

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

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



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* - EC₅₀)



Materiali di prova

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

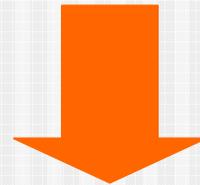
Tossico di riferimento
dicromato di potassio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3 g)

Soluzione incognita
metalli (HNO_3 al 5%) (20 mL)



Omogeneità

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

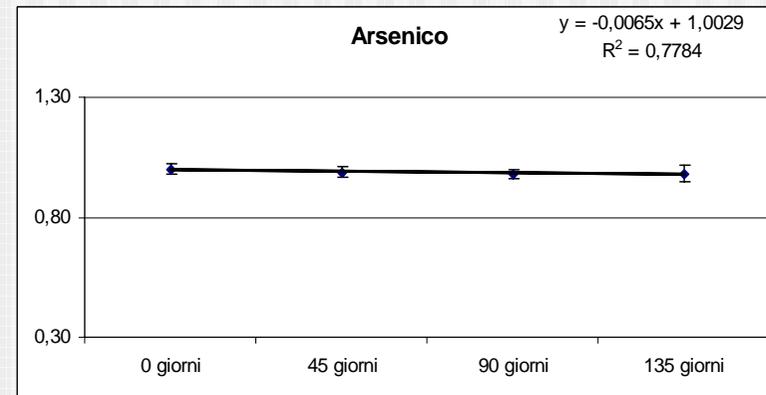
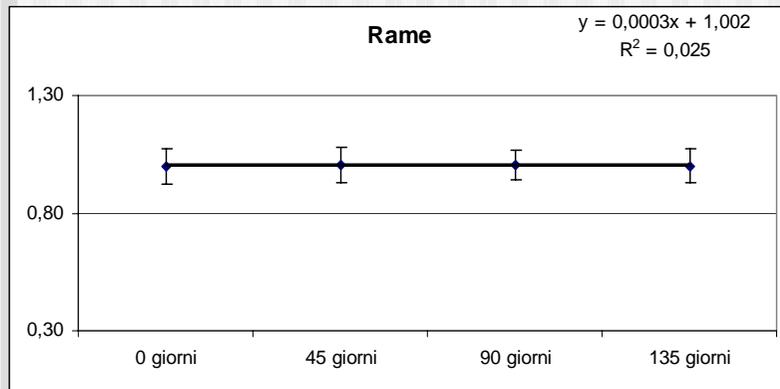


ANOVA (idoneità del materiale) e u_{bb}

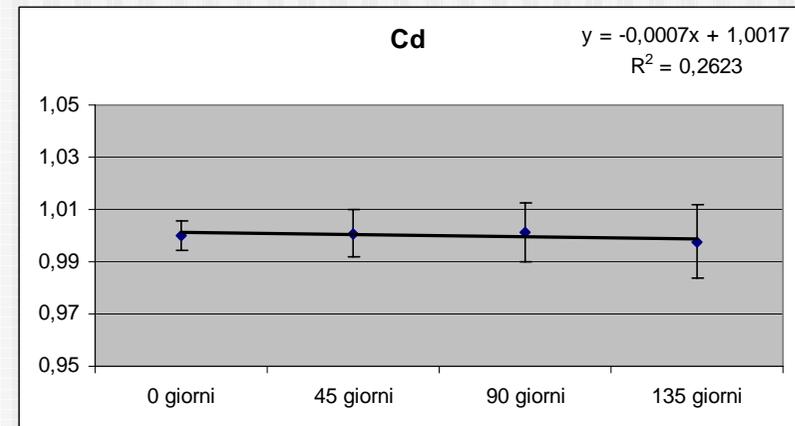
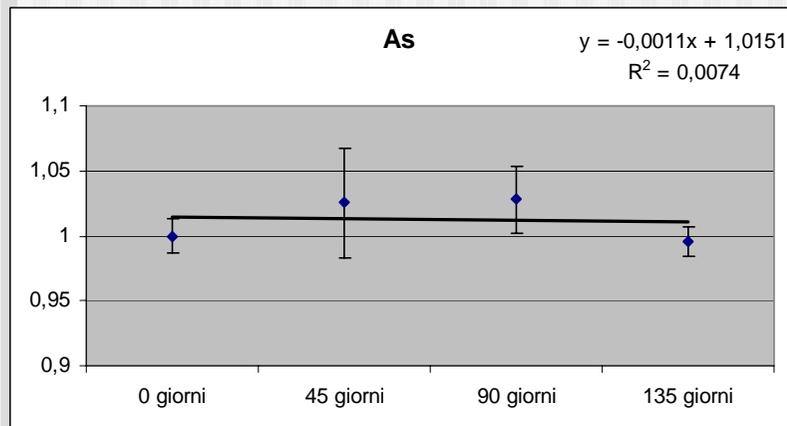


Stabilità (breve/medio termine - 135 giorni)

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:

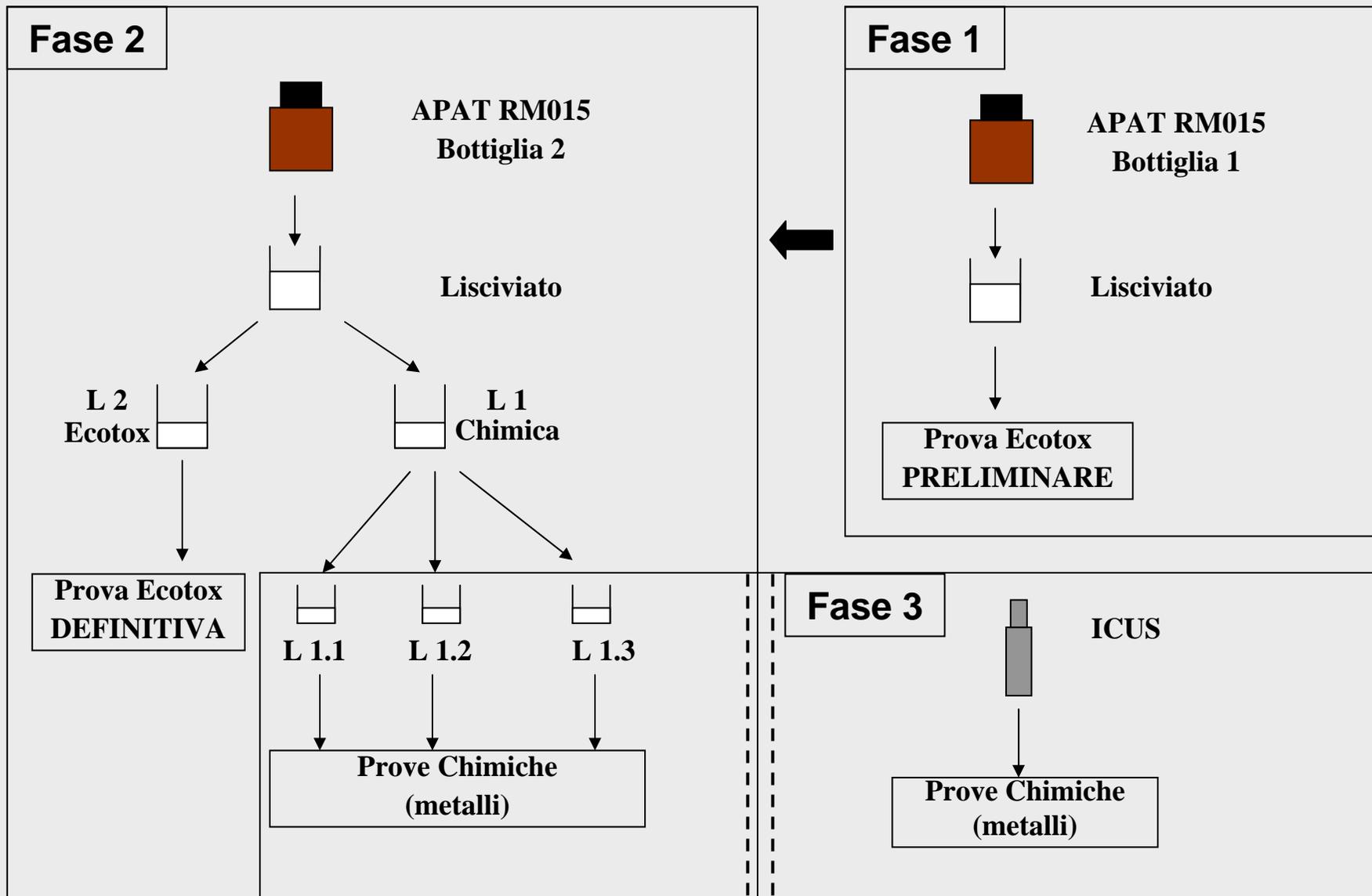
- Lisciviato 41-48 lab
(**70-81 %**);
- Soluzione 45 lab
(**76 %**)

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 ⁻¹
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 ⁻¹
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

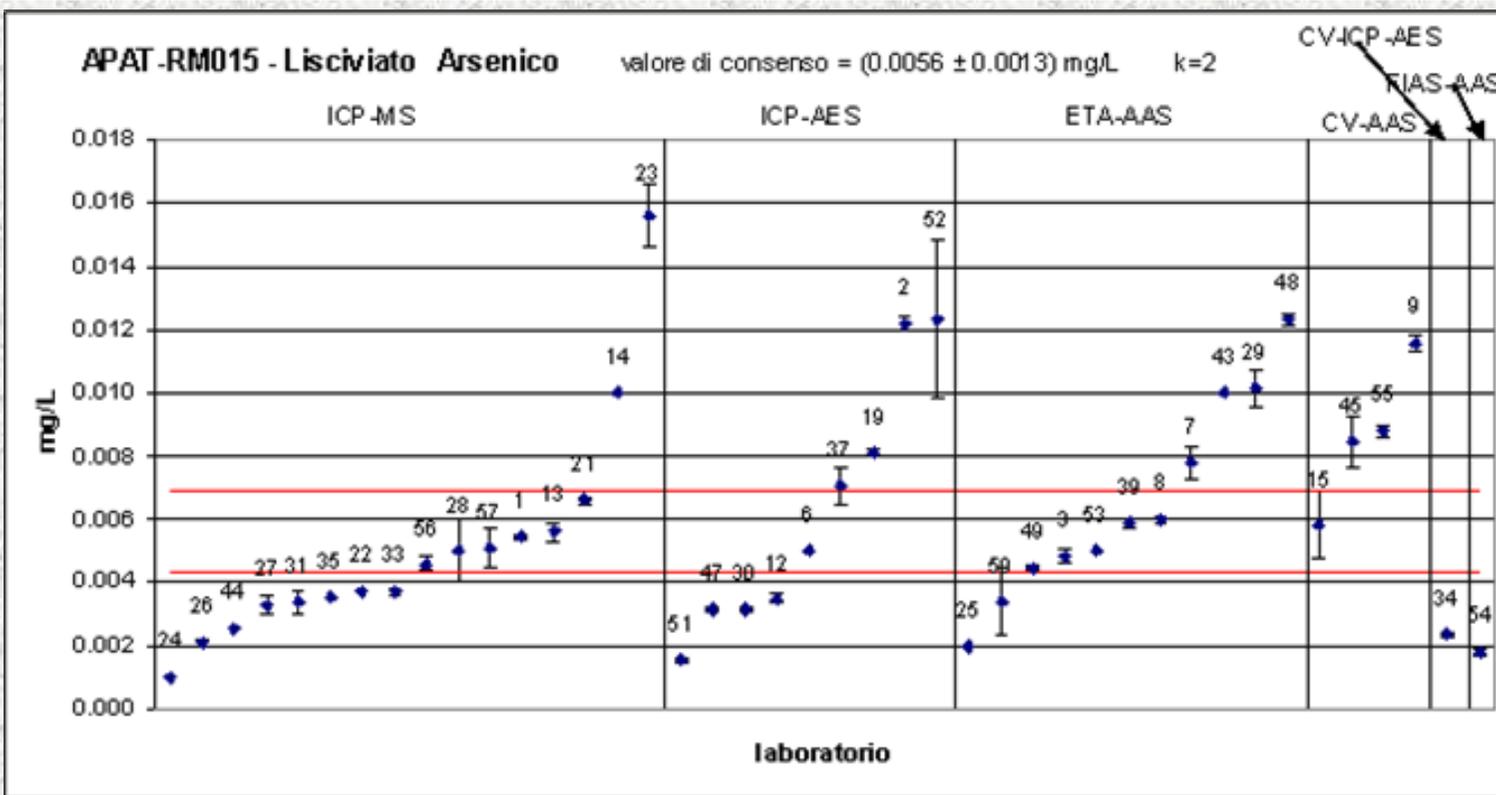
- z-score (ISO 13258: 2005 E)

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

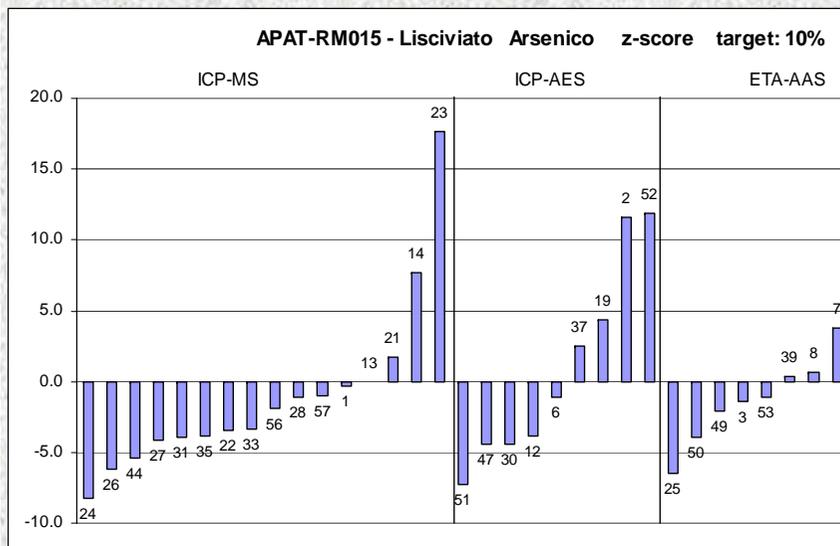
$\hat{\sigma}$ = scarto tipo obiettivo (10% X_{RIF})

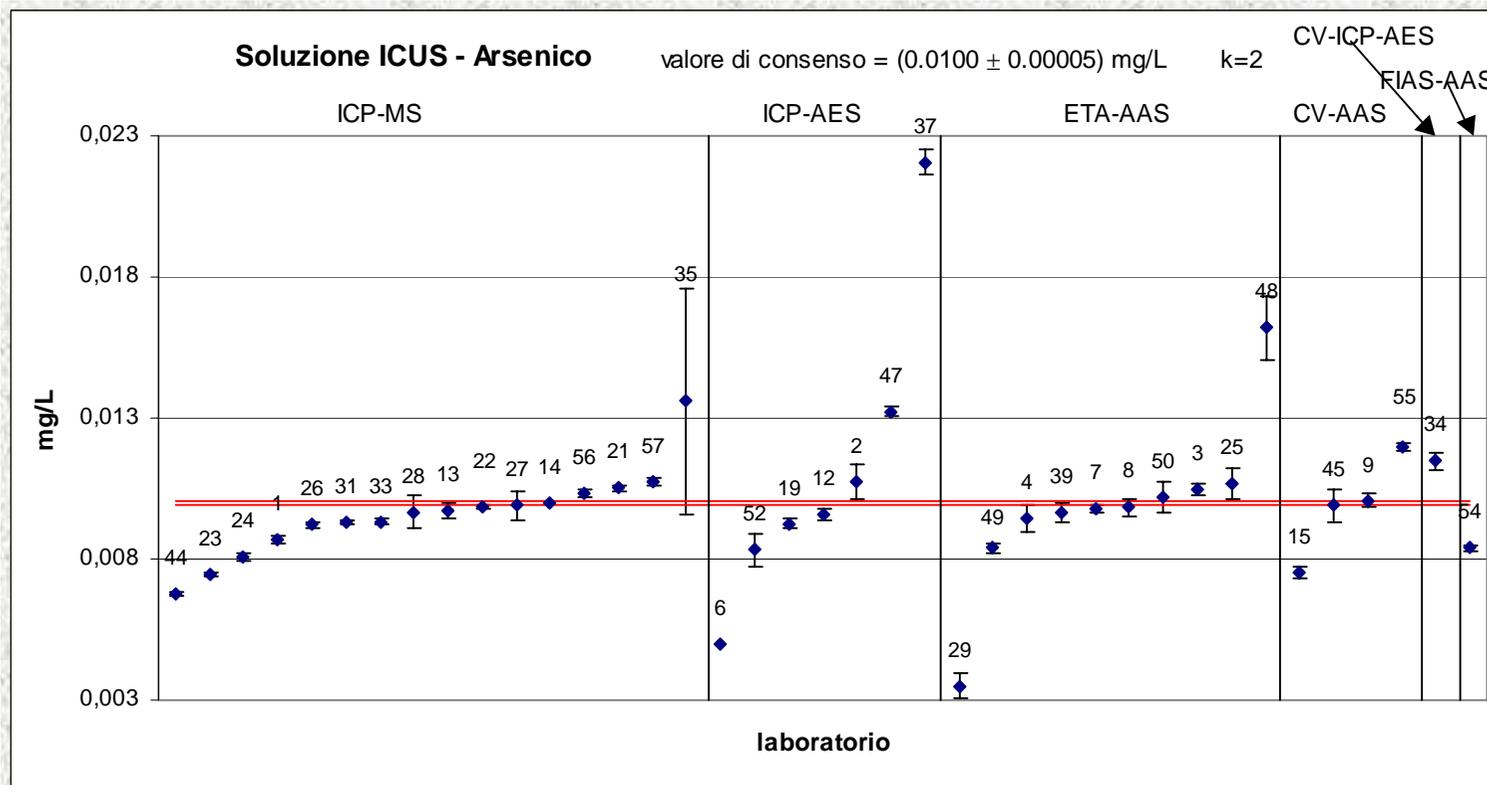
z-score ≤ 2	Accettabile
z-score ≤ 3	Discutibile
z-score > 3	Non accettabile



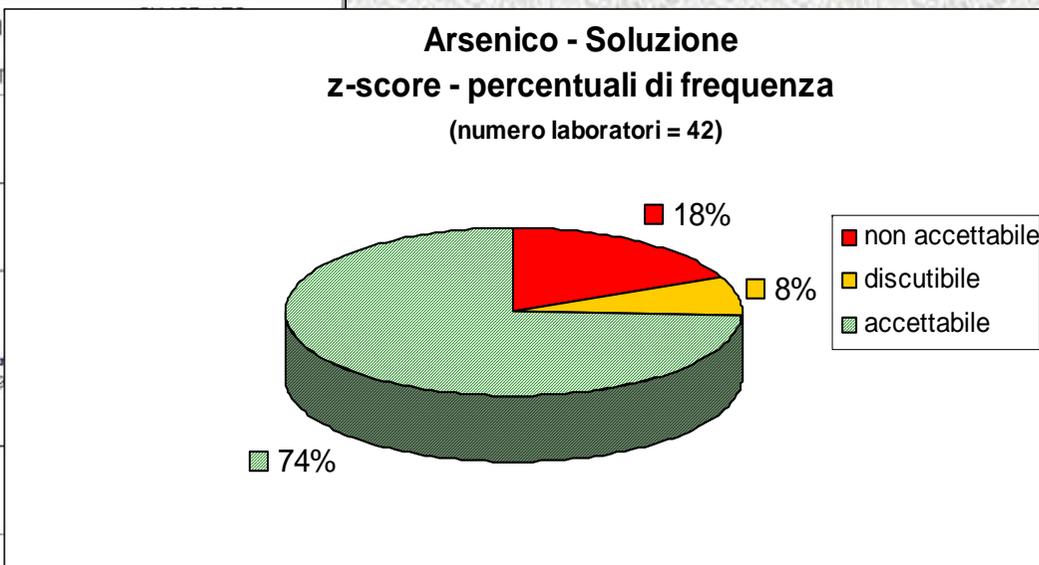
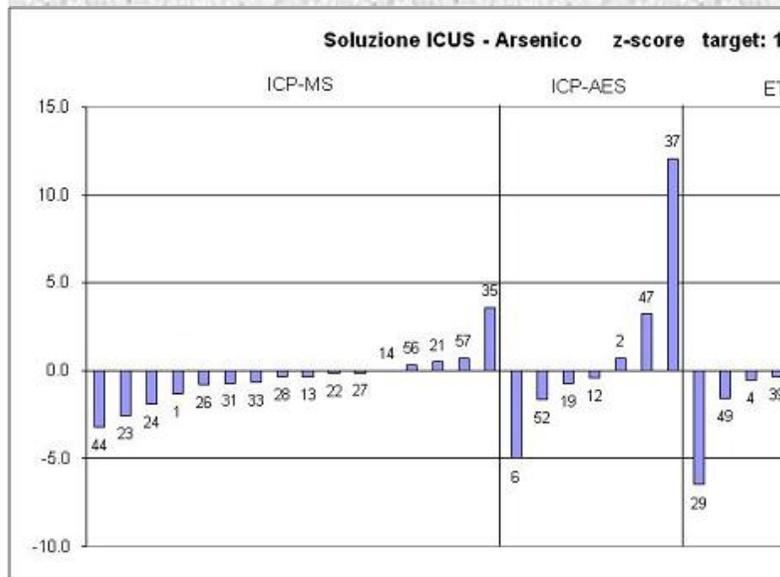


Arsenico
lisciviato





Arsenico
soluzione



Cadmio, Rame, Piombo e Nichel

Lisciviato

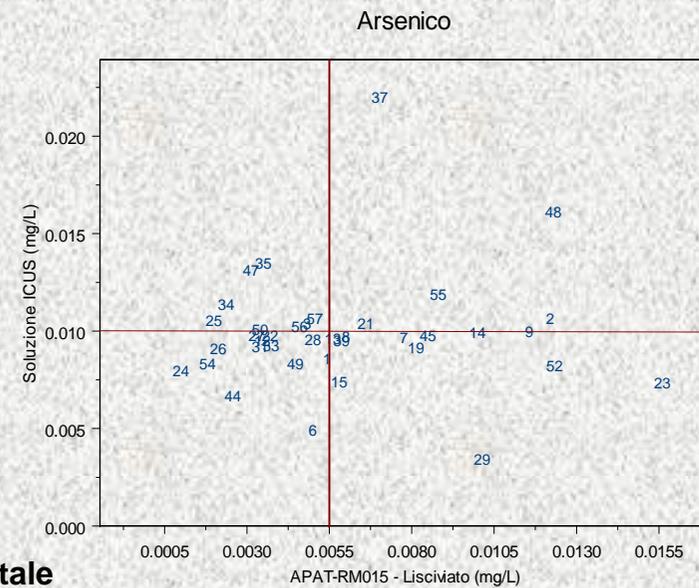
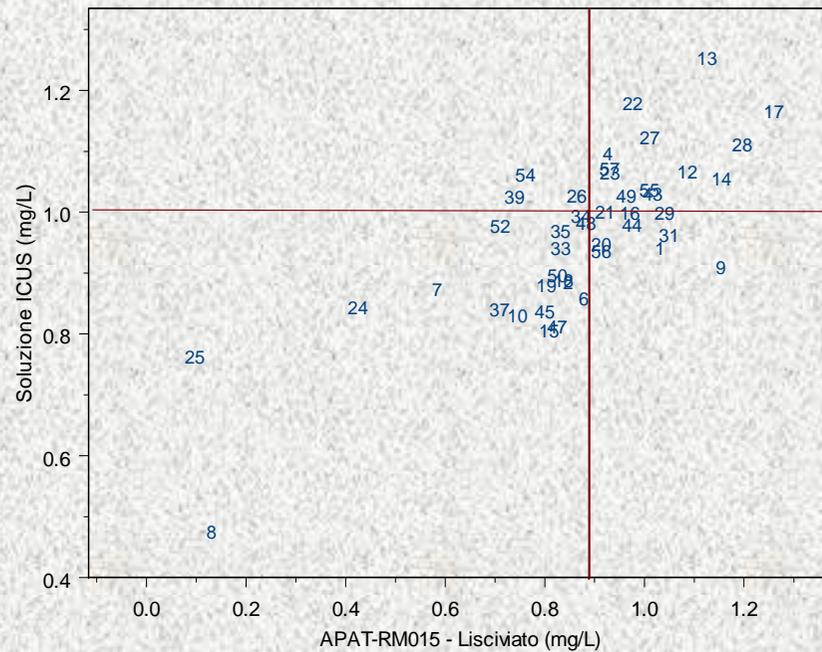
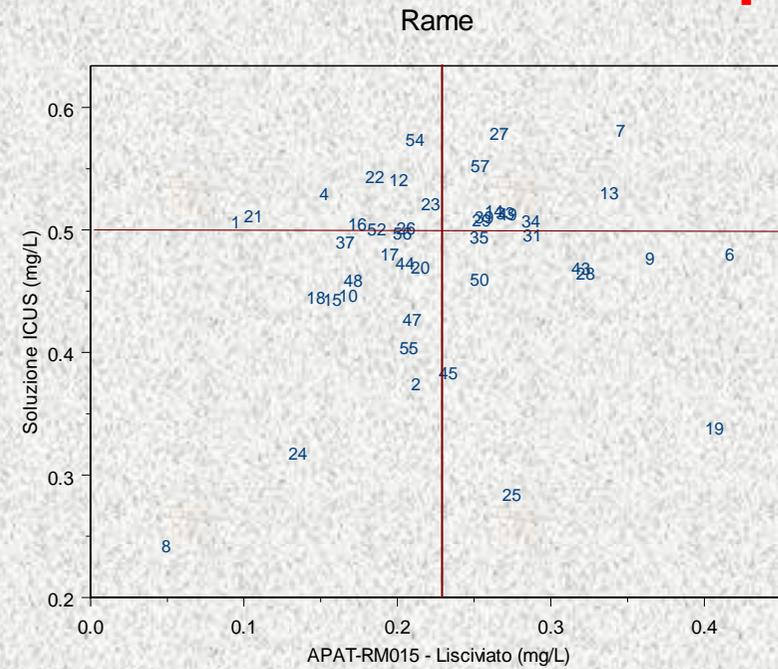
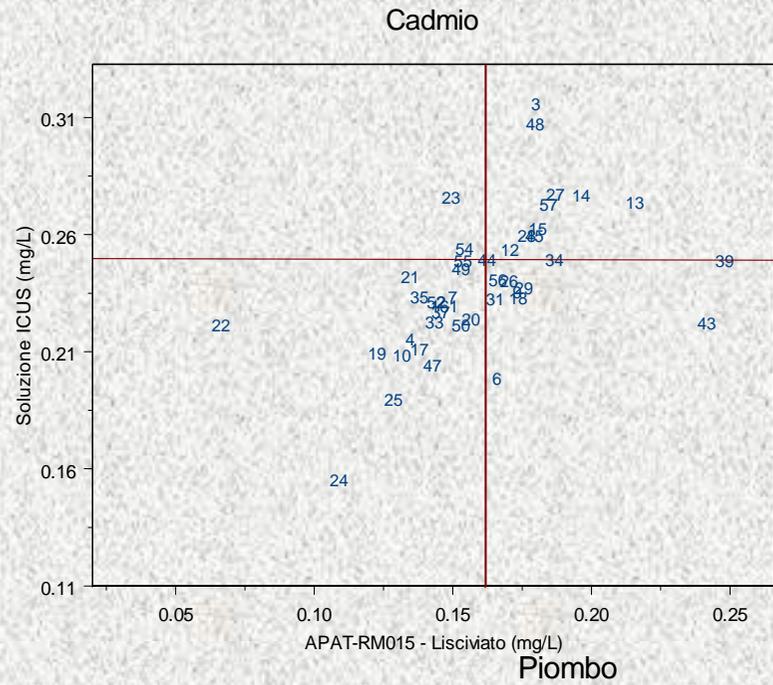
- ❑ z-score accettabili (57-83 %),
- ❑ Per il Cu z-score > 3 (30 %);

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 ± 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.

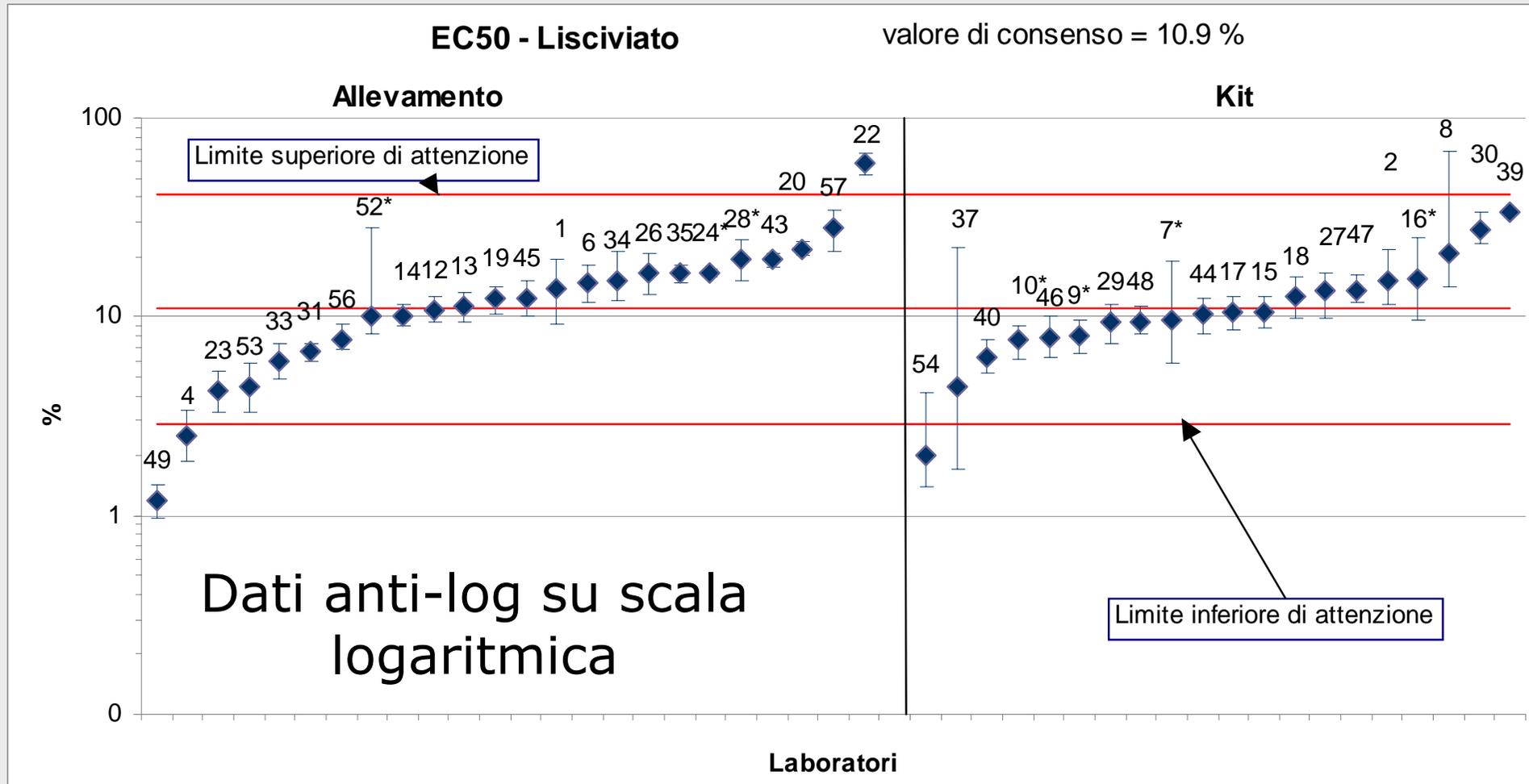


Valori assegnati con limiti di attenzione e scarto tipo del circuito

EC ₅₀ -24h	Valore assegnato	Limiti di attenzione		Scarto tipo robusto
		Sup	Inf	
LISCIVIATO				
Anti-log (%)	10,9	41,1	2,9	1,9
Log ₁₀	1,04	1,61	0,46	0,28
K₂Cr₂O₇				
Anti-log (mg L ⁻¹)	0,98	1,37	0,70	1,18
Log ₁₀	-0,0067	0,1364	-0,1497	0,0715



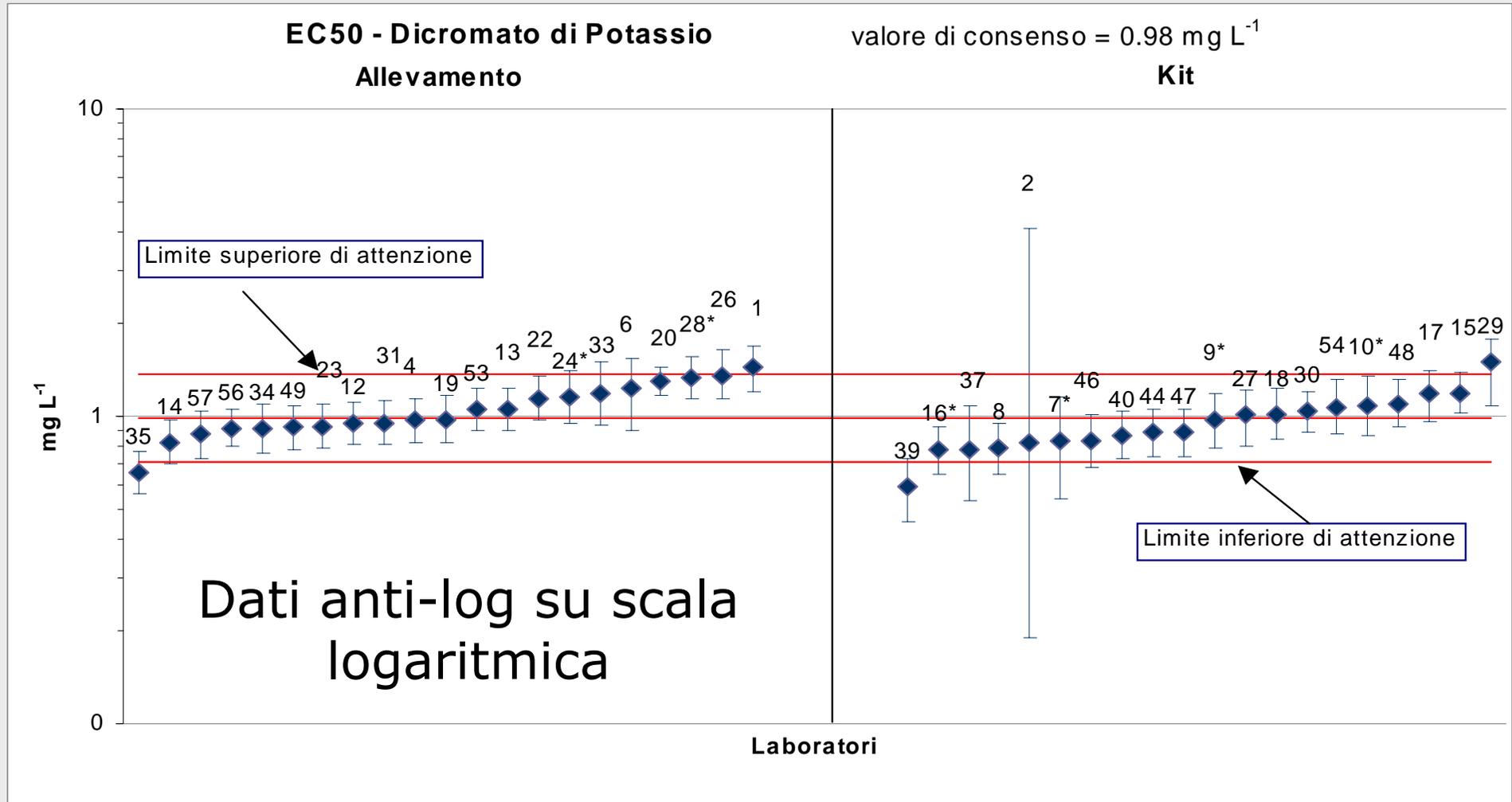
Lisciviato



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)

