

CAMILLA FORTI

POCIS: campionatori passivi come nuova metodologia di monitoraggio delle acque

introduzione

Il controllo della qualità delle acque superficiali fino al 2008 è avvenuto applicando le procedure e i criteri in materia di monitoraggio e classificazione definiti dal decreto legislativo 11 maggio 1999 n. 152. L'entrata in vigore della Direttiva Quadro sulle Acque 2000/60/CE (Water Framework Directive, WFD), che l'Italia ha formalmente recepito con l'emanazione del decreto legislativo 3 aprile 2006 n. 152 "Norme in materia ambientale" ed è stata resa operativa con l'emanazione del decreto ministeriale 16 giugno 2008 n. 131, ha introdotto importanti modifiche rispetto a tale decreto. Scopo chiave della Direttiva Europea è l'istituzione di un quadro per la protezione delle acque superficiali interne, delle acque di transizione, delle acque costiere e sotterranee per monitorare la condizione presente e migliorarne eventualmente lo stato chimico-biologico ed ecologico al fine di evitare un ulteriore deterioramento.

Nel monitoraggio dello stato di qualità delle acque presenti su un territorio, attenzione speciale deve essere data al controllo del livello di fitofarmaci presenti nei corpi idrici. Negli ultimi 50 anni infatti, l'utilizzo di prodotti fitosanitari è aumentato drammaticamente ed ora ammonta a circa 2.6 milioni di tonnellate di fitofarmaci l'anno con un valore annuo nel mercato globale di più di US\$ 25 miliardi (ALTIERI, 2012). Tuttavia, la contaminazione da fitofarmaci risulta essere un fenomeno complesso e difficile da prevedere, sia per il grande numero di sostanze impiegate, per i contesti e le modalità di rilascio, che per i molteplici percorsi che possono seguire nell'ambiente.

Oggigiorno la metodologia di monitoraggio seguita si avvale di campionamenti puntuali, ai sensi della normativa in materia ambientale, con il raccoglimento di un quantitativo d'acqua ad intervalli di tempo regolari (ogni 4 settimane per esempio) per determinarne poi in laboratorio la concentrazione di inquinanti presenti tramite estrazione dell'analita e conseguente analisi cromatografica. La semplicità d'implementazione e il fatto che sia l'unico metodo autorizzato per le tre tipologie di monitoraggio previste, rende questa metodologia la più diffusa (POULIER *et al.*, 2014). Il dato ottenuto, che viene ritenuto rappresentativo dell'intero intervallo di tempo considerato, mostra però solamente un'istantanea del livello di contaminazione al momento del campionamento. Soprattutto in situazioni di concentrazioni che variano nel tempo, tipiche di composti quali gli agrofarmaci, risulta essere altamente probabile il rischio di non determinare picchi di inquinamento. Il presente lavoro indaga l'efficacia dell'utilizzo di campionatori passivi, nella fattispecie i Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS) come nuova metodologia di monitoraggio della qualità delle acque superficiali di corsi d'acqua riferiti ad un particolare territorio oggetto di studio, confrontandolo con il campionamento puntuale. Il lavoro è stato svolto in collaborazione con l'Agenzia Provinciale per la Protezione Ambientale (APPA) di Trento monitorando un tratto del rio Ribosc e del torrente Novella, due corsi d'acqua presenti in Val di Non, una valle del Trentino-Alto Adige, dove prevale la coltivazione della mela. Motivazione che ha spinto l'introduzione di questa tipologia di campionatori, creati negli Stati Uniti a partire dagli

anni 2000, è stata la necessità di migliorare il monitoraggio dei corpi idrici in relazione all'inquinamento da (fito)farmaci, che secondo le normative europee dovranno raggiungere uno standard qualitativo adeguato nei prossimi 10 anni. In Italia tale strumento è stato utilizzato solamente in pochi casi ed è quindi necessario implementare nuovi studi per determinarne l'applicabilità nei vari contesti.

Materiali e metodi

I campionatori passivi sono uno strumento di analisi semi-quantitativa usati per la determinazione di tracce di contaminanti in condizioni particolarmente difficili da determinare con le metodologie di campionamento convenzionali (VAN SCOY-DA SILVA *et al.*, 2012). Questa nuova tecnica si basa sul flusso spontaneo delle molecole da analizzare dal mezzo campionato (l'acqua in questo caso) alla fase ricevente dello strumento campionario (GÓRECKY E NAMEŠNIK, 2002). Le forze di diffusione e i meccanismi di separazione dipendono dal differente potenziale chimico degli analiti intrappolati da quelli rimasti liberi nell'acqua (NAMEŠNIK, *et al.* 2005). A partire da questo principio base di funzionamento, i campionatori passivi si differenziano per una serie di elementi quali la loro struttura geometrica, il modo di accumulare gli xenobiotici e la loro tipologia in funzione dell'obiettivo da raggiungere.

Nonostante le numerose tipologie di campionatori passivi oggi disponibili sul mercato, la struttura di base di tali strumenti rimane la medesima: la presenza di una barriera tra il mezzo campionato e la fase in cui la molecola ricercata viene assorbita dovuta alla presenza al suo interno di un solvente, un reagente chimico o di un adsorbente poroso specifico per la tipologia di contaminante d'interesse (VAN SCOY-DA SILVA *et al.*, 2012). Il regime di accumulo, che rappresenta essenzialmente lo scambio di analita tra i due mezzi, segue una cinetica di primo ordine in funzione del tempo di esposizione e può dipendere dalle costanti di assorbi-

mento e rilascio tra le due fasi (**regime di equilibrio**) oppure solamente dalla costante di assorbimento della fase ricevente (**regime cinetico**) e quindi fermarsi nella zona di accumulo lineare della curva (POMA *et al.*, 2015).

A seconda della tipologia di campionario, la massa di inquinante accumulata dovrebbe rappresentare o la concentrazione del composto con la quale lo strumento ha raggiunto l'equilibrio, oppure la concentrazione media pesata nel tempo di esposizione del campionario (concentration time-weighted average, CTWA) (VRANA *et al.*, 2005).

Polar organic chemical integrative samplers (POCIS)

Nel presente lavoro la scelta è ricaduta sui *Polar organic chemical integrative samplers* (POCIS), che risultano essere tra i campionatori maggiormente utilizzati per il monitoraggio di sostanze chimiche organiche polari (polar organic chemicals, POCs) (IBRAHIM *et al.*, 2013b). Tale campionario è stato progettato in modo da mimare l'esposizione delle vie respiratorie degli organismi acquatici ai contaminanti disciolti in acqua, evitando le problematiche relative all'assimilazione di tali composti e al relativo metabolismo ed alla morte degli organismi-campione. I POCIS risultano quindi essere uno strumento abiotico in grado di stimare l'esposizione cumulativa in acqua di sostanze chimiche idrofile organiche biodisponibili, determinandone la concentrazione media pesata dell'inquinante al tempo t di esposizione (CTWA) biologicamente rilevante in acqua (ALVAREZ *et al.*, 2004). Questo strumento è costituito da una fase solida di sequestro racchiuso tra due membrane microporose (porosità di 0.1 μm) idrofiliche di polieterosolfone (IBRAHIM *et al.*, 2013), vedi Figura 1. Tali membrane agiscono come barriere semipermeabili tra la resina contenuta all'interno e l'ambiente circostante. Permettono inoltre il passaggio attraverso il materiale assorbente ai composti polari ed organici, mentre lo impediscono al particolato, ai microorganismi e alle macromole-

cole con un diametro più grande di $0.1 \mu\text{m}$ (ALVAREZ *et al.*, 2007).

Due sono le configurazioni attualmente in commercio: POCIS-farmaceutici (pharm-POCIS) e POCIS-fitofarmaci (pest-POCIS). Il materiale assorbente di solito è basato su un composto di polistirene divinilbenzene con un carbone attivo nel caso dei pest-POCIS o Oasis™ HLB sorbent nel caso dei pharm-POCIS (VRANA *et al.*, 2005).

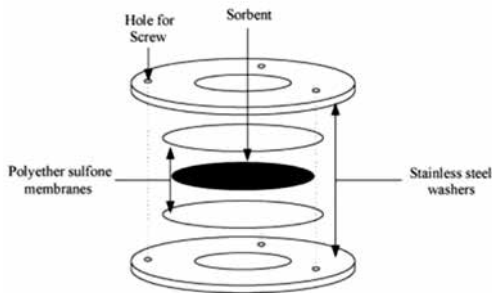


Figura 1 - Schema di un POCIS. Fonte: SEETHPATHY *et al.*, 2008.

Il regime di accumulo seguito dai fitofarmaci nei POCIS segue un andamento cinetico lineare e per determinare la loro CTWA risulta necessario il tasso di campionamento R_s , cioè il volume d'acqua ripulita da una certa molecola nell'unità di tempo t (L/d) (MORIN *et al.*, 2012)

Tale R_s , determinabile in laboratorio o *in situ*, risulta essere fortemente dipendente dalle proprietà chimico-fisiche delle molecole stesse (peso molecolare, struttura e polarità) e da fattori ambientali quali la velocità del flusso dell'acqua, la temperatura e il biofouling (IBRAHIM *et al.*, 2013a). Inoltre attualmente gli R_s dei POCIS sono stati determinati solo per alcuni fitofarmaci (ALVAREZ *et al.*, 2004, MAZZELLA *et al.* 2007; TOGOLA E BUDZINSKI, 2007; ARDITSOGLU E VOUTSA 2008; LI *et al.* 2011, IBRAHIM *et al.*, 2013b) e con notevoli differenze a seconda degli studi condotti, poiché varie sono le metodologie che i ricercatori hanno utilizzato per poter calcolare tale valore. Nel presente lavoro quindi, non essendo stato possibile determinare i vari R_s in laboratorio o *in situ*, si è deciso di non ricorrere a R_s trovati in letteratura e di conseguenza

i dati raccolti con i POCIS hanno rilevato solo la quantità di principio attivo presente nel periodo di campionamento e non la sua concentrazione. Tali dati sono quindi stati confrontati con quelli risultati dal campionamento puntuale solo in termini qualitativi, in riferimento alla presenza-assenza di un determinato principio attivo.

Lavoro svolto

I due corsi d'acqua monitorati nel presente lavoro sono situati in Val di Non (Trentino-Alto Adige) e sono rispettivamente il Rio Ribosc e il Torrente Novella (Fig. 2).

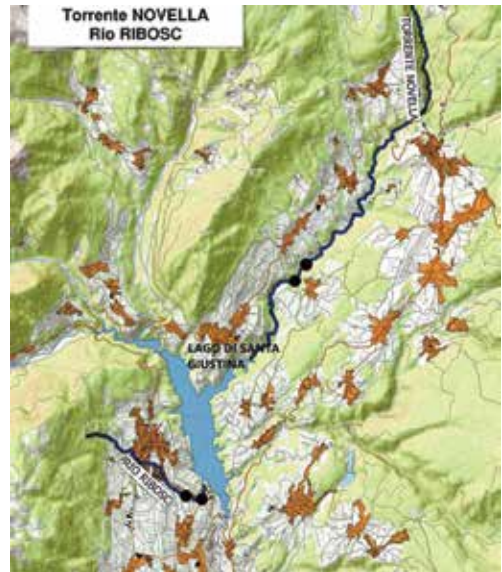


Figura 2 - Torrente Novella e Rio Ribosc. Punti in nero: punti dei campionamenti. Fonte: Mappa fornita da APPA.

La ricerca ha previsto il confronto dei dati raccolti tramite la nuova metodologia con quelli dei campionamenti puntuali in questi due corpi idrici fluviali. L'area di studio, probabilmente nota per via del marchio Melinda, risulta essere dominata dalla monocoltura della mela, prevalentemente coltivata con metodo di lotta integrata, poiché la superficie ricoperta dal biologico rappresenta circa solo l'1% (71,7 ha su un totale di 6778,1 ha). I corsi d'acqua in esame sono stati scelti poiché ritenuti problematici

in quanto nel Rio Ribosc, sito in fondo alla valle nel comune di Cles, è stata rilevata la presenza di Clorpirifos-etile, principio attivo di un insetticida inserito nell'elenco delle sostanze prioritarie dell'Allegato I, tabella 1/A del D.M. 260/2010, mentre nel torrente Novella, situato nel comune di Cloz-Dambiel, saltuariamente viene rilevata la presenza di Carbaryl, altro principio attivo di un insetticida il cui utilizzo è stato vietato nel 2009.

La sperimentazione è iniziata il 9 marzo 2017 con la disposizione del primo set di POCIS nel torrente Ribosc e nel torrente Rabbies, punto utilizzato come bianco ambientale poiché si trova ai piedi del ghiacciaio Ortles-Cevedale, ed è terminato il 24 agosto 2017. Il lavoro di campo ha previsto la disposizione di 1 canister con 3 POCIS ogni 4 settimane nei due corsi d'acqua in esame, come mostrato nell'Immagine 1.



Immagine 1 - Canister con tre POCIS e datalogger. Fonte: Elaborazione propria in data 6.04.2017

In contemporanea con il posizionamento dei POCIS, sono stati prelevati due campionamenti puntuali presso il punto del POCIS e a valle di esso (questi come parte del monitoraggio dei corsi d'acqua ai sensi della normativa 2006/152). E' stata poi eseguita presso i laboratori di APPA un'estrazione in fase solida (d-SPE) e una ricerca full-scan con Gascromatografo per la determinazione dei principi attivi presenti in entrambe le tipologie di campioni. Per l'analisi finale, questi dati raccolti sono stati integrati con la lista dei trattamenti consigliati e i disciplinari di produzione della mela forniti direttamente dalla Fondazione Edmund Mach di San Michele all'Adige (FEM) per meglio interpretare gli andamenti.

Risultati e discussione

Una prima considerazione importante da fare nella presentazione dei risultati riguarda i dati ottenuti tramite il campionamento passivo. Come precedentemente descritto, non avendo determinato il tasso di campionamento R_s nel presene lavoro, non è stato possibile calcolare la CTWA di ogni principio attivo, bensì la quantità di sostanza chimica adsorbito sulle membrane e sulla resina senza riferimento ad alcun volume d'acqua, rappresentando quindi un dato assoluto che permette solo di indicare la presenza/assenza di tale agrofarmaco nel corso d'acqua. Tuttavia, il confronto di questi dati con quelli ricavati con i campionamenti puntuali è risultato essere molto interessante, nonostante fosse di tipo qualitativo e non quantitativo. Per meglio interpretare i dati raccolti tramite l'utilizzo dei POCIS, sono stati richiesti alla FEM i trattamenti consigliati o quelli presenti nel disciplinare di produzione relativi alla gestione agronomica dei meli per contestualizzare la presenza dei vari principi attivi nel corso dei mesi. Tuttavia, alcuni dei principi attivi ritrovati tramite il campionamento passivo, non sono risultati essere né nella lista dei trattamenti né nel disciplinare di produzione relativo alla difesa del melo del 2017. La loro provenienza può essere varia: agricoltori che non rispettano il disciplinare, privati cittadini che li utilizzano nei loro orti/giardini, smaltimento scorretto da parte di agricoltori/privati cittadini, principi attivi di prodotti utilizzati per altre colture. Non è quindi sempre stato possibile chiarire la presenza di alcune sostanze nei corsi d'acqua e si richiedono per questo studi futuri più approfonditi.

Di seguito le tabelle riportano quindi tale confronto qualitativo dei due corsi d'acqua esaminati, in riferimento ai ritrovamenti fatti con le due metodologie di monitoraggio. Come si evince dalle tabelle sopra riportate, il numero di principi attivi che vengono rilevati dal monitoraggio passivo sono un numero altamente superiore rispetto al monitoraggio tradizionale, dandoci una lettura molto diversa della condizione dei due corsi d'acqua in esame. Si evidenzia quindi subi-

DATA	CAMPIONAMENTI PUNTUALI	POCIS
6/04 (9/03-6/04)	Cyprodinil	Fluopiram, Cyprodinil, Pirimetanil, Boscalid, Penthioopyrad, Penconazolo
4/05 (6/04-4/05)	Pirimetanil Fluazinam Penthioopyrad	Pirimetanil, Oxadiazon, Cyprodinil, Penconazolo, Terbutrina, Tetraconazolo, Dimetomorf, Tebuconazolo, Fluazinam, Boscalid, Penthioopyrad, Propiconazolo, Pirimicarb, Bupirimate, Fluopiram, Difenconazolo
1/06 (4/05-1/06)	Terbutrina Penthioopyrad Bupirimate	Cyprodinil, Pirimetanil, Tebuconazolo, Terbutrina, Tetraconazolo, Penthioopyrad, Boscalid, Difenconazolo, Bupirimate, Fluopiram, Penconazolo, Pirimicarb, Fluazinam
29/06 (1/06-29/06)	Pirimicarb Bupirimate Penthioopyrad	Pirimicarb, Penconazolo, Dimetomorf, Fluopiram, Carbaryl, Bupirimate, Boscalid, Penthioopyrad, Terbutrina, Clorpirifos, Pirimetanil, Cyprodinil, Fluazinam, Tebuconazolo, Difenconazolo, Desetil-terbutilazina
27/07 (29/06-27/07)		Boscalid, Bupirimate, Clorpirifos, Difenconazolo, Fluazinam, Fluopiram, Penconazolo, Penthioopyrad, Folpet (phtalmide), Pirimicarb, Desetil-terbutilazina, Tetraconazolo
24/08 (27/07-24/08)		Boscalid, Bupirimate, Captano, Clorpirifos, Difenconazolo, Fluazinam, Fluopiram, Penthioopyrad, Pirimicarb, Terbutrina, Tetraconazolo

Tabella 1 - Confronto principi attivi campionamenti puntuali e POCIS nel punto SD000579, Ribosc-loc. Campazzi. Fonte: elaborazione propria.

DATA	CAMPIONAMENTI PUNTUALI	POCIS
4/05 (6/04-4/05)	Bupirimate Clorpirifos Penthioopyrad	Carbaryl, Bupirimate, Difenconazolo, Pirimetanil, Cyprodinil, Tebuconazolo, Penthioopyrad, Penconazolo
1/06 (4/05-1/06)		Pirimetanil, Tebuconazolo, Penthioopyrad, Penconazolo, Bupirimate, Carbaryl
29/06 (1/06-29/06)		Carbaryl, Bupirimate, Folpet (con Phtalmide), Penconazolo, Penthioopyrad, Tebuconazolo, Clorpirifos, Fluazinam, Cyprodinil, Cianazina, Diazinone, Dimetoato, Fenhexamid, Difenconazolo, Boscalid

Tabella 2: Confronto principi attivi campionamenti puntuali e POCIS nel punto SD000580, Novella-Santa Maria. Fonte: elaborazione propria.

to la maggior capacità dei POCIS di rilevare la presenza, seppur limitata, di alcuni principi attivi che i campionamenti puntuali non sono in grado di determinare poiché risultano inferiori al LOQ, in quanto troppo diluiti nelle acque dei torrenti e dimostra quindi l'inadeguatezza di quest'ultimo metodo di fornire informazioni sullo stato di salute del corso d'acqua (ALVAREZ *et al.*, 2004; VRANA *et al.*, 2005). Osservandoli assieme, si denota come le due situazioni rappresentate siano molto differenti in entrambi i casi, a riprova del fatto che alla luce dei risultati ottenuti con i POCIS, i campionamenti puntuali risultano essere troppo poco precisi per una reale rappresentazione dello stato di qualità delle acque dei due corpi idrici. È proprio

il principio di funzionamento sul quale si basa il POCIS che permette questa differenza. Nel caso del campionamento puntuale si ottiene infatti una fotografia istantanea della concentrazione di contaminante nell'acqua, il cui andamento è fortemente influenzato dalle condizioni ambientali (IBRAHIM *et al.*, 2013a). Inoltre, se nel momento del campionamento non è presente una concentrazione di fitofarmaco superiore alla soglia di detenzione analitica, non sarà possibile determinarne la presenza. Per cercare di superare tale problematica, si dovrebbe aumentare la frequenza dei campionamenti per avere maggiori probabilità di trovare l'inquinante al di sopra della soglia di detenzione, ma l'elevato numero di campioni alzerebbe troppo i costi (IBRAHIM *et al.*, 2013a). Il POCIS invece, rimanendo in esposizione per un periodo di tempo molto maggiore, riesce ad evitare che le fluttuazioni ambientali compromettano la reale determinazione del principio attivo, aumentando così la capacità analitica del monitoraggio ed

abbassando i limiti di quantificazione, dato che è in grado di raccogliere e concentrare sulle sue membrane contaminanti anche a basse concentrazioni (MACLEOD *et al.*, 2007; ALVAREZ *et al.*, 2007).

Di seguito, vengono invece riportati i grafici relativi agli andamenti dei principi attivi Clorpirifos (Grafico 1) e Carbaryl (Grafico 2) rispettivamente nel rio Ribosc e nel torrente Novella, in quanto entrambi sono stati tra le motivazioni principali che hanno portato alla sperimentazione dei campionatori passivi in Val di Non.

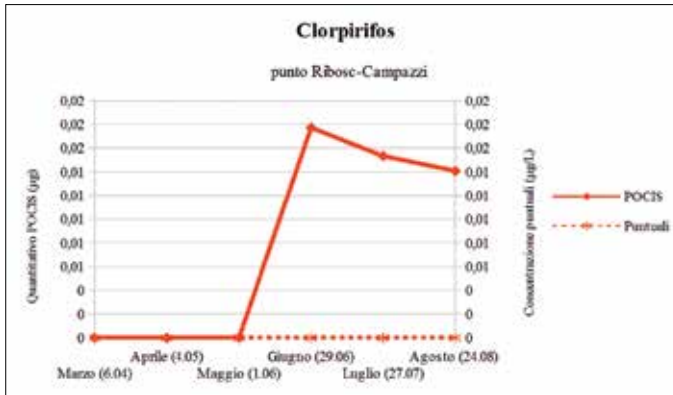


Grafico 1 - Andamento del principio attivo Clorpirifos nel punto Ribosc-Campazzi rilevato con puntuali e POCIS. Nell'asse delle x tra parentesi sono riportati i giorni del campionamento puntuale/cambio POCIS. Fonte: Elaborazione propria.

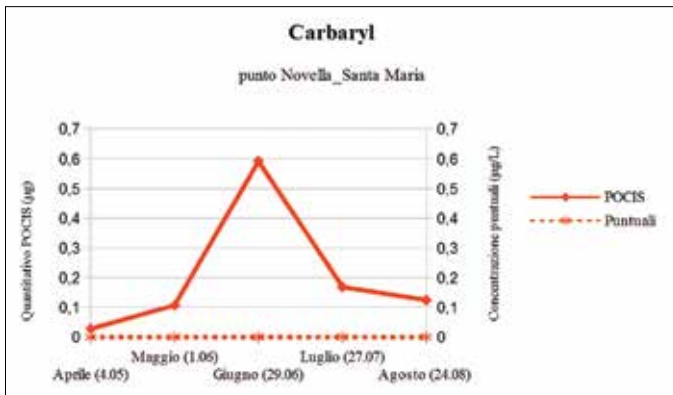


Grafico 2 - Andamento del principio attivo Carbaryl nel punto Novella-Santa Maria rilevato con puntuali e POCIS. Nell'asse delle x tra parentesi sono riportati i giorni del campionamento puntuale/cambio POCIS. Fonte: Elaborazione propria.

Nei grafici soprastanti, le linee di andamento rappresentano due informazioni differenti: le linee piene con i rombi si riferiscono al quantitativo in μg di principio attivo assorbito da resina e membrane dei POCIS (asse primaria delle Y), mentre le linee tratteggiate con gli asterischi rappresentano la concentrazione in $\mu\text{g/L}$ registrata dai puntuali (asse secondaria delle Y). Si ribadisce come il confronto tra le due linee voglia solo mostrare presenza e assenza dei principi attivi e non sia di tipo quantitativo, poiché sono dati che rappresentano informazioni differenti. Osservando la situazione del Rio Ribosc (Grafico 1) e tenendo presente che tra le misure di miglioramento dello stato di salute di tale rio c'era il divieto di utilizzare il

Clorpirifos, il risultato ottenuto con il POCIS risulta ancora più importante, poiché riesce a determinarne la presenza. Come si vede dal Grafico 1, la presenza rilevata dal POCIS risale al mese di giugno, luglio e agosto, quindi si esclude la possibilità che tale presenza sia ascrivibile ai trattamenti degli anni precedenti, poiché nei primi mesi di campionamento il POCIS non ha assorbito nulla. Si può quindi considerare che qualcuno lo abbia utilizzato nonostante il divieto, quindi le informazioni che derivano dal monitoraggio passivo risultando più accurate, permettono agli enti incaricati di agire sul problema. Basandosi solamente sui risultati dei puntuali, le considerazioni fatte sull'area d'interesse sarebbero molto differenti. Come nel caso del Clorpirifos, anche il principio attivo Carbaryl, vietato da alcuni anni, viene rilevato solamente dal POCIS (Grafico 2), mentre il campionamento puntuale non ne registra la presenza. Tuttavia, per meglio chiarire le motivazioni della presenza di questi due principi attivi, andrebbero fatti degli studi specifici in merito. Il POCIS si dimostra essere solamente un buono strumento per avere una visione più chiara e dettagliata dello stato di salute del corpo idrico.

Conclusioni

Dal presente lavoro, i POCIS si sono rivelati uno strumento molto più efficace dei campionamenti puntuali nel settore del monitoraggio in quanto sono in grado di rilevare quantitativi di principi attivi che solitamente non vengono registrati sia perché si trovano in concentrazioni troppo basse per essere determinati, sia perché nel momento preciso del campionamento non erano ancora pre-

sentì nel corso d'acqua. Tuttavia, una delle problematiche centrali di questo strumento si è rilevata essere la possibilità di calcolare la concentrazione media pesata al tempo di esposizione partendo dal quantitativo di principio attivo assorbito dalla resina. Come è stato lungamente descritto precedentemente in merito al tasso di assorbimento, le criticità relative agli Rs sono molteplici. Sono quindi in corso molti studi per riuscire a risolverle. Nonostante ciò, anche in assenza della possibilità di utilizzare tale strumento per ottenere informazioni quantitative tramite la CTWA, il POCIS risulta comunque essere uno strumento molto utile in quanto permette di effettuare uno screening qualitativo accurato della presenza di possibili fonti di inquinamento di contaminanti organici, permettendo per esempio la determinazione di quei detergenti definiti come inquinanti emergenti, che oggi sfuggono ai campionamenti puntuali (IBRAHIM *et al.*, 2013b). Inoltre, comportandosi come un organismo acquatico, permette di valutare quale potrebbe essere il grado di assorbimento dei contaminanti dagli organismi esposti (ALVAREZ *et al.*, 2004). Tuttavia, alcuni studiosi (HARMAN *et al.*, 2011) giustamente sottolineano come siano molte le lacune in merito alle dinamiche ed ai processi di accumulo dei principi attivi nei POCIS. Andrebbero quindi approfondite adeguatamente queste tematiche, come per esempio lo studio relativo al trasporto degli analiti tra le membrane, prima di riuscire a rendere i POCIS uno strumento quantitativo altamente affidabile.

Attualmente quindi lo strumento dei POCIS non risulta adottabile ai fini del monitoraggio nazionale per via dell'impossibilità di determinare CTWA affidabili e per le altre criticità riscontrate. Inoltre, misurando una concentrazione media pesata al tempo di esposizione, questi strumenti non riescono a rilevare i picchi di presenza nell'andamento del principio attivo nel tempo di esposizione e quindi potrebbero dare informazioni fuorvianti. Infine, poiché la legislazione in termini di monitoraggio delle acque considera delle soglie limite tarate sulle caratteristiche dei campionamenti puntuali, per poter

introdurre i campionatori passivi anche le normative europee e nazionali andrebbero adattate a questa nuova tipologia di monitoraggio. Tuttavia, come più volte sottolineato, confrontandoli con i POCIS, sono ormai evidenti i limiti dei campionamenti puntuali. Non potendo utilizzare attualmente i campionatori passivi come strumento unico, una delle possibilità di miglioramento del monitoraggio tradizionale potrebbe essere quella di decidere la data dei vari campionamenti puntuali in relazione alle date dei trattamenti che vengono fatti o di qualsiasi altro evento che possa portare ad una contaminazione dei corsi d'acqua. Inoltre, i campionatori passivi potrebbero essere affiancati ai puntuali nel caso di situazioni particolarmente critiche per avere un quadro più completo della contaminazione. Infine, date le potenzialità riconosciute a questo strumento, per migliorarne l'utilizzabilità sono considerati fondamentali studi approfonditi ed ulteriori sia in merito alla possibilità di calcolare la CTWA con Rs affidabili, sia per meglio comprendere la variabilità dei dati raccolti tramite tali campionatori.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare Paolo Negri, Renato Grazi e Marco del Bianco di APPA per aver condiviso con me questo progetto di lavoro ed avermi aiutata nei campionamenti e nelle analisi di laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- ALTIERI, M. A., 2012 - *Insect pest management in the agroecosystems of the future*. Anno LX, 40: 137-144.
- ALVAREZ, D. A., HUCKINS, J. N., PETTY, J. D., JONES-LEPP, T., STUER-LAURIDSEN, F., GETTING, D. T., GODDARD, J. P., GRAVELL, A., GREENWOOD, R., MILLS, G., VRANA, B., 2007 - *Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS)*. In R. GREENWOOD, G. MILLS, & B. VRANA, 2007 - *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 48: 171-197.
- ALVAREZ, D. A., PETTY, J. D., HUCKINS, J. N., JONES-LEPP, T. L., GETTING, D. T., GODDARD, J. P., & MANAHAN, S. E., 2004 - *Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments*.

Environmental Toxicology and Chemistry, 23(7): 1640–1648.

ARDITSOGLOU, A., & VOUTSA, D., 2008 - *Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers*. Environmental Pollution, 156(2): 316–324.

GÓRECKY, T., & NAMIEŚNIK, J., 2002 - *Passive sampling*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 21(4): 276–291.

HARMAN, C., ALLAN, I. J., & BÄUERLEIN, P. S., 2011 - *The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS*. Environmental Science & Technology, 45(21): 9120–9121.

IBRAHIM, I., TOGOLA, A., & GONZALEZ, C., 2013a - *In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water*. Talanta, 116 (Supplement C): 495–500.

IBRAHIM, I., TOGOLA, A., & GONZALEZ, C., 2013b - *Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration*. Environmental Science and Pollution Research, 20(6): 3679–3687.

LI, H., HELM, P. A., PATERSON, G., & METCALFE, C. D., 2011 - *The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS)*. Chemosphere, 83(3): 271–280.

MACLEOD, S. L., MCCLURE, E. L., & WONG, C. S. (2007). *Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water*. Environmental Toxicology and Chemistry, 26(12): 2517–2529.

MAZZELLA, N., DUBERNET, J.-F., & DELMAS, F., 2007 - *Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers*. Journal of Chromatography A, 1154(1), 42–51.

MORIN, N., MIÈGE, C., COQUERY, M., & RANDON, J., 2012 - *Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 36(Supplement C), 144–175.

NAMIEŚNIK, J., ZABIEGALA, B., KOT-WASIK, A., PARTYKA, M., & WASIK, A., 2005 - *PASSIVE SAMPLING AND/OR EXTRACTION TECHNIQUES in environmental analysis: a review*. Analytical and bioanalytical chemistry, 381(2): 279–301.

POMA, G., ROSCIOLI, C., GUZZELLA L., BORRELLI, R., CESTI, P., VAGO, F., GSCHWEND, P., 2015 - *Utilizzo di campionatori passivi in polietilene per la valutazione di inquinanti organici persistenti nei sedimenti e nelle acque dei fiumi e dei laghi*. *Notiziario dei metodi analitici*. ISRA, CNR, 1.

POULIER, G., LISSALDE, S., CHARRIAU, A., BUZIER, R., DELMAS, F., GERY, K., MAZZELLA, N., 2014 - *Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed*. The Science of the Total Environment, (497–498): 282–292.

SEETHAPATHY, S., GÓRECKY, T., & LI, X., 2008 - *Passive sampling in environmental analysis*. Journal of Chromatography A, 1184(1): 234–253.

TOGOLA, A., & BUDZINSKI, H., 2007 - *Development of Po-*

lar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems, 79, 6734–6741.

VAN SCOY-DASILVA, A., POULSEN, A., & TJEERDEMA, R., 2012 - *The Potential of POCIS and SPMD Passive Samplers to Measure Pesticides in California Surface Waters (No. Final Report Agreement No. 11-C0115)*.

VRANA, B., ALLAN, I., GREENWOOD, R., MILLS, G., DOMINIAK, E., SVENSSON, K., MORRISON, G., 2005 - *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water*. Trends in Analytical Chemistry, 24(10): 845–868.

Camilla Forti

Agenzia Provinciale per la Protezione Ambientale
(APPA) di Trento
Settore Laboratorio, via Lidorno 1 - 38123 Trento
E-mail: camilla.forti.tn@gmail.com

KEY WORDS: POCIS, campionatori passivi, campionamenti puntuali

RIASSUNTO

Nell'ultimo decennio, in accordo con la normativa europea (Direttiva Quadro sulle acque, 2000/60/CE), si è evidenziata la necessità di migliorare il monitoraggio dei corpi idrici europei con lo scopo di mantenere uno standard di qualità adeguato. In virtù di queste considerazioni, l'obiettivo di questa tesi consiste nello sperimentare una tipologia di campionamento passivo basata sull'utilizzo dei Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS), strumento in grado di accumulare molecole polari anche a basse concentrazioni poiché rimane in esposizione per un periodo di tempo prolungato. Il presente lavoro è stato svolto in collaborazione con l'Agenzia Provinciale per la Protezione Ambientale (APPA) di Trento in merito a due tratti di corsi d'acqua situati in Val di Non (Trentino-Alto Adige), confrontando i dati raccolti tramite la nuova metodologia con quelli dei campionamenti puntuali. Sulla base del periodo di ricerca di 6 mesi e di un'approfondita revisione bibliografica sul tema, sono state sviluppate riflessioni e considerazioni circa le potenzialità e le lacune dei POCIS e quindi gli studi futuri necessari per migliorare questo strumento.

KEY WORDS: *POCIS, passive sampling, grab sampling*

ABSTRACT

In the last decade, in accordance with the European regulations (Water Framework Directive, WFD, 2000/60/CE) it has been highlighted the need to implement a proper water monitoring to maintain an adequate quality standard. Therefore, this work aims at testing a new water monitoring methodology with the use of Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS), a type of passive samplers which is able to collect polar molecules even at low concentrations since it stays in exposure for an extended period of time. This research has been conducted in collaboration with Provincial Environmental Agency of Trento (APPA) in relation to two problematic rivers in Val di Non (a valley in Trentino-Alto Adige), comparing data collected with passive and traditional monitoring. Considerations and evaluations on POCIS' strengths and weaknesses have been made based on a six-month fieldwork and a detailed bibliographic review on the subject, and therefore on which future studies are needed.