

Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Campionamento dei metalli nelle acque di transizione
e costiere con la tecnica del Gradiente Diffusivo su
strato sottile (DGT)



Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Campionamento dei metalli nelle acque di transizione
e costiere con la tecnica del Gradiente Diffusivo su
strato sottile (DGT)

PROGETTO MONITOOL

Giugno 2023

© Istituto Tecnologico delle Isole Canarie (ITC)

Dipartimento dell'acqua

Prima edizione: Maggio 2021

ISBN: 978-84-09-52723-6

Per maggiori informazioni:

agua@itccanarias.org

SOMMARIO

Questo documento intende essere una guida all'utilizzo più corretto dei campionatori passivi DGT (Gradiente Diffusivo su strato sottile o Diffusive Gradient in Thin films) nelle acque di transizione e costiere per il monitoraggio della loro qualità. La metodologia¹ è stata sviluppata dai partner del Progetto Interreg MONITool con l'obiettivo di garantire la comparabilità e la riproducibilità dei dati ottenuti da ciascun partner del progetto in regioni diverse. La guida fornisce informazioni pratiche e dettagliate su tutti gli aspetti da considerare prima dell'impiego di questi dispositivi e nelle fasi successive di deposizione, recupero e trattamento dei campionatori per l'analisi dei metalli in traccia. Pur non essendo un protocollo standard, queste linee guida rispondono alla necessità di un approccio comune e all'intenzione di promuovere le migliori pratiche.

FONDI

La realizzazione di questa guida è stata finanziata dal progetto MONITool (contratto n°: EAPA_565/2016) cofinanziato dal Fondo europeo di sviluppo regionale attraverso il Programma Interreg Atlantic Area. Il presente lavoro riflette solo il punto di vista degli autori e il Programma che l'ha finanziato non può essere ritenuto responsabile per qualsiasi uso che possa essere fatto delle informazioni in esso contenute.

AUTORI

Questa guida è stata redatta da Vanessa Millán e Marta Rodrigo dell'Istituto Tecnológico de Canarias (ITC). Il gruppo di revisione era composto dai seguenti esperti, tutti membri del Consorzio del progetto MONITool:

6 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Blánaid White e Fiona Regan – Dublin City University (DCU), Irlanda
Miguel Caetano – Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), Portogallo
German Rodriguez, Iratxe Menchaca, Joana Larreta e María Jesús Belzunce – Fundación AZTI (AZTI), Spagna
Florence Menet-Nédélec, Isabelle Amouroux, Jean-Louis Gonzalez e Stephane Guesdon – Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), Francia
Philippe Bersuder e Thi Bolam – Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science (CEFAS), Regno Unito
Barbara Marras, Marco Schintu e Natalia Montero – Università di Cagliari (UNICA), Italia
Margarida Correia dos Santos – Instituto Superior Técnico (IST), Portogallo
Craig D. Robinson – Marine Scotland Science (MSS), Scozia
Brendan McHugh – Marine Institute (MI), Irlanda
Gary R. Fones – University of Portsmouth, Regno Unito
Hao Zhang – Lancaster University, Regno Unito

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Vanessa Millán, Marta Rodrigo, Isabelle Amouroux, María Jesús Belzunce, Philippe Bersuder, Thi Bolam, Miguel Caetano, Margarida M. Correia dos Santos, Gary R. Fones, Jean-Louis Gonzalez, Stephane Guesdon, Joana Larreta, Barbara Marras, Brendan McHugh, Iratxe Menchaca, Florence Menet-Nédélec, Natalia Montero, Fiona Regan, Craig D. Robinson, José Germán Rodríguez, Marco Schintu, Blánaid White and Hao Zhang. A Good Practice Guide for the Use of DGTs. Sampling of metals in transitional and coastal waters by Diffusive Gradient in Thin films (DGT) technique. 2021. Publisher: Instituto Tecnológico de Canarias. ISBN: 978-84-09-30846-0.

Contenuti

1. Introduzione	11
1.1. Scenario	11
1.2. Obiettivo	12
2. Campionatori Passivi DGT	13
3. Metodologia DGT	17
3.1. Campionatori Passivi DGT	17
Principio	17
Tipologia utilizzata	17
Conservazione dei DGT in laboratorio	19
Unità necessarie	19
3.2. Reagenti, materiali e attrezzature	20
Reagenti	20
Materiali	20
Attrezzatura	21
3.3. Caratteristiche del sito di campionamento	21
3.4. Campionamento passivo basato sui DGT	22
Linee guida generali per l'impiego dei DGT	22
Montaggio del supporto-DGT	22
Trasporto al sito di deposizione	24
Struttura designata per l'installazione dei DGT	24
Durata del campionamento	27
3.5. Deposizione dei DGT	28
3.6. Parametri chimico-fisici in situ	29
3.7. Recupero e trasporto dei DGT	30

8 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

3.8. Smontaggio del supporto e conservazione dei DGT	31
3.9. Smontaggio dei DGT ed estrazione pre-analisi	32
3.10. Determinazione dei metalli in traccia negli eluati DGT (breve panoramica)	35
3.11. Calcolo della concentrazione misurata dal DGT	36
3.12. Trattamento dei dati	39
4. Progetto MONITOOL: nuovi strumenti per il monitoraggio della qualità dell'acqua	41
5. Riferimenti	42

Lista delle figure

Figura 1. (A) Metalli prioritari della DQA e (B) Altri metalli misurati dai DGT nel progetto MONITOOL	18
Figura 2. Opzioni di strutture designate per la deposizione dei DGT: (A) dal fondo e (B) dalla superficie (Fonte: ITC)	25
Figura 3. Sintesi del processo di trattamento (Fonte: IFREMER)	40

Lista delle tabelle

Tabella 1. Dispositivi DGT® disponibili per l'impiego in soluzione. Fonte: Compilato dagli autori sulla base delle informazioni contenute in www.dgtresearch.com	15
Tabella 2. Coefficienti di diffusione degli ioni metallici nel gel DGT (pori aperti) a diverse temperature da 1 a 35°C (Unit of D: E-6 cm ² /s)	38

Lista delle immagini

Immagine 1.	Alcuni esempi di dispositivi DGT: (A) dispositivo DGT a pistone utilizzato per l'analisi delle acque, (B) dispositivo DGT a pistone utilizzato nei terreni asciutti e (C) DGT a piatto utilizzato per sedimenti e terreni allagati	13
Immagine 2.	DGT per i componenti metallici	14
Immagine 3.	(A) DGT assemblato e (B) DGT smontato che mostra i suoi diversi componenti.....	18
Immagine 4.	Struttura per l'impiego dei DGT: (A) supporto e rete per i DGT; (B) fotografia dettagliata del supporto dei DGT; (C) posizionamento dei DGT nel supporto	23
Immagine 5.	Assemblaggio dei DGT all'interno di un doppio sacchetto, conservato insieme al materiale necessario in una borsa frigo con pacchetti di ghiaccio	25
Immagine 6.	Strutture per la deposizione dei DGT utilizzate in MONITOOL: (A) Estuario del Fal, Regno Unito (Fonte: CEFAS); (B) Fontelles, Francia; (C) Baia di Dublino, Irlanda	26
Immagine 7.	Crescita del biofilm sull'assemblaggio di DGT a Taliarte (Gran Canaria): (A) Prima della deposizione e (B) Dopo 7 giorni di esposizione	27
Immagine 8.	(A) Assemblaggio del supporto-DGT in località Tagus (Fonte: IPMA) e (B) Esposizione del "bianco di campo".....	29
Immagine 9.	Registrazione dei parametri dell'acqua con una sonda multiparametrica	29

10 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Immagine 10.	Recupero dei DGT: (A) presso la località di Gando (Gran Canaria, Spagna; (B) presso la località "Museo" Pasaia (Guipúzcoa, Spagna; (C) Doppio sacchetto contenente il supporto-DGT e il DGT "bianco di campo" a Saint-Nazaire, Francia.....	31
Immagine 11.	(A); Esposizione dei DGT "bianco di laboratorio" e "bianco di campo"; (B) DGT esposti nel loro sacchetto di plastica etichettato individualmente	32
Immagine 12.	(A) Apertura del DGT; (B) Prelievo della resina Chelex-100; (C) Inserimento di Chelex-100 in una provetta di eluizione	34
Immagine 13.	Sequenza generale dello smontaggio dei DGT e dell'estrazione pre-analisi	34
Immagine 14.	(A) Eluati dei DGT pronti per l'analisi e (B) ICP-MS per l'analisi dei metalli degli eluati dei DGT.....	36
Immagine 15.	Etichetta DGT con le loro specificità	37

1. Introduzione

1.1. Scenario

Secondo la Direttiva Quadro sulle Acque dell'UE (DQA, 2000/60/CE), il buono stato chimico dei corpi idrici è raggiunto quando le concentrazioni delle sostanze prioritarie non superano i limiti fissati dagli Standard di Qualità Ambientale (SQA o EQS, "Environmental Quality Standards") stabiliti dalla Direttiva 2008/105/CE (successivamente modificata dalla Direttiva 2013/39/UE). Per quanto riguarda i metalli, gli SQA si riferiscono alla concentrazione disciolta, cioè alle concentrazioni di metalli misurate in un campione d'acqua precedentemente filtrato attraverso un filtro da 0,45 µm o sottoposto a un pretrattamento equivalente.

L'approccio più comunemente utilizzato per monitorare la conformità ai requisiti della Direttiva Quadro sulle Acque per i metalli si basa su campioni d'acqua ottenuti mediante campionamento puntuale, seguito da filtrazione (metalli disciolti), preconcentrazione e analisi strumentale². I limiti del campionamento puntuale a bassa frequenza, come la mancanza di rappresentatività in sistemi dinamici e l'incapacità di tenere conto della biodisponibilità e della potenziale tossicità dei contaminanti, sono stati discussi altrove^{3,4}. Pertanto, l'inclusione di metodologie complementari, che integrino le fluttuazioni ambientali dei metalli e/o misurino la speciazione dei metalli che può essere più facilmente correlata agli effetti ecotossicologici, potrebbe migliorare la qualità della valutazione.

I campionatori passivi sono stati utilizzati come alternativa per misurare le concentrazioni di metalli labili nelle acque⁵. Il DGT⁶ (Diffusive Gradients in Thin films) è il campionatore più utilizzato per la misurazione in situ dei metalli labili⁷. I campionatori DGT accumulano metalli in modo continuo durante il periodo di utilizzo,

12 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

che di solito va da alcuni giorni a settimane. Ciò fornisce concentrazioni medie di metalli ponderate nel tempo e consente di ottenere limiti di quantificazione inferiori rispetto ai campioni di acqua⁸. Inoltre, i campionatori DGT accumulano solo ioni metallici liberi e complessi metallici facilmente dissociabili, una concentrazione operativamente nota come metallo labile, che è stata correlata alla tossicità osservata in diversi tipi di organismi^{9,10,11}. Questi vantaggi potrebbero favorire l'inclusione della tecnica DGT nei programmi di monitoraggio.

D'altra parte, il fatto che l'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO) abbia pubblicato nel 2011 il documento ISO 5667-23:2011¹² che specifica le procedure per la determinazione delle concentrazioni medie ponderate nel tempo e delle concentrazioni di equilibrio della frazione libera disciolta dei composti organici e organometallici e di sostanze inorganiche, compresi i metalli, nelle acque superficiali mediante campionamento passivo, seguito da analisi, sembra essere un chiaro indicatore della tendenza odierna a ricercare metodi di campionamento più adeguati per il monitoraggio della qualità delle acque.

Infine, la Direttiva 2013/39/UE¹³, per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel campo della politica delle acque, specifica che “I nuovi metodi di monitoraggio, come il campionamento passivo e altri strumenti, sono promettenti per un loro utilizzo futuro e il loro sviluppo dovrebbe pertanto essere perseguito”.

1.2. Obiettivo

Questa guida alle buone pratiche è incentrata sui dispositivi DGT, che sono i campionatori passivi più utilizzati per i metalli, e copre i seguenti aspetti:

- Principio
- Manipolazione dei DGT

- Stima del tempo di esposizione appropriato sul campo
- Preparazione e assemblaggio dei campionatori passivi
- Selezione del sito di campionamento e misure di sicurezza
- Deposizione e recupero dei campionatori passivi
- Estrazione degli analiti dai campionatori passivi
- Analisi
- Calcoli

2. Campionatori Passivi DGT

L'acronimo DGT sta per *Diffusive Gradient in Thin films* (Gradiente Diffusivo su strato sottile). Un DGT è un dispositivo semplice in plastica e robusto che accumula sostanze disciolte in modo controllato, fornendo la concentrazione in situ durante il periodo di utilizzo.

Sono utilizzati dal 1994, quando Hao Zhang e William Davison (Lancaster University) hanno sviluppato la tecnica DGT per rilevare i metalli negli ambienti marini. Da allora, la tecnica DGT si è estesa a un numero significativo di elementi e i dispositivi sono stati modificati, sviluppando diversi tipi e configurazioni utilizzati per: l'analisi di acque, terreni asciutti, sedimenti e terreni allagati (Immagine 1).

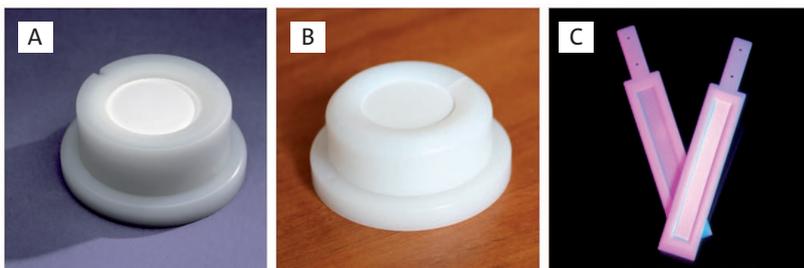


Immagine 1. Alcuni esempi di dispositivi DGT: (A) dispositivo DGT a pistone utilizzato per l'analisi delle acque, (B) dispositivo DGT a pistone utilizzato nei terreni asciutti e (C) DGT a piatto utilizzato per sedimenti e terreni allagati. Fonte: www.dgtresearch.com

14 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Con oltre 800 pubblicazioni scientifiche, è stato confermato in tutto il mondo che i DGT funzionano per un'ampia gamma di sostanze. Oggi costituiscono uno strumento di ricerca e monitoraggio ampiamente utilizzato da scienziati, agenzie, industrie, consulenti, ecc.

Questa guida si concentra sui DGT a pistone utilizzati per l'analisi delle acque (o delle soluzioni). Sono costituiti da una base e da un tappo circolare aderente con un'apertura (finestra del DGT). Come mostrato nell'immagine 2, uno strato di resina (ad es. Chelex-100), un gel diffusivo e una membrana filtrante sono impiantati su un pistone (o base) su cui viene posizionato un tappo a chiusura. Gli elementi o i composti di interesse passano attraverso il filtro a membrana e il gel diffusivo e vengono legati/accumulati nella resina in modo controllato.

D Diffusive

G Gradient

T Thin films

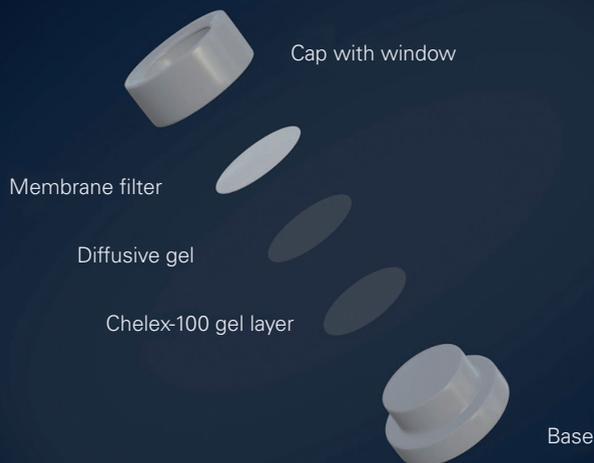


Immagine 2. DGT per i componenti metallici. Fonte: Progetto MONITOOL.

Utilizzando diversi tipi di membrane filtranti, gel diffusivi e resine, è possibile determinare un'ampia gamma di analiti (Tabella 1):

Tabella 1. Dispositivi DGT® disponibili per l'impiego in soluzione

	Possibilità di misurare	Membrana filtrante	Gel diffusivo	Resina
Dispositivo DGT LSNM-NP per metalli (A)	Fino a 30 metalli, tra cui: Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, etc.	PES (Polieter-sulfone)	APA 0.8 mm (Poliacrilammide reticolata con agarosio)	Chelex-100
Dispositivo DGT LSNP-NP per P e metalli (B)	P e metalli presenti come ioni ossidrilici, tra cui: As, Mo, Sb, Se, U, V, W, etc.	PES	0.8 mm APA	Ossido di ferro
Dispositivo DGT LSNT-NP per P, metalli (B) e glifosato	P e metalli presenti come ioni ossidrilici o fortemente idrolizzati, tra cui: Al, As, Mo, Sb, Se, U, V, W. Anche glifosato	PES	0.8 mm APA	Ossido di titanio (Metsorb)
Dispositivo DGT LSNZ-NP per P e metalli (B)	P e metalli presenti come ossanioni, tra cui: As, Mo, Sb, Se, V, etc.	PES	0.8 mm APA	Ossido di zirconio precipitato
Dispositivo DGT LSNX-NP per metalli (A e B) e P	Fosfati e polifosfati e fino a 40 metalli, tra cui: Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, U, V, W, Zn, etc.	PES	APA 0.8 mm	Resina mista di Chelex-100 e ossido di titanio (Metsorb)
Dispositivo DGT LSNY-NP per metalli (A e B) e P	Fosfati e polifosfati e fino a 40 metalli, tra cui: As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, U, V, W, Zn, etc.	PES	APA 0.8 mm	Resina mista di Chelex-100 e ossido di ferro (ferriidrite)
Dispositivo DGT LSNB-AP	Hg ²⁺ e metilmercurio e As (III)	PES	Agarosio 0.8 mm	Gel di silice funzionalizzata con 3-mercaptopropile

16 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

	Possibilità di misurare	Membrana filtrante	Gel diffusivo	Resina
Dispositivo DGT LSNE-NP	Cr (VI) in presenza di Cr (III)	PES	0.8 mm APA	Resina funzionale di N-metil-D-glucamina (DMDG)
Dispositivo DGT LSNV-NP	Tecnezio (Tc)	PES	0.8 mm APA	Resina dispersa TEVA
Dispositivo DGT LSNN-AP	Nitrati in acqua dolce	PES	Agarosio 0.8 mm	Resina stirene SIR-100-HP (assorbente a base di divinilbenzene con gruppi funzionali amminici)
Dispositivo DGT LSNH-NP	Solfuro	PES	0.8 mm APA	Ioduro d'argento
Dispositivo DGT LSNC-AP per antibiotici e droghe illegali	Una serie di composti polari, tra cui gli antibiotici e alcune droghe illecite	PES	Agarosio 0.8 mm	Resina XAD-18
Dispositivo DGT LSND-AP per prodotti farmaceutici diversi dagli antibiotici	Una serie di composti polari, compresi i prodotti farmaceutici diversi dagli antibiotici	PES	Agarosio 0.8 mm	HLB (leganti bilanciati idrofili-lipofili)
Dispositivo DGT LSNR-AT	Bisfenoli	Politetrafluoroetano (PTFE)	Agarosio 0.8 mm	Carbone attivo
Dispositivo DGT LSND-AN	Prodotti per la casa e la cura della persona	Nuclepore in Policarbonato	Agarosio 0.8 mm	HLB
Dispositivo DGT LSND-AG	Pesticidi ed erbicidi	Polipropilene idrofilo (GHP)	Agarosio 0.8 mm	HLB

Fonte: Compilato dagli autori sulla base delle informazioni contenute in www.dgtresearch.com

3. Metodologia DGT

3.1. Campionatori Passivi DGT

Principio

I metalli nell'acqua possono essere presenti sia allo stato disciolto (solubile) sia allo stato particolato (insolubile). I metalli disciolti sono in forma ionica libera o formano complessi inorganici o organici in soluzione.

Il principio base dei DGT è che, una volta deposti i dispositivi nell'acqua, durante l'intero periodo di esposizione, i complessi metallici in soluzione possono diffondere nello strato di gel del DGT. I complessi che si dissociano durante la migrazione nel gel diffusivo si fissano in modo irreversibile sulla resina. Questi complessi sono detti labili (potenzialmente disponibili per il biota)^{14, 15}.

Tipologia utilizzata

Il campionatore passivo utilizzato nel progetto MONITOOL e presente in questa guida è il dispositivo DGT LSNM-NP per i metalli in traccia cationici nelle acque, costituito da un supporto DGT standard in plastica con (Immagine 3):

- Gel diffusivo: poliacrilammide reticolata con agarosio (APA) di 0.8 mm
- Membrana filtrante: polietersulfone (PES) con dimensione dei pori di 0,45 µm
- Resina: Chelex-100

18 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Questi dispositivi DGT sono forniti da DGT® Research Ltd (Lancaster, Regno Unito) presso: <https://www.dgtresearch.com/product/lsnm-loaded-dgt-device-for-metals-a-in-solution/>

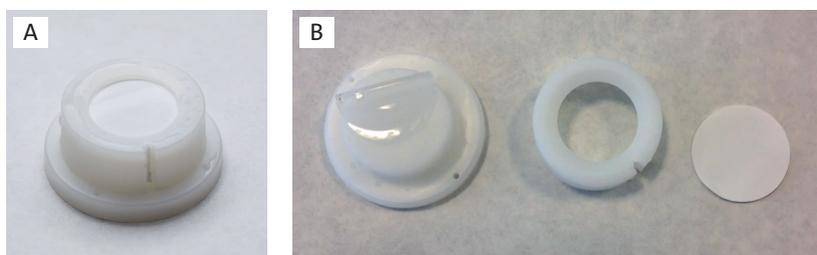


Immagine 3. (A) DGT assemblato e (B) DGT smontato che mostra i suoi diversi componenti. Fonte: Progetto MONITOOL.

Questo dispositivo DGT può essere utilizzato per misurare fino a trenta metalli. La Figura 1, mostra i metalli specifici misurati nel progetto Monitool:

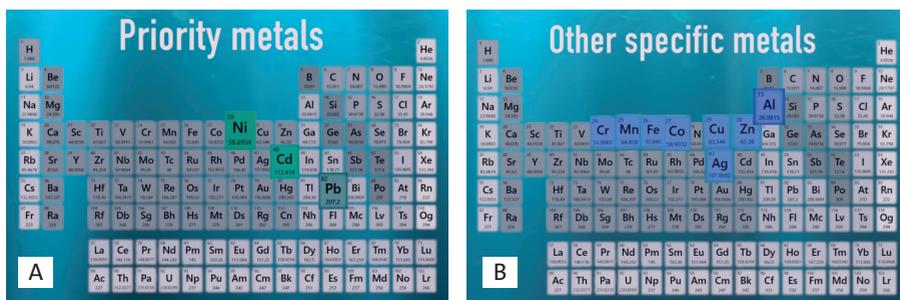


Figura 1. (A) Metalli prioritari della DQA e (B) Altri metalli misurati dai DGT nel progetto MONITOOL.

Conservazione dei DGT in laboratorio

I dispositivi DGT sono forniti in sacchetti di plastica puliti e sigillati contenenti alcune gocce di soluzione di NaNO_3 0,01M (o NaCl 0,01M).

Per evitare la contaminazione dei dispositivi DGT, il contatto diretto con essi deve essere ridotto al minimo:

- Conservare i DGT in condizioni di refrigerazione (4°C), evitando il congelamento per non compromettere le prestazioni.
- Controllare i DGT circa una volta alla settimana per garantire il mantenimento delle condizioni di umidità. Se necessario, aggiungere qualche altra goccia di soluzione 0,01M NaNO_3 (o 0,01M NaCl) non contaminata dai metalli in traccia.
- Indossare sempre guanti senza polvere, preferibilmente non colorati, quando si maneggiano i DGT per evitare contaminazioni.

Unità necessarie

Per ogni sito di campionamento saranno necessari almeno otto dispositivi DGT:

- 3 DGT “bianchi di laboratorio”
- 1 DGT “bianco di campo” per sito
- 4 DGT per il campionamento in ciascun sito: 3 DGT per l'analisi dei metalli in traccia mediante ICP-MS e 1 DGT da tenere come "riserva"

20 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

NOTE:

- I DGT **“bianchi di laboratorio”** sono dispositivi DGT non esposti. Si raccomanda un minimo di tre DGT bianchi di laboratorio per la rilevazione di valori anomali (come la contaminazione metallica derivante dal processo di produzione).
- Il DGT **“bianco di campo”** è necessario per identificare la contaminazione esterna. Consiste in un dispositivo DGT aggiuntivo, da esporre per breve tempo all'aria:
 - In laboratorio, durante la manipolazione e l'assemblaggio dei DGT.
 - Nel sito di campionamento, durante la deposizione e il recupero dei DGT.
 - In laboratorio, durante lo smontaggio dei DGT utilizzati.

3.2. Reagenti, materiali e attrezzature

Reagenti

- Acido nitrico (HNO₃), 69%, ultrapuro
- Acqua ultrapura, tipo I o migliore (resistività ≥ 18 MΩ.cm)

Materiali

- Guanti, senza polvere (preferibilmente non colorati)
- Supporti DGT (*): forniti da DGT® Research Ltd (Lancaster, Regno Unito) a: <https://www.dgtresearch.com/product/ds6-holder-for-up-to-6-solution-dgt-devices/>
- Morsetti (*), non colorati (es. fascetta)
- Sacchetti di plastica (*)
- Rete (*), non colorata o bianca (facoltativa)

- Pinzette/forbici di plastica (*), possibilmente bianche
- Provette per microcentrifuga (*), in plastica, da 1,5 e 5 ml
- Puntali per pipette (*), 100 µl, 1 ml e 5 ml
- Corde, pesi, ecc.
- Borsa frigo portatile
- Pacchetti di ghiaccio
- Cacciavite di plastica (o cacciavite in metallo coperto da plastica o guanto)

NOTE: Il materiale con (*) deve essere pulito come descritto:

- L'HNO₃ di grado analitico (69%) deve essere utilizzato per preparare un bagno di HNO₃ acquoso al 10% (v/v), in cui il materiale da utilizzare in laboratorio e nelle campagne di campionamento sarà immerso per un periodo che va dalle 4 ore a tutta la notte. I materiali devono essere risciacquati con acqua deionizzata e conservati in sacchetti di plastica puliti e sigillati fino al loro utilizzo.

Attrezzatura

- Cappa a flusso laminare, pressione positiva
- Pipette automatiche a volume variabile: 100 µl, 1 ml e 5 ml
- Dispositivo di misurazione della temperatura dell'acqua

3.3. Caratteristiche del sito di campionamento

Il luogo di campionamento con i DGT deve essere conforme ai seguenti requisiti:

- Accesso limitato e/o luogo discreto per persone, nuotatori, ecc.
- Possibilità di fissare il sistema.
- Profondità minima di 2 metri.

22 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

- Acqua corrente (o in movimento), ma evitando turbolenze eccessive, in particolare le bolle.
- Lontano il più possibile da qualsiasi struttura metallica.
- Possibilità di lavorare da terra, in barca e/o con un sommozzatore.
- Nel caso di porti, scegliere una posizione in cui non vi sia il rischio che il sistema rimanga impigliato su navi a motore che potrebbero viaggiare vicino ai DGT esposti.

3.4. Campionamento passivo basato sui DGT

Linee guida generali per l'impiego dei DGT

Per evitare la contaminazione:

- Il contatto diretto con i dispositivi DGT deve essere ridotto al minimo.
- Durante l'intera manipolazione del DGT (fasi di preparazione, deposizione, recupero e trattamento in laboratorio) si devono adottare procedure di manipolazione pulite.
- Indossare sempre guanti privi di polvere, preferibilmente non colorati, durante la manipolazione dei DGT.
- Non aprire o rimuovere i DGT dalla busta di plastica sigillata fino a pochi minuti prima dell'assemblaggio o della deposizione.
- Non toccare o lasciare che qualcosa entri in contatto con la membrana filtrante bianca sulla faccia del DGT.

Montaggio del supporto-DGT

I dispositivi DGT vengono assemblati prima della deposizione in un ambiente di laboratorio pulito (Immagine 4), preferibilmente

in una cappa a flusso laminare o, in alternativa, in un sacchetto di plastica pulito per evitare la contaminazione da esposizione all'aria.

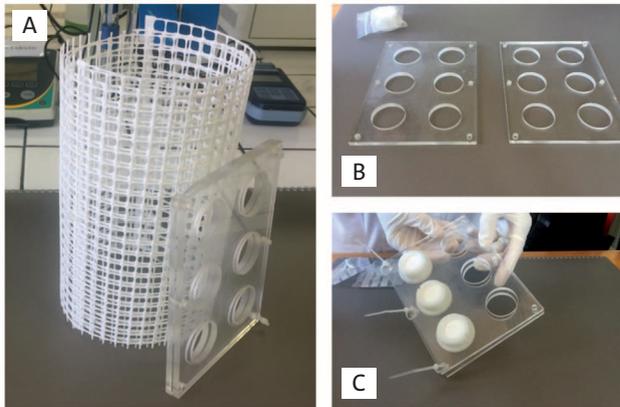


Immagine 4. Struttura per l'impiego dei DGT: (A) supporto e rete per i DGT; (B) fotografia dettagliata del supporto dei DGT; (C) posizionamento dei DGT nel supporto (Fonte: UNICA)

In laboratorio, quando si assemblano i dispositivi DGT sul supporto, per ogni sito di campionamento:

- Aprire la singola busta ed esporre il DGT “bianco di campo” su una superficie pulita, per tutta la durata dell'assemblaggio del supporto-DGT (cioè esposto simultaneamente mentre si manipolano i DGT prima della loro deposizione).
- Tutti i DGT da esporre (3 + 1 di riserva) devono essere montati sul supporto in laboratorio, conservando tutti i sacchetti di plastica individuali per conservare i DGT una volta ritirati.
- L'intero assemblaggio (DGT sul supporto) deve essere conservato in un doppio sacchetto di plastica pulito, sigillato e refrigerato prima della deposizione.
- Trasferire il DGT “bianco di campo” nel suo sacchetto di plastica originale e conservarlo in frigorifero.

24 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

NOTE: Come già detto, i DGT “bianchi di campo” (1 per sito di campionamento) sono ulteriormente esposti (ma non utilizzati) sul campo durante i processi di deposizione e recupero dei DGT e in laboratorio durante lo smontaggio dei DGT dal supporto.

A seconda del sito di campionamento considerato, può essere raccomandato di coprire il supporto con una rete (bianca, così come i morsetti necessari) prima della deposizione, al fine di evitare danni e proteggere i dispositivi DGT contro gli impatti e la degradazione accelerata da parte di pesci e altri organismi nella zona di deposizione.

L'assemblaggio delle reti dovrebbe essere eseguito in laboratorio per accelerare la deposizione dei DGT e limitare l'esposizione dei dispositivi all'aria ambiente.

Trasporto al sito di deposizione

I sacchetti di plastica sigillati contenenti i DGT (DGT, supporto e rete) e i DGT “bianchi di campo” devono essere trasportati sul campo in una borsa frigo pulita o in una scatola di polistirolo con pacchetti di ghiaccio (immagine 5).

Struttura designata per l'installazione dei DGT

Il sistema di deposizione più semplice consiste nell'uso di ormeggi, boe o altre strutture fisse (Figura 2, B), in cui i DGT assemblati nel supporto sono fissati a una corda che presenta un peso all'estremità. Un'altra opzione è quella di posizionare l'assemblaggio dei DGT tra un peso appoggiato sul fondo e una boa per mantenere i DGT all'altezza desiderata (Figura 2, A).



Immagine 5. Assemblaggio dei DGT all'interno di un doppio sacchetto, conservato insieme al materiale necessario in una borsa frigo con pacchetti di ghiaccio (Source: ITC).

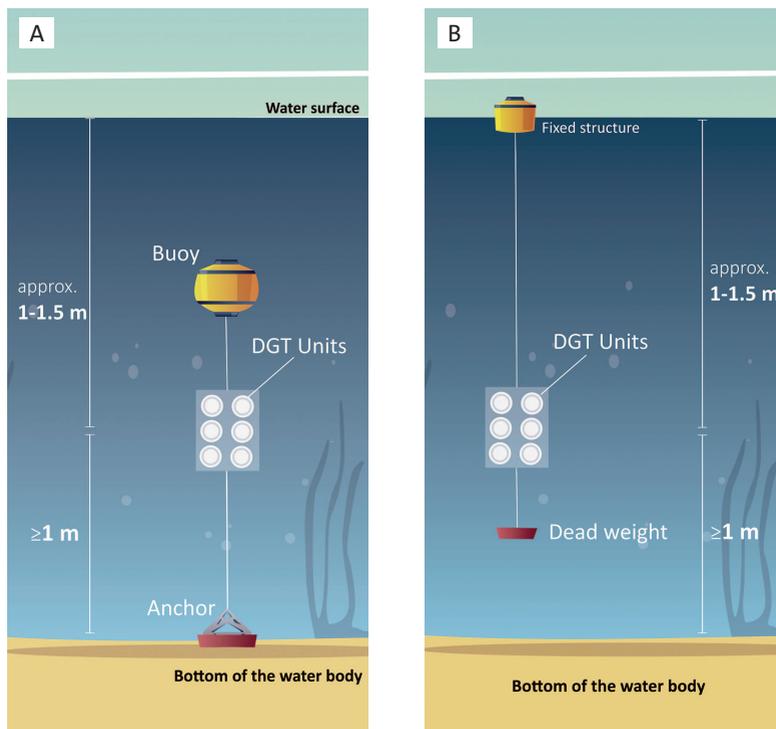


Figura 2. Opzioni di strutture designate per la deposizione dei DGT: (A) dal fondo e (B) dalla superficie (Fonte: ITC).

26 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

- Se la deposizione avviene da un'imbarcazione, tutte le operazioni di preparazione devono essere effettuate a motore spento.
- Assicurarsi che le finestre di campionamento dei DGT siano completamente immerse durante il periodo di deposizione:
 - Posizionare i DGT idealmente a una profondità di 1-1,5 m sotto la superficie e ad almeno 1 m sopra il fondale marino.
 - Nelle aree poco profonde (profondità <1 m), assicurarsi che i DGT siano completamente immersi e ad almeno 0,3-0,5 m sopra il fondale marino.

Tuttavia, bisogna tener conto delle caratteristiche del sito di campionamento per la scelta della profondità di campionamento più adatta (ad esempio, nei porti, la scelta di una profondità maggiore potrebbe garantire una riduzione della variabilità potenzialmente elevata associata alla navigazione).

Nell'immagine 6 sono mostrati esempi reali di montaggio del supporto-DGT durante le campagne di campionamento del progetto MONITOOL.

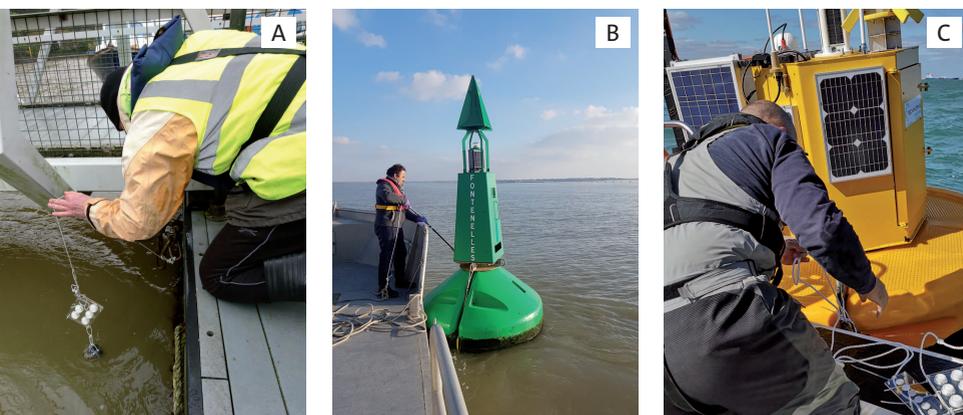


Immagine 6. Strutture per la deposizione dei DGT utilizzate in MONITOOL: (A) Estuario del Fal, Regno Unito (Fonte: CEFAS); (B) Fontelles, Francia (Fonte: IFREMER); (C) Baia di Dublino, Irlanda (Fonte: DCU).

Durata del campionamento

Tempi di esposizione compresi tra 3 e 21 giorni sono in genere sufficienti. Il tempo ottimale dipende da vari fattori:

- Da un lato, periodi di esposizione più lunghi consentono una maggiore concentrazione di metalli nel Chelex-100 e quindi in limiti di rilevamento strumentali più bassi. Inoltre, trattandosi di un campionamento medio ponderato nel tempo, è più rappresentativo della situazione reale in quanto integra le fluttuazioni dei contaminanti che si verificano durante l'impiego.
- D'altra parte, lunghi periodi di distribuzione possono portare a problemi di *fouling* (Immagine 7) e/o al raggiungimento della capacità massima di accumulo dei dispositivi DGT (circa 0,5 mg di metalli¹⁶).

Il protocollo utilizzato durante le campagne di campionamento MONITOOL ha stabilito il tempo ottimale di esposizione dei DGT in quattro giorni (cioè 4 x 24 ore).



Immagine 7. Crescita del biofilm sull'assemblaggio di DGT a Taliarte (Gran Canaria): (A) Prima della deposizione e (B) Dopo 7 giorni di esposizione (Fonte: ITC).

NOTE: Se le concentrazioni dei metalli sono molto basse, come in un ambiente marino extra costiero, e non vi è alcuna indicazione di crescita di biofilm sulla superficie dei dispositivi, possono essere appropriati tempi di esposizione più lunghi.

3.5. Deposizione dei DGT

I DGT devono essere deposti secondo le seguenti istruzioni:

- Indossando guanti privi di polvere (preferibilmente non colorati), esporre il DGT “bianco di campo” su una superficie pulita (Immagine 8) fino a quando i DGT non sono immersi in acqua.
- Rimuovere il supporto-DGT dal sacchetto di plastica e fissarlo (con o senza rete) sulla struttura designata.
- Immergere immediatamente i DGT.
- Registrare con precisione il tempo di deposizione al minuto più vicino.
- Successivamente, rimettere il DGT “bianco di campo” nella busta di plastica originale e conservarlo in frigorifero fino al giorno del recupero dei DGT.
- Conservare il sacchetto di plastica originale (chiaramente etichettato e sigillato) per conservare i supporti-DGT nella fase di recupero.
- Registrare la profondità di deposizione e la temperatura dell'acqua.
- Se la variazione di temperatura durante il periodo di deposizione è compresa entro ± 2 °C, sarà sufficiente una media (o la temperatura iniziale e finale). Se la variazione è maggiore, l'ideale sarebbe ottenere la temperatura media da una registrazione integrata delle temperature (ad esempio, un data logger).

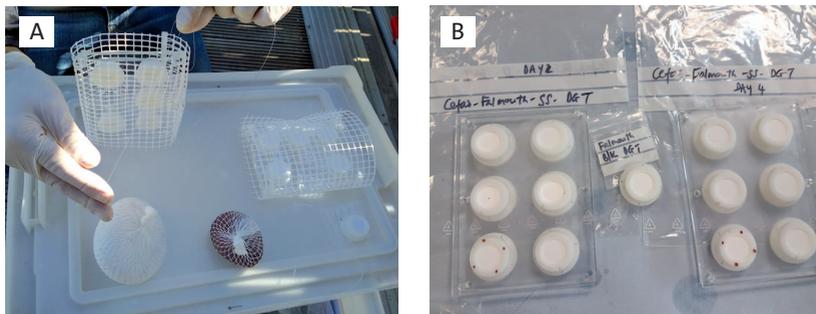


Immagine 8. (A) Assemblaggio del supporto-DGT in località Tagus (Fonte: IPMA) e (B) Esposizione del "bianco di campo" (Fonte: CEFAS).

3.6. Parametri chimico-fisici in situ

Se, oltre alla temperatura, vengono registrati in situ altri parametri chimico-fisici dell'acqua alla profondità di immersione dei DGT, è necessario utilizzare una sonda multiparametrica adeguatamente calibrata in ogni punto (Immagine 9). I parametri chimico-fisici da misurare sono: profondità (m), temperatura (°C), conducibilità specifica (mS/cm), ossigeno disciolto e saturazione (mg/L e %, rispettivamente) e pH.

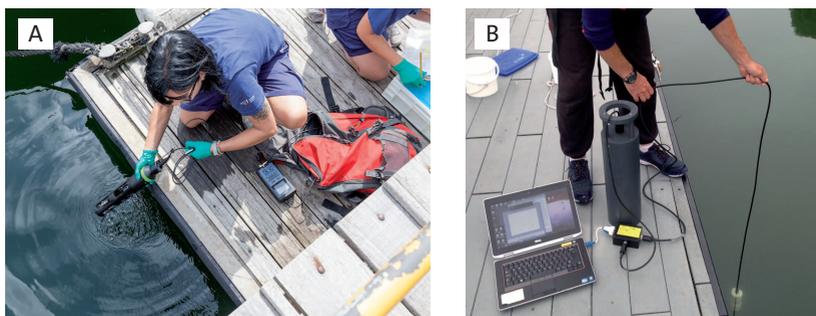


Immagine 9. Registrazione dei parametri dell'acqua con una sonda multiparametrica (fonte: (A) AZTI; (B) CEFAS).

30 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

NOTE: Se il campionamento puntuale dell'acqua è necessario anche per la determinazione di altri parametri chimico-fisici di supporto (SPM, DOC, torbidità, ecc.), deve essere eseguito precedentemente, prima della deposizione/recupero dei DGT e prima della misurazione in situ dei parametri chimico-fisici:

Campionamento puntuale dell'acqua → DGT (deposizione/recupero) → Misurazioni in situ

3.7. Recupero e trasporto dei DGT

Una volta trascorso il tempo di esposizione, il recupero e il trasporto dei DGT (Immagine 10) devono essere eseguiti secondo le seguenti istruzioni.

Se si utilizza un'imbarcazione per le operazioni di recupero, il motore deve essere sempre spento.

- Esporre il DGT “bianco di campo” (precedentemente esposto durante l'assemblaggio in laboratorio e la deposizione dei DGT) su una superficie pulita per tutta la durata del processo di recupero.
- Rimuovere il supporto-DGT dalla struttura ed estrarla dall'acqua indossando guanti (privi di polvere, preferibilmente non colorati), facendo attenzione a non toccare la membrana filtrante dei DGT.
- Registrare il tempo di recupero al minuto più vicino.
- Sciacquare il supporto-DGT subito dopo il recupero con l'acqua del sito, immergendo direttamente il dispositivo (ad esempio, dalla barca, dal molo, ecc.) e scuotendolo più volte sott'acqua. In alternativa, sciacquare il supporto-DGT con un getto di acqua ultrapura non contaminata (priva di metalli).
- Scuotere il supporto-DGT per rimuovere l'acqua in eccesso (non asciugarlo).
- Collocare il supporto-DGT (contenente i DGT esposti) nel doppio sacchetto di plastica originale e sigillarlo con uno

spazio d'aria minimo. Etichettare il sacchetto con il luogo di campionamento.

- Riporre il DGT “bianco di campo” nel suo sacchetto di plastica originale.
- Registrare la temperatura dell'acqua al momento del recupero.
- Conservare i DGT “bianco di campo” e il supporto-DGT nei rispettivi sacchetti nella borsa frigo refrigerata con ghiaccio per il trasporto in laboratorio.

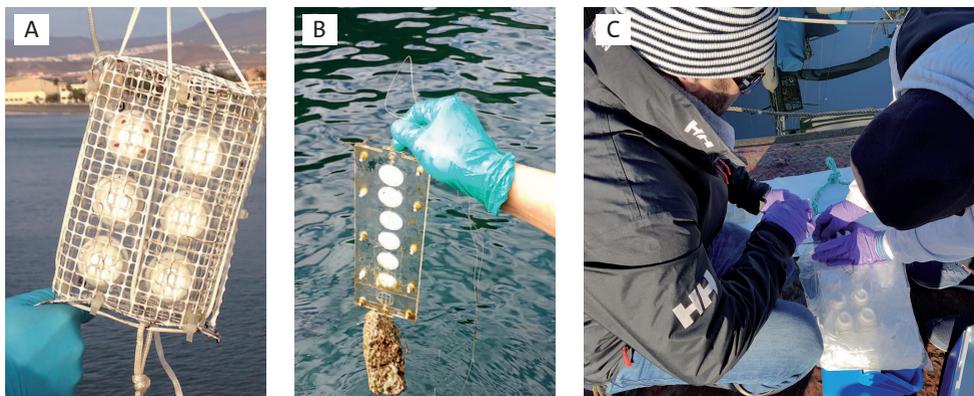


Immagine 10. Recupero dei DGT: (A) presso la località di Gando (Gran Canaria, Spagna (Fonte: ITC); (B) presso la località "Museo" Pasaia (Guipúzcoa, Spagna (Fonte: AZTI); (C) Doppio sacchetto contenente il supporto-DGT e il DGT "bianco di campo" a Saint-Nazaire, Francia (Fonte: IFREMER).

3.8. Smontaggio del supporto e conservazione dei DGT

In laboratorio (Immagine 11), sotto una cappa a flusso laminare o in un sacchetto di plastica pulito, indossando guanti privi di polvere (preferibilmente non colorati):

- Esporre il DGT “bianco di campo” (precedentemente esposto durante i processi di assemblaggio, immersione e recupero

32 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

dei DGT) su una superficie pulita per tutta la durata dello smontaggio del supporto.

- Rimuovere i singoli dispositivi DGT dal loro supporto e riporli in sacchetti di plastica etichettati singolarmente (utilizzando i sacchetti di plastica originali forniti dalla DGT® Research Ltd al momento della ricezione dei dispositivi DGT).
- Quindi, rimettere il DGT “bianco di campo” nel suo sacchetto di plastica originale.

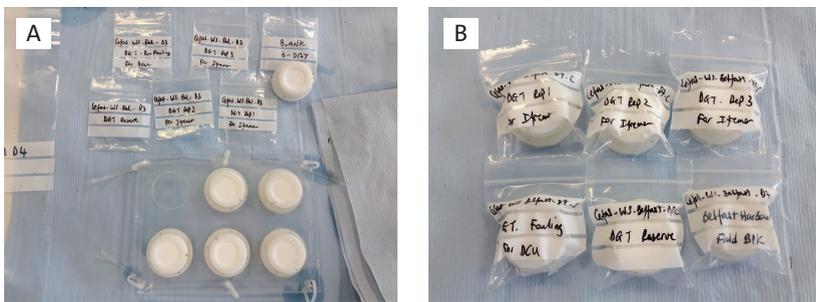


Immagine 11. (A); Esposizione dei DGT “bianco di laboratorio” e “bianco di campo”; (B) DGT esposti nel loro sacchetto di plastica etichettato individualmente (Fonte: CEFA5).

- Imbustare due volte i tre dispositivi DGT esposti e il DGT “bianco di campo”.
- Conservare in frigorifero (4°C) fino allo smontaggio dei DGT per l'estrazione e la successiva analisi.
- Evitare che i gel si secchino, perché potrebbero attaccarsi l'uno all'altro e diventare difficili da separare.

NOTE: Idealmente, i punti 3.8 e 3.9 dovrebbero essere eseguiti contemporaneamente. In alternativa, se le resine non possono essere recuperate "rapidamente", i DGT devono essere conservati in frigorifero sul loro supporto in sacchetti.

3.9. Smontaggio dei DGT ed estrazione pre-analisi

È necessario indossare sempre guanti privi di polvere e preferibilmente non colorati.

La procedura deve essere condotta in una cappa a flusso laminare pulita e a pressione positiva o, in alternativa, in un sacchetto di plastica pulito e sufficientemente grande per evitare la contaminazione da esposizione all'aria. Seguire il seguente ordine per lo smontaggio dei vari dispositivi DGT:

- I. DGT “bianchi di laboratorio”
- II. DGT “bianchi di campo”
- III. DGT esposti (dalla minore alla maggiore contaminazione prevista)

- Per recuperare la resina, inserire un cacciavite di plastica (o un cacciavite di metallo coperto da plastica o guanto) nella scanalatura del tappo e girare. Il tappo si romperà nel punto debole (Immagine 12, A).

NOTE: Nel caso in cui il tappo in plastica del DGT sia troppo duro da rompere, utilizzare una pinzetta pulita per rompere la membrana filtrante bianca ed estrarre direttamente i gel e recuperare la resina dal fondo.

- Rimuovere il tappo rotto e quindi staccare il filtro e il gel diffusivo per rivelare lo strato inferiore di resina. In alternativa, capovolgere l'intero gruppo e prelevare solo il sottile strato di Chelex-100 che rimane in cima (Immagine 12, B).
- Porre la resina, con l'aiuto delle pinzette, in una provetta pulita e aggiungere 1 ml di soluzione di HNO_3 1M (Immagine 12, C).

34 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

- Assicurarsi che la resina sia completamente immersa nella soluzione di HNO_3 . Lasciare almeno 24 ore a temperatura ambiente.



Image 12. (A) DGT opening; (B) Chelex-100 peel off; (C) Chelex-100 being placed in a sample tube (Source: UNICA).

NOTE: Per analisi urgenti, eluire il gel per almeno 2 ore su un agitatore.

- Allo scadere del tempo, pipettare un'aliquota dalla provetta contenente Chelex-100 in una nuova provetta pulita e diluirla il meno possibile con acqua ultrapura.

NOTES:

- Diluizione di 10 volte per le acque salate (il sale nel gel di resina può avere un effetto matrice sull'ICP-MS) e di 5 volte per le acque dolci.
- Per evitare che pezzi di gel rotto o di resina finiscano nella soluzione diluita, pipettare dall'alto della provetta di campione.
- Conservare le soluzioni in frigorifero (4°C) fino all'analisi dei metalli in traccia con la migliore tecnica analitica disponibile.

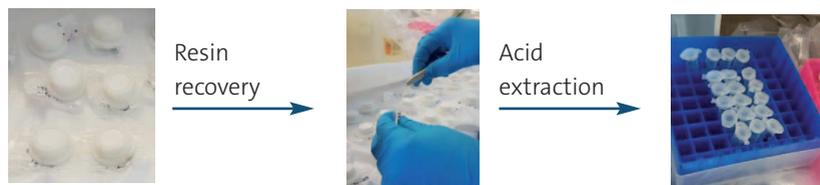


Immagine 13. Sequenza generale dello smontaggio dei DGT e dell'estrazione pre-analisi (Fonte: Ifremer).

3.10. Determinazione dei metalli in traccia negli eluati DGT (breve panoramica)

I metodi analitici comuni utilizzati per l'analisi dei metalli in traccia includono la spettroscopia di assorbimento atomico in fornello di grafite (GF-AAS), la spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) e la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

L'analisi dei metalli in tracce negli eluati DGT richiede apparecchiature analitiche altamente sensibili. Inoltre, deve consentire l'utilizzo di un volume di eluato il più basso possibile per sfruttare l'accumulo di metalli nella resina Chelex-100, ottimizzando il fattore di concentrazione della tecnica DGT e ottenendo i più bassi limiti di quantificazione (LQ).

Per tutti questi motivi, l'analisi degli eluati DGT mediante ICP-MS è il metodo consigliato.

Indipendentemente dalla tecnica analitica utilizzata, tutti i reagenti, gli standard, i campioni e i bianchi sono preparati in acidi suprapuri e in matracci di LDPE (polietilene a bassa densità) o Teflon adeguatamente puliti.

Per la quantificazione si utilizza una curva di calibrazione a più punti, che varia in base alla naturale presenza di ciascun metallo. Le soluzioni standard devono essere preparate utilizzando le soluzioni stock per le determinazioni ICP-MS diluite opportunamente in acqua ultrapura con HNO₃ 2% (v/v).

La precisione e l'accuratezza delle procedure analitiche sono controllate attraverso analisi ripetute degli elementi determinati in materiali di riferimento certificati. Ogni lotto di campioni (10-20 campioni, a seconda del numero totale) deve includere un bianco, un materiale di riferimento certificato e una soluzione di controllo qualità (CQ). Le ultime due consistono in soluzioni a base acida contenenti gli elementi target da quantificare.

36 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Quando si utilizza la tecnica ICP-MS, gli isotopi utilizzati per la quantificazione sono soggetti a interferenze isobariche e poliatomiche minime (111Cd, 208Pb, 60Ni, 27Al, 52Cr, 59Co, 65Cu, 56Fe, 55Mn e 66Zn). L'isotopo 115In viene regolarmente utilizzato come standard interno. La soluzione è preparata con acqua ultrapura e HNO₃ superpuro (2% v/v).

I metalli presenti in tutti gli eluati diluiti dei DGT possono essere misurati, compresi quelli corrispondenti ai DGT “bianchi di laboratorio” e i DGT “bianchi di campo”, per garantire risultati accurati del metodo (Immagine 14).

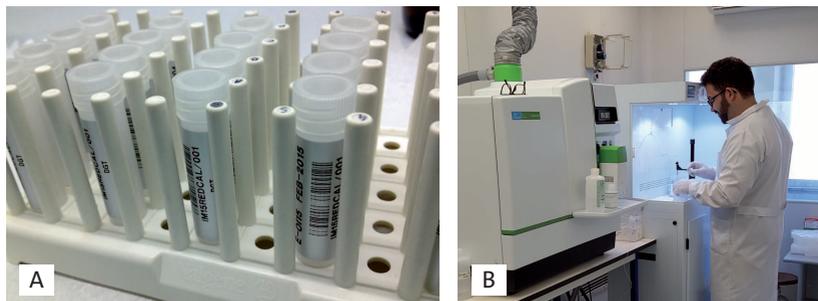


Immagine 14. (A) Eluati dei DGT pronti per l'analisi (Fonte: AZTI) e (B) ICP-MS per l'analisi dei metalli degli eluati dei DGT (Fonte: IPMA).

3.11. Calcolo della concentrazione misurata dal DGT

I calcoli vengono effettuati in due fasi:

1. Calcolare la massa di metallo (M), in g, accumulata nella resina (M) utilizzando la seguente equazione:

$$M = C_e * (V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}}) / f_e$$

dove:

- C_e è la concentrazione del metallo, in g/L, nella soluzione di eluizione di HNO_3 1M
- V_{HNO_3} è il volume di HNO_3 aggiunto alla resina
- V_{gel} è il volume del gel di resina (in genere 0,15 ml)
- f_e è il fattore di eluizione per ciascun metallo (tipicamente 0,8)

II. Calcolare la concentrazione del metallo in acqua, in g/L, misurata dal dispositivo DGT (C_{DGT}) utilizzando la seguente equazione:

$$C_{DGT} = (M * \Delta g) / (D * t * A)$$

dove:

- Δg è lo spessore, in cm, del gel diffusivo (Immagine 15; 0,078 cm) più lo spessore della membrana filtrante (0,014 cm)
- D è il coefficiente di diffusione del metallo nel gel (si veda la Tabella 2 qui sotto per il gel a pori aperti)
- t è il tempo di esposizione (in secondi)
- A è l'area di esposizione, 3,14 cm² (Immagine 15)

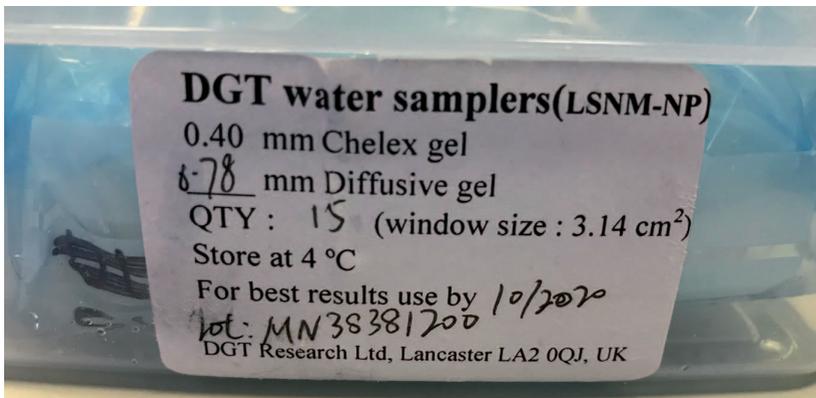


Immagine 15. Etichetta DGT con le loro specificità (Fonte: ITC).

Tabella 2. Coefficienti di diffusione degli ioni metallici nel gel DGT (pori aperti) a diverse temperature da 1 a 35° (Unit of D: E-6 cm²/s)

°C	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6.58	2.22	2.84	2.77	2.36	2.91	2.85	2.73	2.69	3.75	2.84
2	6.83	2.30	2.95	2.88	2.45	3.02	2.96	2.83	2.80	2.89	2.94
3	7.09	2.39	3.06	2.99	2.54	3.13	3.07	2.94	2.90	4.04	3.05
4	7.35	2.48	3.18	3.10	2.63	3.25	3.18	3.05	3.01	4.19	3.17
5	7.62	2.57	3.29	3.21	2.73	3.36	3.30	3.16	3.12	4.34	3.28
6	7.89	2.66	3.41	3.32	2.82	3.48	3.42	3.27	3.23	4.49	3.40
7	8.17	2.75	3.53	3.44	2.92	3.61	3.54	3.39	3.34	4.65	3.52
8	8.45	2.85	3.65	3.56	3.02	3.73	3.66	3.50	3.46	4.81	3.64
9	8.74	2.94	3.78	3.68	3.13	3.86	3.79	3.62	3.58	4.98	3.77
10	9.04	3.04	3.90	3.80	3.23	3.99	3.91	3.74	3.70	5.14	3.89
11	9.34	3.14	4.03	3.93	3.34	4.12	4.04	3.87	3.82	5.31	4.02
12	9.64	3.25	4.16	4.06	3.45	4.26	4.18	4.00	3.94	5.49	4.15
13	9.95	3.35	4.30	4.19	3.56	4.39	4.31	4.12	4.07	5.67	4.29
14	10.27	3.46	4.43	4.32	3.67	4.53	4.45	4.26	4.20	5.85	4.42
15	10.59	3.57	4.57	4.46	3.79	4.68	4.59	4.39	4.33	6.03	4.56
16	10.92	3.68	4.72	4.60	3.91	4.82	4.73	4.52	4.47	6.21	4.70
17	11.25	3.79	4.86	4.74	4.03	4.97	4.87	4.66	4.60	6.40	4.85
18	11.59	3.90	5.01	4.88	4.15	5.12	5.02	4.80	4.74	6.60	4.99
19	11.93	4.02	5.15	5.02	4.27	5.27	5.17	4.95	4.88	6.79	5.14
20	12.28	4.14	5.30	5.17	4.39	5.42	5.32	5.09	5.02	6.99	5.29
21	12.64	4.26	5.46	5.32	4.52	5.58	5.47	5.24	5.17	7.19	5.44
22	13.00	4.38	5.61	5.47	4.65	5.74	5.63	5.39	5.32	7.40	5.60
23	13.36	4.50	5.77	5.63	4.78	5.90	5.79	5.54	5.47	7.61	5.76
24	13.73	4.62	5.93	5.78	4.91	6.06	5.95	5.69	5.62	7.82	5.92
25	14.11	4.75	6.09	5.94	5.05	6.23	6.11	5.85	5.77	8.03	6.08
26	14.49	4.88	6.26	6.10	5.19	6.40	6.28	6.01	5.93	8.25	6.24
27	14.88	5.01	6.43	6.27	5.32	6.57	6.45	6.17	6.09	8.47	6.41
28	15.27	5.14	6.60	6.43	5.47	6.74	6.62	6.33	6.25	8.69	6.58
29	15.67	5.28	6.77	6.60	5.61	6.92	6.79	6.50	6.41	8.92	6.75
30	16.08	5.41	6.94	6.77	5.75	7.10	6.96	6.66	6.58	9.15	6.92

31	16.49	5.55	7.12	6.94	5.90	7.28	7.14	6.83	6.74	9.39	7.10
32	16.90	5.69	7.30	7.12	6.05	7.49	7.32	7.00	6.91	9.62	7.28
33	17.32	5.83	7.48	7.29	6.20	7.65	7.50	7.18	7.09	9.86	7.46
34	17.75	5.98	7.47	7.47	6.35	7.84	7.69	7.36	7.26	10.10	7.64
35	18.18	6.12	7.85	7.66	6.51	8.03	7.87	7.53	7.44	10.35	7.83

Fonte: <https://www.dgtresearch.com>

3.12. Trattamento dei dati

La "concentrazione di metalli nell'acqua" generata per sito (DGT in triplicato), può presentare valori insoliti, chiamati outlier. Come primo passo nel trattamento dei dati, si raccomanda il calcolo del coefficiente di variazione e/o la presentazione grafica dei dati (diagrammi a dispersione, box plots, ecc.) per identificare potenziali valori anomali.

I risultati anomali possono essere il risultato di un errore durante la raccolta dei dati o semplicemente un'indicazione della varianza dei dati.

La Figura 3 mostra il diagramma del processo di trattamento dei dati effettuato nel progetto MONITOOL per rimuovere i valori anomali dai triplicati dei DGT. I software statistici più diffusi possono essere utilizzati come ausilio per questa procedura.

Successivamente, il "trattamento statistico" (statistica descrittiva o inferenziale) dovrebbe essere applicato all'insieme dei dati risultanti (compresi tutti i bianchi dei DGT) per aiutare l'interpretazione dei risultati.

Per quanto riguarda i risultati dei bianchi (DGT "bianchi di laboratorio" e DGT "bianchi di campo"), non esiste un modo univoco di procedere. Questi bianchi possono presentare un'elevata variabilità delle concentrazioni e finora non c'è accordo all'interno della comunità scientifica sul campionamento passivo per sapere se queste correzioni debbano essere applicate o meno.

40 Guida delle Buone Pratiche per l'Utilizzo dei DGT

Per il momento, l'approccio più sicuro, peraltro applicato in MONI-TOOL, è stato:

- Verificare che i DGT “bianchi di laboratorio” siano ampiamente (dieci volte) al di sotto dei valori dei DGT esposti in campo, e non verrà effettuata alcuna correzione nei DGT esposti.
- Controllo dei DGT “bianchi di campo” per valutare la contaminazione dall'atmosfera durante l'assemblaggio, il trasporto e la deposizione/recupero in modo qualitativo. Livelli elevati nei DGT “bianchi di campo”, ad esempio, possono indicare la necessità di una revisione di queste operazioni.

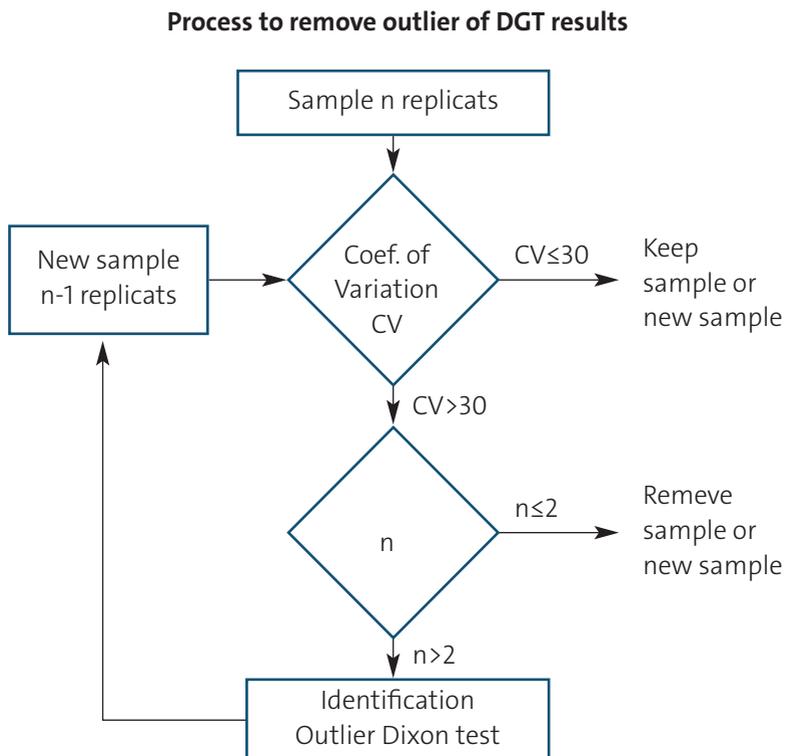


Figura 3. Sintesi del processo di trattamento (Fonte: IFREMER)

4. Progetto MONITOOL: nuovi strumenti per il monitoraggio della qualità dell'acqua

MONITOOL è un progetto europeo il cui obiettivo è fornire una solida banca dati delle concentrazioni di metalli disciolti e labili nelle acque di transizione e costiere per adattare gli Standard di Qualità Ambientale esistenti (SQA; 0,45 µm-filtrati) ai dispositivi di campionamento passivo DGT (Diffusive Gradient in Thin-films) (SQA-DGT) al fine di valutare più accuratamente lo stato chimico delle acque ai sensi della DQA.

A tal fine, otto partner hanno condotto un programma di indagine che consiste nella deposizione simultanea di dispositivi di campionamento passivo e nella raccolta di campioni puntuali, coprendo la regione atlantica dalle Isole Canarie alle Highlands & Islands scozzesi, nonché l'area mediterranea.

È stato sviluppato un protocollo di campionamento¹ per definire una serie di linee guida/metodologie che sono state seguite da tutti i partner partecipanti al fine di garantire la comparabilità e la riproducibilità dei dati ottenuti da ciascun partner nelle diverse regioni.

Maggiori informazioni: <https://www.monitoolproject.eu/>

NOTE: Le esercitazioni dimostrative sono disponibili anche sui siti web di MONITOOL e Ifremer:

<https://www.monitoolproject.eu/multimedia/videos/how-to-use-dgt-passive-samplers-for-metals>

<https://ccem.ifremer.fr/Actualites/Echantillonneurs-passifs>

Questi tutorial consentono di visualizzare le buone pratiche delle operazioni di preparazione, deposizione, recupero e trattamento in laboratorio di diversi tipi di campionatori passivi prima di inviarli ai laboratori di analisi.

5. Riferimenti

- 1 Concurrent sampling of transitional and coastal waters by Diffusive Gradient in Thin-films (DGT) and spot sampling for trace metals analysis. (Bersuder et al already submitted to MethodX journal).
- 2 CIS, 2009. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC).
- 3 Allan, I.J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., González, C. (2006). A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.043>.
- 4 Brack, W. et al. (2017). Towards the review of the European Union Water Framework Directive: recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of the Total Environment*, 576, 720-737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>.
- 5 Fernández-Gómez, C., Hintelmann, H., Díez, S. (2012). Passive Sampling for Inorganic Contaminants in Water, in: Pawliszyn, J. (Ed.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*. Academic Press, Oxford, pp. 281-296.
- 6 Davison, W., Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548. <https://doi.org/10.1038/367546a0>.
- 7 Menegário, A.A., Yabuki, L.N.M., Luko, K.S., Williams, P.N., Blackburn, D.M. (2017). Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters. *Analytica Chimica Acta* 983, 54-66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.041>.
- 8 Dabrin, A., Ghestem, J.P., Uher, E., Gonzalez, J.L., Allan, I.J., Schintu, M., Montero, N., Balaam, J., Peinerud, E., Miège, C., Coquery, M. (2016). Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise.

- Environmental Pollution 208, 299-308. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.049>
- 9 Gao, L., Gao, B., Xu, D., Liu, L. (2020). DGT: A promising technology for in-situ measurement of metal speciation in the environment. *Science of The Total Environment* 715, 136810. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136810>
 - 10 Koppel, D. J., Adams, M. S., King, C. K., & Jolley, D. F. (2019). Diffusive gradients in thin films can predict the toxicity of metal mixtures to two microalgae: validation for environmental monitoring in antarctic marine conditions. *Environmental toxicology and chemistry*, 38(6), 1323-1333. <https://doi.org/10.1002/etc.4399>.
 - 11 Strivens, J., Hayman, N., Johnston, R., Rosen, G. (2019). Effects of Dissolved Organic Carbon on Copper Toxicity to Embryos of *Mytilus galloprovincialis* as Measured by Diffusive Gradient in Thin Films. *Environmental Toxicology and Chemistry* 38, <https://doi.org/10.1002/etc.4404>.
 - 12 ISO (2011) Water quality - sampling - part 23: Guidance on passive sampling in surface waters. International Organization for Standardization, Geneva, ISO 5667-23:2011(E).
 - 13 Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy (Official Journal of the European Union, 24.8.2013, L 226/1).
 - 14 ME01: Métaux – DGT – Eaux douces, marines et usées. AQUA-REF. Application de la DGT pour la quantification de métaux dissous labiles dans l'eau. <https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche%20ME1%20-%20Echantillonneurs%20passifs%20DGT%20M%C3%A9taux.pdf>
 - 15 DGT Research Ltd. Available on-line at: <https://www.dgtresearch.com/guides-to-using-dgt/>
 - 16 Thomas, P. (2009). Metals pollution tracing in the sewerage network using the diffusive gradients in thin films technique. *Water Science and Technology*, 60 (1), 65-70. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.287>



Capofila



Partner



Partner associati



www.monitoolproject.eu