



CAMPAGNE DI MONITORAGGIO AMBIENTALE VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI

*Rappresentatività e veridicità dei dati analitici nella valutazione della
contaminazione ambientale attraverso campagne di monitoraggio*

Sommario

| | |
|--|----|
| Premessa..... | 2 |
| 1 Introduzione..... | 2 |
| 2 La rappresentatività del campionamento..... | 3 |
| 3 Programmazione e registrazione delle varie fasi dal campionamento al laboratorio.. | 4 |
| 4. Alcuni esempi applicativi..... | 6 |
| Bianco di laboratorio | 6 |
| Bianco di viaggio | 7 |
| 5. Buone pratiche di laboratorio..... | 9 |
| 6. Elaborazione dei dati | 9 |
| 7. Conclusioni | 10 |



Premessa

L'affidabilità del dato analitico in campo ambientale è imprescindibile. I risultati delle analisi sono il primo stadio sostanziale nel successivo processo decisionale. La fase analitica è spesso il passaggio meno oneroso ma decisivo per gli effetti che comporta. Con questo documento si intende dare evidenza di come sia indispensabile applicare protocolli di qualità elevati, così da assicurare dati di partenza veritieri.

Il dato analitico deve essere infatti supportato da prove aggiuntive che ne convalidino la veridicità; l'assenza di documentazione adeguata non garantisce il valore dei risultati ottenuti. In fase di contestazione, la possibilità di esibire una serie di prove aggiuntive a sostegno delle risultanze analitiche ottenute può essere determinante per il riconoscimento della propria tesi.

1 Introduzione

Si intende per **monitoraggio ambientale** ogni forma di indagine dinamica (spazio-tempo), ricorrente e sistematica, spesso di natura principalmente chimica, compiuta su ambienti minacciati da inquinamento che ha come fine la valutazione del livello di contaminazione e l'eventuale programmazione di interventi miranti alla loro gestione o al risanamento ed eventuali azioni sanzionatorie anche di rilevanza penale.

Tali indagini normalmente valutano lo stato ambientale di un sistema in relazione ai limiti imposti dal Legislatore. Il superamento di tali limiti di concentrazione decreta lo stato di inquinamento, ma anche in assenza di una conclamata contaminazione è spesso importante registrare l'evoluzione ed il gradiente di una, seppur modesta, presenza di potenziale contaminante sia sotto l'aspetto spaziale che temporale.

La veridicità di tali concentrazioni nella descrizione di un sistema complesso ed eterogeneo come una matrice ambientale verte su molti aspetti, dal campionamento al controllo statistico del processo di analisi.



2 La rappresentatività del campionamento

La matrice ambientale sottoposta ad indagine è spesso una realtà di grandi dimensioni, si pensi al terreno di un'area industriale o ad un cumulo di rifiuti di diverse tonnellate.

Oltre alla **dimensione** anche **l'eterogeneità della matrice** ricopre un ruolo fondamentale. Ne consegue che, **il numero di punti di campionamento** sarà una funzione dell'estensione della matrice e della sua eterogeneità.

Il piano di campionamento deve considerare tutte le variabili presenti e utilizzare i metodi previsti al fine di raccogliere un **campione rappresentativo**. Esistono varie tecniche di raccolta del campione, come la quartatura da cumulo di materiale e la composizione del "campione globale" per i terreni agricoli.

E' fondamentale la necessità di registrare ogni operazione svolta al fine di dimostrare non solo quale metodo di campionamento è stato applicato, ma tutte le attività svolte, condizioni ambientali, sequenza di campionamento, attrezzatura, per verificare l'assenza di perturbazioni del sistema.

Ciò è talmente consolidato che, anche la Giurisprudenza, si è ripetutamente espressa sulla nullità d'indagini ambientali quando il campionamento non si è dimostrato adeguatamente motivato.

Le procedure in campo incidono in maniera determinante sul risultato finale che esprimerà la concentrazione dell'analita ricercato.



3 Programmazione e registrazione delle varie fasi dal campionamento al laboratorio

In letteratura esistono linee guida che indicano i passaggi necessari per una corretta gestione del monitoraggio. In particolare l'agenzia per l'ambiente americana (EPA) ha sviluppato, già negli anni novanta, documenti relativi alla validazione dei dati analitici, in particolare:

USEPA Contract laboratory program national functional guidelines for organic data review

October 1999

USEPA Contract laboratory program national functional guidelines for inorganic data review

July 2002.

La validazione dei dati secondo le linee guida ESAPA include le seguenti attività:

- **Catene di custodia**
- **Rispetto dei tempi di conservazione (HT)**
- **Bianchi di campo e di laboratorio**
- **Duplicati di campo**
- **Recupero dei surrogati**
- **MS/MSD**

Questi protocolli, in funzione della natura dell'analita indicano quali processi devono essere svolti al fine di documentare e validare i dati finali delle analisi.

1. Si intende per *Bianco* la matrice di interesse priva dell'analita da ricercare. La raccolta di campioni di bianchi è fondamentale **per escludere** una contaminazione involontaria del campione. Durante la fase del campionamento è necessario accertarsi che le attrezzature non contaminino i campioni. Questo genere di contaminazione è molto frequente nella raccolta delle acque sotterranee. I limiti di legge delle concentrazioni sono molto bassi quindi l'analisi dei bianchi ricopre un ruolo fondamentale.



Un aspetto a volte trascurato è la contaminazione derivante dalla presenza di alcuni punti di campionamenti più inquinati di altri. Tali punti potrebbero trascinare i contaminanti in zone invece pulite.

2. Altro aspetto importante è il processo di **conservazione**, il campione deve essere prelevato in un contenitore adeguato, un contenitore le cui pareti non adsorbano l'analita o che ne escludano la degradazione per esempio per via fotochimica.
3. Fondamentale è la **catena di custodia**. Per catena di custodia si intende la registrazione dei passaggi di responsabilità dei campioni dal campo al laboratorio, indicante lo stato del campione (temperatura, contenitore, ecc.) e il suo posizionamento (frigobox, ecc.). La catena di custodia deve assicurare che tutti i campioni siano registrati su appositi moduli per permetterne la tracciabilità. In particolare la registrazione della temperatura del campione all'atto del prelievo, all'interno del frigorifero da viaggio e all'arrivo al laboratorio fanno parte integrante della documentazione del campione.
4. Un'altra causa di contaminazione è **la permanenza dei campioni in laboratorio**. Il laboratorio chimico per sua natura può essere fonte di contaminazione. E' necessario quindi procedere con bianchi di laboratorio. Un esempio di questa contaminazione è la ricerca del cloroformio nelle acque sotterranee. Il limite fissato dal legislatore è 0.15 µg/L, spesso l'acqua e l'aria presente in laboratorio presentano concentrazioni non trascurabili tali da inficiare l'affidabilità del risultato finale per concentrazioni così basse.
5. Altro aspetto previsto dalla normativa sono i **duplicati di campo**. Questi campioni permettono di valutare la precisione dell'intera attività di raccolta dei dati, includendo il campionamento, le analisi di laboratorio e l'omogeneità del campione.
6. Risulta evidente che i tecnici abilitati al campionamento debbano avere una **professionalità adeguata** per applicare i protocolli sopra richiamati, e per la corretta compilazione dei documenti di registrazione necessari.



4. Alcuni esempi applicativi

Bianco di laboratorio

Riportiamo l'analisi svolta secondo la metodica EPA 524.2:94 di acqua distillata conservata in contenitori di polietilene. La qualità dell'acqua distillata è molto spesso sottovalutata perché inclusa nei punti della retta di calibrazione. I valori sotto riportati possono ritenersi normali. Tali tracce di molecole organiche sono da attribuire a contaminazioni ambientali provenienti dall'utilizzo dell'acqua di rete e dall'utilizzo di solventi in Laboratorio.

| | Bianco | Limiti |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| | $\mu\text{g/L}$ | $\mu\text{g/L}$ |
| 1,1-dicloroetilene | 0.02 | 0.05 |
| 1,1,2,2-Tetracloroetano | 0.12 | 0.05 |
| Dicloroetilene | 0.13 | 60 |
| triclorometano | 0.18 | 0.15 |
| tricloroetilene | 0.16 | 1.5 |
| tribromometano | 0.08 | 0.30 |

Come si evince dalla tabella per almeno tre molecole i valori di bianco sono superiori ai limiti del D.lgs. 152/2006 per le acque sotterranee. Da ciò si deduce che un bianco di queste determinazioni.

Di seguito confrontiamo le risposte dello spettrometro durante l'analisi di due bianchi: l'acqua distillata del laboratorio e l'acqua minerale in bottiglia di vetro:

| | Acqua distillata | Acqua minerale |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | Abbondanze/Abbondanze | Abbondanze/Abbondanze |
| | ISTD | ISTD |
| 1,1-dicloroetilene | 0.0016 | 0 |
| 1,1,2,2-Tetracloroetano | 0.0042 | 0 |
| Dicloroetilene | 0.0068 | 0.0009 |
| triclorometano | 0.0394 | 0.017 |
| tricloroetilene | 0.015 | 0.0017 |
| tribromometano | 0.011 | 0 |



Bianco di viaggio

L'esempio seguente riguarda l'estratto da un supporto solido (membrana+fiala XAD-2) per la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici in aria.

| | Naftalene (ng/mL) nell'estratto | Naftalene ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) nell'aria | Naftalene ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) Sottraendo il bianco | Differenza % |
|-------------------|--|---|--|-------------------------|
| Bianco | 84.87 | | | |
| Campione 1 | 374,42 | 0.97 | 0.79 | -18 |
| Campione 2 | 222.86 | 0.71 | 0.51 | -28 |
| Campione 3 | 276.60 | 0.53 | 0.40 | -24 |

E' evidente che il contributo del bianco è più che significativo.

In un'indagine ambientale ove le risultanze analitiche devono essere comparate con limiti stabiliti trascurare l'apporto del bianco può essere in alcuni casi non determinante (ACGIH 2011-TLW del naftalene in ambiente di lavoro 10.2 mg/m³), viceversa in altre tipologie di analisi a causa della prossimità del limite analitico o per indagini nelle quali il dato analitico ha un valore intrinseco (ad esempio monitoraggio di variazioni di contaminanti nel tempo e/o nel tempo), tale contributo può essere determinante.



a) Recupero dei surrogati

Al fine di dimostrare l'importanza del recupero nelle analisi delle ultra tracce nei campioni ambientali riportiamo dati ottenuti nell'analisi degli IPA in campioni di terreno.

| | Analisi di un Materiale certificato | | | | |
|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| | Valore nominale mg/Kg | mg/Kg Valore corretto con Istd | Variazione % sul valore nominale | mg/Kg Valore corretto con Istd e surrogati | Variazione % sul valore nominale |
| Acenaftilene-D8 (surrogato1) | | % recupero 80,57 | | | |
| Naftalene | 2,4 | 1,61 | 67,1 | 2,00 | 83,26 |
| Fluorene | 1,14 | 0,99 | 86,8 | 1,23 | 107,78 |
| Fenantrene | 12 | 5,26 | 43,8 | 6,53 | 54,40 |
| Antracene | 1,41 | 1,39 | 98,6 | 1,73 | 122,36 |
| Fluorantene | 12,9 | 4,83 | 37,4 | 5,99 | 46,47 |
| Pirene | 9,6 | 3,73 | 38,9 | 4,63 | 48,22 |
| Benzo(a)antracene | 5,6 | 2,22 | 39,6 | 2,76 | 49,20 |
| Crisene-D12 (surrogato 2) | | % recupero 52,24 | | | |
| Crisene | 5,3 | 2,6 | 49,1 | 4,98 | 93,91 |
| Benzo(b)fluorantene | 7,1 | 2,69 | 37,9 | 5,15 | 72,53 |
| Benzo(k)fluorantene | 3,4 | 1,54 | 45,3 | 2,95 | 86,70 |
| Benzo(a)pirene | 4,9 | 1,59 | 32,4 | 3,04 | 62,12 |

Il mancato utilizzo dei surrogati nelle analisi implica l'assenza di verifica dell'efficacia dell'estrazione, quindi toglie certezza al risultato finale.



Il metodo utilizzato in questo esempio è il CNR IRSA 25A Q64 Vol.3 1998, esso prevede che in presenza di un recupero inferiore al 40% o superiore al 120% si ripeta l'analisi. Inoltre nella procedura di calcolo include il fattore relativo al recupero. Indispensabile che il rapporto di prova sia esplicito in merito evidenziando se il risultato è frutto di una correzione dovuta al recupero o meno. Meglio sarebbe se il recupero ottenuto fosse indicato.

5. Buone pratiche di laboratorio

La ricerca di contaminanti chimici implica l'esistenza di un Laboratorio adeguatamente attrezzato dal punto di vista strumentale e da quello professionale. La norma UNI EN ISO 17025:2005 descrive i requisiti necessari per giungere all'accreditamento delle prove svolte dai Laboratori.

In tale norma il laboratorio è tenuto per esempio alla partecipazione a circuiti interlaboratorio nei quali un campione a concentrazione incognita viene analizzato dai partecipanti. Il laboratorio esegue l'analisi e comunica gli esiti all'Ente organizzatore il quale rielabora i risultati e comunica se l'esito dell'analisi è da ritenersi soddisfacente.

Le linee guida EPA citate precedentemente aggiungono altre attività a quanto previsto dalla norma UNI EN ISO IEC 17025:2005, come per esempio l'analisi dei duplicati ad ogni campagna di indagine.

L'insieme dell'applicazione di queste norme permette di raccogliere tutte le informazioni a sostegno della validazione delle concentrazioni ottenute.

6. Elaborazione dei dati

Le attività necessarie per la validazione del monitoraggio sono registrate e raccolte in uno specifico documento riassuntivo.

Ad esempio: bianchi, prove in doppio, ripetibilità, sono sottoposte a criteri di accettabilità al fine di validare il monitoraggio ambientale.

Il documento di elaborazione è parte integrante delle analisi in quanto documenta e giustifica l'intero processo



7. Conclusioni

Da quanto descritto risulta evidente che nell'ambito di un processo esteso di campagna di monitoraggio ambientale il semplice rapporto di prova contenente le concentrazioni degli analiti non possa considerarsi un documento sufficientemente esaustivo.

E' necessario comprovare che ogni passaggio sia stato programmato, registrato e sottoposto a giudizio di idoneità sulla base di quanto previsto dalle norme sopracitate.

Analisi prive di questo tipo di approccio analitico, generano dubbi sulla veridicità dei dati.

La messa in pratica di questi programmi di validazione comporta ovviamente un costo aggiuntivo dovuto ad una maggiore numero di analisi (vedi bianchi, duplicati, ecc.), una serie di registrazioni in campo, ed una relazione finale che riporti tutti questi dati al contorno e che ne esprima un giudizio di idoneità.

Questo costo aggiuntivo però, all'interno di campagne di monitoraggi che durano anche anni, ha un'incidenza piuttosto bassa, con un valore aggiunto altissimo a fronte di un elevato grado di validazione dei dati forniti.