

Studio Collaborativo: ARPAVRING 01_22

Campionamento di acqua da corpo idrico superficiale



RAPPORTO CONCLUSIVO

REV. 0 febbraio 2023

ARPAV

Progetto e realizzazione

Dipartimento Regionale Qualità dell'Ambiente
(DQA)
Unità Organizzativa Monitoraggio Acque
Interne (UMAI)
Ugo Pretto (Dirigente responsabile)
Alessandro Pozzobon

Dipartimento Regionale Laboratori (DL)

Unità Organizzativa Microinquinanti Organici e
Fitofarmaci (UMOF)
Biagio Gianni (Dirigente responsabile)

In copertina

*Nella prima: Fratta Gorzone a Sant'Urbano (PD), Ponte Zane-Carmignano (stazione ARPAV N. 196);
nella penultima: le sette squadre di campionamento UMAI presenti sul sito della prova.*

È consentita la riproduzione di testi, tabelle, grafici ed in genere del contenuto del presente rapporto esclusivamente con la citazione della fonte.

Febbraio, 2023

Sommario

Sommario	3
Elenco delle figure	4
Acronimi e abbreviazioni	4
1. INTRODUZIONE	5
2. Sito della prova	5
3. Parametri analitici di indagine	5
4. Disegno sperimentale	6
4.1. Stima dell'incertezza	6
4.2. Stima della ripetibilità	7
4.1. Stima della riproducibilità	7
5. Modalità della prova	7
5.1. Campionamento	8
5.2. Analisi	8
5.3. Elaborazione statistica	8
5.3.1. Metalli disciolti	9
5.3.2. Nutrienti	9
5.3.3. Anioni e conducibilità	10
5.3.4. Parametri misurati in campo	10
6. Risultati e discussione	11
6.1. Anioni e Conducibilità	11
6.2. Nutrienti	11
6.4. Metalli	12
6.6. Parametri misurati in campo	13
8. Conclusioni	14
APPENDICE – RISULTATI	15

Elenco delle figure

FIGURA 1: PIANO DI CAMPIONAMENTO PER LA STIMA DELL'INCERTEZZA DI MISURA IN TERMINI DI RIPETIBILITÀ	6
FIGURA 2: CONDUCIBILITÀ - PERCENTUALE DELLA VARIANZA TOTALE NELLA ELABORAZIONE RANOVA PER LA CONDUCIBILITÀ	11
FIGURA 3: CONDUCIBILITÀ - PERCENTUALE DELLA VARIANZA TOTALE NELLA ELABORAZIONE ANOVA.....	11

Acronimi e abbreviazioni

ANOVA	Analisi della varianza (ANALYSIS OF VARIANCE)
CC	Corpo idrico Campionato
CTS	Collaborative Trial in Sampling
CV%	Coefficiente di variazione percentuale (o scarto tipo relativo, RSD%)
EPA	Environmental Protection Agency -USA
LAB	Laboratorio incaricato delle analisi dello studio
LOQ	Limite di Quantificazione (Limit Of Quantification)
RANOVA	analisi della varianza robusta (Robust ANALYSIS OF VARIANCE)
RRS	Relative Range Statistic
SC	Studio Collaborativo
s	scarto tipo (Standard Deviation)
u	incertezza composta
U	Incertezza estesa
$U_{\text{Campionamento}}$	Incertezza estesa di campionamento
U_{analisi}	Incertezza estesa di analisi
$U_{\text{tra i punti}}$	Incertezza estesa "tra i punti" varianza attribuita ai risultati delle misure effettuate sui campioni stessi
B _{tn} Target	Riferita "tra i punti" componente di varianza attribuita ai risultati delle misure effettuate sui campioni stessi

1. INTRODUZIONE

Nell'ambito dell'attuazione del monitoraggio delle acque superficiali il D.Lgs. 219/2010 fornisce "specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque". In questo contesto sono definite anche le prestazioni minime dei metodi di misurazione (art. 78-octies "Garanzia e controllo di qualità"): "alle concentrazioni dello standard di qualità (SQA-MA ed SQA-CMA) l'incertezza estesa associata al risultato di misura non deve essere superiore al 50% del valore dello standard di qualità". Con "misura" si intende l'unione dei processi di campionamento e analisi. Infatti, è logico pensare che l'incertezza che accompagna un risultato analitico non può essere esclusivamente riconducibile all'applicazione di un'analisi di laboratorio: deve rispecchiare tutte le componenti associate alle fasi che compongono la procedura complessiva. Malgrado il campionamento abbia un peso rilevante nell'intero processo di misura non viene quasi mai considerato con la dovuta attenzione. Di fatto, la misura inizia con il campionamento e questo è già evidente nelle misure a campo dove il campionamento coincide con la misura.

Alla luce delle linee guida di alcuni organismi di riferimento oggi è possibile valutare l'incertezza di campionamento in maniera confrontabile. A questo scopo è stato effettuato questo Studio Collaborativo (SC) per valutare lo stato dell'arte dell'applicabilità delle procedure di campionamento e di analisi di ARPAV.

Questo SC, organizzato dalle Unità Organizzative Monitoraggio Acque Interne (UMAI) e Microinquinanti Organici e Fitofarmaci (UMOF), è relativo al campionamento di acqua da corpo idrico superficiale effettuato secondo la procedura di campionamento CW001.1RE, rev. 3 del 10.03.2011 "Prelievo di campioni di acqua da corpi idrici fluviali e lacustri".

Questo rapporto raccoglie i dati conclusivi dello Studio Collaborativo ARPAVRING 01_22 "Campionamento di acqua da corpo idrico superficiale" in analogia a quanto già effettuato col precedente svoltosi nel 2007, denominato ARPAVRING_0107. Sarà utilizzato per qualificare la revisione della CW001.1RE.

2. Sito della prova

In analogia allo SC ARPAVRING_0107, il campionamento è stato effettuato presso:

STAZIONE	196
Denominazione corso d'acqua	CANALE GORZONE
Provincia	PD
Comune	Sant'Urbano
Località	Ponte Zane-Carmignano
Latitudine	45,14364
Longitudine	11,64375

3. Parametri analitici di indagine

I parametri analitici determinati sono stati:

Metalli:

Arsenico disciolto, Cadmio disciolto, Cromo disciolto, Nichel disciolto, Piombo disciolto, Rame disciolto, Tungsteno disciolto, Zinco disciolto.

Parametri chimico-fisici, nutrienti e anioni

Azoto ammoniacale, Azoto nitrico, Azoto nitroso, Cloruri, Conducibilità a campo, Conducibilità, Fosforo da ortofosfato, Ossigeno disciolto, Solfati.

4. Disegno sperimentale

Il disegno sperimentale utilizzato riguarda la determinazione della componente casuale dell'incertezza¹ in termini di ripetibilità. Il piano sperimentale utilizzato è rappresentato dal seguente schema:

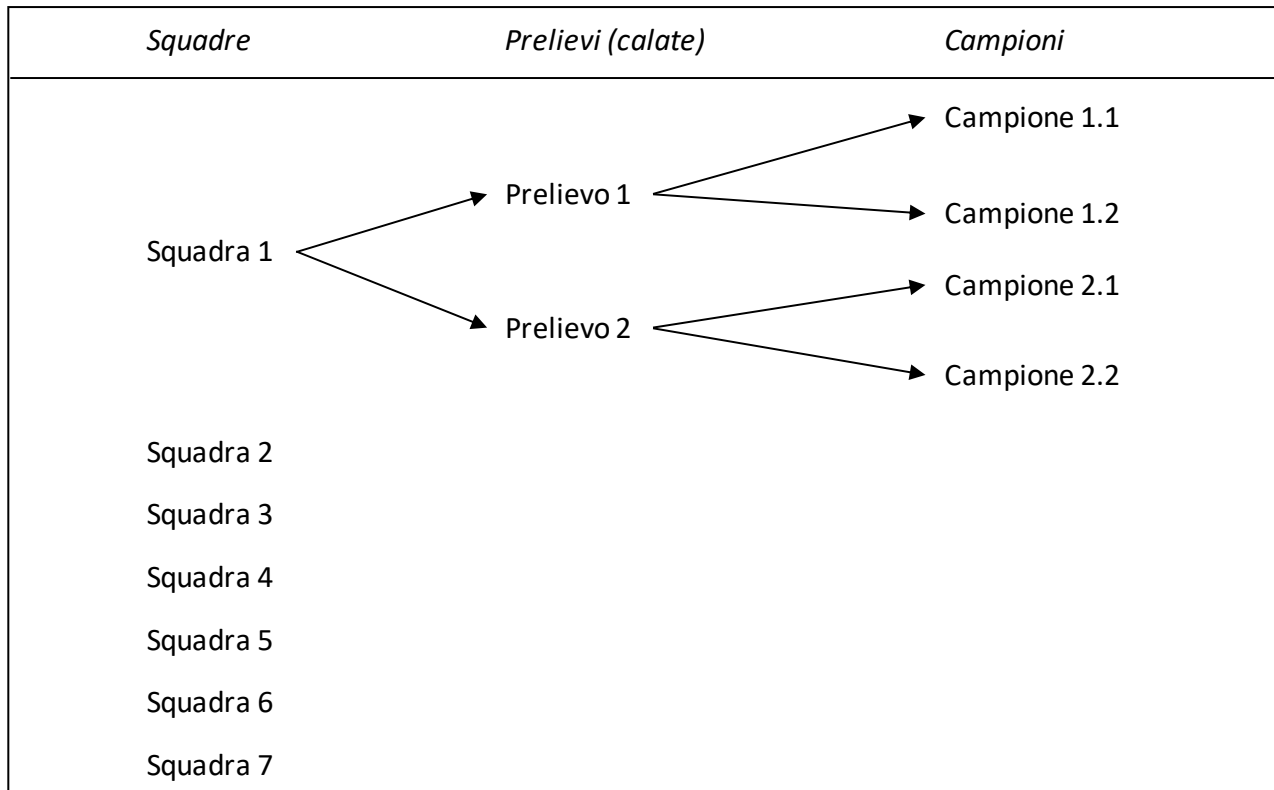


Figura 1: Piano di campionamento per la stima dell'incertezza di misura in termini di ripetibilità

Nella pratica, il disegno sperimentale riportato in Figura 1 si è svolto attraverso la partecipazione di 7 squadre, una per ogni sede provinciale UMAI. Ciascuna delle squadre ha calato due volte il secchio, realizzando quindi due prelievi. Successivamente per ogni campione sono state preparate due aliquote o porzioni. Ogni aliquota così preparata è stata trasportata in laboratorio per essere analizzata.

4.1. Stima dell'incertezza

Nell'ambito dell'incertezza di misura (secondo Unichim Manuale N. 202¹) viene utilizzato il metodo della varianza degli incrementi, dove l'incertezza di misura è espressa come:

$$s_{\text{mis}}^2 = s_{\text{camp}}^2 + s_{\text{an}}^2$$

Equazione 1 contributo della varianza di misura

L'incertezza composta, u_{mis} , si ricava dalla radice quadrata della varianza di misura:

$$u_{\text{mis}} = s_{\text{mis}} = \sqrt{s_{\text{camp}}^2 + s_{\text{an}}^2}$$

Equazione 2 incertezza composta

¹ Unichim Manuale N. 202 CAMPIONAMENTO ED ANALISI IN CAMPO AMBIENTALE. STIMA DELL'INCERTEZZA DI MISURA 2009, pp. 40-41

Moltiplicando l'Equazione 2 per un fattore di copertura, solitamente approssimato a 2, si ottiene l'incertezza estesa, U_{mis} in valore assoluto e in percentuale $U_{\text{mis}}\%$, rispetto al valore medio \bar{x} :

$$U_{\text{mis}} = 2 * u_{\text{mis}}$$

Equazione 3 Incertezza estesa

$$U_{\text{mis}}\% = 2 * \frac{u_{\text{mis}}}{\bar{x}} * 100$$

Equazione 4

Con questa modalità è possibile ricavare, per campionamento ed analisi, sia la ripetibilità che la riproducibilità.

4.2. Stima della ripetibilità

Nei dati ricavati secondo lo schema di Figura 1 si effettua una analisi della varianza (ANOVA) cosiddetta "a cascata" (nested)². In questo modo è possibile determinare la varianza totale nelle tre componenti della seguente espressione:

$$u^2_T = s^2_T = s^2_{t \text{ arg}} + s^2_{\text{camp}} + s^2_{\text{an}}$$

Equazione 5

È possibile ottenere un risultato migliore impiegando l'algoritmo RANOVA ovvero una "ANOVA robusta" eseguita sulla stima dei parametri robusti di posizione e dispersione. Questo tipo di elaborazione consente di minimizzare gli effetti dovuti ai risultati anomali.

Rispetto all'Equazione 1, nell'Equazione 5 viene riportato il contributo della varianza "target" ($s^2_{t \text{ arg}}$). Questa indica l'eventuale contributo del punto di campionamento qualora vi sia un cambio di condizioni di campionamento del punto. Viene indicata anche con il pedice "tra i punti" ($s^2_{t \text{ arg}} = s^2_{\text{tra i punti}}$)

4.1. Stima della riproducibilità

Il disegno sperimentale in *Figura 1* permette di convalidare il protocollo di campionamento. Infatti impiegando più operatori o squadre di operatori che lavorano in maniera indipendente, è possibile stimare la varianza s^2_{camp} in termini di riproducibilità. Il piano sperimentale rispecchia il modello concettuale che viene realizzato quando si vogliono stimare le varianze di ripetibilità e di riproducibilità di un metodo analitico. Allo scopo di limitare la dispersione dei risultati è stata scelta l'opzione di affidare ad un solo laboratorio la determinazione dei parametri oggetto del presente SC.

5. Modalità della prova

Tutti i prelievi sono stati eseguiti con la medesima procedura di campionamento (CW001.1RE rev. 3 del 10.03.2011).

I campionamenti effettuati sono stati eseguiti con attrezzature e strumenti distinti e di diversa tipologia (secchio o cestello) dalle medesime squadre campionanti.

I contenitori dei campioni prelevati sono stati forniti dal DL e sono:

- una bottiglia da 1000 ml in vetro con tappo a vite per i parametri della chimica di base;
- una provetta da 50 ml in polietilene con tappo a vite per l'analisi dei metalli.

² UNI ISO 5725-3:2004 Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione - Parte 3: Misure intermedie di precisione in un metodo di misurazione normalizzato

5.1. Campionamento

Le squadre sono state convocate presso la Stazione 196 ed hanno effettuato il campionamento una alla volta in successione temporale di circa 15 minuti l'una dall'altra.

Ciascuna squadra ha effettuato in successione due prelievi indipendenti nel minor tempo possibile eseguendo quanto prescritto nella procedura di campionamento.

A ogni squadra è stato chiesto di utilizzare (eccetto che per i contenitori forniti dal DL) la propria attrezzatura impiegata per l'attività routinaria.

5.2. Analisi

I campioni prelevati dal SC sono stati analizzati nel laboratorio ARPAV di Venezia. I metodi d'analisi adottati dal laboratorio sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 1 Parametri determinati metodi di riferimento e stato di accreditamento

Gruppo	Parametro	Metodo	Accreditato
Parametri Chimico Fisici Anioni e nutrienti	Conducibilità	APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003	si
	Cloruro	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	si
	Azoto Nitrico		
	Solfato	APAT CNR IRSA 4050 Man 29 2003	si
	Azoto Nitroso		
	Azoto Ammoniacale		
	Fosforo da ortofosfati	UNI EN ISO 6878:2004	si
Frazione disciolta dei metalli	As	UNI EN ISO 17294-2:2016	si
	Cd		
	Cr		
	Cu		
	Ni		
	Pb		
	Zn		
	W		

5.3. Elaborazione statistica

L'elaborazione dei dati è fatta in accordo con la guida "Measurement uncertainty arising from sampling (2nd edition, 2019)"³ secondo il punto 9.4. A questo scopo le elaborazioni sono state effettuate con ANOVA a due vie (two-way anova) classica e robusta, denominata RANOVA. Il software utilizzato è "RANOVA 3" disponibile nel sito della Royal Society of Chemistry⁴. Il software è stato creato allo scopo ed è stato utilizzato in diverse pubblicazioni del settore^{5, 6, 7, 8, 9, 10}.

³ M.H.Ramsey, S L R Ellison and P Rostron (eds.) Eurachem /EUROLAB/CITAC/Nordtes/AMC Guide: Measurement uncertainty from sampling: a guide to methods and approaches. Second Edition, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8), disponibile su <http://www.eurachem.org>

⁴ Il software è disponibile all'indirizzo "<https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software>".

⁵ Rostron, Peter, Fearn, Tom Ramsey, Michael 2020/04/01 Confidence intervals for robust estimates of measurement uncertainty 25 10.1007/s00769-019-01417-4-Accreditation and Quality Assurance

⁶ Analytical Methods Committee, AMCTB No. 112 Comparing measurement uncertainty values

⁷ Rostron P, Ramsey M.H. (2012) Cost effective, robust estimation of measurement uncertainty from sampling using unbalanced ANOVA, Accreditation and Quality Assurance 17, 7-14

⁸ AMC (2001) Robust statistics: A method of coping with outliers. Analytical Methods Committee AMC tech brief 6:1-2

⁹ AMC (1989a) Robust statistics - how not to reject outliers. Part1, basic concepts. Analyst 114:1693-1697

¹⁰ AMC (1989b) Robust statistics - how not to reject outliers. Part2, inter-laboratory trials. Analyst 114:1699-1702

5.3.1. Metalli disciolti

I risultati delle elaborazioni sono riassunti nelle seguenti tabelle:

Tabella 2 Elaborazione ANOVA della classe dei metalli

		ANOVA			
	Grande media µg/L	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
As	3.52	10.9	5.3	4.9	7.2
Cr	7.39	0.0	5.3	3.2	6.2
Ni	1.56	17.8	0.0	17.5	17.5
Zn	5.64	7.2	0.0	75.2	75.2

Tabella 3 Elaborazione RANOVA della classe dei metalli

		RANOVA			
	Grande media µg/L	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
As	3.51	21.4	1.2	5.6	5.7
Cr	7.42	0.0	6.6	2.7	6.8
Ni	1.54	4.8	7.9	7.8	11.1
Zn	5.62	7.0	11.9	78.0	78.9

5.3.2. Nutrienti

I risultati delle elaborazioni sono riportati nelle seguenti tabelle:

Tabella 4 Elaborazione ANOVA delle classi dei nutrienti

		ANOVA			
	Grande media mg/L	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
N-NH ₄	0.091	2.2	0,0	32.0	32.0
P-PO ₄	0.099	20.9	0.0	4.5	4.5
N-NO ₃	1.2	0.0	1.1	1.1	2.5
N-NO ₂	0.032	58	1.7	3.5	3.9

Tabella 5 Elaborazione RANOVA delle classi dei nutrienti

		RANOVA			
	Grande media mg/L	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
N-NH ₄	0.091	3.2	13.5	26.3	29.5
P-PO ₄	0.099	37.5	1.2	2.2	2.5
N-NO ₃	1.2	0.0	1.3	0.8	1.5
N-NO ₂	0.032	53.6	2.5	3.2	4.1

5.3.3. Anioni e conducibilità

I risultati delle elaborazioni vengono riportati nelle seguenti tabelle

Tabella 6 Elaborazione ANOVA delle classi degli anioni e conducibilità

	ANOVA				
	Grande media	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
Cloruri(mg/L)	59.9	13.4	6.2	3.1	7.0
Solfati (mg/L)	70.2	1.2	4.5	1.5	4.7
Conducibilità(μScm^{-1})	520	4.7	3.6	1.2	3.8

Tabella 7 Elaborazione RANOVA delle classi degli anioni e conducibilità

	RANOVA				
	Grande media	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
Cloruri(mg/L)	60.2	0.0	7.3	2.1	7.6
Solfati (mg/L)	70.4	0.0	5.2	1	5.3
Conducibilità(μScm^{-1})	522	0.0	4.2	1	4.3

5.3.4. Parametri misurati in campo

I parametri presi in considerazione sono l'ossigeno disciolto e la temperatura dell'acqua. I risultati delle elaborazioni vengono riportati nelle seguenti tabelle:

Tabella 8 Elaborazione ANOVA dei parametri misurati in campo

	ANOVA				
	Grande media	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
Ossigeno Disciolto (mg/L)	7.47	96.5	3.24	4.02	5.16
Temperatura dell'acqua (°C)	17.78	96.6	1.15	2.79	1.04

Tabella 9 Elaborazione RANOVA dei parametri misurati in campo

	RANOVA				
	Grande media	U _{tra i punti} %	U _{Campionamento} %	U _{Analisi} %	U _{Misura} %
Ossigeno Disciolto (mg/L)	7.77	69.69	4.43	2.19	4.94
Temperatura dell'acqua (°C)	17.86	95.74	0.06	0.76	0.76

6. Risultati e discussione

6.1. Anioni e Conducibilità

Dall'elaborazione dei dati effettuata emerge che per i parametri appartenenti alla classe Anioni e Conducibilità l'incertezza di campionamento è ridotta (<10%). Questo emerge in entrambe le tipologie di elaborazione (ANOVA e RANOVA). Le incertezze analitiche dei parametri rilevate in campo sono congruenti con la validazione del metodo e costituiscono dal 7% al 20% dell'incertezza di misura (intesa come risultante dell'incertezza analitica e di campionamento) come evidenziato in questi diagrammi a torta nelle seguenti figure

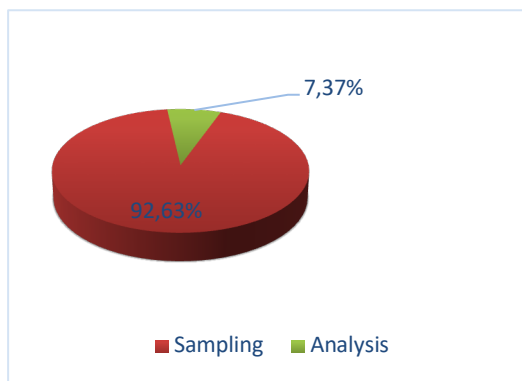


Figura 2: Conducibilità - percentuale della varianza totale nella elaborazione RANOVA per la conducibilità

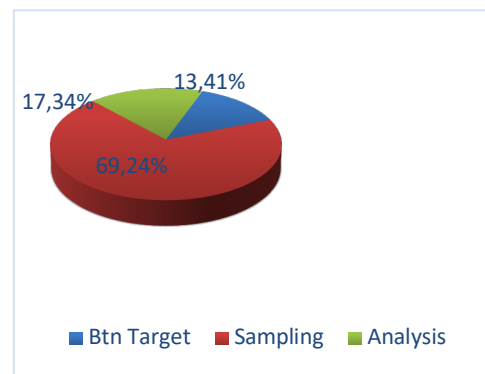


Figura 3: Conducibilità - percentuale della varianza totale nella elaborazione ANOVA

Nella elaborazione ANOVA il contributo della varianza di campionamento è minore perché parte di esso viene attribuito alla variazione del sito di campionamento durante lo SC. Infatti in *Figura 3* emerge la componente "Btn Target" che rappresenta la stima della variazione del sito di campionamento durante lo SC. Questa differenza è congruente con la natura del modello che tende ad attribuire una variazione della condizione del sito di campionamento dovuta alla stima non robusta dei parametri di media e scarto tipo. Considerando che nella stima robusta della varianza questa componente è nulla, è ragionevole concludere che non vi sia una variazione di concentrazione rilevante del sito di campionamento durante lo SC.

6.2. Nutrienti

In generale all'interno della classe dei nutrienti i valori dell'incertezza sono pressoché bassi e costanti. L'incertezza analitica è congruente con le prestazioni di validazione del metodo. Fa eccezione l'ammoniaca che ha un comportamento diverso rispetto agli altri nutrienti. Infatti la sua incertezza risultante è più elevata ($\approx 30\%$). Malgrado questo, l'incertezza analitica si mantiene all'interno delle prestazioni previste con la validazione del metodo. Questo comportamento può essere ragionevolmente attribuito alla maggiore volatilità dell'ammoniaca rispetto agli altri nutrienti. È lecito ritenere che la volatilità influenzi in termini di variabilità sia le fasi di campionamento che di analisi. Tuttavia è difficile stabilirlo poiché le due elaborazioni ANOVA e RANOVA non giungono alle stesse conclusioni. Infatti nell'elaborazione ANOVA il contributo del campionamento è nullo (confrontare Tabella 4) mentre nell'elaborazione RANOVA (Tabella 5) il contributo del campionamento è stimato pari al 20%. In tutti e due i casi la variazione della concentrazione di ammoniaca attribuibile al cambiamento delle condizioni del sito è bassa e costante. Da questo risultato è ragionevole pensare che la variabilità sia introdotta non tanto dal cambiamento del sito di campionamento durante lo SC ma dalle condizioni di conservazione e analisi.

6.4. Metalli

As, Cr, Ni e Zn sono gli unici metalli che hanno permesso una elaborazione statistica in quando sono risultati maggiori del valore di LOQ per più della metà dei campioni. As, Cr e Ni hanno una incertezza di misura intorno al 10% e la componente dell'incertezza analitica è congruente con i parametri di validazione del metodo. Tuttavia le componenti dell'incertezza sono ripartite in maniera differente. Nel Cr la variabilità nelle elaborazioni statistiche in ANOVA e RANOVA proviene in gran parte dal campionamento e non vengono rilevate variazioni significative attribuibili al cambio di condizione del sito di campionamento durante lo SC. I dati elaborati degli altri metalli non hanno lo stesso comportamento infatti nel caso del Ni le elaborazioni ANOVA e RANOVA sono in contrasto per quanto riguarda la componente dell'incertezza di campionamento e analisi. Tuttavia, sono concordi nello stabilire che ci sia una componente di variazione delle condizioni del sito durante lo SC per questo metallo. Per As invece le due elaborazioni statistiche sono concordi, anche se in misura diversa, nello stabilire che vi siano significative componenti di campionamento e di variabilità del sito durante lo SC.

Un discorso diverso deve essere fatto per lo Zn che invece ha una incertezza risultante elevata tutta sbilanciata sull'analisi. I valori dell'incertezza non sono in linea con i risultati della validazione del metodo. È importante ricordare che tutti i metalli vengono determinati con la stessa tecnica nello stesso campione. Quindi è facile pensare che l'elevato valore dell'incertezza possa essere attribuito a un valore di fondo variabile in ragione alla natura ubiquitaria di questo metallo. Da un punto di vista statistico i metalli hanno delle componenti di varianza differenti che stanno a indicare il differente comportamento idrochimico per questo corso d'acqua.

Infine lo SC ha riguardato anche la determinazione del parametro Tungsteno disciolto. I risultati hanno evidenziato valori dispersi e molto elevati (3-535 µg/l) solamente per due squadre e valori inferiori al LOQ (1 µg/l) per le altre cinque squadre.

Questo ha suggerito un successivo approfondimento che ha permesso di confermare un inquinamento dovuto alla tipologia di sonda per la misura dell'ossigeno disciolto (N.B.: uguale marca e modello per queste due squadre) e alle modalità di trattamento del campione. Solitamente la misura avviene direttamente nel secchio invece che in una aliquota dedicata solamente alla misura dei parametri a campo. La conferma è stata possibile eseguendo dei bianchi per queste due sonde, lasciando le sonde in acqua per tempi compatibili con quelli della misura e per tempi superiori, e ottenendo valori di Tungsteno disciolto compatibili con quelli misurati nel corso del SC.

L'evidenza dell'inquinamento ha portato a dettagliare la procedura di campionamento ed a specificare che l'aliquota destinata alle analisi a campo non deve essere utilizzata nel successivo riempimento delle aliquote e che tutte le operazioni devono prevedere un avvinnamento robusto (2/3 volte) dei contenitori intermedi (secchi e caraffe) utilizzati. Tale precisazione verrà inserita nelle future revisioni di tutte le procedure di campionamento.

Per l'inquinamento e per la presenza di tali dati aberranti si è deciso di non considerare i risultati del Tungsteno disciolto nella trattazione di questo SC.

6.6. Parametri misurati in campo

Sono stati presi in considerazione l'ossigeno disciolto e la temperatura.

I dati dell'ossigeno disciolto presentano una serie di quattro dati (5.0 - 5.2 - 5.2 - 5.4 mg/L) che deviano di più di 5 volte lo scarto tipo della distribuzione delle serie delle misure. È ragionevole ritenere che sono dei dati aberranti. Ciò può essere dovuto ad una bassa esattezza delle misure in ragione dell'alto errore sistematico. Pertanto, tolti i dati aberranti, i rimanenti sono stati rielaborati nella seguente tabella:

Tabella 10 risultati della rielaborazione dei dati dell'ossigeno disciolto

	Grande media mg/L	$U_{\text{tra i punti}}$ %	$U_{\text{Campionamento}}$ %	U_{Analisi} %	U_{Misura} %
Ossigeno Disciolto ANOVA	7.85	48.20	3.17	3.86	4.99
Ossigeno Disciolto RANOVA	7.85	55.57	4.59	1.66	4.88

La misurazione dell'ossigeno varia durante le fasi del campionamento in misura minore di quella rilevata considerando i dati aberranti. L'incertezza di misura estesa si attesta intorno al 5%. In tutti e due i casi l'incertezza predominante è quella di campionamento.

Anche per la temperatura a campo vi sono dei dati aberranti che non hanno una concordanza con gli altri dati. Si tratta della serie "16.8 - 16.9 - 16.8 - 16.9" (°C) che nella distribuzione dei dati si trova oltre le 2 volte sigma rispetto al valore medio ottenuto nello SC. In considerazione del fatto che la misura della temperatura ha dei riferimenti primari si ritiene di valutare ulteriori strategie nella verifica della taratura per la sonda che ha restituito i dati.

Tabella 11 risultati della rielaborazione dei dati della temperatura del corpo idrico

	Grande media °C	$U_{\text{tra i punti}}$ %	$U_{\text{Campionamento}}$ %	U_{Analisi} %	U_{Misura} %
Temperatura ANOVA	17.94	83.35	0.64	0.88	1.09
Temperatura RANOVA	17.94	92.39	0.34	0.73	0.81

La rielaborazione effettuata togliendo la serie di dati aberranti, come accaduto per l'ossigeno disciolto non fa variare il valore dell'incertezza di misura estesa e diminuisce di poco la variabilità attribuibile al cambiamento delle caratteristiche del sito durante lo SC.

8. Conclusioni

Nell'ambito del monitoraggio delle acque superficiali secondo il D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. i metalli determinati al di sopra del LOQ sono As, Cr e Ni. L'incertezza analitica e di campionamento rientra ampiamente nei valori richiesti dal D.Lgs. 219/2010, ovvero $U \leq 50\%$ al valore di SQA.

Gli altri parametri come i nutrienti, anioni, cationi e parametri a campo hanno dimostrato criticità che possono essere superate con verifiche e/o calibrazioni più frequenti. In particolare ci sono da segnalare lo Zinco, anche se non rientra negli SQA, e l'ammoniaca che presentano un'elevata incertezza.

Per lo Zinco questo potrebbe essere collegato all'inquinamento osservato col Tungsteno mentre per l'ammoniaca potrebbe essere dovuto a perdite che possono avere luogo all'atto del campionamento e/o stoccaggio e/o analisi dei campioni. A tale scopo sviluppando un sistema di bianchi e campioni fortificati come previsto dalla UNI EN ISO 5667-14:2016¹¹ potrà essere possibile valutare quale fase (campionamento, stoccaggio e analisi) sia responsabile di tale variabilità.

I risultati della determinazione del Tungsteno, hanno evidenziato la presenza di una contaminazione dovuta ad una particolare modalità di trattamento del campione durante le fasi di prelievo.

¹¹ UNI EN ISO 5667-14:2016 Qualità dell'acqua - Campionamento - Parte 14: Guida alla garanzia e controllo di qualità del campionamento e gestione di acque ambientali

APPENDICE – RISULTATI**Tabella 12 dati della temperatura ricavati in campo (°C)**

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	17,8	17,9	18,0	17,9
VR	18,2	18,5	18,1	18,1
TV	18,0	18,0	18,0	18,0
PD	17,7	17,6	17,6	17,6
RO	18,2	18,1	18,1	18,1
VI	17,7	17,8	17,7	17,8
VE	16,8	16,9	16,8	16,9

Tabella 13 Dati della conducibilità (µS cm-1)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	529	531	515	518
VR	523	530	514	516
TV	528	527	509	510
PD	534	535	516	517
RO	535	532	520	516
VI	531	532	520	522
VE	501	511	511	501

Tabella 14 Dati Ossigeno Disciolto (mg/L)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	8,1	8,1	7,7	7,8
VR	7,7	7,6	7,7	7,8
TV	7,7	7,7	7,7	7,7
PD	5,0	5,2	5,2	5,4
RO	7,9	8,0	7,9	7,9
VI	8,3	8,3	8,1	8,0
VE	7,8	7,8	7,9	7,8

Tabella 15 Valori dei Cloruri (mg/L)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	62,0	62,3	60,1	58,8
VR	60,1	62,2	58,7	58,9
TV	60,5	61,0	57,3	57,1
PD	62,7	62,7	58,2	58,8
RO	62,6	61,8	59,9	60,1
VI	62,5	62,4	59,7	59,9
VE	55,0	58,4	57,7	55,4

Tabella 16 Valori dell'azoto ammoniacale (mg/L)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	0,08	0,12	0,09	0,08
VR	0,08	0,09	0,09	0,09
TV	0,07	0,09	0,09	0,09
PD	0,09	0,09	0,13	0,09
RO	0,09	0,10	0,10	0,08
VI	0,08	0,08	0,08	0,09
VE	0,13	0,09	0,09	0,09

Tabella 17 Dati di Fosforo da ortofosfato (mg/L)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	0,097	0,097	0,098	0,098
VR	0,098	0,101	0,099	0,108
TV	0,098	0,097	0,099	0,099
PD	0,097	0,098	0,098	0,098
RO	0,094	0,100	0,098	0,099
VI	0,098	0,099	0,099	0,098
VE	0,101	0,099	0,099	0,100

Tabella 18 Dati di azoto nitroso (mg/L)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	0,0329	0,0329	0,0332	0,0317
VR	0,0323	0,0323	0,032	0,0314
TV	0,0320	0,0320	0,0304	0,0317
PD	0,0320	0,0317	0,0308	0,0317
RO	0,0314	0,0317	0,0308	0,0301
VI	0,0317	0,0314	0,0314	0,0317
VE	0,0301	0,0304	0,0308	0,0292

Tabella 19 Dati di azoto nitrico (mg/L)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	1,206	1,195	1,190	1,189
VR	1,202	1,198	1,191	1,188
TV	1,194	1,196	1,197	1,187
PD	1,208	1,202	1,192	1,191
RO	1,197	1,225	1,189	1,191
VI	1,203	1,203	1,195	1,201
VE	1,186	1,192	1,194	1,188

Tabella 20 Concentrazione solfati (mg/L)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	72,4	71,8	69,6	69,5
VR	71,0	71,4	69,2	69,2
TV	70,7	70,9	68,5	68,1
PD	72,4	72,3	69,3	69,3
RO	71,9	72,4	69,6	69,6
VI	72,3	72,4	70,0	70,7
VE	67,0	68,8	68,9	67,1

Tabella 21 Concentrazione di Cromo ($\mu\text{g/L}$)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	7,6	7,7	7,4	7,3
VR	7,5	7,6	7,3	7,3
TV	7,5	7,5	7,2	7,1
PD	7,7	7,7	7,1	7,4
RO	7,6	7,6	7,5	7,3
VI	7,6	7,7	7,3	7,3
VE	7,0	7,2	7,3	6,9

Tabella 22 Concentrazione di Nichel ($\mu\text{g/L}$)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	1,5	1,5	1,5	1,5
VR	1,5	1,6	1,5	1,5
TV	1,5	1,5	1,5	1,5
PD	1,5	1,6	1,5	1,8
RO	1,6	2,2	1,6	1,6
VI	1,5	1,5	1,5	1,5
VE	1,5	1,7	1,5	1,4

Tabella 23 Concentrazione di Zinco ($\mu\text{g/L}$)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	5	4	5	8
VR	11	5	6	5
TV	4	5	4	5
PD	5	8	5	4
RO	6	11	4	9
VI	9	5	4	4
VE	4	5	4	4

Tabella 24 Concentrazione di Arsenico ($\mu\text{g/L}$)

ID Lab	Campione 1		Campione2	
	Analisi 1	Analisi 2	Analisi 1	Analisi 2
BL	3,5	3,6	3,5	3,5
VR	3,3	3,5	3,5	3,4
TV	3,6	3,7	3,2	3,4
PD	3,5	3,5	3,6	3,4
RO	3,7	3,5	3,5	3,6
VI	3,8	3,8	3,6	3,6
VE	3,5	3,5	3,4	3,5



Dipartimento Regionale Qualità dell'Ambiente
Unità Organizzativa Monitoraggio Acque Interne
Via Zamenhof 353
36100 Vicenza Italia
Tel. +39 0444 217311
e-mail: umai@arpa.veneto.it
PEC: drqa@pec.arpav.it



ARPAV

Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

Direzione Generale
Via Ospedale Civile, 24
35121 Padova

Italy

tel. +39 049 82 39 301

fax. +39 049 66 09 66

e-mail: urp@arpa.veneto.it

e-mail certificata: protocollo@pec.arpav.it

www.arpa.veneto.it