

FITOFARMACI NELLE ACQUE, IL MONITORAGGIO DI ARPAE

ARPAE EFFETTUA IL MONITORAGGIO DEI FITOFARMACI NELLE ACQUE SUPERFICIALI DELLA RETE REGIONALE PER LA QUALITÀ AMBIENTALE E NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO IN EMILIA-ROMAGNA. I RISULTATI DEI MONITORAGGI FORNISCONO INDICAZIONI NECESSARIE ALL'AGGIORNAMENTO DEI PIANI DI GESTIONE PREVISTI DALLA DIRETTIVA EUROPEA 2000/60/CE.

Il monitoraggio delle acque superficiali in Emilia-Romagna dal 2010 è adeguato alla direttiva 2000/60/CE (Dlgs 152/06) che ha modificato radicalmente l'impostazione previgente. Con la direttiva è istituito un quadro uniforme per tutelare la risorsa idrica e proteggere gli ecosistemi correlati nel complesso. Sono istituiti i distretti idrografici di rilievo nazionale con compiti di coordinamento sovra regionale; ogni distretto si dota del Piano di gestione (PdG), strumento strategico per pianificare le misure di risanamento per una corretta gestione della risorsa. Il monitoraggio assume quindi un ruolo centrale, fondamentale per la conoscenza dello stato, preliminare alla pianificazione delle azioni atte a modificare le anomalie riscontrate (misure di risanamento). La classificazione è condotta sulla base di cicli di monitoraggio tri/sessennali, all'interno del periodo di validità dei PdG; in Emilia-Romagna il monitoraggio 2010-2012 aggiornato al 2013, ha costituito il quadro conoscitivo per il riesame dei PdG distrettuali 2015-2021, utile per valutare il rischio di non raggiungimento degli obiettivi previsti e per la messa in campo di idonee misure di risanamento. Il secondo PdG, adottato nel 2015 e approvato nel 2016, è la base per programmare gli interventi da attuarsi nel sessennio 2016-2021. La direttiva 2000/60/CE mira ad assicurare la *qualità ambientale* di tutte le acque, promuovendone l'uso razionale e sostenibile a garanzia anche dell'uso potabile, che è considerato uso pregiato della risorsa.

L'acqua destinata al consumo umano è normata dal Dlgs 31/2001; scopo del decreto è garantire sempre la *buona qualità dell'acqua a uso umano*, impedendone il deterioramento, al fine di proteggere la salute umana da effetti negativi di possibili contaminazioni: in altre parole l'acqua da bere deve essere sempre salubre e pulita.

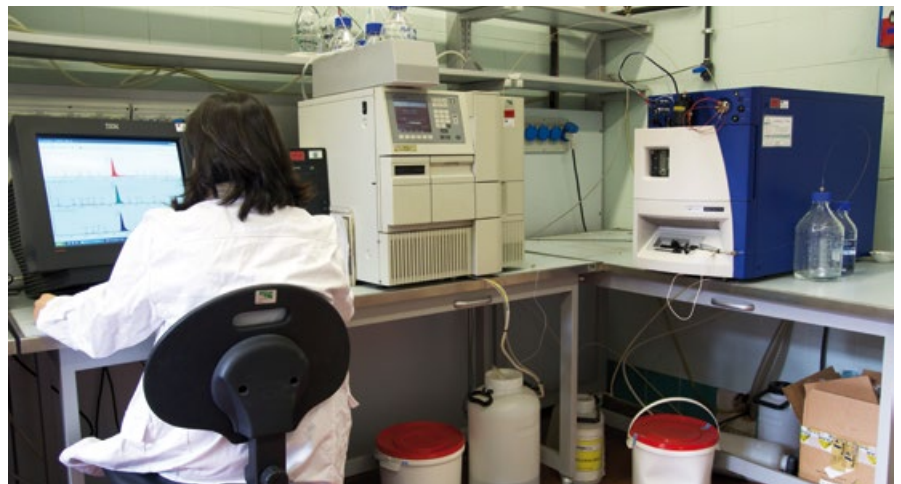
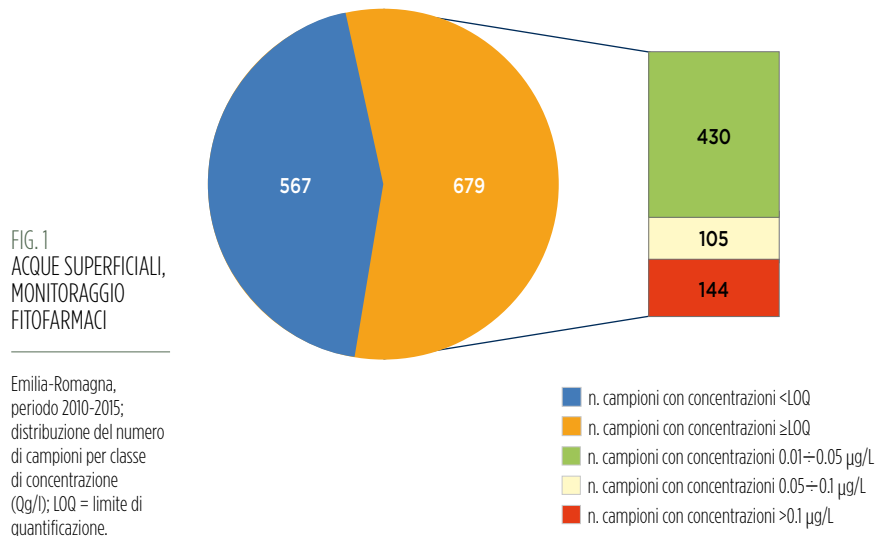


FOTO: ARPAE

Ciò è assicurato garantendo un sistema capillare di controlli quali-quantitativi, microbiologici, fisici, radiologici e chimici, i cui esiti devono essere conformi agli indicatori e ai valori di parametro previsti dalla normativa.

L'evoluzione delle tecniche di analisi dei residui dei prodotti fitosanitari

Negli ultimi anni, le tecniche di analisi dei residui dei prodotti fitosanitari, in particolare per le acque, hanno visto

il progressivo utilizzo della procedura di separazione in cromatografia liquida che, sempre più, ha sostituito la gas cromatografia (GC).

La disponibilità commerciale di sorgenti di ionizzazione a pressione atmosferica, ha causato un cambiamento straordinario nelle tecniche in cromatografia liquida (LC) rispetto ai rivelatori tradizionali (UV, diode array, fluorimetri). Come in GC, il cromatografo liquido può essere combinato con strumenti a singolo quadrupolo, trappola ionica, spettrometri di massa a triplo quadrupolo

(in tandem), spettrometri TOF, fino ai più moderni spettrometri di massa ibridi tandem quadrupolo-trasformata di Fourier (QFT-MS) o Orbitrap. L'evoluzione dello stato della strumentazione analitica ora accoglie la spettrometria ad alta risoluzione di massa, che consente di separare frammenti di massa alla quarta o quinta cifra decimale (massa esatta), mentre la strumentazione precedente era limitata alle unità di massa a una cifra (intero massa). Il vantaggio principale di questo tipo di strumento è l'identificazione di picchi sconosciuti in un campione, anche in assenza di standard. L'alta risoluzione costituisce lo strumento di maggiore attualità nella ricerca mirata di composti e nel loro dosaggio quantitativo, anche per l'analisi *untarget* che permette una ricerca di composti sconosciuti in maniera retrospettiva all'esecuzione della determinazione strumentale.

Qualità ambientale nel sessennio 2010-2015 in Emilia-Romagna

Si pone qui l'attenzione sulle acque superficiali, più esposte al rischio di contaminazione da fitofarmaci; per le acque sotterranee, per le quali si rimanda ad altra occasione, rischi di contaminazione da fitofarmaci in Emilia-Romagna sono centrati prevalentemente nella falda freatica, falda superficiale non destinata a uso potabile a contatto con le attività antropiche esterne. I fitofarmaci comprendono sia *sostanze attive* afferenti all'elenco di priorità e quindi definiscono lo *stato chimico*, sia sostanze attive pericolose, non prioritarie, a supporto dello *stato ecologico* (Dm 260/10). La scelta delle sostanze attive da monitorare si basa sull'aggiornamento del reale rischio per gli ecosistemi acquatici, sulla base di studi scientifici eco tossicologici, sulla dismissione di alcune sostanze o immissione di nuove sul mercato, sulla valutazione dei monitoraggi pregressi, nonché sull'analisi di altri indici, quali ad esempio l'*indice di priorità* (dati di vendita, modalità d'uso, caratteristiche fisico-chimiche e tempi di degradazione). Queste valutazioni sono condotte e aggiornate periodicamente coerentemente con manuali e linee guide dell'Istituto superiore di protezione e ricerca ambientale (Ispra), ad es. 71/2011 ecc. Quest'analisi permette di ottimizzare e periodicamente aggiornare il protocollo analitico al fine di poter avere un monitoraggio più efficace, mirato al controllo delle sostanze realmente utilizzate.

FIG. 2
ACQUE SUPERFICIALI,
MONITORAGGIO
FITOFARMACI

Emilia-Romagna, confronto 2014-2015; distribuzione del numero di campioni per classe di concentrazione (Qg/l); LOQ = limite di quantificazione.

■ 2014
■ 2015

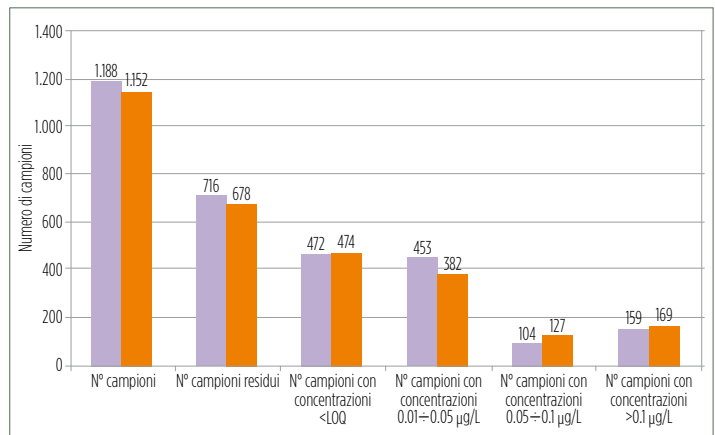
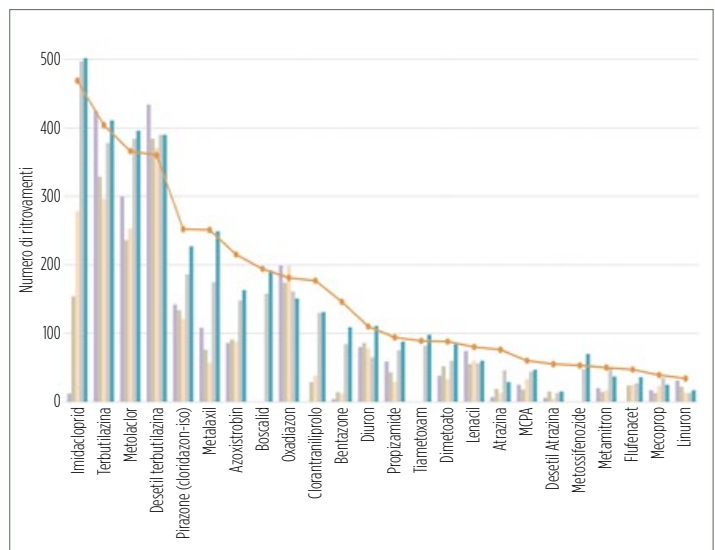


FIG. 3
ACQUE SUPERFICIALI,
MONITORAGGIO
FITOFARMACI

Emilia-Romagna, periodo 2010-2015, principali sostanze attive ritrovate nei corpi idrici superficiali.

■ 2010 ■ 2011
■ 2012 ■ 2013
■ 2014 — 2015



Alla luce di ciò quindi, nel 2013, il protocollo applicato è stato revisionato eliminando sostanze non più in uso e aggiungendone contestualmente altre rilevanti, portando il numero di sostanze attive da analizzare, da 61 nel 2010 a 97 nel 2015; contemporaneamente, a seguito di aggiornamento delle metodiche analitiche o della strumentazione, i valori dei *limiti di quantificazione* (LOQ) hanno subito modifiche in taluni casi, sempre nel rispetto della normativa vigente. L'elaborazione qui presentata è riferita al sessennio 2010-2015; il monitoraggio è condotto con frequenza mensile o trimestrale, mediamente in 150 stazioni afferenti alla rete regionale dei corsi d'acqua (Dgr 350/10, aggiornata da Dgr 2067/2015). La scelta dei corpi idrici da sottoporre al monitoraggio dei fitofarmaci, si basa sull'*analisi di rischio*, valutando pressioni e impatti significativi, selezionati su tutto il territorio regionale.

Da una prima valutazione sulla distribuzione della presenza dei prodotti fitosanitari nei corpi idrici superficiali in Emilia-Romagna, emerge che nelle 150 stazioni monitorate, per un totale medio di 1.250 campionamenti, nel

54% (circa 680 campionamenti) si rileva la presenza di residui di fitosanitari (concentrazioni > LOQ); da sottolineare però che le concentrazioni misurate sono generalmente basse, infatti di questi solo il 21% (circa 144 campionamenti) presenta valori di concentrazioni maggiori di 0.1 µg/l che costituisce il valore dello standard di qualità ambientale (SQA) di riferimento per la maggior parte di sostanze (*figura 1*). Analogamente nel 2015 si riscontra una diffusa presenza, con concentrazioni generalmente basse: solo il 14% (valore in linea con il 2014 con il 13% circa) dei campioni analizzati (1.152 campionamenti), presenta valori di concentrazioni maggiori di 0.1 µg/l; mentre in circa il 41% dei campionamenti le concentrazioni riscontrate si attestano su valori inferiori o uguali a 0.01 µg/l, che rappresenta per la maggior parte delle sostanze attive, il limite di quantificazione (LOQ) (*figura 2*). Le sostanze attive di cui si riscontra una presenza più diffusa su tutto il territorio sono (*figura 3*):

- fungicidi: metilaxil, azoxystrobin, boscalid
- insetticidi: imidacloprid, clorantranilprolo, dimetoato, tiametoxam

- diserbanti: Terbutilazina e il suo metabolita (desetil terbutilazina), metolachlor, oxadiazon, pirazone, bentazone, diuron, propizamid, lenacil, atrazina e il suo metabolita, metossifenozone.

Tutte le informazioni e le criticità che sono emerse nel corso del primo ciclo del piano di gestione (PdG), dovranno essere utilizzate per la classificazione nuova che entrerà nel ciclo di pianificazione PdG 2021-2027.

Acqua potabile, il controllo a supporto delle Asl

Il controllo dell'acqua potabile distribuita in rete, viene effettuato a supporto delle Aziende sanitarie locali, responsabili della sorveglianza sanitaria, e riguarda, mediamente, circa 400 campioni annui. Le analisi sono eseguite presso il Laboratorio tematico fitofarmaci di Arpae; viene utilizzata una procedura di prova accreditata, conforme alle specifiche di esattezza, precisione e limite di rivelabilità della normativa vigente, valutata dall'Istituto superiore di sanità. I controlli di qualità, interni ed esterni, sono indicatori della performance analitica; con frequenza almeno annuale, il laboratorio partecipa ai controlli di qualità interlaboratorio finalizzati alla valutazione del mantenimento nel tempo di prestazioni a garanzia della qualità del dato analitico. Gli esiti dei circuiti evidenziano un *trend* che colloca il laboratorio tra quelli con risultati "soddisfacenti", ossia nella fascia considerata adeguata nei sistemi di gestione qualità.

A differenza di quanto emerge dal monitoraggio delle acque superficiali della rete regionale, per le acque destinate a uso potabile i controlli espletati nel periodo 2010-2015, evidenziano che – fatta eccezione per una sporadica presenza di residui di sostanze attive in piccola quantità, in alcuni campioni effettuati nelle province di Bologna e Ravenna – la quasi totalità dei ritrovamenti si è verificata nei punti monitorati della provincia di Ferrara. In particolare le sostanze attive maggiormente riscontrate sono triazine e relativi metaboliti, metolachlor e oxadiazon.

Dopo un netto calo di presenze rilevate nel 2011, fino al 2014 la percentuale di riscontri ha seguito una tendenza mediamente costante per quanto riguarda i campioni (*figura 4*)

FIG. 4
ACQUE POTABILI,
MONITORAGGIO
FITOFARMACI

Emilia-Romagna, periodo 2010-2016, distribuzione in % del numero di campioni per anno.

■ % Campioni con residui

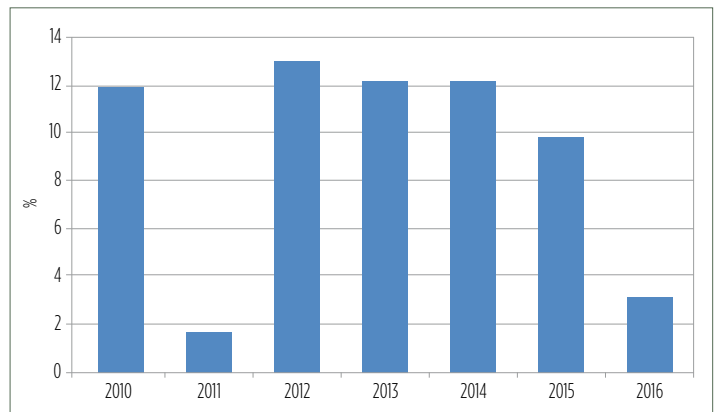
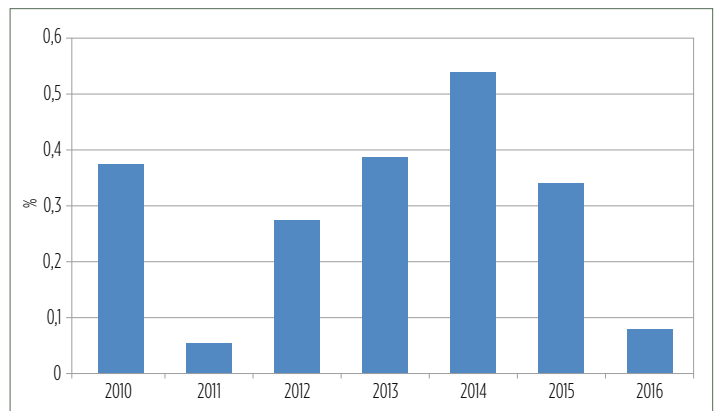


FIG. 5
ACQUE POTABILI,
MONITORAGGIO
FITOFARMACI

Emilia-Romagna, periodo 2010-2016, distribuzione in % dei parametri riscontrati per anno.

■ % Parametri riscontrati



e in aumento per quanto riguarda i parametri (*figura 5*). Nel 2015, invece, a parità di campionamenti effettuati nelle zone con maggiore presenza di residui, si osserva il manifestarsi di una tendenza al calo di riscontri che va ad accentuarsi decisamente nell'anno 2016, (solo il 3% di campioni con presenza di residui, e in particolare, solo lo 0,6% dei campioni totali con più sostanze in concentrazione superiore al limite di quantificazione nelle analisi effettuate fino al 31/08/2016).

Il valore di concentrazione massima rilevato nel 2016 è 0,015 µg/l per la desetil terbutilazina; il valore di parametro di riferimento normativo è 0,1 µg/l. Si sottolinea che tutti i risultati sono sempre entro le specifiche previste dal Dlgs 31/2001.

Stante la complessità e la multidisciplinarietà della tematica, Arpae partecipa fattivamente a diversi gruppi e tavoli di lavoro nazionali e regionali per diversi ambiti di azione: aggiornamento dei protocolli analitici, valutazione e adozione di metodi di prova specifici, scelta di *proficiency test* interlaboratorio comuni, approfondimento normativo, supporto per la pianificazione, modalità per la comunicazione dei dati, redazione di manuali e linee guida; queste sono solo alcune delle tematiche per il cui approfondimento il contributo di Arpae

è fondamentale. Le tecniche di analisi sempre più sofisticate attualmente permettono di rilevare presenza di fitofarmaci in concentrazioni sempre più basse, pertanto nelle acque monitorate per la qualità ambientale si riscontra sicuramente un'ampia diffusione di fitofarmaci, che però solo nel 20% circa dei campionamenti mediamente dà luogo a superamento dello standard di qualità, pari a 0.1 µg/l per la maggior parte delle sostanze; considerando poi la distribuzione territoriale mediamente si riscontra superamento dello SQA come sommatoria di fitofarmaci solamente nel 5% circa di stazioni.

Per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano, si evidenzia che, relativamente alla tematica dei residui dei prodotti fitosanitari, sono soddisfatti i requisiti del decreto; dal monitoraggio condotto, emerge il rispetto delle caratteristiche di qualità delle acque destinate al consumo umano al fine di tutela e protezione della salute umana.

Donatella Ferri, Gisella Ferroni, Marco Morelli, Claudia Fornasari, Luca Ferrari

Arpae Emilia-Romagna