



Old & New contaminants: ARPAT strategies

Guido Spinelli
Direttore tecnico ARPAT

1ST MS SeaDay

Spettrometria di massa e non solo....

06 - 07 giugno 2019

Fortezza Vecchia - Livorno

Legge regionale 22 giugno 2009, n. 30

Nuova disciplina dell'Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

Art. 5 - Attività istituzionali dell' ARPAT

1. Le attività istituzionali sono quelle attività tecnico- scientifiche svolte da ARPAT a favore della Regione, delle province, dei comuni, delle comunità montane e degli enti parco regionali nell'interesse della collettività e consistenti in:

- a) attività di **controllo ambientale**;
- b) attività di **supporto tecnico-scientifico**;
- c) Attività di **elaborazione dati**, di **informazione**
e **conoscenza** ;

Legge regionale 22 giugno 2009, n. 30

Art. 7 - Attività di controllo ambientale

1. Le attività di cui all'articolo 5, comma 1, lettera a), consistono nel **campionamento**, **nell'analisi** e **misura**, nel **monitoraggio** e nell'**ispezione**, aventi ad oggetto lo **stato delle componenti ambientali**, delle **pressioni** e degli **impatti**, nonché nella verifica delle forme di autocontrollo previste dalle normative comunitarie e statali vigenti.
2. Le attività di controllo possono essere attivate anche su segnalazione dei cittadini.

Legge 28 giugno 2016, n. 132: **SNPA**

“Istituzione del **Sistema nazionale** a rete per la **protezione dell'ambiente** e disciplina dell'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale”

Il Sistema **SNPA** (ISPRA, ARPA e APPA) è istituito per “assicurare omogeneità ed efficacia all'esercizio dell'azione conoscitiva e di controllo pubblico della qualità dell'ambiente a supporto delle politiche di sostenibilità ambientale e di prevenzione sanitaria a tutela della salute pubblica”

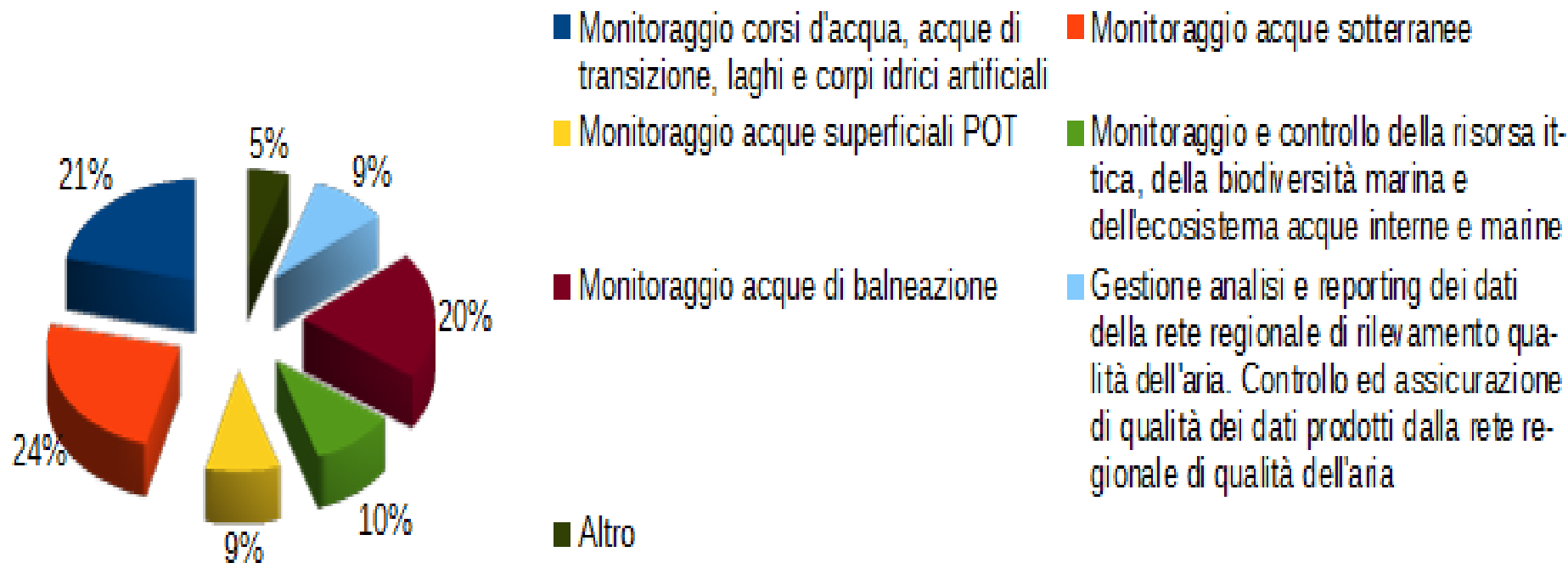
Legge 28 giugno 2016, n. 132:

- **Monitoraggio** stato ambiente, consumo suolo e risorse ambientali
- **Controllo** mediante campionamento analisi e misura, sopralluogo e ispezione
- Sviluppo, organizzazione e **diffusione della conoscenza**
- **Supporto tecnico-scientifico** alle amministrazioni competenti
- Collaborazione con istituzioni scolastiche e universitarie per **educazione ambientale**
- Partecipazione ai sistemi nazionali e regionali di **protezione civile, sanitaria e ambientale**
- Monitoraggio effetti opere infrastrutturali

Le attività Istituzionali Obbligatorie di Monitoraggio

Descrizione Attività	Indicatore (n°)	Attività 2018
Monitoraggio corsi d'acqua, acque di transizione, laghi e corpi idrici artificiali	Punti	319
Monitoraggio in continuo fiume Arno	Punti	3
Monitoraggio delle acque marino costiere	Punti	46
Monitoraggio acque sotterranee	Punti	352
Monitoraggio acque superficiali POT	Punti	139
Monitoraggio dei corpi idrici superficiali interni VTP	Punti	18
Monitoraggio delle acque marino costiere e di transizione per molluschi	Punti	3
Monitoraggio e controllo della risorsa ittica, della biodiversità marina e dell'ecosistema acque interne e marine	Punti	151
Monitoraggio acque di balneazione	Punti	302
Gestione dei dati della rete regionale di rilevamento qualità dell'aria. Assicurazione di qualità dei dati rete regionale di qualità dell'aria	Analizzatori	127
Gestione analisi e reporting dei dati delle reti di rilevamento non appartenenti alla rete regionale	Analizzatori	6
Campagne di misura con laboratori mobili per il rilevamento della qualità dell'aria	Analizzatori	19

Ripartizione% attività di Monitoraggio (punti ed analizzatori)



Le attività di **Laboratorio** – Campioni **anno 2018**

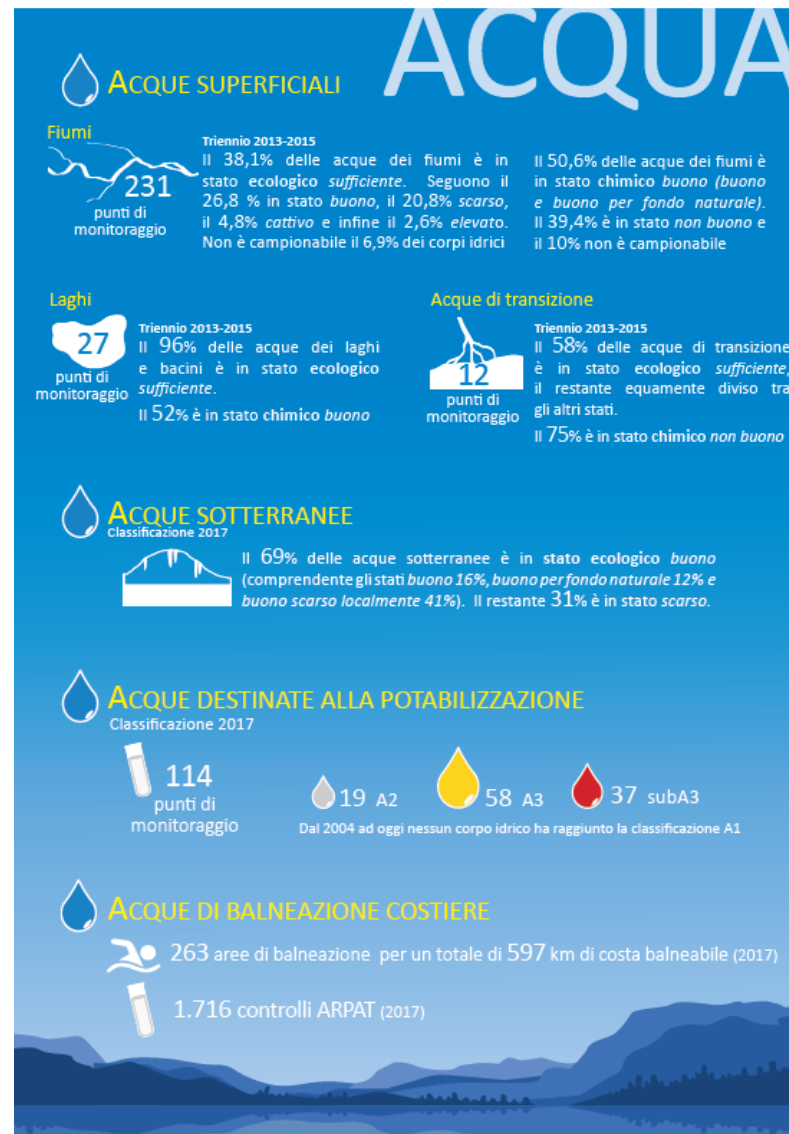
Matrice	Campioni	%
Acque di monitoraggio	6315	32,9
Qualità dell'aria	1235	6,4
Monitoraggio e radioattività	183	1,0
Altro (acque di mare o acque)	1404	7,3
Amianto materiali	0	0,0
Balneazione	1895	9,9
Bonifiche Acque	2540	13,2
Bonifiche Suoli	1422	7,4
Campioni provenienti Sanità	186	1,0
Emissioni	914	4,8
Pollini	1290	6,7
Rifiuti	579	3,0
Scarichi	1212	6,3
Totali	19175	100

47,7%

Annuario 2018 dei dati ambientali della Toscana

Monitoraggio delle Acque

- Acque superficiali
- Laghi e invasi
- Acque di transizione
- Acque sotterranee
- Acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile
- Acque di Balneazione



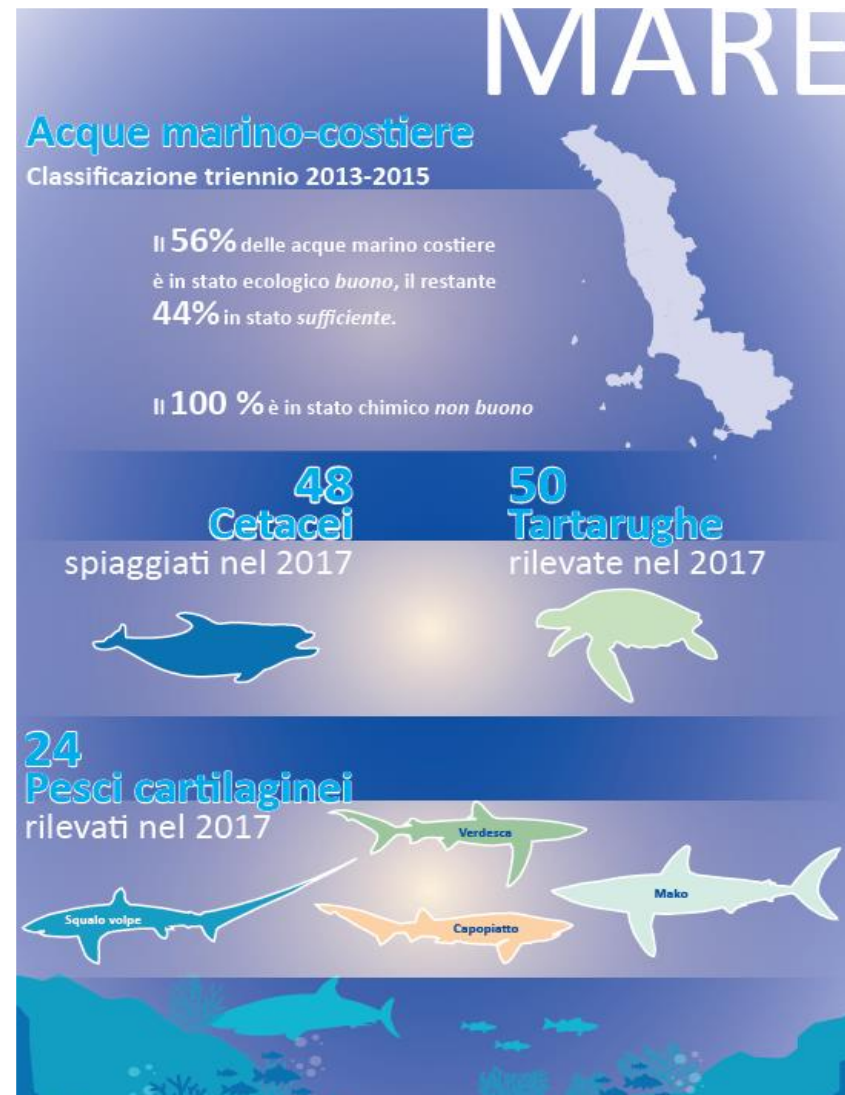
Annuario 2018 dei dati ambientali della Toscana

Monitoraggio Acque marino-costiero

- Colonna d'acqua
- Sedimenti
- Biota

Biodiversità

- Rilevamenti di cetacei
- Rilevamenti di tartarughe
- Rilevamenti di grandi pesci cartilaginei



Water is a “heritage which must be protected, defended and treated as such”

(European Union Water Framework Directive, 2000/60).

La Direttiva WFD, recepita a livello nazionale dal D.Lgs. 152/2006 e ss.mm.ii. e dal D.Lgs. 30/2009, ha istituito un **quadro di riferimento** per l'azione comunitaria in materia di tutela quali-quantitativa delle acque al fine di realizzare una politica sostenibile a lungo termine per l'uso e la protezione di **tutte le acque interne (superficiali e sotterranee)**, **di transizione e marino costiere**. In sintesi la Direttiva si propone di:

mantenere il buono stato delle acque;

prevenire il loro ulteriore deterioramento;

mantenere la capacità naturale di autodepurazione dei corpi idrici e sostenere la biodiversità delle comunità animali e vegetali.

proteggere e migliorare le condizioni degli ecosistemi acquatici, delle zone umide che dipendono direttamente da questi e dagli ecosistemi terrestri, in considerazione della loro necessità di acqua;



EU Water Framework Directive:

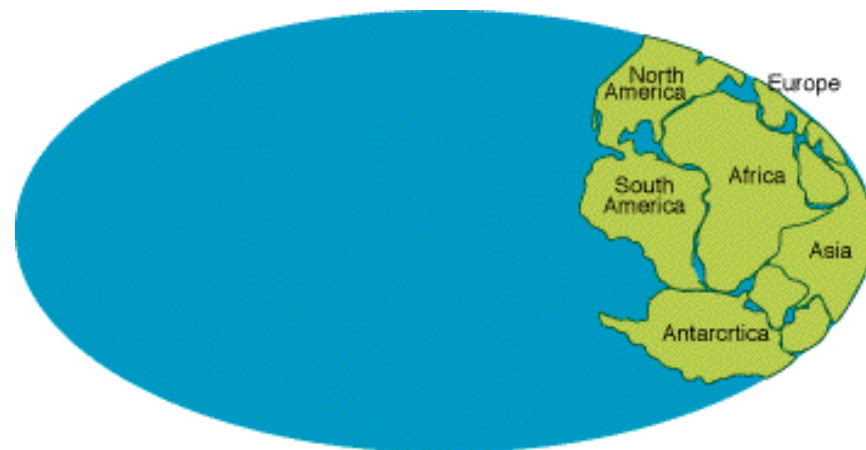
CELEX number: 3 2000 L 0060

Sector Year Doc Type Doc Nr

Source: SWMI, (2015)

Water covers over 70% of the Earth's surface.

It supports life and is critical to economic activities such as agriculture and industry.



However, such human activities have also contaminated water resources. In fact, around half of Europe's lakes and rivers are now considered polluted

The good status of a water body

*Biological Quality
Components*

Supported by

*Hydrometeorology Quality
Components*

*General Chemical Quality
components
(pH, T, conductivity , etc)
+
specific pollutants*

*Priority substances and “relevant”
substances of other directives.*

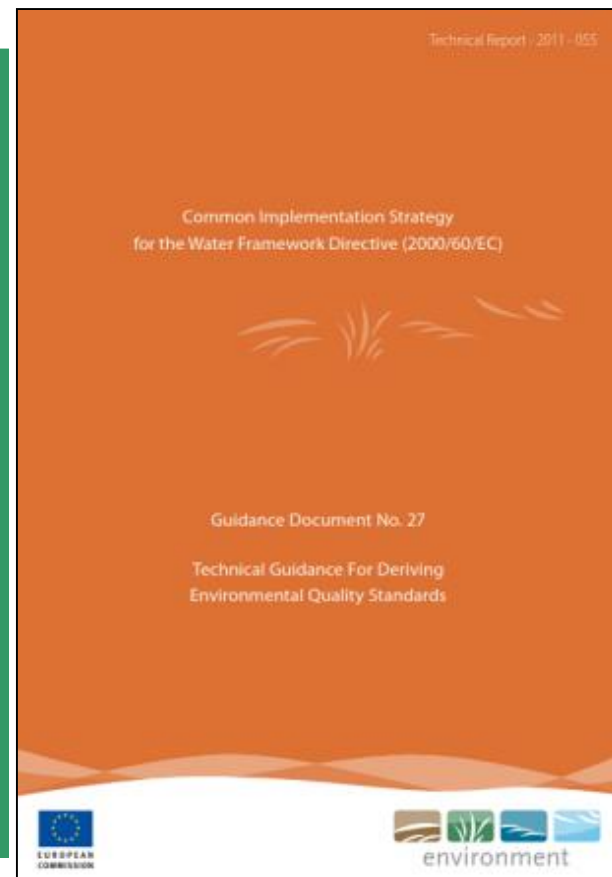
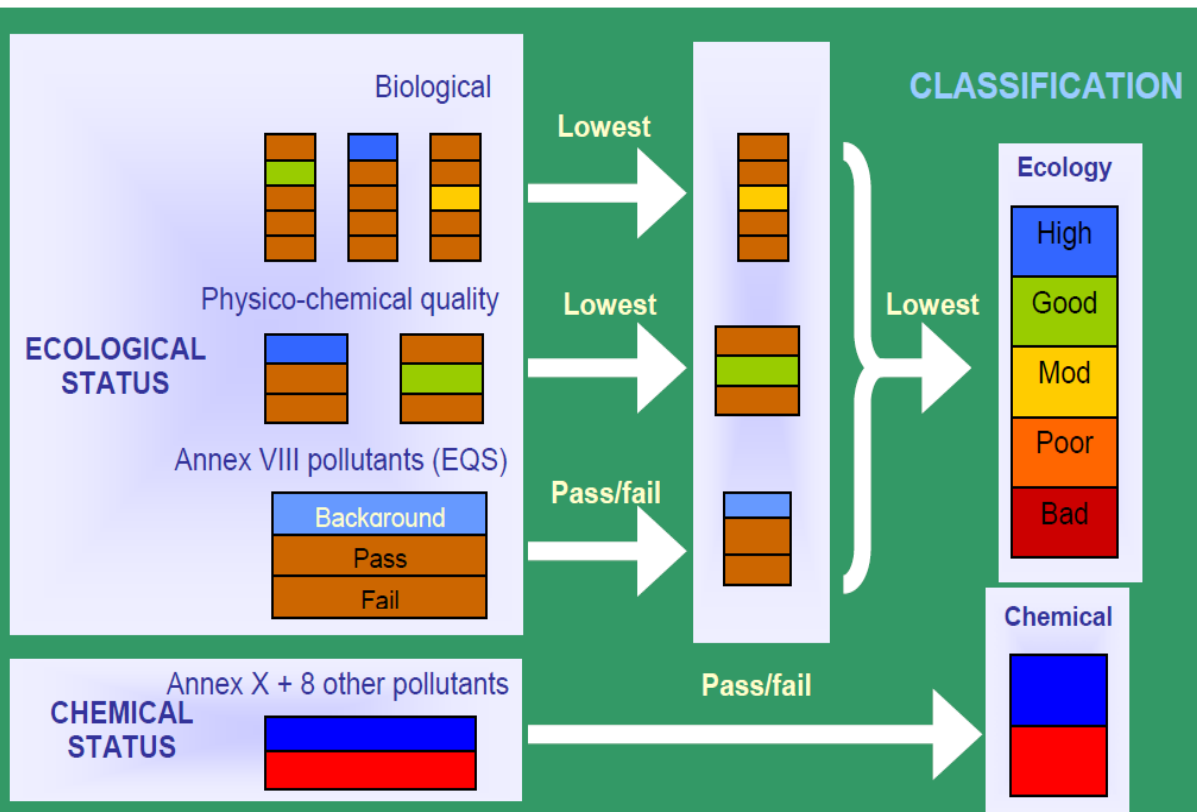
**Chemical
status**

Ecological status

Status of The Water body.

Derivation of EQSs

Role of EQS in waterbody classification



Il Messaggero

28-MAG-2019

da pag. 27

foglio 1 / 2

www.datastampa.it

Tiratura: 117004 - Diffusione: 94132 - Lettori: 1060000: da enti certificatori o autocertificati

Superficie: 41 %

I fiumi di tutto il mondo imbottiti di antibiotici

►Dal Mekong al Tamigi, una ricerca rileva enormi concentrazioni di farmaci nelle acque

►In Italia sotto esame il Tevere. L'Agenzia Ue per i medicinali schiera una task force

**L'AFRICA
È IL CONTINENTE
PIÙ INQUINATO,
IN EUROPA
IL DATO PIÙ NEGATIVO
È DELL'AUSTRIA**

**LO STUDIO
DELL'UNIVERSITÀ DI
YORK HA MONITORATO
LA PRESENZA DI
ANTIBATTERICI
IN 711 SITI MONDIALI**

300 51

Quante volte viene superato il livello di inquinamento provocato da antibiotici nei fiumi. Il Danubio è il più inquinato in Europa.

Il numero di siti in cui si è rilevata una concentrazione fuori norma di Trimetropin. 307 quelli con eccessi di Ciprofloxacina



Surma

Il Bangladesh è il Paese che ha il record di concentrazione di antibiotici nei fiumi



Tevere

In Italia la ricerca dell'università di York ha esaminato le acque del Tevere



Danubio

In Europa è l'Austria ad avere i livelli più elevati nei suoi corsi d'acqua

Water is a “heritage which must be protected, defended and treated as such”

(European Union (EU) Water Framework Directive, 2000/60).



This Directive is unique in that, for the first time, it establishes a framework for the protection of all waters including rivers, lakes, estuaries, coastal waters and groundwater, and their dependent wildlife/habitats under one piece of environmental legislation. Specifically the WFD aims to:

EU Water Framework Directive:

CELEX number: 3 2000 L 0060

Sector Year Doc Type Doc Nr

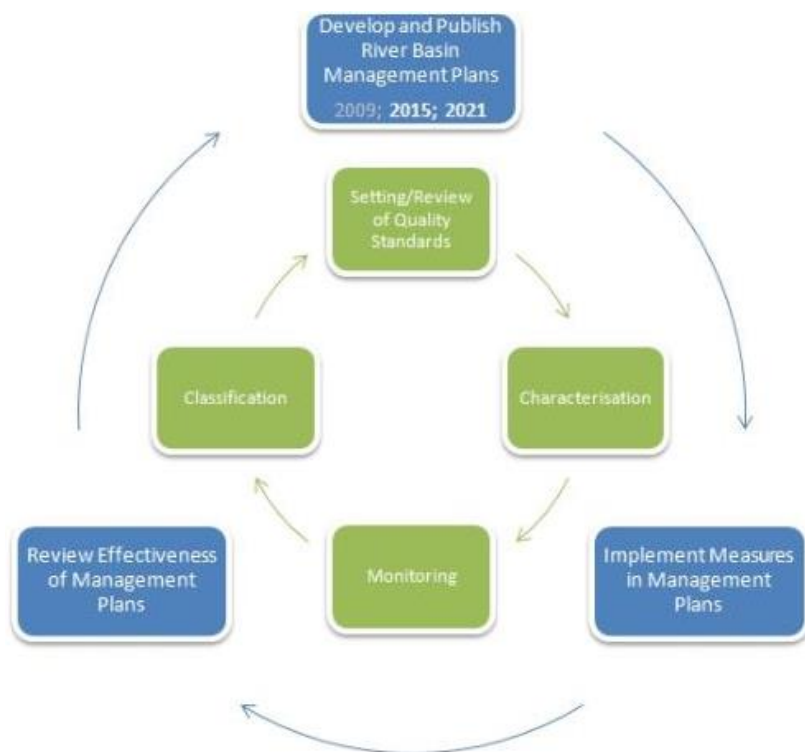
- **Protect / enhance all waters** (surface, ground and coastal waters)

- achieve **"good status"** for all waters by December 2015

- manage water bodies based on **river basins** or catchments

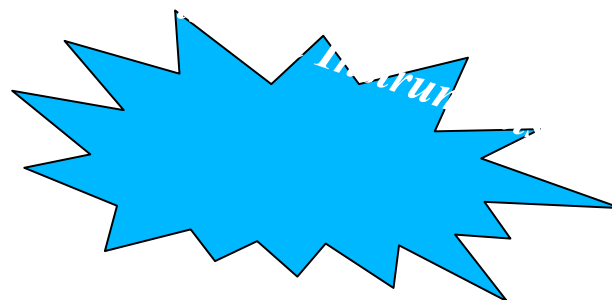
- **involve the public**

Ensuring good water quality and protecting water resources from contamination is a major goal for the European Union..



The Directive requires that management plans be prepared on a river basin basis and specifies a structured method for developing these plans.

RBMPs are plans to protect and improve the water environment. They are prepared and reviewed every six years.



Source: SWMI, 2015)

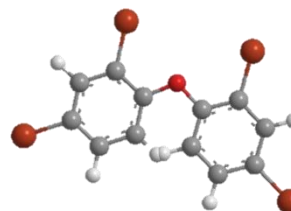
Priority Substances and Certain Other Pollutants

Priority substances and
“relevant” substances of other
directives
????



The priority substances are defined by **Directive 2000/60/EC** (the Water Framework Directive). **33** were specified by **Decision 2455/2001/EC**, and a further **12** by amending **Directive 2013/39/EU**. These substances include the **metals**: cadmium, lead, mercury, nickel and their compounds; benzene, polyaromatic hydrocarbons (**PAH**) and several **pesticides**.

21 priority substances are classed as hazardous.



Directive 2013/39/EU introduces 12 newly identified priority substances.

Priority Substances and Certain Other Pollutants

*Are there limits of
concentration of these
substances*

????

In **Directive 2008/105/EC** are fixed the limits on the concentration of the priority substances and eight other pollutants in water (or biota), so called **EQS (SQA)**, i.e. thresholds which must not be exceeded if good chemical status is to be met. Two types of water standard are proposed:

A threshold for the average concentration of the substance concerned calculated from measurements over a one-year period. The purpose of this standard is to ensure protection against long-term exposure to pollutants in the aquatic environment; (SQA – MA)

A maximum allowable concentration of the substance concerned, i.e. the maximum for any single measurement. The purpose of this standard is to ensure protection against short-term exposure, i.e. pollution peaks. (SQA – CMA)





Limiti sempre più bassi

Decreto Legislativo 13 ottobre 2015, n. 172

“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”

N.	Denominazione della sostanza	Numero CAS ¹	SQA-MA ² Acque superficiali interne ³	SQA-MA ² Altre acque di superficie	SQA-CMA ⁴ Acque superficiali interne ³	SQA-CMA ⁴ Altre acque di superficie	SQA Biota ¹²	Identificazione sostanza ¹⁵
(41)	Cipermetrina	52315-07-8	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$		P
(42)	Diclorvos	62-73-7	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$		P
(43)	Esabromociclododecano (HBCDD)	Cfr. la nota 12 a piè di pagina dell'allegato X della direttiva 2000/60/CE	0,0016	0,0008	0,5	0,05	167	PP
(44)	Eptacloro ed eptacloro epossido	76-44-8 / 1024-57-3	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	PP

Unità di misura: $\mu\text{g/l}$ per acque; $\mu\text{g/kg}$ di peso umido biota.

EQSs

Level of concentration

Levels of concentration of EQS are usually of the magnitude of ppb ($\mu\text{g/L}$) or frequently less



One drop in an Olympic-size swimming pool



*What's 0.1 ppb
????*



One stem in 111000 hay bales



One bean in 21 million cans



Analysis of contaminants

*The concentration limits
(EQSs) of the contaminants
are very low*



Dedicated Labs



Specialist Staff



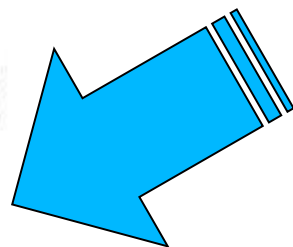
*Appropriate
facilities*



*High Tec
Instrumentation*



Continuous updating



Emerging contaminants: Watch List

The first watch list is to be established by 14 September 2014 and may contain up to 10 substances, which are to include three pharmaceutical substances. The watch list is to be updated every 2 years. A continuous watch list monitoring period for any individual substance may **not exceed four years**.

A maximum number of **10** substances or groups of substances shall be included in the first watch list, increasing by one at each update, up to a maximum of **14** substances or groups of substances. In order to maintain monitoring costs at reasonable levels, frequent reviews of the list will ensure that substances are not monitored longer than necessary, and that those proved to be of significant risk are identified as quickly as possible.

First Watch List for emerging water pollutants

JUL
 31
 2015

A JRC report short-lists seven potential water pollutants to complete a first Watch List which will provide high-

quality information on the concentrations of emerging or little-known pollutants across the EU. The report, first published earlier this year, also describes the procedures and criteria used to identify and rank emerging pollutants with very different uses such as prescription drugs, personal care products, and chemicals used in agriculture and industry. The list was produced in support of European environmental legislation which aims to protect the quality of European waters.



Certain chemical substances in surface waters in the EU pose a significant risk to the environment or to human health.
 ©EU, 2015 (credit A.Brink)

Emerging Pollutants: Watch List

Watch List
????

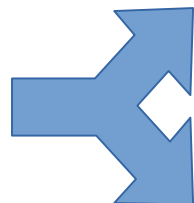


- Diclofenac,
- 17-Beta-estradiol (E2),
- 17-Alpha-ethinylestradiol (EE2)
- Oxadiazon
- Methiocarb
- 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol
- Tri-allate
- Imidacloprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin, Acetamiprid
- Erythromycin, Clarithromycin, Azithromycin
- 2-Ethylhexyl 4-methoxycinnamate

Compliance to
Decision 495/2015

Old & New contaminants

“Old” Contaminants



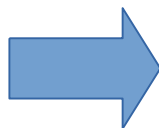
Biocides:
(Organochlorine Pesticides and Tin based Antifouling)

- DDT
- Chlordane
- Heptachloro
- Dieldrin
- Aldrin
- Endrin
- HCB
- TBT

Industrial Products and Byproducts

- PCDD
- PCDF
- PCB
- PBDE

“Emerging” Contaminants



Industrial and Pharmaceutical Products

- PFAS
- PHARMA

Emerging contaminants: Watch List

Directive 2013/39/EU also introduces a provision that the Commission will establish a **watch list of substances** for which **Union-wide monitoring data** are to be gathered for the purpose of supporting future prioritisation exercises.



POP's in the enviroment

WATER



PFAS

Pharmaceutical Products

Hg and other metals

TBT

Organochlorine Pesticides

POP's in the enviroment

PCDD & PCDF

SEDIMENT

PCB

TBT

Hg and other metals

Organochlorine Pesticides



POP's in the enviroment

BIOTA



PCDD & PCDF

PBDE

PCB

Hg and other metals

Organochlorine Pesticides

PFOS

Il monitoraggio marino costiero – Dati Annuario 2018

Acque marino-costiere

Classificazione triennio 2016-2018

STATO ECOLOGICO

il **31** % delle acque marino costiere è in stato ecologico *elevato*

il **56** % in stato *buono*

il **13** % in stato *sufficiente*

STATO CHIMICO

il **100** % è in stato chimico *non buono*



Il monitoraggio marino costiero – triennio 2016-2018

La rete di monitoraggio è stata pianificata in accordo con la Regione Toscana e al momento comprende 20 stazioni di campionamento in 10 diversi corpi idrici, uno o più siti di campionamento, per un totale di **20 stazioni**.

I campionamenti sono effettuati tramite il battello Poseidon, utilizzato per raccogliere campioni di **acqua** e **sedimento** per le successive analisi, oltre che come imbarcazione di appoggio per rilievi subacquei sui popolamenti a macroalghe e sulle praterie di Posidonia oceanica.



Stato Ecologico delle acque marino costiere

La classificazione dello stato ecologico viene determinata al termine di un ciclo triennale di campionamenti tramite la valutazione di:

- **elementi di natura biologica**

biomassa fitoplanctonica,
macrozoobenthos,
macrofite,
angiosperme (*Posidonia oceanica*)

- **elementi chimico fisici
e idromorfologici**

- **inquinanti chimici
non prioritari**

(D.Lgs 172/2015 tabella 1/B)

Metalli	Aniline e derivati	Idrocarburi Aromatici clorurati
Arsenico	2-Cloroanilina	Clorobenzene
Cromo totale	3- Cloroanilina	1,2 Diclorobenzene
	4- Cloroanilina	1,3 Diclorobenzene
Alofenoli	3, 4 Dicloroanilina	1,4 Diclorobenzene
2-Clorofenolo	Idrocarburi aromatici	2-Clorotoluene
3-Clorofenolo	Toluene	3-Clorotoluene
4-Clorofenolo	Xilene	4-Clorotoluene
2,4,5 Triclorofenolo	Idrocarburi alifatici clorurati	
2,4,6Triclorofenolo	1,1,1 Tricloroetano	

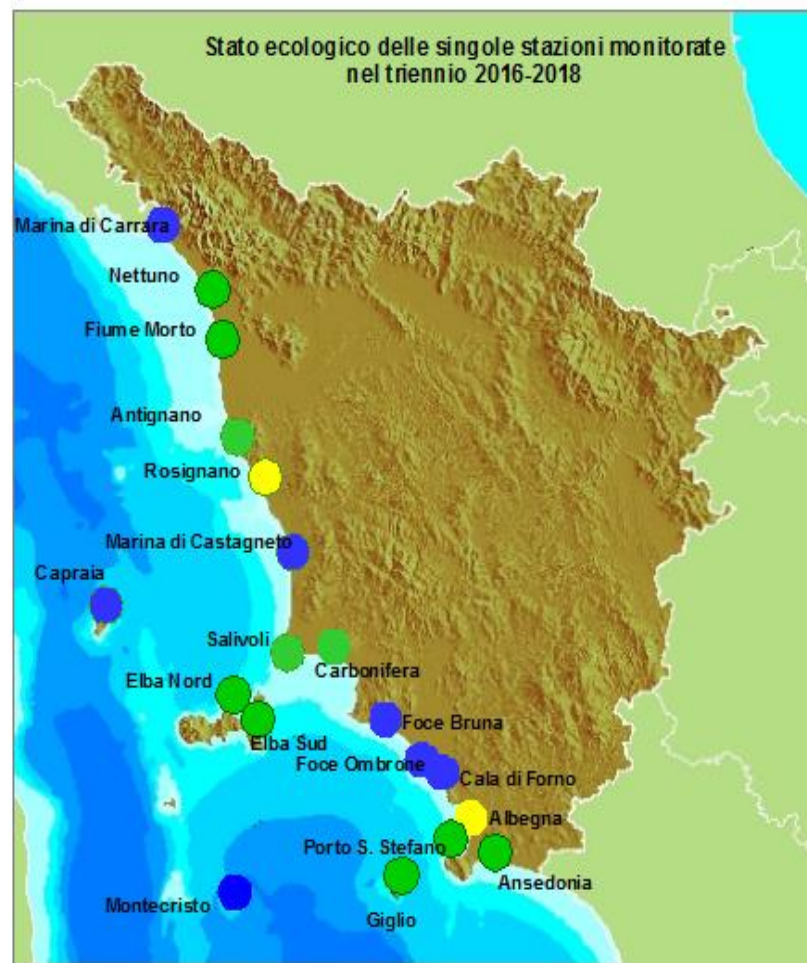
Acque marino costiere – Classificazione triennio 2016-2018

stato di qualità ECOLOGICO:

I possibili livelli di classificazione sono 5, in ordine decrescente di qualità ambientale:

Elevato
Buono
Sufficiente
Scarso
Cattivo

*Componendo le informazioni provenienti dai vari indici, il **31%** dei corpi idrici toscani hanno un giudizio di qualità ambientale **ELEVATO**, il **56%** **BUONO** e infine il **13%** risulta invece **SUFFICIENTE**, in relazione al loro stato di indice PREI (Posidonia oceanica Rapid Easy Index).*



Stato Chimico delle acque marino costiere

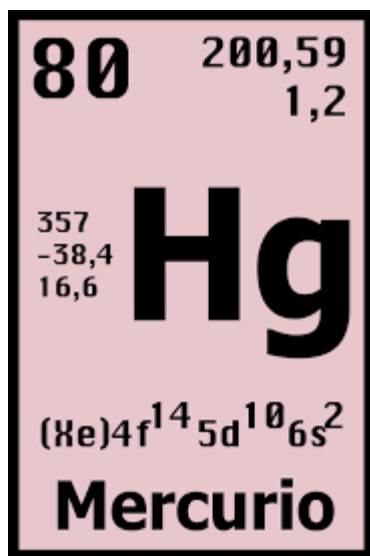
Il D.Lgs 172/2015 prevede che, “ai fini della classificazione delle acque superficiali, il monitoraggio chimico” venga eseguito “nella colonna d'acqua e nel biota” distinguendo quali parametri ricercare nei pesci e nei molluschi/gasteropodi.

inquinanti chimici prioritari

*Monitorati nella matrice acqua
(D.Lgs 172/2015 tabella 1/A)*

Metalli	IPA	Prodotti fitosanitari e biocidi	
Cadmio e composti	Benzene	Aldrin	Atrazina
Mercurio e composti	Benzo(a)pirene	Dieldrin	Simazina
Nichel e composti	Benzo(b)fluoranthene	Endrin	Diuron
Piombo e composti	Benzo (k)fluoranthene	Isodrin	Isoproturon
	Benzo(g,h,i)-perilene	DDT totale	Clorfenvinfos
Composti organici semivolatili	Indeno(1,2,3-cd)-pirene)	p.p'-DDT	Clorpirifos
Tetracloruro di carbonio	Antracene	Endosulfan	Alaclor
Pentaclorobenzene	Fluorantene	Esaclorocicloesano	Trifluralin
Di(2-etilesilftalato)	Naftalene	Esacloro benzene	Pentacloro fenolo
4- Nonilfenolo	Idrocarburi alifatici clorurati		
Ottilfenolo	1,2-Dicloroetano	Organo metalli	
Difenileteri bromurati	Diclorometano	Tributilstagno composti	
	Esaclorobutadiene	Idrocarburi aromaticiclorurati	
	Triclorometano	Triclorobenzeni	
	Tetracloroetilene	Sostanze perfluoroalchiliche	
	Tricloroetilene	PFOA	

Some recent goals of ARPAT in field of contaminants analysis



MERCURY

EQS = 0.07 ng/L (superficial water)

ARPAT method determination limit= 0.01 ng/L

EQS = 5 µg/Kg (sediment)

ARPAT method quantification limit= 0.01 µg/Kg

EQS = 20 µg/Kg (biota)

ARPAT method quantification limit= 0.01 µg/Kg

Mercury (Hg) Mercury (Hg) has long been identified as an element that is injurious, even lethal, to living organisms.

Exposure to its inorganic form, Hg (Hg⁰) vapor can cause damage to respiratory, neural, and renal systems. The organic form, methylmercury (Me₂Hg), is substantially more toxic than the inorganic form. Methylmercury attacks the nervous system and exposure can be lethal, as demonstrated by well-known incidents such as those in 1956 in Minimata, Japan.

Analysis performed in 2018 (ex D.Lgs. 172/15 & Marine Strategy):

127 marine water → 1 SAMPLE POSITIVE

23 marine sediment → 4 SAMPLES POSITIVE

35 fishes → ALL SAMPLES POSITIVE

Impact on quality status of tuscan marine environment



Stato Chimico delle acque marino costiere

inquinanti chimici prioritari *nella matrice acqua*

Per quanto riguarda il **mercurio** durante il triennio solo alcune stazioni non rispondono ai requisiti richiesti dal D.Lgs. 172/2015 e dal DGRT 264/2018: pertanto tali corpi idrici (Costa Rosignano, Costa Piombino, Costa Albegna e Arcipelago Isole Minori) non hanno raggiunto il **buono** stato ambientale.

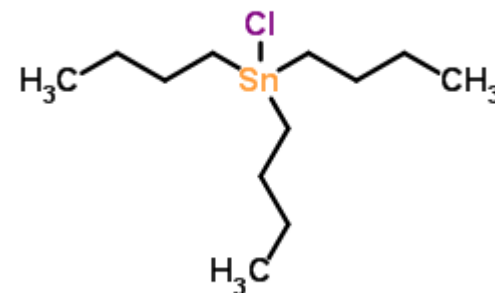
Corpo idrico	Stazione	Campagna	Mercurio µg/L		
			Concentrazione	SQA-CMA D.Lgs. 172/2015	Valori di Fondo DGRT 264/2018
Costa Rosignano	Rosignano Lillatro	Ottobre 2016	0,11	0,07	0,04
Costa Piombino	Salivoli	Novembre 2017	0,11	0,07	0,04
Costa Albegna	Foce Albegna	Luglio 2017	0,41	0,07	0,26
Arcipelago Isole Minori	Giglio	Agosto 2018	0,08	0,07	-

Non si evidenziano superamenti degli standard ambientali per nessuno degli altri metalli inclusi nella tabella 1/A del D.Lgs 172/15.

Stato Chimico delle acque marino costiere

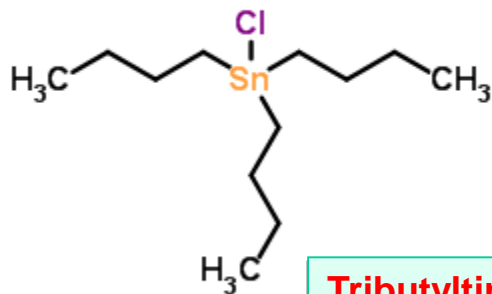
inquinanti chimici prioritari *nella matrice acqua*

I **composti organostannici** di cui il più noto è il tributilstagno (**TBT**), sono stati impiegati su vasta scala nelle **vernici antivegetative** usate per le imbarcazioni, in modo da prevenire l'adesione di alghe e cirripedi. Numerosi studi hanno dimostrato la correlazione tra la presenza di TBT nelle acque e l'insorgenza in molte specie di gasteropodi marini del fenomeno dell' **imposex** che consiste nell'imposizione di caratteri sessuali secondari maschili nelle femmine.



L'IMO, International Maritime Organisation, ha adottato il divieto a livello mondiale dell'applicazione di vernici contenenti di TBT su carene di ogni dimensione a partire dal 1° gennaio 2003 e ne ha totalmente bandito la presenza a partire dal 1° gennaio 2008.

Some recent goals of ARPAT in field of contaminants analysis



TRIBUTYLTIN

EQS = 0.2 ng/L (superficial water)

ARPAT method determination limit= 0.1 ng/L

EQS = 5 µg/Kg (sediment)

ARPAT method quantification limit= 0.5 µg/Kg

Tributyltin (TBT) is an antifouling.

TBT based anti-fouling paints, used until 2008 for the protection of the hulls, release highly toxic TBT into aquatics systems

(Chemosphere 59 (2005) 585-592.)



Over 350 analysis performed in 2018:

- 150 marine water → 80 % of SAMPLES POSITIVE
- 50 marine sediment
- 150 other superficial water

Impact on quality status of tuscany marine environment

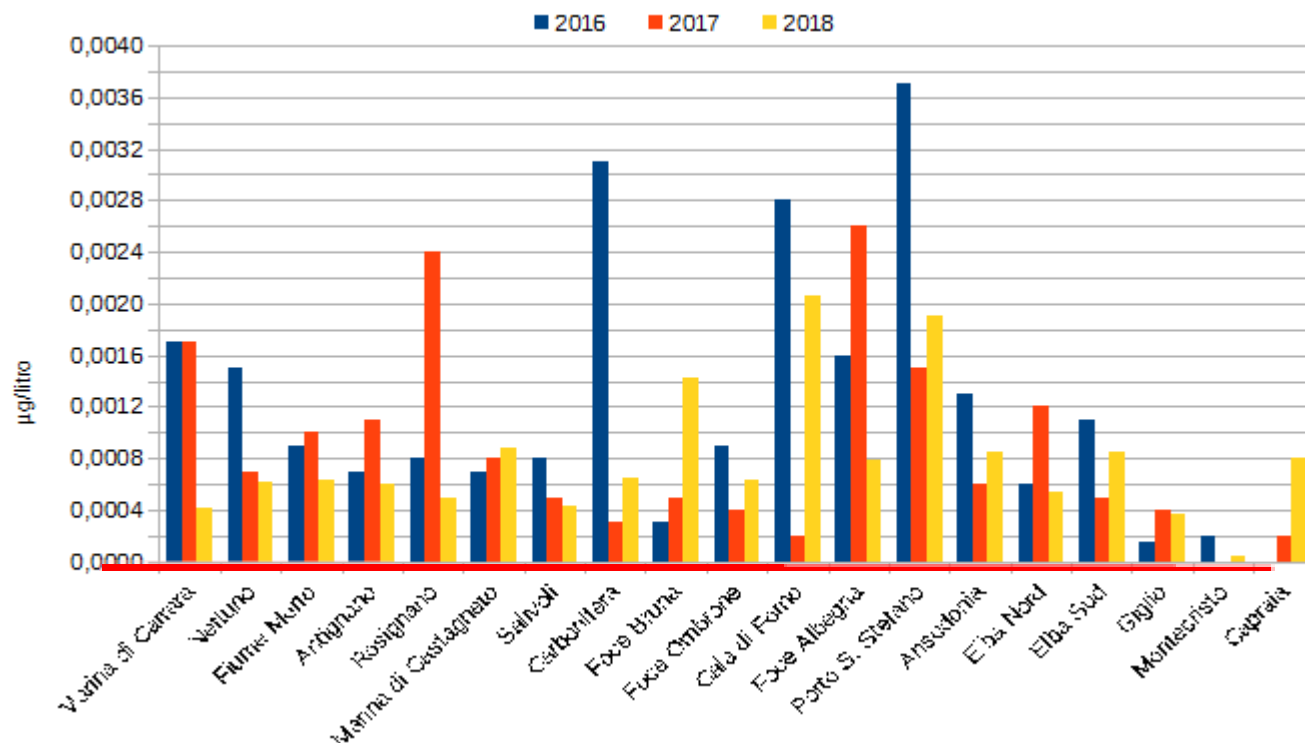
Stato Chimico delle acque marino costiere

inquinanti chimici prioritari *nella matrice acqua*

La tabella 1/A fissa come SQA per il TBT la concentrazione media annua di **0,0002 µg/l** e la concentrazione massima ammissibile di **0,0015 µg/l**.

La media annuale è generalmente in tutte le stazioni **superiore** alla SQA-MA.

In generale si assiste a una **riduzione** di questo inquinante dal 2016 a oggi.



Concentrazioni medie di TBT nei singoli anni del triennio lungo la costa toscana

Stato Chimico delle acque marino costiere

inquinanti chimici prioritari *nella matrice acqua*

Il **benzo[a]pirene**, un comune sottoprodotto della combustione incompleta dei combustibili fossili, della materia inorganica e del legname, supera l'SQA-MA nel 2017 in **Costa Versilia**, in una delle due stazioni dell'Arcipelago Isola d'Elba (**Elba Nord**) e in due stazioni del corpo idrico Arcipelago Isole Minori (**Giglio e Capraia**).

Il **di(2-etilesilftalato)** o **DEHP** presenta superamenti dello SQA-MA nella stazione di Marina di Carrara (**Costa Versilia**) e Foce Albegna (**Costa Albegna**).

Per quanto riguarda il **fluorantene** e gli **idrocarburi policiclici aromatici (IPA)**, il **difeniletere bromato (PBDE)**, il **nonilfenolo** e **ottilfenolo**, gli **organo alogenati**, e tutte le altre sostanze ricercate, le concentrazioni ottenute dalle analisi sono tutte ampiamente al di sotto degli SQA.

Acque marino costiere – Classificazione triennio 2016-2018

STATO CHIMICO: descrive la qualità delle acque in base alla presenza di **sostanze Chimiche prioritarie** nelle acque e nel biota (tabelle 1/A del D.Lgs. 172/2015).

I livelli di classificazione sono:

“Buono” o “Non buono”.

Per tutte le stazioni monitorate nel triennio 2016-2018 risulta il **mancato conseguimento dello stato buono**.

Il basso livello di qualità ambientale è legato alle alte concentrazioni di **Tributilstagno (TBT)** e nel caso del corpo idrico Costa Rosignano, Piombino, Albegna e Arcipelago Isole Minori anche al **mercurio**.

Inoltre, Arcipelago Isole Minori e Elba Nord, presentano superamenti degli standard di qualità ambientali per quanto riguarda il



Stato Chimico delle acque marino costiere

inquinanti chimici prioritari *nel biota* (D.Lgs 172/2015 tabella 1/A)

ISPRA ha pubblicato a ottobre del 2016 le linee guida per il monitoraggio delle sostanze prioritarie sul **biota**.

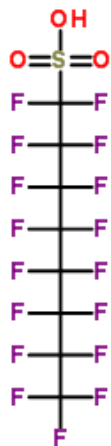
ARPAT nel **2017** ha iniziato un monitoraggio sperimentale nei vari corpi idrici con il campionamento di **pesci**, che andava ad aggiungersi a quello dei **molluschi** già effettuato lungo la costa da anni.

Nel **2018** la Regione Toscana ha approvato con il DGRT 264/2018 il nuovo piano di monitoraggio del biota: in questo ambito sono stati campionati **15** corpi idrici per i **pesci** e **9** per i **molluschi**.

Inquinanti chimici monitorati nella matrice biota

Pesci	Molluschi
Esaclorobenzene	Fluorantene
Esaclorobutadiene	Benzo[a]pirene
Mercurio	Diossine e PCB-DL
DDT totale (somma isomeri)	
Diossine e PCB-DL	
PFOS	
Dicofol	

Some recent goals of ARPAT in field of contaminants analysis



Perfluorurated Organic Compounds

EQS for PFOS= 0.65 ng/L (water)

ARPAT method detectable limit= 0.2 ng/L

EQS for PFOS= 9,2 µg/Kg (biota)

ARPAT method detectable limit= 0.01 µg/Kg

Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) is a surfactant.

The major uses for PFOS related substances were in providing grease, oil and water resistance to materials such as textiles, carpets, paper and in general coatings.

(PFOS EQS dossier 2011.)

According to a 2002 study by the Environmental Directorate of the OECD

"PFOS is persistent, bioaccumulative and toxic to mammalian species"



Over 200 analysis performed in 2018:

- 20 seawater → **PFOS was not found at level more than 0,2 ng/L**
- 34 biota → **PFOS was found in all samples at level less than EQS**
- 160 other superficial water

No Impact on quality status of tuscany marine environment

Acque marino costiere – Classificazione triennio 2016-2018

STATO CHIMICO

Il **biota** presenta superamenti dello **SQA** per:

mercurio in tutte le stazioni monitorate

- **PCDF+PCDF+PCB-DL** in 7 stazioni nel 2017 ed 1 nel 2018;
- **DDT** totali superano lo standard ambientale a **Marina di Castagneto**;
- **PFOS** nel 2017 6 corpi idrici e 4 nel 2018 non risultano conformi;
- **HCB** presenta superamenti in 2 corpi idrici nel 2017 e in 3 nel 2018.

le matrici monitorate sono state:

- i **molluschi** (*Mitylus galloprovincialis*), con 4 corpi idrici monitorati
- i **pesci** (muggine), con 13 aree marine



Stato Chimico delle acque marino costiere

inquinanti chimici *nel Sedimento* D.Lgs 172/2015 tabella 2/A, 3/A e 3/B)

Il D.Lgs 172/15 specifica chiaramente che la classificazione delle acque superficiali debba essere eseguita nella colonna d'acqua e nel biota.

ARPAT ha eseguito campionamenti dei sedimenti marini con l'obiettivo di avere una continuità di informazioni sui sedimenti per una migliore interpretazione dei dati ambientali. Il campionamento è previsto con frequenza annuale.

Inquinanti chimici monitorati nella matrice sedimento

Parametri comuni alla tabella 2/A e 3/B		Parametri Tabella 3/A	Parametri tabella 3/B
Cadmio	α -esaclorocicloesano	Benzo [a] Pirene	Arsenico
Mercurio	β -esaclorocicloesano	Benzo[B]Fluorantene	Cromo totale
Piombo	γ -esaclorocicloesano	Benzo[ghi]Perilene	Cromo VI
Antracene	DDT	Benzo[K]Fluorantene	PCB totali
Naftalene	DDD	Indenopirene	
Aldrin	DDE	Fluorantene	
Dieldrin	TBT	Esaclorobenzene	
		Diossine e furani e PCB-DL	

Stato Chimico delle acque marino costiere inquinanti chimici *nel Sedimento* (D.Lgs 172/2015 tabella 2/A)

Pur non essendo stata considerata ai fini della classificazione dei corpi idrici, l'analisi dei **sedimenti** ha rivelato diverse anomalie nella concentrazione di: **cadmio**, **mercurio**, **piombo**, **naftalene**, **DDT**, **DDD** e **DDE**.

Il **cadmio** è superiore allo standard ambientale in Costa Livornese durante tutto il triennio. Si assiste dal 2016 al 2018 a un **sensibile aumento** di questo metallo su tutta la costa toscana con superamenti nel 2018 in quasi tutti i corpi idrici.

Tutte le altre sostanze ricercate in base alla tabella 2/A del D.Lgs. 172/2015 nel **2016** e nel **2018** sono risultate inferiori allo SQA. Nel **2017** invece alcune sostanze di sintesi, quali **naftalene**, **DDT**, **DDE** e **DDD**, hanno superato gli SQA in alcuni corpi idrici: **Foce Bruna** e **Foce Ombrone** hanno concentrazioni maggiori degli standard ambientali per il DDT e il DDE, **Antignano** per DDT, DDE e DDD, mentre le stazioni di **Porto Santo Stefano** e **Giglio** per il naftalene.

Stato Chimico delle acque marino costiere

inquinanti chimici *nel Sedimento* (D.Lgs 172/2015 tabella 3/A e 3/B)

La sommatoria T.E. dei **PCDD**, **PCDF** e **PCB-DL** risulta essere inferiore allo standard ambientale in tutti e tre gli anni monitorati;

il **benzo[a]pirene** non rispetta lo SQA nel Corpo idrico di Rosignano Lillatro nel 2018. L'**esaclorobenzene** è presente nel corpo idrico Costa livornese in tutti e tre i campioni annuali effettuati e supera il relativo standard ambientale in costa Rosignano nel 2018, in Costa Punt'Ala, Costa Ombrone e Arcipelago Isole Minori.

Tra le sostanze ricercate della tabella 3/B **l'arsenico** vede nell'arco dei 3 anni **superamenti** dello standard ambientale/Valori di fondo in 4 corpi idrici : Costa Argentario e Costa Burano (2018), Arcipelago Isole Minori (Giglio 2016 e 2018) e Arcipelago Isola d'Elba (Elba Nord nel 2017 e Elba Sud nel 2018).

Il **cromo totale**, il **cromo VI** risultano essere in tutte le stazioni **inferiore** al SQA-MA o al valore di fondo indicato dalla Delibera della Regione Toscana 264/18.

I **PCB** totali **superano** il valore dello SQA solo nel 2017 nel Corpo idrico di Costa dell'Ombrone.

Acque di transizione (TW)

I **12** punti di monitoraggio che costituiscono la rete delle TW sono rappresentati da foci **fluviali** dei maggiori fiumi della regione, quali Arno, Ombrone grossetano, Serchio, **lagune**, quali laguna di Orbetello e Burano e **zone umide** costiere (Diaccia Botrona).

Dei 12 punti della rete di monitoraggio delle acque di transizione sono 11 in monitoraggio **operativo**, **quindi rappresentativi di corpi idrici a rischio**, e uno in monitoraggio di **sorveglianza**.

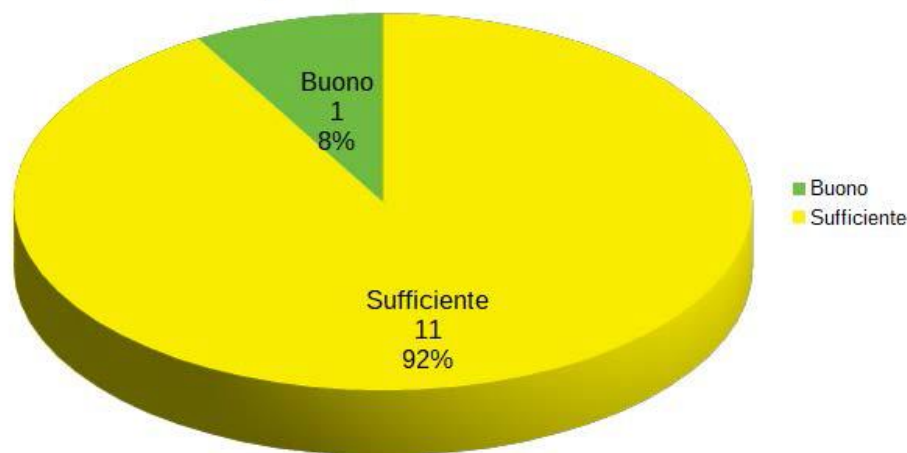
In particolare nelle zone di foce e negli Habitat lagunari è **difficile campionare**, sia per problemi di accesso che per le condizioni climatiche per cui i corpi idrici si trovano in secca per lunghi periodi.



Acque di transizione (TW) - Stato ecologico

La classificazione dello **stato ECOLOGICO** nel triennio deriva esclusivamente dalla combinazione di indici di tipo chimico relativi alle matrici acqua e sedimento
Lo stato ecologico risulta buono solo per la zona foce del fiume **Cornia**; in tutte le altre zone risulta di qualità sufficiente.

Stato Ecologico acque di transizione - triennio 2016-2018

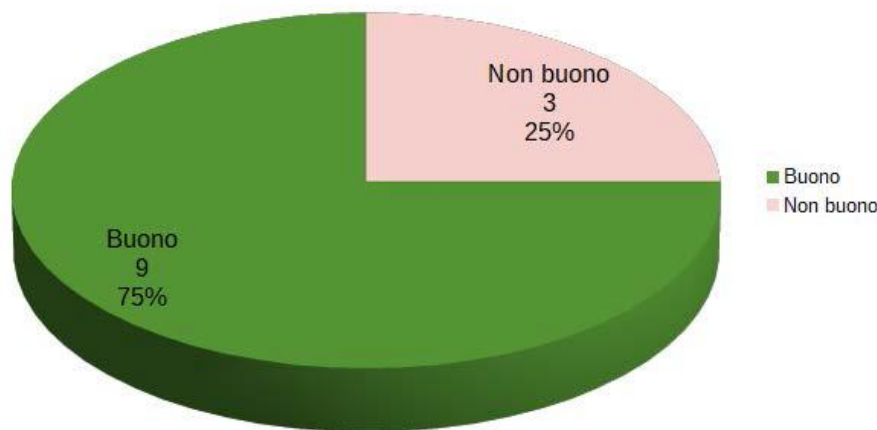


Per la **qualità ecologica** la criticità principale è imputabile alla **qualità del sedimento**; per superamento di sostanze pericolose di tab. 3B quali **cromo** e **arsenico** insieme ad alcuni principi attivi di fitofarmaci, quali **ampa** e **glifosate**.

Acque di transizione (TW) - Stato chimico

Il giudizio "**non buono**" deriva dal superamento dello SQA nella matrice **acqua**, dove si sono riscontrati superamenti dello SQA per **TBT**, **PFOS** e **IPA**, ma anche nella matrice **sedimenti** dove si sono riscontrati superamenti dello SQA, tra cui per gli **IPA**, **mercurio**, **piombo**.

Stato Chimico acque di transizioni - triennio 2016-2018



La situazione è destinata a peggiorare nel momento in cui si intersecano i risultati della ricerca di sostanze pericolose in acqua e nel **biota** (cogente a partire dall'anno 2019), con il superamento di alcuni parametri quali il **mercurio** e il gruppo dei **difenileteri bromurati**.

Acque di transizione (TW) – analisi del **Biota**

La specie campionata in acque di transizione è stata il *murina*
preferibilmente ***Liza ramada*** di almeno 250 gr.



le analisi che ARPAT esegue sul **biota** sono:

- DDT totale
- Dicofol
- Difenileteri bromurati
- Eptacloro epossido
- Esaclorobenzene
- Esaclorobutadiene
- Mercurio e altri metalli
- Sommatoria di PCDD, PCDF, PCB

PFAS

- Acido Perfluorobutanoico (PFBA)
- Acido Perfluorobutansolfonico (PFBS)
- Acido Perfluoroesanoico (PFHXA)
- Acido Perfluorooctanoico (PFOA)
- Acido Perfluoropentanoico (PFPEA)
- Acido Perfluorottansolfonico (PFOS)

Acque di transizione (TW) – analisi del Biota

Cosa è emerso:

- tutti i campioni di biota si sono collocati al livello “non buono” per superamento di alcuni parametri, con frequenza maggiore quelli corrispondenti al **mercurio** e i **difeniletere bromurati**

In alcune zone anche di acque di transizione, il superamento dello standard di qualità ambientale è di notevole entità, soprattutto per il parametro **mercurio** (**SQA pari a 20 µg/kg**) rappresentativo, nei valori più elevati, di zone geomorfologicamente ricche di tale metallo e dello sfruttamento pregresso della sua presenza nel territorio

Tra le altre sostanze pericolose determinate nel biota si segnalano il **nichel** e **piombo**.

Singole determinazioni di mercurio in pesci campionati in alcuni corpi idrici

Laguna di Orbetello	166 µg/kg
Serchio a Migliarino	61 µg/kg
Arno tratto pisano	61 µg/kg



Acque di transizione (TW) – analisi del Biota

Per le sostanze perfluoroalchiliche (**PFAS**) Il D.Lgs 172/15 prevede uno SQA nel **biota** pari a **9,1 µg/kg** soltanto per il parametro PFOS - acido perfluorottansolfonico.

Nessuno dei 5 campioni prelevati nel 2017 e 4 nel 2018 supera lo SQA, ma solo uno mostra livelli di PFOS < LOQ.

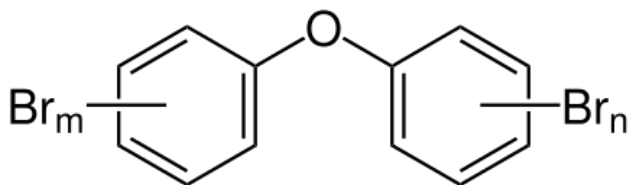
Determinazione del PFOS nel biota				SQA del PFOS 9,1 µg/kg
Stazione Id	Pr	Stazione Tipo	Corpo Idrico Nome	Valori rilevati µg/kg
MAS-057	GR	acque transizione	LAGO DI BURANO	0,17
MAS-088	GR		LAGUNA DI ORBETELLO - LEVANTE	0,23
MAS-089	GR		LAGUNA DI ORBETELLO - PONENTE	0,32
MAS-111	PI		FIUME ARNO FOCE	0,7

I PFAS sono stati ricercati anche nella matrice acqua sia di tipo fluviali che di transizione.

Lo SQA per il PFOS come media annua per le **acque interne** e per **acque marine e di transizione** è stato fissato pari a **0,00013 µg/l**, quindi più basso rispetto ai corpi idrici fluviali (**0,00065 µg/l**) ed è stato superato sul **Canale Burlamacca**.

No Impact on quality status of tuscan marine environment

Some recent goals of ARPAT in field of contaminants analysis



PBDE

EQS = 0.014 µg/L (seawater)

ARPAT method quantification limit= 0.002 µg/L

EQS = 0,0085 µg/Kg (biota)

ARPAT method quantification limit= 0.04 µg/Kg (Upper Bound)

PBDE are organobromine compounds that are used as flame retardant.

PBDEs have been used in a wide array of products, including building materials, electronics, furnishings, motor vehicles, airplanes, plastics, polyurethane foams, and textiles.



Over 250 analysis performed in 2018:

- 130 seawater → ALL SAMPLE NEGATIVE
- 20 biota → ALL SAMPLE **VERY POSITIVE**
- 100 other superficial water

Impact on quality status of tuscany marine environment

MONITORAGGIO ACQUE MARINO COSTIERE DELLA TOSCANA

Attività di monitoraggio 2018.

Proposta di classificazione del triennio 2016-2018

A cura di: ARPAT – Area Vasta Costa Settore Mare
Gioia Benedettini e Daniela Verniani

ARPAT – Area Vasta Costa Settore Mare

Sopralluoghi e parametri chimico fisici:

Analisi fitoplancton:

Sorting macrozoobenthos:

Analisi *Posidonia oceanica* :

Analisi macroalghe:

ARPAT – Laboratori Area Vasta Costa e Area Vasta Centro

Analisi nutrienti, granulometria, analisi chimiche

Analisi macrozoobenthos

ARPAT - Settore indirizzo tecnico delle attività

Other information

**Dioxin/Furan
&
PCB**

Dr.ssa Valeria Filippi
v.filippi@arpat.toscana.it

**TBT
&
PBDE**

Dr.ssa Valeria Filippi
v.filippi@arpat.toscana.it

Dr.ssa Federica Bellandi
f.bellandi@arpat.toscana.it

Hg

Dr.ssa Elisa Di Alessandro
e.dialessandro@arpat.toscana.it

**PFOA
&
PFOS**

Dr. Michele Mazzetti
m.mazzetti@arpat.toscana.it