



ANPA

*Agenzia Nazionale per la
Protezione dell'Ambiente*



ARPAT

*Agenzia Regionale per la
Protezione Ambientale della
Toscana*

**GRUPPO DI LAVORO ANPA-ARPA-APPA
FITOFARMACI**

**FITOFARMACI E AMBIENTE
IL CONTROLLO NELLE ACQUE**

S E M I N A R I O N A Z I O N A L E

Firenze, 2 febbraio 1999

**Elaborazione dei dati
riguardanti il controllo dei
residui di prodotti
fitosanitari nelle acque nei
laboratori pubblici italiani**

Rapporto di attività del gruppo di lavoro
ANPA ARPA APPA Fitofarmaci

Alessandro Franchi

**ELABORAZIONE DEI DATI RIGUARDANTI
IL CONTROLLO
DEI RESIDUI DI PRODOTTI FITOSANITARI NELLE ACQUE
NEI LABORATORI PUBBLICI ITALIANI**

Rapporto di attività
Gruppo di Lavoro
ANPA-ARPA-APPA FITOFARMACI

a cura di
Alessandro Franchi
ARPA Toscana

Dicembre, 1998

**Elenco dei partecipanti alle attività
del Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA FITOFARMACI**

Dott. Michele Lorenzin	APPA – Trento	Coordinatore
Dott. Paolo Branca	ARPA – Piemonte	
Dott. Claudio Coppi	ARPA – Toscana	
Dott.ssa Simona Coppi	ARPA – Emilia Romagna	
Dott. Alessandro Franchi	ARPA – Toscana	
Dott. Angelo Galleri	ARPA – Liguria	
Dott.ssa Cristina Gibellino	ARPA – Valle d'Aosta	
Dott.ssa Marina Masone	ANPA	
Dott.ssa Luciana Menegus	ARPA – Veneto	
Dott. Elio Sesia	ARPA – Piemonte	
Dott. Sauro Tiraferri	ARPA – Emilia Romagna	
Dott. Luigi Vincenzotti	ANPA	
Dott. Raffaele Vistocco	APPA – Bolzano	

Indice

- 1 Introduzione
- 2 Risultati dell'indagine
 - 2.1 Informazioni generali e aspetti organizzativi
 - 2.2 Controlli
 - 2.3 Sostanze attive
- 3 Metodi utilizzati
- 4 Assicurazione della qualità
- 5 Conclusioni
- 6 Ringraziamenti

Allegati

- 1 Laboratori partecipanti suddivisi per regione di appartenenza
- 2 Riepilogo informazioni generali ed aspetti organizzativi
- 3 Riepilogo campioni analizzati e sostanze attive ricercate
- 4 Riepilogo attività di controllo dei laboratori
- 5 Riepilogo sostanze attive
- 6 Sostanze attive maggiormente ricercate dai laboratori
- 7 Sostanze attive non ricercate da alcun laboratorio
- 8 Sostanze attive maggiormente riscontrate dai laboratori
- 9 Sostanze attive maggiormente riscontrate rispetto al ricercato
- 10 Sostanze attive ricercate e non riscontrate da alcun laboratorio
- 11 Riepilogo delle risposte dei laboratori riguardo ai metodi utilizzati
- 12 Riepilogo delle risposte dei laboratori riguardo al controllo di qualità

Appendice

Scheda informativa

1 Introduzione

Il gruppo di lavoro ANPA-ARPA-APPA "Fitofarmaci" ha predisposto una scheda informativa con lo scopo di raccogliere informazioni sullo stato dei controlli, sulle metodologie di lavoro e sui criteri d'indagine nel campo dell'analisi dei residui di fitofarmaci in matrici ambientali, in modo particolare nelle acque.

La scheda è stata inviata a 91, dei complessivi 106 laboratori pubblici italiani (Agenzie Ambientali e PMP) che, in base ad una precedente ricognizione, avevano segnalato di eseguire controlli ambientali in questo settore.

In appendice è riportato il modello di scheda inviato alle strutture.

Nella scheda erano richiesti dati sul numero e tipo di campioni analizzati, sui metodi analitici utilizzati, sulle procedure di controllo di qualità impiegate ed inoltre sul numero e tipo di sostanze attive ricercate e riscontrate nelle acque e il loro limite di determinazione analitica.

L'anno al quale era richiesto di riferirsi era il 1997.

Il termine per l'invio della scheda compilata era fissato per la fine di marzo, ma problemi legati ai numerosi impegni e all'organizzazione interna dei laboratori partecipanti all'indagine, nonché alla ricezione postale, hanno determinato la necessità di prorogare tale termine al 15.6.1998.

Lo scopo di questa ricognizione non è stato solo quello di verificare, a distanza di oltre dieci anni dai noti casi di inquinamento da atrazina e molinate nel nord e centro Italia, la diffusione e il livello quantitativo e qualitativo dei controlli su residui di fitofarmaci nelle acque, ma anche quello di raccogliere dati che costituissero una base informativa per ulteriori elaborazioni e correlazioni, che rappresentano i prossimi obiettivi del gruppo di lavoro:

- l'associazione dei dati elaborati a fattori di pressione ambientale
- la relazione fra le sostanze attive riscontrate nelle acque e i modelli teorici previsionali di distribuzione ambientale
- la selezione di uno o più metodi multiresiduo da indicare come metodi di riferimento per l'analisi dei residui di prodotti fitosanitari nelle acque e sui quali condurre prove di validazione interlaboratorio.

2 Risultati dell'indagine

2.1 Informazioni generali e aspetti organizzativi

I dati raccolti ed elaborati si riferiscono a 79 laboratori, pari all'87% dei laboratori intervistati e al 75% dei laboratori pubblici nazionali.

La distribuzione su base regionale dei laboratori partecipanti all'indagine è riportata in allegato 1. Dai dati elaborati risulta che nella maggior parte dei laboratori intervistati esiste una struttura specialistica dedicata all'analisi di residui di prodotti fitosanitari, nella quale operano numerosi addetti in modo praticamente esclusivo: si tratta di 119 addetti di cui 46 laureati, 70 diplomati, 3 con altra qualifica.

L'attività svolta nell'area specialistica riguarda sia il settore dei controlli in campo ambientale che quello del controllo degli alimenti.

In 64 laboratori, pari all'80% dei laboratori intervistati, vengono abitualmente e regolarmente eseguite analisi di residui nelle acque.

A dimostrazione del particolare interesse e della competenza raggiunta da numerosi laboratori in questo campo, dall'indagine è emerso che più di un terzo delle strutture possiede un'esperienza di oltre 10 anni e più di due terzi una esperienza di oltre 5 anni.

I dati riepilogativi delle informazioni di carattere generale ed organizzativo dei laboratori intervistati sono riportati nella tabella dell'allegato 2.

2.2 Controlli

Per quanto riguarda il numero dei controlli, dall'indagine è risultato che nel corso del 1997 sono stati analizzati complessivamente 21119 campioni di acqua fra cui 6806 acque superficiali, 7971 acque sotterranee, 5652 acque destinate al consumo umano (potabili), 310 acque di scarico e 380 fra acque minerali e termali.

I dati si riferiscono a 70 laboratori che nel corso del 1997 hanno indicato il numero di controlli eseguiti nelle acque. Soltanto 9 laboratori fra quelli intervistati hanno indicato di non aver eseguito alcun controllo.

In allegato 3 sono riportati i dati riepilogativi dei controlli effettuati nelle acque nel corso del 1997 e il numero delle sostanze attive ricercate dai laboratori.

Il numero minimo di campioni analizzati per laboratorio è stato 4 mentre il numero massimo 1102, con un valore medio di campioni analizzati uguale a 302 e un valore mediano di 165.

Il minimo numero di sostanze attive ricercate per campione è stato 6 il massimo 148.

In allegato 4 sono riportati i dati riepilogativi suddivisi per regione e per laboratorio, relativamente ai campioni analizzati e alle sostanze attive (ss.aa.) ricercate.

Generalmente ogni laboratorio ha un bacino di utenza provinciale.

La regione con il maggior numero di controlli è risultata il Veneto (4406) seguita dalla Lombardia (3614) e dall'Emilia Romagna (3465), regioni queste dove si sono verificati i maggiori casi di inquinamento da residui di prodotti fitosanitari delle risorse idriche superficiali e sotterranee e dove il rischio di contaminazione delle acque è più elevato e diffuso in considerazione dell'intensivo utilizzo agricolo del suolo, del conseguente largo uso di prodotti fitosanitari e delle particolari caratteristiche idrogeologiche del territorio.

2.3 Sostanze attive

Per quanto riguarda l'aspetto qualitativo dei controlli, nella scheda inviata ai laboratori era allegato un elenco di 363 sostanze attive, di cui la maggior parte autorizzate in Italia, per ognuna delle quali il laboratorio doveva indicare se era ricercata, se e in che tipologia di acqua era stata riscontrata, il limite di determinazione analitica ed infine se era stato superato il limite massimo consentito (LMR), limitatamente alle acque destinate al consumo umano di cui al DPR 236/88 (0,1 µg/L).

Inoltre ogni laboratorio era libero di aggiungere altre sostanze attive, abitualmente ricercate, che non erano inserite nell'elenco trasmesso.

Complessivamente sono stati aggiunti alla lista comune altri 52 residui e loro prodotti di trasformazione ricercati dai laboratori, per un totale di 415 sostanze attive considerate.

I laboratori che hanno trasmesso la scheda relativa alle sostanze attive sono stati 68 su 79. I risultati sono riepilogati in allegato 5.

Il numero delle sostanze attive ricercate dai laboratori nei campioni di acqua è risultato molto variabile. Si va da un minimo di 6 ad un massimo di 148 sostanze attive ricercate per campione, senza sostanziali differenze fra le varie tipologie di acque, con una media di 44 e una mediana di 31 sostanze ricercate per laboratorio.

I laboratori che hanno riscontrato residui di fitofarmaci nelle acque sono stati 38, oltre la metà di quelli che abitualmente eseguono controlli di residui nelle acque.

Nello stesso allegato, è riportata una tabella nella quale i laboratori sono stati suddivisi in base al numero di sostanze attive che vengono ricercate per ogni campione di acqua.

Nella precedente tabella dell'allegato 4, è riportato il numero di sostanze attive che ogni laboratorio è in grado di ricercare e il numero di sostanze attive riscontrate in concentrazione pari o superiore al limite di determinazione analitica.

Delle 415 sostanze attive considerate, 315 sono ricercate almeno in un laboratorio mentre 100 non sono ricercate da alcun laboratorio.

Le sostanze attive maggiormente ricercate da parte dei laboratori sono riportate nella tabella dell'allegato 6.

Da notare che nella quasi totalità dei laboratori (90%) è ricercata l'atrazina; nelle prime 10 posizioni si trovano 5 erbicidi fra i più utilizzati sul territorio nazionale, 2 insetticidi clorurati quali l'esaclorocicloesano (lindano) e il dieldrin e 2 insetticidi fosforati quali il paration ed il malation.

Il numero delle sostanze attive ricercate da almeno il 20% dei laboratori è pari a 78. Oltre 180 sostanze attive sono ricercate da meno del 10% dei laboratori. Fra queste ultime ritroviamo alcune fra le sostanze attive maggiormente utilizzate a livello nazionale, che potrebbero avere un interesse ambientale, come ad esempio il glifosate e il cimoxanil.

Nella tabella di cui all'allegato 7 sono riportate le 100 sostanze attive non ricercate da alcun laboratorio fra cui spiccano gli erbicidi ureici dell'ultima generazione come ad esempio il cinosulfuron e il rimsulfuron.

Le sostanze attive complessivamente riscontrate nelle acque sono state 78 fra cui 36 erbicidi, 5 prodotti di trasformazione di erbicidi, 28 insetticidi e 9 fungicidi.

In particolare, sono state riscontrate 63 diverse sostanze attive nelle acque superficiali, 33 nelle acque sotterranee di cui 14 in quantità superiore a 0,1 µg/L, 36 nelle acque destinate al consumo umano di cui 10 in concentrazione superiore al LMR di 0,1 µg/L.

Le 5 sostanze attive maggiormente riscontrate dai laboratori, in ordine decrescente, sono state la terbutilazina, l'atrazina (nonostante da alcuni anni ne sia vietato l'impiego), il metolaclor, la simazina e l'alaclor. L'andamento è simile per ogni tipologia di acqua considerata.

Nella tabella dell'allegato 8 sono riportate tutte le sostanze attive riscontrate, ordinate per frequenza decrescente.

Nella stessa tabella è riportato, suddiviso per tipologia di acqua, il numero di laboratori che hanno segnalato la presenza di sostanza attiva.

Nella tabella dell'allegato 9 sono riportate, in ordine decrescente, le sostanze attive maggiormente riscontrate in relazione al numero di laboratori in cui ogni sostanza attiva viene effettivamente ricercata.

Nei primi posti di questa nuova classifica si inseriscono sostanze attive quali clortoluron, etofumesate, hexazinone e metabenzthiazuron.

Infine nella tabella di cui all'allegato 10 è riportato l'elenco delle sostanze attive ricercate ma non riscontrate da alcun laboratorio.

3 Metodi utilizzati

I laboratori che hanno risposto indicando i metodi utilizzati per le loro analisi sono stati 69.

I laboratori che usano un unico metodo multiresiduo sono 39, mentre gli altri usano due o più metodi per le diverse categorie di composti.

I metodi complessivamente indicati dai laboratori ed esaminati sono stati 114 di cui il 70% riconducibili a tecniche di estrazione di tipo liquido/solido e il 30% a tecniche di tipo liquido/liquido.

In allegato 11 è riportato lo schema riepilogativo delle risposte alle metodiche utilizzate nei laboratori intervistati.

Non essendo disponibili metodi multiresiduo ufficiali o normati praticamente utilizzabili, la quasi totalità dei laboratori utilizza metodi interni.

Dall'esame delle risposte trasmesse risulta che il metodo più utilizzato dai laboratori prevede l'estrazione di un volume, eventualmente filtrato, di 1000 mL di acqua per passaggio su cartucce di tipo SPE-C18 da 500 mg, l'eluizione delle sostanze attive con etile acetato, la concentrazione dell'eluato fino ad un volume di 1 mL, la successiva analisi strumentale, senza step di purificazione, per gascromatografia con rivelatori selettivi di tipo NPD e ECD, l'eventuale conferma qualitativa per GC-MS, l'analisi quantitativa per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota (calibrazione su unico punto), correggendo infine il risultato per il grado di recupero.

Per quanto riguarda l'estrazione di tipo liquido / liquido il solvente più utilizzato (60% dei casi) è il diclorometano.

Soltanto in 8 dei laboratori intervistati viene eseguito il dosaggio degli erbicidi fenossiacidi (es. 2,4-D, MCPA); questo viene condotto con tecnica di derivatizzazione e successiva analisi per GC-ECD o GC-MS.

Da segnalare l'uso, nei metodi di alcuni laboratori, dello standard di processo, particolare analita aggiunto ad ogni campione in analisi, in funzione di marker (si veda il paragrafo successivo).

4 Assicurazione della qualità

I dati riguardanti gli aspetti relativi al controllo della qualità analitica condotto nei laboratori sono riepilogati nell'allegato 12.

Il controllo di qualità intralaboratorio viene condotto in modo per lo più occasionale dalla maggioranza dei laboratori intervistati, essenzialmente nella fase di messa a punto del metodo di analisi.

Le modalità di verifica utilizzate dalle strutture che eseguono regolari controlli di qualità prevedono prevalentemente l'analisi in parallelo di campioni di controllo e l'analisi di "bianchi", ad intervalli prestabiliti.

Il campione di controllo è costituito da materiale di riferimento preparato in laboratorio per aggiunta di una soluzione a concentrazione nota di una miscela di sostanze attive, opportunamente scelte, ad un campione di acqua distillata o comunque esente da residui. Non viene utilizzato alcun materiale di riferimento certificato come campione di controllo.

Abbastanza utilizzata anche la tecnica dell'aggiunta di standard di processo (surrogate) ad ogni campione in analisi.

Poco meno di un terzo dei laboratori intervistati ha dichiarato di partecipare, anche se in modo sporadico ed occasionale, a test di controllo interlaboratorio. Si tratta per lo più di iniziative regionali che vedono coinvolti i propri laboratori di riferimento.

5 Conclusioni

L'interesse dei laboratori pubblici italiani delle Agenzie Ambientali, costituite o in fase di costituzione (PMP), rivolto al controllo ambientale nel campo dei residui di prodotti fitosanitari è particolarmente rilevante e diffuso.

I dati elaborati, riferiti al 1997 e trasmessi da 79 laboratori che rappresentano il 75% dei laboratori pubblici nazionali e quasi il 90% di quelli che operano in questo settore, sono sufficientemente rappresentativi e offrono un quadro reale ed attuale dello stato dei controlli e del livello quantitativo e qualitativo delle strutture deputate.

Il numero di campioni analizzati, oltre 21.000 in un anno, è molto elevato e concentrato (55%) in particolare in tre regioni, Veneto, Lombardia ed Emilia Romagna, che presentano aree particolarmente a rischio di inquinamento di acque superficiali e sotterranee.

In alcune situazioni appare eccessivo il numero di analisi sulle acque potabili condottate e strategicamente discutibile privilegiare il controllo alla distribuzione finale piuttosto che ai punti di approvvigionamento.

Non disponendo di dati riguardanti i fattori di pressione ambientale e le caratteristiche agricole, ambientali ed idrogeologiche delle regioni italiane, non è possibile giudicare la copertura offerta dai laboratori solo dal numero dei campioni analizzati.

Possiamo comunque affermare che per una corretta strategia di controllo è necessario, prima di definire i piani di monitoraggio, determinare, con opportune indagini, le aree a rischio e le risorse idriche particolarmente vulnerabili.

Stesso discorso vale per la scelta delle sostanze attive da ricercare. Dai dati inviati sembra diffusa una scelta dettata più dall'opportunità analitica che da una effettiva programmazione che tenga conto dei carichi dei prodotti fitosanitari sul territorio, delle loro caratteristiche chimico-fisiche e partitive e della stima del loro comportamento ambientale attraverso l'applicazione di modelli previsionali.

Nonostante ciò, risulta garantita una buona base di controlli per quanto riguarda i principali e più utilizzati prodotti fitosanitari che presentano un rischio di contaminazione, come gli erbicidi triazinici (atrazina, simazina, terbutilazina e loro prodotti di trasformazione), l'alaclor, il metolaclor, il molinate ecc.

Il numero di sostanze attive riscontrate nelle acque (78) e i casi segnalati per le varie tipologie di acqua (515) sono piuttosto elevati e inducono ad approfondimenti ed attenzione nella sorveglianza.

La particolare complessità analitica sembra essere la principale causa dello scarso numero di controlli per sostanze attive utilizzate in modo massiccio e diffuso come gli erbicidi fenossiacidi e il glifosate, che potrebbero avere un interesse ambientale.

Sul versante metodologico, appare positivo che un numero sempre maggiore di laboratori sembri ormai orientato su tecniche di estrazione di tipo liquido/solido, in un'ottica di contenimento del consumo di solventi e di protezione nei confronti degli operatori.

Per concludere, si ritiene necessario definire in ambito nazionale uno o più metodi multiresiduo di riferimento validati da test interlaboratorio e predisporre circuiti di controllo di qualità che vedano coinvolti, in modo sistematico, i laboratori deputati al controllo.

6 Ringraziamenti

Si esprimono i più sinceri ringraziamenti a tutti i colleghi dei laboratori partecipanti, per la preziosa disponibilità e l'infinita pazienza nel riempire la scheda di rilevazione. Soprattutto grazie a loro è stato possibile realizzare questo lavoro ricognitivo, che ci auguriamo possa rappresentare un utile strumento di lavoro ed offrire spunti per futuri approfondimenti e riflessioni.

ALLEGATI

Regione	N° di laboratori pubblici presenti	N° di laboratori ai quali si riferisce l'indagine
ABRUZZO	4	2
ALTO ADIGE	1	0
BASILICATA	2	2
CALABRIA	3	2
CAMPANIA	6	5
EMILIA ROMAGNA	9	9
FRIULI VENEZIA GIULIA	4	4
LAZIO	5	2
LIGURIA	4	3
LOMBARDIA	13	9
MARCHE	4	3
MOLISE	2	2
PIEMONTE	8	5
PUGLIA	5	5
SARDEGNA	5	4
SICILIA	9	7
TOSCANA	11	6
TRENTINO	1	1
UMBRIA	2	1
VALLE D'AOSTA	1	0
VENETO	7	7
TOTALE	106	79

Numero totale di laboratori pubblici italiani = 106

Laboratori pubblici italiani: ARPA, APPA, PMP, ex-LIP

Totale laboratori pubblici italiani	106
Questionari inviati	91
Laboratori a cui non è stato inviato il questionario	15
Laboratori che hanno risposto	79
- inviando il questionario compilato	75
- fornendo informazioni telefoniche	4
Laboratori che non hanno risposto	12

DOMANDE

1.1	Esiste una struttura organizzata specialistica per l'analisi residui?	SI	51
		NO	26
		INCERTI	2
		totale	79
1.2	Se esiste, come è organizzata all'interno del laboratorio ?	U.O	8
		AREA	12
		REPARTO	8
		SEZIONE	15
		ALTRO	7
		NON RISPONDE	1
		totale	51
1.3	Vi operano addetti in modo esclusivo ?	SI	41
		NO	24
		totale	65
	Quanti addetti vi operano in modo esclusivo ?	N°	119
	- di cui :	LAUREATI	46
		DIPLOMATI	70
		ALTRO	3
1.4	Il laboratorio esegue regolarmente analisi di RPF nelle acque ?	SI	64
		NO	14
		NON RISPONDE	1
		totale	79
1.5	Da quanti anni il laboratorio esegue analisi di RPF nelle acque ?	<1 ANNO	2
		1-5 ANNI	20
		6-10 ANNI	16
		>10 ANNI	28
		NON RISPONDE	3
		totale	69
1.6	Annotazioni		0

Campioni di acqua analizzati nel 1997

	TOTALE	N° MINIMO	N° MASSIMO
ACQUE SUPERFICIALI	6806	0	513
ACQUE SOTTERRANEE	7971	0	733
ACQUE POTABILI	5652	0	700
ACQUE DI SCARICO	310	0	80
ALTRO: MINERALI, TERMALI, ECC.	380	0	79
TOTALE	21119		

Principi attivi ricercati per campione

	N° MINIMO	N° MASSIMO
ACQUE SUPERFICIALI	6	148
ACQUE SOTTERRANEE	6	148
ACQUE POTABILI	3	148
ACQUE DI SCARICO	2	123
ALTRO: MINERALI, TERMALI, ECC.	10	140

REGIONE	ABRUZZO		BASILICATA		CAMPANIA		CALABRIA		SICILIA		SARDEGNA		TOSCANA		UMBRIA		VALLE D'AOSTA		VENETIA	
LABORATORIO sigla identificativa	AB1	AB2	BA1	BA2	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5	CL6	CL7	CL8	CL9	CL10	CL11
CAMPIONI ANALIZZATI (1997)																				
ACQUE SUPERFICIALI				150	40		4													
ACQUE SOTTERRANEE				20	30		45													
ACQUE POTABILI		4		700	20		55	4												
ACQUE DI SCARICO				10																
ALTRO																				
TOTALE	0	4	0	880	115	0	104	7												
TOT. SS.AA. RICERCATE	6			75	28		29	111												
TOT. SS.AA. RISCONTRATE	0			0	1		0	0												

REGIONE	CAMPANIA		CALABRIA		SARDEGNA		SICILIA		TOSCANA		VALLE D'AOSTA		VENETIA	
LABORATORIO sigla identificativa	CL1	CL2	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5
CAMPIONI ANALIZZATI (1997)														
ACQUE SUPERFICIALI				100	36	149	513	111						
ACQUE SOTTERRANEE				90	50	89	113	218						
ACQUE POTABILI				120	36	232	8							
ACQUE DI SCARICO				25	2									
ALTRO				26										
TOTALE	150	0	592	361	124	470	626	337						
TOT. SS.AA. RICERCATE	23		36	65	24	34	20	30						
TOT. SS.AA. RISCONTRATE	0		0	10	0	10	6	13						

REGIONE	EMILIA R.				FRIULI				
LABORATORIO sigla identificativa	ER8	ER9	FR1	FR2	FR3	FR4	LA1	LA2	LA3
CAMPIONI ANALIZZATI (1997)									
	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI
ACQUE SUPERFICIALI	N° 25	282	70	171	55		36	22	
ACQUE SOTTERRANEE	N° 90	26	207	609	48	733	162	10	45
ACQUE POTABILI	N° 50	146	12	49	40	73		2	2
ACQUE DI SCARICO	N°	68						1	
ALTRO	N°				9				
TOTALE	N° 165	522	289	829	152	806	162	49	135
TOT. SS.AA. RICERCATE	N° 136	54	23	10	10	8	30	57	140
TOT. SS.AA. RISCONTRATE	N° 0	6	6	3	10	2	0	2	0

REGIONE	LAZIO				LIGURIA					
LABORATORIO sigla identificativa	L1	L3	L4	L14	LO1	LO10	LO11	LO2	LO3	LO4
CAMPIONI ANALIZZATI (1997)										
	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI	TOTALI REGIONALI
ACQUE SUPERFICIALI	N° 58	18	140	158	5	19	11	78		6
ACQUE SOTTERRANEE	N° 217	62	10	72	328	75	214	96		60
ACQUE POTABILI	N° 4	12	15	27	128	29	28	693	125	14
ACQUE DI SCARICO	N° 1	50		50	10			14		16
ALTRO	N° 66			0		79		19	50	
TOTALE	N° 346	142	165	307	471	202	253	900	175	96
TOT. SS.AA. RICERCATE	N°	114	11		12	27	70	15	37	11
TOT. SS.AA. RISCONTRATE	N°	0	0		5	0	6	5	2	0

REGIONE	LOMBARDIA									MARCHE			MOLISE	
LABORATORIO sigla identificativa	LO6	LO8	LO9	MA2	MA3	MA4	MO1	MO2	MARCHI			MOLISE		
CAMPIONI ANALIZZATI (1997)	TOTALI									TOTALI			TOTALI	
	REGIONALI									REGIONALI			REGIONALI	
ACQUE SUPERFICIALI	N° 10	10	2		84	81		88	33				121	
ACQUE SOTTERRANEE	N° 100	163	411	5	19	155				165			0	
ACQUE POTABILI	N° 50	166	602	4	514	82		12		600			12	
ACQUE DI SCARICO	N° 2		1	1						1			0	
ALTRO	N°				10					10			0	
TOTALE	N° 162	339	1016	10	627	318		100	33	955			133	
TOT. SS.AA. RICERCATE	N° 10	40	20	48	21	20		15						
TOT. SS.AA. RISCONTRATE	N° 6	13	3	0	1	0		0					0	

REGIONE	PIEMONTE						PUGLIA					
LABORATORIO sigla identificativa	PI1	PI3	PI4	PI5	PI6	PIE	PU1	PU3	PU4	PU5	PUGLIA	
CAMPIONI ANALIZZATI (1997)	TOTALI						TOTALI					
	REGIONALI						REGIONALI					
ACQUE SUPERFICIALI	N° 150	118	100	230	115	713	12				12	
ACQUE SOTTERRANEE	N° 200	175	100	339	263	1077	7				7	
ACQUE POTABILI	N° 50		50			100	21				21	
ACQUE DI SCARICO	N°	2				2					0	
ALTRO	N°	7				17					0	
TOTALE	N° 400	302	250	569	388	1909	40	0	0	0	40	
TOT. SS.AA. RICERCATE	N° 143	33	8	32	80	54						
TOT. SS.AA. RISCONTRATE	N° 17	9	4	7	7	0						

REGIONE	UMBRIA	VE1	VE2	VE3	VE4	VE5	VE6	VE7	VENETO
LABORATORIO sigla identificativa	UM1								
CAMPIONI ANALIZZATI (1997)									
	TOTALI								TOTALI
	REGIONALI								REGIONALI
ACQUE SUPERFICIALI	N° 47	447	410	319	170	147	206	185	1884
ACQUE SOTTERRANEE	N° 28		315	191	600	83	222	328	1739
ACQUE POTABILI	N°	60	377	93	50	74	12	100	766
ACQUE DI SCARICO	N°	3				11	3		17
ALTRO	N° 12								
TOTALE	N° 87	510	1102	603	820	315	443	613	4406
TOT. SS.AA. RICERCATE	N° 32	17	41	42	21	46	15	21	
TOT. SS.AA. RISCONTRATE	N° 2	2	7	8	11	6	10	4	

Totale laboratori pubblici italiani	n°	106
Questionari inviati	n°	91
Laboratori che hanno risposto	n°	79
Laboratori che hanno inviato la scheda sostanze attive	n°	68
Laboratori che hanno riscontrato residui nelle acque	n°	38
Sostanze attive (ss.aa.) oggetto dell' indagine di cui:	n°	415
- indicate dall'organizzatore	n°	363
- suggerite dai laboratori	n°	52
Minimo numero di ss.aa. ricercate in laboratorio	n°	6
Massimo numero di ss.aa. ricercate in laboratorio	n°	148
Media numero di ss.aa. ricercate in laboratorio	n°	44
Mediana numero di ss.aa. ricercate in laboratorio	n°	31
Sostanze attive ricercate almeno in un laboratorio	n°	315
Sostanze attive non ricercate da alcun laboratorio	n°	100
Sostanze attive riscontrate nelle acque dai laboratori di cui:	n°	78
in acque superficiali	n°	63
in acque sotterranee	n°	33
in acque potabili	n°	36
in acque potabili oltre il LMR (0.1 ug/L)	n°	10
in acque di scarico	n°	5

Numero di sostanze attive ricercato dai laboratori per campione di acqua (analisi multiresiduo)

N° ss.aa. ricercate per campione	N° di laboratori
0-9	7
10-19	13
20-29	13
30-39	8
40-49	6
50-59	6
60-69	2
70-79	3
80-89	1
90-99	1
100-109	0
110-119	3
120-129	1
130-139	2
>140	2

N°	sostanza attiva	% laboratori	N°	sostanza attiva	% laboratori
1	atrazina	90	51	tetradifon	29
2	simazina	85	52	folpet	26
3	alaclor	75	53	fonofos	26
4	paration	68	54	propanil	26
5	terbutilazina	38	55	tetraclorvinfos	26
6	HCH (esaclorocicloesano)	65	56	clorprofam	25
7	trifluralin	65	57	deltametrina	25
8	malation	63	58	diclofluanide	25
9	metolaclor	63	59	dicofol	25
10	dieldrin	62	60	metribuzin	25
11	paration metile	56	61	bromofos etile	24
12	endosulfan	54	62	bromopropilato	24
13	prometrina	54	63	fenclorfos	24
14	DDT	53	64	formotion	24
15	aldrin	51	65	oxadiazon	24
16	pendimetalin	51	66	propaclor	24
17	moline	50	67	atrazina,desetil	24
18	terbutrina	50	68	fosfamidone	22
19	clorpirifos metile	49	69	penconazolo	22
20	dimetoato	49	70	profam	22
21	clorpirifos (etile)	47	71	carbaril	21
22	diazinone	47	72	etoprofos	21
23	eptacloro	47	73	fenarimol	21
24	propazina	47	74	mevinfos	21
25	vinclozolin	46	75	ometoato	21
26	ametrina	44	76	pirazofos	21
27	azinfos metile	43	77	pirimicarb	21
28	cianazina	43	78	terbumeton	21
29	endrin	43	79	bentazone	19
30	azinfos etile	41	80	cicloato	19
31	clorotalonil	41	81	eptenofos	19
32	pirimifos metile	41	82	isofenfos	19
33	esaclorobenzene	38	83	metalaxil	19
34	metidation	38	84	propizamide	19
35	procimidone	38	85	carbofenotion	18
36	fenitrotion	37	86	cipermetrina	18
37	fosalone	35	87	2,4-D	18
38	benfluralin	32	88	difenilamina	18
39	etion	32	89	fentoato	18
40	captano	31	90	metamidofos	18
41	clorfenvinfos	31	91	triadimefon	18
42	diclorvos	31	92	carbofuran	16
43	fention	31	93	fenamifos	16
44	iprodione	31	94	tolclofos metile	16
45	linuron	31	95	acefate	15
46	metossicloro	31	96	dicloran	15
47	permetrina	31	97	disulfoton	15
48	captafol	29	98	etiofencarb	15
49	forate	29	99	propiconazolo	15
50	quinalfos	29	100	triclorton	15

1	abamectina	51	flutriafol
2	acifluorfen	52	fomesafen
3	allossidim-sodio	53	formetanato
4	amitrol	54	fosetil alluminio
5	asulame	55	fostietan
6	benziladenina, 6-	56	glufosinate
7	benzossimato	57	haloxifop etossietile
8	bifenox	58	imazetapir
9	bopardoil	59	isocarbamide
10	brandol	60	isoxaben
11	bromofenossima	61	metil etoato
12	canfeclor (toxafene)	62	metoprene
13	carbosulfan	63	metosulam
14	cartap	64	metsulfuron metile
15	cinosulfuron	65	NAA
16	cletodin	66	NAD
17	clorfenprop metile	67	napropamide
18	clorfurenol	68	naptalam
19	clormequat	69	nicosulfuron
20	decanolo, n-	70	NOA, beta-
21	desmedifam	71	noruron
22	diallato	72	ossichinoleato di rame
23	dibenzoquat	73	pencicuron
24	dietofencarb	74	perfluidone
25	difenoconazolo	75	pirazossifen
26	dimetirimol	76	piridate
27	dioxation	77	primisulfuron
28	ditianon	78	propamocarb
29	dodina	79	propineb
30	endotal	80	prosulfocarb
31	endotion	81	pyridaben
32	esaflumuron	82	rimsulfuron
33	etacelasil	83	rotenone
34	etefon	84	setossidim
35	fenbuconazolo	85	sulcotrione
36	fenbutatin ossido	86	TCA
37	fenclorazol etile	87	tebuconazolo
38	fenclorim	88	tebufenozide
39	fenmedifam	89	tidiazuron
40	fenotiocarb	90	tifensulfuron metile
41	fenoxaprop-P-etile	91	tiodicarb
42	fenpiroxymate	92	tralcoxydim
43	fentin	93	tralometrina
44	flucicloخورon	94	triasulfuron
45	flufenoxuron	95	triazbutil
46	flumetralin	96	tribenuron metile
47	fluorodifen	97	tridifane
48	fluoroxipir	98	trifenmorf
49	flurenol	99	triflumuron
50	flusilazol	100	triforine

SOSTANZE ATTIVE RISCOSTRATE ORDINATE PER FREQUENZA DECRESCENTE
(numero totale di laboratori = 68)

sostanze attive	tot.lab. che ricercano		tot.lab.che trovano	numero di laboratori che segnalano la presenza di s.a. differenziato per tipologia di controllo							
	n°	%		acque super.	acque sott.	acque pot.	a. sott. >0.1 ug/L	a. pot >LMR	acque scar.	acque altro	a. non specif.
terbutilazina	46	68	31	26	19	13	6	7		1	
atrazina	61	90	29	20	21	15	13	8	1		
metolaclor	43	63	22	21	12	3	2	1			
simazina	58	85	20	11	14	9	6	4		1	1
alaclor	51	75	16	13	5	2	2				
atrazina,desetil	16	24	14	10	11	5	5	2		1	
mollinate	34	50	10	8	2	2	1	1	2		
pendimetalin	35	51	6	5	3	1				1	
propazina	32	47	6	3	6	2	2	1			
terbutilazina desetil	6	9	6	6	4	2		1			
trifluralin	44	65	6	3	3	2					
atrazina,deisopropil	8	12	5	3	3	1				1	
oxadiazon	16	24	5	5	1					1	
prometrina	37	54	5	4	2	1					
clanazina	29	43	4	2	2	2	1				
clorotalonil	28	41	4	1		1			1	1	
malation	43	63	4	3		1					
procimldone	26	38	4	2	2	2					
endosulfan	37	54	3	2		1					1
metalaxil	13	19	3	3	1	1					
paration	46	68	3	2		1					
terbumeton	14	21	3	3	2	1		1			
2,4-D	12	18	2	2							
ametrina	30	44	2	1	1						
bentazone	13	19	2	2	1	2		2			
bromacile	9	13	2	1	1		1			1	
carbofuran	11	16	2	2							
clortoluron	6	9	2	2	1		1				
DDT	36	53	2	2							
dimetoato	33	49	2	2							
hexazinone	8	12	2		2						
linuron	21	31	2	1	2	1					
metabenztiuron	8	12	2	2							
metribuzin	17	25	2	2							
paration metile	38	56	2	1		1					
pirimicarb	14	21	2	2	2						
pirimifos metile	28	41	2	1		1					
propaclor	16	24	2	2							
propizamide	13	19	2	2						1	
triadimefon	12	18	2	2	1	1					
zolfo	4	6	2	2	1						
atrazina,deisopropil-etil	2	3	1		1						
benfluralin	22	32	1	1							
bromopropilato	16	24	1			1					
carbaril	14	21	1	1							
carbendazim	5	7	1	1							
carbofenotion	12	18	1	1							
cicloato	13	19	1	1					1		
clorpirifos (etile)	32	47	1			1					

sostanze attive	tot.lab. che ricercano		tot.lab.che trovano	.numero di laboratori che segnalano la presenza di s.a. differenziato per tipologia di controllo							
	n°	%		acque super.	acque sott.	acque pot.	a. sott. >0,1 ug/L	a. pot >LMR	acque scar.	acque altro	a. non specif.
deltametrina	17	25	1			1					
diazinone	32	47	1	1							
dicloran	10	15	1	1							
diclorvos	21	31	1							1	
esaclorobenzene	26	38	1							1	
etofumesate	3	4	1	1	1		1				
etoprofos	14	21	1			1					
fenarimol	14	21	1			1					
fenitrotion	25	37	1			1					
fentoato	12	18	1	1							
forate	20	29	1	1					2		1
fosalone	24	35	1			1					
MCPA	9	13	1	1							1
mecoprop	6	9	1	1							1
metazaclor	4	6	1		1		1				
metidallon	26	38	1	1							
metobromuron	6	9	1	1	1		1				
metoprotin	4	6	1		1						
metossicloro	21	31	1	1							
oxifluorfen	7	10	1	1							
propanil	18	26	1	1							
propoxur	6	9	1	1	1						
terbumeton desetil	1	1	1	1							
terbutrina	34	50	1	1							
tetradifon	20	29	1			1					
tiabendazolo	4	6	1	1							
tiobencarb	6	9	1	1							
tiocarbazil	4	6	1	1		1					
vinclozolin	31	46	1			1					

Totale dei laboratori che riscontrano ss.aa. 38

Totale sostanze attive riscontrate 78

- suddivise per tipologia di acqua 63 33 36 14 10 5 11 5

**Sostanze attive maggiormente riscontrate
rispetto al ricercato**

**Allegato 9
pag 1 di 1**

sostanza attiva	N° LABORATORI		RAPPORTO
	ricercata	trovata	trovata / ricercata
terbutilazina	46	31	0,67
metolaclor	43	22	0,51
zolfo	4	2	0,50
atrazina	61	29	0,48
simazina	58	20	0,34
clortoluron	6	2	0,33
etofumesate	3	1	0,33
alaclor	51	16	0,31
oxadiazon	16	5	0,31
molinate	34	10	0,29
hexazinone	8	2	0,25
metabenzthiazuron	8	2	0,25
metazaclor	4	1	0,25
metoprotin	4	1	0,25
tiabendazolo	4	1	0,25
tiocarbazil	4	1	0,25
metaxil	13	3	0,23
bromacile	9	2	0,22
terbumeton	14	3	0,21
carbendazim	5	1	0,20
propazina	32	6	0,19
carbofuran	11	2	0,18
pendimetalin	35	6	0,17
2,4-D	12	2	0,17
triadimefon	12	2	0,17
mecoprop	6	1	0,17
metobromuron	6	1	0,17
propoxur	6	1	0,17
tiobencarb	6	1	0,17
procimidone	26	4	0,15
bentazone	13	2	0,15
propizamide	13	2	0,15
clorotalonil	28	4	0,14
pirimicarb	14	2	0,14
oxifluorfen	7	1	0,14
cianazina	29	4	0,14
trifluralin	44	6	0,14
premetrina	37	5	0,14
propaclar	16	2	0,13
metribuzin	17	2	0,12
MCPA	9	1	0,11
dicloran	10	1	0,10
linuron	21	2	0,10
malation	43	4	0,09
carbofenotion	12	1	0,08
fentoato	12	1	0,08
endosulfan	37	3	0,08
cicloato	13	1	0,08
pirimifos metile	28	2	0,07
carbaril	14	1	0,07
etoprofos	14	1	0,07
fenarimol	14	1	0,07
ametrina	30	2	0,07

sostanza attiva	N° LABORATORI		RAPPORTO
	ricercata	trovata	trovata / ricercata
paration	46	3	0,07
bromopropilato	16	1	0,06
dimetoato	33	2	0,06
deltametrina	17	1	0,06
DDT	36	2	0,06
propanil	18	1	0,06
paration metile	38	2	0,05
forate	20	1	0,05
tetradifon	20	1	0,05
uiclovus	21	1	0,05
metossicloro	21	1	0,05
benfluralin	22	1	0,05
fosalone	24	1	0,04
fenitroton	25	1	0,04
esaclorobenzene	26	1	0,04
metidation	26	1	0,04
vinclozolin	31	1	0,03
clorpirifos (etile)	32	1	0,03
diazinone	32	1	0,03
terbutrina	34	1	0,03

Nota:

1) sono esclusi i prodotti di trasformazione:
atrazina, desetil
atrazina, deisopropil
atrazina, desetil deisopropil
terbutilazina, desetil
terbumeton, desetil

2) totale dei laboratori considerati = 68

SOSTANZA ATTIVA	N° LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	% LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	N° CASI RISCONTRATI
HCH (esaclorocicloesano)	44	65	0
dieldrin	42	62	0
aldrin	35	51	0
clorpirifos metile	33	49	0
eptacloro	32	47	0
azinfos metile	29	43	0
endrin	29	43	0
azinfos etile	28	41	0
etion	22	32	0
captano	21	31	0
clorfenvinfos	21	31	0
fention	21	31	0
iprodione	21	31	0
permetrina	21	31	0
captafol	20	29	0
quinalfos	20	29	0
folpet	18	26	0
fanofos	18	26	0
tetraclorvinfos	18	26	0
clorprofam	17	25	0
diclofluanide	17	25	0
dicofof	17	25	0
bromofos etile	16	24	0
fenclorfos	16	24	0
formotion	16	24	0
fosfamidone	15	22	0
penconazolo	15	22	0
profam	15	22	0
mevinfos	14	21	0
ometoato	14	21	0
pirazofos	14	21	0
eptenofos	13	19	0
isofenfos	13	19	0
cipermetrina	12	18	0
difenilamina	12	18	0
metamidofos	12	18	0
fenamifos	11	16	0
tolclofos metile	11	16	0
acefate	10	15	0
disulfoton	10	15	0
etiofencarb	10	15	0
propiconazolo	10	15	0
triclorfon	10	15	0
amitraz	9	13	0
butilate	9	13	0
clozolinata	9	13	0
demeton-S-metile	9	13	0
diclobernil	9	13	0
diuron	9	13	0

SOSTANZA ATTIVA	N° LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	% LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	N° CASI RISCONTRATI
fenvalerate	9	13	0
fluvalinate	9	13	0
monocrotofos	9	13	0
monolinuron	9	13	0
piridafention	9	13	0
alfametrina	8	12	0
clortal dimetile	8	12	0
profenfos	8	12	0
sulfotep	8	12	0
terbufos	8	12	0
triazofos	8	12	0
clorfenson	7	10	0
ditalimfos	7	10	0
isopropalin	7	10	0
miclobutanil	7	10	0
nuarimol	7	10	0
procloraz	7	10	0
prometone	7	10	0
2,4-DB	6	9	0
anilazina	6	9	0
bupirimate	6	9	0
EPTC	6	9	0
etossichina	6	9	0
fenpropatrin	6	9	0
fenson	6	9	0
flamprop isopropile	6	9	0
fosmet	6	9	0
oxadixil	6	9	0
tiofanato metile	6	9	0
bitertanolo	5	7	0
bromofosmetile	5	7	0
ciflutrin	5	7	0
clordano	5	7	0
desmetrina	5	7	0
eptacloroepossido	5	7	0
esaconazolo	5	7	0
esfenvalerate	5	7	0
flucitrinate	5	7	0
lambda-cialotrina	5	7	0
paraquat	5	7	0
simetrina	5	7	0
triadimenol	5	7	0
aldicarb	4	6	0
benalaxil	4	6	0
cimoxanil	4	6	0
clofentezine	4	6	0
clormefos	4	6	0
cloroxuron	4	6	0
demeton-S-metil sulfone	4	6	0

SOSTANZA ATTIVA	N° LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	% LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	N° CASI RISCONTRATI
dicamba	4	6	0
diclorprop (2,4-DP)	4	6	0
dinocap	4	6	0
diquat	4	6	0
ditiocarbammati	4	6	0
malaoxon	4	6	0
MCPB	4	6	0
metomil	4	6	0
metoxuron	4	6	0
paraoxon	4	6	0
paraoxon metile	4	6	0
pertane	4	6	0
sebumeton	4	6	0
vamidotion	4	6	0
2,4,5-T	3	4	0
benztiazuron	3	4	0
bromoxinil ottanoato	3	4	0
buprofezin	3	4	0
ciproconazolo	3	4	0
clorobenzilato	3	4	0
clortiamid	3	4	0
diclofop metile	3	4	0
diflubenzuron	3	4	0
dinitramina	3	4	0
DNOC	3	4	0
etafluralin	3	4	0
fenoxicarb	3	4	0
flamprop metile	3	4	0
imazalil	3	4	0
isoproturon	3	4	0
lenacil	3	4	0
metiocarb	3	4	0
nitrotaI isopropil	3	4	0
piretrine	3	4	0
propargite	3	4	0
TEPP	3	4	0
trietazina	3	4	0
aclonifen	2	3	0
atratone	2	3	0
azociclotin	2	3	0
bendiocarb	2	3	0
benomil	2	3	0
bensulfuron metile	2	3	0
bifentrin	2	3	0
cloridazon	2	3	0
clorsulfuron	2	3	0
coumafos	2	3	0
dinoseb	2	3	0
etridiazolo	2	3	0

SOSTANZA ATTIVA	N° LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	% LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	N° CASI RISCONTRATI
exiltiazox	2	3	0
fluazifrop-P-butile	2	3	0
foxim	2	3	0
furalaxil	2	3	0
glifosate	2	3	0
ioxinil	2	3	0
metamiltron	2	3	0
ossidemeton metile	2	3	0
pebulate	2	3	0
pirimifosetile	2	3	0
promecarb	2	3	0
protoato	2	3	0
quintozene	2	3	0
sebutilazina	2	3	0
teflubenzuron	2	3	0
temefos	2	3	0
terbacil	2	3	0
tionazin	2	3	0
triallato	2	3	0
tricloronato	2	3	0
vernolate	2	3	0
2,4-D esteri	1	1	0
3,4-dicloroanilina	1	1	0
acrinatrina	1	1	0
barban	1	1	0
benfuracarb	1	1	0
benzoilprop etile	1	1	0
binapacril	1	1	0
butralin	1	1	0
carbossina	1	1	0
chinometionato	1	1	0
cicloxidim	1	1	0
cicluron	1	1	0
ciexatin	1	1	0
ciromazina	1	1	0
clopiralid	1	1	0
clorbufam	1	1	0
clorprofam	1	1	0
clorpropilato	1	1	0
clorthion	1	1	0
cyanofos	1	1	0
dalapon	1	1	0
daminozide	1	1	0
dazomet	1	1	0
diclobutrazolo	1	1	0
diclorobenzofenone	1	1	0
difenamide	1	1	0
diflufenican	1	1	0
dimepiperate	1	1	0

SOSTANZA ATTIVA	N° LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	% LABORATORI IN CUI E' RICERCATA	N° CASI RISCONTRATI
dimetaclor	1	1	0
dimetenamid	1	1	0
dimetomorf	1	1	0
dinobuton	1	1	0
dinoterb/dinoterb esteri	1	1	0
dioxacarb	1	1	0
dipropetrina	1	1	0
edifenfos	1	1	0
etaconazolo	1	1	0
etirimol	1	1	0
etofenprox	1	1	0
fenazaflor	1	1	0
fenoxaprop etile	1	1	0
fenpropimorf	1	1	0
flurenolbutile	1	1	0
flurocloridone	1	1	0
furatiocarb	1	1	0
imazapir	1	1	0
isobumeton	1	1	0
isopropalin	1	1	0
metacrifos	1	1	0
mirex	1	1	0
naled	1	1	0
neburon	1	1	0
ossicarbossima	1	1	0
oxamil	1	1	0
oxycarboxip	1	1	0
PCNB	1	1	0
picloram	1	1	0
piperonil butossido	1	1	0
pretilaclor	1	1	0
profluralin	1	1	0
prothiocarb	1	1	0
quinclorac	1	1	0
quizalofop etile	1	1	0
siduron	1	1	0
teflutrin	1	1	0
tetraconazolo	1	1	0
tiofanox	1	1	0
triclopir	1	1	0
tridemorf	1	1	0

Riepilogo delle risposte dei laboratori riguardo ai metodi utilizzati

Allegato 11
pag 1 di 4

Totale laboratori pubblici italiani	N°	106
Questionari inviati		91
Laboratori a cui non è stato inviato il questionario		15
Laboratori che hanno risposto		79
- inviando il questionario compilato		75
- fornendo informazioni telefoniche		4
Laboratori che non hanno risposto		12
Numero dei laboratori che indicano i loro metodi		69
Numero totale dei metodi indicati dai laboratori		114

Numero di laboratori che utilizzano :

1 METODO	N° laboratori	39
2 METODI		19
3 METODI		9
4 METODI		1
5 METODI		1
	Tot. metodi indicati	114
	Tot. laboratori	69

ESTRAZIONE DEI PRINCIPI ATTIVI DALLA MATRICE

Metodiche di tipo liquido / liquido		38
Metodiche di tipo liquido / solido		76
altro		0
	Totale	114

Volume di matrice utilizzato (ml)

2000	N° metodi	5
1500		1
1000		73
500		18
250		5
200		5
100		2
< 100		3
volume non indicato		2
	Totale	114

PRETRATTAMENTO

nessuno	N° metodi	16
aggiunta di NaCl		28
Aggiunta di MeOH		30
Aggiunta di MgSO4		1
Aggiunta di Na2SO4		1
aggiunta di acido		20
aggiustamento a pH 9		2
neutralizzazione		3
aggiunta di standard interno (di processo)		9
filtrazione (quando necessario)		55
con fibra vetro		20
con esteri cellulosa		6
con carta		7

Riepilogo delle risposte dei laboratori riguardo ai metodi utilizzati

**Allegato 11
pag 2 di 4**

	altro		3
	non indicato		9
ESTRAZIONE DI TIPO LIQUIDO / LIQUIDO		N° metodi	38
Solvente di estrazione			
	diclorometano	N° metodi	23
	esano		6
	diclorometano / esano		4
	cloroformio		2
	etere etilico / etere petrolio		1
	isottano		1
	non indicato		1
		Totale	38
Volume di estraente	indicato		23
	non indicato		15
	minimo / massimo (ml)		1 / 300
ESTRAZIONE DI TIPO LIQUIDO / SOLIDO		N° metodi	76
con cartuccia SPE	C-18	N° metodi	45
	STIRENE / DIVINILBENZENE		6
	CARBONE GRAFITIZZATO		5
	C- 8		2
	ALTRO		1
		Totale	59
quantità di fase	indicata	N°	43
	non indicata		16
	1000 mg	N° metodi	3
	500 mg		36
	300 mg		1
	200 mg		2
	100 mg		1
con dischi SPE	Empore Disk C-18	N° metodi	6
	Empore Disk C-8		5
	Empore Disk non spec.		2
		Totale	13
con fibra (SPME)		N° metodi	4
		Totale	76
solvente di estrazione	etile acetato	N° metodi	17
	metanolo		13
	diclorometano		6
	acetone		5
	miscela etere etilico / esano		5
	miscela acetone / etile acetato		4

Riepilogo delle risposte dei laboratori riguardo ai metodi utilizzati

Allegato 11
pag 3 di 4

	esano		3
	in sequenza acetone - diclorometano		3
	in sequenza acetone - esano		3
	acetonitrile		2
	miscela acetone / metanolo		2
	in sequenza etileacetato - esano		1
	miscela esano / etile acetato		1
	miscela diclorometano / metanolo		1
	miscela acetonitrile / etilacetato		1
	non indicato		5
		Totale	67
volume di solvente	indicato	N°	58
	non indicato		14
	minimo / massimo cartucce SPE (ml)		1 / 16
	minimo / massimo membrane (ml)		20 / 20
purificazione	no		89
	si		4
	se necessaria		5
	non indicata		16
	materiale utilizzato maggiormente		silica/florisil
Laboratori che eseguono il dosaggio di erbicidi acidi		N°	8
Tipo di derivatizzazione utilizzata per l'analisi degli erbicidi acidi:			
- esterificazione con diazometano	N° metodi		3
- esterificazione con PFBBR			4
- esterificazione con alcole trifluoroetilico			1
Fattore di concentrazione (vol.campione / vol.soluzione finale)			
indicato	N° metodi		82
non indicato	N° metodi		32
minimo / massimo			10 / 20000
minimo / massimo (esclusi gli estremi)			330 / 5000

DETERMINAZIONE STRUMENTALE

tecnica	GC NPD/ECD	N° metodi	21
	GC NPD/ECD/MS		18
	GC NPD		13
	GC MS SCAN		10
	GC ECD		9
	GC MS SIM		7
	HPLC-DAD		6
	GC NPD/MS		5
	HPLC-UV		4
	GC NPD/FPD/ECD/MS		4
	GC ECD/MS		3
	GC MS - HPLC DAD		2
	GC NPD/ECD/MS - HPLC DAD		2
	GC NPD/FPD/ECD		2
	GC NPD/FPD/ECD/MS-HPLC DAD		2

Riepilogo delle risposte dei laboratori riguardo ai metodi utilizzati

**Allegato 11
pag 4 di 4**

	GC TSD		2
	GC FID/ECD		1
	GC FID/ECD/MS		1
	GC FPD/ECD/MS		1
	GC FTIR		1
		Totale	114
conferma qualitativa	effettuata		99
	non effettuata		15
		Totale	114
con il seguente metod	GC-MS full scan		64
	GC-MS sim		21
	2 COLONNE		10
	HPLC-DAD		5
	GC FTIR		1
		Totale	101
ANALISI QUANTITATIVA			
calibrazione	1 punto		39
	2 punti		5
	3 punti		6
	multi		4
	non specificato		16
	non risponde		44
		Totale	114
Laboratori che usano standard modificato su matrice		N° laborat.	7
		Tot. laboratori	69
Correzione dei risultati per il recupero			
	si	N° laborat.	36
	no		32
	non risponde		1
		Tot. laboratori	69
Riferimento bibliografico			
	metodo interno	N° metodi	89
	lavoro pubblicato		14
	CNR / IRSA		5
	EPA		3
	UNICHIM		2
	ISTISAN		1
		Totale	114

	Totale laboratori pubblici italiani	N°	106
	Questionari inviati		91
	Laboratori a cui non è stato inviato il questionario		15
	Laboratori che hanno risposto		79
	- inviando il questionario compilato		75
	- fornendo informazioni telefoniche		4
	Laboratori che non hanno risposto		12
3.1	Il laboratorio effettua il controllo di qualità intralaboratorio ?		
	SI		58
	NO		11
	NON RISPONDE		10
		Totale	79
3.2	Se si, il controllo viene condotto in modo		
	REGOLARE		22
	OCCASIONALE		36
		Totale	58
	N° di laboratori che indicano la frequenza del controllo		14
3.3	Che tipo di controllo viene condotto ?		
	CAMP. DI CONTROLLO		42
	DUPLICATO		14
	STAND. DI PROCESSO		22
	BIANCO		33
	ALTRO		1
		Totale	126
3.4	Che tipo di materiale viene utilizzato ?		
	ADDIZ. IN LABORATORIO		55
	CERTIFICATO		0
	ALTRO		0
	NON RISPONDE		3
		Totale	58
3.5	Il laboratorio effettua il controllo di qualità interlaboratorio ?		
	SI		26
	NO		43
	NON RISPONDE		10
		Totale	79
3.6	Se si, il controllo viene condotto in modo		
	REGOLARE		4
	OCCASIONALE		22
		Totale	26
	Laboratori che hanno specificato la frequenza		3
3.7	Laboratori che hanno specificato il controllo a cui partecipano *		21
3.8	Annotazioni		0

* Lombardia, Veneto, Friuli, Emilia R.: iniziative regionali

APPENDICE

SCHEDA INFORMATIVA
ANALISI RESIDUI DI FITOFARMACI IN ACQUA

Denominazione del Laboratorio: _____
Referente analisi residui di fitofarmaci:
Indirizzo: _____
Telefono: _____
Telefax: _____
e-mail: _____
(segnalare eventuali variazioni)

Trento, 10 febbraio 1998

Oggetto: rilevazione controllo dei fitofarmaci nelle acque.

Il questionario inviato ai Laboratori nella primavera del 1997 con la richiesta di informazioni sull'attività delle strutture che effettuano la ricerca dei residui di fitofarmaci, ha suscitato grande interesse tra gli operatori e il gran numero di risposte (97 in totale) ha permesso di avere la situazione reale delle strutture preposte ai controlli.

I risultati sono stati presentati alla 1ª Giornata di Studio sui Fitofarmaci - Roma 23 ottobre 1997 presso l'Istituto Superiore di Sanità e le risposte al questionario sono state riassunte nel fascicolo allegato.

Le problematiche ambientali conseguenti all'utilizzo dei prodotti fitosanitari, discusse nell'ambito dei lavori della 1ª Conferenza Nazionale delle Agenzie Ambientali, hanno evidenziato la necessità di affrontare in modo approfondito ed uniforme le tematiche relative ai fitofarmaci con la creazione di un gruppo di lavoro specifico.

Il Gruppo di Lavoro ANPA/ARPA/APPA FITOFARMACI istituito dal 79 ed 80 Consiglio delle Agenzie Ambientali, si è attivato per predisporre metodi e procedure di riferimento validate per l'analisi dei residui di fitofarmaci.

Con la scheda informativa allegata, si richiedono dati sul numero e tipo di campioni, sul metodo utilizzato, sul sistema di assicurazione della qualità analitica ed inoltre quali principi attivi sono ricercati, il loro limite di determinazione analitica e quali sono stati riscontrati nei campioni analizzati.

Queste richieste specifiche, hanno lo scopo di verificare in dettaglio lo stato dei controlli sui fitofarmaci nelle acque, principale comparto del sistema "ambiente" e di fornire una base informativa nella prospettiva di selezionare uno o più metodi di riferimento su cui condurre test di validazione interlaboratorio.

Si richiede la collaborazione per la compilazione della scheda e l'invio entro e non oltre 21 marzo 1998, al seguente indirizzo:

Dr. ALESSANDRO FRANCHI
ARPA Toscana-Siena
Via Bastianini n. 18 - 53100 SIENA
Tel. 0577248311
Fax 0577248326

Distinti saluti.

GRUPPO DI LAVORO ANPA/ARPA/APPA
FITOFARMACI
IL COORDINATORE
dr. Michele Lorenzin

ML/pc

1 INFORMAZIONI GENERALI

- 1.1 Esiste all'interno del laboratorio una struttura organizzata specificamente per l'analisi dei residui di fitofarmaci?
 SI NO
- 1.2 In caso affermativo, organizzata in:
 Unità Operativa
 Area
 Reparto
 Sezione o Modulo
 Altro: _____
- 1.3 Quanti addetti vi operano in modo esclusivo: _____
di cui laureati _____ diplomati _____ altri _____
- 1.4 Il laboratorio esegue regolarmente analisi di residui di fitofarmaci nelle acque?
 SI NO
- 1.5 Da quanti anni? <1 1-5 6-10 >10
- 1.6 Eventuali annotazioni: _____

2 INFORMAZIONI SULL' ATTIVITÀ SVOLTA E SUI METODI DI ANALISI

2.1 Indicare il numero di campioni di acqua analizzati, limitatamente all'analisi dei residui, nel corso del 1997, e il numero medio di principi attivi (pp.aa) ricercato per ogni campione:

TIPO DI CAMPIONE	N° CAMPIONI	N° PP.AA.
Acque superficiali		
Acque sotterranee		
Acque potabili da rete idrica		
Acque di scarico		
Altro:		
TOTALE		

2.2 Elencare i principi attivi ricercati, quelli riscontrati, il metodo utilizzato, i limiti di determinazione analitica, utilizzando le schede allegate:

2.2.1 Scheda principi attivi (allegata)

2.2.2 Scheda metodo di analisi (allegata)

2.3 Eventuali annotazioni:

3 ASSICURAZIONE DELLA QUALITÀ ANALITICA

3.1 Il laboratorio, limitatamente all'analisi dei residui nelle acque, effettua il controllo di qualità intralaboratorio?
 SI NO

3.2 In caso affermativo, viene condotto dal laboratorio in modo:
 Regolare Occasionale
 indicare la frequenza:

3.3 Che tipo di controllo viene condotto:
 Analisi su campione di controllo
 Analisi in duplicato
 Standard di processo
 Analisi del bianco
 Altro: _____

3.4 Quale materiale viene utilizzato per il campione di controllo?
 Materiale addizionato in laboratorio
 Materiale di riferimento certificato (specificare)
 Altro (specificare)

3.5 Il laboratorio, limitatamente all'analisi dei residui nelle acque, effettua il controllo di qualità interlaboratorio
 SI NO

3.6 In caso affermativo, viene condotto dal laboratorio in modo:
 Regolare Occasionale
 indicare la frequenza:

3.7 Specificare tipo di controllo:

3.8 Eventuali annotazioni:

principio attivo	ricerca	metodo di analisi	tecnica di rilevazione	LDA ug/l	trovato	> LMR
diazinone						
dicamba						
diclobenil						
diclobutazolo						
dicofluamide						
diclofop metile						
diclofan						
dicloprop (2,4-DP)						
diclorvos						
dicofol						
dieldrin						
diflufenicarb						
difenamide						
difenilamina						
difenocanazolo						
difenzoquat						
diffibenzuron						
diflufenican						
dimepiperate						
dimeteneamid						
dimelirifol						
dimetato						
dimetomorf						
dinutramina						
dinobuton						
dinocap						
dioseb						
dioxacarb						
dioxalon						
diquat						
disulfoton						
ditaliflitos						
ditanon						
ditiocarbammali						
diuron						
DNOC						
dodina						
endosulfan						
endotal						
endosulfon						
endrin						
epiacloro						
EPTC						
epifenofos						
esaclorobenzene						
esaconazolo						
esaltumuron						
esfenvalerate						
etacelesif						
etiafluralin						
etelefon						

principio attivo	ricerca	metodo di analisi	tecnica di rilevazione	LDA ug/l	trovato	> LMR
carbocissina						
carbosulfan						
carap						
chinometionato						
cianazina						
cicloalolo						
cicloxiolm						
cicloron						
ciexalim						
ciflutrin						
cimoxanil						
cinostulfuron						
cipermetrina						
clorconazolo						
cloromazina						
clorodif						
clofentezine						
clorpiralid						
clorbutam						
clordano						
clorfenprop metile						
clorfenson						
clorfenvinfos						
clorfuretol						
cloridazon						
clormefos						
clormequat						
clorobenzilato						
clorotalonil						
cloroxuron						
clorpirifos (eile)						
clorpirifos metile						
clorproflam						
clorsulfuron						
clortal dimetile						
cloriamid						
cloroluron						
clorolinale						
2,4-D						
dallepon						
daminozide						
2,4-DB						
dazomet						
decanolo (n-)						
DDT						
deltametrina						
deltameton-S-metile						
deltameton-S-metil sulfone						
desmediflam						
desmetrina						
diallato						

2.2.1 SCHEDA PRINCIPI ATTIVI

principio attivo	ricerca	metodo di analisi	tecnica di rilevazione	LDA ug/l	trovato	> LMR
etilencarb						
etion						
etrimol						
etidfenprox						
etolumessale						
etoprofos						
etossichina						
etridiazolo						
etilazox						
fenamifos						
fenanimid						
fenazafur						
fenbutonazolo						
fenbutalin ossido						
fenclorazol etile						
fenclorfos						
fenclorim						
fenitrolion						
fenmediflam						
fenotiocarb						
fenoxaprop etile						
fenoxaprop-P-etile						
fenoxicarb						
fenproximate						
fenpropatrin						
fenpropimorf						
fensan						
fenlin						
fenlon						
fenloalo						
fenvalerate						
flamprop isopropile						
flamprop metile						
fluaifrop-P-butile						
flucicloxuron						
flucitrinate						
flufenoxuron						
flumetralin						
fluorodifen						
fluoroxipir						
flurenal						
fluroclordane						
flusulfato						
flutafol						
fluvaimate						
folpet						
fomesafen						
fonofos						
forale						
formetanato						
formotion						

2.2.1 SCHEDA PRINCIPI ATTIVI

principio attivo	ricerca	metodo di analisi	tecnica di rilevazione	LDA ug/l	trovato	> LMR
fosalone						
fosfali alluminio						
fosfamidone						
fosmet						
fosstetan						
foxim						
furatiocarb						
glimfosale						
glufosinate						
trioxifop etossietile						
HCH (esaclorocicloesano)						
imazetapir						
ioxinil						
iprodione						
isocarbamide						
isofenfos						
isopralin						
isoproturon						
isoxaben						
lambda-cialotrina						
fenacil						
linuron						
metalan						
MCPA						
MCPB						
meoprop						
metabenziazuron						
metabexil						
melamicofos						
metamiron						
metazacor						
metidalon						
metil etarab						
metlocarb						
metobromuron						
metolacior						
metomil						
metoprene						
metoprotin						
metossicloro						
metosulam						
metoxuron						
metribuzin						
metisulfuron metile						
mevinfos						
miclobutanil						
molinate						
monocrolofos						
monolinuron						
NAA						
NAD						

principio attivo	ricerca	metodo di analisi	tecnica di rilevazione	LDA ug/l	trovato	> LMIR
napropamide						
necitalam						
neburon						
nicosulfuron						
nitrolal isopropil						
NOA (beta-)						
noruron						
nuarimol						
ometolo						
ossicarbosima						
ossicincleolo di rame						
ossidimetilati metile						
oxadiazon						
oxadixil						
oxamil						
oxilfluorfen						
paraquat						
paralioni						
paration metile						
penicicuron						
penconazolo						
pendimetalin						
perfludione						
permetrina						
perane						
piconam						
piperonil bulossido						
pirazolo						
pirazossifen						
piretrine						
piclifenilone						
piridate						
pirimicarb						
pirimifos metile						
pretilaclor						
primisulfuron						
proclidione						
procloraz						
proflam						
profenfos						
promecarb						
prometirina						
propaclor						
propamocarb						
propenil						
propargile						
propiconazolo						
propineb						
propizamide						
propoxur						
prosoflucarb						

principio attivo	ricerca	metodo di analisi	tecnica di rilevazione	LDA ug/l	trovato	> LMIR
pyridaben						
quinifos						
quinclorac						
quizalofop etile						
rimasulfuron						
rotenone						
sebumeton						
setossidim						
simazina						
sulcolione						
sulfotep						
2,4,5-T						
TCA						
tebuconazolo						
tebufenozide						
teflubenzuron						
tefluthrin						
temelops						
TEPP						
terbufos						
terbumeton						
terbufilazina						
terbutina						
tetraclorvinfos						
tetraconazolo						
tebufifon						
tiabendazolo						
tiadiazuron						
tiensulfuron metile						
tiobencarb						
tiocarbazil						
tiodicarb						
tiolanato metile						
tiolanox						
tiopazin						
tiolctios metile						
tiolcoxydim						
tiolmetirina						
tiolmeton						
tiolmetenol						
tiolialato						
tiolasulfuron						
tiabzutili						
tiabzofos						
tiabenuron metile						
tiolcipir						
tiolclorfen						
tiolcloronato						
tiolclorort						
tiolclifane						
tiolclorort						

Per "LDA"

si intende il limite di determinazione analitica ovvero la minima quantità misurabile con un accettabile grado di accuratezza e precisione; indicato talvolta come limite di quantificazione. Esprimere l'LDA in μ g/l. Nel caso che il laboratorio adotti diversi LDA per le diverse tipologie di acqua, riportare comunque il più basso.

Nelle colonne "Trovato" riportare in corrispondenza dei pp.aa. riscontrati in concentrazione > LDA, il codice o i codici corrispondenti alle tipologie di acqua.

Nelle colonne " > LMR"

riportare in corrispondenza dei pp.aa. riscontrati in concentrazione > LMR, il codice o i codici corrispondenti alle tipologie di acqua. Per "LMR" si intende "limite massimo di residuo", talvolta indicato anche come CMA = concentrazione massima ammessa. Scheda metodo di analisi

2.2.2

Descrivere in forma sintetica e più possibile completa, secondo lo schema proposto, il metodo utilizzato dal laboratorio per l'analisi di ogni principio attivo.

Se il laboratorio usa più di un metodo, compilare più schede (utilizzando fotocopie, del modello proposto) e contrassegnarle con diverse sigle.

Come guida per una corretta e completa compilazione, si allega un esempio di scheda (allegato 1).

Se ritenuti significativi aggiungere ulteriori dettagli.

Per "standard di calibrazione in matrice" si intende uno standard preparato in un estrato "bianco" di acqua e non in solvente puro.

3.3

Analisi su campione di controllo

Si intende un'analisi condotta in parallelo su materiale di riferimento, per ogni serie definita di campioni in esame, con lo scopo di valutare il verificarsi di variazioni di precisione e accuratezza.

Analisi in duplicato

Ogni serie di esami viene eseguita una analisi in duplicato di un campione per avere una verifica della precisione analitica e/o della omogeneità del campione.

Standard di processo

Si tratta di un controllo che viene fatto per ogni campione in analisi per aggiunta di uno o più analiti simili a quelli che devono essere analizzati, che abbiano un comportamento chimico analogo e che non interferiscano con gli analiti di interesse (standard interno di processo). Consente di individuare cadute di precisione e accuratezza o segnalare la presenza di errori grossolani verificatisi nel corso delle analisi.

Analisi del bianco

Analisi condotta per evidenziare eventuali fenomeni di contaminazione involontaria.

Altro

Specificare il tipo di controllo di qualità eseguito e lo scopo.

3.4 Nel caso di materiale di riferimento certificato indicare tipo, provenienza e organismo certificatore.

3.7 Specificare il circuito al quale il laboratorio partecipa, la matrice (es. acque potabili, acque di scarico), il tipo di materiale (es. materiale certificato, garantito ecc.), l'ente responsabile.

2.2.2 SCHEDA METCICO DI ANALISI (ALLEGATO 1)

(ESEMPIO)

Sigla del metodo: A

Volume di campione: 1000 ml

Pretrattamento: filtrazione su membrana di fibra di vetro
aggiunta di soluzione saturata di NaCl (100 ml)
aggiunta di metanolo (5 ml)

Estrazione: in fase solida utilizzando cartucce SPE C-18 da 500 mg lavate con elite
acetato e condizionate con metenolo
Flusso: 500 ml/ora

eluzione della cartuccia: elite acetato (2.5 ml)
evaporazione del solvente: in corrente di azoto
ricostruzione del campione: soluzione in esano di standard interno
volume finale: 0.5 ml

Purificazione: nessuna

Analisi Qualitativa: GC-NPD, GC-ECD, GC-MS secondo sensibilità dei pp.aa.

colonna capillare HP-Ultra 2 25 metri \varnothing 0.32 mm s.f.s. 0.17 μ m
riconoscimento attraverso tempi di ritenzione relativi
standard interno: clorpirrifosetile

Conferma Qualitativa: GC-MS in full scan

Analisi Quantitativa: GC-NPD / GC-ECD / GC-MS SIM

confronto con standard di calibrazione esterno in matrice
punti di calibrazione: uno

Risultato corretto per il grado di recupero (sì/no): sì

Riferimento bibliografico: metodo interno

Eventuali annotazioni: metodo validato internamente