



# ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

## Sostanze prioritarie, pericolose ed emergenti: assicurazione di qualità dei dati di monitoraggio

Stefania Balzamo, Paolo de Zorzi  
ISPRA  
Servizio di Metrologia Ambientale

# Definizioni dello stato di qualità fisico-chimica secondo la Direttiva 2000/60

## **Inquinanti sintetici**

Stato elevato = Conc prossime allo zero o almeno inferiori ai LOQ delle più avanzate tecniche di analisi di impiego generali

Stato buono = Conc non superiori agli SQA

## **Inquinanti non sintetici**

Stato elevato = Conc entro la forcella di norma associata alle condizioni inalterate (valori di background)

Stato buono = Conc non superiori agli SQA

# Direttiva 90/2009/CE

Stabilisce i requisiti minimi (minimum performance criteria) per i metodi analitici usati dagli Stati Membri per il monitoraggio chimico

# Normativa nazionale

- DM 56/2009 (Monitoraggio dei corpi idrici – SQA)
- DM 260/2010 (Classificazione corpi idrici ed SQA)
- D.Lgs.219/2010 attuazione della Direttiva 2008/105/CE e della Direttiva 90/2009/CE specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque

# Quali metodi analitici per il monitoraggio (DM 260/10)

## A.3.10 Precisione e attendibilità dei risultati del monitoraggio

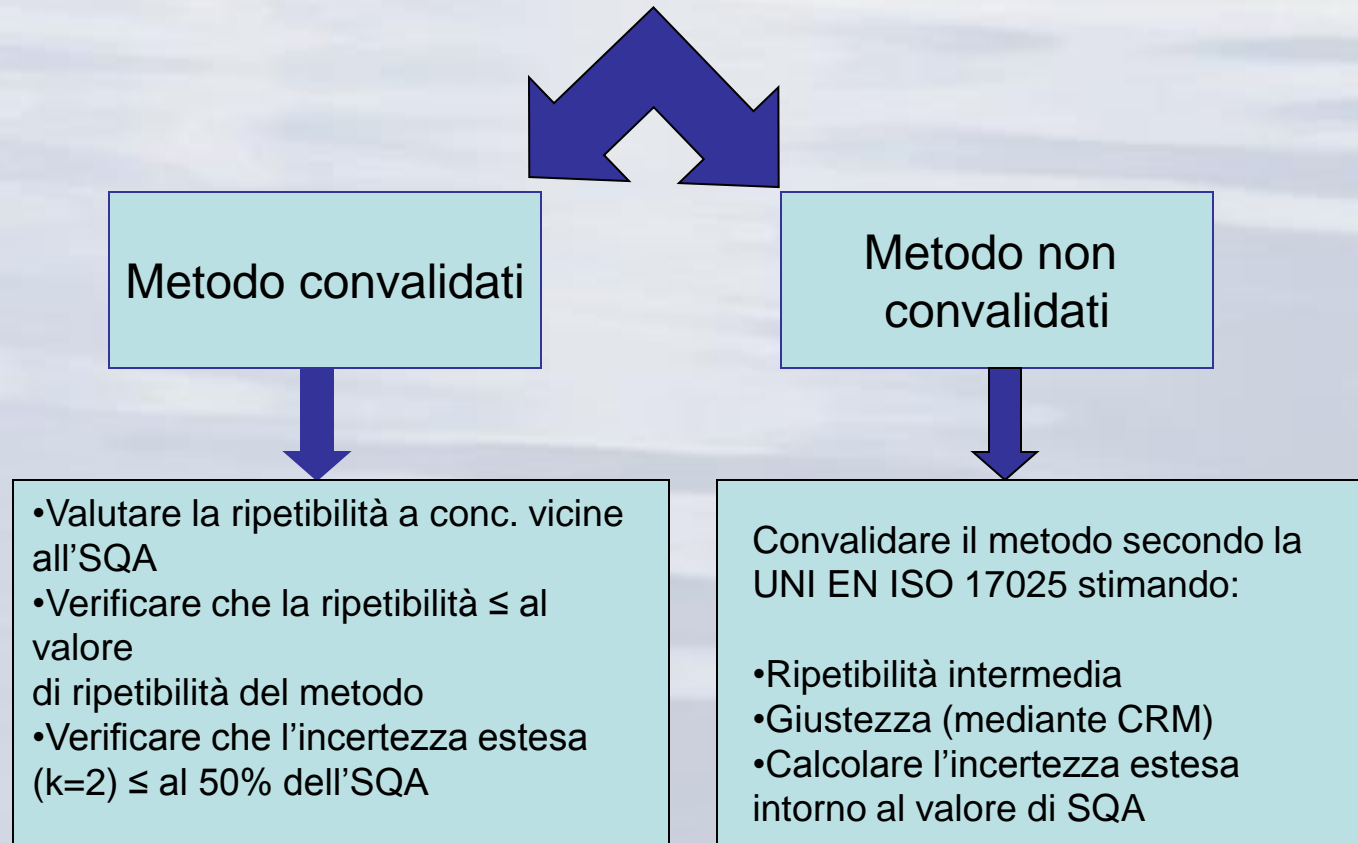
Per le sostanze dell'elenco di priorità per le acque superficiali interne si fa riferimento alle metodiche della tabella 3.9

Sono riportate norme tecniche riconosciute a livello internazionale (CEN, ISO, EPA) o nazionali (UNI, ISPRA, CNR-IRSA, ISS)

# Criteri minimi del D.Lgs.219/2010

- $U\%$  (incertezza estesa di misura con  $k=2$ )  
= 50% del valore degli SQA
- Metodo per il calcolo dell'incertezza
- LOQ (limite di quantificazione) = 30% del  
valore degli SQA

# Prestazioni minime dei metodi di misurazione



# Incertezza - Metodo normato

Se sono disponibili i dati relativi alla ripetibilità ( $\sigma_r$ ) e alla riproducibilità ( $\sigma_R$ ) del metodo, il laboratorio utilizza direttamente il dato relativo alla riproducibilità ( $\sigma_R$ ) valutando l'incerteza estesa della sua misurazione applicando la formula ( $k=2$ ):

$$U = k \times \sigma_R$$

ma è necessario dimostrare che lo scostamento del laboratorio rispetto ad un CRM sia trascurabile e che la ripetibilità del laboratorio è all'interno di quella definita dal metodo.



# Incertezza - Metodo normato ma senza convalida (1)

Se non sono disponibili i dati relativi alla ripetibilità ( $\sigma_r$ ) e alla riproducibilità ( $\sigma_R$ ) del metodo, il laboratorio procede alla convalida secondo la UNI EN ISO/CEI 17025:2005 stimando la ripetibilità intermedia del metodo e lo scostamento sistematico (giustezza) del laboratorio rispetto ad un CRM

# Incertezza: Metodo non normato

Lo scostamento del laboratorio è calcolato tramite la seguente equazione:

$$\frac{u(MRC)}{MRC} = \sqrt{\left(\frac{u_{certif}}{C_{certif}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{CRM}}{\sqrt{n}}\right)^2}$$

Poi devono essere combinati tutti i principali contributi secondo le regole di propagazione dell'incertezza (UNI 13005:2000) ottenendo l'incertezza tipo composta. Tale incertezza viene moltiplicata per  $K=2$  per avere l'incertezza estesa.

# Calcolo valori medi in presenza di valori $< \text{LOQ}$

1) Singola misura del parametro  $< \text{LOQ}$



$$X = \text{LOQ}/2$$

2) Valore medio  $< \text{LOQ}$



$$X = \text{LOQ}$$

3) Nelle  $\Sigma$  di misurandi e dei loro metaboliti se uno è  $< \text{LOQ}$

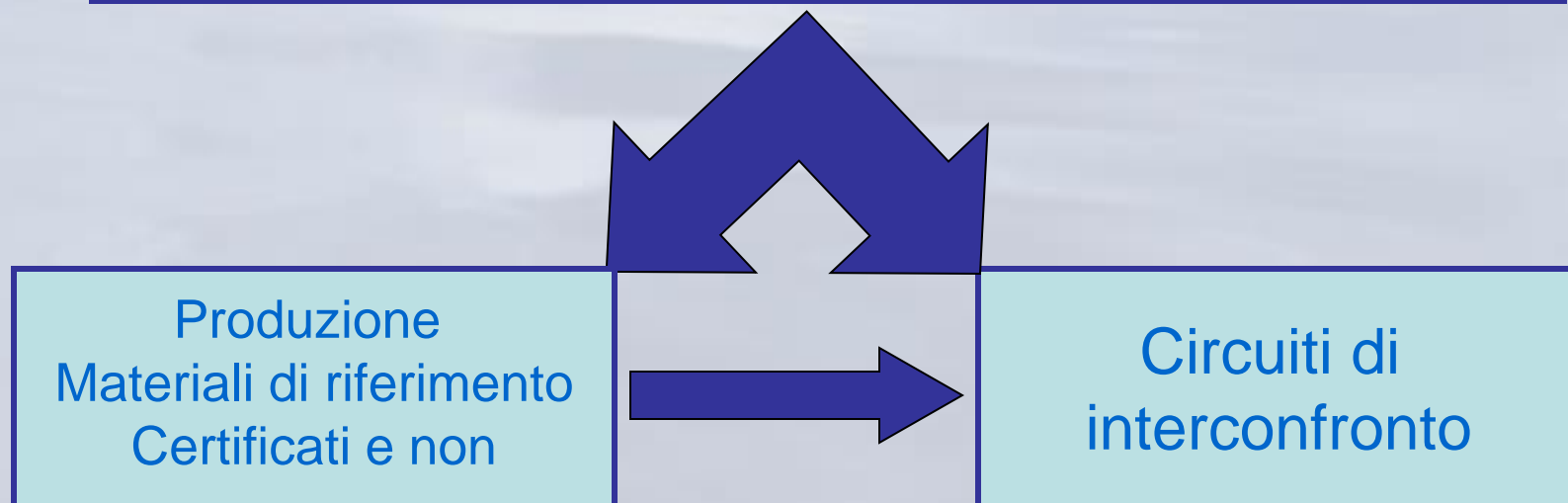


$$\text{LOQ} = 0$$

# Ruolo del Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA

1) Assicura che i metodi di analisi utilizzati dalle ARPA/APPA per il monitoraggio chimico siano convalidati e documentati ai sensi della UNI EN ISO 17025

2) Verifica che i requisiti minimi dei metodi utilizzati per il monitoraggio siano basati su un'incertezza che risponda ai criteri minimi



# Revisione degli SQA per le SP

| Sostanza                    | 2008/105/EC<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |                             | Proposta COM(2011)<br>876<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |                      | Rapporto tra<br>EQS rivisto e<br>vigente |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--|----------------------|--|
|                             | Acque<br>dolci                     | Acque<br>di mare            | Acque<br>dolci                                   | Acque<br>di mare     |  |
| Difenileteri bromurati      | $5 \times 10^{-4}$                 | $2 \times 10^{-4}$          | $4,9 \times 10^{-8}$                             | $2,4 \times 10^{-9}$ | 10204 (83333)**                          |
| fluorantene                 | $1 \times 10^{-1}$                 | $1 \times 10^{-1}$          | $6,3 \times 10^{-3}$                             | $6,3 \times 10^{-3}$ | 16                                       |
| piombo                      | 7,2                                | 7,2                         | 1,2*   | 1,3*                 | 6 (5,5)**                                |
| naftalene                   | 2,4                                | 1,2                         | 2  | 2                    | 1,2 (0,6)**                              |
| nichel                      | 20                                 | 20                          | 4,0*   | 8,6*                 | 5 (2,3)**                                |
| benzo(a)pirene              | $5 \times 10^{-2}$                 | $5 \times 10^{-2}$          | $1,7 \times 10^{-4}$                             | $1,7 \times 10^{-4}$ | 294                                      |
| benzo(b)fluorantene         | $\Sigma = 3 \times 10^{-2}$        | $\Sigma = 3 \times 10^{-2}$ | $1,7 \times 10^{-4}$                             | $1,7 \times 10^{-4}$ | 176                                      |
| benzo(k)fluorantene         |                                    |                             | $1,7 \times 10^{-4}$                             | $1,7 \times 10^{-4}$ | 176                                      |
| benzo(g,h,i)-perilene       | $\Sigma = 2 \times 10^{-3}$        | $\Sigma = 2 \times 10^{-3}$ | $1,7 \times 10^{-4}$                             | $1,7 \times 10^{-4}$ | 12                                       |
| Indeno(1,2,3-cd)-<br>pirene |                                    |                             | $1,7 \times 10^{-4}$                             | $1,7 \times 10^{-4}$ | 12                                       |

# Circuiti di interconfronto

**“ISPRA-IC021”** *Misura della concentrazione in massa di elementi in tracce in acqua a livelli bassi o prossimi agli Standard di Qualità Ambientale delle acque superficiali (As, Cd, Ni, Pb, Zn)*

**“ISPRA-IC024”** Misura della frazione in massa di IPA in sedimenti

**“ISPRA-IC027”** Misura della concentrazione in massa di composti organici (sostanze prioritarie) nelle acque

# ISPRA-IC021 – Metalli nelle acque

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Partecipanti</b> | 73 lab - 94 % delle adesioni  |
| <b>Conclusione</b>  | 2011-2012   |
| <b>Documenti</b>    | Valutazioni Preliminari z-score e Rapporto conclusivo   |
| <b>Attività</b>     | Materiali di Riferimento prodotti:<br>❖ ISPRA RM035   |
| <b>Criticità</b>    | ❖ disomogeneità calcolo incertezza<br>❖ 45% lab usa CRM in matrice<br>❖ 63% dei labs non rispetta il valore del LOQ vs SQA  |
| <b>Positività</b>   | ❖ z-score entro 1 mese dalla conclusione<br>❖ 97% delle misure accompagnate da incertezza<br>❖ l'80% dei lab con valori di z-score accettabili<br>❖ 1° circuito con valori prossimi a SQA |

# ISPRA RM035

| Elemento | Valori<br>assegnati<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | Incertezza<br>estesa<br>(%) |
|----------|---|-----------------------------|
| Arsenico | 15.0  | 4.6                         |
| Cadmio   | 0.200                                       | 2.6                         |
| Nichel   | 18.0  | 4.5                         |
| Piombo   | 6.0   | 3.2                         |
| Zinco    | 300   | 3.9                         |

| Elemento | SQA   | 50%<br>SQA | 30%<br>SQA |
|----------|-------|------------|------------|
| Cd       | 0.200 | 0.100      | 0.075      |
| Ni       | 20    | 10         | 6          |
| Pb       | 7.2   | 3.6        | 2.16       |



# Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili

| <b>% labs<br/>con<br/>Z-score</b> | <b>As</b>   | <b>Cd</b>   | <b>Ni</b>   | <b>Pb</b>   | <b>Zn</b>   |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>% ≤ 2</b>                      | <b>88,6</b> | <b>81,4</b> | <b>94,3</b> | <b>85,7</b> | <b>92,6</b> |
| <b>% 2-3</b>                      | <b>2,9</b>  | <b>8,5</b>  | <b>1,4</b>  | <b>4,3</b>  | <b>4,4</b>  |
| <b>% &gt;3</b>                    | <b>8,6</b>  | <b>10,2</b> | <b>4,3</b>  | <b>10,0</b> | <b>2,9</b>  |

# Alcune considerazioni sull'incertezza

- ❖ La maggioranza dei labs fornisce informazione su incertezza
- ❖ Rispetto del criterio incertezza vs SQA;
- ❖ Permane disomogeneità nel calcolo dell'incertezza da parte dei laboratori;
  - ❖ Calcoli impropri
  - ❖ Incongruenze tra incertezze delle misure indipendenti e quelle delle “migliori stime”

# Alcune considerazioni su LOQ

- ❖ Critico il LOQ per il Cd
- ❖ 63% dei lab non rispetta il criterio LOQ vs SQA ( $0,08-1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) per il Cd
- ❖ Calcolo LOQ ? Valori elevati di LOQ si registrano tanto per misure ottenute con tecniche generalmente considerate non adeguate alle concentrazioni di massa in esame (ICP-AES) che con le altre. Differenti modalità di calcolo

# ISPRA-IC024 – IPA nei sedimenti

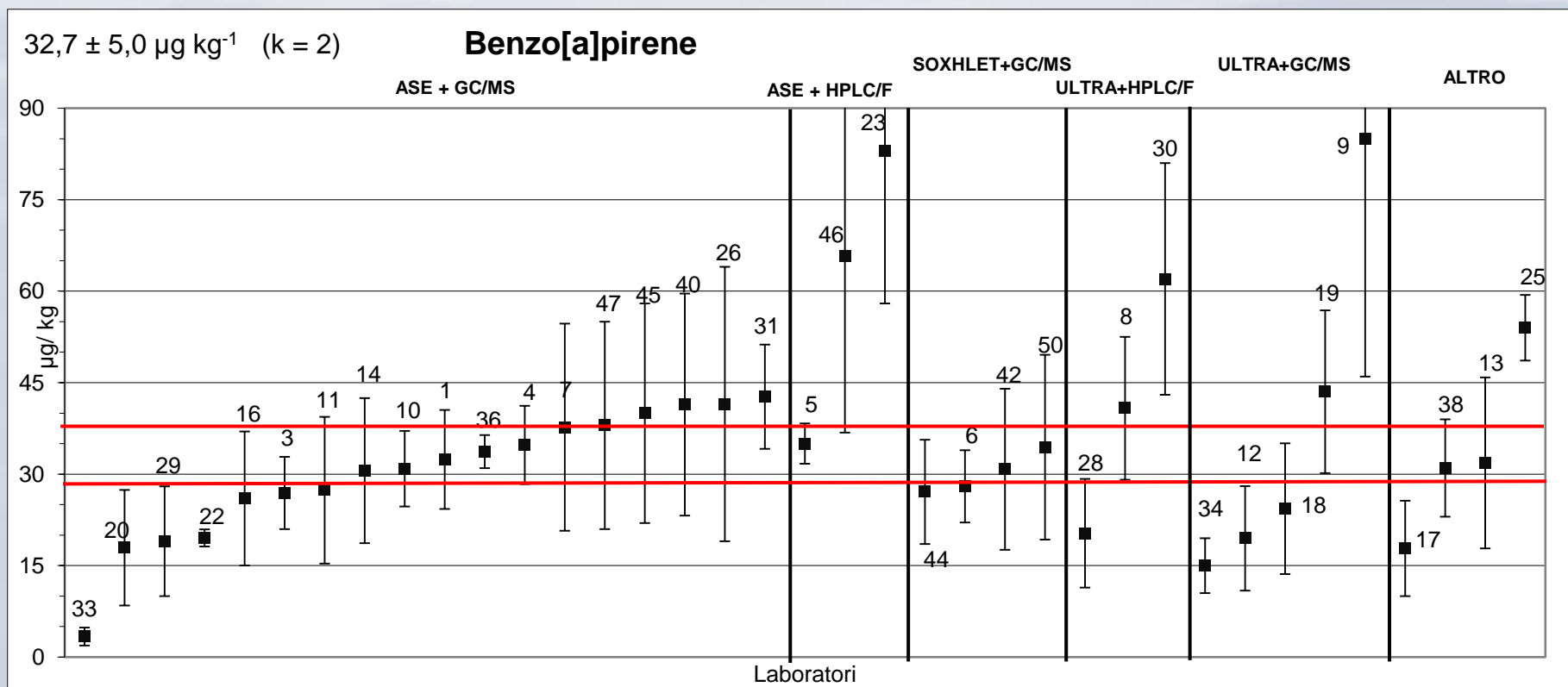
|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>Partecipanti</b> | 38 lab su 50 adesioni (76%)  |
| <b>Periodo</b>      | Nov 2012- gennaio 2013   |
| <b>Documenti</b>    | Valutazioni Preliminari z-score e Rapporto conclusivo  |
| <b>Attività</b>     | <ul style="list-style-type: none"><li>❖ Studio di stabilità</li><li>❖ ISPRA RM021</li><li>❖ Redazione rapporto</li><li>❖ Riunione plenaria</li></ul>                       |
| <b>Criticità</b>    | <ul style="list-style-type: none"><li>❖ LOQ largamente inadeguati agli SQA (Benzo[a]pirene) - prevista revisione in chiave più restrittiva a livello comunitario</li></ul> |
| <b>Positività</b>   | <ul style="list-style-type: none"><li>❖ Elevata percentuale dei valori z-score “accettabili” (valore di riferimento di consenso)</li></ul>                                 |

# ISPRA RM021

| Elemento            | Valore di riferimento                       | Incertezza estesa (*) |      |
|---------------------|---|-----------------------|------|
|                     | ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )<br>sostanza secca | SQA-<br>MA            | (%)  |
| Fluorantene         | $72,8 \pm 9,3$                              | 110                   | 12,7 |
| Benzo[b]fluorantene | $49,3 \pm 10,0$                             | 40                    | 20,2 |
| Benzo[k]fluorantene | $25,0 \pm 5,1$                              | 20                    | 20,3 |
| Benzo[a]pirene      | $30,8 \pm 3,4$                              | 30                    | 11,0 |
| Benzo[ghi]perilene  | $32,7 \pm 5,0$                              | 55                    | 15,4 |

(\*) fattore di copertura  $k=2$ , intervallo di fiducia del 95%

# ISPRA-IC024 – IPA nei sedimenti



# Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili

| LABS           | Fluo<br>rantene | Benzo[b]fluora<br>ntene | Benzo[k]fluora<br>ntene | Benzo[ghi]peri<br>lene | Benzo[a]pi<br>rene |
|----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|
| <b>% ≤ 2</b>   | <b>91,2</b>     | <b>82,9</b>             | <b>82,3</b>             | <b>88,9</b>            | <b>83,8</b>        |
| <b>% 2-3</b>   | <b>8,8</b>      | <b>14,2</b>             | <b>11,8</b>             | <b>2,8</b>             | <b>8,1</b>         |
| <b>% &gt;3</b> | <b>0,0</b>      | <b>2,9</b>              | <b>5,9</b>              | <b>8,3</b>             | <b>8,1</b>         |

# Considerazioni su ISPRA IC024

- ❖ Il 53% dei labs utilizza la formula di Horwitz-Thompson per il calcolo dell'incertezza
- ❖ La maggioranza dei labs fornisce informazione su incertezza
- ❖ Rispetto del criterio incertezza vs SQA
- ❖ Benzo[a]pirene e Benzo[k]fluorantene, con rispettivamente il 42% e il 38 % dei laboratori con LOQ non rispondenti ai requisiti di accettabilità.



# ISPRA-IC027 – Sostanze organiche prioritarie in acqua

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Partecipanti</b> | 38 lab su 50 adesioni (76%)   |
| <b>Conclusione</b>  | 2013  |
| <b>Documenti</b>    | Valutazioni Preliminari   |
| <b>Attività</b>     | <ul style="list-style-type: none"><li>❖ Studio di stabilità</li><li>❖ Produzione RM: ISPRA RM047,048,049</li><li>❖ Redazione rapporto</li></ul> |
| <b>Criticità</b>    | <ul style="list-style-type: none"><li>❖ LOQ largamente inadeguati agli SQA</li></ul>  |
| <b>Positività</b>   | <ul style="list-style-type: none"><li>❖ Elevata percentuale dei valori z-score “accettabili” (valore di riferimento di consenso)</li></ul>      |

# Valori assegnati di riferimento

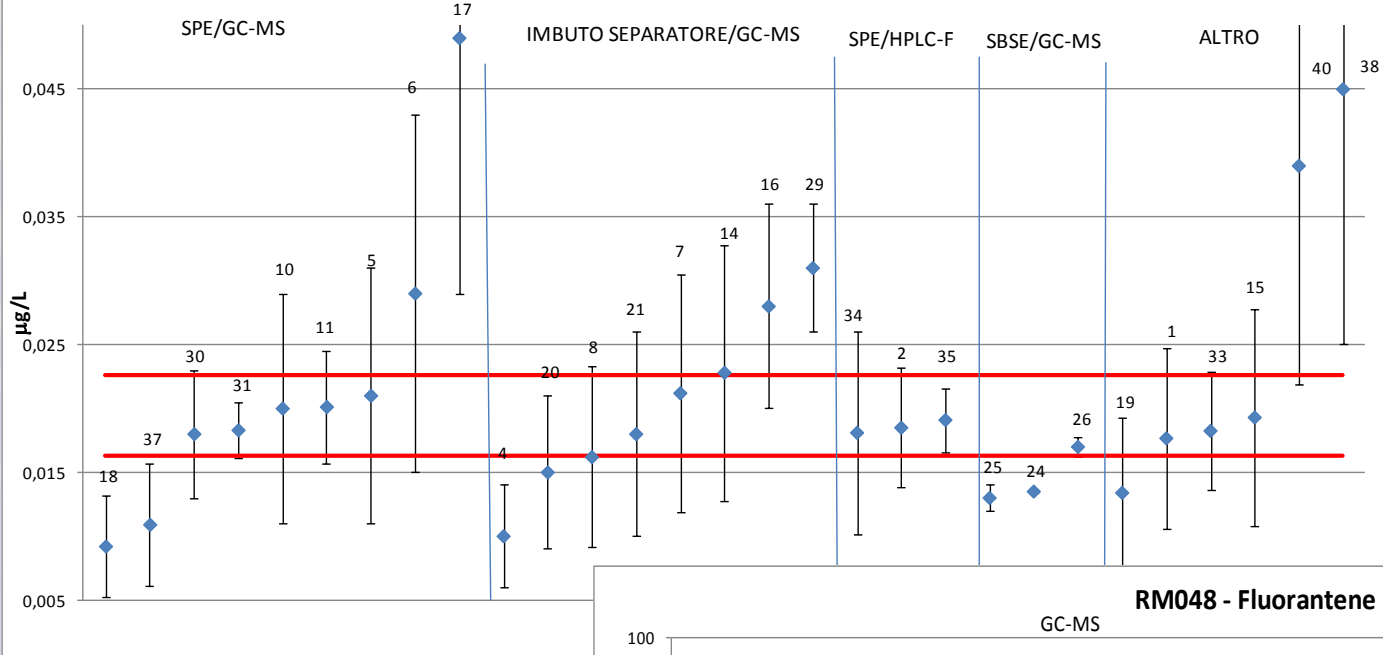
| Misurando                      | ISPRA RM047<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | ISPRA RM048<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | ISPRA RM049<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Atrazina                       | $0.7 \pm 5.0$                       | $1785 \pm 58$                       | $774 \pm 66$                        |
| Benzo[a]pirene                 | $0.008 \pm 0.050$                   | $15.0 \pm 2.7$                      | $6.5 \pm 1.0$                       |
| Clorpirifos                    | $0.03 \pm 0.20$                     | $90 \pm 5$                          | $38.9 \pm 3.0$                      |
| di-2-etilesilftalato<br>(DEHP) | $1.0 \pm 8.0$                       | $3911 \pm 325$                      | $1695 \pm 245$                      |
| Fluorantene                    | $0.01 \pm 0.08$                     | $22.5 \pm 0.8$                      | $9,8 \pm 0.6$                       |
| Simazina                       | $0.7 \pm 5.0$                       | $1514 \pm 74$                       | $656 \pm 56$                        |

# Scarto tipo obiettivo e scarto tipo del circuito

|                                     | $\sigma$ obiettivo      | $\sigma$ laboratori | $\sigma$ obiettivo      | $\sigma$ laboratori | $\sigma$ obiettivo      | $\sigma$ laboratori |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| <b>Misurando</b>                    | <b>ISPRA RM047</b><br>% |                     | <b>ISPRA RM048</b><br>% |                     | <b>ISPRA RM049</b><br>% |                     |
| Atrazina                            | 25                      | 27.8                | 15                      | 31.7                | 15                      | 42.5                |
| Benzo[a]pirene                      |                         | 32.9                |                         | 27.9                |                         | 23.8                |
| Clorpirifos                         |                         | 31.3                |                         | 36.9                |                         | 40.7                |
| di-2-<br>etilesilftalat<br>o (DEHP) |                         | 21.2                |                         | 24.1                |                         | 24.2                |
| Fluorantene                         |                         | 35.0                |                         | 21.0                |                         | 23.6                |
| Simazina                            |                         | 38.6                |                         | 31.7                |                         | 44.9                |

# Fluorantene

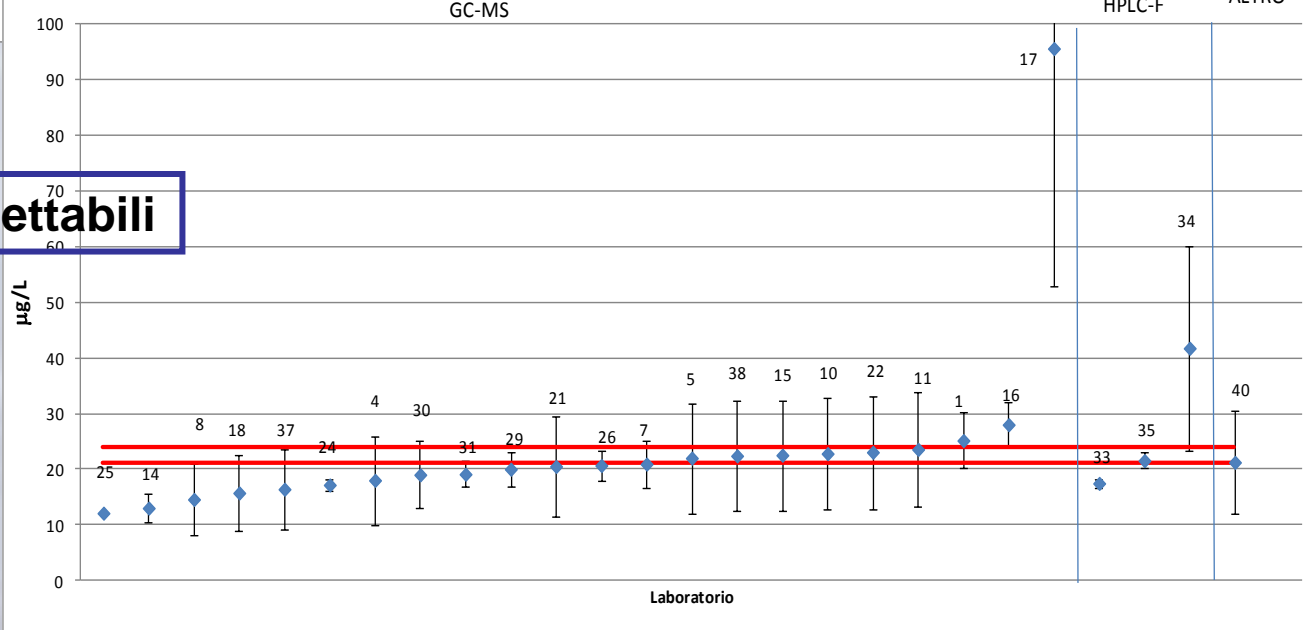
RM047 - Fluorantene



**21% di z-score non accettabili**

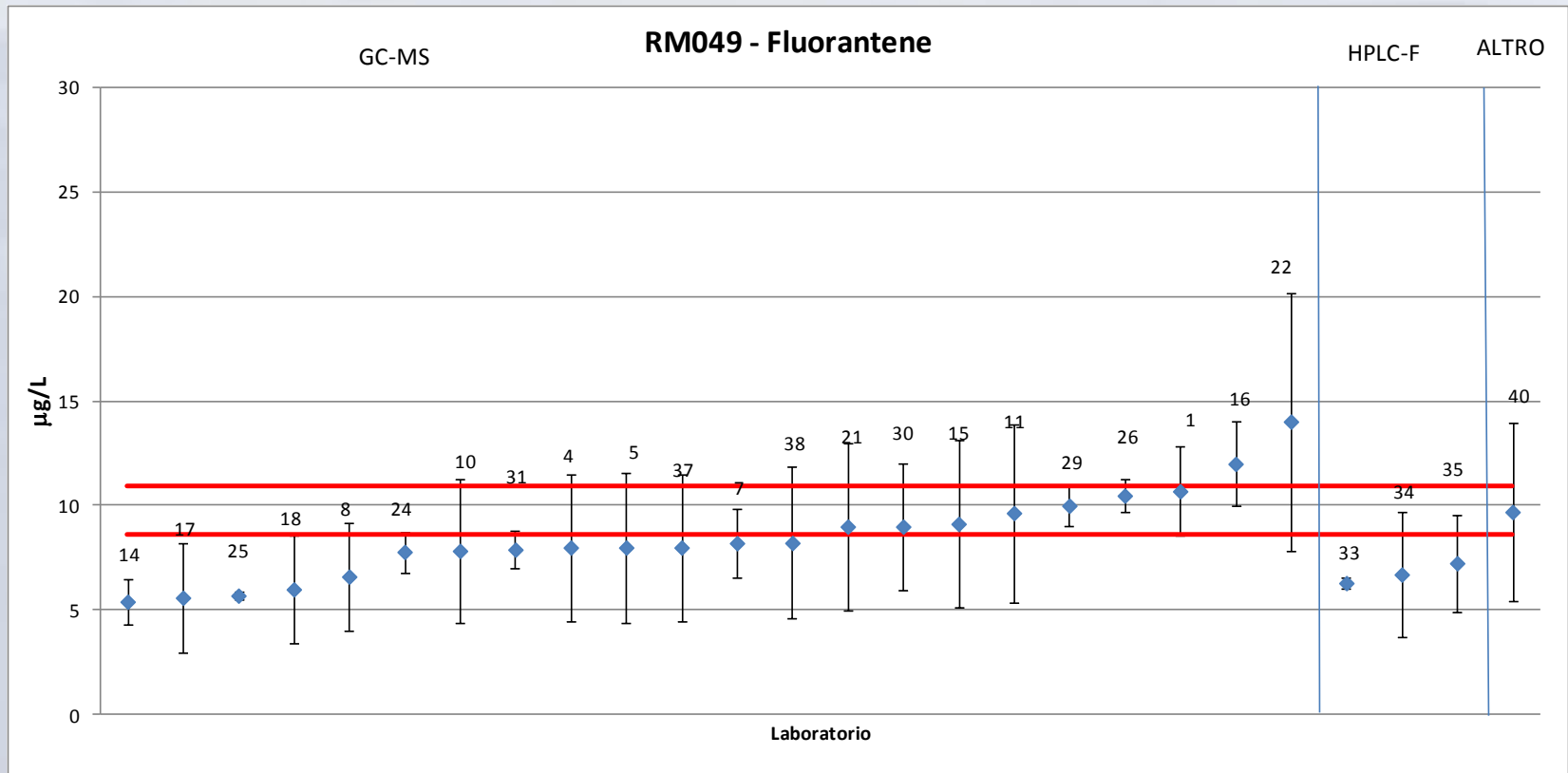
**11% di z-score non accettabili**

RM048 - Fluorantene



# Fluorantene

0% di z-score non accettabili



# Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili

|                | Atrazina   |           |           | Benzo[a]pirene |           |           | Clorpirifos |           |           |
|----------------|------------|-----------|-----------|----------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|
|                | RM047      | RM048     | RM049     | RM047          | RM048     | RM049     | RM047       | RM048     | RM049     |
| <b>% &gt;3</b> | <b>12</b>  | <b>17</b> | <b>25</b> | <b>3</b>       | <b>11</b> | <b>22</b> | <b>0</b>    | <b>21</b> | <b>26</b> |
| <b>% 2-3</b>   | <b>4</b>   | <b>13</b> | <b>12</b> | <b>10</b>      | <b>19</b> | <b>4</b>  | <b>10</b>   | <b>21</b> | <b>6</b>  |
| <b>% ≤ 2</b>   | <b>84</b>  | <b>70</b> | <b>63</b> | <b>87</b>      | <b>70</b> | <b>74</b> | <b>90</b>   | <b>58</b> | <b>58</b> |
|                | DEHP       |           |           | Fluorantene    |           |           | Simazina    |           |           |
|                | RM047      | RM048     | RM049     | RM047          | RM048     | RM049     | RM047       | RM048     | RM049     |
| <b>% &gt;3</b> | <b>0</b>   | <b>20</b> | <b>10</b> | <b>21</b>      | <b>11</b> | <b>0</b>  | <b>16</b>   | <b>17</b> | <b>29</b> |
| <b>% 2-3</b>   | <b>0</b>   | <b>10</b> | <b>0</b>  | <b>14</b>      | <b>8</b>  | <b>31</b> | <b>4</b>    | <b>12</b> | <b>8</b>  |
| <b>% ≤ 2</b>   | <b>100</b> | <b>70</b> | <b>90</b> | <b>65</b>      | <b>81</b> | <b>69</b> | <b>80</b>   | <b>71</b> | <b>63</b> |

# Il gruppo dei colleghi di ISPRA che collabora alla preparazione, caratterizzazione dei RM e all'organizzazione degli PTs per le sostanze prioritarie

Stefania Balzamo, Sabrina Barbizzi, Vanessa Bellaria,  
Monica Buchetti, Elisa Calabretta, Damiano Centioli,  
Paolo de Zorzi, Stefania Gaudino, Alessandra Pati,  
Monica Potalivo, Silvia Rosamilia, Vanessa Ubaldi