

# La qualità delle acque in riferimento agli usi. Il monitoraggio chimico.

Mario Carere

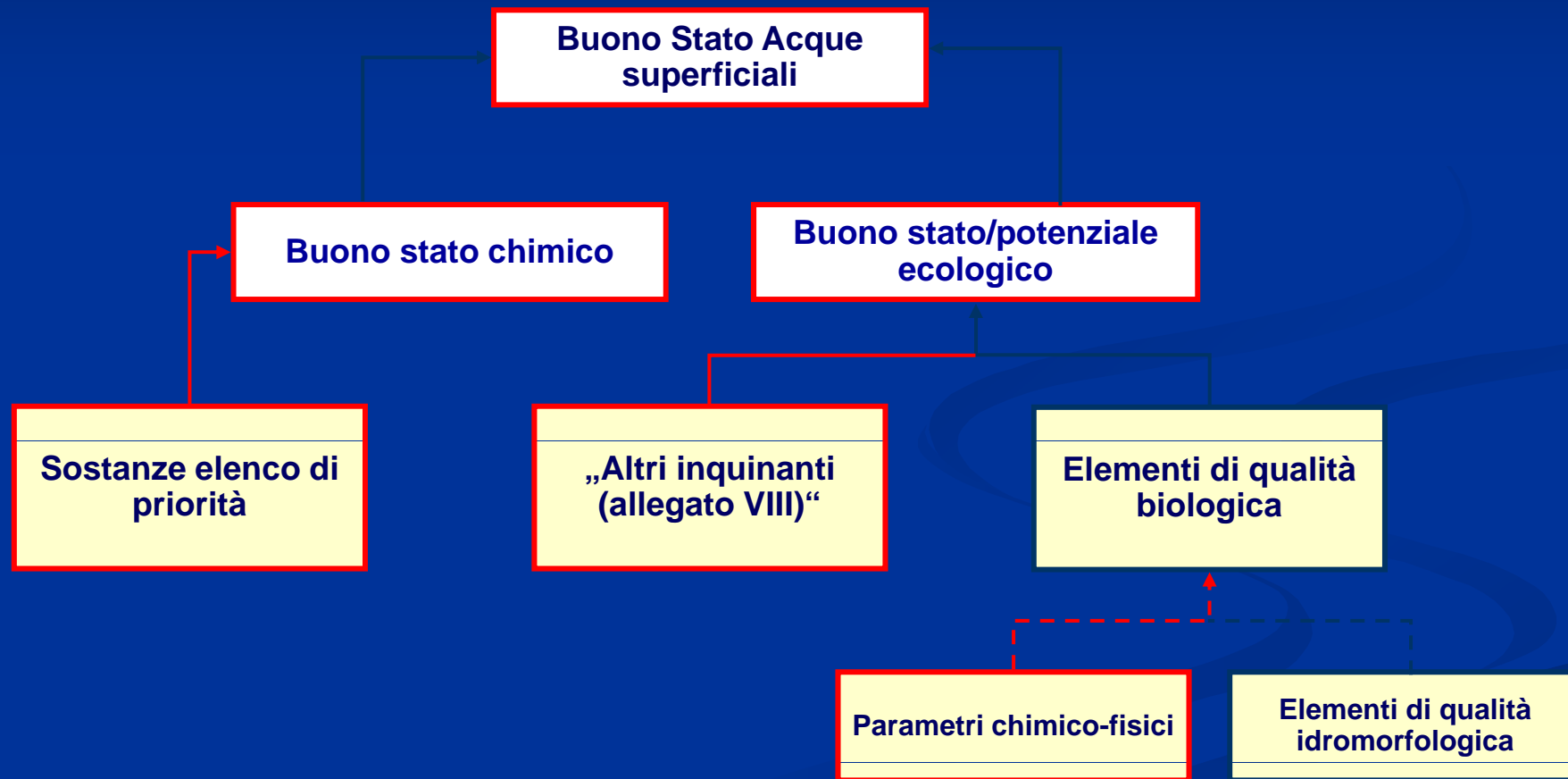
Istituto Superiore di Sanità

Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

[mcarere@iss.it](mailto:mcarere@iss.it)

Inea-26 Febbraio 2010

# Monitoraggio Chimico – Classificazione Direttiva Quadro Acque



>100000 chemical compounds:  
Industrial, consumer, pharmaca,  
personal care, etc.

**Direttiva  
Sostanze  
pericolose  
Liste 1 e 2**

DDT and metabolites  
(DDD, DDE)  
Aldrin  
Dieldrin  
Endrin  
Isodrin  
Carbon tetrachloride  
Perchloroethylene  
Trichloroethylen

Cadmium and compounds  
1,2-Dichloroethane  
Hexachlorobenzene  
Hexachlorobutadien  
Hexachlorocyclohexane  
Mercury and its compounds  
Pentachlorophenol  
Trichlorobenzene  
Trichloromethane

Alachlor  
Atrazine  
Benzene  
Brominated Diphenylethers  
C10-13 Chloroalkanes  
Chlorfenvinphos  
Chlorpyrifos  
Dichloromethane  
Di(2-ethylhexyl)phthalate  
Diuron  
Endosulfan  
Isoproturon  
Lead and its compounds  
Nickel and its compounds  
Nonylphenols  
Octylphenols  
Pentachlorobenzene  
Polyaromatic  
Hydrocarbons  
Simazine  
Tributyltin compounds  
Trifluralin

**2000/60  
sostanze  
prioritarie**

**OSPAR,  
Barcellona, altre  
liste**

**Inquinanti  
specifici-  
bacino**

# Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale (articolato)

- **Art. 1 – Obiettivi (buono stato chimico)**
- **Art. 3 – Standard di qualità ambientali**
- **Art. 4 – Zone di mescolamento**
- **Art. 5 – Inventario per scarichi, emissioni e perdite**
- **Art. 6 – Inquinamento trasfrontaliero**
- **Art. 8 – Emendamento allegato X Direttiva Quadro (revisione sostanze prioritarie)**

**DM 14 aprile n.56 del 2009 (acque superficiali)**  
**(GU 30 maggio 2009 n. 124)**

**Individua i criteri per il monitoraggio dello stato ecologico e chimico**

- Disposizioni sulla selezione dei siti di monitoraggio
- Disposizioni sulle frequenze di monitoraggio
- Disposizioni sulla selezione dei parametri
- Individuazione standard di qualità ambientale per le sostanze dell'elenco di priorità e per altri inquinanti.
- Disposizioni sulla qualità del dato analitico (ISO 17025)

## Decreto Ministeriale del 14 Aprile n. 56

- Standard di qualità ambientale (media annuale) nella colonna d'acqua per le 33 sostanze prioritarie e altre 8 sostanze dell'elenco di priorità.
- Standard di qualità ambientale (Massime Concentrazioni ammissibili) per alcune delle sostanze prioritarie.
- Standard di qualità nel sedimento di acque marino costiere e di transizione
- Standard di qualità nella colonna d'acqua e nei sedimenti (acque marino costiere e di transizione) per alti inquinanti rilevanti a livello nazionale
- Standard di qualità nel biota per metilmercurio, esaclorobenzene ed esaclorobutadiene .

## Sostanze prioritarie

- Alaclor
- Benzene
- Chlofenvinphos
- 1,2-Dichloroetano
- Dichlorometano
- Fluorantene
- Nickel e composti
- Triclorometano (Cloroformio)

## Pericolose prioritarie review



- Antracene
- Atrazina
- Chlorpyrifos
- DEHP
- Diuron
- Endosulfan
- Isoproturon
- Piombo e composti
- Naftalene
- Octilfenoli
- Pentaclorofenoli
- Simazina
- Triclorobenzeni
- Trifluralin

## Pericolose prioritarie

- Cadmio e composti
- C10-13-chloroalkanes
- Esaclorobenzene
- Esaclorobutadiene
- Esaclorocicloesane(in cl gamma isomer Lindano)
- Mercurio e composti
- Nonilfenoli
- IPA
- Pentaclorobenzene
- PBDE
- Tributilstagno e composti

# Decreto 14 aprile n.56

## Direttiva sostanze prioritarie Allegato 1: EQS per i prodotti fitosanitari

<i>Sostanza µg/L</i>	<i>Media Annuale Acque interne</i>	<i>Media Annuale altre acque</i>	<i>MCA Acque interne</i>	<i>MCA altre acque</i>
<i>Alachlor</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>0,7</i>	<i>0,7</i>
<i>Atrazina</i>	<i>0,6</i>	<i>0,6</i>	<i>2,0</i>	<i>2,0</i>
<i>Chlorfenvinphos</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>
<i>Chlorpyrifos</i>	<i>0,03</i>	<i>0,03</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>
<i>Diuron</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>1,8</i>	<i>1,8</i>
<i>Endosulfan</i>	<i>0.005</i>	<i>0.0005</i>	<i>0,01</i>	<i>0,004</i>
<i>Esaclorocicloesa no (608-73-1)</i>	<i>0,02</i>	<i>0,002</i>	<i>0,04</i>	<i>0,02</i>
<i>Isoproturon</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>1,0</i>	<i>1,0</i>
<i>Simazina</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>4</i>
<i>Trifluralin</i>	<i>0,03</i>	<i>0,03</i>	<i>Non applicabile</i>	<i>Non applicabile</i>



# Standard di qualità ambientale

- E' il valore di concentrazione di una sostanza chimica protettivo per la salute umana e l'ambiente.
- Tale valore dovrebbe garantire tutti gli usi legittimi di un corpo idrico.
- Può essere definito per la colonna d'acqua, i sedimenti o il biota

## STATO CHIMICO-DIRETTIVA QUADRO ACQUE

- **Standard di qualità ambientale-Media Annuale**: questo parametro è lo standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuale. Per ogni corpo idrico superficiale la conformità con questo standard richiede che in ogni punto di monitoraggio la media aritmetica delle concentrazioni misurate nell'arco di un anno sia inferiore allo standard
- **Standard di qualità ambientale-Massima Concentrazione Ammissibile**: questo parametro è lo standard di qualità ambientale espresso come massima concentrazione permessa. Per ogni corpo idrico superficiale la conformità con questo standard richiede che la concentrazione misurata in qualsiasi punto di monitoraggio entro il corpo idrico non ecceda lo standard.

# Metodologia utilizzata per la derivazione degli standard di qualità ambientali della direttiva sostanze prioritarie

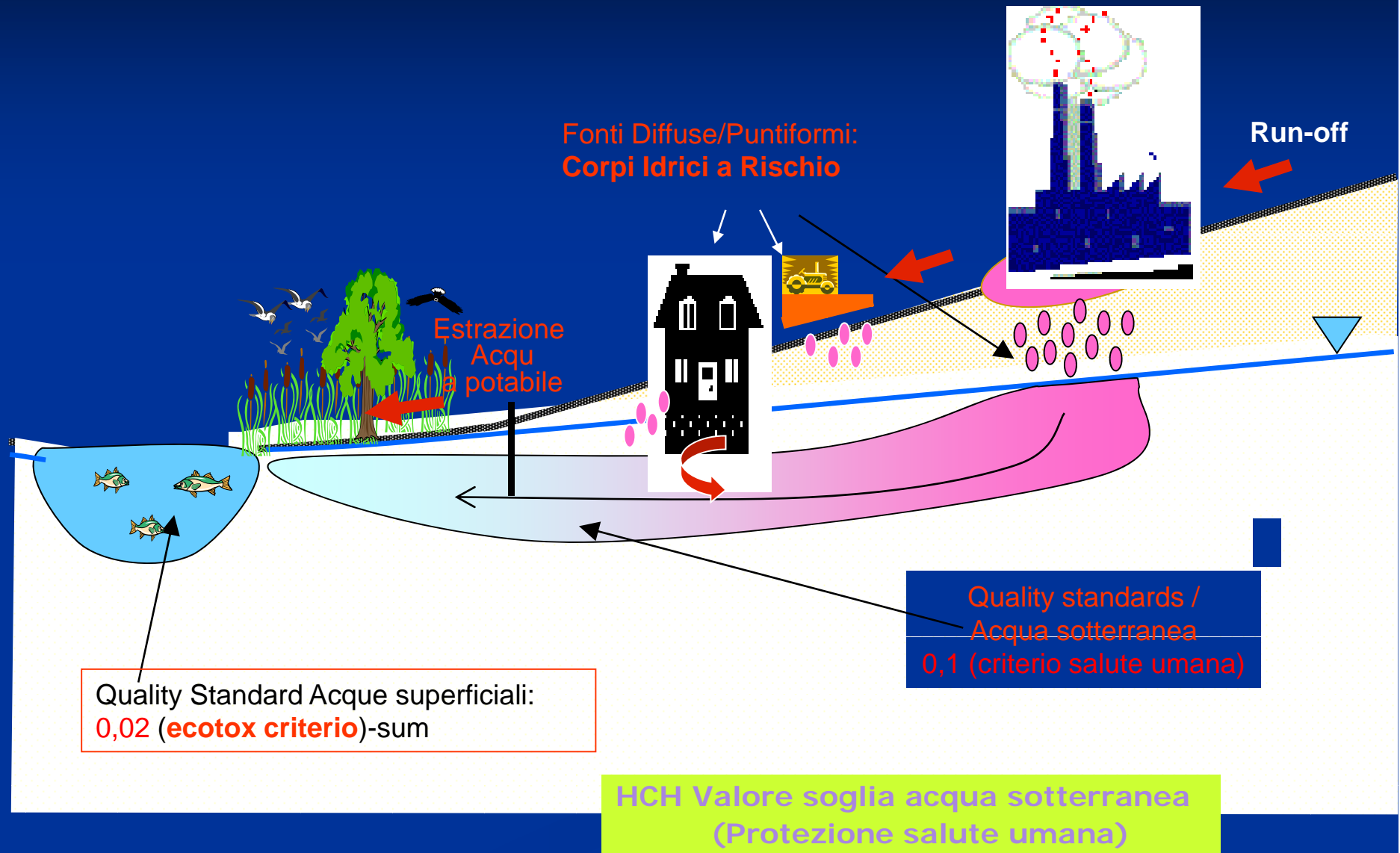
- Derivazione di standard di qualità per gli obiettivi specifici di protezione.
- Lo standard di qualità specifico con il valore più basso rappresenta lo standard di qualità ambientale.

<b><i>Obiettivi di protezione</i></b>	<b><i>Metodologie per la derivazione di standard di qualità specifici per le sostanze prioritarie</i></b>
<b>Comunità pelagica (acque interne)</b>	<b>Saggi acuti e cronici Applicazione fattori di sicurezza (allegato V Direttiva 2000/60)</b>
<b>Comunità pelagica (acque marine)</b>	<b>Saggi acuti e cronici Applicazione fattori di sicurezza/ schema TGD</b>
<b>Comunità bentonica (acque interne)</b>	<b>Applicazione equilibrio di ripartizione – dati di tossicità benthos</b>
<b>Comunità bentonica (acque marine)</b>	<b>Applicazione equilibrio di ripartizione– dati di tossicità benthos</b>
<b>Super predatori acquatici</b>	<b>Studi di tossicità dieta uccelli acquatici-utilizzo di BCF e BMF</b>
<b>Uomo (consumo prodotti ittici)</b>	<b>Principio dose giornaliera accettabile- utilizzo BCF</b>
<b>Uomo (consumo acqua potabile)</b>	<b>Direttiva europea 75/440/CE – Direttiva acqua potabile – 98/83/CE Livello di trattamento</b>

## Ottifenoli (comunità pelagica)

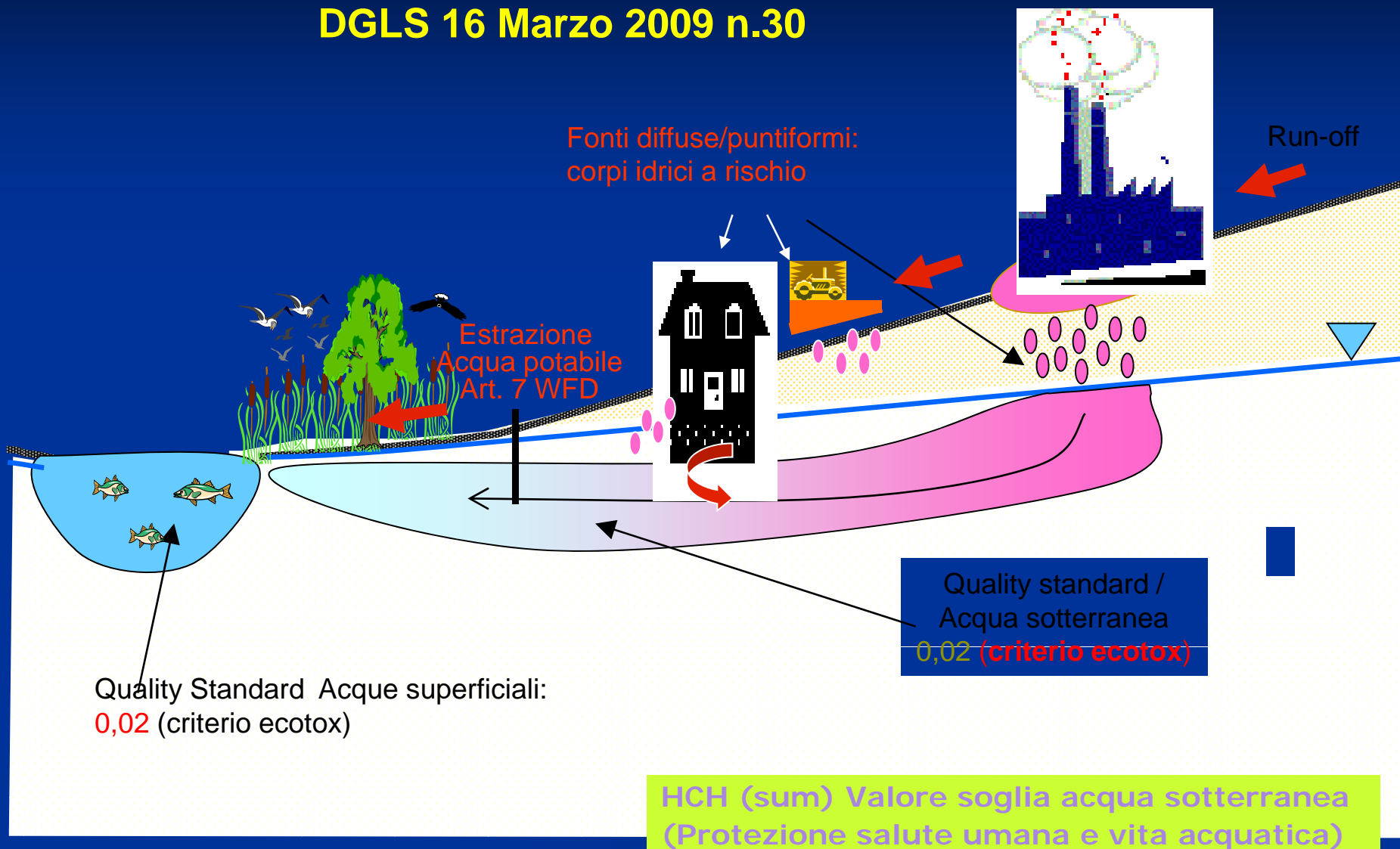
Obiettivo di protezione	Standard di qualità $\mu\text{g/L}$
Comunità pelagica (acque interne)	0,122 (valore direttiva)
Comunità pelagica (acque marine)	0,0122 (valore direttiva)
Comunità bentonica (acque interne)	Not applicable
Comunità bentonica (acque marine)	Not applicable
Super predatori acquatici	15,8
Uomo (consumo prodotti ittici)	13,7
Uomo (consumo acqua potabile)	No standard fissato

# Approccio Tradizionale per la definizione di valori soglia Per le acque sotterranee (esaclorocicloesano)



# Nuovo approccio per le sostanze prioritarie (interazione acque sotterranee/acque superficiali)

DGLS 16 Marzo 2009 n.30



# Elementi chiave del monitoraggio chimico

- Campionamento
- Selezione stazioni di campionamento
- Frequenza di campionamento
- Selezione dei parametri chimici
- Scelta delle matrici
- Standardizzazione
- Controllo e garanzia di qualità



## Parametri monitoraggio chimico

- Obbligo di analisi delle sostanze dell'elenco di priorità (33+8) scaricate nei bacini idrografici con frequenza di monitoraggio mensile.
- Obbligo di analisi degli altri inquinanti di cui all'allegato VIII della Direttiva Quadro che vengono scaricati in quantità significative nei bacini idrografici con frequenza trimestrale.
- Quantità significative (definizione): la quantità di una sostanza inquinante che potrebbe compromettere uno degli obiettivi della Direttiva Quadro (es. impatto su aree protette, aree destinate ad uso potabile..)

## DM 14 aprile n.56 (monitoraggio sorveglianza)

In riferimento alle sostanze dell'allegato VIII il monitoraggio è obbligatorio qualora siano scaricate e/o rilasciate e/o immesse e/o già rilevate in quantità significativa nel bacino idrografico o sottobacino. (frequenza trimestrale).

Per quanto riguarda invece la valutazione e classificazione dello stato chimico sono da monitorare le sostanze dell'elenco di priorità di cui al punto A.2.6 del presente Allegato per le quali a seguito di un'analisi delle pressioni e degli impatti, effettuata per ciascuna singola sostanza dell'elenco di priorità, risultano attività che ne comportano scarichi, emissioni, rilasci e perdite nel bacino idrografico o sottobacino. (frequenza mensile)

- ▶ What is EPER ?
- ▼ EPER search
  - ▶ Facility level
  - ▶ Industrial activity
  - ▶ EU15 / Member State overview
  - ▶ Pollutants
  - ▶ Map search
- ▶ EPER Review
- ▼ Download
  - ▶ EPER data (XML)
  - ▶ EPER Guidance document
- ▼ Links
  - ▶ National registers
  - ▶ EU / international organisations
- ▶ Contact us
- ▶ Acknowledgements

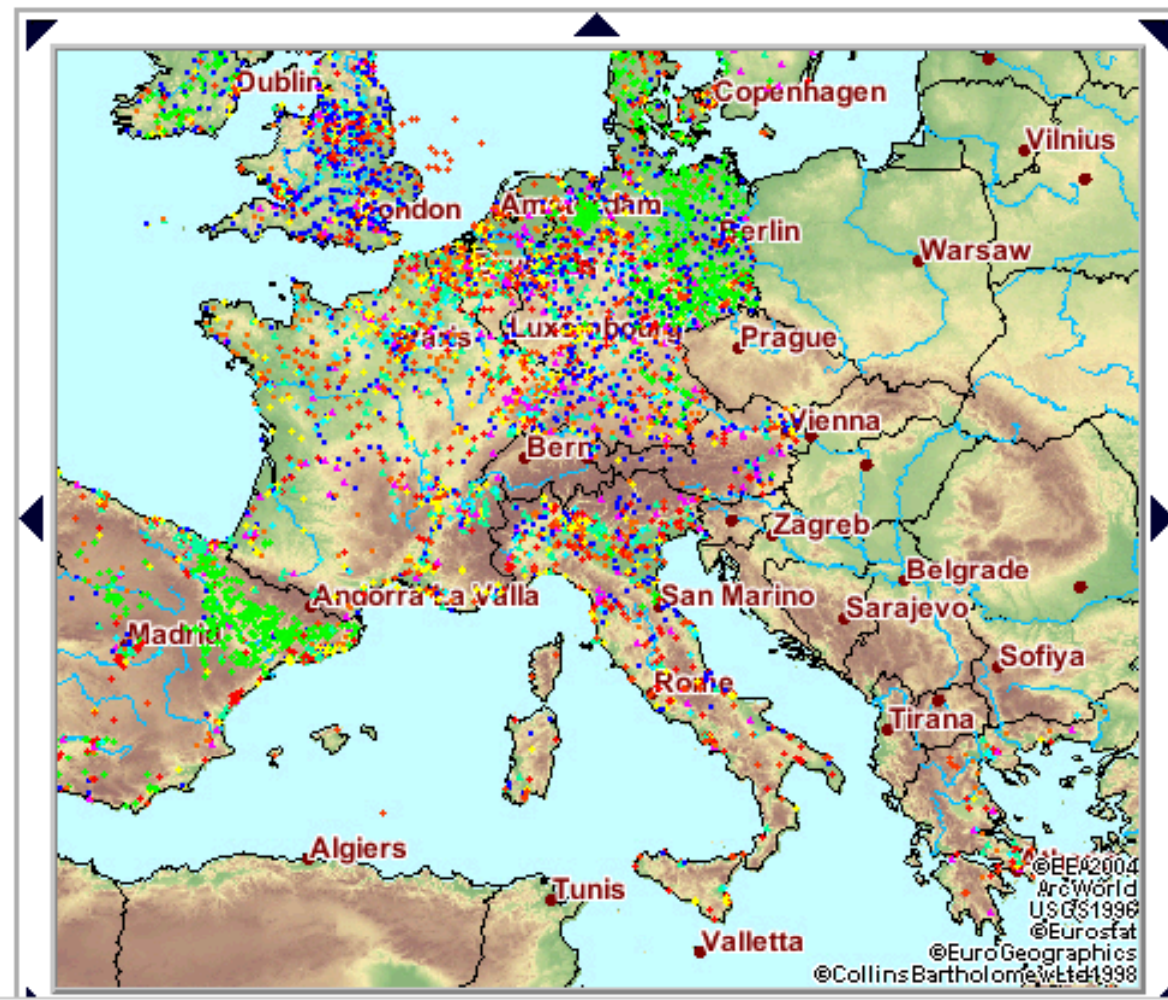
**All facilities in my country**

Select country

[Glossary](#)

[EPER Facility](#)

Show facilities emitting:  Show facilities in activity:  Show emissions to:  Air  Water  Both



Select tool for map interaction:

[Help](#)

**Legend:**

- 1 Energy industries
- ▲ 2 Production and processing of metals
- + 3 Mineral Industry
- 4 Chemical industry
- 5 Waste management
- 6 Other industrial activities
  - ▲ 6.1 Industrial plants for pulp and paper
  - + 6.6 Installations for pulp or paper

- ▶ What is EPER ?
- ▼ EPER search
  - ▶ Facility level
  - ▶ Industrial activity
  - ▶ EU15 / Member State overview
  - ▶ Pollutants
  - ▶ Map search
- ▶ EPER Review
- ▼ Download
  - ▶ EPER data (XML)
  - ▶ EPER Guidance document
- ▼ Links
  - ▶ National registers
  - ▶ EU / international organisations
  - ▶ Contact us
  - ▶ Acknowledgements

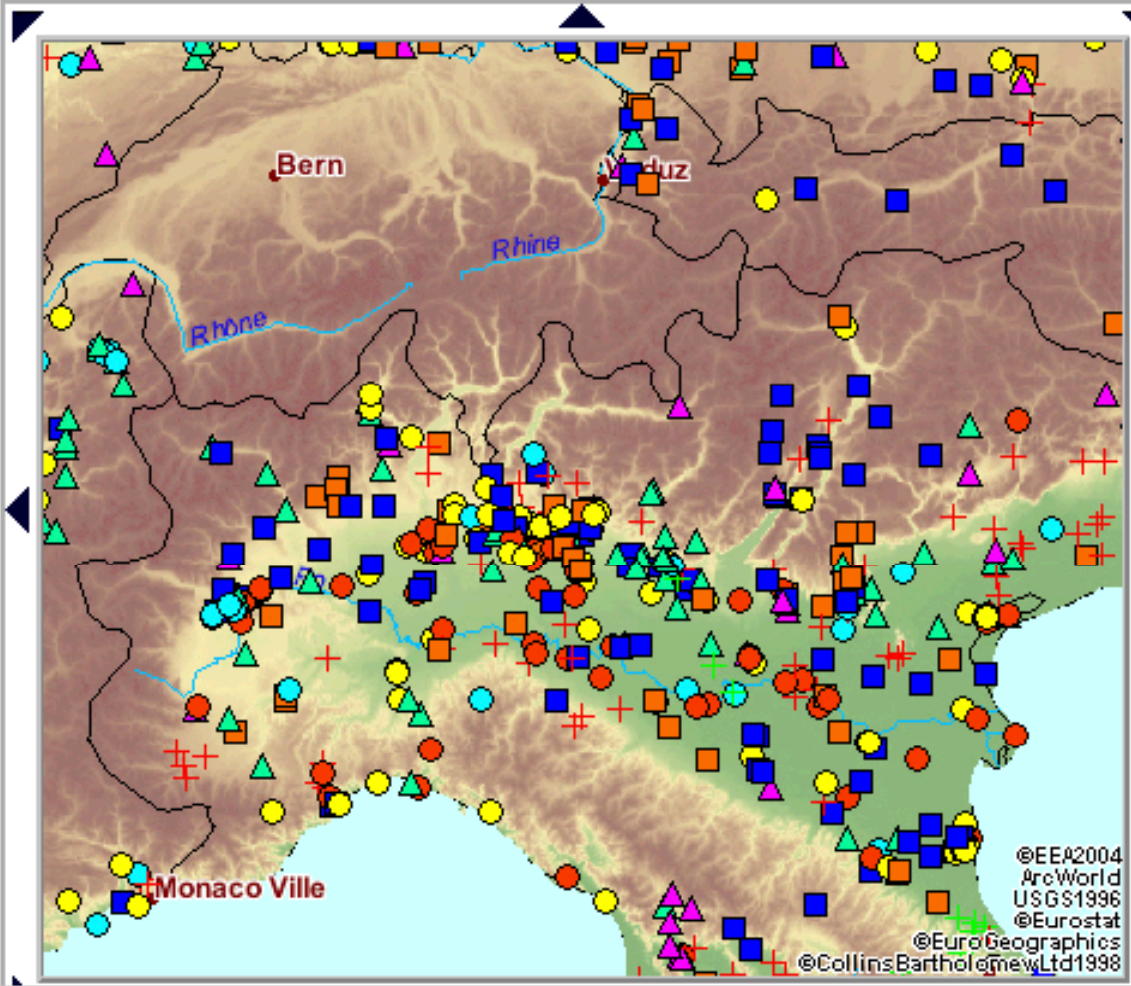
**All facilities in my country**

Select country [Dropdown]

[Glossary](#)

[EPER Facility](#)

show facilities emitting: [All] show facilities in activity: [All] show emissions to:  Air  Water  Both



Select tool for map interaction:

[Icons]

- [Help](#)
- Legend:**
- 1 Energy industries
  - ▲ 2 Production and processing of metals
  - + 3 Mineral Industry
  - 4 Chemical industry
  - 5 Waste management
  - 6 Other industrial activities
  - ▲ 6.1 Industrial plants for pulp and paper
  - + 6.6 Installations for pulp or paper

# Screening delle fonti: piombo

Gruppo di lavoro tecnico europeo

*“Expert advisory forum for priority substances and pollution control”*

Fonte	Rilevanza della fonte
Deposizione atmosferica sulle acque superficiali	XXX
Infiltrazioni nelle acque sotterranee	X
Attività agricole	X
Caccia/Pesca	XXX
Run off da costruzioni e materiali in area urbana	XX
Emissioni provenienti da abitazioni domestiche (batterie, rete idrica ...)	XX
<u>Attività industriali</u> : Piccole e medie imprese (diretto o via impianto di trattamento)	XX
<u>Attività industriali</u> : Grandi impianti industriali (diretto o via impianto di trattamento: produzione di zinco, miniere)	XXX XX
Trattamento rifiuti solidi	XX
Rilasci da suoli/sedimenti – inquinamento storico	XX

# Monitoraggio Direttiva Quadro

- Sorveglianza
- Operativo
- Indagine

## Selezione stazioni per il monitoraggio di sorveglianza

- Il monitoraggio di sorveglianza è realizzato su un numero sufficiente di corpi idrici superficiali in modo da fornire una valutazione complessiva delle acque superficiali di ciascun bacino o sotto-bacino idrografico.
- Devono essere monitorati tutti corpi idrici a rischio, potenzialmente a rischio e non a rischio di un bacino idrografico.
- Può essere necessaria più di una stazione per corpo idrico.

## Selezione stazioni per il monitoraggio operativo

- Il numero di stazioni di monitoraggio deve essere sufficiente per valutare l'ampiezza e l'impatto di:
  - Fonti puntiformi significative,
  - Fonti diffuse
  - Pressioni idromorfologiche
- Può essere necessaria più di una stazione per corpo idrico



# Frequenza

- Per il monitoraggio di sorveglianza le frequenze minime sono quelle indicate in allegato V 1.3.4 della Direttiva Quadro Acque (1 mese per le sostanze dell'elenco di priorità, 3 mesi per le altre sostanze).
- Per il monitoraggio operativo gli Stati Membri fissano una frequenza di monitoraggio che garantisca dati sufficienti a delineare una valutazione attendibile dello stato dell'elemento chimico ed al fine di valutare l'efficacia delle misure avviate.
- Le frequenze sono scelte in modo da accettare un livello accettabile di attendibilità e precisione.
- In linea di massima il monitoraggio è effettuato a intervalli non superiori a quelli indicati in allegato a meno che le conoscenze tecniche e le perizie di esperti non giustifichino intervalli più lunghi.

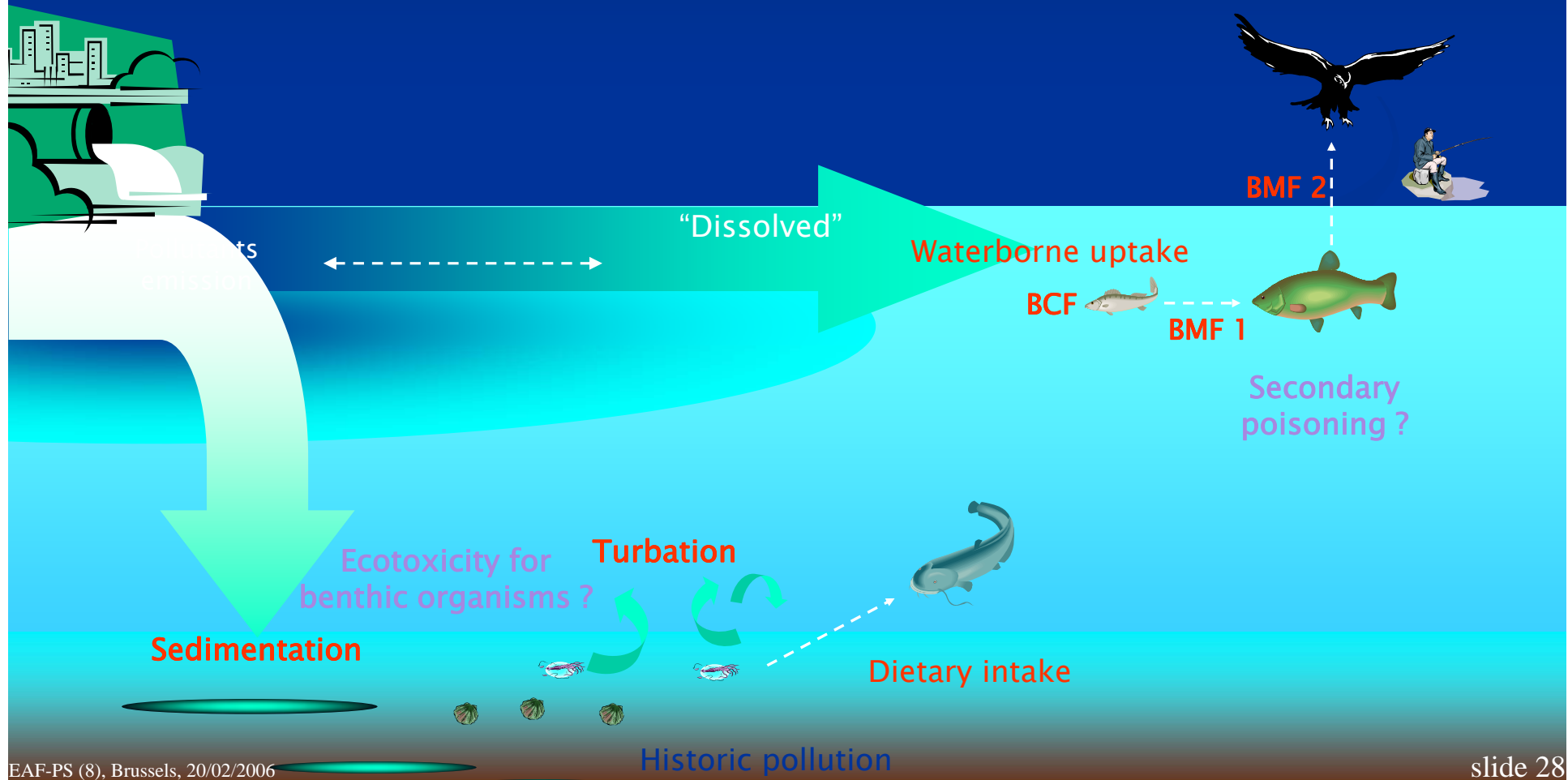
# Frequenza

- Un monitoraggio più frequente può essere necessario per rilevare cambiamenti a lungo termine e per stimare carichi inquinanti.
- Una frequenza ridotta di monitoraggio può essere giustificata quando le concentrazioni delle sostanze risultano inferiori agli standard di qualità ambientale e non vi è rischio di nuove pressioni.
- Nel caso di alcuni pesticidi che mostrano picchi di concentrazione in alcuni periodi dell'anno può essere giustificata una maggiore frequenza di campionamento.
- Le frequenze di monitoraggio indicate nella direttiva possono non essere praticabili nel caso di fiumi con portata nulla in alcuni periodi dell'anno.

# Scelta della matrice

- Colonna d'acqua
- Sedimenti
- Biota

# Scelta della matrice (colonna d'acqua, sedimenti, biota)

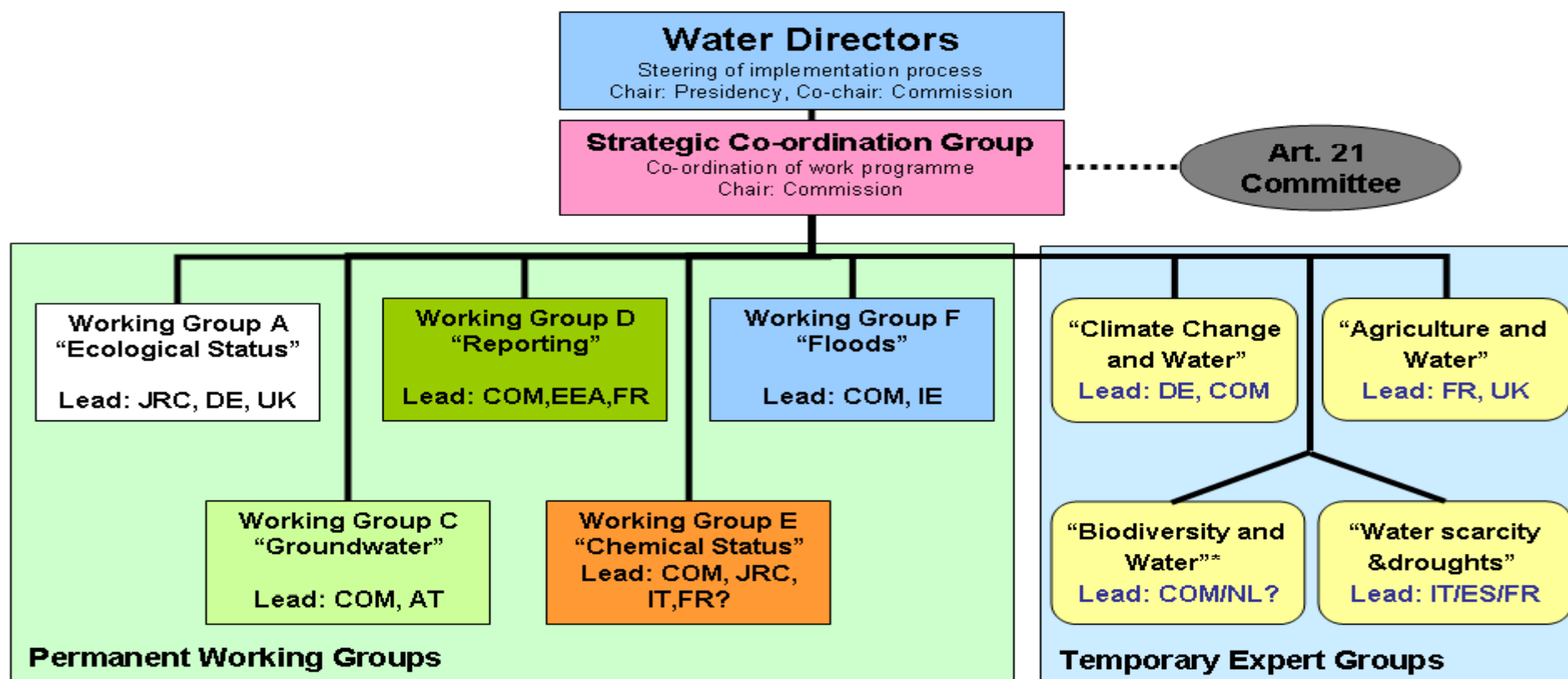


## Scelta della matrice-Coefficienti di ripartizione

Priority Substance	Log K <sub>ow</sub>	Log K <sub>oc</sub>
Alachlor	2.5-3.61	2.0-2.52
Anthracene	4.20-4.63	3.7-5.8
Atrazine	2.5	1.93
Benzene	2.13	1.26-3.01
Brominated diphenylethers		
Bis(pentabromophenyl)ether	6.27 (5.24-9.97)	5.18-5.84
Diphenyl ether, octabromo derivate	6.29 (8.35-8.90)	5.16-6.13
Diphenyl ether, pentabromo derivate	6.57 (7.88)	5.53-5.75
Cadmium and its compounds	<b>n.a.</b>	n.a.
C10-13-chloroalkanes	4.39-8.69	5.30
Chlorfenvinphos	2.99-4.22	1.97-2.68
Chlorpyrifos (-ethyl, -methyl)	4.69-5.30	3.65-4.19
1,2-Dichloroethane	1.45-1.79	1.28-2.34
Dichloromethane	1.25-1.3	0.23-2.6

# Water Directors conclusions

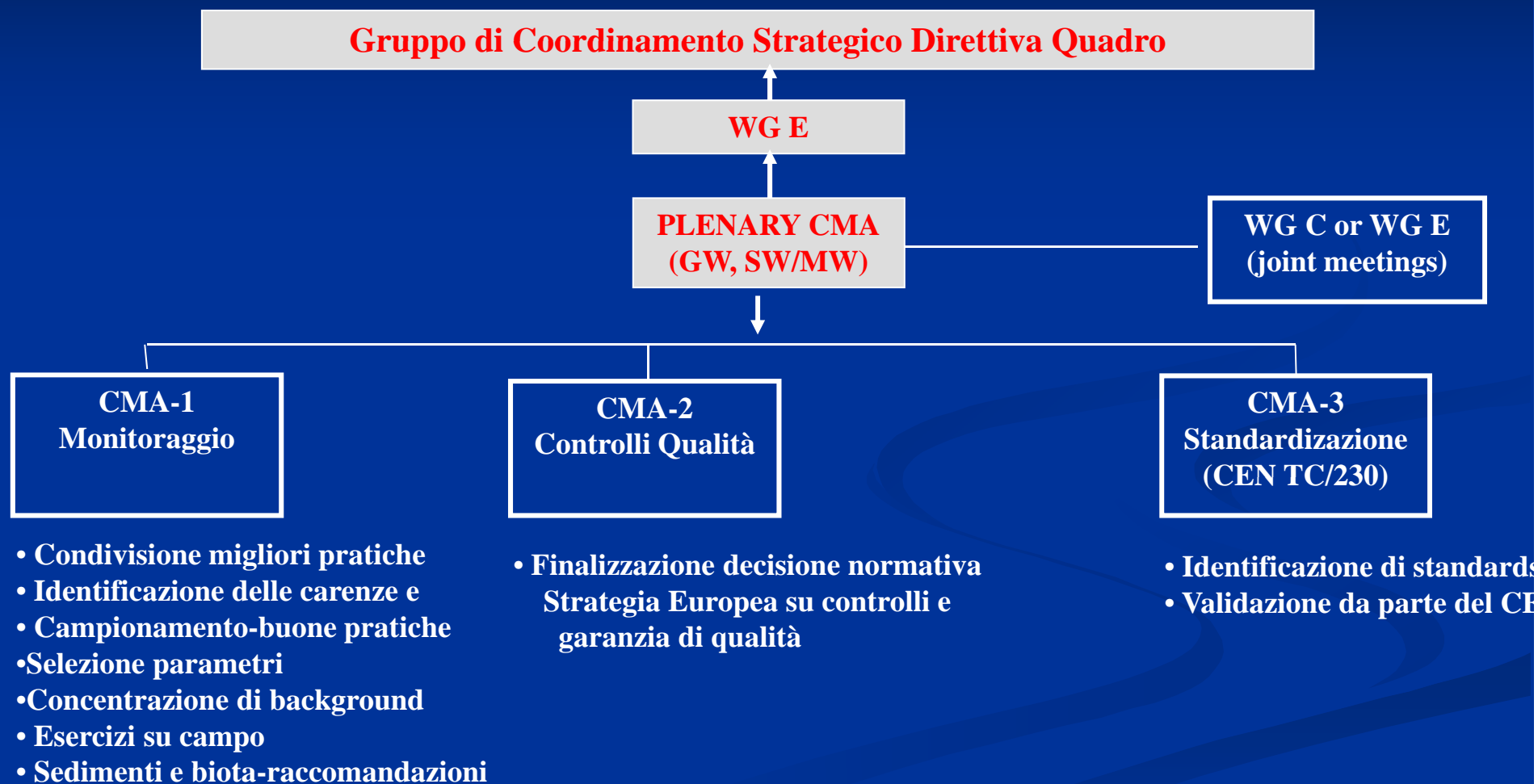
## CIS Organisation 2010-2012



\*The precise modalities of the work on biodiversity and water will be decided at a later stage after discussions by Nature Directors and Water Directors

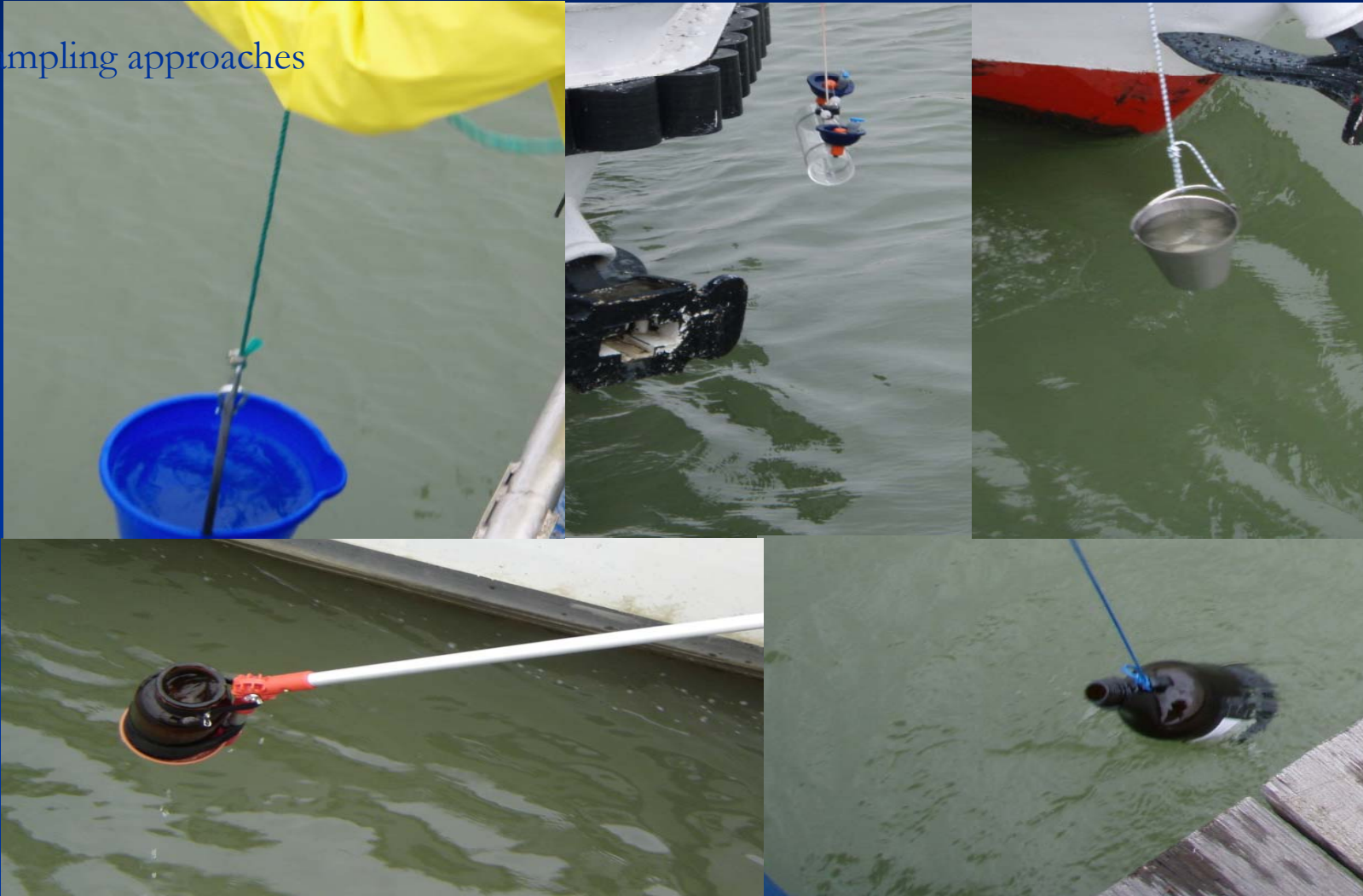
# Chemical Monitoring Activity (2007-2009)

## Italia-DG Environment-JRC



# CMA Field Trial

Sampling approaches





# Standardizzazione Metodiche analitiche

## Gruppo di lavoro Europeo-Chemical Monitoring Activity

<b><u>Compound</u></b> Pentabromodiphenylether (PBDE)		<b><u>Date</u></b> 8/24/2005	
		<b><u>Revision-No.</u></b> 1	
<b><u>CAS Number</u></b> 32534-81-9	<b><u>K<sub>ow</sub></u></b> 6.64-6.97	<b><u>Water Solubility [mg/l]</u></b> 9.00E-07	
<b><u>AA-EQS [µg/l]</u></b>		<b><u>MAC-EQS [µg/l]</u></b>	
<b><u>Inland Surface Waters</u></b> 0.0005	<b><u>Other Surface Waters</u></b> 0.0002	<b><u>Inland Surface Waters</u></b> 1.4	<b><u>Other Surface Waters</u></b> 1.4
<b><u>Available Standard Method</u></b> ISO/DIS 22032  Water quality - Determination of selected polybrominated diphenylethers in sediment and sewage sludge - Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry		<b><u>Method Description</u></b>  This International Standard specifies a method for the determination of selected PBDEs in sediment using gas chromatography/mass spectrometry in the electron impact or negative ion chemical ionisation mode. Extraction of PBDEs from the dried sample by an organic solvent is followed by an Clean-up of the extract by e.g. preparative multi-layer silica gel column chromatography. For determination of the concentration in the sample, an internal standard calibration over the total procedure is used.	
<b><u>Matrix</u></b> Sediment			
<b><u>Sampling</u></b> ISO 5667-13			
<b><u>Pretreatment</u></b> freeze-drying			
<b><u>Storage</u></b> at 4 °C in the dark in wide necked bottles			

COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY  
FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE  
(2000/60/EC)



Guidance Document No. 19

GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL  
MONITORING  
UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE

**COMMISSION DIRECTIVE 2009/90/EC****of 31 July 2009****laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status****(Text with EEA relevance)**

THE COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES,

Having regard to the Treaty establishing the European Community,

Having regard to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy <sup>(1)</sup>, and in particular Article 8(3) thereof,

Whereas:

demonstrate their competence through the participation in internationally or nationally recognised proficiency testing programmes and through the use of available reference materials. In view of harmonising practices at the Community level, the organisation of proficiency testing programmes should be based on relevant international standards. To that end, ISO/IEC guide 43-1 on proficiency testing by interlaboratory comparisons — Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes provides an appropriate guide. The results of those programmes should be evaluated on the basis of the internationally recognised scoring systems. In this regard, ISO-13528 on statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons provides appropriate standards.

CMA on-site 2 Report  
disponibile su CIRCA

[www.forum.europa.eu.int](http://www.forum.europa.eu.int)

JRC Scientific and Technical Reports



**Comparison of Monitoring Approaches  
for Selected Priority Pollutants  
in Surface Water  
CMA on-site 2**

A Chemical Monitoring Activity Initiative in support to the Water Framework Directive implementation

Georg Hanke, Jan Wollgast,  
Giulio Mariani, Tania Huber, Helle Skejō, Giovanni Locoro, Serafino Contini  
and Giovanni Bidoglio



EUR 24081 EN - 2009



Grazie per l'attenzione !!!!!

