

INTERCONFRONTO, UN CIRCUITO PER ARPA E GESTORI

ARPA EMILIA-ROMAGNA E GESTORI CONDIVIDONO UN CIRCUITO DI INTERCONFRONTO CHE COINVOLGE 8 LABORATORI, CON OLTRE 11.000 DATI RACCOLTI ED ELABORATI STATISTICAMENTE IN TRE ANNI. I RISULTATI DIMOSTRANO L'OGGETTIVO ED ELEVATO GRADO DI ALLINEAMENTO DEI LABORATORI PARTECIPANTI, COMPRESI QUELLI DELL'AGENZIA.

La struttura organizzativa di Arpa Emilia-Romagna prevede che i laboratori siano organizzati secondo un modello a rete, questo impone che le sedi, pur mantenendo la propria individualità, debbano garantire dei livelli di prestazione confrontabili. A tale proposito ArpaER, ha intrapreso il percorso di accreditamento in conformità alla norma UNI EN ISO 17025/2005 *Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura* iniziato nel 1999 con i singoli laboratori, poi proseguito dal 2004, seguendo la logica del modello del *Laboratorio multisito*. Uno dei principi fondamentali della norma si basa sul concetto di confronto analitico con altri laboratori per verificare periodicamente i livelli di *accuratezza*¹ e *precisione*² del dato analitico prodotto. Per rispondere nello specifico a questo punto della norma ArpaER ha attivato un sistema di monitoraggio delle attività dei propri laboratori garantendo la partecipazione costante e periodica a programmi di valutazione esterna di qualità noti come *proficiency test* (PT) a livello nazionale e internazionale. Il PT è un tipo di confronto interlaboratorio, finalizzato al miglioramento continuo della qualità, il cui obiettivo è la *valutazione oggettiva e indipendente delle misurazioni analitiche eseguite da un laboratorio*. Nello schema tipico di un programma di PT, l'organizzatore invia periodicamente a più laboratori un determinato numero di campioni di solito simili a quelli sui quali il laboratorio esegue le analisi di routine. La caratteristica dei PT è che i campioni da analizzare contengono delle concentrazioni di analiti che sono note solo all'organizzatore. I laboratori partecipanti analizzano i campioni e comunicano i rispettivi risultati all'organizzatore che li elabora secondo procedure statistiche, ottenendo degli indicatori che riassumono le prestazioni di tutti i laboratori nel loro complesso e che solitamente si esprimono con un indice noto come *z-score*³.



Dal 2008 ArpaER ha esteso il concetto di multisito anche alla gestione dei *proficiency test* centralizzando l'acquisto di un *panel* di circuiti internazionali comuni a tutti i laboratori della rete che processano le stesse matrici. Tutti i risultati ottenuti dalle singole partecipazioni sono poi raccolti dalla Direzione tecnica di ArpaER, organizzati in opportune carte di controllo e condivise con tutte le sedi interessate per allineare così le prestazioni. Successivamente, con la costituzione dell'Unità metrologia sono stati avviati una serie di circuiti interni di interconfronto, dedicati a diverse matrici, sia ambientali (scarichi, suoli) che sanitarie (acque potabili) interamente gestiti dalla Direzione tecnica, sia come preparazione dei campioni che come elaborazione statistica. A completamento del proprio piano di sviluppo della qualità la Direzione tecnica ha ulteriormente esteso il concetto di interconfronto coinvolgendo in modo specifico i gestori della rete di distribuzione delle acque potabili con i propri laboratori.

Un interconfronto ArpaER e Gestori che coinvolge otto laboratori

Secondo la legge, l'acqua potabile deve essere incolore, insapore, inodore, limpida e fresca. Inoltre, deve contenere una modesta quantità complessiva di sali minerali

importanti per la fisiologia cellulare; deve essere inoltre totalmente priva di germi patogeni e di sostanze nocive per l'organismo. L'acqua destinata al consumo umano deve essere in altre parole *salubre* e *pulita*; a tale scopo i gestori della rete si affidano a processi di potabilizzazione che migliorano le proprietà dell'acqua rendendola potabile. Le metodologie a garanzia della salubrità dall'acqua sono diverse, di tipo fisico e chimico combinate fra loro, e la loro applicazione dipende in larga parte dall'origine della captazione (superficiale o profonda) da cui deriva l'acqua immessa poi nella rete di distribuzione. Appare evidente come la garanzia sull'affidabilità del dato analitico divenga una caratteristica essenziale dei laboratori che devono analizzare e caratterizzare le acque destinate al consumo umano. Proprio con questo obiettivo è partito nel 2008, organizzato dalla Direzione tecnica di ArpaER un circuito di interconfronto, sullo studio dei residui dei prodotti della potabilizzazione delle acque destinate al consumo umano che ha coinvolto sia i laboratori ArpaER che processano la matrice "acqua potabile" che i gestori della rete regionale dell'Emilia-Romagna, Hera, Romagna Acque, Iren e Aimag per un totale di 8 laboratori. L'organizzazione delle prove, che sono a tutt'oggi attive, prevede l'invio, a cadenza periodica, in cinque *round* successivi, di una serie di matrici certificate acquistate da una ditta esterna con elevata competenza nella

Tab. 1 Panel di analiti scelti per il circuito "Acqua potabile ArpaER-Gestori"	
Residui dei prodotti della potabilizzazione	
Clorito range	400-700 µg
Clorato range	400-700 µg
Bromato range	3-20 µg

preparazione di materiali di riferimento certificate (MRC). Ciascuna matrice contiene gli analiti di riferimento (tabella 1) la cui concentrazione vera è indicata in un certificato che viene custodito dalla Direzione tecnica di ArpaER fino al momento in cui verrà effettuata l'elaborazione statistica. Il gruppo di parametri scelto prevede, come costante, la presenza dei principali residui dei prodotti di disinfezione delle acque da potabilizzare previste dal Dlgs 31/2001 (Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano) elencati in tabella 1.

I campioni sono inviati contemporaneamente a tutti i laboratori, secondo una periodicità condivisa, in un numero complessivo di 5 prove distribuite nell'arco di 6 mesi. Ogni prova analitica è effettuata in triplo per avere una valutazione attendibile degli indici di ripetibilità di ogni sede partecipante. Lo schema di progettazione del circuito è rappresentato in figura 1. A tutela delle parti è garantita la riservatezza dei risultati, attraverso l'assegnazione, a ciascun laboratorio partecipante, di un codice identificativo numerico. La corrispondenza del codice al rispettivo laboratorio è resa nota ai soli responsabili del progetto nel momento della consegna del report di elaborazione finale. Tutti i dati ottenuti dai laboratori sono raccolti in tabelle progettate per la gestione dell'intero circuito; successivamente si esegue un'elaborazione statistica che segue sostanzialmente le indicazioni della ISO 13528:2005 *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*.

I calcoli sono eseguiti con il supporto del software Minitab15®. Inizialmente si effettua una valutazione globale della distribuzione di tutte le misure effettuate per ottenere un'indicazione del livello di ripetibilità dei laboratori all'interno di ogni round di misure e della loro riproducibilità durante tutto il circuito. Successivamente si procede al calcolo del valore z-score come indice di accuratezza del processo analitico secondo la formula:

$$z \text{ score} = (X_i - X_{rif.})/S$$

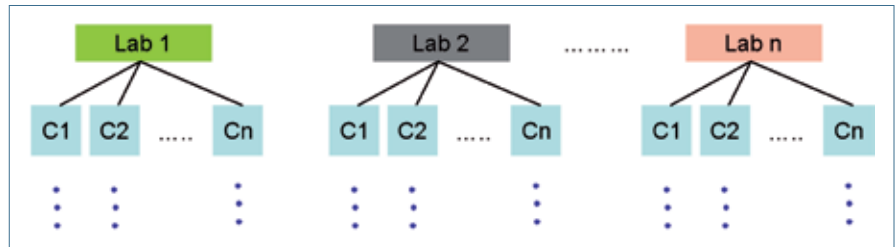
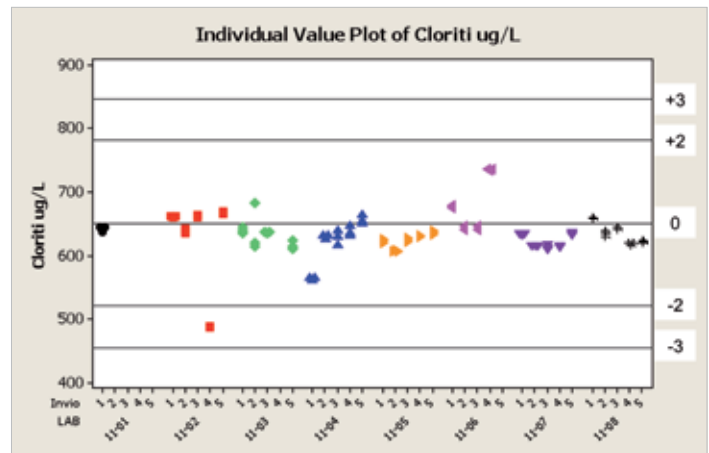


Fig.1 Schema rappresentativo dell'organizzazione dei proficiency test (PT); la variabilità fra i laboratori rappresenta la riproducibilità del circuito mentre la variabilità fra i dati in triplo dei campioni inviati (c1... cn) rappresenta la ripetibilità all'interno di ogni laboratorio.

FIG. 2 CIRCUITO DI INTERCONFRONTO

Rappresentazione dei z-score ottenuti da ciascun laboratorio (LAB) nei successivi 5 round (invio), relativi al parametro clorito. Tutti i valori sono compresi nell'intervallo +/- 3.



dove:
 X_i = valore misurato dal laboratorio
 $X_{rif.}$ = valore assegnato al MRC
 S = scarto tipo assegnato da MRC (calcolato a partire dall'Advisory Range⁴ di ciascun parametro e corrispondente a un livello di confidenza del 99% cioè 3s)

Lo z-score è una grandezza di misura standardizzata che rappresenta lo scarto relativo tra il valore misurato dal laboratorio e il valore vero del campione (MRC). In figura 2 è rappresentato un grafico riassuntivo degli z-score delle misure di ogni laboratorio relative al parametro clorito. Un segno negativo indica che il valore misurato è inferiore al valore target, mentre un segno positivo indica che il valore misurato è superiore. Uno z-score pari a 3 per esempio, significa che il valore misurato dista 3 deviazioni standard dal valore di riferimento, quindi, se la distribuzione dei valori è normale (gaussiana), la probabilità di trovare un valore che dista più di 3 deviazioni standard è solo dello 0,13%. Si ritiene quindi ragionevole pensare che questa differenza non possa essere spiegata dalle sole variabilità naturali del processo analitico, ma che dipenda in qualche modo da cause indetificabili e individuabili; il risultato è in questo caso ritenuto fuori limite e "non conforme". Nell'ultimo triennio sono stati analizzati, raccolti tabulati ed elaborati statisticamente oltre 11.000 dati; questo ci ha permesso di evidenziare l'oggettivo

grado di allineamento dei laboratori partecipanti alle prove, sia di ArpaER che di tutti i gestori, supportato da un elevato indice di accuratezza e precisione nelle determinazioni analitiche. Questa è l'evidenza oggettiva dell'affidabilità della rete istituzionale di controllo delle acque dei laboratori del gestore e di ArpaER che garantendo con ragionevole certezza la qualità dei dati analitici prodotti, garantisce di conseguenza la qualità dell'acqua distribuita.

S. Morelli¹, L. Rossi¹, C. Gramellini¹, C. Bergamini¹, F. Sabbioni¹, R. Messori¹, G. Graziani², I. Vasumini², M. Baraldi³, D. Nasci⁴, G. Spigoni⁵, G. Tabloni⁵

1. Arpa Emilia-Romagna
2. Laboratorio di Ravenna e Capaccio, Romagna Acque Società delle Fonti
3. Laboratorio Aimag Modena
4. Laboratorio Sasso Marconi Hera
5. Laboratorio di Reggio Emilia e Piacenza, Iren

NOTE

- ¹ Grado di corrispondenza del dato teorico con il dato reale o di riferimento.
- ² Grado di dispersione di una serie di dati rispetto al valore medio della serie stessa (media campionaria).
- ³ Indice standardizzato che rappresenta il grado di accuratezza di una misura.
- ⁴ Intervallo di concentrazione che definisce il criterio di accettabilità del metodo impiegato.