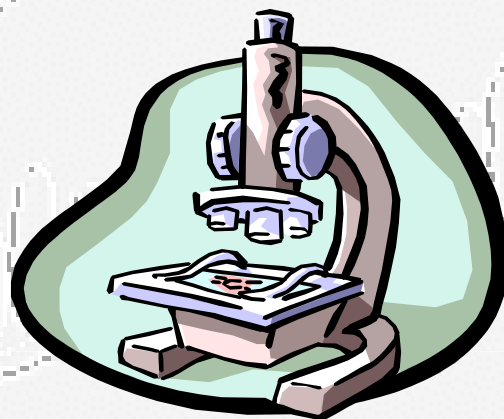




Regione Toscana
Diritti Valori Innovazione Sostenibilità



Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana



IL SISTEMA DEI LABORATORI ARPAT

A cura di Guido Spinelli
Responsabile Settore Laboratorio Area Vasta Costa

BREVE STORIA

Laboratori comunali di profilassi

1893

**Laboratori provinciali di igiene e profilassi
(Ministero dell'Interno)**

1923

**Laboratori provinciali di igiene e profilassi
(Ministero della Sanità)**

1958

Presidi Multizonali di Prevenzione (PMP)

1980

**Agenzie Regionali per la Protezione
Ambientale (ARPA)**

1995





BREVE STORIA

1. Dal **1980** : laboratori SMP ASL provinciali (n.10+1) . Analisi sanitarie (**acque, alimenti**) ed **ambientali**
2. Dal **1996** : trasferimento personale e attrezzature di laboratorio alle ARPA (**10+1** sedi)
3. Dal **2011** passaggio progressivo delle competenze sanitarie al LSP (**alimenti**); accentramento delle competenze e riduzione delle strutture
4. Dal **2014** : n. 3 sedi principali di laboratorio **AVS, AVC, AVL** + 2 sedi distaccate



Regolamento di organizzazione (art.20 LR) DGRT 796 del 19.9.2011



Art.5) Le Aree vaste coordinano le attività dei Dipartimenti, dei Laboratori e delle attività specialistiche ad esse afferenti ecc...



Atto di disciplina dell'organizzazione interna (ultima modifica DDG n. 2 del 4.1.2013)

Settore Laboratorio

- 1. Erogare attività di analisi e misura** da effettuare in laboratorio, in relazione alle attività istituzionali dell'Agenzia, come definite nella Carta dei servizi e delle attività.
- 2. Garantire lo sviluppo e il funzionamento** efficace/efficiente del processo analitico e di misura secondo gli obiettivi e gli indirizzi fissati dalla Direzione tecnica, avendo cura di assicurare **l'accreditamento delle prove ai sensi della UNI CEI EN ISO/IEC 17025**



Atto di disciplina dell'organizzazione interna (ultima modifica DDG n. 2 del 4.1.2013)

Settore Laboratorio

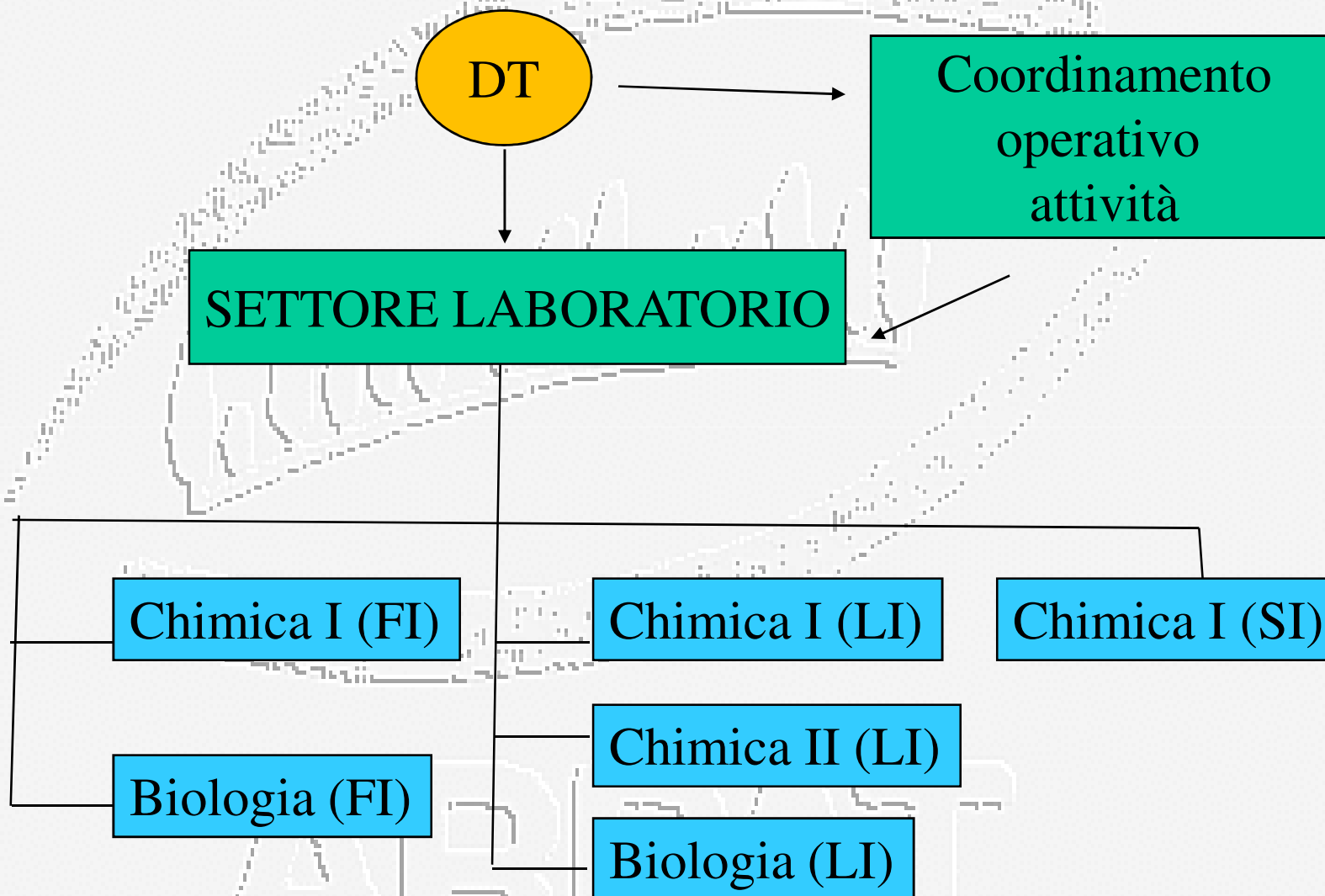
3. Ha la **responsabilità tecnica delle attività di prova in campo e di campionamento** svolte dal personale assegnato alle strutture afferenti all'Area vasta, in termini di assicurazione di qualità delle stesse, supervisione tecnica e abilitazione del personale

ARPAT



Bozza 16.06.16

Organizzazione Interna ARPAT





Regione Toscana
Dinamici Valori Innovazione Sostenibilità



RETE dei LABORATORI ARPAT

Omogeneizzazione delle procedure di prova e delle prestazioni.

Integrazione delle risorse e delle conoscenze.

Potenziamento della capacità analitica e delle competenze attraverso la **specializzazioni** delle sedi.



Regione Toscana
Dignità Valori Integrità Trasparenza



RETE dei LABORATORI ARPAT

Specializzazioni

Microinquinanti nelle acque di monitoraggio : laboratorio
AVL Livorno

Balneazione : laboratorio AVL di **Pisa**

Radioattività amianto : laboratorio AVC **Firenze**

Aerobiologia : laboratorio AVS di **Arezzo**

Rifiuti: laboratorio **Siena** AVS (in attuazione)



Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo



LIVORNO

RESPONSABILE SETTORE LABORATORIO

UO BIOLOGIA
SEDE PISA



Microbiologia
ecotossicologia
Biomonitoraggio
Balneazione
Scarichi

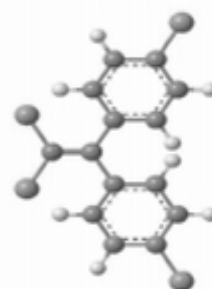
Accettazione campioni

UO CHIMICA I



Analisi acque
scarico
superficiali
sotterranee
Analisi suoli e rifiuti
Emissioni (macro)

UO CHIMICA II



Analisi microinquinanti
(diox, IPA, PCB)
emissioni suoli rifiuti
acque
Analisi residui
fitofarmaci
Inquinanti organici in
matrici ambientali



Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo



FIRENZE

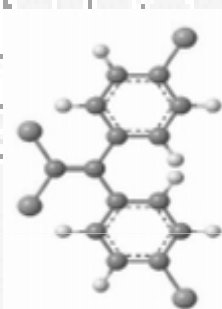
RESPONSABILE SETTORE LABORATORIO

UO BIOLOGIA



Microbiol scarichi
ecotossicologia
Biomonitoraggio

UO CHIMICA II



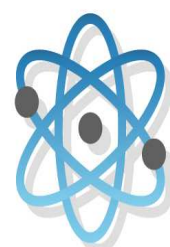
Accettazione campioni

UO CHIMICA I



Analisi acque
scarico
superficiali
sotterranee
Analisi suoli e rifiuti

UO RADIOATTIVITA' AMIANTO





Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo

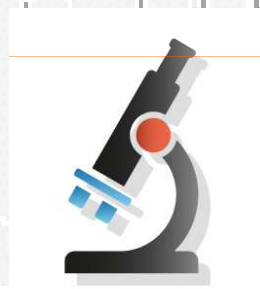


SIENA

RESPONSABILE SETTORE LABORATORIO

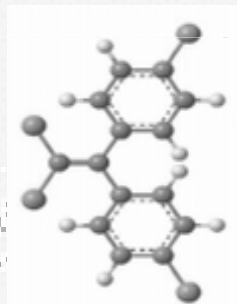
Accettazione campioni

UO BIOLOGIA
SEDE DI AREZZO



**Aerobiologia
(pollini)
biomonitoraggio**

UO CHIMICA
SEDE SIENA



ARPAT



COSA FACCIAMO

Le UU.OO. **Biologia** erogano attività di analisi e misura:

- - **microbiologiche** su matrice acqua
- - **ecotossicologiche** con *Daphnia magna*, *Vibrio fischeri* e *Selenastrum capricornutum* su acque, fanghi e rifiuti
- - **biologiche** con determinazione degli indici del biomonitoraggio delle acque superficiali
- - Monitoraggio dei **pollini**
- - Analisi acque mare ai fini della **balneazione**
- - Svolgono funzioni di **validazione**, **riferimento tecnico**, **abilitazione** del personale delle prove in campo



COSA FACCIAMO

La U.O. **Radioattività e amianto** eroga a livello regionale attività di analisi e misura chimiche, fisiche

- garantisce, a livello regionale, funzioni operative di controllo, monitoraggio, supporto tecnico e attività tecnico scientifiche relativamente alla **radioattività** e **all'amianto**, anche mediante misurazioni e prove in campo
- svolge le funzioni di Centro regionale di rilevamento della **radioattività ambientale** di origine artificiale e naturale secondo le direttive della Direzione tecnica
- garantisce le attività del Centro di riferimento per l'amianto, compresa la mappatura ed il supporto tecnico per le azioni regionali



COSA FACCIAMO

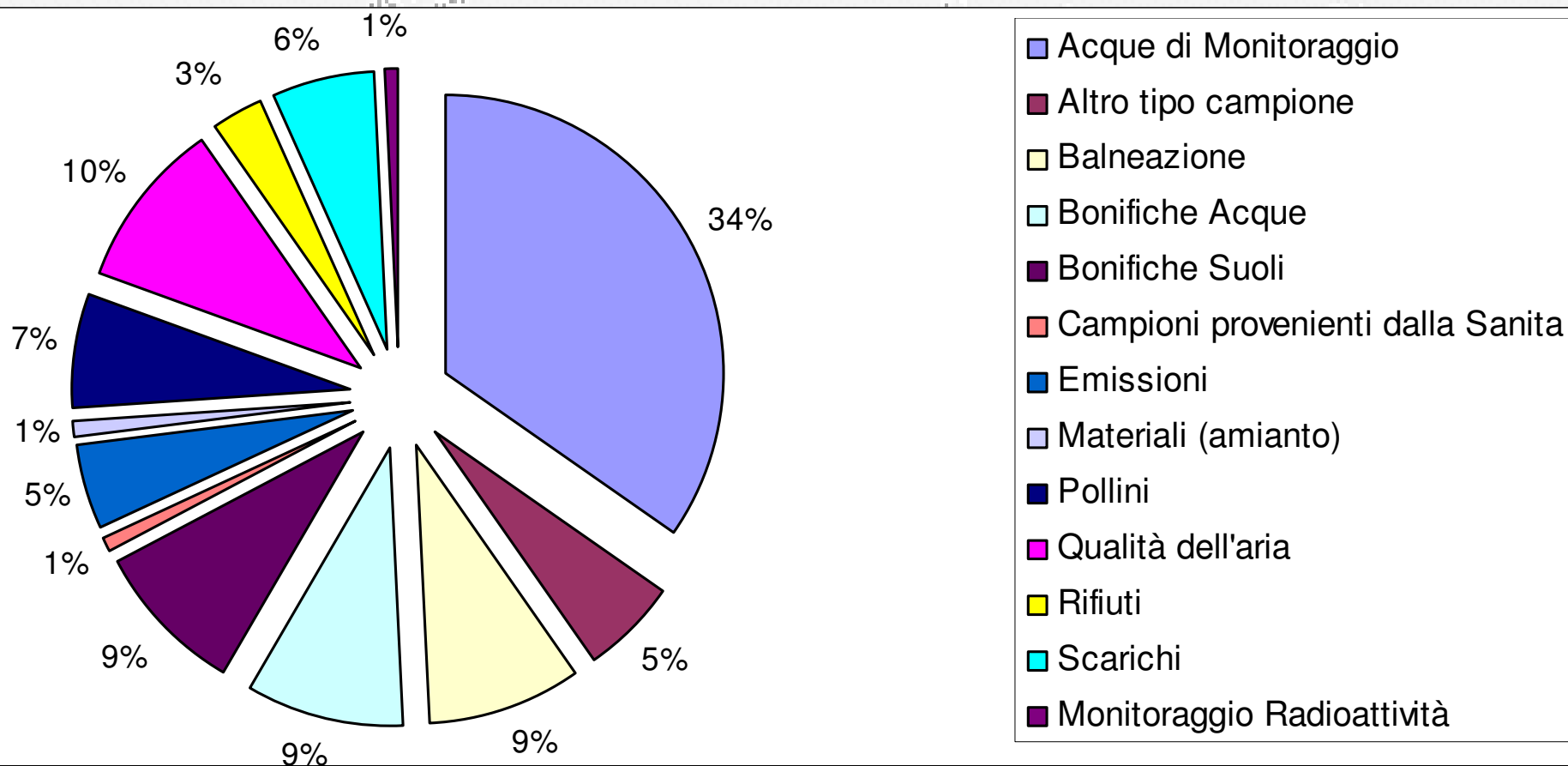
Le UU.OO. **Chimica** erogano attività di analisi e misura:

- **acque naturali** (superficiali, sotterranee, ad uso specifico), acque di **scarico**, acque di piezometro provenienti da siti soggetti a **bonifica**
- Acque di **mare**
- **Suoli** contaminati
- **Rifiuti**
- **Emissioni** convogliate
- **Fluidi geotermici**
- **Aria**
- Svolgono funzioni di **validazione**, **riferimento tecnico**, **abilitazione** del personale delle prove in campo



COSA FACCIAMO

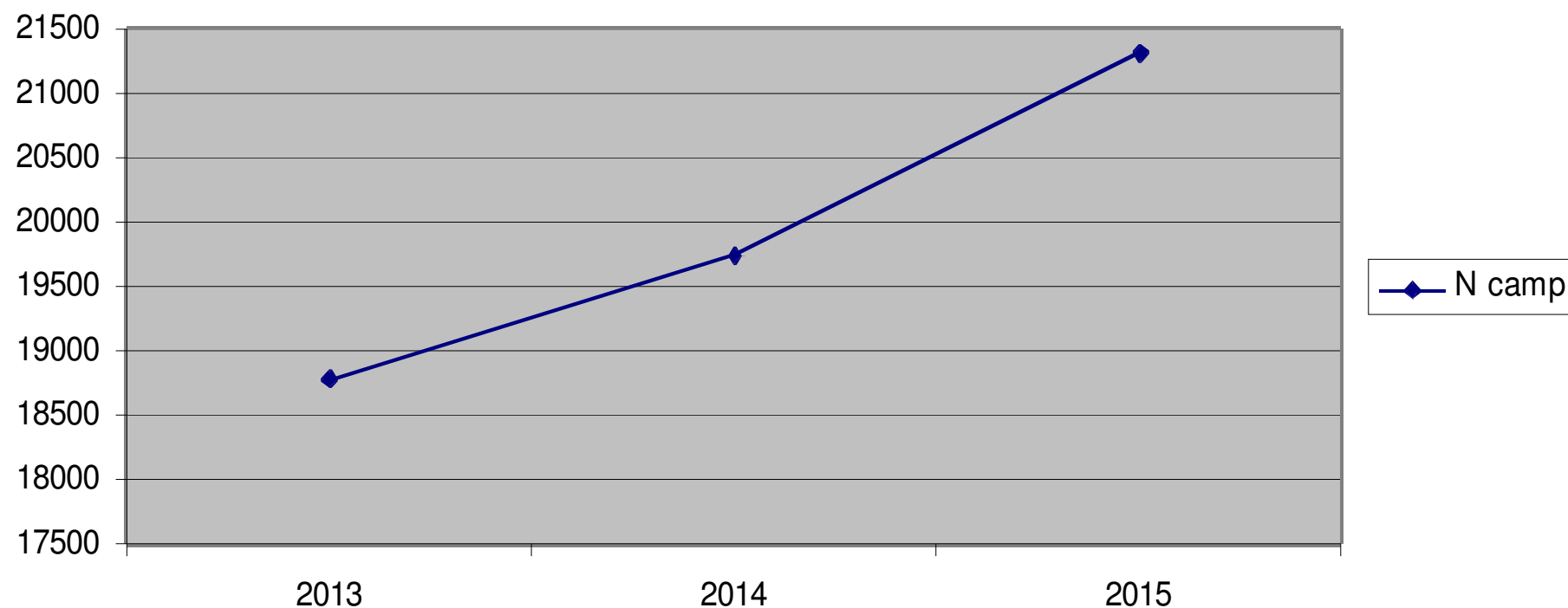
Matrici analizzate





Campioni analizzati 2013-2015

	ARPAT	AVL	AVC	AVS
2014	19222	9658	5037	4527
2015	21036	10397	5121*	5518
variazione	+ 10,8 %	+ 7,6%	+ 1,7%	+ 21,9%



Acque superficiali : direttiva 200/60/EU e D.Lgs 152/06
monitoraggio ambientale delle acque superficiali per la verifica dello stato di qualità.

Il fine del monitoraggio è quello di controllare lo stato di qualità dei corsi d'acqua attraverso la elaborazione di due indici:

- 1) stato ecologico
- 2) stato chimico

Gli indicatori sia chimici che biologici, concorrono a stabilire lo stato di qualità delle acque; sono espressi sotto forma di rapporto tra la qualità rilevata e quella misurata nel sito di riferimento, cioè in zone con nullo o minimo impatto antropico (**$EQR = \text{valore attuale} / \text{valore di riferimento}$**).



Temi ambientali: acqua

DM 260/2010 Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, definisce i parametri chimici e biologici da monitorare

Monitoraggio chimico :

Nutrienti

Fitofarmaci (glifosato)

Solventi organici (tetracloroetilene ecc)

BTEX (benzene toluene xilene)

metalli (mercurio, piombo..)

IPA,

tensioattivi

ftalati



Temi ambientali: acqua

NUTRIENTI NELLE ACQUE DI MARE

- I NUTRIENTI sono composti inorganici contenenti azoto (N) e fosforo (P):
Ammoniaca (NH_4), **Nitrati** (NO_3), **Nitriti** (NO_2), **Ortofosfati** (PO_4)
Azoto totale (N) e **Fosforo totale** (P)
- I NUTRIENTI e le sostanze organiche sono necessarie al metabolismo degli organismi ma un loro eccessivo apporto può produrre problemi di **EUTROFIZZAZIONE** nei corpi idrici.

Il laboratorio di Area Vasta Costa è il laboratorio di riferimento per l'analisi dei NUTRIENTI nelle acque di mare per l'Agenzia.

Parametro	2015	I° semestre 2016
Ammoniaca	263	88
Nitrati	217	83
Nitriti	209	83
Ortofosfati	203	83
Azoto totale	208	92
Fosforo totale	225	97



Regione Toscana
Diritti Valori Innovazione Sostenibilità

Temi ambientali: acqua

Emergenza Concordia



- I nutrienti analizzati durante il monitoraggio relativo all'emergenza della Concordia sono stati :

Parametro	Possibile fonte/causa
Ammoniaca	Disinfettanti e detergenti a base di ammoniaca; materiale organico in decomposizione (es. alimenti)
Azoto totale	Decomposizione materiale organico; presenza di sostanze azotate
Fosforo totale	Decomposizione materiale organico; presenza di sostanze azotate

- Il monitoraggio è stato effettuato per tutto il periodo di presenza della nave all'isola del Giglio: dal momento dell'evento fino al suo trasferimento al porto di Genova.
- La maggior parte dei campionamenti è stata effettuata nell'intorno del relitto ed in prossimità della presa dell'impianto di dissalazione.
- I risultati ottenuti hanno indicato uno stato di bassa trofia per tutte le stazioni indagate.**



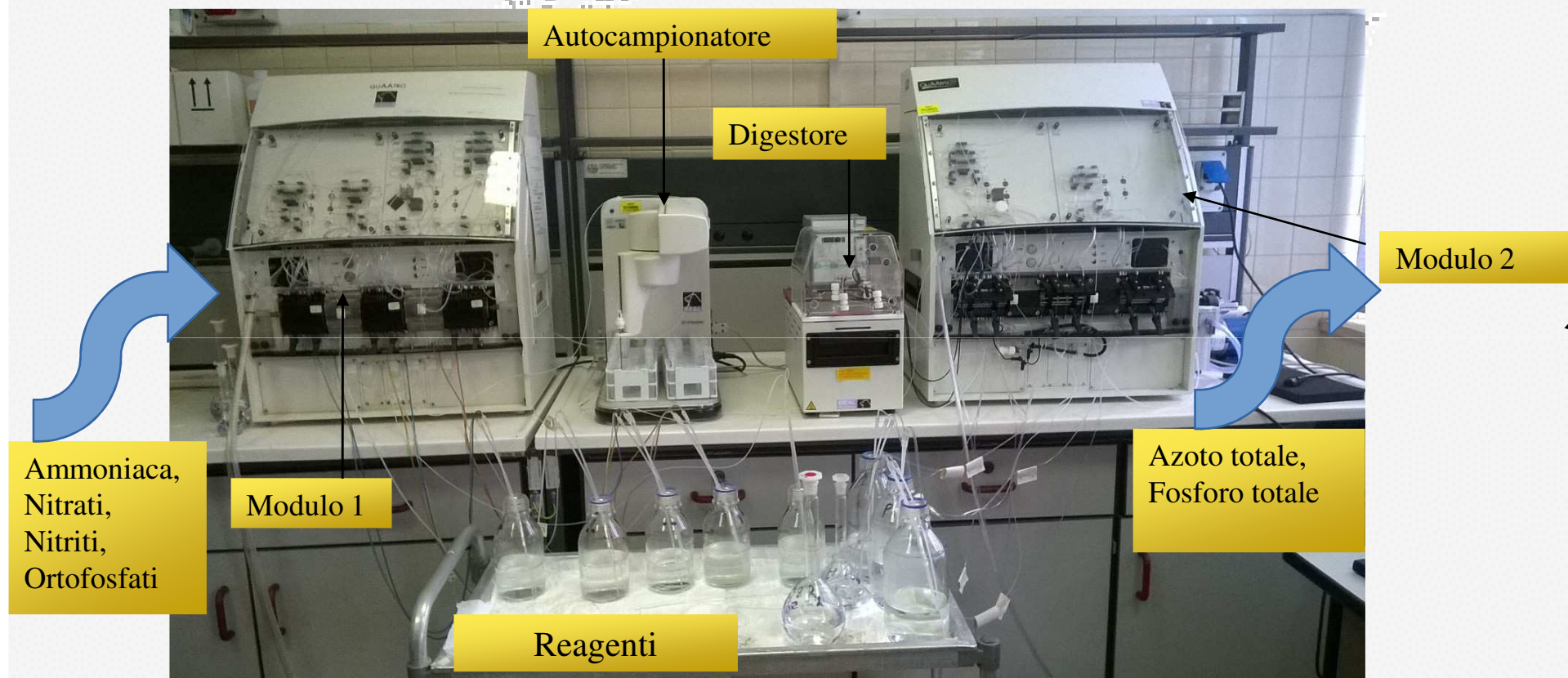
Regione Toscana
Diritti Valori Innovazione Sostenibilità

Temi ambientali: acqua



NUTRIENTI NELLE ACQUE DI MARE

Strumentazione in uso presso il Laboratorio di Area Vasta Costa



Analizzatori a flusso continuo segmentato: all'interno di un flusso di reagenti vengono aggiunte bolle d'aria che permettono di separare un campione dal successivo senza che vi sia alcuna interazione.

Metodi colorimetrici. Ogni modulo analitico permette l'analisi fino a 4 parametri contemporaneamente.



Temi ambientali: acqua

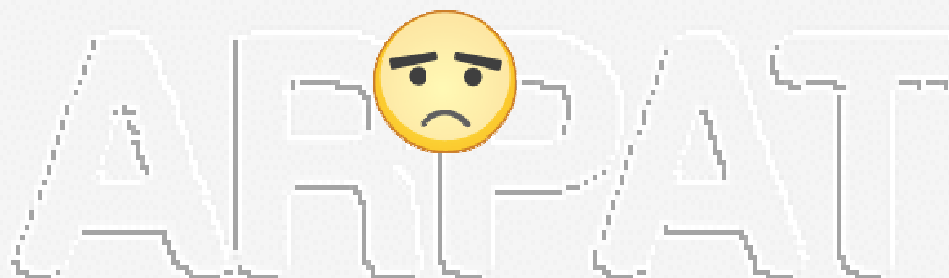
Acque superficiali MAS :

A partire dal 2010 il lavoro effettuato da ARPAT prevede il campionamento **annuale** di tutti i corpi idrici considerati “**a rischio**” (monitoraggio operativo) e **triennale** di quelli classificati “**non a rischio**” (monitoraggio sorveglianza).

La classificazione dello stato chimico dei corpi idrici è effettuata valutando i superamenti dei valori **standard di qualità ambientale** di cui alla Tab. 1/A del DM 260/2010 e smi

	SQA-MA (acque superficiali interne)	SQA-MA (altre acque di superficie)	SQA-CMA
mercurio	0,03 µg/l	0,01µg/l	0,06µg/l

Il mercurio nell'anno 2014 (fonte: annuario dei dati ambientali ARPAT 2015), in linea con gli anni precedenti, è stata la sostanza più frequentemente responsabile dello stato chimico non buono.





Regione Toscana
Difesa Valori Innovazione Sostenibilità

Temi ambientali: acqua



PESTICIDI E PRODOTTI FITOSANITARI



monitoraggio



ISPRA

Istituto Superiore per la
Protezione e la Ricerca Ambientale

COMUNICATO STAMPA

Roma 9/05/2016

Pesticidi nelle acque, cresce percentuale di punti contaminati:

- **+20% nelle acque superficiali, +10% in quelle sotterranee.**
- **Rinvenute 224 sostanze diverse, indice di maggiori controlli.**

Nelle acque superficiali, il glifosate tra le sostanze che superano più spesso i limiti



Temi ambientali: acqua

Il **laboratorio AVL** ricerca e determina circa **130** diverse **sostanze attive** su acque superficiali, e sotterranee avvalendosi principalmente di tecnologie di rilevazione a spettrometria di massa

La **SPETTROMETRIA DI MASSA** è una tecnica analitica di delucidazione strutturale basata sulla ionizzazione di una molecola e sulla sua eventuale successiva frammentazione in ioni di diverso rapporto massa/carica.



Agilent 7000 GC-QQQ
Sostanze termostabili volatili



Thermo Orbitrap Exactive HCD
Sostanze termolabili non-volatili



Temi ambientali: acqua



PESTICIDI E PRODOTTI FITOSANITARI

Glifosato

.....eccellenze analitiche

Nel marzo 2015 l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha **dichiarato la probabile cancerogenicità del glifosate**, uno dei pesticidi maggiormente utilizzato, in base a studi effettuati sull'esposizione al prodotto di parte della popolazione mondiale e di animali di laboratorio.

In applicazione del principio europeo di precauzione, a seguito della pronuncia dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, la **Regione Toscana ha vietato l'impiego del Glyphosate in ambito extra-agricolo**. Con successiva **Delibera della Giunta regionale 821/2015**, nel confermare il divieto, è stata introdotta una deroga nei casi in cui le ASL valutino inattuabili e più pericolosi per la popolazione metodi di diserbo alternativi.

A livello europeo si è aperto un ampio dibattito sulla necessità o meno di vietare l'uso di questa sostanza, con pronunciamenti discordanti dei vari soggetti interessati (vedi **posizione EFSA Autorità Europea Sicurezza Alimentare**)

Temi ambientali: acqua

PESTICIDI E PRODOTTI FITOSANITARI

Glifosato

.....eccellenze analitiche

Alla fine di giugno 2016 , la **Commissione Europea ha prorogato l'autorizzazione all'uso di questa sostanza per 18 mesi**. La risoluzione è stata assunta in attesa dell'espressione dell'E.C.H.A. - **European Chemicals Agency**.

Il Ministero della Salute il 9 agosto scorso ha emanato un decreto con il quale, a decorrere dal 22 agosto 2016, si adottano disposizioni di modifica delle condizioni d'impiego di prodotti fitosanitari contenenti la sostanza attiva glifosate, fra le quali segnaliamo:

- la **revoca dell'impiego nelle aree frequentate dalla popolazione** quali: parchi, giardini, campi sportivi e aree ricreative, cortili e aree verdi all'interno di plessi scolastici, aree gioco per bambini e aree adiacenti alle strutture sanitarie;
- **revoca dell'impiego in pre-raccolta** al solo scopo di ottimizzare il raccolto o la trebbiatura;
- il **divieto, ai fini della protezione delle acque sotterranee**, dell'uso non agricolo su: suoli contenenti una percentuale di sabbia superiore all'80%; aree vulnerabili e zone di rispetto.



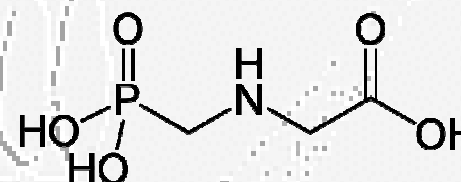
Temi ambientali: acqua

PESTICIDI E PRODOTTI FITOSANITARI

Conseguentemente a tutto ciò e nonostante fattori tecnici avversi che fanno sì che l'inserimento in routine della determinazione di tali molecole a livelli di concentrazione di **poche parti per trilione** (1 parte per trilione equivale ad 1 miliardesimo di grammo per litro), richieda alla struttura laboratoristica, un rilevante sforzo quali-quantitativo, in termini di apparecchiature, reagenti e personale.

Il **laboratorio AVL** è diventato nel **2016** la prima realtà pubblica nazionale ad essere accreditata in conformità alla **Norma UNI-EN-17025** sulla determinazione di **Glifosate** e **AMPA** in Acque superficiali e sotterranee.

.....**eccellenze analitiche**



Glifosato





Regione Toscana
Difesa Verde Inquinamento Qualità della Vita

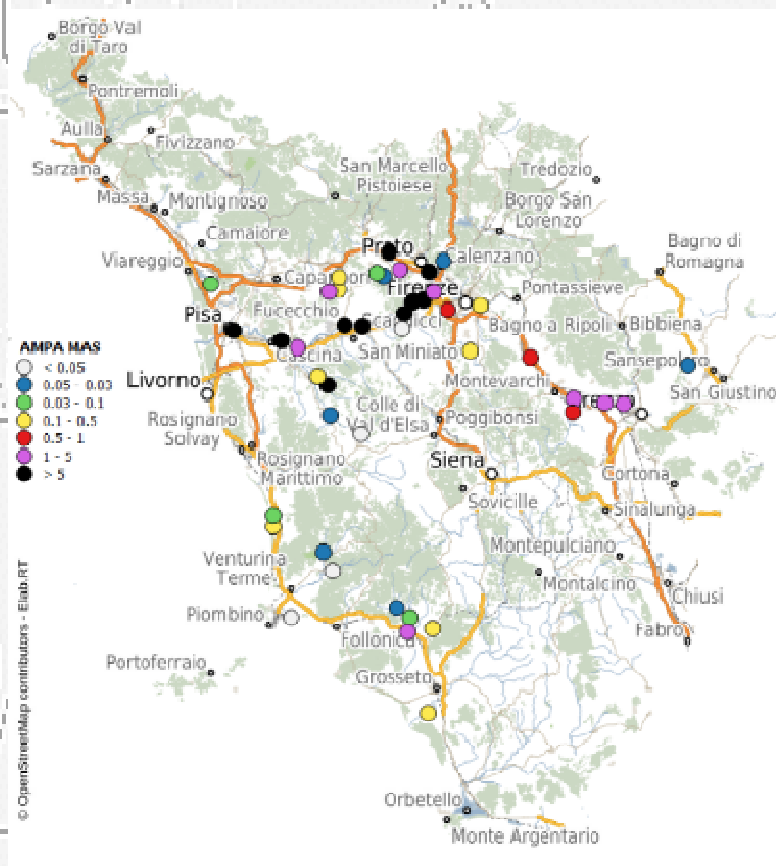
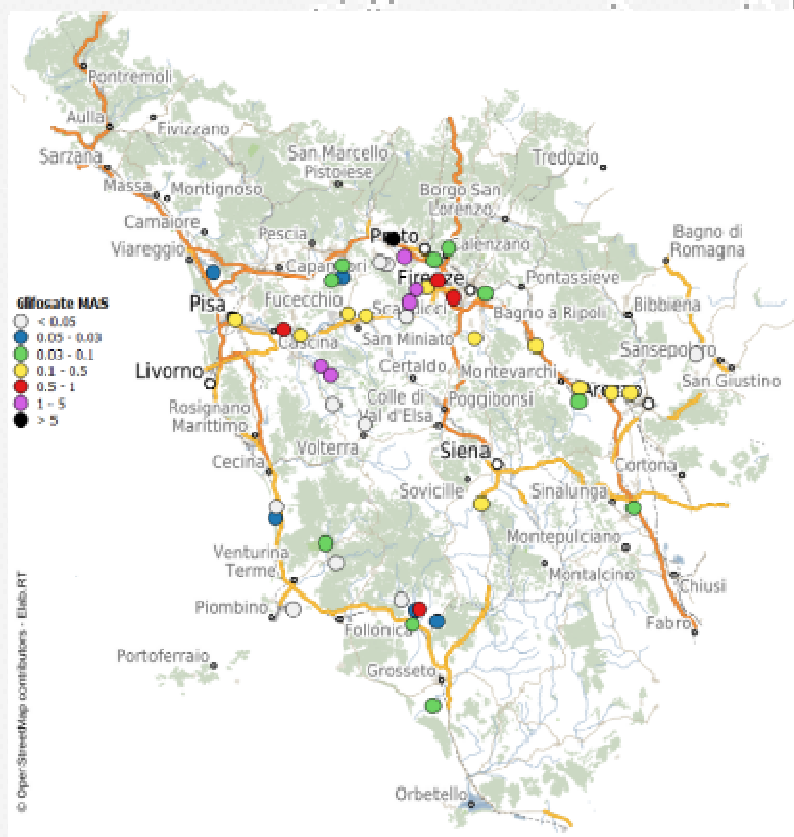
Temi ambientali: acqua



PESTICIDI E PRODOTTI FITOSANITARI

.....eccellenze analitiche

Solo nei primi 7 mesi del 2016 sono stati analizzati 320 campioni provenienti da stazioni di monitoraggio presenti in Regione.





Temi ambientali: acqua

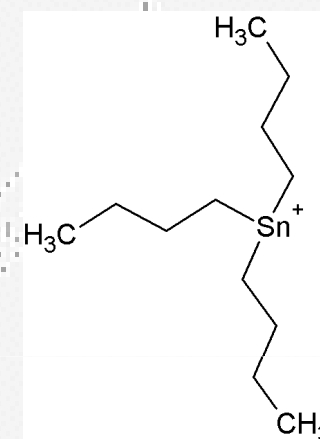
Il Tributilstagno

.....eccellenze analitiche

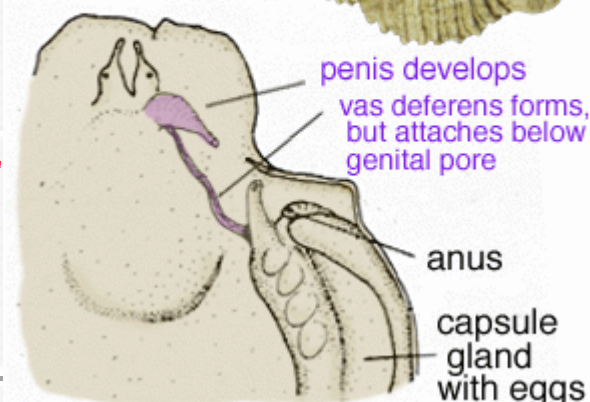
Il **TBT (Tributilstagno)** è una sostanza organometallica (caratterizzata da un legame diretto metallo-carbonio) impiegata fino al 2008 come costituente attivo di vernici antivegetative (antifouling) applicati sugli scafi di natanti di ogni tipo.

L'impiego esteso e la dispersione dovuta all'attrito ne ha provocato la diffusione globale nell'ambiente marino.

Gli effetti sulla biosfera, rilevati per la prima volta intorno agli anni ottanta, sono drammatici al punto di consentire di classificare il **TBT come la sostanza più perniciosa per l'ambiente marino.**



Nucella canaliculata
with imposex





Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Qualità

Temi ambientali: acqua



Il Tributilstagno

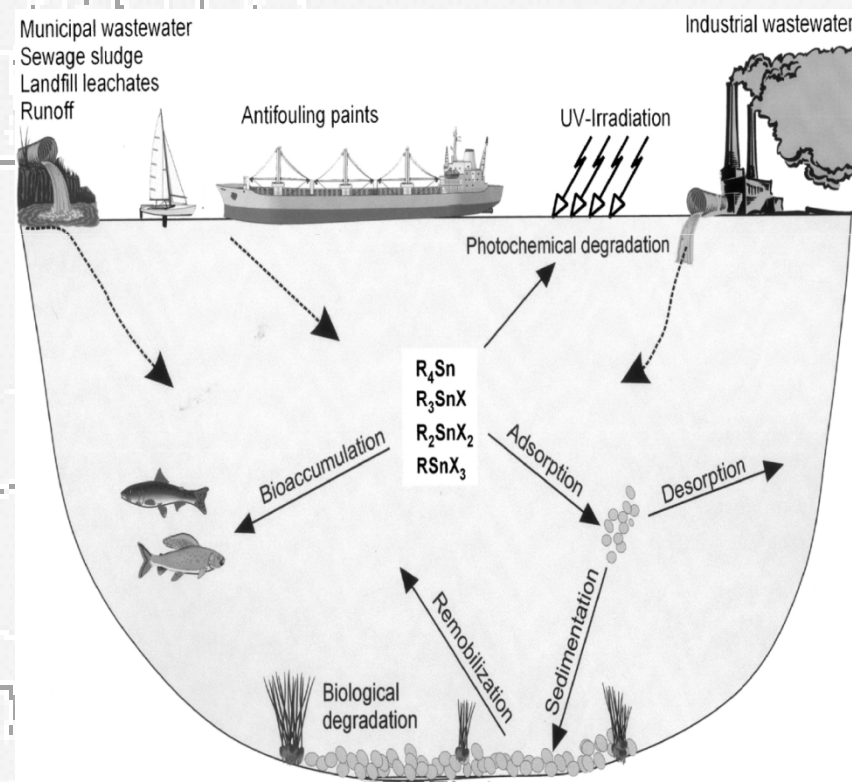
.....eccellenze analitiche

Il **Regolamento 782/2003** sancisce il:

Divieto di applicare composti organostannici che agiscono come biocidi

Divieto della presenza di composti organostannici che agiscono come biocidi

Parallelemente la **Direttiva 2000/60** fissa un limite di qualità ambientale per tutte le acque superficiali incluse quelle marine di **0,2 ng/L**



Monitoraggio biologico : studio delle comunità biotiche animali e vegetali come indice dello stato di qualità delle acque in quanto sensibili all'inquinamento



Macroinvertebrati bentonici
di cui fanno parte crostacei,
molluschi, piccoli gamberi ecc)
visibili ad occhio nudo e allo
stereomicroscopio



Diatomee: alghe microscopiche
avvolte in una corazza silicea
con diverso grado di tolleranza
all'inquinamento organico

Monitoraggio biologico : studio delle comunità biotiche animali e vegetali come indice dello stato di qualità delle acque in quanto sensibili all'inquinamento



Macrofite
organismi vegetali e non
(comprende anche i
muschi) visibili ad occhio
nudo che sono indicatrici
delle condizioni ecologiche
ed ambientali

Acque superficiali destinate alla potabilizzazione: D.Lvo 152/06 vengono controllate le acque superficiali utilizzate dagli impianti di potabilizzazione per l'approvvigionamento idrico a scopo potabile dopo opportuni trattamenti chimico fisici

Acque superficiali destinate alla vita dei pesci. D.Lvo 152/06 monitoraggio con lo scopo di verificare su alcuni fiumi rappresentativi della intera rete fluviale della toscana se le condizioni fisiche chimiche e idromorfologiche sono idonee alla vita dei pesci.



Temi ambientali: acqua

Acque sotterranee : DM 260/2010 viene monitorato lo stato chimico delle acque e la tendenza delle sostanze inquinanti nel tempo in modo da intervenire in caso di superamento di Valori soglia o trend negativi.

Parametri ricercati:

- Metalli (**mercurio**)
- composti organici (benzene, toluene ecc)
- inquinanti inorganici (cloruri, nitrati, ammoniaca ecc)
- pesticidi
- IPA
- PCB



Temi ambientali: acqua

Acque sotterranee MAT (monitoraggio acque sotterranee)



Lo stato Buono costituisce la maggiore percentuale dei corpi idrici monitorati nel 2015.

Frequentemente i **valori di fondo naturale** eccedono i valori soglia di classificazione in quanto la Toscana è un terra ricca di realtà termali e minerarie

ARPAT dispone di dati nel periodo 2002-2015. Il trend degli ultimi tre anni evidenzia un recupero favorevole nel biennio 2014-2015 rispetto al 2013, peggiore anno della serie storica del monitoraggio ambientale.

Il DM 6 luglio 2016, che recepisce la Direttiva 2013/80/UE relativa al monitoraggio delle acque sotterranee, fissa per il mercurio i seguenti “Valori soglia da considerare per la valutazione dello stato chimico delle acque”

	VALORI SOGLIA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VALORI SOGLIA ($\mu\text{g L}^{-1}$) (interazione acque superficiali)
Mercurio	1	0,07



Temi ambientali: acqua

Presenza di falsi positivi nelle analisi



Ai livelli di concentrazione a cui si arriva con la tecnica ICP MS (livello di “ppt”, cioè <10 ng/l), viste anche le peculiari caratteristiche del Mercurio, i campioni possono venire contaminati da numerose fonti e dare luogo ai cosiddetti “falsi positivi”; potenziali fonti di mercurio in tracce includono:

- attrezzatura di laboratorio
- contenitori
- attrezzatura per il campionamento non perfettamente lavata o conservata,
- reagenti & reagent water
- indumenti
- inputs atmosferici come lo sporco e la polvere
- perfino il **contatto umano** può essere una fonte di contaminazione, in quanto è dimostrato che “lavori dentali” contenenti amalgama di mercurio nella bocca del personale di laboratorio possono contaminare i campioni esposti direttamente all'espiazione (rif. Metodo EPA 245.7)



Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo



Temi ambientali: acqua

Presenza di falsi positivi nelle analisi ?

- attrezzatura di laboratorio



Il **DMA 80** (utilizzato per l'analisi di terreni, rifiuti, scarichi idrici, piezometri ed emissioni) nel quale la determinazione del Mercurio avviene attraverso la decomposizione termica con amalgama e spettroscopia di assorbimento atomico

L'**ICP-MS** Thermo Scientific modello iCAP Q nel quale la Determinazione del Mercurio avviene mediante spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente





Determinazioni del **Mercurio** effettuate nel corso dell'anno 2015 dal Laboratorio AVL

Tipologia	Tot. campioni
Acque superficiali (MAR e MAS)	1376
Acque sotterranee (MAT e MATp)	610
Bonifiche	249
Emissioni	8
Inquinanti (soil gas)	7
Scarichi idrici	156
Rifiuti	62
Campioni diversamente classificati	88

Balneazione: **D.Lvo 116/2008** controlli dal 1 Aprile al 30 settembre campionamenti ed analisi di laboratorio al fine di verificare l'idoneità alla balneazione

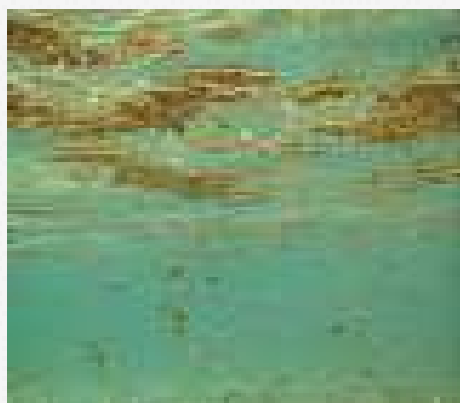
Le analisi sono di tipo microbiologico ed hanno una durata di 48 ore. Tuttavia quando è evidente il superamento il laboratorio anche dopo 24 ore da comunicazione al sindaco per i provvedimenti del caso.

I parametri ricercati sono batteri **Enterococchi intestinali** ed **Escherichia coli**





Temi ambientali: acqua



Balneazione:

viene monitorata inoltre l' *ostreopsis ovata* un' **alga unicellulare** che vive in zone calde ma da alcuni anni è presente in alcune si trova in alcune zone dei nostri mari e che produce una tossina con effetti dannosi sulla salute umana in caso di contatto o inalazione

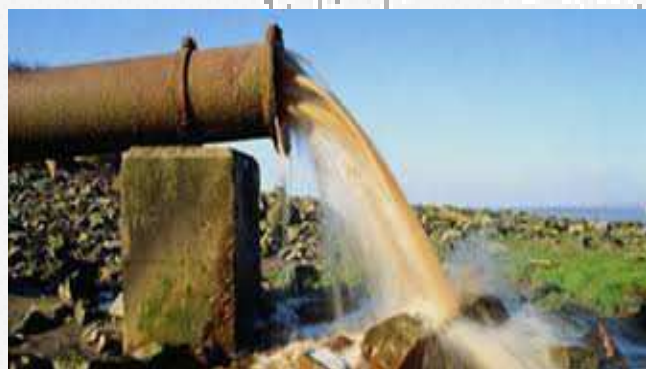
Acque di scarico: D. Lgs 152/06 parte II All 5 controllo degli scarichi in acque superficiale ed in pubblica fognatura



Acque reflue urbane : scarichi provenienti da impianti di trattamento delle acque reflue urbane

Tab 1 : COD, solidi, BOD5

Tab 3: 51 parametri (metalli, idrocarburi, solventi, pesticidi)



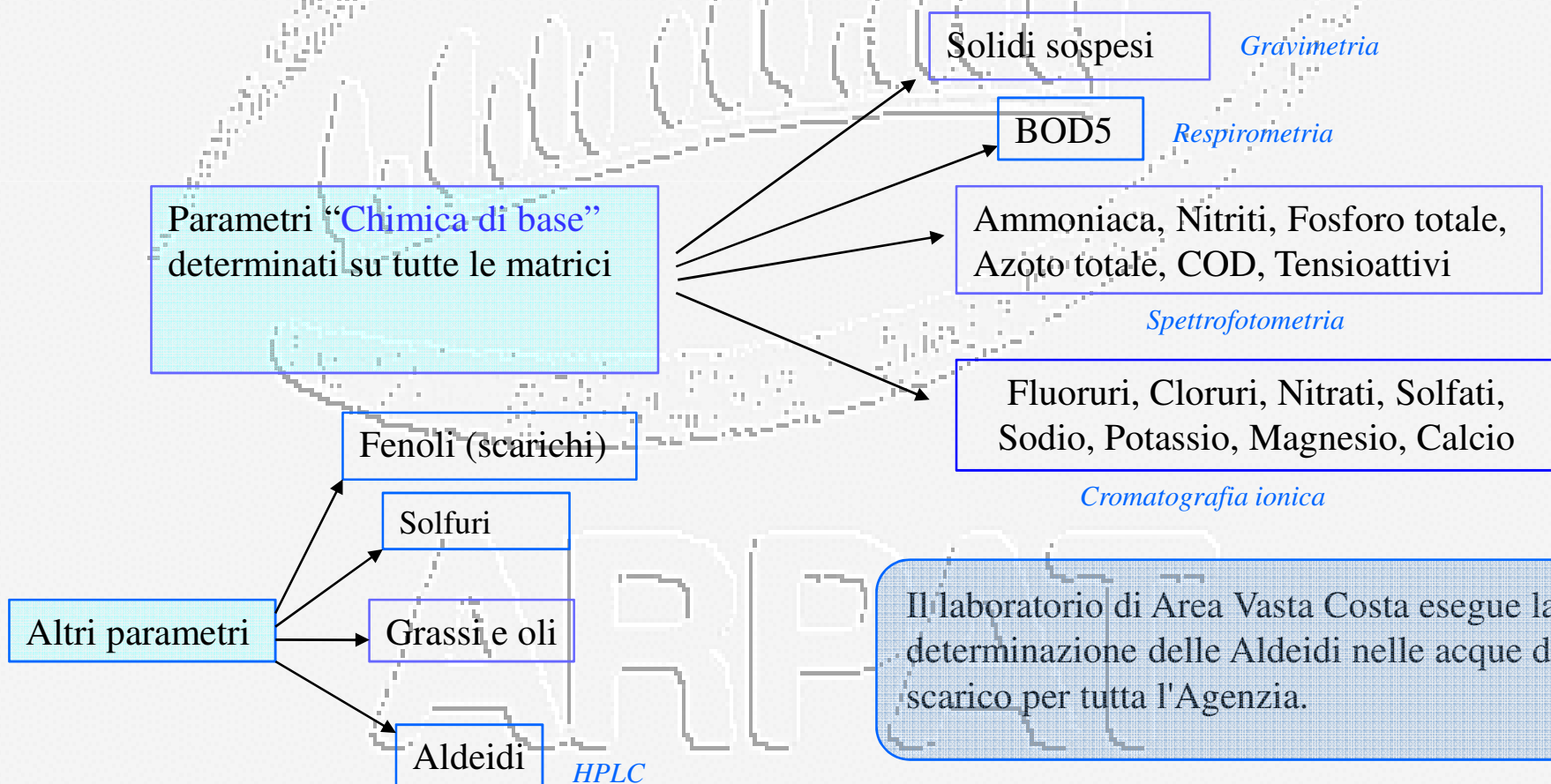
Acque reflue industriali:

Scarico in acque superficiali, e scarico in rete fognaria

Tab 3 : limiti diversificati se scarico in superficiale o in fognatura



Acque di scarico





Temi ambientali: acqua

Acque reflue industriali: tab 3 saggio di tossicità acuta **con daphnia magna**



I saggi di tossicità con animali acquatici vengono effettuati per valutare se un campione d'acqua di scarico è tossico e, in caso positivo, per definire il grado di tossicità o i valori di diluizione compatibili con la vita acquatica.



Temi ambientali: aria

Controllo delle emissioni in atmosfera degli effluenti gassosi

D.Lvo 152/06 parte V All1

consente di valutare l'efficacia delle azioni adottate sui processi produttivi, sulle tecnologie di produzione e/o di abbattimento.

- Attività di prova in campo : **portata, temperatura, COT, NOX, SOx**
- Parametri chimici di laboratorio : **polveri, metalli** (Hg, Pb, Cd, Ni, As..) , **sostanze organiche volatili** , **acidi** (HCl, HF) ; **PCB** e **diossine**.

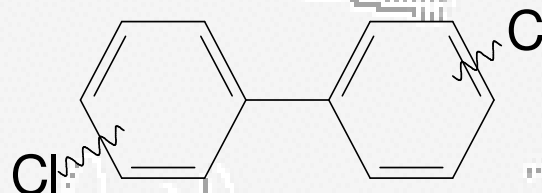
Monitoraggio della qualità dell'aria :

vengono determinati **metalli** e **IPA** nei filtri di campionamento dalle centraline della rete di monitoraggio



Temi ambientali: aria

Policlorobifenili (PCB).



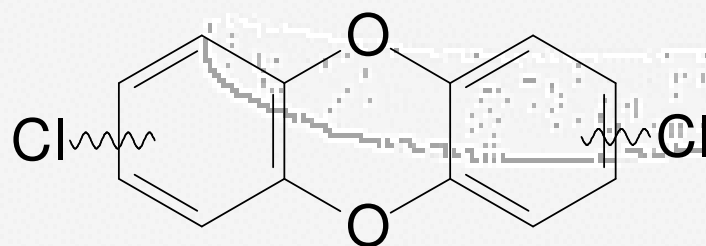
I **policlorobifenili** sono stati prodotti industrialmente e, a causa delle loro numerose applicazioni industriali, sono stati dispersi nell'ambiente:

- per **sversamento diretto**,
- per mezzo delle **emissioni gassose** industriali,
- attraverso i **prodotti commerciali** a cui erano additivati (ad es. gli insetticidi)
- ed anche per **contaminazione diretta** dei generi **alimentari** durante le lavorazioni o il contatto con carta proveniente dal riciclo.

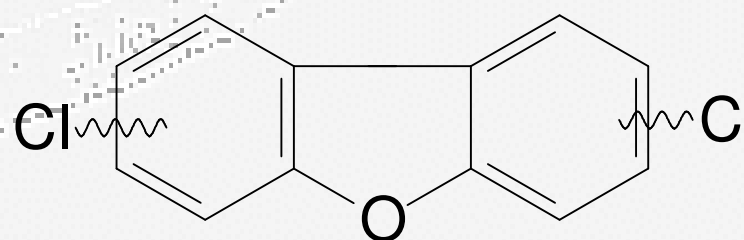


Diossine.

Nell'uso corrente, il termine improprio di "**diossine**" indica un gruppo di sostanze chimiche **etero-aromatiche tricicliche polialogenate** che appartengono alle due famiglie chimiche molto simili identificate come **Policlorodibenzodiossani (PCDD)** e **Policlorodibenzofurani (PCDF)**.



PCDD (75 cogeneri)



PCDF (135 cogeneri)



Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo



Temi ambientali: aria

Diossine.



Le diossine si producono soprattutto con la **combustione incontrollata** e si formano in maggiore misura da composti clorurati: tra i vari precursori, quelli particolarmente importanti sono i poli**cl**orobifenili (PCB).





Temi ambientali: aria

Le diossine sono **ubiquitarie** e sia pure in bassissime dosi **sono praticamente presenti ovunque**.

Il problema quindi non è la loro **presenza**, ma la loro **quantità**.

Campioni analizzati per PCB e Diossine nel 2015

PCB



Diossine



Acque monitoraggio	Acque bonifica	Suoli	Inceneritori	Altro
65	193	245	12	> 200
119	0	69	12	> 20



Temi ambientali: bonifiche aree contaminate

Suoli ed acque : D.Lvo 152/06 parte IV titolo V allegato 5



Si intendono i processi di **bonifica** ed il risanamento delle matrici ambientali (suolo, sottosuolo, acque superficiali e profonde) compromessi, talora irreversibilmente, da attività antropiche gestite, soprattutto nel passato, con scarsa o nessuna sensibilità ambientale

Il laboratorio ARPAT ha il compito di verificare e validare le attività di prova eseguite dal proponente durante le fasi del processo di bonifica



Temi ambientali: bonifiche aree contaminate

Suoli ed acque : D.Lvo 152/06 parte IV titolo V allegato 5

Tab 1 : limiti sui suoli 97 parametri

Tab. 2 limiti sulle acque 92 parametri tra cui

- **Metalli**
- **Sostanze organiche clorurate** , aromatiche ecc
- **IPA**
- **Idrocarburi**
- **Aniline**
- **Diossine**
- **PCB**
- **Amianto**

**2015: + 15% acque
+ 38% suoli**

ARPAT



Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo



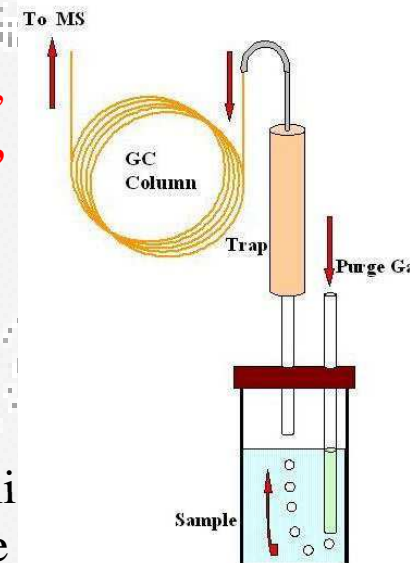
Temi ambientali: bonifiche

ANALISI INQUINANTI VOLATILI o SOV

solventi aromatici, solventi clorurati (es: cloruro di vinile, cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene), **BTEX** (**benzene, toluene, etilbenzene, xileni**), idrocarburi leggeri.

Essenzialmente di provenienza antropica: industria chimica, attività produttive (punti vendita carburante, lavanderie industriali...).

Ricercati al fine del monitoraggio della qualità dei corpi idrici superficiali e sotterranei, in acque di scarico, in acque e terreni per la convalida delle procedure di bonifica, rifiuti.



Tecniche utilizzate:

P&T-GC-MS: in acque (per basse concentrazioni ug/L-ng/L).

2015: 50 parametri
ricercati, circa 1500
determinazioni



Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo

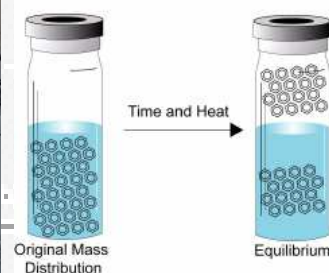


Temi ambientali: bonifiche



HS-GC-FID:

Determinazione di
idrocarburi leggeri in
acque e terreni



2015: ca 1000
determinazioni

HS-GC-MS:

in acque (per alte
concentrazioni mg/L-
ug/L) e terreni

2015: 50 parametri
ricercati, circa 800
determinazioni





Temi ambientali: bonifiche

IDROCARBURI

Composti organici contenenti solo atomi di carbonio e ossigeno (lineari, ramificati, saturi, insaturi, ciclici e aromatici).

Possono essere di origine petrolifera oppure di natura animale e vegetale, con pesi molecolari, caratteristiche chimiche e chimico-fisiche differenti.

La composizione chimica dei prodotti petroliferi è complessa.

Il rilascio ambientale di una miscela idrocarburica è di difficile valutazione in quanto la sua composizione e la sua distribuzione nell'ambiente varia notevolmente con il passare del tempo (“weathering”). Ogni singolo composto della miscela si ripartisce in maniera diversa nelle varie matrici ambientali e subisce specifici processi di degradazione, come la fotolisi o l'attacco microbiologico.



Temi ambientali: bonifiche

IDROCARBURI

NON è possibile, con un'unica analisi e quindi un unico metodo, determinare l'intera gamma di composti che rientrano nella classe degli "idrocarburi".

Ai fini dell'analisi in laboratorio si suddividono in:

Idrocarburi volatili: contenenti n° atomi di carbonio fra 6-10

Idrocarburi estraibili: contenenti n° atomi di carbonio fra 10-40

2015: Laboratorio AVL

Rifiuti:

circa 100
campioni

2015: Terreni

(**siti di bonifica**):
circa 500 campioni

Acque

**monitoraggio, siti di
bonifica, scarichi**
circa 1500 campioni



Temi ambientali: bonifiche

IPA: Idrocarburi policiclici aromatici

Sono idrocarburi costituiti da due o più anelli aromatici (naftalene, antracene, pirene ecc..)

Si trovano in natura nel **petrolio e nel carbon fossile**. L'origine antropica è dovuta alla **combustione incompleta** di combustibili fossili, legno, rifiuti, materiale organico in generale.

2015: Laboratorio AVL

Qualità aria:

circa 150 campioni

Rifiuti:

circa 50
campioni

2015: Terreni

(**siti di bonifica**):
circa 500 campioni

**Acque monitoraggio
siti di bonifica**

circa 600 campioni



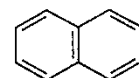
Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo

Temi ambientali: bonifiche

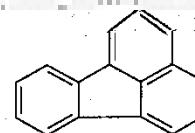


IPA: Idrocarburi
policiclici aromatici

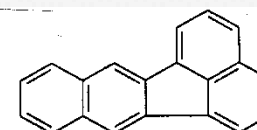
Il laboratorio AVL è in
grado di determinare 23
IPA



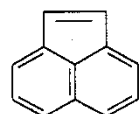
Naftalene



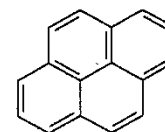
Fluorantene



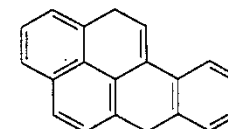
Benzo(k)fluorantene



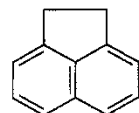
Acenafthalene



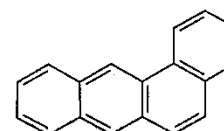
Pirene



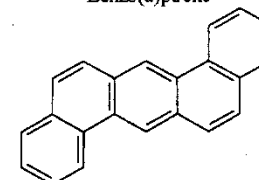
Benzo(a)pirene



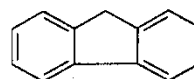
Acenafthene



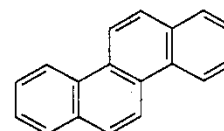
Benzo(a)antracene



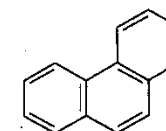
Dibenzo(a,h)antracene



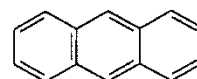
Fluorene



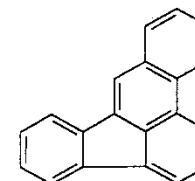
Crisene



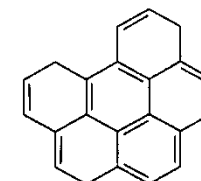
Fenantrene



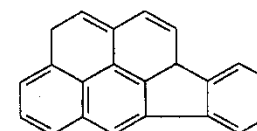
Antracene



Benzo(b)fluorantene



Benzo(g,h,i)perilene



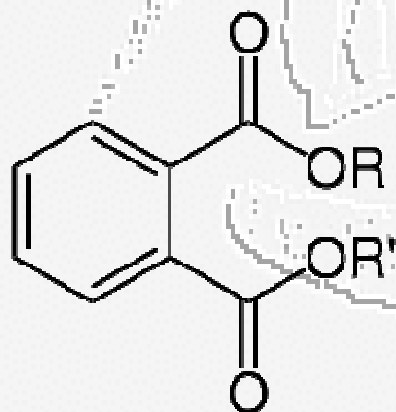
Indeno(cd)pirene



Temi ambientali: bonifiche

FTALATI Esteri dell'acido ftalico

Famiglia di composti organici utilizzati come **plastificanti** ovvero vengono aggiunti durante la produzione della plastica per migliorarne la flessibilità e la modellabilità



Esempio: Di (n-butil) ftalato, Benzil butil ftalato, Di(2-etilesil) ftalato

2015: Laboratorio AVL

**Acque monitoraggio
siti di bonifica,
scarichi**
circa 300 campioni



Temi ambientali: rifiuti

Il **Testo Unico Ambientale**, all'art. 183, definisce **rifiuto** qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi.

La norma classifica i rifiuti in base all'origine in

- **rifiuti urbani**. Rifiuti prodotti dalle famiglie e ad essi assimilabili
- **rifiuti speciali**: rifiuti prodotti da attività agricole, industriali, commerciali ecc

in base alla loro pericolosità in **pericolosi** e **non pericolosi**.

ARPAT



Controllo dei rifiuti prodotti e/o conferiti

ARPAT effettua controlli presso produttori di rifiuti e impianti di smaltimento ARPAT verifica che

- l'impianto sia gestito correttamente
- siano trattate solo le tipologie di rifiuto autorizzate
- il trattamento corrisponda a quello autorizzato
- **il materiale in uscita**, sia esso rifiuto o materia prima secondaria, sia destinato ad impianti o operazioni corrette e che durante il trasporto **arrivi con le stesse caratteristiche di partenza.**

Varie normative regolano la gestione dei rifiuti ed il laboratorio deve verificarne la rispondenza



Verifica della pericolosità

Allegato III - Regolamento (UE) N. 1357/2014 del 18/12/2014

Regolamento CE N.1272/2008

Regolamento CE N.1342/2014

Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero DM 05/02/98

Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica DM 27-09-2010

In caso di **rifiuti** abbandonati il laboratorio è impegnato in **analisi complesse** mirate alla identificazione del tipo di rifiuto ed alla classificazione di pericolosità



Temi ambientali: rifiuti



Le attività di controllo sui rifiuti non sono di esclusiva competenza di ARPAT, sono infatti interessati la Guardia di Finanza, il Corpo Forestale dello Stato, le polizie provinciali e Comando Carabinieri per la Tutela dell'Ambiente (ex N.O.E).

I laboratori ARPAT sono riferimento tecnico di altri enti compresa la magistratura per indagini delegate

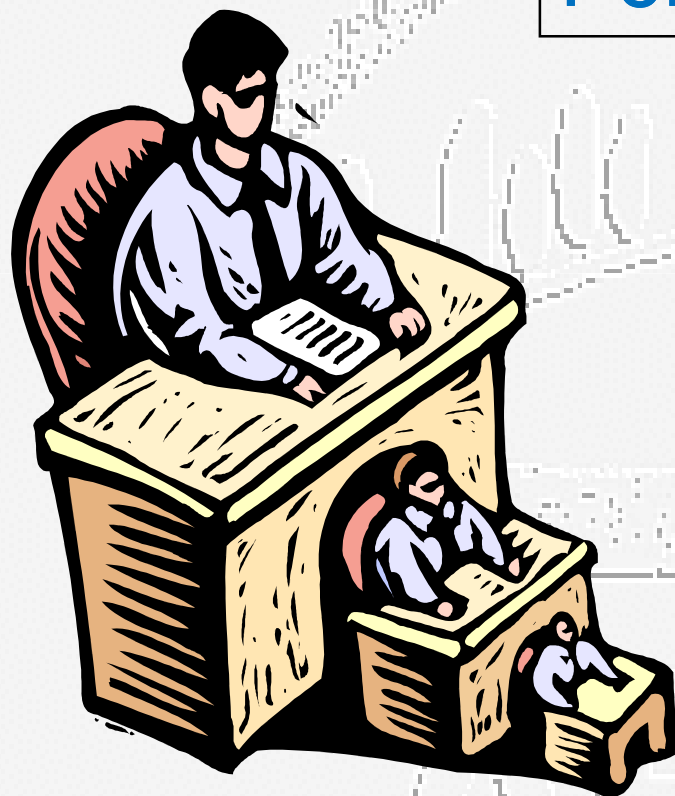
2015 + 41%

ARPAT



CON **CHI** LO FACCIAMO

Personale **LABORATORIO**



Operatori comparto 87

Dirigenti 11



PERSONALE LABORATORIO

Decreto del Direttore Generale

N. 60 del 06-04-12

Oggetto: Assegnazione provvisoria delle risorse umane alle nuove strutture dell'Agenzia ai sensi dell'art. 8, punto 7, lett. j) del Regolamento di organizzazione

Macro Struttura	RUOLO	Nuovo AO		Precedente AO		Differenze	
DA	AMMINISTRATIVO	49	60	52	68	-3	-8
	TECNICO	11		16		-5	
DG	AMMINISTRATIVO	17	33	6	25	11	8
	SANITARIO	3		2		1	
	TECNICO	13		17		-4	
DT	AMMINISTRATIVO	2	43	9	49	-7	-6
	SANITARIO	1		1		0	
	TECNICO	40		39		1	
Direzione Area Vasta	SANITARIO	5	12			5	12
	TECNICO	7				7	
Amministrazione	AMMINISTRATIVO	72	84	71	83	1	1
	TECNICO	12		12		0	
Laboratorio	SANITARIO	43	90	64	124	-21	-34
	TECNICO	47		60		-13	
Operativa sovraterritoriale	SANITARIO	20	63	13	49	7	14
	TECNICO	43		36		7	
Operativa territoriale	AMMINISTRATIVO		251	2	238	-2	13
	SANITARIO	164		156		8	
	TECNICO	87		80		7	
Totale complessivo		636		636			

TABELLA 1



CON COSA LO FACCIAMO

Apparecchiature



N. 621 Apparecchiature di cui

- **8** altissima complessità
- **126** alta complessità
- **51** media complessità
- **436** bassa complessità

Servizio di gestione global service che garantisce tempi di intervento per la riduzione fermi macchina.



COME LO FACCIAMO

ACCREDITAMENTO

L'accreditamento è l'attestazione formale di **imparzialità** e **competenza tecnica** previa verifica della conformità del sistema di gestione alle prescrizioni legislative obbligatorie nonché agli standard normativi riconosciuti a livello internazionale.

E' rilasciato da una parte terza indipendente.





Punti di Forza

ACCREDITAMENTO

Norma internazionale di riferimento è lo standard **ISO/IEC 17025** che definisce i **requisiti che un laboratorio deve soddisfare per dimostrare la competenza tecnica del suo personale** e la disponibilità di tutte le risorse tecniche, tali da garantire **dati e risultati che siano accurati e affidabili** per specifiche prove, misurazioni e tarature, oltre a prevedere requisiti per la **gestione del sistema della qualità** atti a garantire che il laboratorio fornisca servizi affidabili.



Regione Toscana
Dinamici Valori Innovazione Sostenibilità



ACCREDITAMENTO

I laboratori ARPAT sono accreditati UNI CEI EN ISO/IEC 17025 per le attività di prova dal **1998**.

Dal **2013** è stato ottenuto l'**accreditamento multisito** dei Laboratori ARPAT in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 articolato in una sede centrale, in cui non vengono svolte attività di prova, che corrisponde alla **Direzione generale** (sede legale) e nelle seguenti **sedi periferiche** nelle quali si svolgono le attività di prova/misura:

N° accreditamento ARPAT

0236A AVC **Firenze**

0236B AVL **Livorno**

0236C AVL **Pisa**

0236D AVS **Siena**

0236E AVS **Arezzo**



ACCREDITAMENTO

prove accreditate

TOTALE 99 prove chimiche fisiche e microbiologiche

AVC: 28

AVL : 45

AVS: 26

Su matrici: acqua suoli emissioni comprensive anche di campionamento prove in campo alle emissioni

Nel 2016 + 23 prove



PROBLEMATICHE

1. Incremento crescente di nuove sostanze da ricercare (FOAS)
2. Limiti sempre più bassi in funzione della pericolosità riconosciuta alle sostanze
3. Necessità di strumentazione sempre più sofisticata: investimenti crescenti
4. Necessità di concentrare le analisi anche per ammortizzare i costi di esercizio sempre maggiori



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)	Eptacoloro ed eptacoloro 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 le colonne da (4) a (7); [$\mu\text{g/kg}$ di peso umido] per la colonna (8).



Regione Toscana
Difesa Verde Infrastrutture Sviluppo



Limiti sempre più bassi



goccia etanolo
ca. 0,05 ml



bicchiere
ca. 50 ml

1 g/L

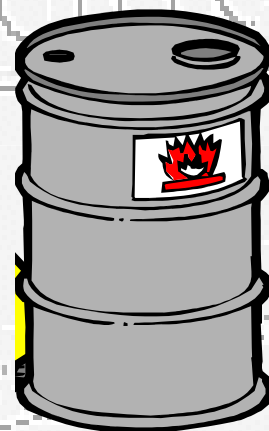
1 ‰



damigiana
50 L

1 mg/L

1 ppm



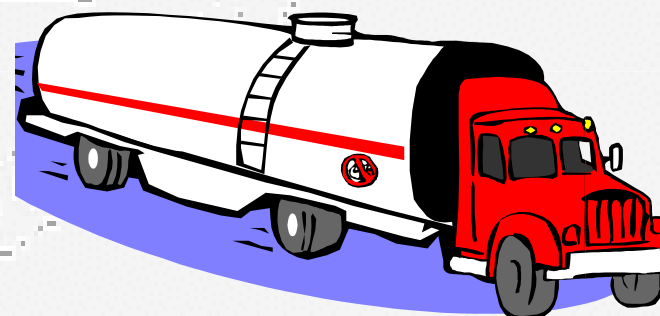
barile
200 L

1 µg/L

1 ng/g

1 ppb

cristallo di sale
ca. 0,2 mg



autobotte
200.000 L

1 ng/L

1 ppt



Limiti sempre più bassi

Esponenziale	Nome del prefisso	Simbolo
10^{12}	tera-	T-
10^9	giga-	G-
10^6	mega-	M-
10^3	kilo-	k-
10^{-1}	deci-	d-
10^{-2}	centi-	c-
10^{-3}	milli-	m-
10^{-6}	micro-	μ -
10^{-9}	nano-	n-
10^{-12}	pico-	p-
10^{-15}	femto-	f-
10^{-18}	atto-	a-
10^{-21}	zepto-	z-
10^{-24}	yocto-	y-

Epitacloroepossido[PM =373,35] in 1g di campione devo determinare $2,6 \times 10^{-20}$ moli = circa 1000 molecole !!!!



6: ORGANIZZAZIONE LABORATORIO



➤ CATALOGO PRESTAZIONI ARPAT

comprensivo di **tutte le determinazioni effettuabili** alla data odierna dalla rete dei laboratori ARPAT.

Il Catalogo rappresenta uno strumento utile per **indirizzare le richieste analitiche da parte dei Dipartimenti** e di **tutti colleghi operanti sul campo**, in quanto permette in maniera semplice di reperire le informazioni su “**che**” **tipo di determinazioni** ARPAT è in grado di eseguire, “**chi**” **le esegue**, e “**come**” **deve essere prelevato /presentato il campione** affinché le determinazioni abbiano una valenza incontestabile.