

# ANALISI DI SOSTANZE PRIORITARIE IN MATRICI MARINE

## PARTE I. VERIFICA DELLE METODOLOGIE UFFICIALI ESISTENTI E LORO APPLICABILITÀ ALLE MATRICI MARINE

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 22.02.2018. Doc. n. 24/18



# ANALISI DI SOSTANZE PRIORITARIE IN MATRICI MARINE

## PARTE I. VERIFICA DELLE METODOLOGIE UFFICIALI ESISTENTI E LORO APPLICABILITÀ ALLE MATRICI MARINE

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 22.02.2018. Doc. n. 24/18

---

## **Informazioni legali**

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), insieme alle 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA) per la Protezione dell'Ambiente, a partire dal 14 gennaio 2017 fa parte del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), istituito con la Legge 28 giugno 2016, n.132.

Le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale  
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma  
[www.isprambiente.gov.it](http://www.isprambiente.gov.it)

ISPRA, Manuali e Linee Guida 175/2018  
ISBN 978-88-448-0884-6

Riproduzione autorizzata citando la fonte

## **Elaborazione grafica**

ISPRA - Area Comunicazione

*Grafica di copertina:* Franco Iozzoli

*Foto di copertina:* Franco Iozzoli e Paolo Orlandi

## **Coordinamento pubblicazione on-line:**

Daria Mazzella

**ISPRA** – Area Comunicazione

**22 febbraio 2018**

---

**Gruppo di Lavoro e contributi forniti:**

*Antonella Ausili*, ISPRA: capitoli 1, 2, paragrafi 3.1, 4.1, 5.1

*Laura Aguzzi*, ARPA Lazio

*Sonia Albanese*, ARPA Liguria

*Maria Grazia Aquila*, ARPA Campania

*Maria Teresa Berducci*, ISPRA: paragrafo 3.2, 4.2, 5.2

*Daniela Berto*, ISPRA

*Fabio Caporale*, ARTA Abruzzo

*Massimo Celio*, ARPA Friuli Venezia Giulia

*Manuela Ercolessi*, ARPA Marche

*Jari Falomo*, ARPA Friuli Venezia Giulia

*Mirco Leoni*, ARPA Lazio

*Chiara Maggi*, ISPRA: paragrafo 3.2, 4.2, 5.2

*Paola Martini*, ARPA Emilia Romagna

*Lucia Mura*, ARPA Sardegna

*Elena Romano*, ISPRA:

*Giulio Sesta*, ISPRA: paragrafi 3.1, 4.1, 5.1

*Christian Tiberiade*, ARPA Liguria

*Carmen Ventimiglia*, ARPA Campania

*Domenica Ventrice*, ARPA Calabria

Citare questo documento come segue:

*Ausili A., Berducci M.T., Maggi C., Sesta G., 2018. Analisi di sostanze prioritarie in matrici marine. Parte I. Verifica delle metodologie ufficiali esistenti e loro applicabilità alle matrici marine. ISPRA – Manuali e Linee Guida 175/2018. Roma febbraio 2018.*

---

# INDICE

PREMESSA .....	5
1. OBIETTIVO DELLE LINEE GUIDA .....	6
2. FASE RICOGNITIVA.....	8
3. ACQUE MARINE .....	12
3.1 Composti organici.....	12
3.1.1 <i>Composti organoclorurati</i> .....	12
3.1.2 <i>Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)</i> .....	17
3.1.3 <i>Erbicidi</i> .....	19
3.1.4 <i>Insetticidi organofosforati</i> .....	20
3.1.5 <i>Pentaclorofenolo</i> .....	20
3.1.6 <i>Alchilfenoli</i> .....	21
3.1.7 <i>Tributilstagno</i> .....	22
3.1.8 <i>Difeniletere bromato (PBDE)</i> .....	23
3.1.9 <i>Di [2-etilesilftalato]</i> .....	24
3.1.10 <i>Solventi organici</i> .....	25
3.2 Metalli.....	26
4. SEDIMENTI MARINI.....	29
4.1 Composti organici.....	29
4.1.1 <i>Composti organoclorurati</i> .....	29
4.1.2 <i>Policlorobifenili (PCB)</i> .....	31
4.1.3 <i>Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)</i> .....	32
4.1.4 <i>Diossine, Furani e Policlorobifenili diossina simile (PCB-DL)</i> .....	33
4.1.5 <i>Organometalli (tributilstagno)</i> .....	34
4.2 Metalli.....	35
5. ORGANISMI MARINI .....	38
5.1 Composti organici.....	38
5.1.1 <i>Esaclorobutadiene (HCBd)</i> .....	38
5.1.2 <i>Esaclorobenzene (HCB)</i> .....	39
5.1.3 <i>Fluorantene e Benzo [a] pirene</i> .....	39
5.1.4 <i>Polibromodifeniletere (PBDE)</i> .....	40
5.1.5 <i>DDT totale</i> .....	41
5.2 Metalli.....	42
6. CIRCUITI DI INTERCALIBRAZIONE.....	43
6.1 Acque marine .....	43
6.2 Sedimenti .....	43

---

## PREMESSA

Il presente volume *Verifica delle metodologie ufficiali esistenti e la loro applicabilità alle matrici marine* costituisce il documento preliminare ai volumi che compongono le *Linee guida sulle analisi di sostanze prioritarie in matrici marine* risultato dalle attività condotte dal Gruppo di Lavoro n. 4 dell'Area 1 "Formazione del dato" previsto all'interno del programma triennale 2014-2016 del Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente (SNPA).

Queste Linee Guida hanno come obiettivo quello di fornire metodologie, aggiornate e condivise dal SNPA, per l'analisi chimica delle sostanze appartenenti all'elenco di priorità in matrici marine, a disposizione di tutti i soggetti pubblici e privati che per varie ragioni devono eseguire una caratterizzazione o un monitoraggio ambientale, nell'ambito della normativa vigente.

In considerazione del numero di sostanze prese in considerazione e delle diverse matrici interessate, nonché delle criticità evidenziate per la determinazioni di alcune classi di queste sostanze, per le quali solo poche Agenzie riescono a raggiungere i requisiti di qualità richiesti dalle direttive europee, in particolare dall'ultimo D.lgs. 172 del 13 ottobre 2015, si è ritenuto più pratico produrre una serie di documenti divisi per classi di sostanze.

Il presente documento riporta una ricognizione generale delle prestazioni delle metodologie analitiche utilizzate dalle impegnate nelle indagini delle aree marino-costiere per la determinazione delle sostanze prioritarie nelle diverse matrici.

---

---

## 1. OBIETTIVO DELLE LINEE GUIDA

Come riportato nella premessa, l'obiettivo della *Linea guida sulle analisi di sostanze prioritarie in matrici marine* è mettere a disposizione delle Agenzie e di tutti i soggetti interessati metodologie analitiche per la determinazione di sostanze prioritarie in matrici marine da aggiornare periodicamente, in grado di raggiungere i requisiti di qualità richiesti dalla normativa vigente, in particolar modo tenendo conto di tutta l'attività europea di Common Implementation Strategy (CIS) per l'attuazione della Direttiva 2000/60/CE, e di alcune direttive figlie (Direttiva 2008/105/CE, Direttiva 2013/39/CE), che ha previsto la redazione di documenti a supporto del monitoraggio chimico di ecosistemi acquatici (*Guidance Document No. 19 on surface water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive; Guidance Document No. 25 on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive; Guidance Document No. 32 on biota monitoring (the implementation of EQS biota under the Water Framework Directive)*).

Diverse sono le Direttive Europee e normative nazionali che prevedono la caratterizzazione ambientale e/o il monitoraggio di aree marino-costiere mediante il campionamento e le analisi della colonna d'acqua, dei sedimenti e degli organismi marini al fine di valutare lo stato chimico e ecologico dei corpi idrici e/o gli impatti determinati da attività produttive e antropiche (realizzazione di infrastrutture, dragaggi, ripascimenti, ecc.).

Di seguito si riportano le principali normative di riferimento, alcune delle quali già citate in precedenza, sia europee che nazionali:

- Direttiva 2000/60/CE - Istituzione di un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque;
- D.lgs. 152/2006 - Testo Unico Ambientale;
- Direttiva 2008/105/CE - Standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque;
- Direttiva 2009/90/CE - Specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque;
- D.M. 260/2010 - Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali;
- D.lgs. 219/2010 - Attuazione della Direttiva 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque;
- Direttiva 2013/39/CE - Modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque;
- D.lgs. 172/2015 - 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;
- Direttiva 2008/56/CE - Direttiva quadro sulla strategia per l'ambiente marino;
- D.lgs. 190/2010 - Recepimento della Direttiva Strategia Marina;
- art. 5-bis Legge 28 gennaio 1994 n. 84 e s.m.i. "Disposizioni in materia di dragaggio" D.M. 7 novembre 2008 "Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale, ai sensi dell'articolo 1, comma 996, della legge 27 dicembre 2006, n. 296";
- D.M. 172/2016 - Regolamento recante la disciplina delle modalità e delle norme tecniche per le operazioni di dragaggio nei siti di interesse nazionale, ai sensi dell'articolo 5-bis, comma 6, della legge 28 gennaio 1994, n. 84;
- D.M. 173/2016 - Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini;
- D.lgs. 152/06, art. 109 - Immersione in mare di materiale derivante da attività di escavo e attività di posa in mare di cavi e condotte;
- D.M. 24/01/1996 - Scarico nelle acque del mare e in ambienti ad esso contigui, di materiali provenienti da escavo e altre movimentazioni.

---

L'attività iniziale del gruppo di lavoro è consistita nella raccolta ed elaborazione delle informazioni relative alle metodologie analitiche impiegate dalle Agenzie per la determinazione delle sostanze prioritarie per poi proseguire con la stesura delle Linee guide in cui sono descritte le metodologie analitiche impiegabili nel monitoraggio chimico delle tre matrici marine, acque, sedimenti e biota.

L'iniziale raccolta di informazioni, cominciata a marzo 2005 è stata successivamente aggiornata con l'emanazione del D.lgs. 172 del 13 ottobre 2015. L'elaborazione di queste informazioni ha permesso di avere un quadro abbastanza completo delle metodologie effettivamente adottate dalle Agenzie per il monitoraggio chimico delle matrici marine e si è ritenuto utile dedicare ad essa un volume specifico.



---

## 2. FASE RICOGNITIVA

Le attività del Gruppo di Lavoro sono iniziate nel febbraio 2015, con una fase di ricognizione delle metodologie analitiche utilizzate dalle Agenzie per la determinazione delle sostanze prioritarie nelle tre matrici marine. A tale scopo è stato predisposto e distribuito un questionario per ciascuna matrice (Tabella 1, Tabella 2, Tabella 3) per raccogliere informazioni sulle metodologie analitiche utilizzate, sui limiti di quantificazione e sulle eventuali partecipazioni a circuiti d'intercalibrazione.

L'elenco delle sostanze prioritarie e le matrici marine su cui ricercarle, è stato definito in base alla Direttiva 2009/90/CE, recepita in Italia con il D.lgs. 219/2010, poiché al momento della fase ricognitiva non era stato ancora emanato il D.lgs. 172/2015 "*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*".

Quest'ultimo Decreto ha introdotto novità di rilievo riguardo agli Standard di Qualità Ambientale (SQA) di alcune sostanze prioritarie per la colonna d'acqua e per gli organismi marini, che hanno richiesto l'aggiornamento o la messa a punto di procedure analitiche più aggiornate, a causa di nuovi e più sensibili limiti di quantificazione (LOQ) da raggiungere.

Ogni Agenzia ha restituito un questionario indicante per ogni sostanza e per ogni matrice (acqua, sedimento, biota) la metodologia impiegata e il limite di quantificazione raggiunto. Diverse Agenzie successivamente, hanno inoltre fornito le informazioni di dettaglio riguardanti l'esecuzione delle metodologie.

Le risposte del questionario hanno permesso di acquisire un'informazione quasi completa sulle prestazioni analitiche e sulla copertura dei parametri da ricercare nelle singole matrici, risultando una copertura pressoché totale per acqua e sedimenti e molto parziale per gli organismi marini. Alcune Agenzie, dopo l'emanazione del D.lgs. 172/2015, hanno fornito informazioni circa l'aggiornamento delle loro metodiche in funzione dei nuovi LOQ e di conseguenza sono stati aggiornati anche i risultati derivanti dal questionario.

Dall'analisi dei dati provenienti dal questionario emerge che molte Agenzie non riescono a raggiungere per alcune sostanze il LOQ adeguato, ad esempio le difficoltà maggiori sono state evidenziate per la determinazione dei composti organoclorurati nella matrice acqua. Stesso discorso per la determinazione del benzo [a] pirene, per il quale molte Agenzie non riescono a raggiungere il LOQ nell'acqua e nel biota, a causa dei nuovi SQA definiti dal D.lgs. 172/2015.

Da tenere presente che lo stesso decreto considera il benzo [a] pirene nell'acqua come marcatore degli altri Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) ed è, quindi, l'unica sostanza che deve essere monitorata per lo SQA come valore medio annuo; gli altri IPA, come benzo [b] fluorantene, benzo [k] fluorantene e benzo [g,h,i] perilene devono invece essere ricercati solo come SQA-CMA (Concentrazione Massima Ammissibile).

Altri problemi sono stati riscontrati nella determinazione di cadmio e mercurio nella matrice acqua, anche se per quest'ultimo il D.lgs. 172/2015 ha stabilito che la matrice su cui deve essere analizzato è il biota. Analogamente agli IPA, è prevista per il mercurio la determinazione dello SQA-CMA.

Un'altra classe che presenta problemi di determinazione nella matrice acqua è quella relativa ai composti organostannici.

Una volta completata la raccolta si è proceduto con l'elaborazione delle informazioni relative alle metodologie analitiche. Ai fini della valutazione circa l'applicabilità alle matrici marine delle metodologie impiegate, si è proceduto a un raggruppamento delle sostanze per analogia di struttura chimica, di modalità di determinazione analitica e di sensibilità richiesta.

Per ogni analita è stato effettuato il confronto tra limiti di quantificazione raggiunti e requisito normativo, cioè LOQ non maggiore del 30% dello SQA (secondo D.lgs. 219/2010 che recepisce la 2009/90/CE e attua la 2008/105/CE), in base ai valori di SQA fissati dal D.lgs. 172/2015.

**Tabella 1.** *Questionario metodologie analitiche adottate nella determinazione delle sostanze pericolose e prioritarie pericolose in matrici marine secondo D.M. 260/2010 - Acque marino costiere.*

<b>Elenco sostanze prioritarie e prioritarie pericolose</b>	<b>SI / NO</b>	<b>Limite di quantificazione</b>	<b>Metodologia analitica utilizzata<sup>1</sup></b>	<b>Partecipazione a circuiti di intercalibrazione</b>
Alaclor				
Alcani, C10-C13, cloro				
Aldrin				
Antiparassitari ciclodiene				
Antracene				
Atrazina				
Benzene				
Benzo [a] pirene				
Benzo [b] fluorantene				
Benzo [k] fluorantene				
Benzo [g,h,i] perilene				
Cadmio e composti				
Clorfenvinfos				
Clorpirifos (Clorpirifos etile)				
DDT totale				
p,p'-DDT				
1,2-Dicloroetano				
Diclorometano				
Dieldrin				
Di(2-etilesilftalato)				
Difeniletere bromato (sommatoria congeneri 28, 47, 99,100, 153 e 154)				
Diuron				
Endosulfan				
Endrin				
Esaclorobenzene				
Esaclorobutadiene				
Esaclorocicloesano				
Fluorantene				
Indeno(1,2,3-cd)pirene				
Isodrin				
Isoproturon				
Mercurio e composti				
Naftalene				
Nichel e composti				
4- Nonilfenolo				
Ottilfenolo(4-(1,1',3,3'-etrametilbutil-fenolo)				
Pentaclorobenzene				
Pentaclorofenolo				
Piombo e composti				
Simazina				
Tetracloruro di carbonio				
Tetracloroetilene				

<sup>1</sup> Specificare se trattasi di metodo interno allegando procedura.

Tricloroetilene
Tributilstagno composti (Tributilstagno catione)
Triclorobenzeni
Triclorometano
Trifluralin

**Tabella 2.** *Questionario metodologie analitiche adottate nella determinazione delle sostanze pericolose e prioritarie pericolose in matrici marine secondo D.M. 260/2010 – Sedimenti.*

Elenco sostanze prioritarie e prioritarie pericolose	SI / NO	Limite di quantificazione	Metodologia analitica utilizzata <sup>2</sup>	Partecipazione a circuiti di intercalibrazione
Aldrin				
Alfa esaclorocicloesano				
Antracene				
Benzo [a] pirene				
Benzo [b] fluorantene				
Benzo [k] fluorantene				
Benzo [g,h,i] perilene				
Cadmio				
Cromo VI <sup>3</sup>				
DDD				
DDE				
DDT totale				
Dieldrin				
Esaclorobenzene				
Beta esaclorocicloesano				
Fluorantene				
Esaclorobenzene				
Fluorantene				
Gamma esaclorocicloesano				
lindano				
Indenopirene				
IPA totali <sup>4</sup>				
Mercurio				
Naftalene				
Nichel				
Piombo				
PCB totali <sup>4</sup>				
Sommatoria T.E. PCDD, PCDF (Diossine e Furani) e PCB diossina simili <sup>4</sup>				

<sup>2</sup> Specificare se trattasi di metodo interno allegando procedura.

<sup>3</sup> Come riportato nel punto A.2.7.1 dell'allegato 1, per le sostanze PCB, Diossine, IPA totali e Cromo esavalente resta comunque l'obbligo del controllo nei sedimenti in considerazione del fatto che per dette sostanze non è stato individuato lo standard nella colonna d'acqua.

<sup>4</sup> Come riportato nel punto A.2.7.1 dell'allegato 1, per le sostanze PCB, Diossine, IPA totali e Cromo esavalente resta comunque l'obbligo del controllo nei sedimenti in considerazione del fatto che per dette sostanze non è stato individuato lo standard nella colonna d'acqua.

**Tabella 3.** *Questionario metodologie analitiche adottate nella determinazione delle sostanze pericolose e prioritarie pericolose in matrici marine secondo D.M. 260/2010 – Biota.*

<b>Elenco sostanze prioritarie e prioritarie pericolose</b>	<b>SI / NO</b>	<b>Limite di quantificazione</b>	<b>Metodologia analitica utilizzata<sup>5</sup></b>	<b>Partecipazione a circuiti di intercalibrazione</b>
Acido perfluorottano solfonico e derivati (PFOS) <sup>6</sup>				
Benzo [a] pirene <sup>6</sup>				
Dicofol <sup>6</sup>				
Difenileteri bromurati <sup>6</sup>				
Eptacloro ed eptacloroepossido <sup>6</sup>				
Esabromociclododecano (HBCDD) <sup>6</sup>				
Esaclorobenzene				
Esaclorobutadiene				
Fluorantene <sup>6</sup>				
Mercurio e composti				
Sommatoria T.E. PCDD, PCDF e PCB diossina simili <sup>6</sup>				

<sup>5</sup> Specificare se trattasi di metodo interno allegando procedura.

<sup>6</sup> Sostanze prioritarie per le quali la Direttiva 2013/39/UE del 12 agosto 2013 ha fissato SQA relativi al biota.

---

### 3. ACQUE MARINE

Per la matrice acqua, come per le altre due matrici, il capitolo è suddiviso in due parti, nella prima saranno discusse le metodologie analitiche per la determinazione delle sostanze riconducibili ai composti organici e nella seconda saranno esaminate le procedure analitiche relative alla determinazione dei metalli.

#### 3.1 Composti organici

Per la matrice acqua sono stati individuati i seguenti raggruppamenti delle sostanze:

- Composti Organoclorurati
  - o Pesticidi ciclodienici
  - o Pesticidi organoclorurati
  - o Altri composti organoclorurati
- Idrocarburi Policiclici Aromatici
- Erbicidi
- Insetticidi Organofosforati
- Pentaclorofenolo
- Alchilfenoli
- Tributilstagno
- Difeniletere bromato
- Di(2-etilesilftalato)
- Solventi organici

Per ogni raggruppamento di sostanze sono presentati i risultati relativi alle prestazioni analitiche delle metodologie impiegate dalle Agenzie.

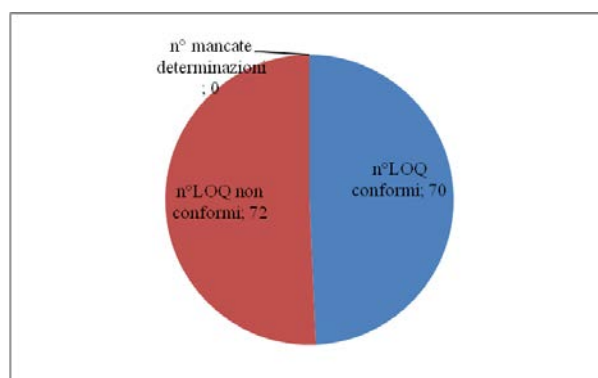
##### 3.1.1 Composti organoclorurati

In Tabella 4 sono riportati il valore di SQA e di LOQ nelle acque per ogni analita previsto dal D.lgs. 172/2015. Per la maggior parte dei composti organoclorurati entrambi i valori sono dell'ordine di poche unità di ng/l.

**Tabella 4.** SQA e LOQ richiesti i composti organoclorurati nelle acque marine.

Sostanza	SQA ( $\mu\text{g/l}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/l}$ )
Aldrin	$\Sigma$ 0.005	
Dieldrin	$\Sigma$ 0.005	
Endrin	$\Sigma$ 0.005	
Isodrin	$\Sigma$ 0.005	
Esaclorobutadiene	0.02	0.006
Pentaclorobenzene	0.0007	0.00021
Esaclorobenzene	0.002	0.0006
Esaclorocicloesano	0.002	
DDT totale	0.025	
p,p'-DDT	0.01	0.003
Endosulfan	0.0005	0.00015

Per alcuni analiti raggiungere il LOQ previsto richiede un livello di sensibilità analitica estremamente elevata e di conseguenza numerose criticità sono emerse nel corso dell'elaborazione dei dati forniti dalle Agenzie, infatti su un totale di n. 143 prestazioni n. 72 LOQ risultano non conformi ai requisiti (Figura 1).



**Figura 1.** Conformità dei LOQ richiesti per i composti organoclorurati nelle acque marine.

### Pesticidi ciclodienici

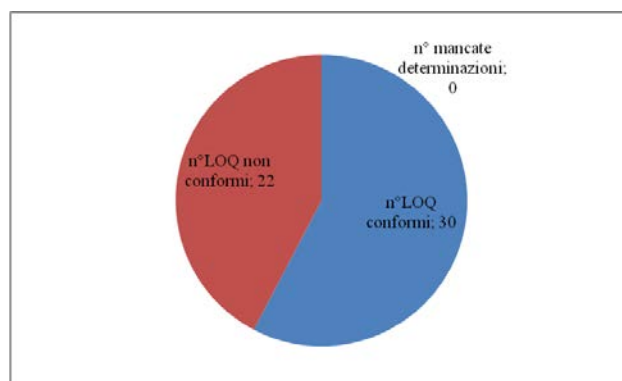
I pesticidi ciclodienici previsti dalla normativa sono quattro, lo SQA è stato definito solo per la loro somma e non per i singoli, mentre i LOQ dichiarati dalle Agenzie sono individuali. Di conseguenza la verifica dell'applicabilità delle metodologie è stata condotta effettuando il confronto tra il LOQ individuale e il requisito derivato dallo SQA per la sommatoria, il che rappresenta una situazione più favorevole ai fini del raggiungimento della conformità ai requisiti di prestazione analitica (Tabella 5). Ciononostante, a causa del valore estremamente basso dello SQA, sono emerse numerose criticità, con quasi la metà delle determinazioni non conformi ai requisiti fissati dalla normativa (Figura 2).

Derivare il LOQ obiettivo per singolo analita richiederebbe la definizione di un criterio per ricavarlo a partire dal LOQ collettivo, ma tale approccio comporterebbe comunque, nella verifica dell'applicabilità, un aumento del numero di prestazioni negative.

**Tabella 5.** LOQ raggiunti per i pesticidi ciclodienici nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Pesticidi ciclodiene			0.001	0.001	<0.01	0.002	0.0015			0.0005-0.1		0.0005		0.01
Aldrin	Σ 0.005	<0.05	0.001	0.001	<0.01	0.001	0.0015	0.004	0.001	0.0005-0.1	0.001	0.0005	0.005	0.01
Dieldrin		<0.05	0.001	0.001	<0.1	0.001	0.0015	0.002	0.001	0.0005-0.1	0.001	0.0005	0.005	0.01
Endrin		<0.05	0.001	0.001	<0.01	0.001	0.0015	0.004	0.01	0.0005-0.1	0.001	0.0005	0.005	0.01
Isodrin		<0.05	0.001	0.001	<0.01	0.001	0.0015	0.004	0.01	0.0005-0.1	0.001	0.0005	0.005	0.01

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).



**Figura 2.** Conformità dei LOQ richiesti per gli pesticidi ciclodienici nelle acque marine.

Non è stato possibile svolgere in maniera esaustiva l'esame delle metodologie analitiche impiegate per individuare quelle più idonee alla determinazione di queste sostanze, in quanto non tutte le Agenzie hanno fornito i dettagli della procedura impiegata e spesso sono state dichiarate metodiche che prevedono l'esecuzione di differenti modalità di determinazione strumentale, senza specificare l'opzione effettivamente adottata.

È emersa comunque una notevole eterogeneità tra le metodologie analitiche adottate dalle Agenzie, anche circoscrivendo l'esame alle sole Agenzie che riescono a raggiungere dei LOQ conformi, troviamo metodologie basate su tecniche strumentali diverse (Tabella 6).

Tre Agenzie utilizzano per la determinazione strumentale la GC/MS/MS, tre Agenzie impiegano il metodo IRSA-CNR-APAT 5060 (che prevede tre opzioni per la determinazione strumentale GC/MS, GC/ECD e GC/NPD) anche se una di esse (ARPAC) estremizza il fattore di concentrazione estraendo 2 l di campione e concentrando l'estratto a 0.2 ml. Un'Agenzia utilizza il metodo EPA 8270 (GC/MS) e un'altra il metodo ISTISAN 07/31 Met. ISS CAC 015 (SPE GC/ECD o GC/MS).

Esaminando il caso del Dieldrin (Tabella 6) si può notare come una stessa metodologia, impiegata da Agenzie diverse, fornisca prestazioni in alcuni casi conformi ed in altri casi non conformi ai requisiti. Ciò non significa che alcune Agenzie eseguono meglio di altre la procedura analitica, ma solo che le concentrazioni in questione si collocano al limite delle possibilità del metodo.

**Tabella 6.** Metodologie analitiche per la determinazione del Dieldrin nelle acque marine.

Sostanza	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Dieldrin	IRSA-CNR-APAT 5060	Rapp. Istisan 07/31 Met. ISS CAC 015 rev 00	IRSA-CNR-APAT 5060	IRSA-CNR-APAT 5060	Standard Methods 6410 B mod. GC/MS/MS	MI (GC/MS/MS)	Rapp. ISTISAN 07/31 Met. ISS CAC 015 rev 00	IRSA-CNR-APAT 5060	EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d	EPA 3510C (estr con imbuto separatore)+EPA8270D (2007) (GC/MS/MS)	IRSA-CNR-APAT 5060	EPA 3535A 2007 + Determinazione in GC/MS	IRSA-CNR-APAT 5060

*In rosso i metodi che raggiungono limiti di quantificazione non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).*

Dall'esame delle metodologie analitiche si desume che la sensibilità analitica richiesta viene raggiunta con l'adozione di una tecnica strumentale a elevata sensibilità come la GC/MS/MS, o con l'adozione di una serie di accorgimenti nell'intera procedura analitica per estremizzare il fattore di arricchimento (elevato volume di campione estratto, concentrazione a un volume finale ben inferiore a 1 ml, iniezione di grandi volumi, ecc.) e le condizioni operative dello strumento.

### **Pesticidi organoclorurati**

Gli analiti previsti dalla normativa riconducibili alla classe dei pesticidi organoclorurati sono cinque, lo SQA è fissato individualmente per tre di essi (Endosulfan, Esaclorobenzene e p,p'DDT), mentre per il DDT totale è fissato per la somma di quattro analiti (o,p'DDT, p,p'DDT, p,p'DDD e p,p'DDE) e per l'Esaclorocicloesano per la somma dei cinque isomeri ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ ), così come è indicato dal numero CAS (608-73-1) (Tabella 1).

La verifica dell'applicabilità delle metodologie utilizzate dalle Agenzie è stata effettuata confrontando il LOQ dichiarato per ciascun parametro con quello richiesto derivato dallo SQA relativo a ciascun analita. Come nel precedente caso dei pesticidi ciclodienici, tale approccio è stato seguito anche nel caso dei due parametri costituiti da sommatorie (DDT totale e Esaclorocicloesano), non adottando quindi criteri per l'individuazione di uno SQA individuale da impiegare per il calcolo di un LOQ target individuale.

Pur rappresentando questa una situazione più favorevole ai fini del raggiungimento della conformità ai requisiti di prestazione analitica, a causa del basso valore degli SQA, sono emerse numerose criticità (Tabella 7), infatti circa la metà delle determinazioni risultano conformi al requisito di legge (Figura 3).

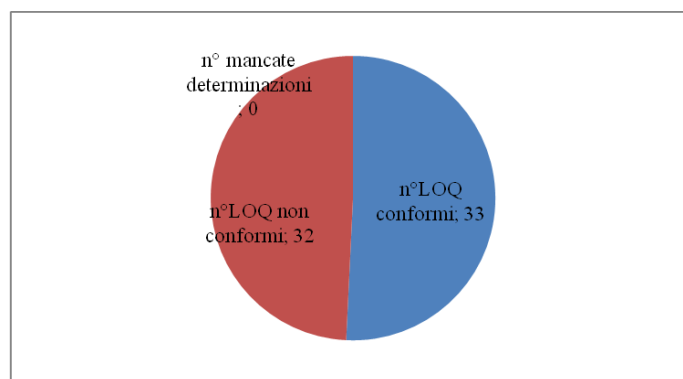
**Tabella 7.** LOQ raggiunti per i pesticidi organoclorurati nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
DDT totale	<b>Σ 0.025</b>	<0.30	0.001	0.0025	<0.01	0.0009	0.0075	0.004	0.002	0.001- 0.1	0.007	0.0005	0.005	0.01
p,p'-DDT	<b>0.01</b>	<0.05	0.001	0.0025	<0.01	0.0003	0.003	0.004	0.001	0.001- 0.1	0.003	0.0005	0.005	0.01
Endosulfan	<b>0.0005</b>	<0.05	0.0001	0.0001	<0.1	0.0001	0.00015	0.004	0.001	0.0005- 0.1	0.001	0.0005	0.005	0.01
HCB	<b>0.02</b>	<0.05	0.0001	0.0001	<0.01	0.0001	0.0006	0.004	0.001	0.0005- 0.1	0.0006	0.001	0.005	0.01
HCH	<b>0.002</b>	< 0.05	0.0001	0.001	<0.01	0.0003	0.0006	0.004	0.001	0.0005- 0.1	<u>0.001</u>	0.0005	0.005	0.01

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

Gli analiti che presentano maggiori difficoltà sono Endosulfan, Esaclorocicloesano e Esaclorobenzene. Nel caso dell'Endosulfan solo due Agenzie raggiungono il LOQ richiesto, mentre per le altre due sostanze solo tre Agenzie raggiungono un LOQ idoneo.

DDT totale e p,p'DDT presentano SQA leggermente più alti, anche se quasi la metà delle Agenzie non riesce a soddisfare completamente il requisito dei LOQ; tra l'altro, alcune Agenzie risultano conformi per il DDT totale, mentre non lo sono per il p,p'DDT.



**Figura 3.** Conformità dei LOQ richiesti per i pesticidi organoclorurati nelle acque marine.

L'esame delle metodologie analitiche impiegate dalle Agenzie per individuare quelle più idonee alla determinazione di questi analiti non è risultato completo, perché non tutte le Agenzie hanno fornito i dettagli della procedura impiegata e spesso sono state fornite metodiche che prevedono l'esecuzione di differenti modalità di determinazione strumentale, senza specificare l'opzione effettivamente adottata.

È comunque emersa una notevole eterogeneità tra le Agenzie e, anche circoscrivendo l'esame alle sei Agenzie che riescono a raggiungere LOQ conformi, troviamo metodologie basate su tecniche strumentali diverse. Esaminando il caso del p,p'DDT, si può notare come una stessa metodologia impiegata da Agenzie diverse, fornisca prestazioni in alcuni casi conformi e in altri casi non conformi ai requisiti (Tabella 8). Questo non significa necessariamente che alcune Agenzie eseguono meglio di altre la procedura analitica, ma solo che le concentrazioni in questione si collocano al limite delle possibilità del metodo.



Dall'esame delle metodologie analitiche si nota che la sensibilità analitica richiesta viene raggiunta o con l'adozione di una tecnica strumentale a elevata sensibilità, come la GC/MS/MS, o con l'adozione di una serie di accorgimenti nell'intera procedura analitica al fine di estremizzare il fattore di arricchimento (elevato volume di campione estratto, concentrazione a un volume finale ben inferiore a 1 ml, iniezione di grandi volumi, etc.) e le condizioni operative dello strumento.

**Tabella 8.** Metodologie analitiche per la determinazione del Dieldrin nelle acque marine.

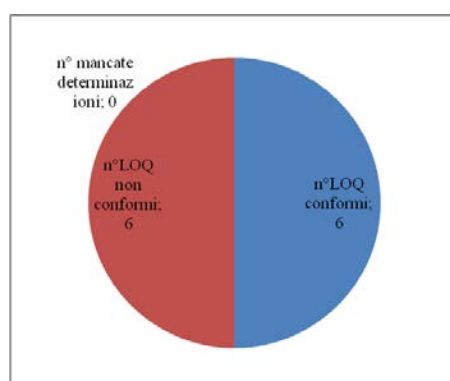
Sostanza	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
p,p'DDT	APAT CNR IRSA 5060 Man 29 2003	Rapp. Istisan 07/31 Met. ISS CAC 015 rev 00	IRSA-CNR-APAT 5060	5060 -APAT, IRSA-CNR (2003)	Standard Methods 6410 B mod. GC/MS/MS	MI (GC/MS/MS)	Rapp. ISTISAN 07/31 Met. ISS CAC 015 rev 00	APHA SM ed 21st 2005 6200 B	EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d	EPA 3510C +EPA8270D 2007 (GC/MS/MS)	APAT IRSA-CNR 2003 - 5060	EPA 3535A 2007 + Determinazione in GC/MS	APAT CNR IRSA 5060 Man 29 2003

In rosso i metodi che raggiungono limiti di quantificazione non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

### Altri composti organoclorurati

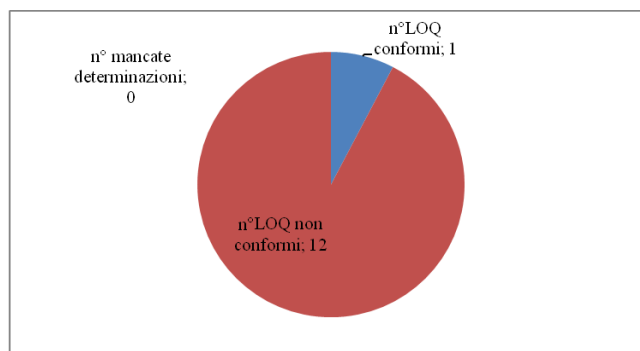
Vi sono altri due composti organoclorurati non riconducibili ai raggruppamenti dei pesticidi e sono l'Esaclorobutadiene (HCBd) e il Pentaclorobenzene (PeCB). Anche per essi la verifica dell'applicabilità delle metodologie ha evidenziato numerosi LOQ non conformi ai requisiti (Figura 4, Figura 5).

Nel caso del PeCB, le difficoltà incontrate sono da ricondurre al valore dello SQA particolarmente basso (0.0007  $\mu\text{g/l}$ ). Solo sei Agenzie raggiungono il LOQ richiesto, tre di queste indicano il metodo utilizzato: una, impiega la GC/MS/MS, un'altra la SBSE e la terza il metodo EPA 8270 (GC/MS), anche se non sono stati forniti ulteriori dettagli sulle modalità esecutive (Tabella 6). Le altre Agenzie, alcune delle quali impiegano quest'ultimo metodo, non raggiungono la conformità.



**Figura 4.** Conformità dei LOQ richiesti per il Pentaclorobenzene (PeCB) nelle acque marine.

Nel caso dell'Esaclorobutadiene (HCBd) i problemi riscontrati dalla quasi totalità delle Agenzie non sono riconducibili al valore dello SQA relativamente alto (0.02  $\mu\text{g/l}$ ), quanto alla tecnica di determinazione impiegata. Infatti, data la sua volatilità, le Agenzie lo determinano insieme ai solventi organici con tecniche specifiche per questa tipologia di analiti ma inadeguate per l'HCBd che presenta un SQA comunque molto più basso rispetto ai solventi organici.



**Figura 5.** Conformità dei LOQ richiesti per l'Esaclorobutadiene (HCBD) nelle acque marine.

Per ottenere prestazioni migliori l'HCBD andrebbe determinato, in modo analogo agli altri composti organoclorurati menzionati, attraverso procedure estrattive e non mediante *purge&trap* o spazio di testa. Ovviamente in questo caso dovrebbe essere prestata particolare attenzione alle fasi di concentrazione dell'estratto per evitare perdite dell'HCBD.

**Tabella 9.** LOQ raggiunti per i pesticidi organoclorurati per le acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
HCBD	0.02	<0.01	0.02	0.015	<0.01	0.02	0.006	0.01	0.01	0.05-0.1	0.01	0.1	0.01	0.05
PeCB	0.0007	<0.05	0,0001	0.00015	<0.01	0.0001	0.0002	0.0001-0.05	0.001	0.0005-0.1	0.0002	0.0005	0.005	0.01

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

Legenda: HCBD = Esaclorobutadiene, PeCB = Pentaclorobenzene.

### 3.1.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

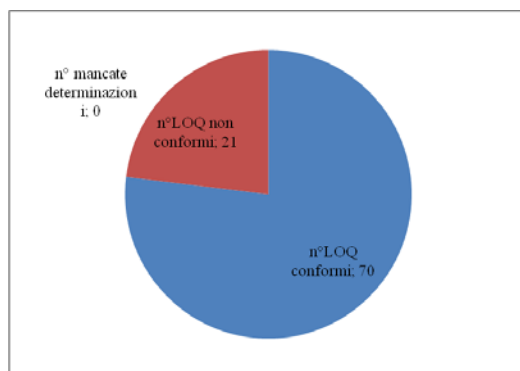
Il D.lgs. 172/2015 ha introdotto diverse novità:

- SQA più bassi per Fluorantene e Benzo [a] pirene rispetto al D.M. 260/2010;
- Benzo [b] fluorantene, Benzo [k] fluorantene, Benzo [g,h,i] perilene e Indeno [1,2,3-cd] pirene non hanno SQA-MA;
- per le prime tre sostanze di queste ultime quattro il D.lgs. 172/2015 ha introdotto lo SQA-CMA.

**Tabella 10.** SQA e LOQ richiesti per gli Idrocarburi Policiclici Aromatici nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	LOQ (µg/l)
Naftalene	2	0.6
Antracene	0.1	0.03
Fluorantene	0.0063	0.002
Benzo [a] pirene	0.00017	0.00005
Benzo [b] fluorantene	0.017 CMA	0.005
Benzo [k] fluorantene	0.017 CMA	0.005
Benzo [g,h,i] perilene	0.00082 CMA	0.00025
Indeno [1,2,3-cd] pirene		

L'abbassamento dei limiti richiesti dalla normativa per gli IPA ha determinato l'adeguamento delle metodologie da parte di molte Agenzie nel corso della definizione di queste linee guida, e in base ai dati più aggiornati, è risultato che vi sono n. 70 conformità al LOQ e n. 21 non conformità (Figura 6).



**Figura 6.** Conformità dei LOQ richiesti per gli IPA per le acque marine.

Le non conformità si riferiscono principalmente al Benzo [a] pirene e Benzo [g,h,i] perilene, gli analiti che presentano i LOQ più bassi.

Solo cinque Agenzie riescono a raggiungere la conformità per l'analita che presenta il LOQ più basso, il Benzo [a] pirene: tre di queste impiegano come tecnica di determinazione strumentale la GC/MS/MS (in triplo quadrupolo), una impiega l'HPLC/FLD con un rivelatore fluorimetrico particolarmente sensibile e una impiega la SBSE. Le restanti Agenzie non riescono a raggiungere il LOQ per Benzo [a] pirene.

**Tabella 11.** LOQ raggiunti per gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Naf	2	<0.005	0.0005	0.021	<0.005	0.001	0.6	0.0001	0.00005	0.01-0.1	0.1	0.002	0.1	0.05
Ant	0.1	<0.005	0.0005	0.022	<0.005	0.0001	0.03	0.0001	0.00005	0.0005-0.1	0.03	0.002	0.001	0.005
Flt	0.0063	<0.005	0.0005	0.002	<0.005	0.0001	0.002	0.0001	0.00005	0.0005-0.1	0.0019	0.002	0.001	0.005
B[a]P	0.00017	<0.005	0.0005	0.0017	<0.005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.0005-0.1	0.00005	0.002	0.001	0.005
B[b]Fl	0.017 CMA	<0.005	0.0005	0.003	<0.005	0.0001	0.005	0.0001	0.00005	0.0005-0.1	0.005	0.002	0.001	0.005
B[k]Fl	0.017 CMA	<0.005	0.0005	0.003	<0.005	0.0001	0.005	0.0001	0.00005	0.0005-0.1	0.005	0.002	0.001	0.005
B[g,h,i] per	0.00082 CMA	<0.005	0.0005	0.002	<0.005	0.0001	0.002	0.0001	0.00005	0.0005-0.1	0.0025	0.002	0.0002	0.001
Ind[1,2,3-cd]pir		<0.005	0.0005	0.05	<0.005	0.0001		0.0001	0.00005	0.0005-0.1	0.0006	0.002	0.0002	0.001
metodo		Metodo interno	IRSA-CNR-APAT 5080	EPA 3510 C+ EPA 3630+ EPA 8270D	EPA 3510 + 3630 + 8270	Estrazione L/L GC/MS/MS	IRSA-CNR-APAT 5080	IRSA-CNR-APAT 5080 (SPE, HPLC/FLD)	EPA 525.3 8270 GC/MS/MS	EPA 525.3- 3510c- 3535- 8270d	SBSE + GC/MS	IRSA-CNR-APAT 5080	PA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	IRSA-CNR-APAT 5080

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

Legenda: Naf = Naftalene; Ant = Antracene; Flt = Fluorantene; B[a]P = Benzo [a] pirene; B[b]Fl = Benzo [b] fluorantene; B[k]Fl = Benzo [k] fluorantene; B[g,h,i]per = Benzo [g,h,i] perilene; Ind[1,2,3-cd]pir = Indeno [1,2,3-cd]pirene.

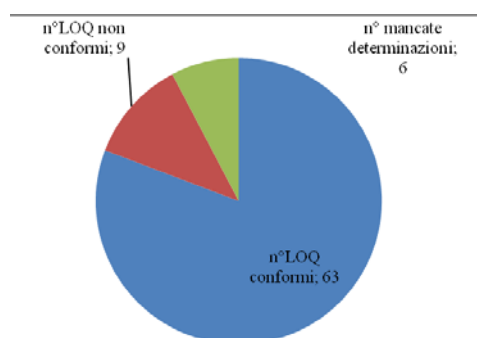
Dall'analisi delle metodiche impiegate dalle Agenzie è emerso che le tecniche di estrazione del campione acquoso e i fattori di concentrazione (rapporto fra volume del campione e volume finale dell'estratto) sono diversificate fra le varie Agenzie, anche fra quelle che raggiungono i LOQ conformi. Gli aspetti legati all'estrazione e concentrazione del campione non risultano essere quelli determinanti ai fini del raggiungimento della conformità al LOQ. Il fattore più importante risulta la sensibilità analitica della tecnica di determinazione strumentale impiegata.

### 3.1.3 Erbicidi

Le metodologie impiegate dalle Agenzie per la determinazione degli analiti riconducibili alla eterogenea classe degli erbicidi sono molto numerose e diverse tra loro inoltre, a causa dell'eterogeneità di caratteristiche chimiche, molte Agenzie non impiegano un'unica procedura per tutti i 6 composti.

Le metodologie utilizzate sono IRSA-CNR-APAT 5060 o 5050, ISTISAN 07/31 Met. ISS CAC 015, EPA 3511, EPA 3535A 2007 con determinazione in GC/MS, EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d, EPA 8321B 2007, Standard Methods 6410 e per molte di esse non sono stati forniti i dettagli sulle condizioni operative.

Le tecniche variano da estrazione liquido-liquido a estrazione in fase solida su disco o su cartuccia a preconcentrazione on line, mentre le tecniche di determinazione sono gascromatografia o cromatografia liquida con rivelazione per spettrometria di massa (anche in tandem, sia in GC che in LC), rivelatore UV o a serie di diodi, o non ulteriormente specificata. In generale, non emergono particolari criticità per il raggiungimento della conformità ai LOQ (Figura 7).



**Figura 7.** Conformità dei LOQ richiesti per gli erbicidi nelle acque marine.

L'analita per il quale si registra qualche difficoltà è il Trifluralin, anche se c'è da sottolineare che quattro Agenzie non raggiungono la piena conformità solo per un'inezia (LOQ = 0.01 invece di 0.009). Per Diuron e Isoproturon l'unica Agenzia che non raggiunge il LOQ richiesto utilizza HPLC con rivelatore UV (Tabella 12).

**Tabella 12.** LOQ raggiunti per gli erbicidi nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Atrazina	<b>0.6</b>	<0.025	0.001	0.006	<0.01	0.01	0.01	<b>0.4</b>	0.01	0.0005-0.1	0.01	0.005	0.005	0.01
Simazina	<b>1</b>	<0.05	0.005	0.1	<0.01	0.01	0.01	0.2	0.01	0.01-0.1	0.01	0.0005	0.005	0.01
Alaclor	<b>0.3</b>	<0.05	0.001	0.0025	<0.01	0.01	<b>0.1</b>	0.018	0.01	0.0005-0.1	0.09	0.001	0.005	0.01
Trifluralin	<b>0.03</b>	< <b>0.05</b>	0.001	<b>0.01</b>	< <b>0.01</b>	0.0003	0.009	0.008	<b>0.01</b>	0.0005-0.1	0.009	0.001	0.005	<b>0.01</b>
Diuron	<b>0.2</b>				<0.01	0.01	0.06	<b>0.4</b>	0.01	0.05	0.05	0.0005	0.005	0.01
Isoproturon	<b>0.3</b>				<0.01	0.01	0.01	<b>0.4</b>	0.01	0.05	0.01	0.0005	0.005	0.01

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

### 3.1.4 Insetticidi organofosforati

Le metodologie impiegate dalle Agenzie per l'analisi degli insetticidi organofosforati sono numerose: IRSA-CNR-APAT 5060, ISTISAN 07/31 Met. ISS CAC 015, EPA 3535A 2007, con determinazione strumentale in GC/MS, EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d, Standard Methods 6410, anche se, per molte di esse, non sono stati forniti i dettagli sulle condizioni operative.

Le procedure analitiche variano da estrazione liquido-liquido a estrazione in fase solida su disco o su cartuccia a preconcentrazione on line, mentre le tecniche di determinazione sono principalmente gascromatografia, cromatografia liquida con rivelazione per spettrometria di massa (anche tandem) o non è ulteriormente specificata.

La determinazione degli insetticidi organofosforati non presenta grandi difficoltà (Figura 8). Infatti, per il clorfenvinfos tutte le Agenzie raggiungono il LOQ, mentre per il clorpirifos ben quattro delle cinque Agenzie con LOQ insufficiente, si discostano dalla piena conformità per un'iniezza (LOQ = 0.01 invece di 0.009) (Tabella 13).

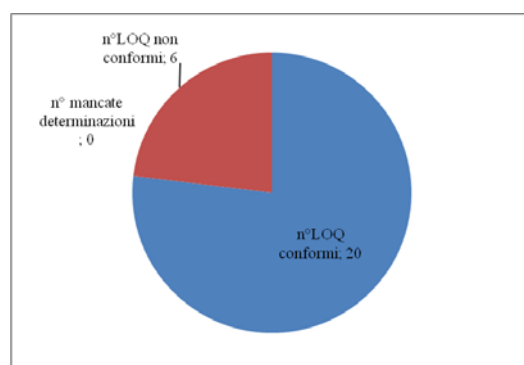


Figura 8. Conformità dei LOQ richiesti per gli insetticidi organofosforati nelle acque marine.

Tabella 13. LOQ raggiunti per gli insetticidi organofosforati nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CALCAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN	
Clorfenvinfos	0.1		0.02	0.0025	<0.01	0.0003	0.01	0.006	0.01	0.0005-0.1	0.01	0.005	0.005	
Clorpirifos (Clorpirifos etile)	0.03	<0.05	0.02	0.0025	<0.01	0.0003	0.01	0.006	0.01	0.0005-0.1	0.009	0.001	0.005	
metodo		IRSA-CNR-APAT 5060	Rapp. Istisan 07/31 Met. ISS CAC 015 rev 00	IRSA-CNR-APAT 5060	Met. Inter. SPE LC/MS/MS	Standard Methods 6410 B mod.	MI (LC/MS/MS)	Rapp. ISTISAN 07/31 Met. ISS CAC 015 rev 00	IRSA-CNR-APAT 5060	EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d	EPA 3510C +8270D in GC/MS/MS	IRSA-CNR-APAT 5060	EPA 3535A 2007 + Det. in GC/MS	IRSA-CNR-APAT 5060

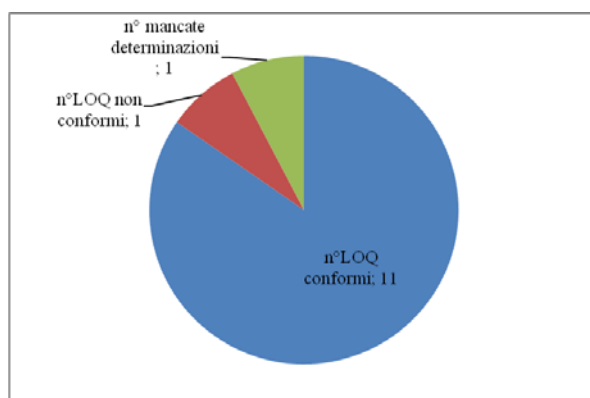
In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

### 3.1.5 Pentaclorofenolo

Le metodologie impiegate dalle Agenzie per la determinazione del pentaclorofenolo sono numerose e diverse tra loro: Uni 10900, EPA3535A+8270D, IRSA-CNR-APAT 5060, EPA 3535A 2007 + EPA 8041A 2007, SBSE con EPA 8270, IRSA-CNR-APAT 5070, EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d.

Le tecniche di estrazione comprendono SPE, SPDE, SPME, estrazione liquido-liquido, le tecniche di analisi strumentale comprendono sia metodi in gascromatografia che in HPLC con rivelazione per spettrometria di massa. Alcune metodologie sono costituite da metodi interni non ulteriormente specificati.

La determinazione del pentaclorofenolo non presenta particolari problemi, infatti tra le Agenzie solo una non raggiunge il LOQ richiesto (Figura 9, Tabella 14).



**Figura 9.** Conformità del LOQ richiesto per il pentaclorofenolo nelle acque marine.

**Tabella 14.** LOQ raggiunti per il pentaclorofenolo nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Pentaclorofenolo	0.4	< 0.05	0.1	0.029	<0.1	0.01	0.13	0.05	0.001	0.01-0.1	0.05		0.008	0.05
metodo		IRSA-CNR-APAT 5060	Metodo Interno (Basato su APAT 5070 B)	EPA 3510C 1996+EPA 8270D 2007	EPA 8041	Metodo Interno	MI (GC/MS/MS)	EPA 3535A + EPA 8270D	(EPA 3535A 2007 + EPA 8041A 2007)	EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d	SBSE + EPA 8270	IRSA-CNR-APAT 5070 con LC/MSMS	EPA 3535A 2007 + EPA 8270D 2007	(metodo interno)

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA)

### 3.1.6 Alchilfenoli

Dalle informazioni raccolte emergono due diverse situazioni per gli alchilfenoli (Figura 10). Per la determinazione del Nonilfenolo non ci sono problemi, infatti le uniche due Agenzie non conformi non raggiungono il LOQ per un'inezia (Tabella 15).

Diverso il discorso per l'Ottilfenolo - [4-(1,1',3,3'-tetrametilbutil-fenolo)] che presenta un SQA ben minore e per il quale solo sei Agenzie raggiungono una conformità piena mentre altre quattro Agenzie, pur avvicinandosi al LOQ richiesto, non lo raggiungono. Tre agenzie non eseguono la determinazione per nessuno dei due analiti (Tabella 15).

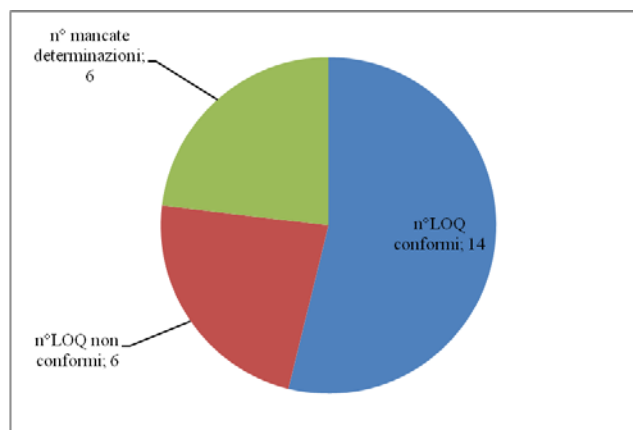


Figura 10. Conformità del LOQ richiesto per gli alchilfenoli nelle acque marine.

Tabella 15. LOQ raggiunti per gli alchilfenoli nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ARTA	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
4- Nonilfenolo	0.3		0.1		<0.03	0.01	0.1	0.05-0.01	0,005	0.01-0.1	0.03		0.008	0.003
Ottilfenolo	0.01		0.01		<0.003	0.01	0.002	0.002	0,005	0.001-0.1	0.003		0.008	0.003

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

Le metodologie analitiche utilizzate sono varie e comprendono estrazione LLE, SPE, SPDE, SBSE con determinazione sia in GC/MS e GC/MS/MS che in HPLC. Da notare che alcune Agenzie utilizzano metodi che non prevedono esplicitamente l'applicabilità agli alchilfenoli (Tabella 16).

Tabella 16. Metodologie analitiche per la determinazione degli alchilfenoli nelle acque marine.

Sostanza	ARTACAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Alchilfenoli	Metodo interno (APAT 5070B, (estraz. LLE o SPE, HPLC)	EPA8041 GC/MS		Metodo interno (derivatizzazione, microestrazione, GC/MS)	MI (GC/MS/MS)	EPA355A+EPA8270D (SPDE GC/MS)	Metodo interno per il nonilfenolo	EPA 525.3-EPA 3510c-EPA 8270d SPE, LLE GC/MS	ISO 18857 con SBSE e GC/MS		EPA 3555A 2007 + EPA 8270D (SPDE, GC/M	Loss et al. Chemosphere

In rosso i metodi che non prevedono esplicitamente l'applicabilità agli alchilfenoli.

### 3.1.7 Tributilstagno

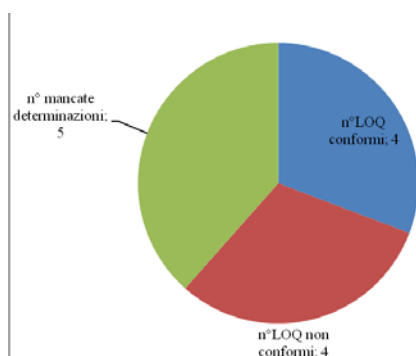
La determinazione del tributilstagno presenta delle difficoltà dovute al basso valore di SQA. Cinque Agenzie non effettuano la determinazione, quattro Agenzie non riescono a raggiungere il LOQ richiesto (utilizzando per lo più metodi interni, tranne nel caso del metodo UNI EN ISO 17353 che però presenta un LOQ ben superiore allo SQA) e solo per quattro Agenzie la determinazione risulta conforme (Tabella 17, Figura 11).

Per la determinazione strumentale, tre delle quattro Agenzie conformi impiegano la GC/MS/MS (ARPA Marche con il metodo ISO 17353 e ARPA FVG e ARPA Lazio con metodi interni), mentre la quarta utilizza la GC/MS con un metodo interno di cui non ha fornito i dettagli.

**Tabella 17.** LOQ raggiunti per il tributilstagno nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMF	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Tributilstagno	0.0002				<0.02	0.00005	0.00006	0.002	0.00005	0.00001			0.005	0.002
metodo		ISO 17294-2 :2005		UNI EN ISO 17353		Metodo Interno (GC/MS/MS)	Met.Int. (GC/MS/MS)	C050 - Composti organo stannici	(UNI EN ISO 17353 :2006)	Metodo interno DAP Taranto GC/MS			MI/C/06/005 rev.3 2008	ISO 17353:2004 modificato

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).



**Figura 11.** Conformità del LOQ richiesto per il tributilstagno nelle acque marine

### 3.1.8 Difenilietere bromato (PBDE)

Con l'emanazione del D.lgs. 172/2015 per il Difenilietere bromato (PBDE) non si considera più lo SQA-MA, ma solo lo SQA-CMA (concentrazione massima ammissibile) e questo rende conformi le prestazioni delle Agenzie che effettuano la determinazione che però sono soltanto otto (Tabella 18, Figura 12).

Le Agenzie utilizzano metodologie analitiche basate su tecniche strumentali quali GC/MS/MS, GC/HRMS e SBSE-GC/MS.

**Tabella 18.** LOQ raggiunti per il difenilietere bromato nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Difenilietere bromato 28, 47, 99,100, 153 e 154	0.014 CMA				0.00004	0.00006	0.004	0.0002-0.02	0.00006	0.000001	0.002		0.0001	0.0001 (LB) - 0.0006 (UB)
metodo					GC/MS/MS	EPA 1614	MI (GC/MS/MS)	EPA 3535A + 8270D	ISO 22032:2006	EPA 1614	SBSE + 8270		EPA 1614 2007	EPA 1614A 2010

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).



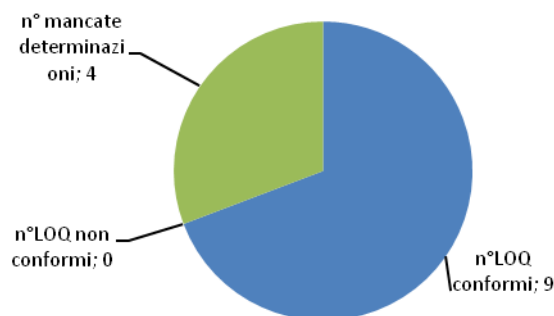


Figura 12. Conformità del LOQ richiesto per il difenil etero bromato nelle acque marine.

### 3.1.9 Di [2-etilesilftalato]

Per quanto riguarda il di [2-etilesilftalato] (DEHP) solo sette Agenzie lo determinano e quasi tutte raggiungono il LOQ richiesto (Tabella 19, Figura 13). Le metodologie utilizzate sono diverse tra loro ed impiegano estrazione SPE, LLE, SPDE ma tutte utilizzano come tecnica strumentale la GC/MS o GC/MS/MS.

Tabella 19. LOQ raggiunto per il di [2-etilesilftalato] nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Di(2-etilesil)ftalato (DEHP)	1.3	< 0.5			< 0.2		0.43	0.01	0.005	0.1			0.4	0.1
metodo		IRSA-CNR-APAT 5060			EPA 8270 D		MI (GC/MS/MS)	EPA 3535A + 8270D	(UNI EN ISO 18856 :2006)	EPA 525.3- 3510c- 3535- 8270d			EPA 3510C + EPA 8270D	UNI EN ISO 18856: 2006

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

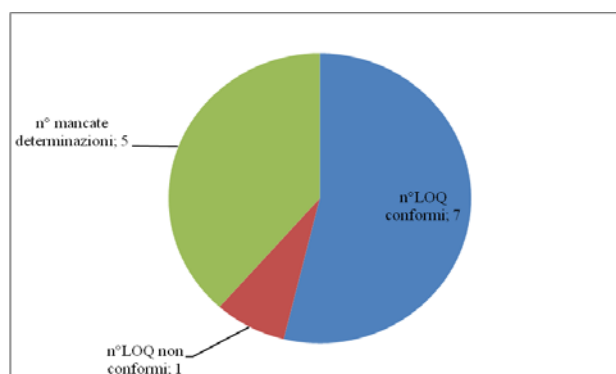


Figura 13. Conformità del LOQ richiesto per il di [2-etilesilftalato] nelle acque marine.

### 3.1.10 Solventi organici

Per questa classe di sostanze non sono emersi problemi nel raggiungimento del LOQ richiesto. Tutte le Agenzie eseguono le determinazioni dei solventi organici e riescono a raggiungerli (Tabella 20).

Le metodologie impiegate prevedono un'analisi con spazio di testa dinamico per la quasi totalità dei casi (una sola Agenzia impiega lo spazio di testa statico) e determinazione GC/MS. Tutte le metodologie si dimostrano idonee rispetto ai requisiti di sensibilità definiti dai valori degli SQA per tutte le sostanze.

**Tabella 20.** LOQ raggiunti per i solventi organici nelle acque marine.

Sostanza	SQA (µg/l)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Diclorometano	<b>20</b>	< 0.5	0.05	0.03	<10	0.1	1	0.02-0.1	0.01	0.05-0.1	3	0.1	5	0.05
Triclorometano	<b>2.5</b>	< 0.1	0.05	0.015	<0.05	0.01	0.2	0.008-0.05	0.01	0.05-0.1	0.5	0.1	0.05	0.1
Tetracloruro di carbonio	<b>12</b>	< 0.05	0.05	0.015	<0.05	0.01	1	0.02-1	0.01	0.05-0.1	1	0.1	0.05	0.1
1,2-Dicloroetano	<b>10</b>	< 0.5	0.05	0.03	<0.3	0.01	0.5	0.008-0.1	0.01	0.05-0.1	1	0.1	0.05	0.03
Tetracloro etilene	<b>10</b>	< 0.1	0.05	0.015	<1	0.01	0.5	0.008-0.1	0.01	0.05-0.1	1	0.1	0.05	0.05
Tricloroetilene	<b>10</b>	< 0.1	0.05	0.015	<1	0.05	0.5	0.008-0.1	0.01	0.05-0.1	1	0.1	0.05	0.05
Benzene	<b>10</b>	< 0.3	0.05	0.03	<0.8	0.01	0.5	0.008-0.1	0.1	0.05-0.1	1	0.1	0.1	0.03
Tricloro benzeni	<b>0.4</b>	< 0.1	0.05	0.015	<0.05	0.01	0.1	0.008	0.05	0.05-0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
metodo		IRSA-CNR-APAT 5140	EPA 5030B 8260 C	EPA 5030C + 8260C	EPA 5030b + 8260b	APHA Stand. Methods 6200B	EPA 5030c 8260B	EPA 5030C 8260C (labSF) APAT CNR IRSA 5140 labIM	APHA Stand. Meth.6200B	EPA 524.2-EPA 5030c-EPA 8260c UNIEN 15680	EPA 5030B + 8260C	EPA 5021 + 8260B	EPA 5030 8260c	Met. IRSA n. 1 2005 online 16-21

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

## 3.2 Metalli

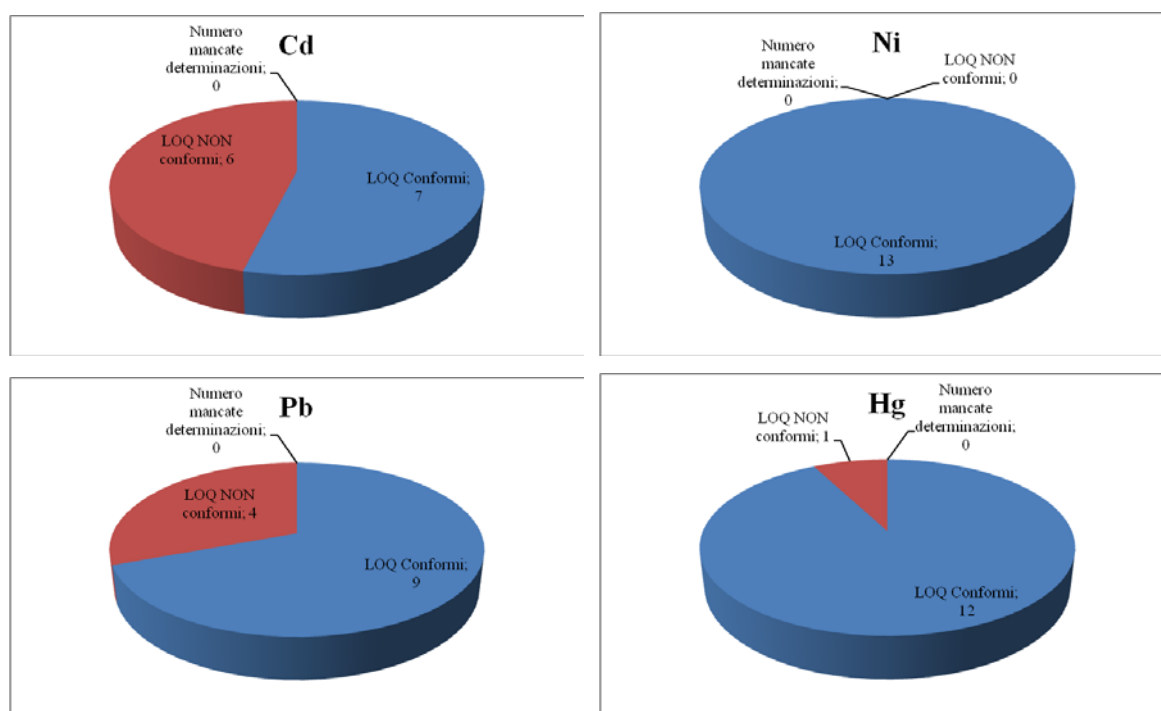
In Tabella 21 sono riportati il valore di SQA e di LOQ per i metalli previsti dal D.lgs. 172/2015 nelle acque marine, dove si evidenzia che entrambi i valori sono dell'ordine di  $\mu\text{g}$  per litro ( $\mu\text{g/l}$ ).

**Tabella 21.** SQA e LOQ richiesti i metalli nelle acque marine.

Sostanza	SQA ( $\mu\text{g/l}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/l}$ )
cadmio e composti	0.2	0.06
mercurio e composti	0.07 CMA	0.02
nichel e composti	8.6	2.6
piombo e composti	1.3	0.4

Nel D.lgs. n. 172 del 13 ottobre 2015 è stata resa obbligatoria la determinazione del mercurio nella matrice biota, mentre nella matrice acqua è stato eliminato lo standard di qualità del mercurio ed è rimasta solo la determinazione della CMA (0.07  $\mu\text{g/ml}$ ). In ogni caso per verificare l'eventuale superamento della CMA in acqua è necessario definire una metodologia che corrisponda comunque ai requisiti richiesti.

Dall'esame delle metodologie impiegate dalle Agenzie sono state evidenziate criticità significative nella determinazione di cadmio, nichel, piombo e mercurio nelle acque marine. I LOQ richiesti, in alcuni casi particolarmente bassi, richiedono il raggiungimento di un elevato livello di sensibilità analitica, che va oltre le possibilità delle tecniche di determinazione strumentale tradizionalmente impiegate. Questo è il motivo principale delle criticità emerse nell'elaborazione dei dati forniti dalle Agenzie (Figura 14).



**Figura 14.** Conformità del LOQ richiesto per i metalli e composti nelle acque marine.

Diversi sono i metodi analitici impiegati dalle Agenzie per la determinazione del cadmio, ma nel complesso le metodologie più adoperate sono la UNI-ISO 17294-2 e la EPA 6020. Entrambi i metodi prevedono la determinazione strumentale mediante spettrometria di emissione con plasma induttivamente accoppiato e spettrometria di massa (ICP-MS).

Nonostante la sensibilità strumentale della tecnica ICP-MS sia sufficientemente elevata da consentire la determinazione dell'analita anche a concentrazioni molto basse ed in matrici particolarmente

complesse come quelle marine, diversi laboratori non riescono a raggiungere il LOQ. Viceversa, un'Agenzia adoperando una tecnica di preconcentrazione del campione seguita da una determinazione strumentale mediante ICP ottico (metodo APAT IRSA-CNR), molto meno sensibile, dichiara di raggiungere il LOQ richiesto dalla normativa (Tabella 22).

Per quanto concerne il piombo, si registra invece, una generale uniformità da parte delle Agenzie nella scelta del metodo analitico utilizzato; quasi tutte le Agenzie impiegano una metodica che prevede la determinazione strumentale mediante spettrometria di emissione con plasma induttivamente accoppiato e spettrometria di massa (ICP-MS). Anche in questo caso, nonostante la metodica scelta sia particolarmente sensibile, diversi laboratori non raggiungono il LOQ richiesto (Tabella 22).

Relativamente alla determinazione del mercurio, nel D.lgs. n. 172/2015 permane l'esigenza di raggiungere un LOQ estremamente basso legato alla necessità di determinare SQA-CMA pari a 0.07 µg/l. I laboratori delle Agenzie adoperano metodiche analitiche differenti, alcune delle quali lasciano qualche perplessità circa l'esito di raggiungimento del LOQ, senza evidenziare particolari criticità (Tabella 22). Alcune Agenzie utilizzano tecniche di pretrattamento ossidativo seguite dalla determinazione con spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS) o spettrometria di assorbimento atomico con concentrazione su amalgama (DMA-80); altre utilizzano la spettrometria di fluorescenza atomica accoppiata alla tecnica dei vapori freddi (CV-AFS); altre ancora la determinazione strumentale mediante spettrometria di emissione con plasma induttivamente accoppiato e spettrometria di massa (ICP-MS).

Per il nichel, nonostante i nuovi limiti del D.lgs. n. 172/2015 siano più restrittivi, non si evidenziano criticità legate alla sua determinazione in acqua (Tabella 22).

**Tabella 22. Metodologie analitiche per la determinazione dei metalli e loro composti nelle acque marine.**

Sostanza	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Cd	MPI PE 40 rev 0 2012	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 6020 A	UNI EN ISO 17294-2:2005 (ICP/MS)	UNI EN 17294-1+UNI EN 17294-2	UNI EN ISO 17294	UNI EN ISO 17294-2:2005	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 3005a-EPA 6020a-UNI EN 17294	EPA 6020A	IRSA-CNR-APAT 3040 + IRSA-CNR-APAT 3020	APHA Standard Methods Examination of Water and Wastewater ed 22st 2012, 3125	UNI EN ISO 17294-2:2005
Hg	MPI PE 40 rev 0 2012	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 6020 A	3200/A1 APAT/IRSA-Vapori freddi	EPA 1631E	MI AA su amalgama	IRSA-CNR-APAT 3200A2	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 3005a-EPA 6020a-UNI EN 17294	APAT 3200 (2003)	EPA 7473	EPA245.7	EPA 1631E 2002
Ni	ISO 17294-2:2003	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 6020 A	UNI EN ISO 17294-2:2005 (ICP/MS)	UNI EN 17294-1+UNI EN 17294-2	UNI EN ISO 17294	UNI EN ISO 17294-2:2005	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 3005a-EPA 6020a-UNI EN 17294	EPA 6020A	IRSA-CNR-APAT 3040 + IRSA-CNR-APAT 3020	APHA standard Methods for Examination of Water and Wastewater ed 22st 2012, 3125	UNI EN ISO 17294-2:2005
Pb	ISO 17294-2:2003	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 6020 A	UNI EN ISO 17294-2:2005 (ICP/MS)	UNI EN 17294-1+UNI EN 17294-2	UNI EN ISO 17294	UNI EN ISO 17294-2:2005	UNI EN ISO 17294-2:2005	EPA 3005a-EPA 6020a-UNI EN 17294	EPA 6020A	IRSA-CNR-APAT 3040 + IRSA-CNR-APAT 3020	APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater ed 22st 2012, 3125	UNI EN ISO 17294-2:2005

*In rosso i metodi che raggiungono limiti di quantificazione non conformi al requisito normativo (≤ al 30% dello SQA).*

Si registra una generale uniformità da parte delle Agenzie nella scelta dei metodi analitici utilizzati, prevalentemente UNI-ISO e EPA; le metodiche impiegate prevedono la determinazione strumentale mediante spettrometria di emissione con plasma induttivamente accoppiato e spettrometria di massa (ICP-MS).

**Tabella 23.** *LOQ raggiunti per i metalli e composti nelle acque marine.*

Sostanza	SQA (µg/l)	LOQ µg/l	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Cd e composti	<b>0.2</b>	<b>0.06</b>	<0.050	0.025	0.035	<0.1	0.3	0.05	0.2	0.1	0.02	0.2	0.005	0.05	0.1
Ni e composti	<b>8.6</b>	<b>2.6</b>	0.1	2	0.1	<2	1	1	1	0.1	0.1-1	2.5	0.15	1	1
Pb e composti	<b>1.3</b>	<b>0.4</b>	<0.01	1	0.02	<1	1	1	0.05	0.1	0.1	0.4	0.3	1	0.4
Hg e composti	<b>0.07</b> <b>CMA</b>	<b>0.02</b>	<0.005	0.1	0.008	<0.01	0.0005	0.02	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002

*In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).*

## 4. SEDIMENTI MARINI

Nella prima parte saranno discusse le metodologie analitiche per la determinazione delle sostanze riconducibili ai composti organici e nella seconda saranno esaminate le procedure analitiche relative alla determinazione dei Metalli.

### 4.1 Composti organici

Per la matrice sedimento sono stati individuati i seguenti raggruppamenti delle sostanze:

- Composti Organoclorurati
- Policlorobifenili
- Idrocarburi Policiclici Aromatici
- Diossine
- Organometalli (tributilstagno)

Per ogni raggruppamento di sostanze sono presentati i risultati relativi alle prestazioni analitiche delle metodologie impiegate dalle Agenzie.

#### 4.1.1 Composti organoclorurati

Gli analiti previsti per i composti organoclorurati dalla normativa sono nove, lo SQA è fissato individualmente per sei di essi, mentre per ciascun analita DDT, DDD e DDE è fissato per la somma dei due isomeri o,p' e p,p'.

In Tabella 24 sono riportati i limiti di quantificazione raggiunti e si evidenziano n. 39 non conformità rispetto a n. 77 conformità (Figura 15). Le criticità maggiori si osservano per quegli analiti il cui SQA è particolarmente basso.

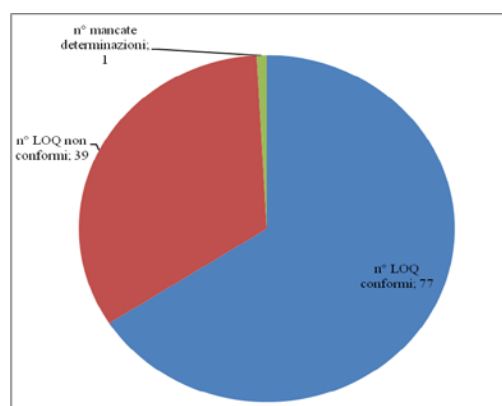
**Tabella 24.** LOQ raggiunti per i metalli e composti nei sedimenti marini.

Sostanza	SQA (µg/kg)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
HCB	0.4	0.1	0.05	0.1	0.1	0.01	0.1		0.01	0.01- 5	0.12	0.12	0.1	0.1
α HCH	0.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0.01	0.1	0.05	0.02	0.01- 5	0.06	0.12	0.1	0.1
β HCH	0.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0.01	0.1	0.05	0.02	0.01- 5	0.06	0.12	0.1	0.1
γ HCH	0.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0.01	0.1	0.05	0.02	0.01- 5	0.06	0.12	0.1	0.1
Σ DDD	0.8	0.1	0.05	0.05	0.1	0.02	0.4	0.2	0.06	0.01- 5	0.24	0.12	0.1	0.1
Σ DDE	1.8	0.1	0.05	0.05	0.1	0.02	0.5	0.2	0.06	0.01- 5	0.54	0.12	0.1	0.1
Σ DDT	1	0.6	0.05	0.05	0.1	0.03	0.4	0.2	0.06	0.01- 5	0.3	0.12	0.1	0.1
Aldrin	0.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0.01	0.1	0.05	0.02	0.01- 5	0.06	0.12	0.1	0.1
Dieldrin	0.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.01- 5	0.06	0.12	0.1	0.1

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

Per quanto riguarda la determinazione strumentale come si evince dalla Tabella 25, la metodica più utilizzata risulta EPA 8270 (GC/MS) utilizzata da 8 Agenzie su 13, 4 Agenzie impiegano metodiche che utilizzano la GC/ECD (due Agenzie adottano la procedura EPA 8081, una l'ISO 10382 e una

l'ICRAM 2003, ma con la possibilità di eseguire la determinazione in GC/MS), mentre la GC/MS/MS è impiegata da una Agenzia solamente.



**Figura 15.** Conformità del LOQ richiesto per i composti organoclorurati nei sedimenti marini.

Per quanto riguarda l'estrazione 11 Agenzie su 13 impiegano l'estrazione a fluido pressurizzato (EPA 3545), mentre le restanti due dichiarano di utilizzare metodiche apparentemente non adatte alla matrice quali l'imbuto separatore (EPA 3510) e il *purge & trap* (EPA 5035).

**Tabella 25.** Metodologie analitiche per la determinazione dei composti organoclorurati nei sedimenti marini.

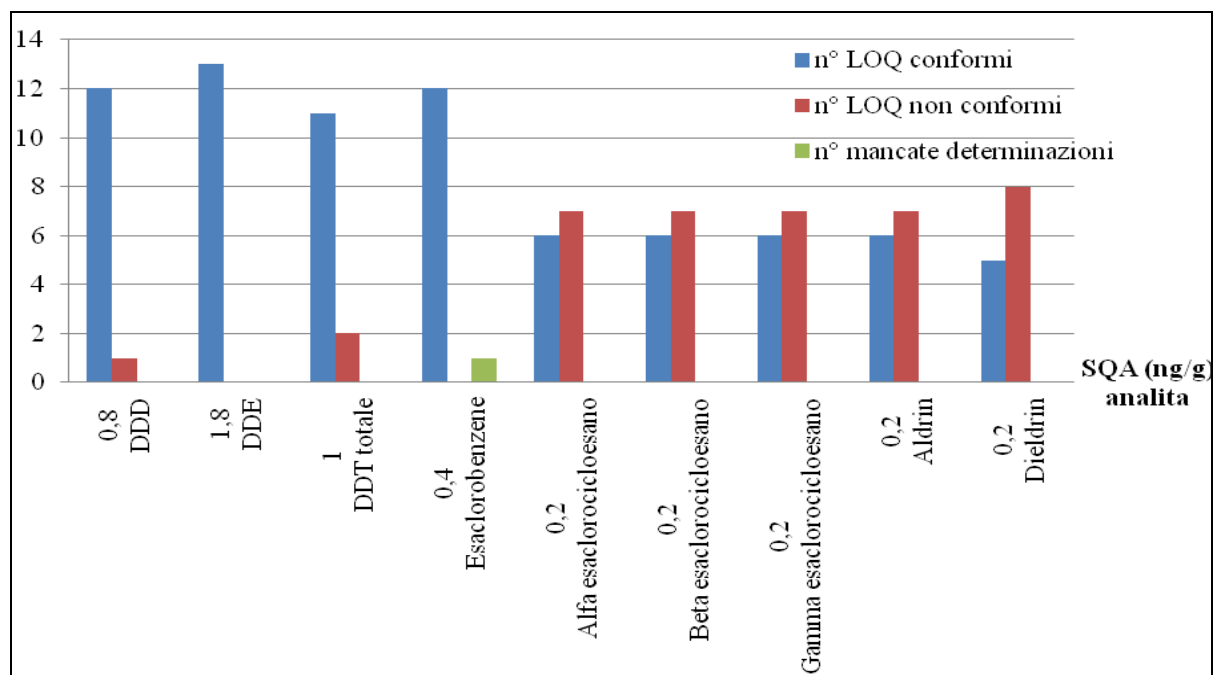
Sostanza	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Composti organoclorurati	EPA 3545A 2007 + EPA 3640A 1994 + ISO 10382:2002												
	EPA 3545A (2007), EPA 3630C (1996), EPA 8270D (2007)												
	Metod. anal. di riferim. ICRAM Scheda 8 modif. (ASE+GC/MS SIM)												
	EPA 3500B+3550B+3640A+8081A+8270C Quad. Ist. Ric. Acque 64. Met. Anal. Fanghi Vol. 3. Gen. 1988												
	EPA 3545 + EPA 8270 D (GC/MS/MS)												
	EPA 3545A+EPA 3640A+EPA 8270D												
	EPA 3510C + EPA 8081B												
	EPA 3545a 2007 + EPA 8270d 2007												
	EPA 3545-EPA 3550c-EPA 3640-EPA 8270c												
	EPA 3545A (estrazione ASE)+EPA 8081B (2007)												
	IRSA-CNR-APAT 3040 + IRSA-CNR-APAT 3020												
	EPA 3545C 2007 + EPA 3640A 1994 + EPA 8270D 2007												
	EPA 3545 + EPA 8270D												

Dalla Tabella 26 si osserva che alcuni pesticidi come DDE, DDD, DDT e HCB, poiché presentano valori di SQA più alti degli altri pesticidi, hanno un numero di non conformità molto contenuto. Le difficoltà emergono su tutti gli altri composti che presentano un valore di SQA pari a 0.2 µg/kg (α, β e γ HCH, Aldrin e Dieldrin).

Per questi analiti le metodiche che raggiungono il LOQ conforme sono quelle che utilizzano come strumentazione per la determinazione la GC/ECD, come ARPAL e ARPAS o la GC/MS/MS come ARPA FVG e, molto probabilmente, Marche e Puglia. Infatti, considerati i LOQ particolarmente bassi che queste Agenzie raggiungono, è presumibile che il metodo che dichiarano (EPA 8270) sia da considerarsi eseguito in GC/MS/MS.

**Tabella 26.** Conformità ai LOQ per i pesticidi organoclorurati nei sedimenti marini.

Sostanza	SQA (µg/kg)	N° LOQ conformi	N° LOQ non conformi	N° mancate determinazioni
HCB	0.4	11	0	2
α HCH	0.2	5	8	0
β HCH	0.2	5	7	1
γ HCH	0.2	5	8	0
Σ DDD	0.8	12	1	0
Σ DDE	1.8	12	1	0
Σ DDT	1	11	2	0
Aldrin	0.2	5	8	0
Dieldrin	0.2	4	9	0



**Figura 16.** Conformità del LOQ richiesto per i singoli composti organoclorurati nei sedimenti marini.

#### 4.1.2 Policlorobifenili (PCB)

Il valore dello SQA per i Policlorobifenili è fissato per la sommatoria di 13 congeneri e di conseguenza il LOQ dichiarato dalle Agenzie è riferito alla somma. Tutte le Agenzie presentano il LOQ conforme, come riportato nella Tabella 27 in cui vengono elencate anche le metodologie analitiche utilizzate.

Dato l'elevato numero di composti che concorrono al parametro, andrebbe valutata l'opzione di stabilire un criterio di sensibilità sul singolo congenere e verificare su di esso la conformità. Prendendo in considerazione altre normative nazionali, si evidenzia che il D.M. 7 novembre 2008 (Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale) nonché il D.M. 15 luglio 2016 n. 173 (Regolamento per l'autorizzazione all'immersione in mare di materiali di escavo di fondali marini) richiedono un LOQ, sul singolo congenere, di 0.1 µg/kg.

Dalla Tabella 27 si nota che le tecniche strumentali impiegate dalle Agenzie sono diverse: GC/LRMS, GC/MS/MS, GC/HRMS e GC/ECD.



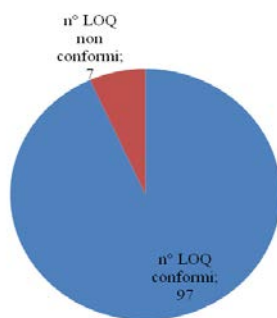
**Tabella 27.** LOQ raggiunti per i Policlorobifenili (PCB) nei sedimenti marini e metodologie analitiche utilizzate.

Sostanza	SQA (µg/kg)	ARTA	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
PCB totali	8	1.7	0.1		0.01	0.1	0.001	0.2	0.01	0.00004	2.4	0.1	0.2	0.1
metodo		ISO 10382 (ECD)	EPA 8270	EPA 8082	GC/MS/MS	GC/MS/MS	MI (GC/MS)	EPA 8082/1668	EPA 8270	EPA 1668	EPA 8270	EPA 8270	EPA 1668	EPA 8270D

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

### 4.1.3 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Per gli IPA nei sedimenti le metodologie usate dalle Agenzie sono generalmente rispondenti ai requisiti di sensibilità per tutti i composti (97 conformità e 7 non conformità) (Figura 17).



**Figura 17.** Conformità del LOQ richiesto per gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nei sedimenti marini.

**Tabella 28.** LOQ raggiunti per gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nei sedimenti marini e metodologie analitiche utilizzate.

Sostanza	SQA (µg/kg)	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Naf	35	5	1	2,1	2	1	0.1	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
Ant	24	5	1	2,2	2	2	0.001	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
Flt	110	5	1	0,7	2	2	0.1	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
B[a]P	30	5	1	0,9	2	2	0.01	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
B[b]Fl	40	5	1	3,5	2	2	0.01	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
B[k]Fl	20	5	1	1,5	2	2	0.01	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
B[g,h,i] per	55	5	1	4,3	2	2	0.01	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
Ind[1,2,3-cd]pyr	70	5	1	1,6	2	5	0.01	0,2	0,5	0.01-5	4	1	10	15
metodo		EPA 3545A + 3640A + 8270D	EPA 3545A + 3630C + 8270D	EPA 3550C+3630C+ 8310	EPA 3545A + 3630C+ 8270D	EPA 3545 + 8270 D	EPA 3545A+ 3640A+ 8270D	EPA 3540C + 3630C + 8310	EPA 3545 + 8270d	EPA 3545+ 3550c+ 3640a+ 8270d	EPA 3545A+ 8310	US EPA 3550B+ 8270C	EPA 3545A + 8270D	ISO 13877 1998

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

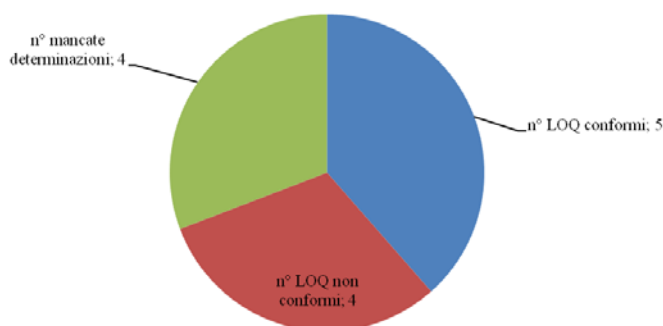
Le metodologie impiegate sono EPA 8270 (9 Agenzie) e HPLC (4 Agenzie, di cui tre utilizzano EPA 8310 ed una ISO 13877).

Solo nel caso di due Agenzie (ARPAV e ARPAT) vi sono delle non conformità che si ritiene siano tuttavia risolvibili in maniera relativamente agevole in quanto le metodologie impiegate sono le stesse (EPA 8270 e HPLC) adottate da altre Agenzie conformi. In Tabella 28 sono riportati i LOQ raggiunti dalle Agenzie e le metodologie analitiche utilizzate.

#### 4.1.4 Diossine, Furani e Policlorobifenili diossina simile (PCB-DL)

La determinazione delle diossine, furani e policlorobifenili diossina simili (PCB-DL) presenta per diverse Agenzie alcune difficoltà nel raggiungere la piena conformità al requisito di sensibilità, infatti cinque Agenzie sono conformi, mentre quattro effettuano la determinazione con LOQ insufficiente e altre quattro non la effettuano affatto (Figura 18).

Esaminando la Tabella 29 si può notare come una stessa metodologia, impiegata da Agenzie diverse, fornisca prestazioni in alcuni casi conformi e in altri casi non conformi ai requisiti. Ciò non significa che alcune Agenzie eseguono meglio di altre la procedura analitica, ma solo che le concentrazioni in questione si collocano al limite delle possibilità del metodo.



**Figura 18.** Conformità del LOQ richiesto per diossine, furani e PCB diossina simili (PCB-DL) nei sedimenti marini.

**Tabella 29.** Metodologie analitiche per la determinazione dei composti organoclorurati nei sedimenti marini.

Sostanza	SQA µg/kg	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Σ T.E. PCDD, PCDF e PCB d. s. i	<b>0.002</b>	<0.001 I- TEQ		0.00055	<b>0.001</b> <b>8</b>	<b>0.00138</b>	0.00001 -0.001	0.00005 -0.0005		0.00002- 0.00004			0.001	Upper bound 0.0017 Medium 0.00085
		EPA 1613B 1994 + 8280B 2007		EPA 1668C + EPA 1613B	EPA 1613B 1994(GC/MS/MS)	EPA 1613+ EPA 1668	EPA 1613 + MI (GC-MS)	EPA 1613B		EPA 1613-1668			EPA 1613B 1994 + EPA 1668C 2010	EPA 1668C 2010; EPA 1613B 1994)

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

---

#### **4.1.5 Organometalli (tributilstagno)**

Il valore del SQA per il Tributilstagno è fissato dal D.lgs. 172/2015 in 5 µg/kg (come catione) e con un LOQ pari a 1.5 µg/kg (come catione).

Tale parametro ha dimostrato una notevole criticità in quanto solo ARPA FVG ha inviato la metodica analitica (metodo interno basato su SPME-GC/MS) con un LOQ conforme ai requisiti normativi. ARPA Veneto ha comunicato di raggiungere un LOQ pari allo SQA con il metodo ISO 23161:2011 modificato (anch'esso basato su SPME-GC/MS).

La metodica di ARPA FVG e il metodo ICRAM (ICRAM App. 1 2001-2003), oltre all'analisi del Tributilstagno, consentono anche l'analisi dei composti di degradazione quali il Dibutilstagno e il Monobutilstagno per i quali tuttavia non sono stati fissati valori di SQA nel D.lgs. 172/2015.

## 4.2 Metalli

La determinazione dei metalli nei sedimenti non presenta difficoltà analitiche, essendo gli SQA richiesti dell'ordine di mg/kg. Nella Tabella 30 vengono riportati gli SQA e i limiti di quantificazione (LOQ) richiesti per ciascun analita.

**Tabella 30.** SQA e LOQ richiesti per i metalli nei sedimenti marini.

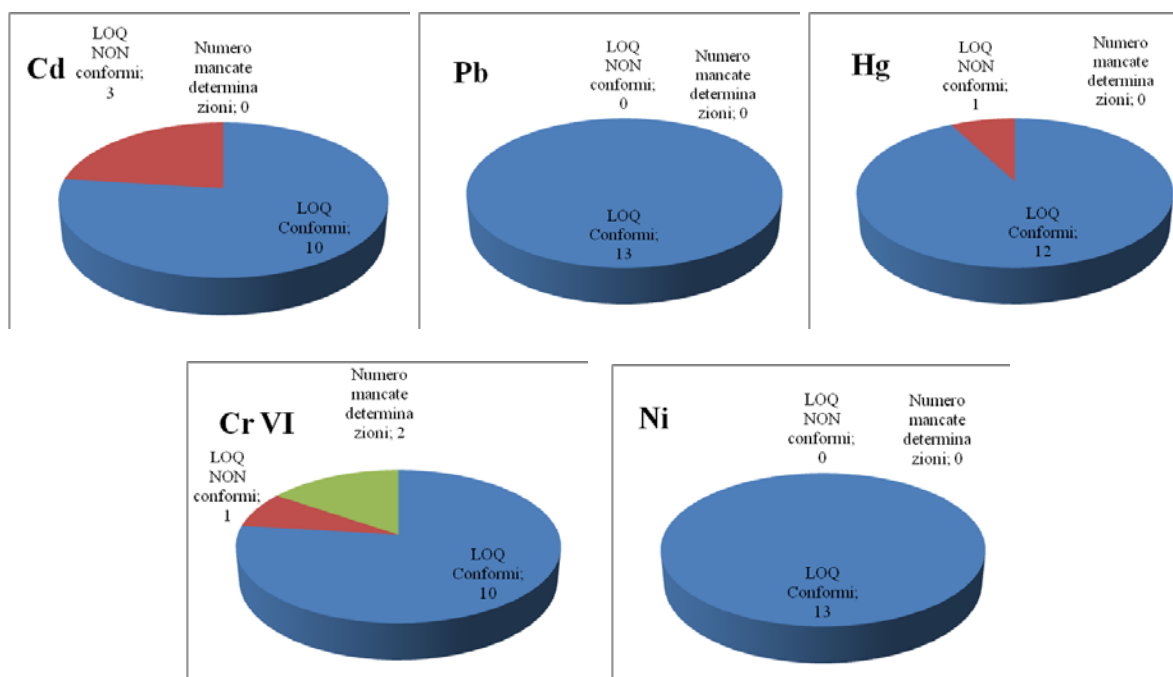
Sostanza	SQA (mg/kg s.s)	LOQ (mg/kg s.s.)
cadmio	0.3	0.1
mercurio	0.3	0.1
nicel	30	9
piombo	30	9

Di seguito inoltre vengono riportati gli SQA e i rispettivi LOQ per altre sostanze diverse da quelle dell'elenco di priorità, previste dal D.M. 260/2010 e D.lgs. 172/2015 (Tabella 31). In particolare, per il cromo VI resta l'obbligo del controllo nei sedimenti in considerazione del fatto che non è stato individuato lo standard nella colonna d'acqua (pto A.2.7.1 all. 1 D.lgs 172/2015).

**Tabella 31.** SQA e LOQ richiesti per i metalli nei sedimenti marini.

Sostanza	SQA (mg/kg s.s)	LOQ (mg/kg s.s.)
arsenico	12	3.6
cromo VI	2	0.6
cromo totale	50	15

In generale, la quasi totalità delle Agenzie riescono a determinare gli analiti nella matrice sedimento, raggiungendo un LOQ adeguato alla nuova normativa (Figura 19), non emergono particolari criticità.



**Figura 19.** Conformità del LOQ richiesto per i metalli nei sedimenti marini.

Infatti, nella determinazione di nichel, mercurio e piombo, solo per il cadmio alcune Agenzie mostrano limiti di quantificazione superiori a quelli previsti per l'ottemperanza al D.lgs. 172/2015

(2013/39/EU). Non sono state fornite indicazioni relativamente alla determinazione dell'arsenico e del cromo totale.

In Tabella 32 si riportano i LOQ dichiarati dalle varie Agenzie per la determinazione dei metalli nei sedimenti marini.

**Tabella 32.** LOQ raggiunti per i metalli nei sedimenti marini.

Sostanza	SQA (mg/kg)	LOQ mg/kg	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOSVEN	
arsenico	12	3.6						4		1		1			
cadmio	0.3	0.1	<0.05	0.2	0.0003	<0.1	0.6	0.03	0.02	0.02	0.01-0.1	0.1	0.1	0.01	0.3
cromo VI	2	0.6	<0.01	0.2	0.003	0.2	0.2		0.2	0.5	0.01-5	0.6		0.2	0.2
cromo totale	50	15			0.003	1		0.25				1			
mercurio	0.3	0.1	<0.05	0.05	0.003	0.05	0.05	0.01	0.001	0.02	0.005-0.05	0.09	0.1	0.01	0.3
piombo	30	9	<1	1	0.003	<1	5	10	0.02	3	0.01-1	1	0.5	0.2	2

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

La quasi totalità delle Agenzie riescono a determinare gli analiti nella matrice sedimento, raggiungendo un LOQ adeguato alla nuova normativa. Per il Cromo VI, le dieci Agenzie che eseguono tale determinazione presentano un LOQ conforme.

Solo per il cadmio alcune Agenzie non raggiungono un LOQ idoneo al rispetto del raggiungimento dell'SQA, nonostante le metodologie applicate siano tutte idonee a tale determinazione, infatti le ARPA FVG e ARPACAL utilizzano per la determinazione strumentale la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) mentre ARPAV invece adopera la spettrofotometria ad assorbimento atomico con fornetto di grafite (GF-AAS). Nella tabella 30 si riportano i metodi impiegati dalle Agenzie regionali.

Le diverse metodiche adoperate per Cd, Pb, Ni, As e Cr, prevedono una digestione parziale del sedimento seguendo la metodica EPA 3051 o la UN ISO 11466, che prevede una mineralizzazione con miscela di acidi forti, a caldo in un sistema chiuso a microonde.

A questa segue la determinazione strumentale del contenuto dei metalli, condotta con diverse metodologie a seconda della strumentazione disponibile nelle varie Agenzie: spettrofotometria ad assorbimento atomico con fornetto di grafite (GF-AAS), oppure con spettrometria di emissione atomica mediante plasma induttivamente accoppiato (ICP-OES) o spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS), seguendo ancora metodiche EPA e/o UN ISO.

La metodologia per il Cromo totale non è stata riferita dalla maggior parte delle Agenzie, tuttavia considerando gli altri analiti determinati, si suppone che la determinazione di tale elemento non presenti criticità.

La determinazione della sola frazione di cromo presente come Cr VI, normato ai fini dei monitoraggi d'indagine nei sedimenti, viene effettuata da 10 Agenzie. I metodi di estrazione del Cr VI prevedono una digestione alcalina, descritta nel metodo EPA (3060A estrazione) o una digestione rapida in acido solforico, riportata nel metodo IRSA (CNR IRSA Q64 1985). La determinazione strumentale è eseguita con cromatografia ionica o ICP-MS. Solo la Calabria usa la polarografia pulsata per tale determinazione. Il Lazio e la Sicilia non eseguono tale determinazione.

Per il Mercurio diverse Agenzie prevedono la mineralizzazione attraverso metodica EPA 3051 o con la UN ISO 11466 seguita dalla determinazione strumentale con ICP-MS o CV-AAS, altre Agenzie utilizzano la determinazione tramite Analizzatore Diretto di Mercurio (DMA-80) senza pretrattamento del campione.

**Tabella 33.** Metodologie analitiche impiegate per la determinazione dei metalli e loro composti nei sedimenti marini.

Sostanza	ABR	CAL	CAM	EM R	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
cadmio	MATTM+ ICRAM 2001 + EPA 6010 C 2007	EPA 3051-A + UNIEN 17294-2	EPA 3051+ EPA 6020 A	UNI EN 13346/2002 + EPA 6020	EPA 3051-A + UNIEN 17294-2	EPA 3051A + EPA 6010C	EPA 3050B + EPA 6010C	EPA 3051 A 2007+EPA 6020 A 2007	EPA 3051-EPA 6020a-UNIEN 13657-UNIEN 17294	ICRAM o EPA3051 + EPA6020A	US EPA 3051 + APAT IRSA- CNR 2003 3020	EPA 3051A + APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater ed 22st 2012, 3125	DM 13/99 Met XI.1 e XI.2+EPA + 6010C 2007
cromo VI	CNR IRSA 16 Q 64 Vol 3 1986	CNR IRSA Q 64 1985,- EPA 7198 (1986)	EPA 3060A 1996+ EPA 7199 1996	EPA 3060A - EPA 7199	UNIEN 15192		C436 - ISS ARPAL	CNR IRSA Q64 1985	EPA 6020a-UNIEN 15192- IRSA CNR Q64	EPA3060A+ EPA7196 (1992) in alternativa EPA6020A	EPA 3060 1998		DM 13/99 Met XI.1 e XI.2+EPA 6010C 2007
cromo totale			EPA 3051+EPA 6020A		EPA 3051A + EPA 6010C	EPA 3051A + EPA 6010C		EPA 3051 A 2007+EPA 6020 A 2007		ICRAM o EPA3051 +EPA 6020A			
mercurio	MATTM+ ICRAM 2001 + EPA 6010 C 2007+ EPA 7471 B 2007	EPA 3051-A + UNIEN 17294-2	EPA 3051+EPA 6020 A	UNI EN 13346/2002- EPA 6020	EPA 3051A + Apat Irsa CNR 3200 (A2)	EPA 3051A + Apat Irsa CNR 3200 (A2)	I CNR IRSA 16 Q 64 Met. 10 + IRSA-CNR-APAT 29/03 Met. 2000A?	EPA 3051 A 2007+EPA 6020 A 2007	EPA 3051-EPA 6020a-EPA 7473- UNIEN 13657-UNIEN 17294	ICRAM o EPA3051+APAT 3200 (2003) o in alternativa EPA 6020A (2007)	EPA 7473	EPA 7473:2007	DM 13/99 Met XI.1 e XI.2+EPA 6010C 2007
piombo	MATTM+ ICRAM 2001 + EPA 6010 C 2007	EPA 3051-A + UNIEN 17294-2	EPA 3051+EPA 6020A	UNIEN 13346/2002-Estrazione microonde EPA 6020	EPA 3051A + EPA 6010C	EPA 3051A + EPA 6010C	EPA 3050B + EPA 6010C	EPA 3051 A 2007+EPA 6020 A 2007	EPA 3051-EPA 6020a-EPA 7473-UNIEN 13657-UNIEN 17294	ICRAM (estrazione) o EPA3051 (non per sedimenti con silicati) +EPA6020A	US EPA 3051 + APAT IRSA- CNR 2003 3020	EPA 3051A + APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater ed 22st 2012, 3125	DM 13/99 GU SO n° 248 21/10/99 Met XI.1 e XI.2+EPA 6010C 2007
nichel	MATTM+ ICRAM 2001 + EPA 6010 C 2007	EPA 3051-A + UNIEN 17294-2	EPA 3051+ EPA 6020A	UNI EN 13346/2002-Estrazione microonde. EPA 6020	EPA 3051A + EPA 6010C	EPA 3051A + EPA 6010C	EPA 3050B + EPA 6010C	EPA 3051 A 2007+EPA 6020 A 2007	EPA 3051-EPA 6020a-UNIEN 13657-UNIEN 17294	ICRAM (estrazione) o EPA3051 (non per sedimenti con silicati) +EPA6020A	US EPA 3051 + APAT IRSA- CNR 2003 3020	EPA 3051A +APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater ed 21ST 2005, 3125	DM 13/99 GU SO n° 248 21/10/99 Met XI.1 e XI.2+EPA 6010C 2007

## 5. ORGANISMI MARINI

Nella prima parte saranno discusse le metodologie analitiche per la determinazione delle sostanze riconducibili ai composti organici e nella seconda saranno esaminate le procedure analitiche relative alla determinazione dei Metalli.

### 5.1 Composti organici

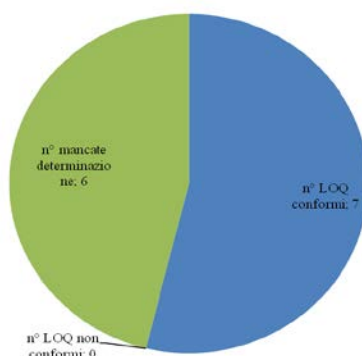
Per la matrice organismi marini sono stati individuati i seguenti raggruppamenti delle sostanze:

- Esaclorobutadiene (HCDB)
- Esaclorobenzene (HCB)
- Fluorantene e Benzo(a)Pirene
- PBDE
- DDT totale

Per ogni raggruppamento di sostanze sono presentati i risultati relativi alle prestazioni analitiche delle metodologie impiegate dalle Agenzie.

#### 5.1.1 Esaclorobutadiene (HCBD)

La determinazione dell'esaclorobutadiene (HCBD) viene eseguita da sette Agenzie e tutte raggiungono il LOQ idoneo. Le altre sei Agenzie non eseguono l'analisi (Figura 20).



**Figura 20.** Conformità del LOQ richiesto per Esaclorobutadiene (HCBD) negli organismi marini.

Le tecniche di estrazione impiegate prevedono sia estrazioni solido-liquido (ultrasuoni, EPA 3550 e ASE, EPA 3545), sia spazio di testa statico (EPA 5021). Un'Agenzia dichiara un LOQ ma non la metodologia impiegata (Tabella 34).

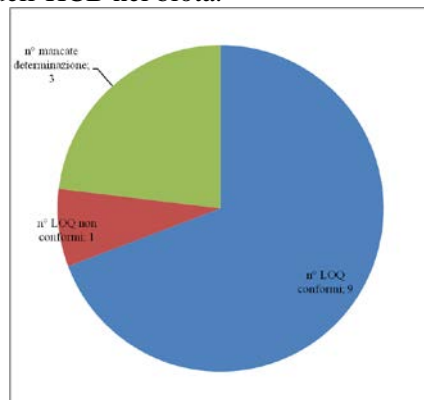
**Tabella 34.** LOQ raggiunti per Esaclorobutadiene (HCBD) negli organismi marini e metodologie analitiche utilizzate.

Sostanza	SQA µg/kg	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
HCBD	55	5			0.1		10			1	1.5		10	0.05
		EPA 5021A + ECD			?		?			EPA 5021A + 8260	EPA 5021A + 8260		EPA 3545C + 3640A + 8270D	EPA 3550B + 3640A + 8270D

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

### 5.1.2 Esaclorobenzene (HCB)

La determinazione dell'esaclorobenzene (HCB) è eseguita da dieci Agenzie, di queste nove non presentano problemi nel raggiungere il LOQ (Figura 21). Un'unica Agenzia non raggiunge la sensibilità richiesta e impiega una metodologia con estrazione per spazio di testa (Tabella 35). Le Agenzie conformi che dichiarano la metodica impiegata utilizzano estrazioni solido-liquido. Tre Agenzie non eseguono l'analisi dell'HCB nel biota.



**Figura 21.** Conformità del LOQ richiesto per Esaclorobenzene (HCB) negli organismi marini.

**Tabella 35.** LOQ raggiunti per Esaclorobenzene (HCB) negli organismi marini e metodologie analitiche utilizzate.

Sostanza	SQA µg/kg p.u.	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
HCB	10	5		0.5	0.1	0.5	0.3			1	3	1	0.1	0.05
		5021a+ ECD		ICRAM	ICRAM	quechers+SPME-GC/MS	?			EPA 3545-3640a-8270d	?	EPA 3545 + 3640 + 8270C	EPA 3545C + 3640A + 8270D	EPA 3550B + 3640A + 8270D

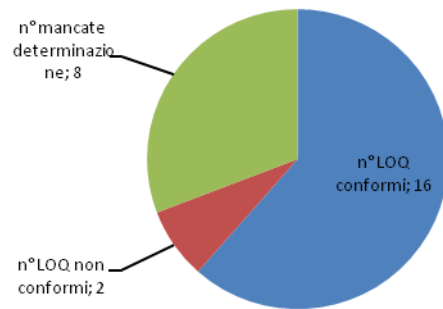
In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

### 5.1.3 Fluorantene e Benzo [a] pirene

Le Agenzie che determinano il fluorantene e il benzo [a] pirene nel biota sono nove, e tutte raggiungono il LOQ richiesto per il fluorantene (Tabella 36).

Il benzo [a] pirene presenta un valore di SQA inferiore rispetto al fluorantene, per cui tre Agenzie eseguono la determinazione con una sensibilità insufficiente mentre le restanti sei raggiungono il LOQ previsto (Figura 22).





**Figura 22.** Conformità del LOQ richiesto per gli IPA negli organismi marini.

**Tabella 36.** LOQ raggiunti per gli IPA negli organismi marini e metodologie analitiche utilizzate.

Sostanza	SQA μg/kg p.u.	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
Benzo[a] Pirene	5				0,5	1	0,6	0,9	0,5	5	1,5	5		1
Fluorantene	30				0,5	1	0,6	0,9	0,5	5	9	5		1
					US+SiO <sub>2</sub> +GC/MS	Quechers+HPLC	?	Quechers+HPLC	EPA 3545 + 3640 + 8270C	EPA 3545-3640a-8270d	EPA 3545 + 3640 + APAT 5080C HPLC	EPA 3545 + EPA 3640 + EPA 8270C		Quechers + HPLC

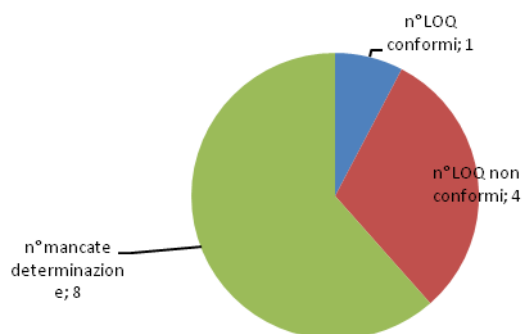
In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

Per quanto riguarda le metodologie analitiche utilizzate, per l'estrazione sono impiegate diverse tecniche, due Agenzie utilizzano quechers, una ultrasuoni e quattro l'ASE, mentre per la determinazione strumentale tre Agenzie utilizzano l'HPLC e quattro la GC/MS. Una Agenzia non dichiara la metodologia impiegata.

#### 5.1.4 Polibromodifeniletero (PBDE)

La determinazione del Polibromodifeniletero (PBDE) nel biota non è eseguita da otto Agenzie su tredici (Figura 23).

Il valore di SQA è particolarmente basso e, delle cinque Agenzie che eseguono la determinazione, solo una raggiunge una sensibilità analitica adeguata al requisito normativo, impiegando, per la analisi strumentale la spettrometria di massa ad alta risoluzione (Tabella 37).



**Figura 23.** Conformità del LOQ richiesto per il Polibromodifeniletero (PBDE) negli organismi marini.

**Tabella 37.** LOQ raggiunti per il Polibromodifeniletero (PBDE) negli organismi marini e metodologie analitiche utilizzate.

Sostanza	SQA µg/kg p.u.	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
PBDE	0.0085						0.003			0.000001	0.01	5		0.004 (LB)
										EPA 1614		EPA 3545 + 3640 + 8270C		EPA1614A 2010

In rosso i LOQ non conformi al requisito normativo ( $\leq 30\%$  dello SQA).

### 5.1.5 DDT totale

Per il DDT totale (sommatoria di 4 composti) negli organismi marini non sono disponibili informazioni da parte delle Agenzie. Gli SQA fissati per questo parametro sono 50 e 100 µg/kg p.u. a seconda del contenuto lipidico della specie ittica (rispettivamente inferiore e superiore al 5%).

Considerando che i 4 composti del parametro in questione sono determinabili in maniera analoga al parametro HCB (perlomeno impiegando le tecniche di estrazione solido-liquido) e che per quest'ultimo parametro la maggioranza delle Agenzie non ha mostrato criticità nel conformarsi al relativo LOQ (che è un quinto di quello del DDT totale) si ritiene plausibile che le Agenzie non dovrebbero avere particolari difficoltà nell'eseguire con successo la determinazione anche del DDT totale nel biota.

## 5.2 Metalli

Il Decreto Ministeriale 260/2010 e il D.lgs. 172/2015 hanno definito per i metalli lo SQA negli organismi marini solamente relativamente all'elemento mercurio. In Tabella 38 vengono riportati il valore di SQA e il limite di quantificazione (LOQ) richiesti per la determinazione del Mercurio, riferiti al peso umido del campione.

**Tabella 38.** SQA e LOQ richiesti per il mercurio negli organismi marini.

Sostanza	SQA ( $\mu\text{g}/\text{kg s.s.}$ )	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg s.s.}$ )
mercurio	20	6

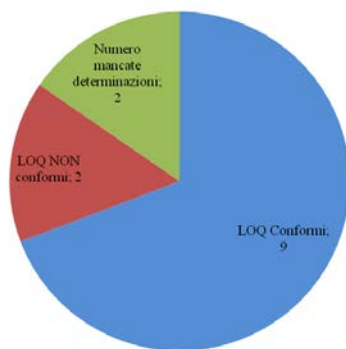
In Tabella 39 si riportano i LOQ dichiarati dalle varie Agenzie per la determinazione del mercurio negli organismi marini.

**Tabella 39.** LOQ raggiunti per il mercurio negli organismi marini.

Sostanza	SQA $\mu\text{g}/\text{kg}$	LOQ $\mu\text{g}/\text{kg}$	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
mercurio	20	6		3	4	2	3		<5	6	20	6	5		20

Non emergono criticità particolari nella determinazione del Mercurio negli organismi marini; solamente due Agenzie non raggiungono il LOQ sebbene le metodologie adoperate per la determinazione siano idonee in termini di sensibilità (Figura 24).

Le metodiche riportate riguardano essenzialmente una mineralizzazione con soluzione acida, seguita dalla determinazione strumentale con assorbimento atomico con vapori freddi (CV-AAS), o spettrometria di emissione con plasma induttivamente accoppiato e spettrometria di massa (ICP-MS), ed anche determinazione del mercurio totale con analizzatore diretto (DMA-80) (Tabella 37).



**Figura 24.** Conformità del LOQ richiesto per il mercurio negli organismi marini.

**Tabella 40.** Metodologie analitiche impiegate per la determinazione del mercurio e suoi composti negli organismi marini.

Sostanza	ABR	CAL	CAM	EMR	FVG	LAZ	LIG	MAR	PUG	SAR	SIC	TOS	VEN
mercurio e composti	MATTM- ICRAM Metodologie analitiche di riferimento 2001- + EPA 7474 2007			UNI EN ISO 17294-2:2005 (ICP/MS)	UNI EN 13805+UNI EN 13806	EPA 3051A + APAT 3200 (2003)	EPA 3050B + APAT 3200	MATTM- ICRAM Metodologie analitiche di riferimento 2001+APAT 3200(2003)	EPA 7473	MATTM- ICRAM Metodologie analitiche di riferimento 2001+ APAT 3200 (2003)	EPA 7473	EPA 7473	EPA 3052 + UNI EN ISO 17294- 2:2005

## 6. CIRCUITI DI INTERCALIBRAZIONE

Nella fase di raccolta di informazioni relative alle metodiche analitiche utilizzate dalle Agenzie per la determinazione delle sostanze prioritarie nelle tre matrici marine è stata richiesta l'eventuale partecipazione a circuiti di intercalibrazione nazionali o internazionali.

### 6.1 Acque marine

Dal questionario sulle metodologie analitiche delle Agenzie per la determinazione di sostanze prioritarie nelle acque marine è emerso che solo cinque Agenzie, in funzione dei diversi parametri ricercati, hanno partecipato a diversi circuiti di intercalibrazione, ma nessuno specifico per le acque marine (Tabella 41).

**Tabella 41.** Partecipazione ai circuiti di intercalibrazione per le acque.

Agenzie / sostanza	fitosanitari	pesticidi organo fosforati	IPA	metalli	pesticidi clorurati	solventi organici	fenoli	ftalati
ARPA FVG	IC 027 ISPRA	IC 027 ISPRA	IC 027 ISPRA	IC 021 ISPRA				
ARPA Lazio	circuito acque potabili/scarico	circuito acque potabili/scarico			circuito acque potabili/scarico	circuito acque potabili/scarico		
ARPAL			FAPAS	IELAB				
ARPAE			UNICHIM e Acquacheck			UNICHIM e Acquacheck		
ARTA			circuito acque dolci				UNICHIM e Acquacheck	UNICHIM e Acquacheck
ARPAV	LGC	LGC	IFA	UNICHIM/IFA	LGC	UNICHIM	BIPEA	

### 6.2 Sedimenti

Nel caso della determinazione di sostanze prioritarie nella matrice sedimento, in funzione dei diversi parametri ricercati, n. 7 Agenzie hanno partecipato a diversi circuiti di intercalibrazione, solo in alcuni casi specifici per i sedimenti marini (Tabella 42).

**Tabella 42.** Partecipazione ai circuiti di intercalibrazione per i sedimenti.

Agenzie/sostanza	PCB	diossine	IPA	metalli	Hg
ARPA FVG	CIND, UNICHIM	CIND, UNICHIM	IC024 ISPRA	IC019 ISPRA	
ARPA Lazio	circuito per sedimenti		circuito per sedimenti	circuito per sedimenti	
ARPAC	circuito per sedimenti	circuito per sedimenti	UNICHIM	UNICHIM	
ARPAE	UNICHIM	UNICHIM	UNICHIM	UNICHIM e IAEA	
ARPAM				circuito per sedimenti	UNICHIM Meta/ISPRA
ARPAS	UNICHIM (matrice solida) + ISPRA (sedimenti marini)	UNICHIM (matrice solida) + ISPRA (sedimenti marini)	UNICHIM (matrice solida) + ISPRA (sedimenti marini)	UNICHIM (matrice solida) + ISPRA (sedimenti marini)	UNICHIM (matrice solida) + ISPRA (sedimenti marini)
ARTA				circuito per sedimenti	
ARPAV	CIND/UNICHIM	CIND/UNICHIM	UNICHIM	UNICHIM	UNICHIM



ISPRA  
ARTA Abruzzo  
ARPA Basilicata  
ARPA Calabria  
ARPA Campania  
ARPAE Emilia-Romagna  
ARPA Friuli Venezia Giulia  
ARPA Lazio  
ARPA Liguria  
ARPA Lombardia  
ARPA Marche  
ARPA Molise  
ARPA Piemonte  
ARPA Puglia  
ARPA Sardegna  
ARPA Sicilia  
ARPA Toscana  
ARPA Umbria  
ARPA Valle d'Aosta  
ARPA Veneto  
APPA Bolzano  
APPA Trento

