-MS/MS	0,05
42	Ossidemeton-metile (Demeton o metile)	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
43	Oxadiazon	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
44	Propanile	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
45	Simazina P	SPE	HPLC-MS/MS	0,02
46	Terbutilazina	SPE	HPLC-MS/MS	0,01
47	Triazofos	SPE	HPLC-MS/MS	0,01

3.2.4 IPA

E' ancora in fase di sperimentazione l'analisi dei composti più volatili (fenantrene, antracene, naftalene), che continuano a presentare difficoltà nella rilevabilità in fluorescenza.

3.2.5 Alofenoli

Per il 2,4 diclorofenolo ed il pentaclorofenolo gli LOQ raggiunti sono adeguati allo standard B tab.1 del DM 367/03, mentre si sta continuando la sperimentazione per mono- e triclorofenoli.

3.2.6 Composti Organici Volatili (VOC)

Dall'inizio del progetto, sette nuovi composti sono stati introdotti nel quadro analitico routinario, con limiti inferiori allo standard previsto dalla normativa per il 2008 e, in alcuni casi, per il 2015; altri tre composti (1,1 Dicloroetano, 1,2 Dicloropropano, 1,3 Dicloropropene cis e trans) stanno per essere introdotti nel set ed è in fase di sperimentazione il metodo per l'1,2 Dicloroetano e il 3-Cloropropene. In tabella 13 i dettagli degli LOQ.

Tabella 5: Composti Organici Volatili – LOQ raggiunti dal Servizio Laboratori di Padova

VOC	Note	LOQ (µg/l) raggiunto attualmente	LOQ (µg/l) § (provvisorio) Standard B_ 2008 (tab. 1 D.M. 367/03)
1,1 Dicloroetene		3	10
1,1,1 Tricloroetano		0,1	10
1,1,2 Tricloroetano		3	10
1,1,2,2 Tetracloroetano		0,5	10
1,2 Dicloroetano	P	3	3
1,2 Dicloroetene		3	10
1,2,4 Triclorobenzene	P	0,1	0,1
Benzene	P	0,3	0,5
Clorobenzene		0,1	3 (1 per il 2015)
Cloroformio	P	0,6	10 (1 per il 2015)
Etilbenzene		0,5	5 (1 per il 2015)
Tetra(Per)cloroetilene		0,1	10
Tetracloruro di carbonio		0,1	7
Toluene		0,5	5 (1 per il 2015)
Triclorobenzeni		0,1	1 (0,1 per il 2015)
Tricloroetilene		0,1	10
Xileni		0,5	5 (1 per il 2015)

Conclusioni

Per sottoporre a revisione i programmi di monitoraggio delle sostanze pericolose in acque superficiali, sono stati combinati i risultati ottenuti dall'analisi territoriale (Tema 1) con quelli del monitoraggio delle stazioni selezionate per il progetto (Tema 2).

Il grado di dettaglio ritenuto adeguato per individuare la lista delle sostanze è quello delle Unità Idrografiche Aggregate.

I criteri adottati per la selezione delle sostanze pericolose sono i seguenti, elencati in ordine di priorità (i primi due prevalgono sul terzo):

1. **Presenza:** la sostanza monitorata è stata rilevata in concentrazioni superiori al limite di rilevabilità;
2. **Dichiarazioni IPPC:** le industrie IPPC hanno dichiarato la presenza della sostanza nei loro scarichi;
3. **IPI e IP:** la sostanza presenta un IPI (Indice di Pressione Industriale) ≥ 100 o un IP (Indice di Priorità) ≥ 5 se pesticida (N.B. Tali valori soglia sono da intendersi come prima assunzione finalizzata a testare il metodo; saranno necessari ulteriori perfezionamenti).

Si ottengono così delle tabelle come la 15 (estratto).

Tabella 15: UIA: Adige - elenco delle sostanze pericolose individuate secondo i criteri di presenza, dichiarazioni IPPC e IPI o IP.

Gruppo	Parametro	IPI	IP	Presenze	Carico IPPC (kg/aa)
Alofenoli	Pentaclorofenolo	405			
Aniline e derivati	Anilina			2	
VOC	1,1,1 Tricloroetano	37		1	
VOC	1,2 Dicloroetano	1708			
VOC	1,2,4 Triclorobenzene	101			
VOC	Benzene	2154			
VOC	Cloroformio	119		22	
VOC	Tetracloroetilene (Percloroetilene)	2025		39	
...