



ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

REGIONE
TOSCANA



Monitoraggio ambientale acque di transizione

Triennio 2016-2018

Report
ARPAT





Monitoraggio ambientale acque di transizione

Triennio 2016-2018

Firenze, 2019



Monitoraggio ambientale acque di transizione

Triennio 2016-2018

A cura di:

Guido Spinelli, *ARPAT Direttore tecnico*

Autori:

Susanna Cavalieri, *ARPAT, Settore indirizzo tecnico delle attività*

con il contributo di SIRA, Settori Laboratori, Dipartimenti, Settore Mare

ARPAT 2019

Editing e copertina:

ARPAT, Settore comunicazione, informazione e documentazione

INDICE

1 – INTRODUZIONE.....	4
2 - GLOSSARIO.....	5
3 - METODI.....	5
3.1 Campionamento e profili di analisi.....	5
3.2 metodologia di elaborazione.....	5
4 – APPROFONDIMENTI.....	7
4.1 – Biota Ricerca di sostanze pericolose.....	7
4.2 - PFAS sostanze perfluoro alchiliche.....	8
4.3 – Fitofarmaci.....	9
5 –STATI DI QUALITÀ ECOLOGICO E CHIMICO.....	11
6 - CONCLUSIONI.....	13

1 INTRODUZIONE

Questo documento descrive la classificazione delle acque di transizione della Toscana relativa al **periodo 2016-2018**, fornendo quindi la classificazione **definitiva** a livello triennale, così come previsto dalla DGRT 847/13.

La programmazione del monitoraggio delle acque superficiali interne e di transizione tiene conto dell'analisi delle pressioni (con indicatori previsti dal modello WISE - Sistema Informativo sulle Acque per l'Europa) intersecata con l'analisi dei determinanti, ossia delle determinazioni analitiche chimiche e biologiche effettuate dal 2010 in Agenzia.

Tale programmazione prevede la suddivisione dei parametri su triennio o sessennio a seconda che la stazione necessiti di un monitoraggio operativo, quindi a rischio di non raggiungere l'obiettivo di qualità, o di un monitoraggio di sorveglianza, cioè non a rischio.

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

Le acque di transizione comprendono le foci dei maggiori fiumi della regione, quali Arno, Ombrone grossetano, Serchio, e zone umide salmastre, quali laguna di Orbetello e Burano oltre a Diaccia Botrona.

Le caratteristiche degli habitat di foci fluviali rendono spesso difficoltoso campionare, soprattutto gli indici biologici, in quanto è necessario un mezzo nautico e appropriate condizioni per operare in sicurezza.

In modo analogo, in habitat lagunali o più propriamente di aree umide, i campionamenti chimici e biologici sono spesso difficili o possono essere non rappresentativi della reale qualità ambientale in quanto, più frequentemente negli ultimi anni, tali habitat sono stati trovati in condizione di secca per lunghi periodi. Queste criticità ambientali rendono di fatto difficile la colonizzazione da parte di comunità di macroinvertebrati e vegetali – macrofite - ben strutturate, come richiesto dalla normativa di settore (DM 260/10).

2 GLOSSARIO

Sigla	Significato
CMA	Concentrazione Massima Ammissibile
D	Diatomee
LimEco	Livello inquinamento da macrodescrittori per lo stato ecologico (ossigeno e nutrienti)
LOQ	Limite di quantificazione
LW	Lake Water - laghi
MB	Macroinvertebrati
MF	Macrofite
RW	River Water - fiumi
SQA	Standard Qualità Ambientale
Stato Chimico	Deriva dal confronto con lo SQA e CMA dei parametri ricercati
Stato Ecologico	Deriva dal peggior risultato tra gli indici: MB, MF, D, LimEco e Tab. 1B
Tab. 1 B	Parametri del D.Lgs 172/15 che influenzano lo stato ecologico
Tab. 1A	Parametri del D.Lgs 172/15 che determinano lo stato chimico
TW	Transitional Water - acque di transizione
WISE	Water Information System for Europe

3 METODI

3.1 Campionamento e profili di analisi

Il profilo o protocollo analitico dei punti di campionamento è diverso, a seconda del tipo di monitoraggio (operativo o di sorveglianza). Se operativo, il protocollo di analisi rispecchia la tipologia prevalente di pressione e quindi richiede i parametri chimici e biologici più sensibili a misurarne il livello. Nei punti in sorveglianza, non a rischio, il protocollo di campionamento prevede di effettuare il set completo di parametri chimici e biologici nel triennio o, laddove le pressioni sono davvero minime, nei sei anni di vigenza del Piano di Gestione.

Durante l'anno di monitoraggio la frequenza di campionamenti per la determinazione di sostanze pericolose varia da 6 a 4 a seconda delle criticità rilevate, mentre per i nutrienti è trimestrale.

Per quanto riguarda i metodi sia di campionamento che di analisi, ARPAT applica le metodologie pubblicate da ISPRA. Per informazioni di dettaglio si rimanda alle pubblicazioni specifiche e alla consultazione delle banche date sul sito dell'Agenzia, al seguente indirizzo:

<http://www.arpat.toscana.it/datiemappe/banche-dati/banca-dati-mas-acque-superficiali-in-toscana> .

3.2 metodologia di elaborazione

Ai fini della classificazione i parametri ricercati nella matrice acqua e sedimento sono quelli indicati nel D.Lgs 172/15: tabella 1B per lo stato ecologico della matrice acqua, tabella 3B per i sedimenti. Per quanto concerne la classificazione dello stato chimico, i riferimenti sono le tabelle 1A per la matrice acque e 2A per i sedimenti.

In via sperimentale è stata ricercata la presenza di sostanze pericolose nel biota su un limitato numero di punti di monitoraggio.

Al fine di rendere più robusta l'elaborazione dei dati che competono allo stato ecologico e chimico, a conclusione del triennio sono state calcolate le medie sul periodo complessivo 2016-2018 per tutte le sostanze pericolose analizzate. Nel corso degli anni, in ARPAT, sono state messe a punto metodiche di indagine per ricercare la maggior parte dei parametri richiesti e rispondere alle esigenze analitiche sempre più impegnative, considerati gli standard di qualità richiesti, dell'ordine del microgrammo e del nanogrammo.

La classificazione dello **stato ECOLOGICO** nel triennio considerato deriva esclusivamente dalla combinazione di indici di tipo chimico relativi alle matrici acqua e sedimento, in considerazione delle criticità di campionamento sopra richiamate per la determinazione degli indicatori biologici e alla luce del fatto che lo stato trofico tiene conto dei soli nutrienti (azoto e fosforo) e non dei giorni di anossia dell'anno.

Il calcolo della media delle sostanze pericolose comprese nello stato ecologico restituisce tre livelli di qualità:

- **elevata**, nel caso della totalità delle analisi sia risultato <LOQ;
- **buona**, quando la concentrazione media del parametro è inferiore allo SQA ma superiore al LOQ, in altre parole quando il parametro risulta quantificato dal metodo analitico utilizzato;
- **sufficiente**, quando il valore medio del periodo supera lo SQA.

Lo **stato CHIMICO**, invece prevede due livelli di qualità:

- **buono**, nel caso che nessun parametro di tabella 1A superi in concentrazione media lo SQA;
- **non buono**, quando anche **un solo parametro supera** in concentrazione media lo SQA, o un solo dato analitico superi la CMA.

I criteri del D.Lgs 172/15 **richiedono** la ricerca di un set di sostanze pericolose anche nel **BIOTA**: nel caso di corsi d'acqua e acque di transizione la specie identificata è stata il pesce, un esemplare di trota nei tratti a salmonidi, di cavedano o muggine nei tratti a ciprinidi.

Considerato il carattere ancora sperimentale dell'analisi del **biota**, che non copre tutta la rete del monitoraggio fluviale regionale, si preferisce tenere separate le due classificazioni, su matrice acqua e pesce. Si rimanda al capitolo specifico per approfondimenti sul biota analizzato.

4 APPROFONDIMENTI

4.1 Biota - Ricerca di sostanze pericolose

L'attività di ricerca di sostanze pericolose nel biota, ancora a livello sperimentale, è proseguita nel **2018**, con l'effettuazione di campioni sia di acque fluviali, sia di acque di transizione, in questo caso in 4 punti.

Al fine di operare una sorta di calibrazione del metodo di campionamento e di analisi, i 4 campioni sono stati **eseguiti nelle stesse postazioni dell'anno precedente**.

Ad oggi le analisi che ARPAT esegue sul biota sono:

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

Le attività di campionamento e analisi sono state eseguite in accordo alle linee guida ISPRA "Linee guida per il monitoraggio delle sostanze pericolose (secondo il D.Lgs 172/15)".

Come mostra la tabella 1, lo **stato chimico** risultato dai campioni di **biota**, in acque di transizione, è stato sempre **NON BUONO**, a causa del superamento degli SQA di difenileteri bromurati e mercurio.

Tabella 1: Ricerca sostanze pericolose nel biota

Stazione Id	Pr	Stazione Tipo	Corpo Idrico Nome	classificazione stato chimico del BIOTA	Parametro critici	SQA difenileteri bromurati 0,0085 µg/kg	SQA mercurio 20 µg/kg
						Valori rilevati µg/kg	
MAS-057	GR	acque transizione	LAGO DI BURANO	non buono	difenileteri bromurati, mercurio	0,35	125,85
MAS-088	GR		LAGUNA DI ORBETELLO - LEVANTE	non buono	difenileteri bromurati, mercurio	0,52	369,51
MAS-089	GR		LAGUNA DI ORBETELLO - PONENTE	non buono	difenileteri bromurati, mercurio	0,72	288,74
MAS-111	PI		FIUME ARNO FOCE	non buono	difenileteri bromurati, mercurio	5,95	24,9

4.2 PFAS - Sostanze perfluoro alchiliche

Nelle zone di transizione, nel corso del **2018** sono stati ricercati i PFAS solo nel biota, non nella matrice acqua.

Secondo quanto previsto dal D.Lgs 152/2006, così come modificato dal D.Lgs 172/2015, le sostanze perfluoro alchiliche determinate in Agenzia su acque superficiali sono state le seguenti:

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

Di queste, il **PFOS** viene ricercato anche nel biota ed è **l'unico** acido perfluoroalchilico che entra nella **classificazione dello stato Chimico**; le altre invece competono alla classificazione della stato Ecologico, determinate, in via sperimentale, nelle acque fluviali e non in quelle di transizione.

Il **biota** è stato campionato in 4 punti di acque di transizione, **determinando il solo PFOS**, come richiesto dalla tab 1A del D.lgs 172/15 con un valore limite pari a 9,1 µg/kg.

Nessun campione supera tale limite, ma tutti presentano contenuti di questa sostanza superiore al LOQ, come si legge dalla tabella che segue:

Tabella 2: Ricerca del PFOS nel biota

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

Si tratta di 4 campioni, uno alla foce dell'Arno, gli altri alle lagune di Burano e Orbetello, in cui i valori di PFOS sono positivi (>LOQ) ma inferiori allo standard di qualità previsto dalla normativa per il biota.

4.3 Fitofarmaci

La ricerca dei fitofarmaci è richiesta sia per lo stato chimico, dove sono presenti alcuni principi attivi con specifici SQA, sia per lo stato ecologico, dove oltre a specifici SQA, per alcuni principi attivi è previsto uno SQA pari a 0,1 µg/l per singolo principio attivo non esplicitamente considerato nella tabella, e un SQA pari ad 1 per la sommatoria.

Nel monitoraggio delle acque di transizione del triennio 2016-2018 i fitofarmaci che determinano la qualità sufficiente sono risultati ampa – acido aminometilfosfonico - e glifosato nei seguenti punti:

Cod.	Nome corpo idrico	Principio attivo con concentrazione media superiore allo SQA
MAS-007	Serchio foce	ampa
MAS-014	Canale Burlamacca	ampa, glifosato
MAS-111	Arno foce	ampa, glifosato
MAS-548	Emissario S. Rocco	ampa

Si ritiene comunque opportuno segnalare i principi attivi la cui concentrazione media non declassa lo stato ecologico, ma che sono comunque sostanze pericolose rilevate utilizzando i migliori metodi analitici disponibili.

Fitofarmaci rilevati la cui concentrazione media nel triennio NON supera la SQA												
Cod_ Stazione	MAS-007	MAS-014	MAS-037	MAS-050	MAS-052	MAS-057	MAS-079	MAS-082	MAS-088	MAS-089	MAS-111	MAS-548
Nome corpo idrico	Serchio foce	Canale Burlamacca	Ombrore grossetano foce	Bruna foce	Diaccia Botrona	Lago Burano	Cornia foce	Bolgheri Padule	Orbetello Laguna Levante	Orbetello Laguna Ponente	Arno foce	Emissario S Rocco
ACIDO AMINOMETILFOSFONICO – AMPA			x			x	x	x	x	x		
ATRAZINA, DEISOPROPIL		x			x					x	x	x
AZIMSULFURON												x
AZOSSITROBINA		x					x		x	x	x	x
BOSCALID		x				x					x	x
CARBENDAZIM		x									x	x
CHLORANTRANILIPROLE												x
CIMOXANIL		x										
CIPROCONAZOL					x							
CLORTOLURON						x					x	
DIFENOCONAZOLO												x
DIMETENAMIDE											x	
DIMETOATO		x	x								x	
DIMETOMORF		x						x			x	x
FENAMIDONE			x		x							
FENPROPIDIN		x										x
FLUOPICOLIDE		x	x							x	x	x
FLUTRIAFOL												x
GLIFOSATE	x		x			x	x	x	x	x		x
IMIDACLOPRID		x					x		x		x	x
IPROVALICARB			x								x	
ISOXABEN												x
LENACIL											x	
MCPA		x										
MANDIPROPAMIDE										x		
METALAXIL-M		x	x		x	x					x	x
METAMITRON								x				x
METOLACLOR-S							x				x	
METOXYFENOZIDE											x	
METRIBUZIN					x							
OXADIAZON		x						x		x	x	x
OXADIXIL		x										
OXYFLUORFEN											x	
NICOSULFURON					x						x	x
PENCONAZOLO											x	
PENDIMETALIN									x	x	x	x
PIRACLOSTROBINA											x	
PROPICONAZOLO		x										x
PROPIZAMIDE		x										x
SPIROXAMINA		x										
TEBUCONAZOLO		x	x	x	x					x	x	x
TEBUFENOZIDE											x	x
TERBUTILAZINA		x			x						x	
TERBUTILAZINA, DESETIL					x						x	
TETRACONAZOLO											x	
THIACLOPRID											x	
TIACLOPRID											x	
THIAMETHOXAM												x
TRALCOXYDIM								x				
TRIASULFURON												x

In alcuni corpi idrici, come le foci del Serchio e del Bruna, è presente un solo principio attivo; in altri sono stati rilevati più principi attivi. I corpi idrici più impattati risultano Foce Arno, con presenza di 28 principi attivi, e a seguire, Emissario S. Rocco con 25 presenze e Canale Burlamacca con 19 principi attivi rilevati.

5 STATI DI QUALITÀ ECOLOGICO E CHIMICO

Lo stato ecologico deriva dal risultato peggiore di più indicatori di natura biologica e chimica, relativamente ai parametri previsti dalla tabella 1B del D.Lgs 172/15, misurati nella matrice acqua e sedimento.

Nel 2018 sui corpi idrici Diaccia Botrona, Burano e Orbetello, il **sedimento** è stato campionato in **un numero di siti maggiore**, al fine di verificare la permanenza di criticità importanti anche in postazioni diverse dal sito di campionamento istituzionale.

I risultati analitici hanno confermato in tutti e tre i corpi idrici la presenza di sostanze pericolose in concentrazioni superiori agli SQA normati.

Localizzazione dei campioni suppletivi di sedimento		
Codice	Corpo idrico	Localizzazioni aggiunte
MAS-057	Lago di Burano	1 immissione Melone
		2 fronte Torre Capalbio
		3 Immissione scaricatore della Bassa
MAS-052	Diaccia Botrona	1 capanna avvistamento lato destro
		2 capanna avvistamento lato sinistro
MAS-088	Orbetello Levante	1 sotto tralicci minerari
		2 camminamento forestale

Le sostanze pericolose di tabella 3B e tabella 2A, ricercate nei sedimenti che determinano il peggioramento della qualità dei corpi idrici, sono rappresentate da metalli come arsenico, piombo, mercurio e idrocarburi policiclici aromatici, come il benzo(a)pirene, benzo(b)fluorantene, le cui concentrazioni medie nel triennio superano lo SQA previsti nel D.Lgs 172/15.

Nella tabella successiva si riporta, per ogni punto della rete di monitoraggio delle acque di transizione, gli **stati ecologico e chimico**, con la sequenza di indicatori che li compongono.

Classificazione stato Ecologico e Chimico - triennio 2016-2018													
Cod	Prov	Nome corpo idrico	Stato Ecologico	stato trofico (*)	sostanze Tab 1B acqua	parametri critici compresi fitofarmaci	sedimenti tab 3B (ecologico)	sedimenti tab 2A (chimico)	parametri critici sedimenti diti tab 3B e 2A	Stato Chimico	parametri critici tab 1A acqua	Biota	parametri critici biota
MAS-007	PI	SERCHIO MIGLIARINO FOCE	Sf	B	Sf	am				B		NB	PBDE, Hg
MAS-014	LU	CANALE BURLAMACCA	Sf	B	Sf	am,glif				NB	pos, benzo(ghi)perilene, cibu trina, fluorantene		
MAS-037	GR	FIUME OMBRONE FOCE	Sf	B	B		Sf		Cr	B			
MAS-050	GR	FIUME BRUNA FOCE	Sf	B	B		Sf	NB	As, BenzoA, B, K, Cd, Cr, Fluorantene, Hg, Pb	B			
MAS-052	GR	DIACCIA BOTRONA	Sf	B	B		Sf	NB	(As, Cr, Hg, Pb) subsito 1 (As, Cr, HCB, Hg, Pb) subsito 2 (As, Cr, DDE, Pb) punto delibera	B			
MAS-057	GR	LAGO DI BURANO	Sf	B	Sf	As	Sf	NB	(As, Cr, Hg) subsito 1 (Hg) subsito 2 (As, Hg, Pb) subsito 3 (Antacene, BenzoA, B, GHI, k, Fluorantene, indeno) punto delibera	B		NB	PBDE, Hg
MAS-079	LI	FIUME CORNIA FOCE	B		B					B			
MAS-082	GR	PADULE DI BOLGHERI	Sf	B	Sf	As				NB	benzo(ghi)pirene, Ni		
MAS-088	GR	LAGUNA DI ORBETELLO - LEVANTE	Sf	B	B		Sf	NB	(As, Cd, Hg, Pb) subsito1 (As, Benzo a, b, ghi, k, Cd, DDE, DDT, fluorantene, Hg, Pb) subsito 2	B		NB	PBDE, Hg
MAS-089	GR	LAGUNA DI ORBETELLO - PONENTE	Sf	B	B		Sf		As	B		NB	PBDE, Hg
MAS-111	PI	FIUME ARNO FOCE	Sf		Sf	am,glif				NB	TBT	NB	PBDE, Hg
MAS-548	GR	EMISSARIO DI SAN ROCCO	Sf	buono	Sf	am	Sf		Cr	B			
				(*) indice approssimato con i soli parametri: azoto totale e fosforo totale									

Legenda

B: *buono*; Sf: *sufficiente*; NB: *non buono*; am: *ampa*; As: *arsenico*; Cd: *cadmio*; Cr: *cromo totale*; glif: *glifosato*; Hg: *mercurio*; Ni: *nicel*; Pb: *piombo*; PBDE: *difelineteri bromurati*; PFOS: *acido perfluorottansolforico*; TBT: *tributilstagno*

Lo stato **ecologico** è di qualità buona solo alla foce del Cornia, mentre negli altri punti risulta sufficiente. La qualità sufficiente deriva per la maggior parte dei casi – Orbetello, Diaccia Botrona, foce Bruna, foce Ombrone - dal superamento degli SQA nei **sedimenti**.

Lo stato **chimico**, che prevede solo due livelli di qualità, è non buono nei corpi idrici del Canale Burlamacca, Padule Bolgheri e foce Arno, negli altri punti è buono.

Se allo stato chimico, derivato dalla analisi in acqua, viene aggiunta la ricerca di sostanze pericolose nel **biota**, la qualità chimica passa in tutti i casi finora studiati a non buono.

Per quanto riguarda invece la matrice acqua, le criticità derivano da sostanze chimiche quali ampa e glifosate, arsenico; PFOS nel canale Burlamacca e tributilstagno alla foce dell'Arno.

6 CONCLUSIONI

Nel monitoraggio delle acque di transizione non sono disponibili indicatori biologici a causa della difficoltà rilevata di campionare in zone di foce o in laguna, dove spesso la quantità di acqua è minima.

L'obiettivo della direttiva acqua 2000/60 CE, era in un primo momento il raggiungimento dello stato di qualità ecologica e chimica "buono" entro il 2015; il vigente Piano di Gestione ha posticipato l'obiettivo al 2021.

La distribuzione percentuale della **qualità ecologica** riporta l'8% dei corpi idrici buoni, contro il 92% sufficiente. La criticità principale è imputabile alla qualità del sedimento.

Per quanto concerne lo **stato chimico**, nel 75% dei corpi idrici è buono, contro il 25% di non buono. Quest'ultima situazione è destinata a peggiorare nel momento in cui si intersecano i risultati della ricerca di sostanze pericolose in acqua e nel biota. Ad oggi le due classificazioni sono tenute separate, in quanto il monitoraggio sul biota è ancora in fase sperimentale (cogente a partire dall'anno 2019), comunque laddove sperimentato, riporta sempre il superamento di alcuni parametri quali il mercurio e il gruppo dei difenileteri bromurati.

Stato Ecologico acque di transizione - triennio 2016-2018

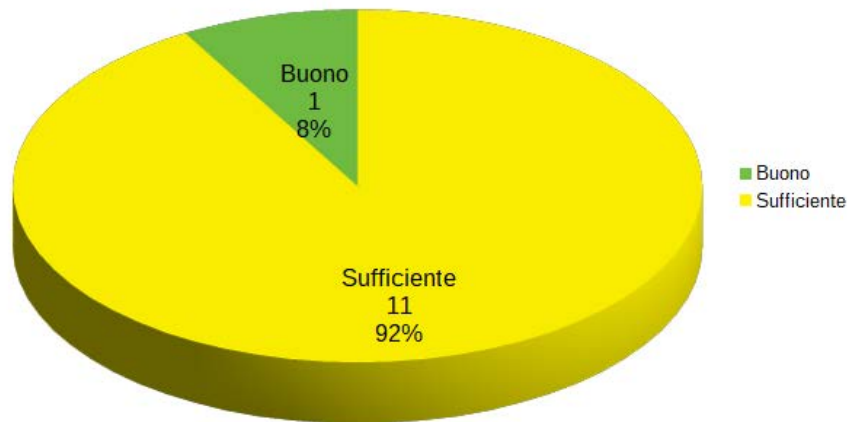


Grafico 1: Distribuzione percentuale dello Stato Ecologico (con indicato il numero di corpi idrici analizzati)

Stato Chimico acque di transizioni - triennio 2016-2018

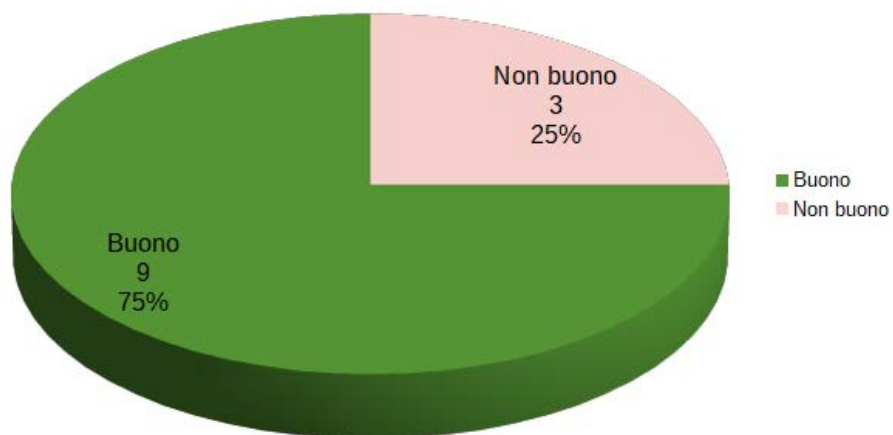


Grafico 2: Distribuzione percentuale dello Stato Chimico (con indicato il numero di corpi idrici analizzati)



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
via N. Porpora 22, 50144 Firenze – tel. 05532061
www.arpat.toscana.it