

# **Interconfronto APAT-IC012**

**“Parametri chimici ed ecotossicologici su  
lisciviato ottenuto da una matrice solida  
(rifiuto – suolo contaminato)”**

---

*Paolo de Zorzi, Daniela Conti*  
*Servizio Metrologia Ambientale*  
*ISPRA*

ISPRA Roma 25-26 giugno 2009

**SEMINARIO**  
**Il Sistema ISPRA/ARPA/APPA:**  
**Materiali di riferimento, Armonizzazione di metodi**  
**ed Accreditamento dei laboratori**



# Gruppo di progetto

<b>1) Fabrizio Babalini</b>	<b>7) Daniela Conti</b>
<b>2) Sabrina Barbizzi</b>	<b>8) Paolo de Zorzi</b>
<b>3 Stefania Balzamo</b>	<b>9) Cristina Martone</b>
<b>4) Vanessa Bellaria</b>	<b>10) Silvia Rosamilia</b>
<b>5) Monica Buchetti</b>	<b>11) Gabriella Simeone</b>
<b>6) Fabio Cadoni</b>	
<b>7) Damiano Centioli</b>	



# APAT-IC012: Oggetto

---

Interconfronto sulla misura di:

- Parametri chimici su lisciviato e soluzione incognita (As, Cd, Cu, Ni, Pb)
- Parametri ecotossicologici su lisciviato e tossico di riferimento (inibizione mobilità *Daphnia magna* - EC<sub>50</sub>)



# Materiali di prova

Lisciviato da Rifiuto solido  
**APAT-RM015** (circa 26 g,  $<90\mu\text{m}$ )

Tossico di riferimento  
**dicromato di potassio**  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (3 g)

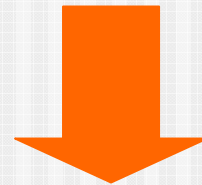
Soluzione incognita  
**metalli** ( $\text{HNO}_3$  al 5%) (20 mL)



# Omogeneità

---

- Omogeneità del bulk (C totale);
- Omogeneità *intra*-unità (C totale);
- Omogeneità *tra*-unità (As, Cd, Cu, Pb);

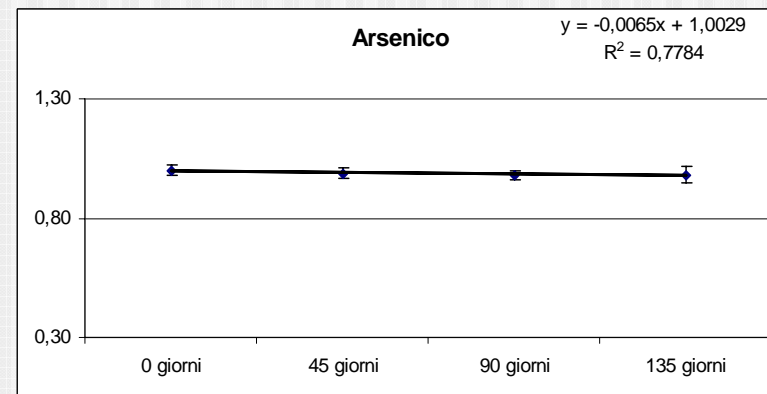
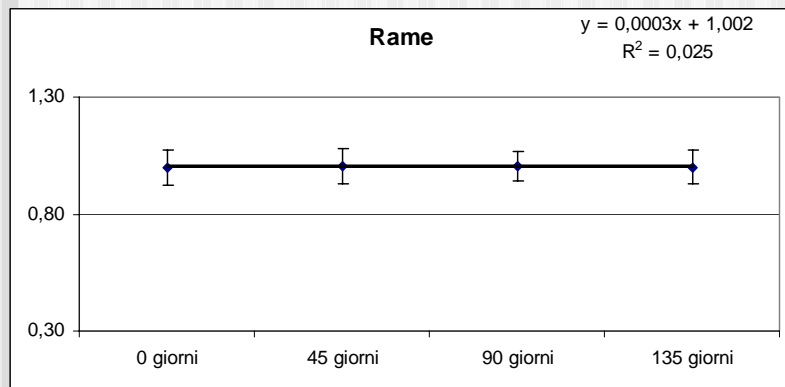


ANOVA (idoneità del materiale) e  $u_{bb}$

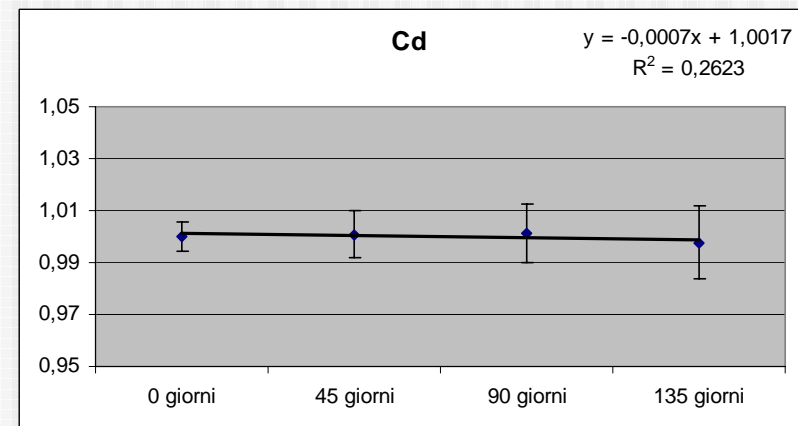
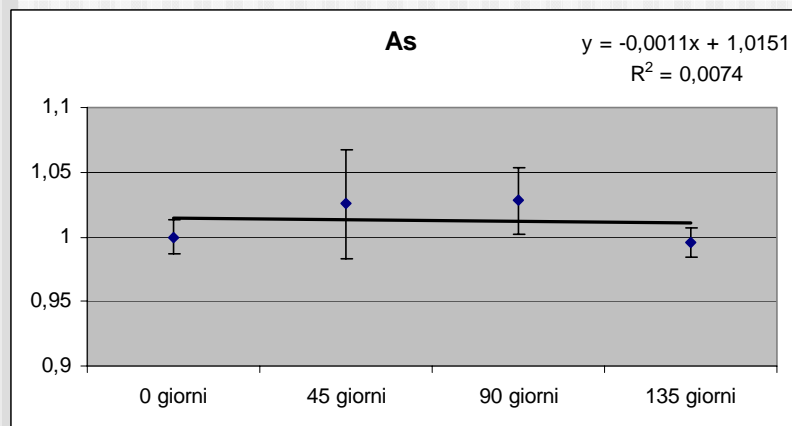


# Stabilità (breve/medio termine - 135 giorni)

APAT-RM015 (+20 °C / + 40°C)



Soluzione (+20 °C / + 40°C)



# Destinatari

- Laboratori ARPA/APPA individuati dai referenti delle agenzie presso il GTP (Gruppo Tecnico Permanente)

- **59** laboratori da **17 ARPA/APPA**

## Parametri chimici:

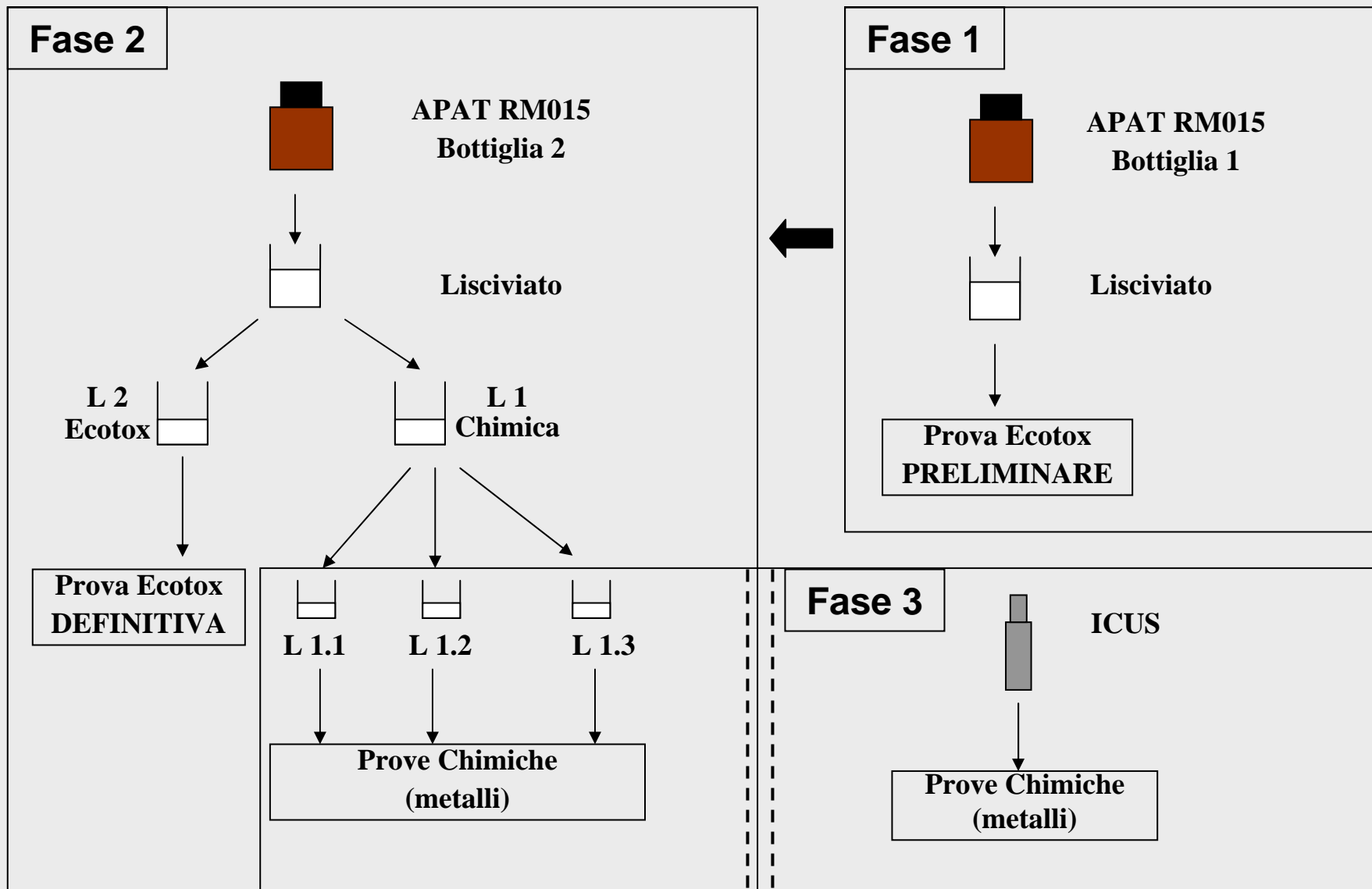
- Lisciviato 41-48 lab  
(**70-81 %**);
- Soluzione 45 lab  
(**76 %**)

## Parametri ecotossicologici:

- Lisciviato e tossico 48 lab  
(**81 %**)



# Schema sperimentale del circuito APAT-IC012





# Aspetti rilevanti (1)

## ■ Preparazione lisciviato:

- Scostamenti dalle prescrizioni della UNI EN 12457-2;
  - ✓ Quantità di materiale da sottoporre a lisciviazione;
  - ✓ Porzione di prova per calcolo umidità.
- Prove di robustezza della misura di umidità su diverse porzioni di prova (1-10 g);
- Granulometria fine del materiale di riferimento (< 90 micrometri)



## Aspetti rilevanti (2)

- Parametri ecotossicologici (lisciviato e tossico):
  - Utilizzo di forme criptobiotiche (Daphtoxkit, Ecotox) (22 lab) ed organismi da allevamento (26 lab);
  - Complessità della matrice;
  - Necessaria analisi preliminare di alcuni parametri (pH) prima dell'analisi definitiva.



# Misure Chimiche:

## Valore assegnato lisciviato

- Valore di consenso calcolato da dati ottenuti dai laboratori partecipanti al circuito (ISO 13528: 2005 (E).)

Analita	Valore assegnato mg L <sup>-1</sup>
As	0.0056 ± 0.0013
Cd	0.161 ± 0.009
Ni	0.113 ± 0.008
Pb	0.88 ± 0.06
Cu	0.229 ± 0.025



# Misure Chimiche:

## Valore assegnato soluzione

- Valore certificato dal produttore (Ultra Scientific Italia)
- Concentrazioni di massa superiori rispetto al lisciviato

Analita	Valore assegnato mg L <sup>-1</sup>
As	0.01000 ± 0.00005
Cd	0.250 ± 0.001
Ni	0.200 ± 0.001
Pb	1.000 ± 0.005
Cu	0.5000 ± 0.003



# Statistica dei dati: parametri chimici

- ❑ < LOQ accettati tal quali;
- ❑ Esclusi valori nulli
- ❑ Accettati valori derivati da almeno 2 misure indipendenti
- ❑ Disaggregazione dei risultati per tecniche di misura
- ❑ Test di normalità (Shapiro-Wilk)
- ❑ La valutazione dell'accettabilità dei dati di ciascun laboratorio effettuata sulla base di punteggi z-score (ISO13528: 2005 (E)) - (*scarto tipo obiettivo*)



# Valutazione dei risultati

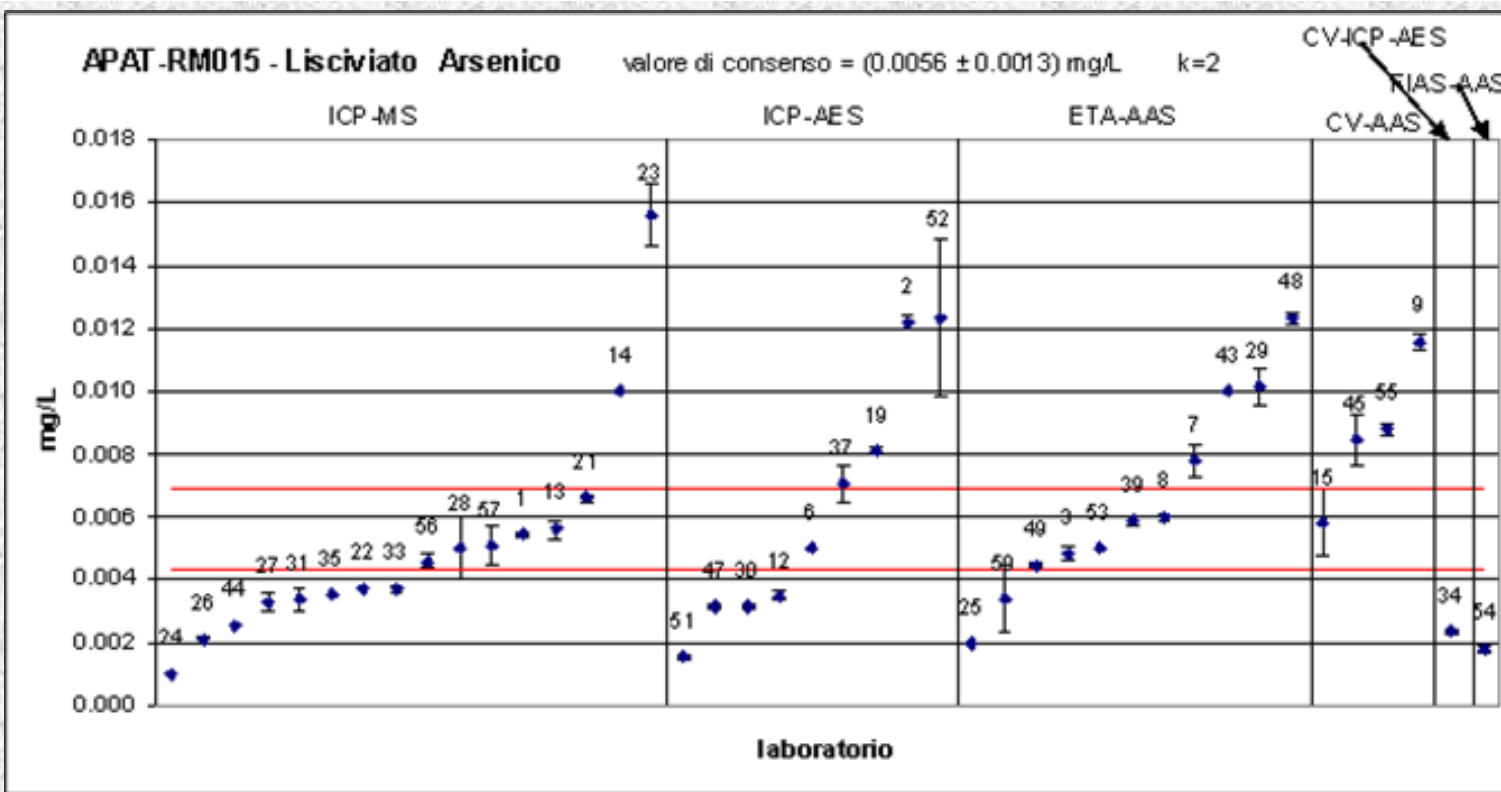
- z-score (ISO 13258: 2005 E)

$$|z| = \frac{X_{LAB} - X_{RIF}}{\hat{\sigma}}$$

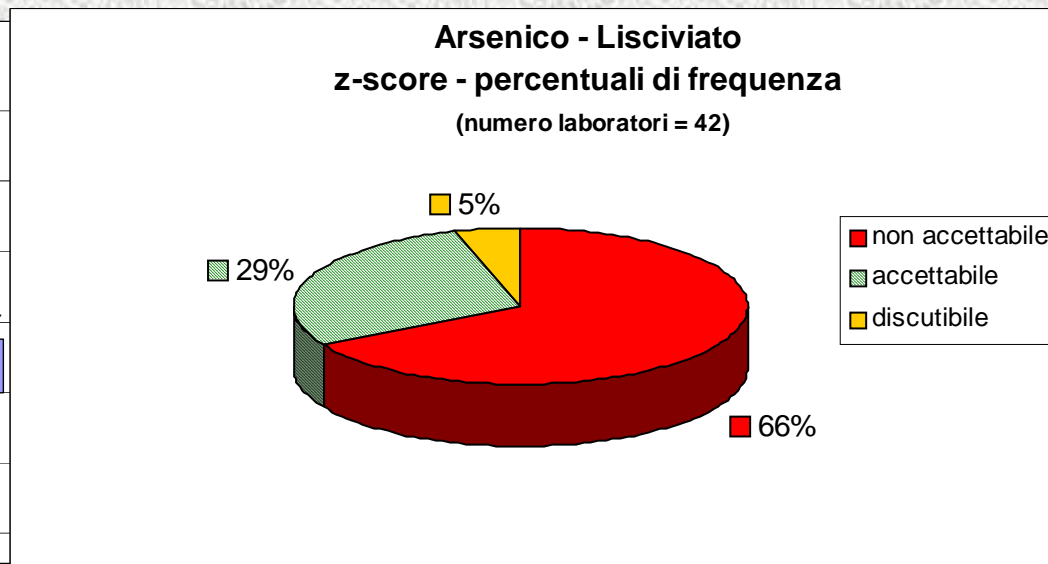
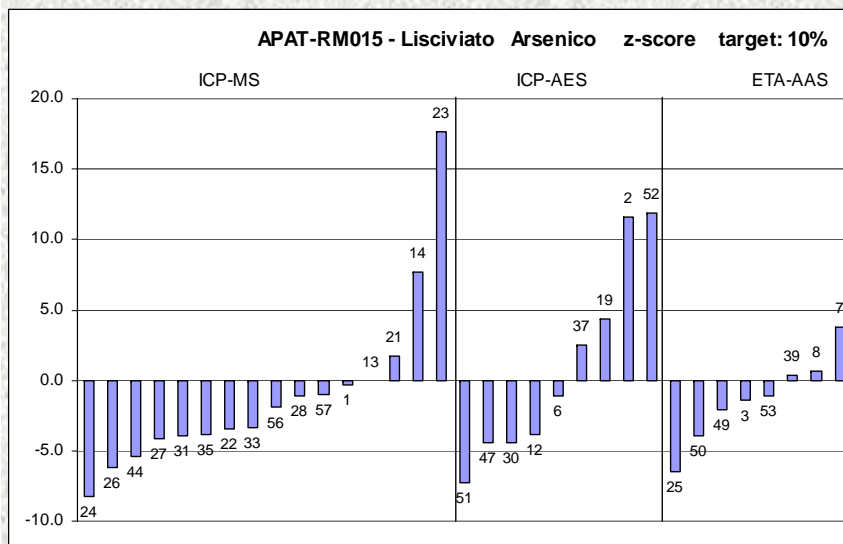
$\hat{\sigma}$  = scarto tipo obiettivo (10%  $X_{RIF}$ )

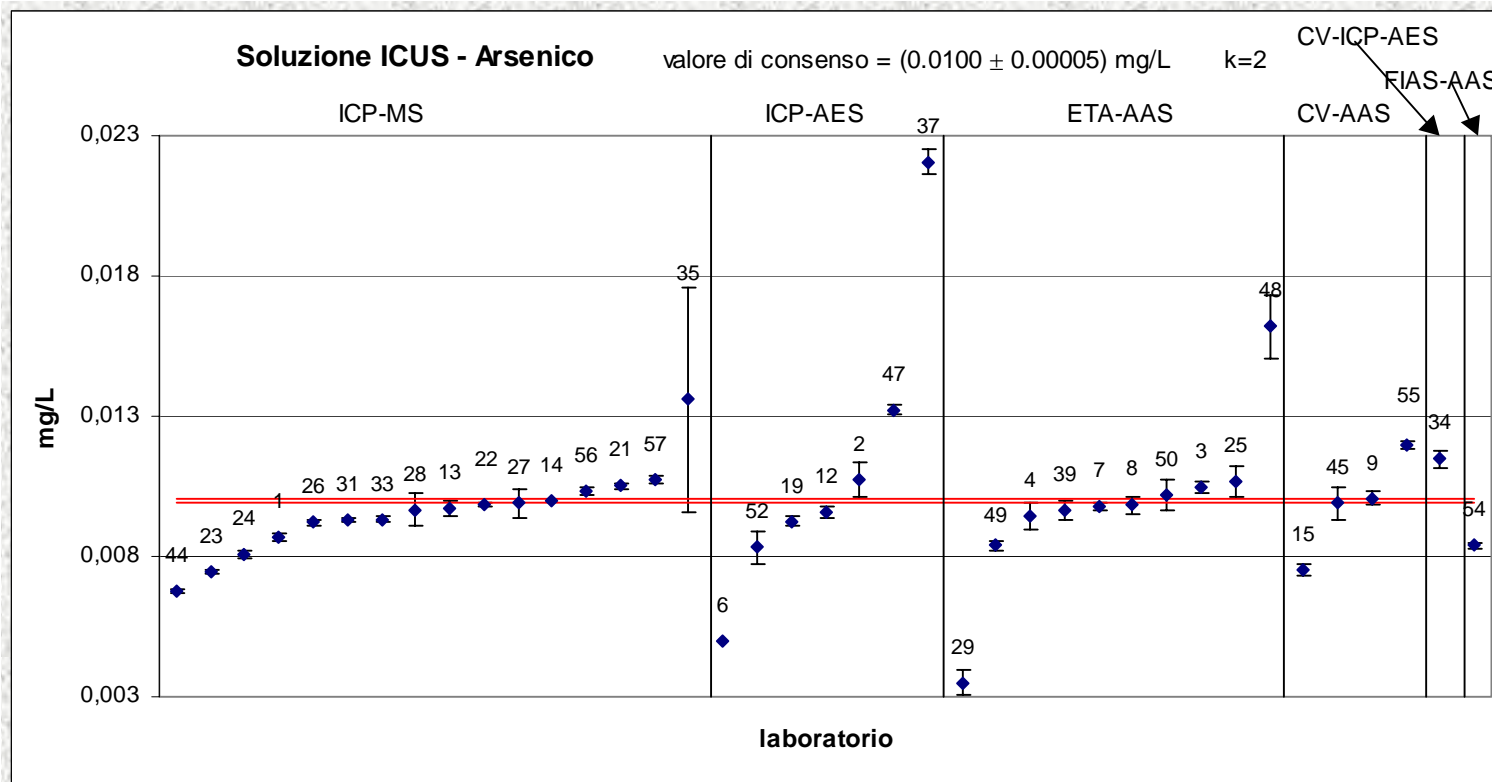
z-score $\leq 2$	<b>Accettabile</b>
z-score $\leq 3$	<b>Discutibile</b>
z-score $> 3$	<b>Non accettabile</b>



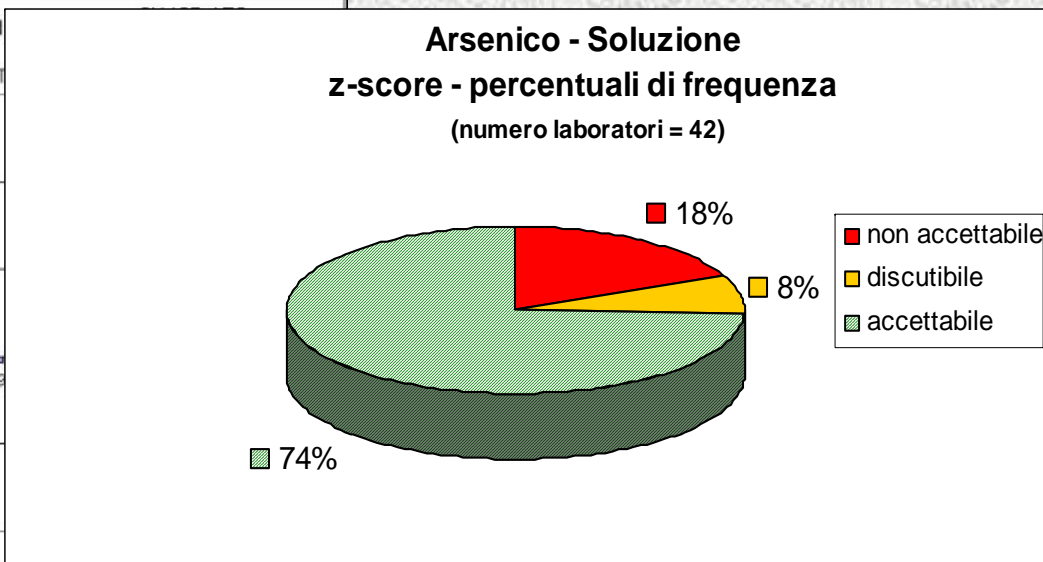
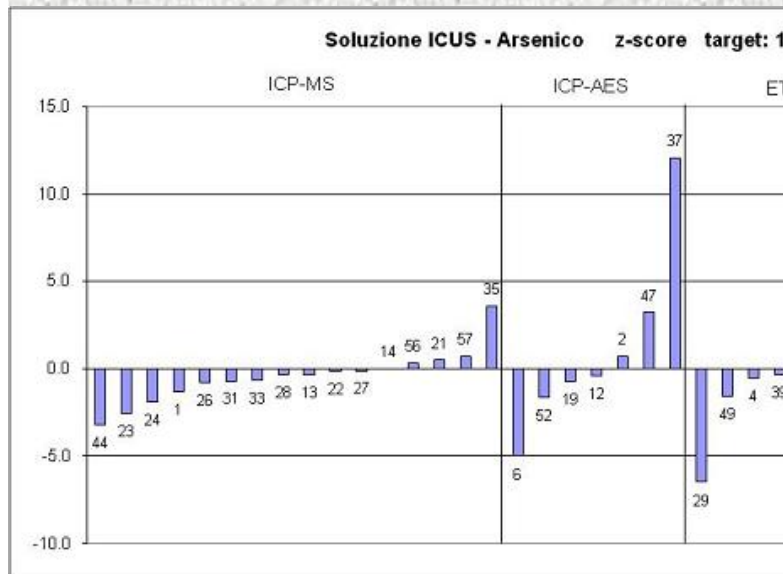


**Arsenico**  
**lisciviato**





**Arsenico**  
**soluzione**





# Cadmio, Rame, Piombo e Nichel

---

## Lisciviato

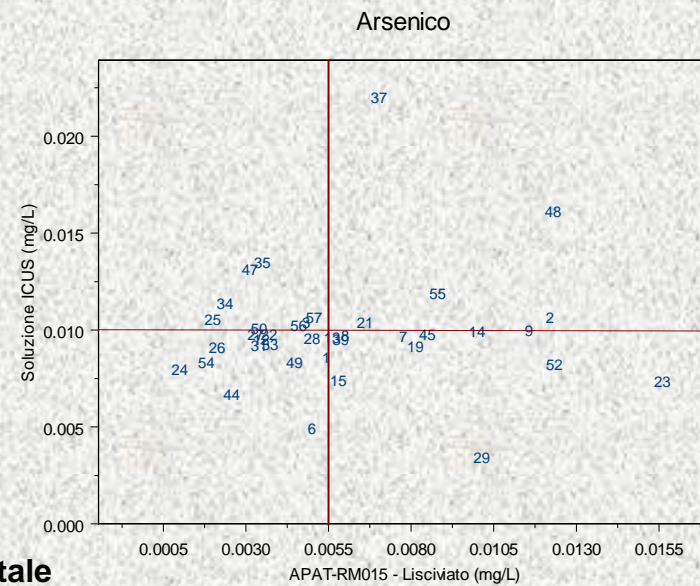
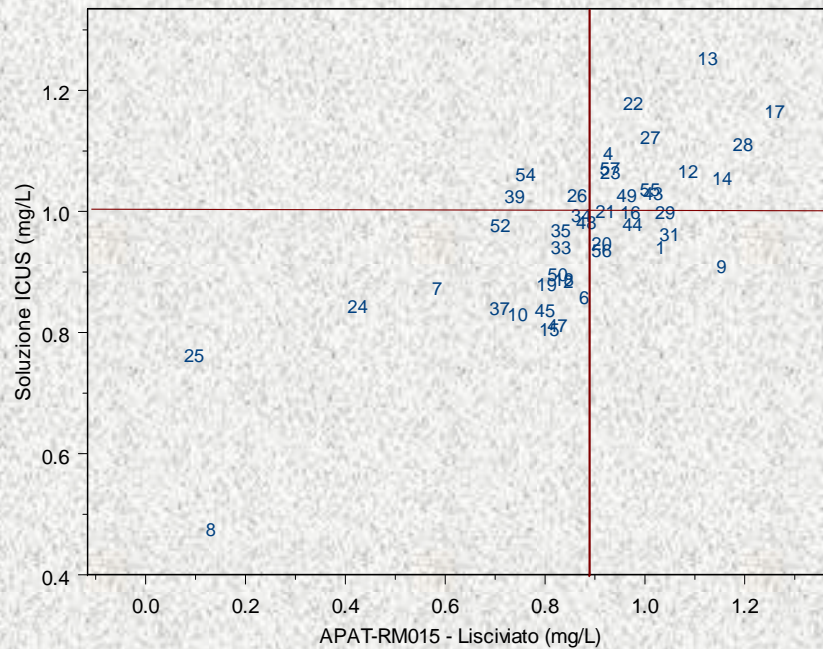
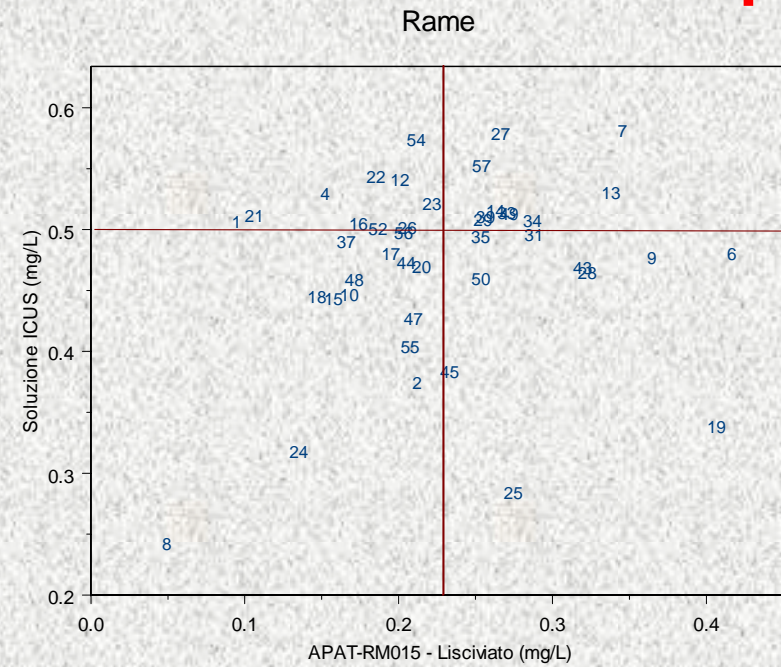
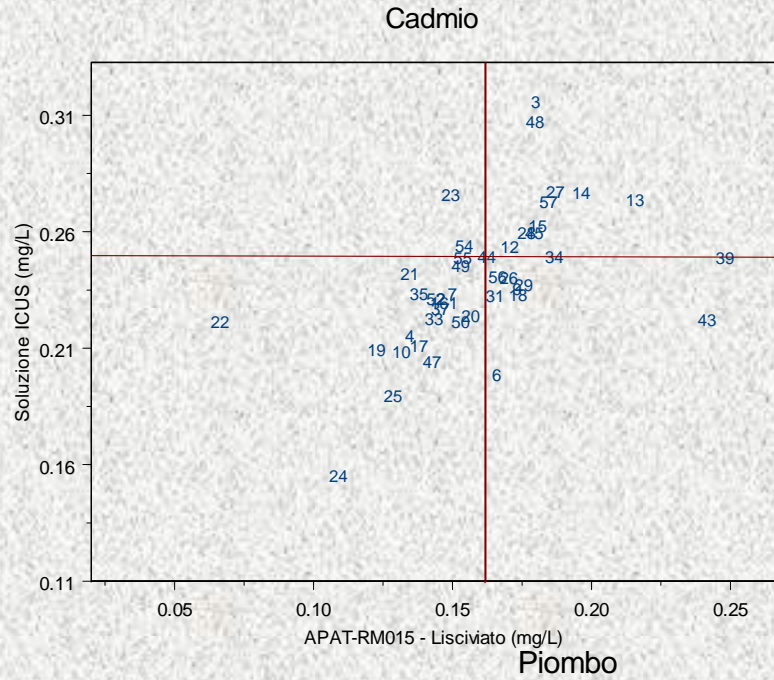
- ❑ z-score accettabili (57-83 %),
- ❑ Per il Cu z-score  $> 3$  (30 %);

## Soluzione

- ❑ z-score accettabili (87-93%)



# Youden plot



# Misure ecotossicologiche

---

■ Utilizzo di due metodi di esecuzione del test con *Daphnia magna*:

➤ UNI EN ISO 6341:1999

➤ APAT CNR-IRSA 8020:2003

Raccomandazione sull'uso dell'acqua per diluizioni e prove (UNI EN ISO 6341:1999)



# Condizioni di validità della prova

2 lab. hanno utilizzato lotti diversi, per cui i loro risultati non sono stati accettati

nell'elaborazione

- statistica prevista dal circuito (valore di consenso)

lotto di ephippi (N° 070508)  
ad hoc da Ecotox per il circuito

- Immobilizzazione nei controlli  $\leq 10\%$
- Valore di  $EC_{50}$ -24h del  $K_2Cr_2O_7$  compresa nell'intervallo: 0,6 – 2,1 mg/L
- Al termine della prova concentrazione di  $O_2$  disciolto

Tutti i 48 lab. hanno rispettato tali condizioni

9 lab. non hanno eseguito la misura a fine prova, per cui i valori di  $EC_{50}$  sono stati esclusi dall'elaborazione statistica (valore di consenso)



# Criteri d'esecuzione

- ❑ Misura del pH delle diluizioni di lisciviato per l'esecuzione delle prove ( $4,56 \pm 0,05$ ;  $n = 36$ )
- ❑ Misura del pH dell'acqua preparata in accordo alla norma ISO ( $7,8 \pm 0,2$ )

3 lab. non hanno eseguito questa misura preliminare.

10 lab. che hanno eseguito la misura hanno predisposto il

test con diluizioni di lisciviato a pH non idoneo alla vitalità della *Daphnia*.

6 lab. hanno riportato valori non conformi all'intervallo prestabilito



# Analisi statistica: valori assegnati (1)

Valori assegnati e criteri di valutazione in accordo al documento:

*“Guidance Document on Statistical Methods for Environmental Toxicity Tests”  
(Environment Canada, 2005/2007)*

applicati nel CI europeo *“Ecotoxicological characterisation of waste”* (2007)

<http://EcotoxWasteRingtest.uba.de/h14>



# Analisi statistica: valori assegnati (2)

Valore assegnato di consenso per l' $EC_{50}$ -24h (lisciviato e tossico di riferimento).

- ❑ Calcolo dei singoli valori  $EC_{50}$ -24h con un unico metodo di calcolo (Probit di Finney, valori in  $\log_{10}$ )
- ❑ Il valore di consenso è stato ottenuto quale media robusta, anti-trasformata, dei valori logaritmici di  $EC_{50}$ -24h (Software AMC, ISO 13528:2005)
- ❑ Al valore assegnato sono associati *limiti inferiore e superiore di attenzione*, pari, rispettivamente, al valore assegnato  $\pm 2$  volte il valore dello scarto tipo robusto del circuito



# Analisi statistica

---

Sui dati ritenuti validi, sono stati eseguiti i test di Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov per la verifica di "normalità" della distribuzione dei valori medi di tutti i laboratori.



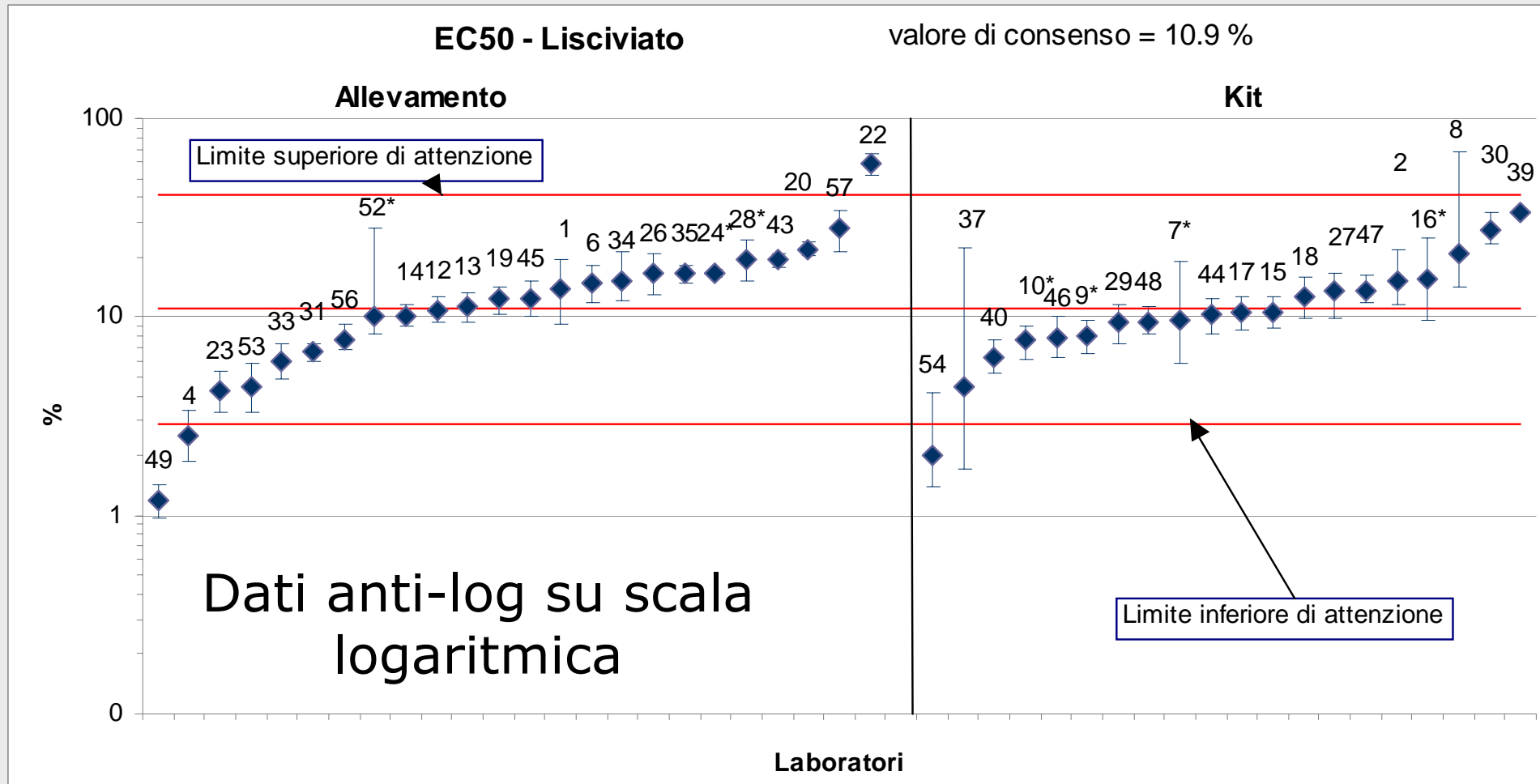


## Valori assegnati con limiti di attenzione e scarto tipo del circuito

EC <sub>50</sub> -24h	Valore assegnato	Limiti di attenzione		Scarto tipo robusto
		Sup	Inf	
<b>LISCIVIATO</b>				
Anti-log (%)	10,9	41,1	2,9	1,9
Log <sub>10</sub>	1,04	1,61	0,46	0,28
<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Anti-log (mg L <sup>-1</sup> )	0,98	1,37	0,70	1,18
Log <sub>10</sub>	-0,0067	0,1364	-0,1497	0,0715



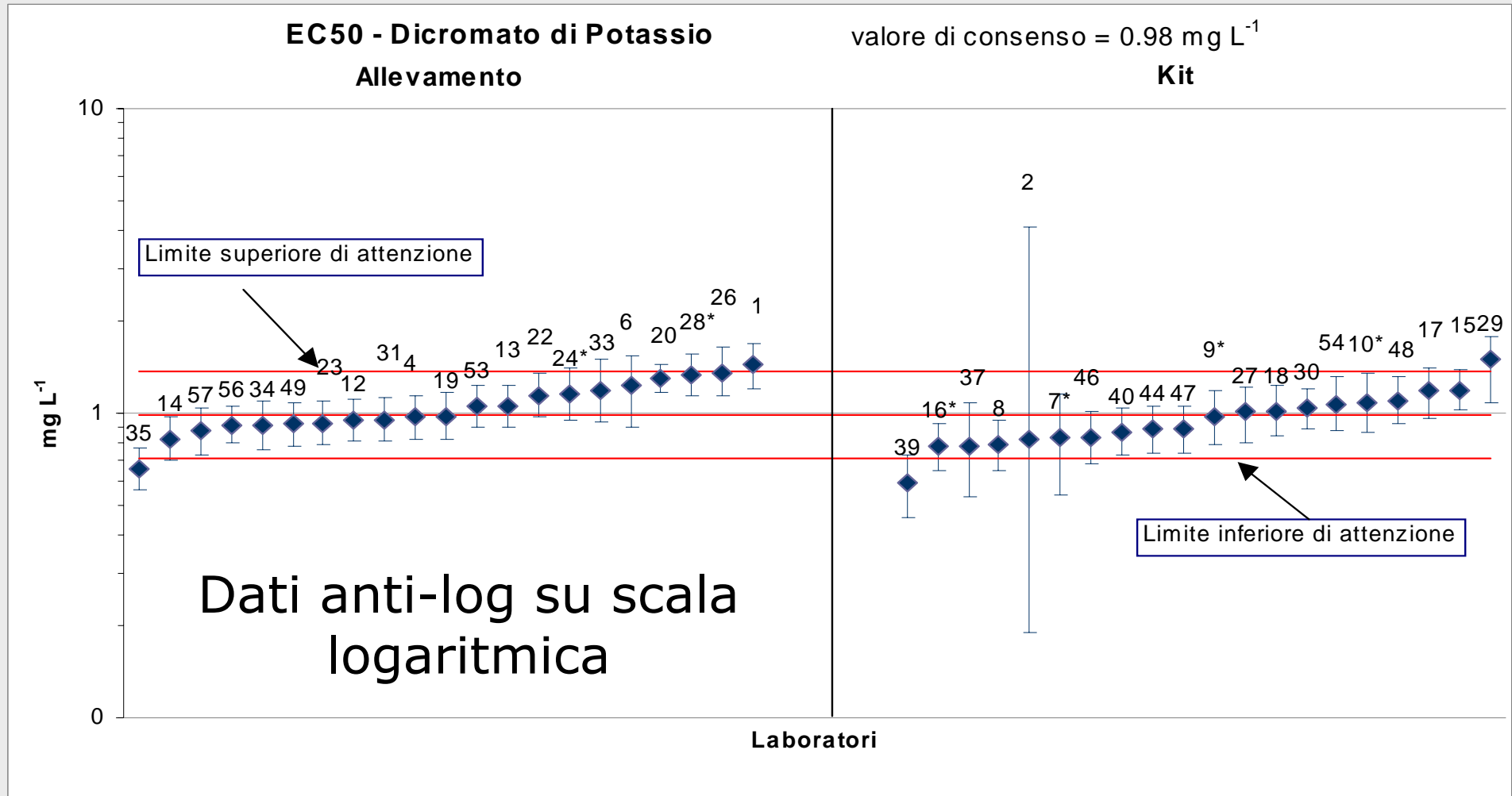
# Lisciviato



Scarto tipo > 0,132 (calcolato sui dati logaritmici)



# Tossico di riferimento



Scarto tipo < 0,132 (calcolato sui dati logaritmici)



# Conclusioni

---

- ❑ Le misure chimiche risultano in linea con le prestazioni ottenute in circuiti precedenti, con una criticità legata alla determinazione dell'arsenico, in particolare nel lisciviato.
- ❑ Le prove ecotossicologiche indicano una variabilità marcata sul lisciviato (> 30%) per l'effetto della matrice (maggiormente complessa rispetto al sale) e possibili inaccurately nell'esecuzione del metodo di misura (ad es. analisi preliminari)

