

SECONDO MONITORAGGIO ITALIANO DELLE SOSTANZE DELL'ELENCO DI CONTROLLO (WATCH LIST)

ai sensi del D. Lgs. 172/2015

Gruppo di lavoro

Coordinamento del monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo (Watch List)

Stefania Balzamo (ISPRA), Vanessa Ubaldi (ISPRA), Monica Potalivo (ISPRA)

SINTAI e reporting

Massimo Peleggi (ISPRA)

Messa a punto del metodo e Analisi laboratoristiche

Pierluisa Dellavedova (ARPA Lombardia), Clerici Laura (ARPA Lombardia), Colzani Luisa (ARPA Lombardia), Vitelli Matteo (ARPA Lombardia), Maddalena Busetto (ARPA Lombardia) e Simona Prosperini (ARPA Lombardia).

Stefano De Martin (ARPA FVG), Ivan Martinuzzi (ARPA FVG), Michele Mattiussi (ARPA FVG)

INDICE

1.	INTRODUZIONE.....	3
	SCOPO DEL DOCUMENTO.....	3
	LISTA DELLE ABBREVIAZIONI E DEGLI ACRONIMI.....	3
	NORMATIVA DI RIFERIMENTO	3
	SOSTANZE DELL' ELENCO DI CONTROLLO.....	4
2.	LE STAZIONI DI MONITORAGGIO.....	5
3.	CAMPIONAMENTO E DETERMINAZIONE ANALITICA.....	7
	PERIODICITÀ, FREQUENZA DI CAMPIONAMENTO E RAGGRUPPAMENTO DELLE SOSTANZE.....	7
	DETERMINAZIONE ANALITICA.....	10
	LOD/LOQ	12
4.	RISULTATI.....	13
5.	BIBLIOGRAFIA.....	14
	ALLEGATO A	15
	ALLEGATO B.....	18

1. INTRODUZIONE

L'art. 78-undecies (*Elenco di controllo*) del D.Lgs 172/2015 affida a ISPRA il coordinamento del monitoraggio delle sostanze della lista di controllo e di redigere una relazione finale sugli esiti del monitoraggio stesso.

Il monitoraggio è stato avviato in conformità con le disposizioni di cui all'art. 78-undecies del D.Lgs 172/2015 con riferimento alla tempistica e al numero di stazioni monitorate e seguendo le indicazioni già presenti nel documento "Primo monitoraggio italiano delle sostanze dell'elenco di controllo (watch list) ai sensi del D. Lgs. 172/2015" [1]. Il documento contiene, infatti, il piano di monitoraggio, le stazioni di monitoraggio già selezionate da ISPRA nel 2016 su proposta delle regioni e la definizione del metodo utilizzato dai laboratori che hanno fatto le analisi per tutto il territorio nazionale.

Scopo del documento

Scopo del documento è la descrizione del monitoraggio nelle acque superficiali delle sostanze dell'elenco di controllo (Watch List) definite nella Decisione di esecuzione (UE) 2015/495 della Commissione del 20 marzo 2015.

Il documento riporta la descrizione e la valutazione dei risultati ottenuti nella campagna di monitoraggio del 2017.

Lista delle abbreviazioni e degli acronimi

ARPA= Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente

APPA = Agenzia Provinciale per la Protezione dell'Ambiente

CAS = Chemical Abstract Service

LOD = Limite di rivelabilità

LOQ = Limite di Quantificazione

SNPA = Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

WFD = Water Framework Directive - Direttiva Quadro Acque

WL = Watch List – Lista di controllo

Normativa di riferimento

Di seguito l'elenco della normativa nazionale ed europea correlata al monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo (Watch List).

- Direttiva 2000/60/CE Direttiva Quadro Acque
- Direttiva 2008/105/CE Direttiva figlia sulle sostanze prioritarie
- DIRETTIVA 2013/39/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 12 agosto 2013 che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. Nell'Art. 8 ter istituisce l'Elenco di controllo
- DECISIONE DI ESECUZIONE (UE) 2015/495 DELLA COMMISSIONE del 20 marzo 2015 che istituisce un elenco di controllo delle sostanze da sottoporre a monitoraggio a livello dell'Unione nel settore della politica delle acque in attuazione della direttiva 2008/105/CE del Parlamento europeo e del Consiglio adotta Il primo elenco di controllo

- D.Lgs. N.172 del 13 ottobre 2015 Attuazione della Direttiva 2013/39/UE che modifica le Direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque

Sostanze dell'elenco di controllo

Le sostanze dell'elenco di controllo stabilite dalla Decisione 2015/495 del 20 marzo 2015 della Commissione europea sono riportate nella tabella 1 insieme al numero CAS e EU, alla strumentazione analitica utilizzabile per la determinazione della loro concentrazione in massa e la sensibilità minima del metodo di analisi definito rispetto al potenziale effetto in acque superficiali. [2,3].

Tabella 1- Elenco delle sostanze da monitorare (Decisione 2015/495)

Denominazione della sostanza o del gruppo di sostanze	Numero CAS ⁽¹⁾	Numero UE ⁽²⁾	Metodi di analisi indicativi ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾	Limite massimo ammissibile del metodo di rilevazione (ng/l)
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE — LC-MS-MS su grandi volumi	0,035
17-beta-estradiolo (E 2), estrone (e 1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE — LC-MS-MS	0,4
diclofenac	15307-86-5	239-348-5	SPE — LC-MS-MS	10
2,6-di-terz-butil-4-metilfenolo	128-37-0	204-881-4	SPE — GC-MS	3160
4-metossicinnamato di 2-etilesile	5466-77-3	226-775-7	SPE — LC-MS-MS oppure GC-MS	6000
Antibiotici macrolidi ⁽⁶⁾			SPE — LC-MS-MS	90
Metiocarb	2032-65-7	217-991-2	SPE — LC-MS-MS oppure GC-MS	10
Neonicotinoidi ⁽⁷⁾			SPE — LC-MS-MS	9
Ossadiazone	19666-30-9	243-215-7	LLE/SPE — GC-MS	88
Tri-allato	2303-17-5	218-962-7	LLE/SPE — GC-MS oppure LC-MS-MS	670

(1) Chemical Abstracts Service

(2) Numero Unione europea — non disponibile per tutte le sostanze

(3) Per garantire la comparabilità dei risultati provenienti da diversi Stati membri, tutte le sostanze sono monitorate nell'intero campione d'acqua.

(4) Metodi di estrazione:

LLE— estrazione liquido-liquido

SPE— estrazione in fase solida

Metodi analitici

GC-MS— Gascromatografia-spettrometria di massa

LC-MS-MS— cromatografia liquida, spettrometria di massa (tandem) a triplo quadripolo

(5) Per il monitoraggio del 2-etilexil 4-metossicinnamato nel particolato sospeso (SPM, suspended particular matter) o nei sedimenti (dimensione < 63 µm), viene utilizzato il seguente metodo analitico: SLE (estrazione solido-liquido) — GC-MS, con un limite di rilevazione massimo di 0,2 mg/kg.

(6) Eritromicina (numero CAS 114-07-8; numero UE 204-040-1), claritromicina (numero CAS 81103-11-9), azitromicina (numero CAS 83905-01-5; numero UE 617-500-5)

(7) Imidacloprid (numero CAS 105827-78-9/138261-41-3, numero UE 428-040-8), tiacloprid (numero CAS 111988-49-9), tiametoxam (numero CAS 153719-23-4; numero UE 428-650-4), clotianidin (numero CAS 210880-92-5; numero UE 433-460-1), acetamiprid (numero CAS (135410-20-7/160430-64-8)

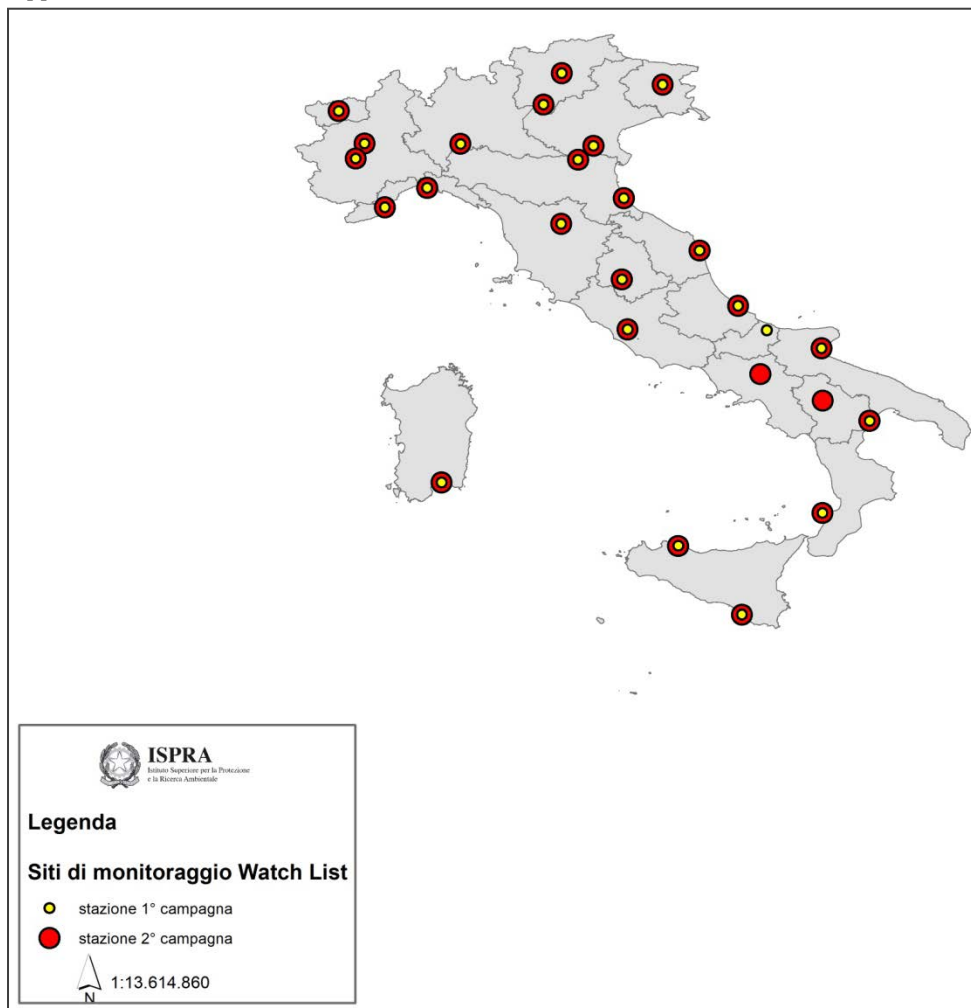
LE STAZIONI DI MONITORAGGIO

In merito alla strategia di campionamento, si è mantenuto la stessa linea operativa utilizzata nella prima campagna; quindi con l'intento di ottimizzare l'onere legato al monitoraggio, la scelta delle stazioni è stata fatta nell'ambito delle reti di monitoraggio già in essere per rispondere ai diversi obblighi imposti dalla normativa italiana ed europea sullo stato delle acque.

In base a quanto indicato dal D.Lgs. 172/2015 e in conformità alla direttiva 39/2013/UE, il numero delle stazioni da monitorare sul territorio Italiano doveva essere almeno pari a 20. Rispetto alla prima campagna per la quale erano stati effettuati monitoraggi in 23 stazioni di campionamento, nella seconda campagna c'è stato un aumento dei siti grazie all'aggiunta della stazione della Campania e ad una seconda nella Basilicata per un totale di 25 (Figura 1).

In allegato si riportano le schede per le due nuove stazioni con le rispettive mappe per la localizzazione.

Figura 1 *Mappa delle stazioni selezionate*



Nella tabella 2 si riportano i dettagli delle stazioni nelle quali sono stati effettuati i controlli delle sostanze dell'elenco di controllo. Non si segnalano variazioni per le stazioni già monitorate nella precedente campagna, ma come detto sono stati inseriti tutti i riferimenti per le due nuove stazioni.

Tabella 2- Elenco delle stazioni di monitoraggio e loro coordinate geografiche

REGIONE	Codice stazione	NOME_STAZIONE	Coordinate geografiche ETRS89	
			Long	Lat
Liguria	IT07-CTCT02M	CTCT02M-F. Centa	8,206	44,053
Liguria	IT07VAG1	VAG1-Punta Vagno Levante Foce Bisagno	9,948	44,392
Trentino Alto Adige	IT2111115	Ponte di Vadena	11,314	46,413
Trentino Alto Adige	IT22SG000002	Fiume Adige - Diga Enel - Mori	10,997	45,858
Toscana	IT09MAS-503	Arno Anconella	11,304	43,763
Friuli Venezia Giulia	IT06UD92	Fiume Ledra - Monte nodo Andreuzza	13,461	45,865
Emilia Romagna	IT0814	Stazione 14 di Cesenatico	12,403	44,213
Emilia Romagna	IT0801000700	Pontelagoscuro	11,603	44,889
Lombardia	IT03N0080447lo1	Orio Litta	9,537	45,159
Piemonte	IT01001160	Po a Brandizzo	7,849	45,172
Piemonte	IT01001065	Po a Carignano	7,691	44,909
Abruzzo	R1311MR3A	Moro_2	14,419	42,322
Marche	IT11R1101916CH	Chiusura del bacino del Chienti, in prossimità della foce	13,735	43,291
Umbria	IT10TVR7	A monte del lago di Corbara - Pontecuti	12,374	42,78
Veneto	IT05206	206 - Adige - Anguillara Veneta	11,871	45,133
Sicilia	IT19R1908003	Fiume Ippari	14,483	36,891
Sicilia	IT19R1903902	Guadagna	13,362	38,099
Sardegna	IT20B061CA	Poetto - Stabilimento D'Aquila - Cagliari	9,2	39,214
Lazio	IT12-F4_06	Fiume Tevere 5	12,475	41,907
Valle D'aosta	IT02DBL105	Valle discarica	7,392	45,738
Basilicata	IT-017-CVRR01	Bradano Loc.Terzo Cavone (Tropea)	16,727	40,295
Basilicata*	IT-017-BS-P09/F	Bacino del Basento	15,903	40,649
Puglia	IT16CA_TC08	Foce Candelaro	15,885	41,573
Campania*	ITF015RWN011012134 CALOREVOLTUR18SS4C9A	C9	14,717	41,153
Calabria	EC11VV	EC11VV	15	38,679

*nuove stazioni

2. CAMPIONAMENTO E DETERMINAZIONE ANALITICA

Periodicità, frequenza di campionamento e raggruppamento delle sostanze

La strategia di campionamento considera i periodi di maggior uso delle sostanze della watch list (quando rilevante) per definire gli aspetti temporali del monitoraggio.

La stagionalità legata all'uso delle sostanze dell'elenco di controllo, è più evidente nei fiumi piuttosto che nei laghi o nelle aree costiere e maggiore nella colonna d'acqua che nel sedimento o nel biota.

Nella colonna d'acqua, la concentrazione delle sostanze è condizionata dalla stagionalità ed in particolare:

1. dalle piogge, risultando in una diversa diluizione delle sostanze contaminanti.
E' stato osservato tuttavia che anche le concentrazioni di sostanze instabili (ad es. ormoni) sono comunque maggiori nei periodi di secca.
2. dall'uso stagionale di farmaci come, ad esempio, gli antibiotici e di prodotti per protezione solare contenenti filtri UV;
3. dallo scioglimento delle nevi, dalle alluvioni che mobilizzano composti persistenti presenti nei sedimenti;
4. dalla capacità di degradazione biotiche o abiotiche dei composti dovuta alle condizioni climatiche (caldo, maggiore incidenza dei raggi UV, etc) pur in presenza di una minore diluizione dovuta alle piogge.

Considerando i periodi di maggiore utilizzo delle sostanze e gli schemi di emissione (sorgenti puntuali, sorgenti diffuse), è stato necessario individuare stazioni che siano caratterizzate da aree urbane densamente popolate e industrializzate per le sostanze farmaceutiche, i prodotti per la cura personale e i prodotti chimici, mentre zone rurali con grande attività agricola e di allevamento per ormoni animali, biocidi e medicine veterinarie. In tabella 3 sono riportate le pressioni che incidono sulle stazioni individuate.

Tabella 3 Pressioni che incidono sulle stazioni e tipologia delle sostanze da ricercare

DENOMINAZIONE SOSTANZA	TIPOLOGIA	SCENARIO
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)	Sostanza farmaceutica – Ormone	Urbana
17-beta-estradiolo (E2)	Sostanza farmaceutica – Ormone	Urbana/Rurale
estrone (E1)	Sostanza farmaceutica – Ormone	Urbana/Rurale
diclofenac	Sostanza farmaceutica – anti infiammatorio	Urbana/Rurale
2,6 - di-terz-butil-4-metilfenolo	Sostanza chimica industriale – antiossidante	Industriale
4-metossicinnamato di 2-etilestile	Sostanza chimica cosmetica – filtro solare	Urbana - Costiera
eritromicina	Sostanza farmaceutica – antibiotico	Urbana/Rurale
claritromicina	Sostanza farmaceutica - antibiotico	Urbana/Rurale
azitromicina	Sostanza farmaceutica – antibiotico	Urbana/Rurale
metiocarb	Sostanza chimica – Insetticida	Rurale
imidacloprid	Sostanza chimica – Insetticida	Rurale
tiacloprid	Sostanza chimica – Insetticida	Rurale
tiametoxam	Sostanza chimica – Insetticida	Rurale
clotianidin	Sostanza chimica – Insetticida	Rurale
acetamiprid	Sostanza chimica – Insetticida	Rurale
ossadiazone	Sostanza chimica – Erbicida	Rurale
Tri-allato	Sostanza chimica – Erbicida	Rurale

Per similarità nell'applicazione, differenti sostanze dell'elenco di controllo sono state campionate in uno stesso sito. E' stato anche ripetuto il campionamento in differenti stagioni. In tabella 4 sono descritti i possibili raggruppamenti delle sostanze nei diversi periodi di maggior uso di tali sostanze, gli scenari che caratterizzano le stazioni individuate, la frequenza di campionamento.

Tabella 4- Elenco delle sostanze di controllo raggruppate rispetto al periodo di campionamento e agli scenari in cui possono essere ritrovate

Sostanze da monitorare	Raggruppamenti delle sostanze	Punti di campionamento a rischio potenziali/ possibili	Periodo di campionamento	Frequenza
<i>Antibiotici macrolidi (eritromicina, Claritromicina, Azitromicina)</i> <i>Diclofenac</i>	Farmaci destinati ad uso umano con picco di emissione nella stagione fredda (macrolidi, medicinali antinfiammatori)	Aree fortemente urbanizzate impattate dagli effluenti degli impianti di trattamento delle acque di scarico	Gennaio- febbraio -marzo	Almeno una volta l'anno
2,6-di-terz-butil-4-metilfenolo EE2	Prodotti chimici industriali e medicinali per l'uomo inclusi gli ormoni a rilascio continuo (contraccettivi, ormoni umani, farmaci per il trattamento di malattie croniche)	Aree fortemente urbanizzate impattate dagli effluenti degli impianti di trattamento delle acque di scarico	Tutto l'anno, ma principalmente nella stagione secca	Almeno una volta l'anno
Oxadiazon Tri-allate	Erbicidi, ormoni animali	Zone rurali con elevata attività agricola Zone parzialmente urbane	Aprile –maggio- giugno	Secondo il piano di monitoraggio sui pesticidi o almeno una volta l'anno
Imidacloprid Thiacloprid Clothianidin Thiamethoxam Acetamiprid Methiocarb	Insetticidi	Zone rurali con intensa attività agricola	Giugno-Luglio- Agosto	Secondo il piano di monitoraggio sui pesticidi o almeno una volta l'anno
E2 Estrone	Farmaci veterinari	Zone rurali con elevata attività agricola, pastorizia o allevamento di animali	Tutto l'anno	Almeno una volta l'anno
4-metossicinnamato di 2-etilesile	Crema solari	Aree fortemente urbanizzate su cui insistono effluenti degli impianti di trattamento delle acque di scarico. Laghi balneabili, zone costiere molto turistiche e a basso mescolamento (come ad esempio il Mare Adriatico Italiano)	Agosto-	Almeno una volta l'anno

In questo secondo monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo alcune regioni hanno ottimizzato le attività di monitoraggio, sia in termini di frequenza delle campagne che di ripartizione delle analisi: in alcune stazioni ad esempio le analisi delle 17 sostanze sono state effettuate ripartendole in due o più campagne e non ripetendole totalmente ogni volta. Quindi come mostrato dalla tabella 5, a fronte dell'aumento del numero di stazioni (da 23 a 25) e dell'aumento del numero delle campagne, non si osserva un aumento del numero delle analisi effettuate ma bensì una diminuzione come effetto della razionalizzazione della periodicità di campionamento relativo a ciascuna sostanza (da 626 a 470).

Tabella 5 – Elementi di dettaglio operativi del secondo ciclo di monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo (Watch List)

REGIONE	N. STAZIONI	N. CAMPAGNE	N. TOTALE ANALISI
Abruzzo	1	2	21
Basilicata	2	4	34
Calabria	1	2	34
Campania	1	2	17
Emilia Romagna	2	3	25
Friuli	1	1	17
Lazio	1	2	32
Liguria	2	3	20
Lombardia	1	2	33
Marche	1	2	17
Piemonte	2	2	40
Puglia	1	2	17
Sardegna	1	2	17
Sicilia	2	3	20
Toscana	1	2	17
Trentino Alto Adige (Bolzano)	1	4	17
Trentino Alto Adige (Trento)	1	2	17
Umbria	1	2	17
Valle D'Aosta	1	3	41
Veneto	1	2	17
Totale	25	47	470

Determinazione Analitica

Per la determinazione analitica si è operato all'interno della rete dei laboratori del SNPA affidandola solo ad alcuni laboratori specializzati anche in considerazione della tipologia e della bassa concentrazione delle sostanze da monitorare: ARPA Lombardia, ARPA Friuli Venezia Giulia che hanno eseguito le analisi per la maggior parte delle stazioni italiane; mentre APPA Bolzano, ARPA Lazio, ARPA Basilicata, ARPA Veneto e ARPA Emilia Romagna (quest'ultima per alcuni pesticidi) solo per il proprio contesto regionale (tabella 6).

Per il dettaglio dei metodi utilizzati vedere il documento sul primo monitoraggio italiano della Watch List [1,4,5,6]

Tabella 6- Ripartizione dei campioni delle regioni italiane ai laboratori di riferimento per le analisi della Watch list.

Regione	ARPA Lombardia	ARPA FVG	ARPA Lazio	ARPA Bolzano	ARPA Emilia R.	ARPA Basilicata	ARPA Veneto
Valle D'Aosta	Tutti i parametri						
Piemonte	Tutti i parametri						
Liguria	Tutti i parametri						
Lombardia	Tutti i parametri						
Trento	Tutti i parametri						
Veneto							Tutti i parametri
Friuli Venezia Giulia		Tutti i parametri					
Emilia Romagna		Tutti eccetto pesticidi			Solo pesticidi		
Toscana	Tutti i parametri						
Umbria	Tutti i parametri						
Marche		Tutti i parametri					
Lazio			Tutti i parametri				
Abruzzo		Tutti i parametri					
Molise	Tutti i parametri						
Puglia		Tutti i parametri					
Basilicata						Tutti i parametri	
Campania	Tutti i parametri						
Calabria		Tutti i parametri					
Sicilia		Tutti i parametri					
Sardegna		Tutti i parametri					
Bolzano				Tutti i parametri			

LOD/LOQ

Si precisa che il LOQ determinato nell'esercizio è un "Limite di reporting" o "reporting limits", ovvero è il valore corrispondente a quello più basso dell'intervallo di taratura (working range) cioè

$$\text{Limite di reporting} \geq \text{Limite di quantificazione statistico}$$

In tabella 7 sono riportati i valori dei LOQ come Limite di reporting, determinati dai differenti laboratori che hanno eseguito le analisi dei campioni. Alcuni dei limiti riportati in tabella 6 sono inferiori al Limite massimo ammissibile del metodo di rilevazione (ng/l) richiesto dalla Decisione 2015/495. Ciò comporta la presenza di alcune delle sostanze dell'elenco di controllo a concentrazioni in massa inferiori ai limiti richiesti; altri sono risultati di poco superiori ai limiti richiesti, quali il LOQ del 17-alfa-etinilestradiolo per il laboratorio di Bolzano.

Tabella 7 – LOQ utilizzati dai laboratori che hanno fatto le analisi delle sostanze dell'elenco di controllo

Sostanza	Numero CAS	um	LOQ Lombardia	LOQ Friuli Venezia Giulia	LOQ Bolzano	LOQ Lazio	LOQ Emilia Romagna	LOQ Basilicata	LOQ Veneto
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)	57-63-6	ng/l	0,035	0,035	1	0,035		0,035	0,035
17-beta-estradiolo (E2)	50-28-2	ng/l	0,1	0,1	0,25	0,4		0,4	0,2
estrone (E 1)	53-16-7	ng/l	0,1	0,1	0,25	0,4		0,1	0,2
diclorofenac	15307-86-5	ng/l	9	10	5	10		5	
2,6 - di-terz-butil-4-metilfenolo	128-37-0	ng/l	500	500	10	3160		25	2000
4-metossicinnamato di 2-etilesile	5466-77-3	ng/l	6000	100	500	6000		25	6000
eritromicina	114-07-8	ng/l	50	20	10	30		5	50
claritromicina	81103-11-09	ng/l	50	20	10	30		1	50
azitromicina	83905-01-5	ng/l	50	20	10	30		1	50
metiocarb	2032-65-7	ng/l	10	10	10	10	10	1	
imidacloprid	105827-78-9/138261-41-3	ng/l	9	5	10	2	10	0,9	9
tiaclorid	111988-49-9	ng/l	9	5	10	2	10	0,9	9
tiametoxam	153719-23-4	ng/l	9	9	10		10	0,9	9
clotianidin	210880-92-5	ng/l	9	9	10	2	10	0,9	9
acetamiprid	135410-20-7/160430-64-8	ng/l	9	9	10	2	10	0,1	9
ossadiazone	19666-30-9	ng/l	50	10	10	88	10	3	10
Tri-allato	2303-17-5	ng/l	50	10	10	670	10	3	500

3. RISULTATI

I risultati sono stati caricati sul SINTAI secondo le richieste della Commissione europea nella sezione Watch List nel formato "DisaggregatedData" WISE SoE - Water Quality (WISE-4). Qualora le stazioni selezionate fanno parte delle stazioni previste dalla rete di monitoraggio della Direttiva Quadro Acque (WFD) i risultati sono stati collegati a tutti gli altri dati presenti su SINTAI per la WFD. Tutte le stazioni sono codificate o con il codice della WFD o con il codice EIONET.

Le stazioni in cui è stato condotto il monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo sono 25; le campagne di campionamento sono state generalmente 2 da parte di quasi tutte le regioni, mentre i parametri analizzati sono stati 470 (Tabella 4).

I risultati di ogni singolo campionamento sono allegati al presente documento.

4. BIBLIOGRAFIA

1. ISPRA Rapporti n /2017 -“Primo monitoraggio italiano delle sostanze dell’elenco di controllo (watch list) ai sensi del D. Lgs. 172/2015”
2. Feasibility of a Monitoring Mechanism Supporting a Watch List under the Water Framework Directive Report EUR 27002 EN (2014)
3. Progettazione di reti e programmi di monitoraggio delle acque ai sensi del D.Lgs. 152/2006 e relativi decreti attuativi – ISPRA – Manuali e Linee Guida 116/2014 - <http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/manuali-e-linee-guida/progettazione-di-reti-e-programmi-di-monitoraggio-delle-acque-ai-sensi-del-d.lgs.-152-2006-e-relativi-decreti-attuativi>
4. Water Framework Directive - Watch List Method -Analysis of 17 β -estradiol and estrone in water - Validation report, according to ISO 17025 requirements
5. ISO TS 13530 Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis. First edition 2009-03-15.
6. Water Framework Directive-Watch List Method- Analytical method for the determination of compound selected for the Surface water watch list- Tavazzi S. et al. - JRC report EUR27813 EN (2016)

Allegato A

ALLEGATO A

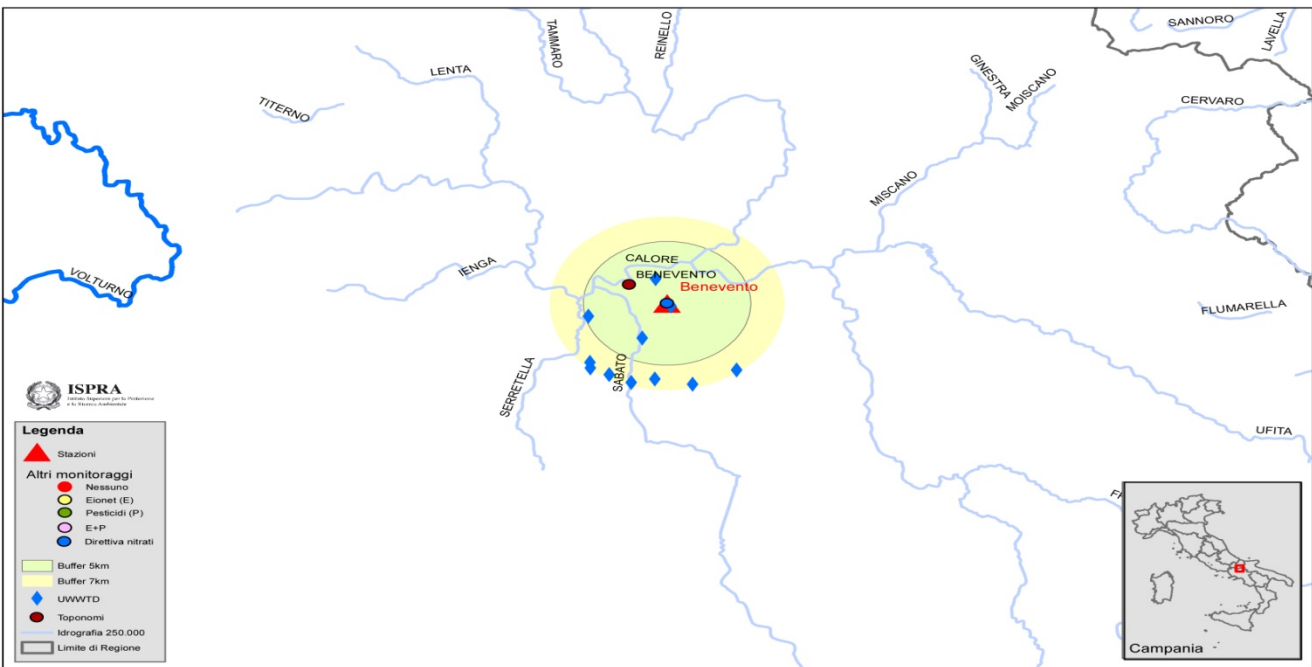
Schede delle nuove stazioni di monitoraggio in aggiunta a
quelle 2016

Campania

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELLA STAZIONE DI CAMPIONAMENTO

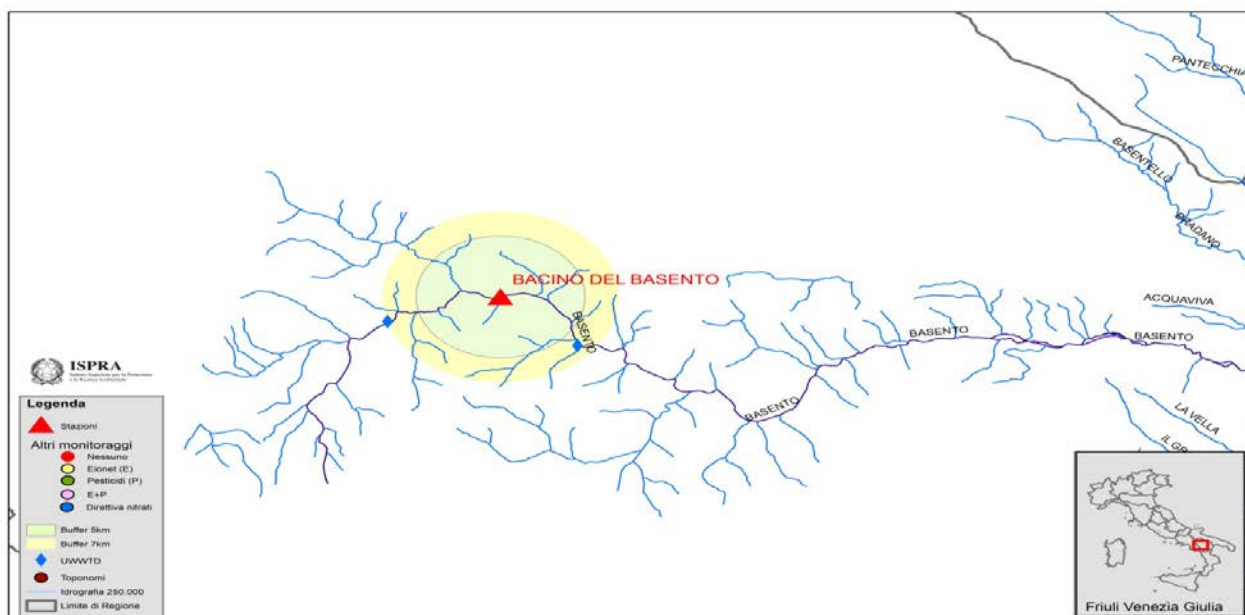
Nome della stazione: C9	Codice identificativo: ITF015RWN011012134CALOREVOLTUR18SS4C9A
Tipologia corpo idrico: SWB – Fiume Calore	
Regione: Campania	Provincia: Benevento (Foglianise)
Coordinate geografiche	Latitudine: 41,155513°
	Longitudine: 14,718212°
La stazione è già censita per il monitoraggio di: EIONET <input type="checkbox"/> PESTICIDI <input type="checkbox"/> NITRATI <input checked="" type="checkbox"/>	
Potenziali fonti di rischio circostanti: pressioni antropiche (agricole, industriali, ospedaliera).	

SOSTANZA	Sostanze di interesse per la stazione	SOSTANZA	Sostanze di interesse per la stazione
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)	X	Metiocarb	X
17-beta-estradiolo (E2)	X	Neonecodinoidi	X
Estrone (E 1)	X	Imidacloprid	X
Diclofenac	X	Tiacloprid	X
2,6 - di-terz-butil-4-metilfenolo	X	Tiametoxam	X
4-metossicinnamatodi 2-etilesile	X	Clotianidin	X
antibiotici macrolidi	X	Acetamiprid	X
Eritromicina	X	Ossadiazone	X
Claritromicina	X	Tri-allato	X
Azitromicina	X		



Basilicata

SCHEMA IDENTIFICATIVA DELLA STAZIONE DI CAMPIONAMENTO			
Nome della stazione: Bacino del Basento		Codice identificativo: IT-017-BS-P09/F	
Tipologia corpo idrico:			
Regione: Basilicata		Provincia: Potenza	
Coordinate geografiche		Latitudine: 40,649183	
		Longitudine: 15,90393	
La stazione è già censita per il monitoraggio di:			
EIONET	<input type="checkbox"/>	PESTICIDI	<input type="checkbox"/>
		NITRATI	<input checked="" type="checkbox"/>
<p>Potenziali fonti di rischio circostanti:</p> <p>Il punto di campionamento insiste a valle dell'impianto di depurazione dell'area urbana della città di Potenza. L'impianto di depurazione è deputato al trattamento dei reflui di 160 mila abitanti equivalenti. È al servizio del Comune di Potenza e dell'area industriale di Potenza e Tito. Lo scarico dell'acqua depurata avviene nell'asta fluviale del fiume Basento.</p>			
SOSTANZA	Sostanze di interesse per la stazione	SOSTANZA	Sostanze di interesse per la stazione
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)	X	Metiocarb	X
17-beta-estradiolo (E2)	X	Neonecodinoidi	X
Estrone (E 1)	X	Imidacloprid	X
Diclofenac	X	Tiacloprid	X
2,6 - di-terz-butil-4-metilfenolo	X	Tiametoxam	X
4-metossicinnamatodi 2-etilesile	X	Clotianidin	X
antibiotici macrolidi	X	Acetamiprid	X
Eritromicina	X	Ossadiazone	X
Claritromicina	X	Tri-allato	X
Azitromicina	X		



Allegato B

ALLEGATO B

Procedura di Campionamento

Campionamento: tecnica di campionamento

Le tecniche di campionamento per la WL seguono quelle presenti nelle linee guida della WFD n.7, 19 e 25 [1,2,3] e nei Manuali e Linee Guida APAT-IRSA-CNR [4]. Si richiede di eseguire un campionamento “medio-composito” effettuando prelievi in un intervallo di tempo. La scelta della durata del campionamento deve essere stabilita in funzione delle caratteristiche della stazione conoscendo le pressioni che vi incidono. Il campione finale sarà quindi ottenuto dalla miscelazione di incrementi raccolti ad intervalli prestabiliti.

I campioni di acqua devono essere prelevati con campionatori che si aprono e chiudono sotto la superficie dell'acqua (almeno a circa 20cm sotto la superficie), utilizzando bottiglie verticali (bottiglia di Niskin) oppure orizzontali (bottiglia di Van Dorn) o ancora, campionatori automatici.

Un campione di bianco deve essere prelevato durante le operazioni di campionamento. Tale bianco deve essere predisposto con utilizzo di acqua demineralizzata grado ultrapuro. Ogni bottiglia di campionamento prima dell'utilizzo deve essere prima avvinata con il campione che conterrà, sia esso il bianco oppure il campione reale. Nel caso in cui alcune sostanze devono subire trattamenti differenziati o nella conservazione del campione o nel pretrattamento analitico è raccomandato di separare le frazioni già in campo e utilizzare i contenitori adeguati.

L'analisi della colonna d'acqua richiede la concentrazione totale del composto sia misurando la frazione disciolta in acqua che la frazione presente nei solidi sospesi. Qualora a causa della presenza di solidi sospesi in quantità significative la tecnica di preparazione e analisi dei campioni richieda una preliminare filtrazione dell'aliquota prelevata questa evidenza verrà annotata dai laboratori precedenti su rapporto di prova

Inoltre per i contaminanti in traccia devono essere eseguite le buone pratiche di campionamento che includono l'uso dei bianchi nella fase di monitoraggio e la verifica della stabilità dei composti da monitorare considerando sia l'analita target che il limite di rilevabilità predeterminato sperimentalmente.

Trasporto e conservazione del campione

La maggior parte delle sostanze della WL sono sostanze bioattive e il loro monitoraggio è quindi soggetto ad attenta considerazione specialmente rispetto alla conservazione dei campioni considerando le caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze dell'elenco di controllo.

Le raccomandazioni per la conservazione dei composti della WL sono riportati di seguito:

1. Utilizzare contenitori in vetro scuro o coperti con fogli di alluminio per non alterare la composizione del campione. Utilizzare vetro silanizzato quando necessario. La pulizia della vetreria deve essere dimostrata con la presenza di bianchi sia di laboratorio che di campo.
2. Trasporto e conservazione a 4°C
3. Controllo del pH. I campioni dovranno essere consegnati al Laboratorio dell' Arpa di riferimento entro 48h dal campionamento, se non fosse possibile effettuare la consegna entro tale termine sarà necessario procedere all'acidificazione delle sole aliquote destinate alla determinazione degli ormoni (2L) aggiungendo circa 1 mL di acido cloridrico concentrato ultra-puro a 1 litro di campione, in modo da ottenere un pH=2-3. In questo caso un campione di bianco (acqua demineralizzata

Allegato B

ultrapura) con aggiunta di acido dovrà essere inviato insieme ai campioni ai laboratori di riferimento. Non dovranno essere acidificate le aliquote destinate alla determinazione dei rimanenti parametri.

4. Estrazione dei campioni entro 7 giorni o entro 48 H se il pH non è stato modificato.
5. L'estratto adsorbito su SPE deve essere conservato in congelatore ($\leq -18^{\circ}\text{C}$)
6. Analisi dell'estratto in SPE entro 30 giorni
7. Nel caso di campionamento su corsi d'acqua in prossimità delle coste, si chiede di effettuare il prelievo sufficientemente lontano dal recapito a mare in modo da poter disporre di un campione "non salmastro".
8. Volume acqua richiesto, comprensivo di quanto necessario per eventuali ripetizioni analisi :
 - a. per gli ormoni: 2 bottiglie da 1 litro in vetro scuro, refrigerate a 4°C
 - b. per le altre sostanze: 2 bottiglie da 1 litro in vetro scuro, refrigerata a 4°C
9. Identificare con apposita etichetta le aliquote acidificate.
10. Ai campioni devono corrispondere i verbali di campionamento secondo prassi vigenti presso le singole agenzie, nei quali devono essere riportati tutti i dati utili alla qualificazione dei campioni stessi. Per l'invio ai Laboratori di riferimento ogni campione dovrà essere accompagnato da relativo modulo di consegna campione