

**Acque potabili dell'Emilia Romagna
Piano di controllo residui
di prodotti fitosanitari
Anno 2021**

Indice degli argomenti:

| | |
|--|-----------|
| 1. Premessa e richiami normativi | 2 |
| 2. Piano di Controllo | 3 |
| Tabella 1: Anno 2021– Protocollo analitico (LdQ espresso in µg/l) | 5 |
| 3. I risultati | 6 |
| Grafico 1: Acque Potabili - Campioni Totali | 6 |
| Grafico 2: Acque Potabili - Determinazioni Totali | 7 |
| Grafico 3: Acque Potabili - Percentuale di presenza dei Residui trovati sui cercati (*) | 7 |
| Grafico 4: Acque Potabili 2021 - Distribuzione Campionamenti e Ritrovamenti | 8 |
| Tabella 2: Acque Potabili 2016-2021 - Dettaglio campioni, determinazioni analitiche, numero e percentuale di presenze di residui | 10 |
| Grafico 5: Acque Potabili - Totale sostanze attive per campione (N°) | 11 |
| Grafico 6: Acque Potabili - Concentrazione totale sostanze attive per campione (ppb) | 11 |
| Tabella 3: Acque Potabili 2016-2021 - Sostanze attive riscontrate, frequenze di ritrovamento, concentrazioni massime e medie | 13 |
| 4. Sviluppi futuri: PFAS | 14 |
| Tabella 4: protocollo analitico PFAS | 15 |
| 5. Conclusioni | 16 |

1. Premessa e richiami normativi

La normativa nazionale di riferimento per quanto riguarda l'acqua potabile è il DLgs 31/2001¹ (recepimento della direttiva 98/83/CE) ed il DECRETO 14 giugno 2017 (Recepimento della direttiva 2015/1787 che modifica gli allegati II e III della direttiva 98/83/CE sulla qualità delle acque destinate al consumo umano) che modifica degli allegati II e III del decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31

Come riportato nel DLgs 31/2001 lo scopo è quello di proteggere la salute degli individui dagli effetti negativi derivanti dalla contaminazione delle acque ed impedire il deterioramento del livello esistente della qualità delle acque destinate al consumo umano.

In altre parole l'acqua è un bene primario, essenziale per la vita: deve essere sempre salubre e pulita (art. 4 comma 1 del D.Lgs. 31/2001). Non deve contenere microrganismi, parassiti e sostanze chimiche in concentrazione tale da rappresentare un potenziale pericolo per la salute umana. Questo viene assicurato attraverso un sistema capillare di controlli quali - quantitativi che vanno confrontati con indicatori e valori di parametro: microbiologici, fisici, radiologici e chimici previsti dalla normativa.

Per i residui degli antiparassitari, i requisiti minimi fissati dalla citata normativa sono:

- antiparassitari singoli: 0.10 µg/l
- antiparassitari totali ²: 0.50 µg/l

Nella voce antiparassitari si intendono:

- insetticidi
- erbicidi
- fungicidi
- nematocidi
- acaricidi
- alghicidi
- rodenticidi
- sostanze antimuffa
- prodotti connessi (tra l'altro regolatori della crescita) ed i pertinenti metaboliti, prodotti di degradazione e di reazione.

Il controllo è necessario solo per gli antiparassitari che hanno maggiore probabilità di trovarsi in un determinato approvvigionamento d'acqua.

¹ D.Lgs. 31/2001 Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano

² Antiparassitari - Totale: indica la somma dei singoli antiparassitari rilevati e quantificati nella procedura di controllo.

Pur non facendo parte della voce antiparassitari, con l’emanazione della DIRETTIVA (UE) 2020/2184 si aggiunge la ricerca di nuovi contaminanti quali i PFAS.

2. Piano di Controllo

Il piano di controllo relativo all’acqua destinata al consumo umano viene effettuato per conto della Regione Emilia Romagna ed a supporto delle Aziende Sanitarie Locali, responsabili della sorveglianza sanitaria e deputate alla pianificazione ed effettuazione dei campionamenti che riguardano punti di approvvigionamento, trattamento, trasporto, distribuzione e cassette dell’acqua per un totale di circa 1500 campioni annui complessivi.

Questa relazione riguarda le acque della rete di distribuzione e delle cassette dell’acqua (da qui in poi acque potabili), pari a circa 800 campioni analizzati nel corso dell’anno.

Le analisi sono state eseguite presso il Laboratorio Multisito di Arpae, sede di Ferrara (LM-FE).

L’individuazione del protocollo analitico deriva da una attenta e complessa valutazione che considera, come peraltro previsto anche dalla normativa di settore, quanto emerge dai risultati forniti dall’attuazione dei programmi di monitoraggio ambientali (D.Lgs 152/2006 e smi) e fatto salvo indicazioni specifiche, anche le sostanze riportate nella normativa di settore.

Alle sostanze derivanti da vincoli normativi, si andranno ad aggiungere quelle selezionate attraverso l’utilizzo combinato di strumenti previsionali (descritti nel dettaglio nella Linea Guida ISPRA 182/2018) basati su 2 aspetti :

- esposizione: si fa riferimento a indici e indicatori di pressione (tipo e quantità di fitofarmaci impiegati/venduti), indici di comportamento ambientale (indice di priorità IP) e indici di stato (dati di precedenti monitoraggi);
- pericolo: ci si riferisce a criteri basati sulla classificazione ed etichettatura (secondo regolamento CLP). Inoltre si tiene conto di alcune caratteristiche di pericolo che, pur non trovando espressione nella classificazione, sono di particolare rilevanza per i possibili effetti sulla salute e sull’ambiente e sono: le proprietà che identificano una sostanza come persistente, bioaccumulabile e tossica (PBT) o molto persistente e molto bioaccumulabile (vPvB); gli inquinanti organici persistenti (POP) individuati; le sostanze in grado di alterare la funzionalità del sistema endocrino (ED).

Tutti questi elementi, fra loro combinati, consentono di indirizzare le scelte delle sostanze attive rilevanti da inserire nel protocollo analitico.

Come previsto dal D.Lgs. 31/2001, allegato 1, parte B, nota 6, questo consente il controllo degli antiparassitari che hanno maggiore probabilità di trovarsi in un determinato approvvigionamento d’acqua.

Le sostanze attive ricercate, che costituiscono il protocollo analitico, sono riportate nella Tabella 1.

La procedura di prova impiegata per l’analisi del protocollo analitico è accreditata UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, in conformità alla normativa vigente e al Documento SANTE/11312/2021 *“Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed”*

La procedura di prova, individuata dal codice ARPAE m/P/AC/006/LM è l'applicazione del *Metodo di prova ISS- ISS.CAC.015 REV 01*, *Rapporto Istisan 19/7 Antiparassitari: Metodo SPE-GC (Parte A) e metodo UHPLC (parte B) con rivelatori selettivi*.

Tale procedura di prova può essere semplificata nelle seguenti fasi:

- iniezione diretta del campione;
- analisi in cromatografia liquida abbinata alla spettrometria di massa/massa;
- identificazione e quantificazione dei residui delle sostanze attive eventualmente presenti.

Il piano di controllo di Glufosinate, Glifosate e del suo principale metabolita AMPA partito nel 2018, inizialmente è stato applicato a tutti i punti di prelievo. Dall'inizio del 2019 il piano di controllo della Regione Emilia Romagna è stato rimodulato diventando un controllo su richiesta, consentendo di ottimizzare quantitativamente la ricerca degli analiti nelle acque in entrata ed in uscita agli impianti di potabilizzazione e in diversi punti della rete di distribuzione.

Il laboratorio multisito Arpae, sezione di Ferrara ha adottato il *Metodo di Prova ISS. CBC.001 rev.00 Rapporto ISTISAN 19/7 Glifosato, Ampa e Glufosinato: metodo IC-HRMS (iniezione diretta)* che prevede:

- iniezione diretta del campione (nessuna derivatizzazione);
- analisi in cromatografia ionica abbinata alla spettrometria di massa in alta risoluzione (HRMS);
- identificazione e quantificazione dei residui delle sostanze attive eventualmente presenti.

La procedura di prova, individuata dal codice ARPAE m/P/AC/010/LM è accreditata UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 e i parametri di validazione sono quelli previsti dal Documento SANTE (smi)“ *Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed*”

Il Laboratorio monitora la validità delle analisi, verificandone la correttezza e l'affidabilità, attraverso controlli di qualità analitico, che sono di 2 tipi:

- controlli di qualità interni (CQAI): mediante esecuzione di prove e controlli allestiti dal laboratorio, definiti in base a diversi fattori: numero delle analisi, numero di campioni da analizzare giornalmente, numero di analiti da determinare. La frequenza e modalità di CQAI sono riportati nella relativa procedura di prova.
- controlli di qualità esterni (CQAE): realizzati mediante partecipazione a Circuiti Interlaboratorio almeno una volta all'anno. I circuiti devono essere conformi alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010.

I risultati dei CQAE vengono valutati sulla base dei report forniti dall'Ente Organizzatore, considerando il parametro z-score, come previsto dalla UNI EN 17043:2010:

- $|z| \leq 2$: accettabile
- $2 \leq |z| \leq 3$: questionabile (accettabile con riserva)
- $|z| \geq 3$: non accettabile

Anche per il 2021 i risultati dei CQAE sono stati soddisfacenti, ossia per tutti gli analiti determinati le prestazioni del laboratorio rientrano nella fascia definita di accettabilità ($|z| \leq 2$).

I valori di Z-Score vengono poi riportati in carte di controllo che permettono di monitorare nel tempo

il trend delle performance.

Tabella 1: Anno 2021– Protocollo analitico (LdQ espresso in µg/l)

| Sostanza Attiva | LdQ | Sostanza Attiva | LdQ | Sostanza Attiva | LdQ |
|-----------------------|-------------|--------------------|-------------|-----------------|------|
| 2,4 D | 0.05 | Difenoconazolo | 0.05 | Metobromuron | 0.01 |
| 2,4 DP Diclorprop | 0.05 | Dimetenamid-P | 0.01 | Metolaclor | 0.01 |
| Acetamiprid | 0.01 | Dimetoato | 0.01 | Metossifenozone | 0.01 |
| Acetoclor | 0.02 | Diuron | 0.01 | Metribuzin | 0.01 |
| Aclonifen | 0.02 | Epossiconazolo | 0.01 | Molinate | 0.01 |
| AMPA | 0.03 | Etofumesate | 0.01 | Oxadiazon | 0.01 |
| Atrazina | 0.01 | Fenamidone | 0.01 | Paration | 0.01 |
| Atrazina Desisopropil | 0.01 | Fenbuconazolo | 0.01 | Penconazolo | 0.01 |
| Azoxistrobin | 0.01 | Fenexamide | 0.01 | Pendimetalin | 0.01 |
| Bensulfuron Metile | 0.01 | Flufenacet | 0.01 | Petoxamide | 0.01 |
| Bentazone | 0.05 | Fosalone | 0.01 | Piraclostrobin | 0.01 |
| Bifenazato | 0.01 | Glifosate | 0.03 | Pirimetanil | 0.01 |
| Boscalid | 0.01 | Glufosinate | 0.03 | Pirimicarb | 0.01 |
| Bupirimate | 0.01 | Imidacloprid | 0.01 | Procloraz | 0.01 |
| Buprofezin | 0.01 | Indoxacarb | 0.01 | Propaclor | 0.01 |
| Carbofuran | 0.01 | Iprovalicarb | 0.01 | Propazina | 0.01 |
| Cimoxanil | 0.01 | Isoproturon | 0.01 | Propiconazolo | 0.01 |
| Ciprodinil | 0.02 | Isoxaflutole | 0.02 | Propizamide | 0.01 |
| Clorantraniliprololo | 0.01 | Kresoxim Metile | 0.01 | Simazina | 0.01 |
| Clorfenvinfos | 0.01 | Lenacil | 0.01 | Spirotetrammato | 0.01 |
| Cloridazon | 0.01 | Linuron | 0.01 | Spiroxamina | 0.01 |
| Clorpirifos | 0.01 | Mandipropamid | 0.01 | Tebufenozide | 0.01 |
| Clorpirifos Metile | 0.01 | MCPA | 0.05 | Terbutilazina | 0.01 |
| Clortoluron | 0.01 | MCPP | 0.05 | Tetraconazolo | 0.01 |
| Clotianidin | 0.01 | Mepanipirim | 0.01 | Thiacloprid | 0.01 |
| DACT | 0.01 | Metalaxil | 0.01 | Thiametoxam | 0.01 |
| Desetil Atrazina | 0.01 | Metamitron | 0.01 | Tiobencarb | 0.01 |
| Desetil Terbutilazina | 0.01 | Metazaclor | 0.01 | Trifloxistrobin | 0.01 |
| Diazinone | 0.02 | Metidation | 0.01 | Triticonazolo | 0.01 |
| Diclorvos | 0.02 | Metiocarb | 0.01 | Zoxamide | 0.02 |

Legenda:

DACT: diaminclorotriazina

AMPA: acido aminometilfosfonico

LdQ: limite di quantificazione

3. I risultati

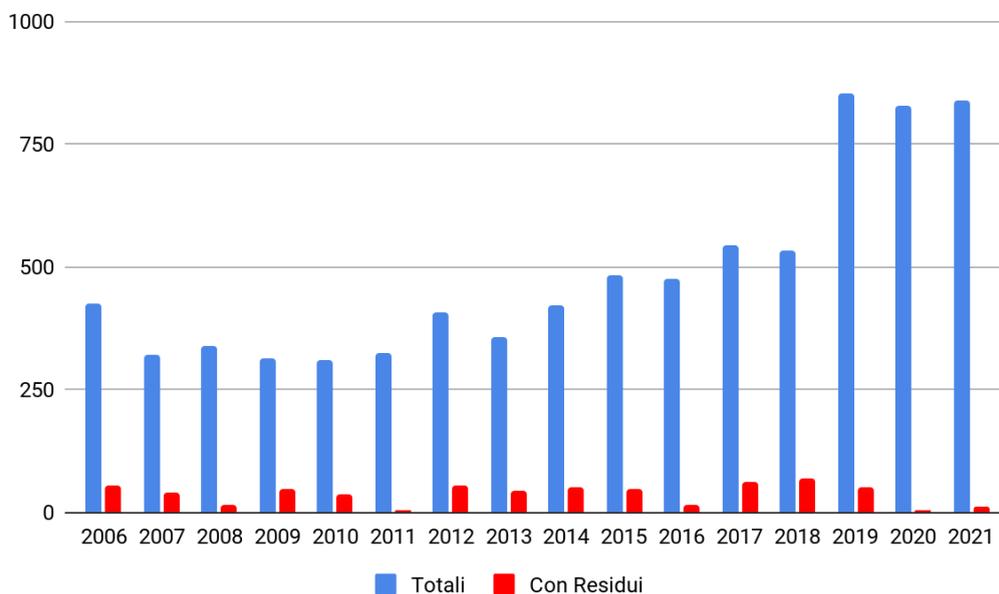
Nel corso del 2021, l'attività di controllo condotta sulle acque potabili dell'Emilia Romagna ha riguardato 839 campioni per un totale di 71901 determinazioni analitiche; di questi il 98,81% non ha presentato residui di nessuna delle 90 sostanze attive ricercate nel protocollo analitico base.

In 10 campioni, prelevati in 7 diversi punti, è stata rilevata la presenza di 8 diverse sostanze attive che hanno determinato complessivamente 20 riscontri di residui, per i quali in 3 casi relativi a due diverse stazioni è stato superato il limite di legge per la concentrazione di una singola sostanza attiva (valore superiore a 0,10 µg/l) e in un caso per la concentrazione complessiva delle sostanze attive rilevate (valore superiore a 0,50 µg/l). La necessità di ripetere i campionamenti nelle stazioni a seguito dei suddetti superamenti dei limiti, ha portato ad un aumento delle positività riscontrate con più sostanze attive rilevate più di una volta e con un aumento rispetto al 2020 dei campioni in cui sono stati trovati più residui contemporaneamente, fino ad un massimo di 4.

Non sono stati ritrovati residui di AMPA, Glifosate e Glufosinate in nessuno dei 71 campioni su cui è stata eseguita la determinazione.

Nei grafici successivi è riportato lo storico dell'attività analitica del LM-FE : si evidenzia il numero di campioni analizzati (Grafico 1), le determinazioni analitiche effettuate (Grafico 2) e la percentuale di presenza di residui riscontrati rapportata a quelli ricercati (Grafico 3)

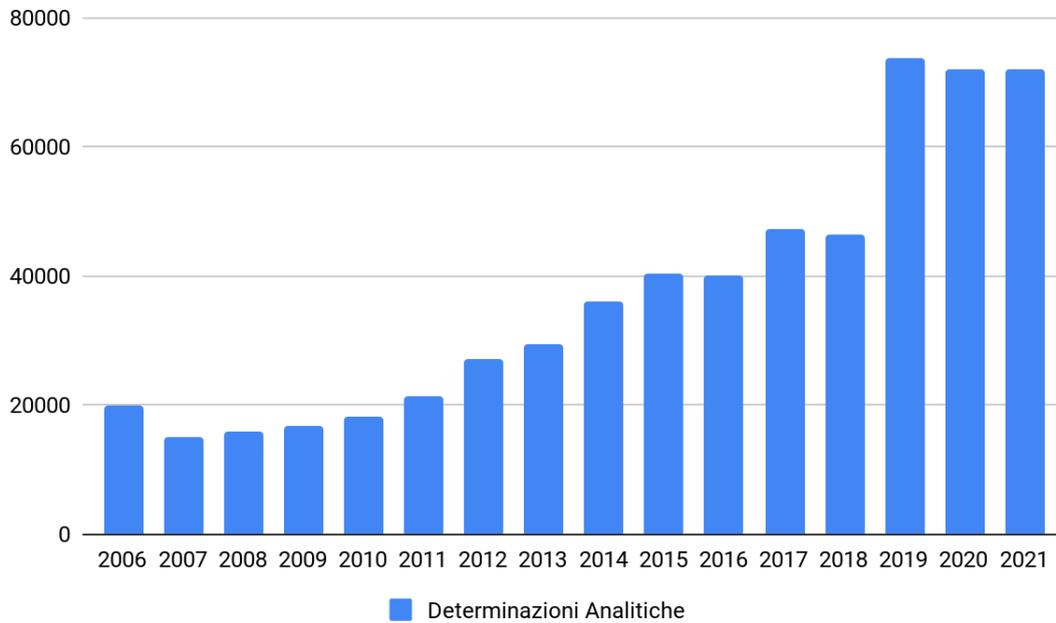
Grafico 1: Acque Potabili - Campioni Totali



Nota 1: Con Residui si intendono campioni contenenti una o più sostanze attive con concentrazione superiore al limite di quantificazione ed inferiore o pari al valore di parametro fissato dalla normativa vigente. Trattasi di campioni conformi alla normativa.

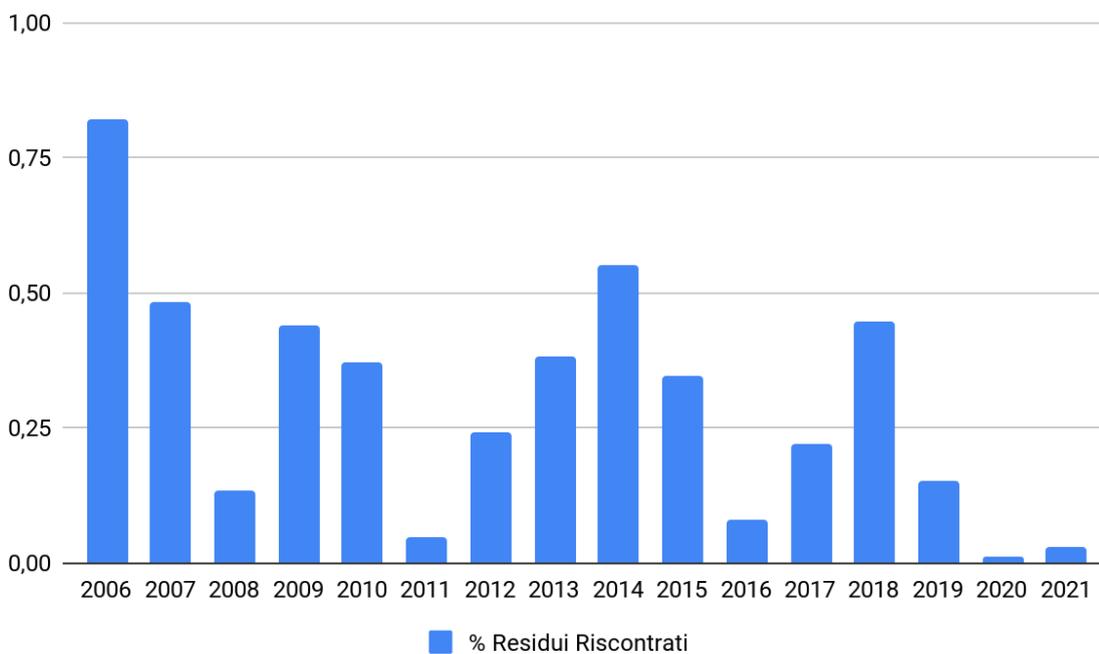
Nota 2: L'adozione a partire dal 2019 di un nuovo software gestionale LIMS da parte del Laboratorio Multisito Arpae di Ferrara, unita alla codifica univoca dei punti di prelievo, ha consentito di caratterizzare con maggiore precisione i punti di prelievo attraverso il portale regionale ed identificare anche i campioni di acqua potabile che negli anni precedenti sono stati accettati come generiche acque destinate al consumo umano e quindi non conteggiati nelle relazioni precedenti.

Grafico 2: Acque Potabili - Determinazioni Totali



Nota 3: l'incremento delle determinazioni è legato a quanto descritto nella Nota 2

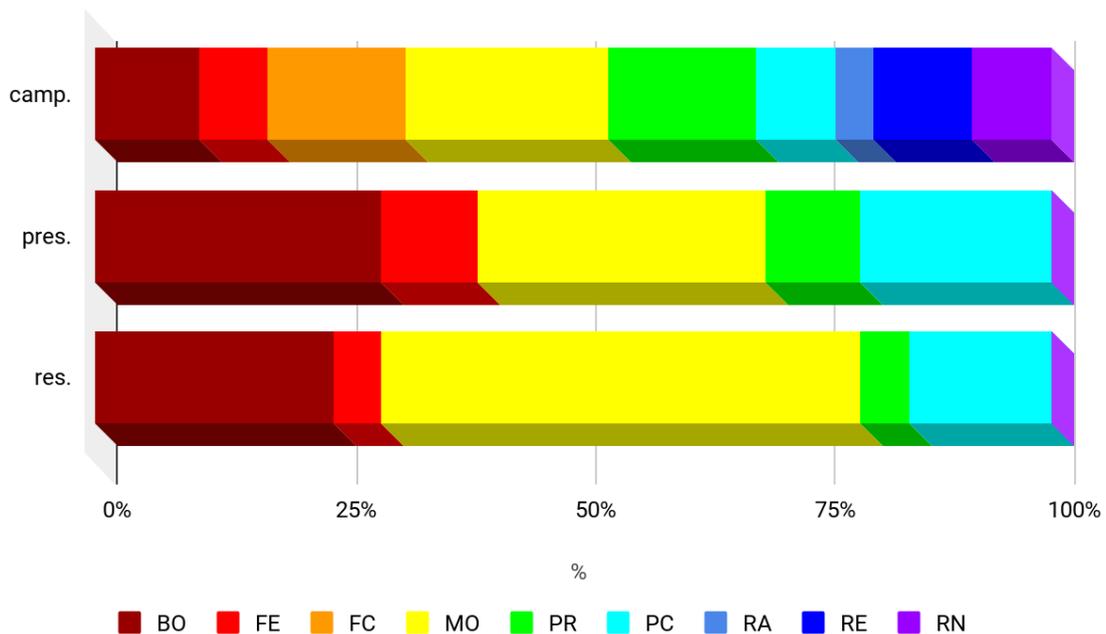
Grafico 3: Acque Potabili - Percentuale di presenza dei Residui trovati sui cercati



Il grafico seguente (Grafico 4) mostra la distribuzione su base provinciale dei campionamenti effettuati e dei riscontri ottenuti. La strategia di campionamento non è comune a tutte le province:

- Ferrara: la quasi totalità dei campioni è stata prelevata periodicamente presso centrali di distribuzione (Stellata, Pontelagoscuro, Serravalle, Ro e Monestirolo, con frequenza diversa),
- Ravenna: meno della metà dei campioni è stata prelevata presso la centrale di Standiana con periodicità mensile, mentre la parte rimanente è stata effettuata in stazioni sparse sul territorio provinciale (da 1 a 4 campioni annui a seconda delle pressioni verificatesi nel corso degli anni nelle diverse zone),
- Bologna: stessa modalità di Ravenna ma in proporzioni diverse (80% circa dei campioni effettuati sul territorio).
- Nelle altre province invece il campionamento ha seguito una strategia più capillare sul territorio (prevalentemente fontane pubbliche, scuole, ospedali e utenze private) ma con frequenza ridotta: al massimo 3/4 campioni in un anno nello stesso punto, anche se nella maggior parte dei casi si riduce a un solo campione prelevato nel corso dell'anno.

Grafico 4: Acque Potabili 2021 - Distribuzione Campionamenti e Ritrovamenti



Legenda:

- camp: campioni prelevati
- pres.: campioni con presenza di residui di sostanze attive con concentrazioni superiori al limite di quantificazione e conformi alla normativa vigente
- res.: singoli residui riscontrati

Nei campioni prelevati, la distribuzione dei residui è la seguente:

- Bologna: a fronte di 93 campioni analizzati, solamente 2 campioni effettuati nello stesso punto (comune di Mordano) nei mesi di settembre e novembre hanno presentato residui di metaboliti di triazine (DACT e Desetil Terbutilazina). Nessun residuo è stato rilevato nel campione effettuato in primavera nello stesso punto, così come nei due campioni effettuati nel 2020. Metaboliti di triazine erano stati invece riscontrati nei due campioni ivi effettuati nel corso del 2019.
- Ferrara: Confermato il dato riscontrato nel 2020 con nessun residuo riscontrato nei campioni effettuati presso le centrali di Stellata, Pontelagoscuro, Ro e Monestirolo. Un solo residuo (Metolaclor) riscontrato nel campione effettuato presso la centrale di Serravalle nel mese di maggio.
- Forlì - Cesena: nessun riscontro di residui nei 120 campioni analizzati.
- Modena: dei 178 campioni analizzati, in 3 campioni effettuati nello stesso punto nel comune di Lama Mocogno tra la fine di luglio e la metà di agosto è stata riscontrata la presenza di complessivi 10 residui di sostanze attive (tra cui la sostanza attiva Metolaclor in concentrazione superiore al limite di legge su 2 campioni dei 3 effettuati in totale). Nessun residuo è stato riscontrato nel campione effettuato nello stesso punto nel mese di settembre, così come non erano stati rilevati residui nei campioni ivi effettuati negli anni 2020 e 2019.
- Parma: 124 campioni analizzati, riscontrato un unico valore di 2,4 D ben superiore al limite di legge (sia per singola sostanza che per sommatoria di residui) nel campione effettuato a fine agosto presso una fontana pubblica nel comune di Calestano. Nessun residuo è stato riscontrato nel campione effettuato nello stesso punto a metà settembre, né vi sono campioni di anni precedenti utili per verificare eventuali tendenze.
- Piacenza: 70 campioni analizzati, dei quali 2 hanno presentato complessivi 3 residui di sostanze attive. Confermata come nel 2019 e nel 2020 per il campione prelevato presso l'ospedale nel comune di Monticelli d'Ongina la presenza di Bentazone, ma inferiore al limite di legge. Riscontrati residui di metaboliti di triazine (DACT e Desetil Terbutilazina) in un campione prelevato nel mese di novembre presso la fontana pubblica del comune di Fiorenzuola d'Arda, nello stesso punto non sono stati riscontrati residui nei due campioni prelevati rispettivamente a luglio 2019 e marzo 2020.
- Ravenna: nessun residuo rilevato nei 32 campioni analizzati. Viene confermata l'assenza di riscontri nei campioni effettuati presso la centrale della Standiana, non è stato invece effettuato nessun campione nel punto del comune di Conselice dove nel 2020 erano stati riscontrati residui di Triazine e relativi metaboliti.
- Reggio Emilia: nessun riscontro negli 86 campioni analizzati.
- Rimini: nessun riscontro nei 71 campioni analizzati.

Il riepilogo dettagliato dei dati storici (periodo 2016 - 2021) è mostrato nelle tabelle riportate di seguito; il dato percentuale si riferisce al numero di riscontri positivi rispetto al numero totale di determinazioni effettuate.

Tabella 2: Acque Potabili 2016-2021 – Dettaglio campioni, determinazioni analitiche, numero e percentuale di presenze di residui.

| Sez. Prov. | 2016 | | | | 2017 | | | | 2018 | | | |
|---------------|------------|--------------|-----------|-------------|------------|--------------|------------|-------------|------------|--------------|------------|-------------|
| | camp. | deter. | res. | % | camp. | deter. | res. | % | camp. | deter. | res. | % |
| BO | 139 | 11676 | 13 | 0,11 | 126 | 10962 | 17 | 0,16 | 124 | 10851 | 9 | 0,08 |
| FE | 85 | 7140 | 11 | 0,15 | 85 | 7395 | 53 | 0,72 | 77 | 6576 | 145 | 2,15 |
| FC | 66 | 5544 | 3 | 0,05 | 99 | 8526 | 22 | 0,26 | 51 | 4464 | 8 | 0,18 |
| MO | 31 | 2604 | 0 | 0 | 43 | 3741 | 0 | 0 | 103 | 8511 | 0 | 0 |
| PR | 5 | 420 | 0 | 0 | 20 | 1740 | 0 | 0 | 19 | 1653 | 0 | 0 |
| PC | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 87 | 0 | 0 | 1 | 87 | 0 | 0 |
| RA | 35 | 2940 | 5 | 0,17 | 43 | 3741 | 8 | 0,21 | 46 | 4029 | 43 | 1,07 |
| RE | 36 | 3024 | 0 | 0 | 42 | 3654 | 0 | 0 | 41 | 3600 | 0 | 0 |
| RN | 79 | 6636 | 0 | 0 | 84 | 7308 | 3 | 0,04 | 72 | 6300 | 1 | 0,03 |
| ER | 476 | 39984 | 32 | 0,08 | 543 | 47271 | 103 | 0,22 | 534 | 46251 | 207 | 0,45 |

| Sez. Prov. | 2019 | | | | 2020 | | | | 2021 | | | |
|---------------|------------|--------------|------------|-------------|------------|--------------|----------|-------------|------------|--------------|-----------|-------------|
| | camp. | deter. | res. | % | camp. | deter. | res. | % | camp. | deter. | res. | % |
| BO | 69 | 6042 | 15 | 0,25 | 94 | 8196 | 1 | 0,01 | 92 | 8022 | 5 | 0,06 |
| FE | 68 | 5943 | 55 | 0,93 | 60 | 5145 | 2 | 0,04 | 60 | 4833 | 1 | 0,02 |
| FC | 152 | 13317 | 1 | 0,01 | 121 | 10530 | 0 | 0 | 120 | 10452 | 0 | 0 |
| MO | 176 | 15360 | 2 | 0,01 | 174 | 15153 | 0 | 0 | 178 | 15504 | 10 | 0,06 |
| PR | 115 | 10023 | 0 | 0 | 124 | 10797 | 0 | 0 | 130 | 10815 | 1 | 0,01 |
| PC | 60 | 5067 | 2 | 0,04 | 64 | 5484 | 1 | 0,02 | 70 | 5784 | 3 | 0,05 |
| RA | 48 | 4200 | 27 | 0,64 | 37 | 3231 | 3 | 0,09 | 32 | 2793 | 0 | 0 |
| RE | 86 | 7491 | 2 | 0,03 | 80 | 6966 | 0 | 0 | 86 | 7518 | 0 | 0 |
| RN | 79 | 6897 | 4 | 0,06 | 73 | 6351 | 0 | 0 | 71 | 6180 | 0 | 0 |
| ER | 853 | 74340 | 108 | 0,15 | 827 | 71853 | 7 | 0,01 | 839 | 71901 | 20 | 0,03 |

Nei due grafici seguenti i campioni analizzati sono distribuiti su base annua secondo classi di frequenza per:

- numero totale di residui di sostanze attive (Grafico 5)
- concentrazione totale di sostanze attive rilevate (Grafico 6)

Grafico 5: Acque Potabili - Totale sostanze attive per campione (N°)

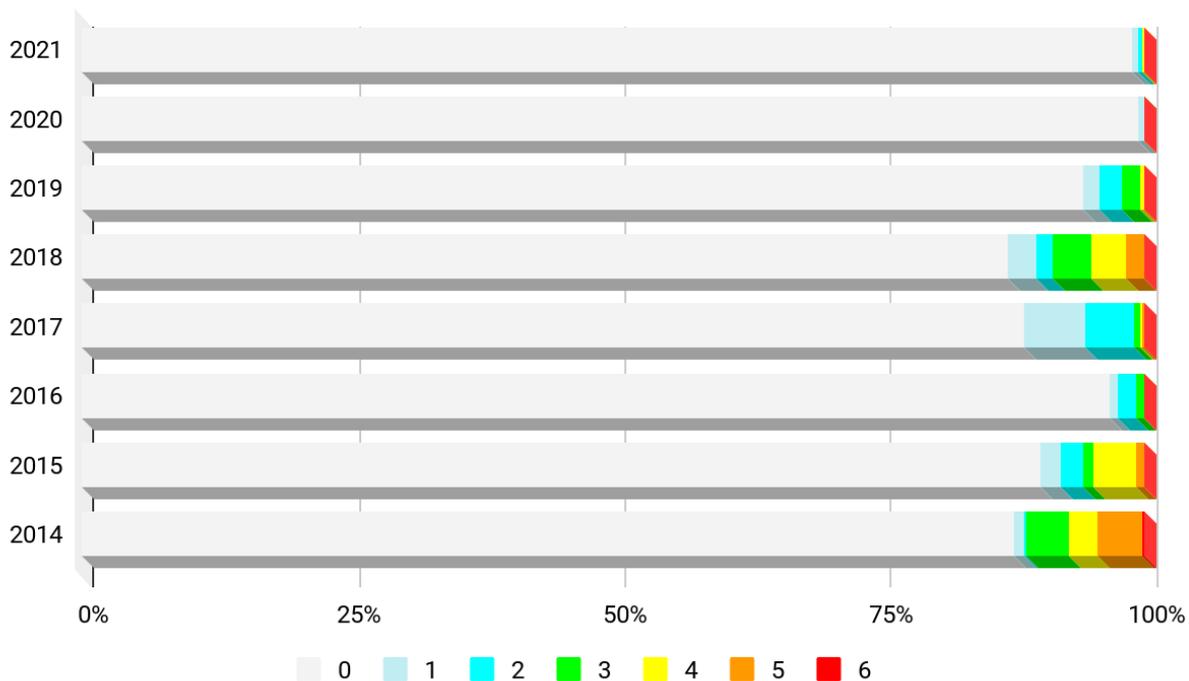
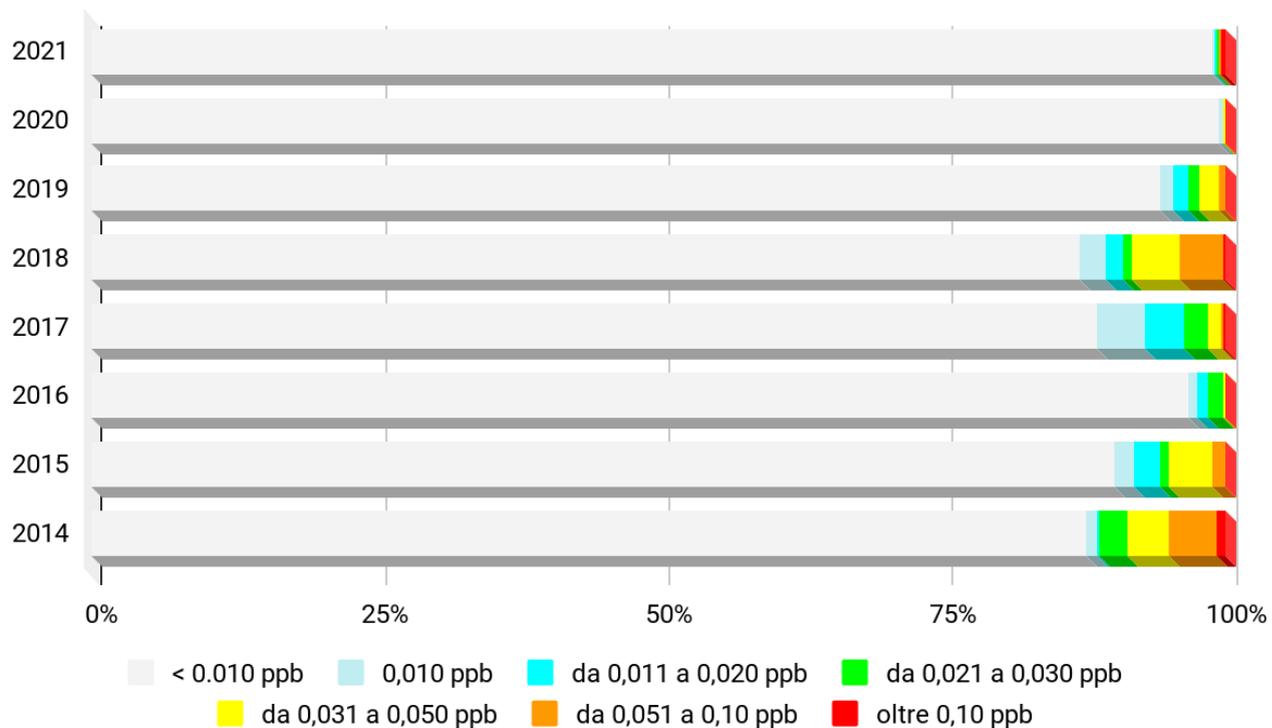


Grafico 6: Acque Potabili - Concentrazione totale sostanze attive per campione (ppb)



Dal confronto dei dati, per il periodo preso in esame nei grafici 5 e 6, si evidenzia come la percentuale di residui rilevata sia in linea con quanto evidenziato nel 2020. La necessità di ripetere campioni a breve distanza temporale a seguito di riscontri con concentrazioni significative ha portato ad un incremento dei campioni con presenza di residui di più sostanze attive contemporaneamente rispetto a quanto visto nel 2020 (6 campioni con un massimo di 4 residui invece di 1 con 3), pur con un dato sensibilmente inferiore a quello degli anni precedenti: nel 2019 sono stati 36 i campioni con 2 o più sostanze certificate (al massimo 4), mentre nel 2018 sono stati 55 di cui 10 con 5 sostanze attive contemporaneamente.

Di contro, nel grafico 6 si osserva che esclusi i 4 campioni che hanno registrato un valore di concentrazione complessiva di residui superiore a 0,10 µg/l (dato peggiore dal 2014), la situazione generale è in linea con i valori riscontrati nel 2020, e comunque migliore rispetto agli anni precedenti quando valori di residui, in concentrazione tra 0,010 e 0,030 µg/l venivano riscontrati con una certa regolarità in determinati areali.

Mentre il confronto storico effettuato dal punto di vista delle singole sostanze attive (Tabella 3) evidenzia che delle 6 sostanze attive riscontrate nel 2020, nel 2021 ne sono state ritrovate 5, tutte appartenenti alla tipologia degli erbicidi, in particolare alla classe delle triazine (Atrazina, Terbutilazina e relativi metaboliti). Fanno parte della classe degli erbicidi anche il 2,4 D (sostanza attiva rilevata solo nel 2019), il Bentazone e il Metolacloclor (con 4 riscontri, di cui 3 nello stesso punto).

Tra le sostanze attive appartenenti alla tipologia dei fungicidi sono stati rilevati residui di Penconazolo e Spiroxamina (entrambi nel medesimo punto di prelievo) mentre per l'Azoxystrobin, contrariamente a quanto rilevato nei 5 anni precedenti, nel 2021 non ci sono stati campioni con residui. Nel 2021, come nel 2020, non sono stati riscontrati residui di sostanze attive appartenenti alla tipologia degli insetticidi.

Tabella 3: Acque Potabili 2016-2021 - Sostanze attive riscontrate, frequenze di ritrovamento, concentrazioni massime e medie

| Sostanza Attiva | 2016 | | | | 2017 | | | | 2018 | | | |
|-----------------------|------------|------|--------------|-------|------------|------|--------------|-------|------------|-------|--------------|-------|
| | F. Ritrov. | | Conc. (µg/l) | | F. Ritrov. | | Conc. (µg/l) | | F. Ritrov. | | Conc. (µg/l) | |
| | N° | % | max | med | N° | % | max | med | N° | % | max | med |
| Metolaclor | 2 | 0,42 | 0,01 | 0,01 | 18 | 3,31 | 0,019 | 0,011 | 41 | 7,77 | 0,025 | 0,012 |
| Desetil Terbutilazina | 15 | 3,15 | 0,015 | 0,011 | 48 | 8,84 | 0,038 | 0,011 | 64 | 12,12 | 0,025 | 0,014 |
| Terbutilazina | 13 | 2,73 | 0,01 | 0,01 | 5 | 0,92 | 0,027 | 0,013 | 46 | 8,71 | 0,021 | 0,01 |
| DACT | | | | | 14 | 2,58 | 0,018 | 0,012 | 42 | 7,95 | 0,049 | 0,022 |
| 2,4D | | | | | | | | | | | | |
| Penconazolo | | | | | | | | | | | | |
| Spiroxamina | | | | | | | | | | | | |
| Bentazone | | | | | 1 | 0,18 | 0,063 | 0,063 | | | | |
| Azoxystrobin | 2 | 0,42 | 0,011 | 0,011 | 14 | 2,58 | 0,1 | 0,026 | 2 | 0,38 | 0,01 | 0,01 |
| Atrazina | | | | | 1 | 0,18 | 0,01 | 0,01 | | | | |
| Clorantranilipolo | | | | | | | | | | | | |
| Thiacloprid | | | | | | | | | | | | |
| Boscalid | | | | | | | | | 1 | 0,19 | 0,01 | 0,01 |
| Metalaxil | | | | | | | | | | | | |
| Molinate | | | | | | | | | | | | |
| Desetil Atrazina | | | | | 1 | 0,18 | 0,01 | 0,01 | 10 | 1,89 | 0,01 | 0,01 |
| Oxadiazon | | | | | 1 | 0,18 | 0,01 | 0,01 | 1 | 0,19 | 0,01 | 0,01 |

| Sostanza Attiva | 2019 | | | | 2020 | | | | 2021 | | | |
|-----------------------|------------|------|--------------|-------|------------|------|--------------|-------|------------|------|--------------|-------|
| | F. Ritrov. | | Conc. (µg/l) | | F. Ritrov. | | Conc. (µg/l) | | F. Ritrov. | | Conc. (µg/l) | |
| | N° | % | max | media | N° | % | max | media | N° | % | max | media |
| Metolaclor | 14 | 1,65 | 0,027 | 0,014 | 1 | 0,12 | 0,015 | 0,015 | 4 | 0,49 | 0,2 | 0,122 |
| Desetil Terbutilazina | 32 | 3,76 | 0,016 | 0,011 | 1 | 0,12 | 0,012 | 0,012 | 3 | 0,36 | 0,01 | 0,01 |
| Terbutilazina | 28 | 3,29 | 0,014 | 0,01 | 1 | 0,12 | 0,01 | 0,01 | 3 | 0,36 | 0,033 | 0,028 |
| DACT | 19 | 2,23 | 0,032 | 0,017 | 1 | 0,12 | 0,013 | 0,013 | 3 | 0,36 | 0,012 | 0,011 |
| 2,4D | 1 | 0,12 | 0,083 | 0,083 | | | | | 2 | 0,24 | 0,74 | 0,408 |
| Penconazolo | | | | | | | | | 2 | 0,24 | 0,01 | 0,01 |
| Spiroxamina | | | | | | | | | 2 | 0,24 | 0,022 | 0,021 |
| Bentazone | 1 | 0,12 | 0,1 | 0,1 | 1 | 0,12 | 0,081 | 0,081 | 1 | 0,12 | 0,092 | 0,092 |
| Azoxystrobin | 3 | 0,35 | 0,024 | 0,015 | 2 | 0,24 | 0,01 | 0,01 | | | | |
| Atrazina | 3 | 0,35 | 0,011 | 0,01 | | | | | | | | |
| Clorantraniliprololo | 2 | 0,24 | 0,012 | 0,011 | | | | | | | | |
| Thiacloprid | 2 | 0,24 | 0,011 | 0,011 | | | | | | | | |
| Boscalid | 1 | 0,12 | 0,027 | 0,027 | | | | | | | | |
| Metalaxil | 1 | 0,12 | 0,01 | 0,01 | | | | | | | | |
| Molinate | 1 | 0,12 | 0,01 | 0,01 | | | | | | | | |
| Desetil Atrazina | | | | | | | | | | | | |
| Oxadiazon | | | | | | | | | | | | |

4. Sviluppi futuri: ricerca PFAS

La pubblicazione della DIRETTIVA (UE) 2020/2184 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 16 dicembre 2020 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, ha introdotto tra gli analiti da ricercare i PFAS (polyfluorinated alkylated substances).

I PFAS sono composti organici di sintesi costituiti da una catena alchilica idrofobica di varia lunghezza (in genere da 4 a 16 unità di carbonio) alla cui estremità si trova un gruppo funzionale polare principalmente carbossilato o solfonato. Sono molecole caratterizzate da una straordinaria inerzia chimica che le rende uniche e molto apprezzate dal settore produttivo: resistenti all'idrolisi, alla fotolisi, alla termolisi e alla degradazione microbica sono particolarmente persistenti nell'ambiente.

I limiti di legge previsti dalla direttiva, nell'allegato I parte B, sono :

- PFAS Totale = 0,50 µg/l

- Somma di PFAS = 0,10 µg/l; dove per «somma di PFAS» si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoro alchiliche ritenute preoccupanti per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano di cui all'allegato III, parte B, punto 3. Si tratta di un sottoinsieme di sostanze «PFAS — totale» contenenti un gruppo perfluoroalchilico con tre o più atomi di carbonio (vale a dire $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) o un gruppo perfluoroalchilitero con due o più atomi di carbonio (vale a dire $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n e $m \geq 1$).

All'articolo 13 paragrafo 7 della Direttiva viene ribadito che entro il 12 gennaio 2024, la Commissione dovrà stabilire delle linee guida tecniche sui metodi analitici per quanto riguarda il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoro alchiliche comprese nei parametri «PFAS — totale» e «somma di PFAS», compresi i limiti di rilevazione, i valori di parametro e la frequenza di campionamento.

La direttiva dovrà essere recepita dagli stati membri entro il 12 gennaio 2023, con questo scopo la Regione Emilia Romagna, tramite il Servizio Prevenzione collettiva e pubblica, in accordo con le Aziende Sanitarie Locali, ha deciso di intraprendere una prima campagna di tipo conoscitivo, che ha previsto per ogni Ausl territoriale un campione della rete acquedottistica che serve il maggior numero di abitanti., per un totale di 7 campioni per il 2021.

Le analisi sono state effettuate presso il Laboratorio Arpae di Ferrara secondo il metodo di riferimento ISS.CBA.051.REV00 (Rapporto ISTISAN 19/7), che prevede la determinazione tramite tecnica LC-HRMS. Il protocollo analitico applicato è descritto nella tabella seguente:

Tabella 4: protocollo analitico PFAS

| Parametri | LdQ (ng/l) | Parametri | LdQ (ng/l) |
|-------------------------------------|------------|--|------------|
| Acido Perfluorobutanoico PFBA | 30.0 | Acido Perfluorodecanoico PFDeA | 30.0 |
| Acido Perfluorobutansolfonico PFBS | 30.0 | Acido Perfluoroundecanoico PFUnA | 30.0 |
| Acido Perfluoropentanoico PFPeA | 30.0 | Acido Perfluorododecanoico PFDoA | 30.0 |
| Acido Perfluoroesanoico PFHxA | 30.0 | Acido Perfluorotridecanoico PFTrDA | 30.0 |
| Acido Perfluoroesansolfonico PFHxS | 30.0 | Acido Perfluorotetradecanoico PFTA | 30.0 |
| Acido Perfluoroeptanoico PFHpA | 30.0 | Somma di PFAS* | |
| Acido Perfluorooottanoico PFOA | 30.0 | Acido Fluorotelomerosolfonico 6:2 | 30.0 |
| Acido Perfluorooottansolfonico PFOS | 0,19 | Dimero esafluoropropilenossido HEPO-DA | 30.0 |
| Acido Perfluorononanoico PFNA | 30.0 | C6O4 (CAS 1190931-41-9) | 30.0 |

*: Indica la somma delle sole sostanze per- e polifluoro alchiliche riportate al punto 3, parte B dell'allegato III, DIRETTIVA (UE) 2020/2184 analizzate dal Laboratorio, il cui valore complessivo risulta maggiore o uguale a 0.10 µg/l.

Dell'intero set di analiti del protocollo di analisi, solo il parametro PFOS ha evidenziato positività ma ampiamente inferiori ai limiti normativi (afferenti ai campioni prelevati dalle AUSL di Ferrara, Imola e Rimini).

Per il 2022 è prevista una nuova campagna "conoscitiva", che per quanto riguarda il numero dei campioni verrà svolta con le stesse modalità del 2021.

Dal punto di vista analitico, il Laboratorio valuterà la possibilità di estendere il protocollo con le molecole previste nella Direttiva, ma rimaste per ora escluse: ricerca di mercato per acquisto degli standard e sviluppo del metodo di analisi.

5. Conclusioni

Dal piano di controllo dell'acqua potabile anno 2021 emerge quanto segue:

- la percentuale di campioni in cui non sono stati rilevati residui di sostanze attive si mantiene su valori prossimi al 99%
- le sostanze attive ritrovate rientrano per la quasi totalità nella categoria degli erbicidi e in minor percentuale in quella dei fungicidi. Analogamente al 2020 non sono stati osservati residui di insetticidi, neanche nelle aree di maggior pressione;
- in 2 punti di prelievo si sono verificati complessivamente 3 casi di superamento del limite di legge per singolo parametro (di cui uno ha comportato il superamento del limite per la sommatoria di residui): la criticità è stata approfondita con campionamenti successivi a frequenza regolare;
- per quanto riguarda la ricerca di AMPA, Glifosate e Glufosinate non sono stati rilevati residui per queste sostanze, seppure il numero di campioni effettuati nel 2021 (71 campioni) sia stato quasi 3 volte superiore a quanto fatto nel 2020 (26 campioni).

Per il Laboratorio Multisito di Arpae, sezione di Ferrara, hanno partecipato all'attività di monitoraggio:

- accettazione campioni: Marco Pesci, Filippo Rossi, Erhan Shakjiri, Grazia Nicodemi
- analisi chimica: Claudia Fornasari, Claudia Chinarelli
- elaborazione statistica: Luca Ferrari
- relazione tecnica: Luca Ferrari, Diego Tamoni, Ivan Scaroni