

Direttiva 2009/90/CE: analisi di residui di prodotti fitosanitari

Maria Belli

ISPRA – Dipartimento Stato
dell'Ambiente e Metrologia Ambientale
Servizio Metrologia Ambientale

Obiettivo della Direttiva 2009/90/CE

- **Assicurare la qualità e la comparabilità dei risultati analitici prodotti dai laboratori che effettuano il monitoraggio chimico ai sensi dell'Art. 8 della Direttiva 2000/60/CE**

Direttiva 2009/90/CE: Approccio

- **Definisce i requisiti minimi di prestazione per i metodi analitici**
- **Richiede la convalida dei metodi ai sensi della UNI 17025:2005**
- **Richiede la presenza di un sistema di garanzia di qualità conforme alla UNI 17025:2005 od ad un altro sistema internazionalmente accettato**
- **Richiede la verifica delle prestazioni dei laboratori tramite l'utilizzo di materiali di riferimento e la partecipazione a prove valutative organizzate ai sensi della normativa tecnica vigente**

Direttiva 2009/90/CE: Limiti di rivelabilità e di quantificazione

- **limite di rivelabilità**: il segnale in uscita o il valore di concentrazione al di sopra del quale si può affermare, con un livello di fiducia dichiarato, che un dato campione è diverso da un bianco che non contiene l'analita
- **limite di quantificazione**: un multiplo dichiarato del limite di rivelabilità a una concentrazione dell'analita che può ragionevolmente essere determinata con accettabile accuratezza e precisione. Il limite di quantificazione può essere calcolato servendosi di un materiale di riferimento o di un campione adeguato e può essere ottenuto dal punto di taratura più basso sulla curva di taratura, dopo la sottrazione del bianco

Direttiva 2009/90/CE: Requisiti minimi di prestazione dei metodi

- **Incertezza estesa $\leq 50\%$ stimata a concentrazioni pari allo standard di qualità ambientale (SQA-MA, SQA-CMA)**
- **Limite di quantificazione $\leq 30\%$ dello standard di qualità ambientale (SQA-MA, SQA-CMA)**
- **In assenza di standard di qualità ambientali per un dato parametro od in assenza di metodi di analisi che soddisfino i requisiti minimi di prestazione, lo Stato Membro assicura che il monitoraggio sia effettuato usando le migliori tecniche disponibili a costi adeguati**

Vantaggi di questo tipo di approccio

- **Approccio flessibile consente ai laboratori di scegliere il metodo più adeguato allo scopo**
- **è sempre possibile l'adozione di metodi analitici più moderni**
 - **In campo ambientale l'evoluzione della strumentazione e dei metodi adeguati per il monitoraggio è piuttosto rapido. Questo approccio permette di seguire l'evoluzione tecnica senza modificare la normativa**

MATTM DM 56/2009: standard di qualità

Requisiti minimi di prestazione dei metodi

SOSTANZA	SQA-MA/SQA-CMA ($\mu\text{g/l}$)	Requisiti minimi di prestazione (Direttiva 2009/90/CE)	
		LOQ \leq 30% dello SQA-MA/SQA-CMA ($\mu\text{g/l}$)	$U \leq$ 50% dello SQA-MA/SQA-CMA ($\mu\text{g/l}$)
Alaclor	0,3/0,7	0,09/0,21	0,15/0,35
Atrazina	0,6/2,0	0,18/0,6	0,3/1,0
Trifluralin	0,03	0,009	0,01
Simazina	1/4	0,3/1,2	0,5/2

Analisi sul campione d'acqua totale includendo fase liquida e fase solida

U incertezza estesa con un livello di fiducia pari a circa il 95%

MATTM DM 56/2009

Metodi di analisi

Sostanza	Metodi di analisi
Alaclor	EN ISO 6468:1996 ISO 11370:2000 APAT-IRSA 5060 (2003) ISTISAN 07/31
Atrazina	EN ISO 11369:1997 EN ISO 10695:2000 ISO 11370:2000 APAT –IRSA 5060 (2003) ISTISAN 07/31
Trifluralin	EN ISO 10695:2000 ISO 11370:2000
Simazina	EN ISO 11369:1997 EN ISO 10695:2000 ISO 11370:2000; APAT-IRSA 5060 (2003) ISTISAN 07/31



Metodi esistenti: caratteristiche di prestazione

Metodo	Campo di applicazione	LOQ ($\mu\text{g/l}$)	Dati di precisione indicati dal metodo
UNI EN ISO 10695:2006 Estrazione L/L SPM* <0,05g/l L/S SPM >0,05 g/l GC-NPD *SPM=particolato sospeso	Acque: <ul style="list-style-type: none"> • <i>potabili</i> • <i>sotterranee</i> • <i>superficiali</i> • <i>di scarico</i> 	0,05	Potabile L/S n. di laboratori=13 e 12 atrazina (0,12 $\mu\text{g/l}$) $\sigma_R=35,6\%$ $\sigma_r=7,9\%$ simazina (0,05 $\mu\text{g/l}$) $\sigma_R=27,3\%$ $\sigma_r=7,7\%$) Superficiale L/S n. di laboratori=14 triflularin (0,26 $\mu\text{g/l}$) $\sigma_R=46,3\%$ $\sigma_r=8,9\%$

Metodi esistenti: caratteristiche di prestazione

Metodo	Campo di applicazione	LOQ (µg/l)	Dati di precisione indicati dal metodo
UNI EN ISO 11369:2000 Estrazione S/L HPLC +rivel. UV	Acque: • <i>potabili</i> • <i>sotterranee</i>	0,1 (fino a 0,05 tramite validazione)	Acqua addittivata n. di laboratori = 32 e 33 atrazina (0,151 µg/l) $\sigma_R=15,3\%$ $\sigma_r=8,3\%$ simazina (0,120 µg/l) $\sigma_R=36,0\%$ $\sigma_r=14,7\%$

Metodi esistenti: caratteristiche di prestazione

Metodo	Campo di applicazione	LOQ (µg/l)	Dati di precisione indicati dal metodo
APAT/IRSA 5060 Estrazione L/L o L/S HPLC+UV	Acque: <ul style="list-style-type: none">• <i>scarico</i>• <i>superficiali</i>• <i>sotterranee</i>• <i>potabili</i>	1/0,05*	NO Dati di precisione ricavati da un circuito interlaboratorio (10-15 lab) ARPA/APPA per clorpiriphos, metolachlor, oxadixil, pendimetalin desethylterbutylazine

*) Campione da 100 ml/campione da 500-2000 ml

Metodi esistenti: caratteristiche di prestazione

Metodo	Campo di applicazione	LOQ ($\mu\text{g/l}$)	Dati di precisione indicati dal metodo
ISTISAN 07/31 Estrazione L/L o L/S GC + rivelatori selettivi	Acque: • <i>sotterranee</i> • <i>potabili</i>	0,05	Ripetibilità intra-laboratorio

I requisiti minimi sono rispettati?

Metodo	Campo di applicazione	LOQ ($\mu\text{g/l}$)	LOQ \leq 30% dello SQA-MA/SQA-CMA ($\mu\text{g/l}$)
UNI EN ISO 10695:2006	Tutte le tipologie di acque include SPM	0,05	0,01-0,3
UNI EN ISO 11369:2000	Potabili, sotterranee	0,1 (0,05)	0,01-0,3
APAT/IRSA 5060	Tutte le tipologie di acque	1 (0,05)	0,01-0,3
ISTISAN 07/31	Potabili, sotterranee	0,05	0,05-0,3

I requisiti minimi sono rispettati?

Metodo	Sostanza	Concentrazione valutata ($\mu\text{g/l}$)	Ripetibilità (%)	Riproducibilità (%)
UNI EN ISO 10695:2006	Atrazina	0,12	7,9	35,6
	Simazina	0,05	7,7	27,3
	Triflularin	0,26	8,9	46,3
UNI EN ISO 11369:2000	Atrazina	0,151	8,3	15,3
	Simazina	0,120	14,7	36,0
APAT/IRSA 5060	Clorpiriphos	0,103	26	56
ISTISAN 07/31	-	-	-	-

I requisiti minimi sono rispettati?

- metodi validati intra-laboratorio? → **NO a priori**
- metodi validati con circuiti interlaboratorio a concentrazioni pari al valore dello standard di qualità? → **$U=2\sigma_R$**
- Metodi validati con circuiti interlaboratorio a concentrazioni diverse al valore dello standard di qualità? → **Modello incertezza di misura**

Gruppi di lavoro/referenti ISPRA/ARPA/APPA

AREA ATTIVITA' A

ARMONIZZAZIONE METODI ANALISI, CAMPIONAMENTO E MISURA

Gruppi di lavoro

Armonizzazione metodi di campionamento ambientale
Determinazione metalli nelle acque e nell'aria ambiente
Definizione metodi determinazione degli idrocarburi
Armonizzazione metodi eco tossicologici e biologici
Metrologia della qualità dell'aria
Metodi biologici – direttiva 2000/ 60

Reti di referenti

Supporto a ISPRA per l'organizzazione di circuiti di interconfronto

ATTIVITA' 2010 Circuiti interlaboratorio e predisposizione di una linea guida "Stima dell'incertezza di misura ai valori limite"



GRAZIE PER L'ATTENZIONE