



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

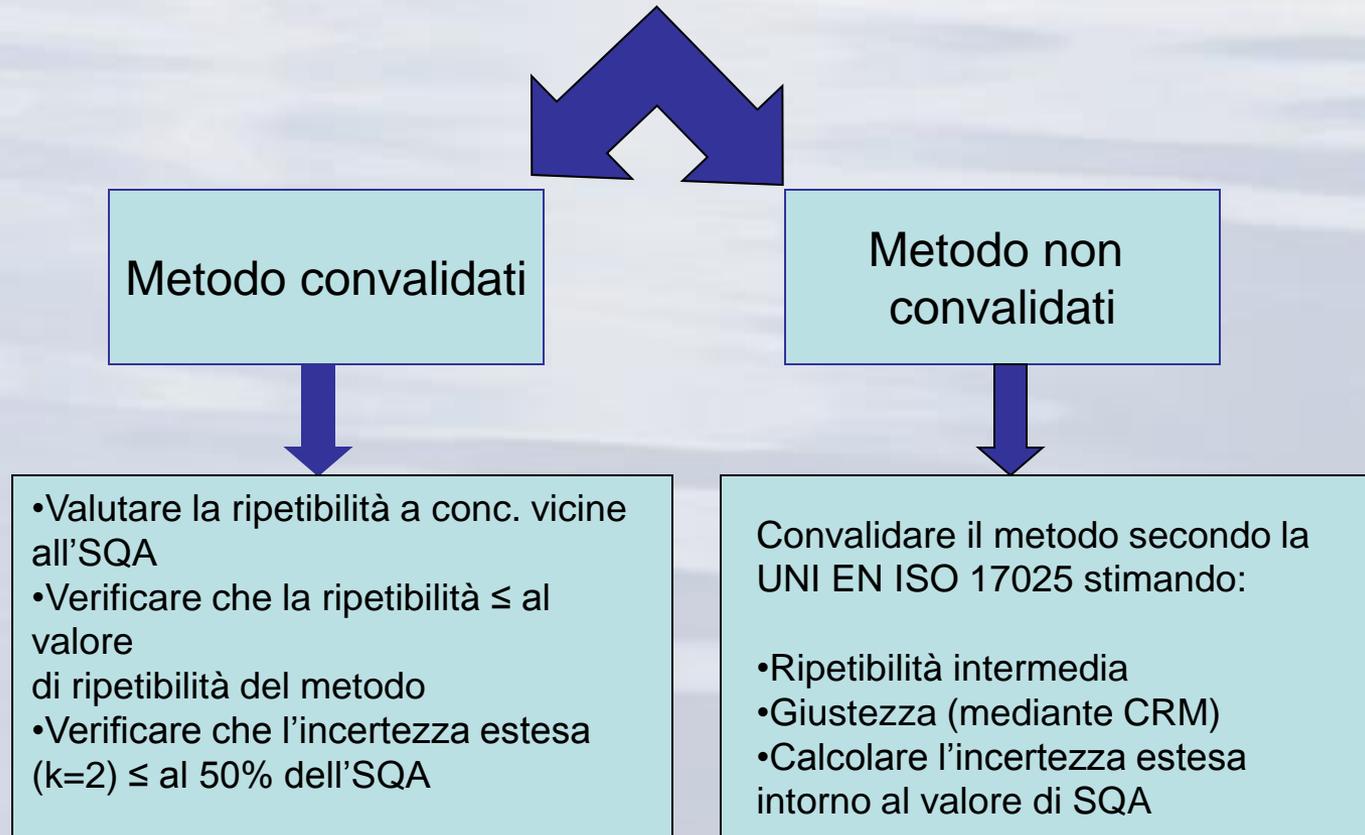
Per le sostanze dell'elenco di priorità per le acque superficiali interne si fa riferimento alle metodiche della tabella 3.9

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 (σ_r) e alla riproducibilità (σ_R) del metodo, il laboratorio utilizza direttamente il dato relativo alla riproducibilità (σ_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 (σ_r) e alla riproducibilità (σ_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 Σ di misurandi e dei loro metaboliti se uno è $< \text{LOQ}$

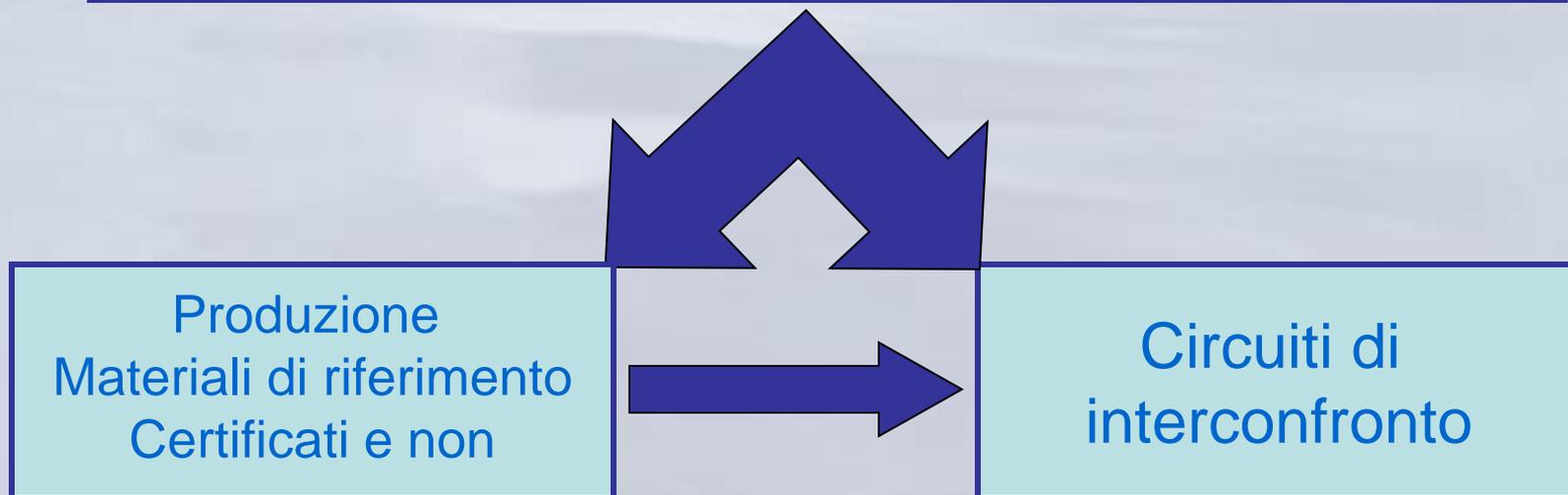


$$\text{LOQ} = 0$$

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 ($\mu\text{g/L}$)		Proposta COM(2011) 876 ($\mu\text{g/L}$)		Rapporto tra EQS rivisto e vigente
	Acque dolci	Acque di mare	Acque dolci	Acque di mare	
Difenileteri bromurati	5×10^{-4}	2×10^{-4}	$4,9 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-9}$	10204 (83333)**
fluorantene	1×10^{-1}	1×10^{-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	5×10^{-2}	5×10^{-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)- 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

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

ISPRA RM035

Elemento	Valori assegnati $\mu\text{g L}^{-1}$	Incertezza estesa (%)
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% SQA	30% 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

% labs con Z-score	As	Cd	Ni	Pb	Zn
% ≤ 2	88,6	81,4	94,3	85,7	92,6
% 2-3	2,9	8,5	1,4	4,3	4,4
% >3	8,6	10,2	4,3	10,0	2,9

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

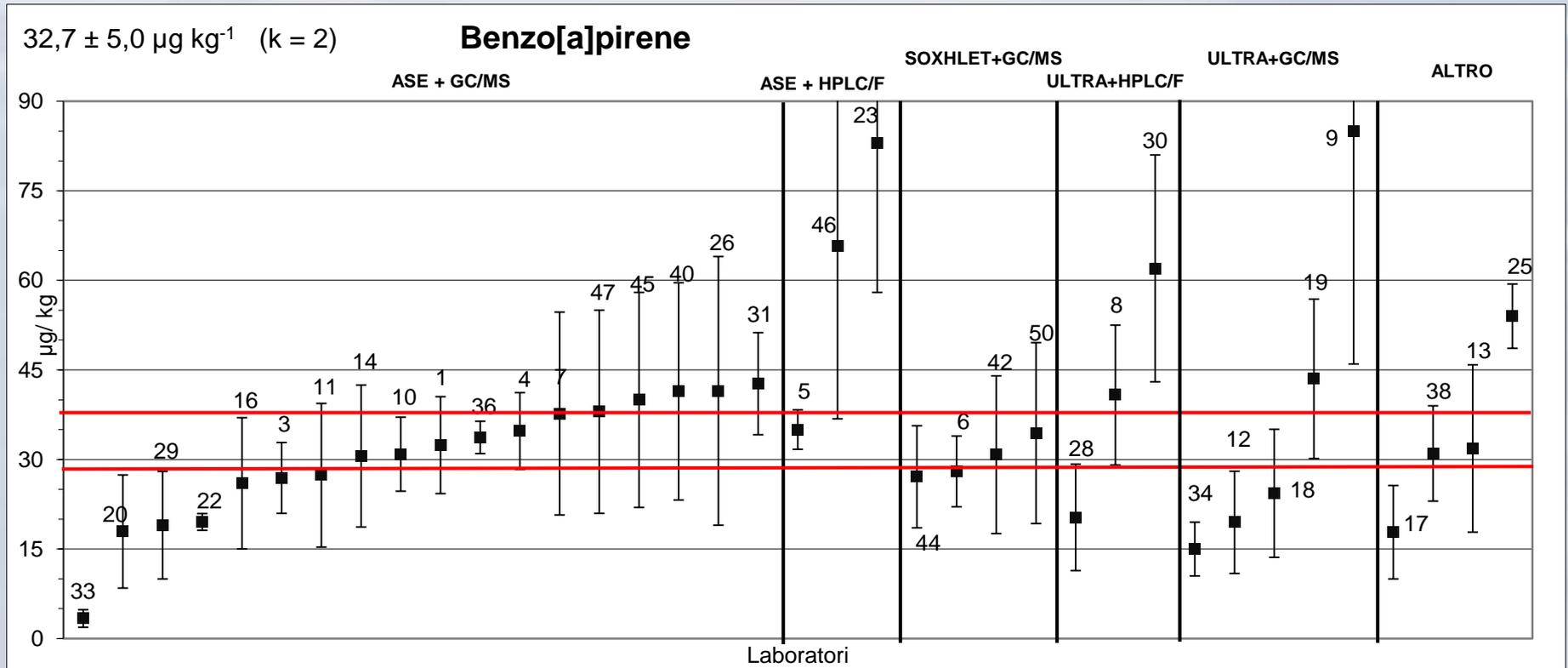
Partecipanti	38 lab su 50 adesioni (76%)
Periodo	Nov 2012- gennaio 2013
Documenti	Valutazioni Preliminari z-score e Rapporto conclusivo
Attività	<ul style="list-style-type: none">❖ Studio di stabilità❖ ISPRA RM021❖ Redazione rapporto❖ Riunione plenaria
Criticità	<ul style="list-style-type: none">❖ LOQ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

ISPRA RM021

Elemento	Valore di riferimento	Incertezza estesa (*)	
	($\mu\text{g kg}^{-1}$) sostanza secca	SQA- 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 rantene	Benzo[b]fluora ntene	Benzo[k]fluora ntene	Benzo[ghi]peri lene	Benzo[a]pi rene
% ≤ 2	91,2	82,9	82,3	88,9	83,8
% 2-3	8,8	14,2	11,8	2,8	8,1
% >3	0,0	2,9	5,9	8,3	8,1

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

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

Valori assegnati di riferimento

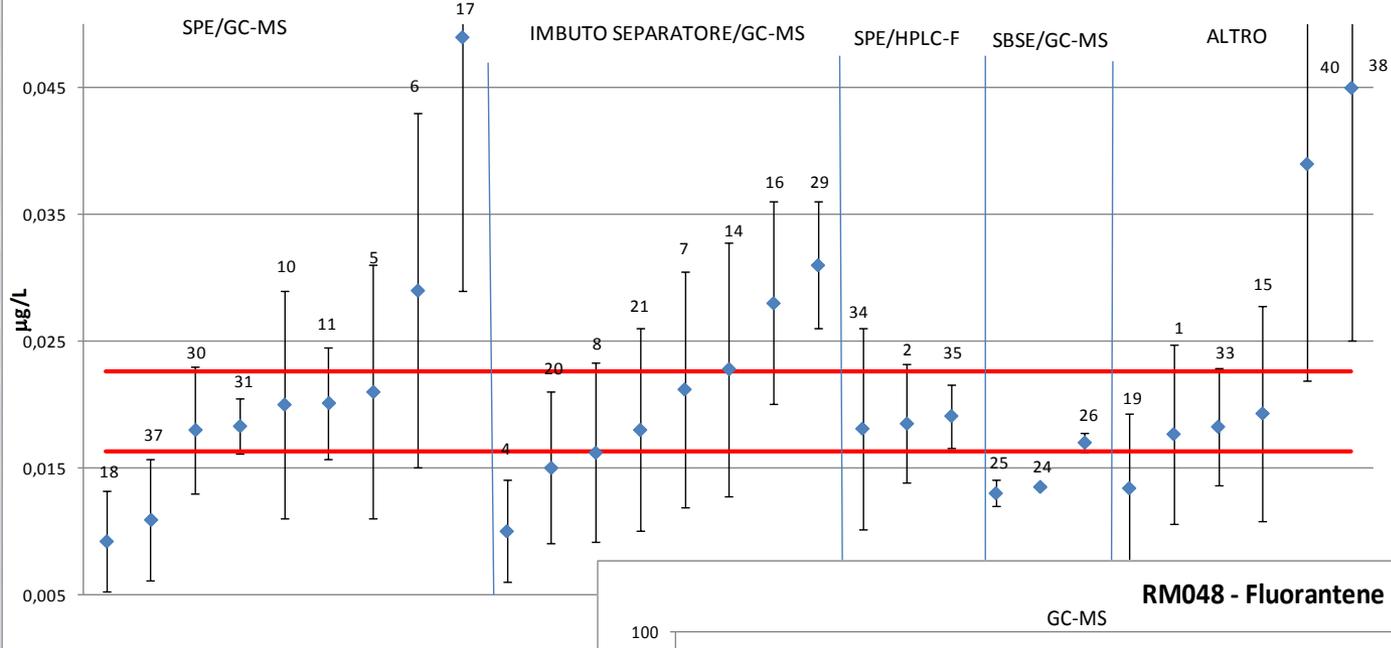
Misurando	ISPRA RM047 $\mu\text{g L}^{-1}$	ISPRA RM048 $\mu\text{g L}^{-1}$	ISPRA RM049 $\mu\text{g L}^{-1}$
Atrazina	0.7 ± 5.0	1785 ± 58	774 ± 66
Benzo[a]pirene	0.008 ± 0.050	15.0 ± 2.7	6.5 ± 1.0
Clorpirifos	0.03 ± 0.20	90 ± 5	38.9 ± 3.0
di-2-etilesilftalato (DEHP)	1.0 ± 8.0	3911 ± 325	1695 ± 245
Fluorantene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

Scarto tipo obiettivo e scarto tipo del circuito

	σ obiettivo	σ laboratori	σ obiettivo	σ laboratori	σ obiettivo	σ laboratori
Misurando	ISPRA RM047 %		ISPRA RM048 %		ISPRA RM049 %	
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- etilesilftalato (DEHP)		21.2		24.1		24.2
Fluorantene		35.0		21.0		23.6
Simazina		38.6		31.7		44.9

Fluorantene

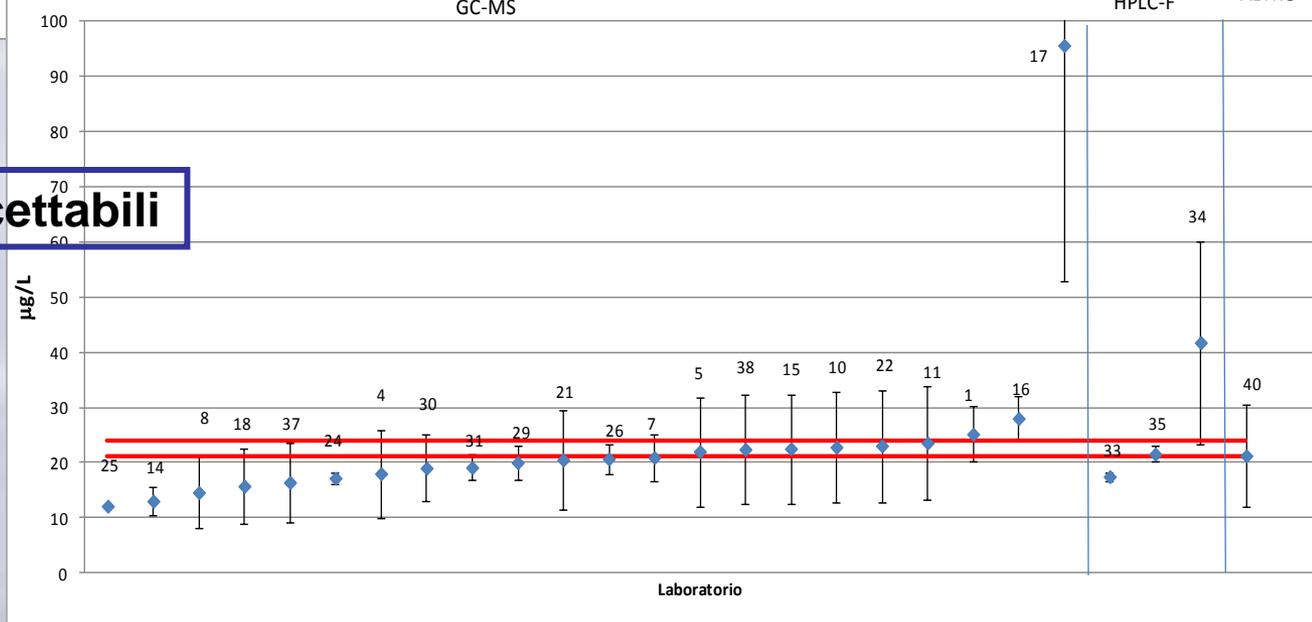
RM047 - Fluorantene



21% di z-score non accettabili

11% di z-score non accettabili

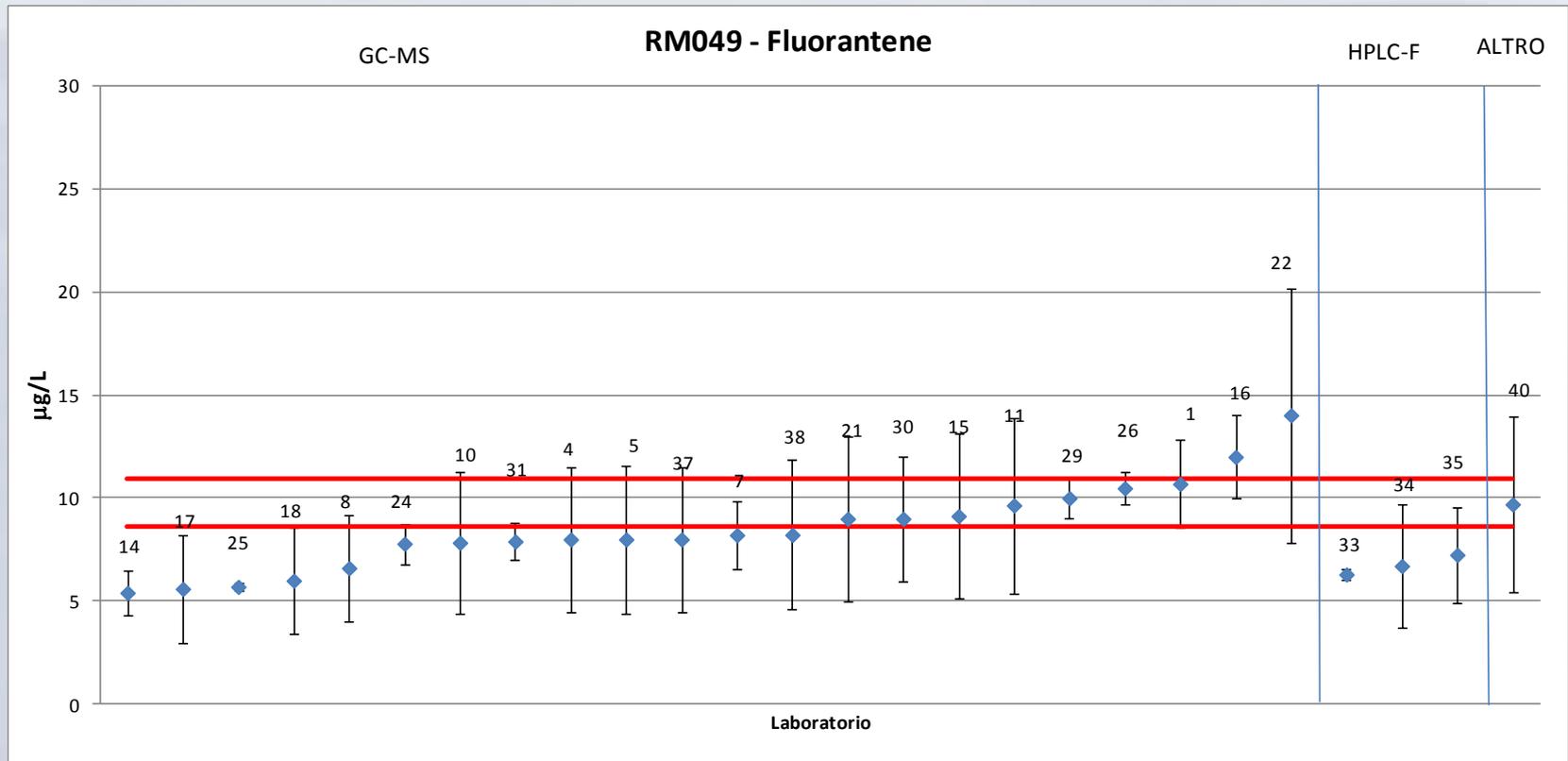
RM048 - Fluorantene



Laboratorio

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
% >3	12	17	25	3	11	22	0	21	26
% 2-3	4	13	12	10	19	4	10	21	6
% ≤ 2	84	70	63	87	70	74	90	58	58
	DEHP			Fluorantene			Simazina		
	RM047	RM048	RM049	RM047	RM048	RM049	RM047	RM048	RM049
% >3	0	20	10	21	11	0	16	17	29
% 2-3	0	10	0	14	8	31	4	12	8
% ≤ 2	100	70	90	65	81	69	80	71	63

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