ARPAV
Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

STUDIO COLLABORATIVO "ARPAVRING_01_08"

CAMPIONAMENTO DI COMPOST

RAPPORTO CONCLUSIVO

G. Gasparetto, G. Sartori, R. Mufato, D. Perin, ,

F. Loro

Febbraio 2008

UO Centro per la Qualità del Dato Analitico
ARPAV - DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI VICENZA
Tel 0444/217336
Fax 0444/217347
e-mail: cqd@arpa.veneto.it

SOSR – ARPAV – Dipartimento di Treviso
Via Baciocchi, 9. 31033 Castelfranco Veneto (TV)
e-mail: sosr@arpa.veneto.it

SPPR Direzione Generale
Via Bixio 1. 35131 Padova

INDICE

1.	INTRODUZIONE	4
2.	ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	4
3.	SITO DI PROVA E SAMPLING TARGET	5
4	PARAMETRI ANALITICI DI INDAGINE	6
5.	DISEGNO SPERIMENTALE	7
6.	MODALITÀ DELLA PROVA	9
6.1.	Campionamento per lo SC	10
6.2.	Analisi dei campioni dello SC	12
6.3.	Campionamento di controllo temporale	18
6.4.	Analisi dei campioni di controllo	18
7.	PARTECIPAZIONE	19
8.	ELABORAZIONE	19
8.1.	Variazioni generate nello SC (varianze SC)	19
8.2.	Variazioni generate nel campionamento di controllo (varianze Ctrl)	20
9.	RISULTATI E DISCUSSIONE	20
9.1.	Campionamento di controllo	20
9.2.	Campionamento dello SC	26
10.	CONCLUSIONI	33
11.	RIFERIMENTI	35

Allegato 1: Protocollo dello Studio Collaborativo
Allegato 2: Modulo selezione sezioni
Allegato 3: Procedura di campionamento
Allegato 4: Procedura di sicurezza
Allegato 5: Strutture partecipanti
Allegato 6: Risultati sperimentali

1. INTRODUZIONE

Il presente documento illustra i risultati conclusivi dello Studio Interlaboratorio denominato ARPAVRING_0108 *"Campionamento di Compost"* che si è svolto all'interno della Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto (ARPAV).

Lo Studio Interlaboratorio è stato organizzato dal Centro Qualità Dati (CQD) con il supporto dell' Servizio Osservatorio Suoli e Rifiuti (SOSR) e il Servizio Prevenzione e Protezione dai Rischi (SPPR); è stato proposto come studio collaborativo (SC) relativo al campionamento di compost secondo la Procedura interna di Campionamento *Bozza CR002. 1RE*. "*Campionamento di Compost e Materiali in Trasformazione".*

Lo SC si è rivolto alle squadre dei Servizi Territoriali (ST) dei Dipartimenti Provinciali dell'Agenzia di ARPA Veneto (complessivamente nove squadre) che sono state convocate il giorno e all'ora prefissati presso il punto di prelievo prestabilito (con la propria attrezzatura utilizzata nella normale attività) per effettuare il proprio campionamento secondo un medesimo protocollo prestabilito dall'Organizzatore (Allegato 1). Lo studio ha avuto dunque la natura di un Collaborative Trial in Sampling (CTS) con più squadre campionanti e singolo protocollo.

L'obiettivo principale dello SC era la qualificazione della procedura in oggetto attraverso la stima sperimentale (o top-down) dei contributi alla dispersione del dato analitico mediante vari livelli di replicazione del processo di misura, sia da parte di una stessa squadra che da parte di squadre diverse. In particolare si è voluto stimare il contributo di dispersione al dato analitico finale generato nella sua applicazione per valutarne la sua efficienza ed eventualmente un suo perfezionamento.

2. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

ACRONIMI e ABBREVIAZIONI

ANOVA	Analisi della varianza (classica)
ARPAV	Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto
CC	Corpo Campionato
CQD	ARPAV - UO Centro per la Qualità del Dato Analitico
Ctrl	Controllo
CTS	Collaborative Trial in Sampling

CV (%)	Coefficiente di Variazione (Percentuale) (o Scarto tipo relativo RSD%)
DAP	Dipartimento Provinciale ARPAV
EPA	Environmental Protection Agency USA
RANOVA	Analisi della varianza robusta
RRS	Relative Range Statistics
SC	Studio collaborativo
s	Scarto Tipo (Standard Deviation)
SPPR	Servizio Prevenzione e Protezione dai Rischi
SSA	Servizi Sistemi Ambientali
ST	Servizi Territoriali

3. SITO DI PROVA E SAMPLING TARGET

Come corpo oggetto dello SC (*Sampling Target*) è stato utilizzato un cumulo di compost prodotto presso l'impianto di compostaggio Etra spa sito in via S. Gregorio Barbarigo 35010 Vigonza (PD).

Tale cumulo non era diverso in alcuna caratteristica da un normale cumulo di compost che le squadre campionanti potevano trovarsi a campionare nella loro normale attività. Ovvero le squadre dovevano campionare un cumulo composto da materiali allo stesso stato di maturazione (di volume <300 m^3) mediante prelievo di un campione composito formato da 12 incrementi prelevati da 3 sezioni distinte del cumulo. Nel corso dello studio è stato necessario predisporre 8 sezioni distinte del medesimo cumulo.

4. PARAMETRI ANALITICI DI INDAGINE

Sia per lo SC che per il campionamento di controllo sono stati determinati i seguenti parametri analitici: umidità relativa (%), cadmio (mg/Kg s.s.), rame (mg/Kg s.s.), nichel (mg/Kg s.s.), piombo (mg/Kg s.s.), zinco (mg/Kg s.s.), cromo (mg/Kg s.s.), fosforo (% s.s.), potassio (% s.s.).

La procedura di campionamento in esame assume come misurando il valor medio del parametro analitico indagato nell'intero cumulo campionato. Dunque, nello SC sono stati assunti come misurandi del processo di misura (campionamento, preparazione e analisi) i rispettivi valori medi dei parametri nell'intero cumulo.

Le metodiche seguite per le determinazioni sono le seguenti:

- per la determinazione dell'umidità la procedura di prova MR060.OCTV accreditata Sinal;

- per i metalli, per l'attacco acido, è stata utilizzata la procedura MR059.OCTV accreditata Sinal;

- per fosforo e potassio è stata utilizzata la medesima metodica utilizzata per i metalli pur non essendo parametri accreditati presso il laboratorio.

5. DISEGNO SPERIMENTALE

Il presente SC, per la stima delle variabilità, è stato pianificato con disegno statistico a repliche con doppio split bilanciato (schema in figura 1); precisamente con due repliche del campionamento per ciascuna delle nove squadre campionanti, preparazione fisica unica per tutti i campioni prodotti, due repliche della preparazione analitica per ciascun campione e una sola determinazione analitico-strumentale per ciascuna replica. In totale dunque sono stati prodotti 18 campioni primari, 36 aliquote (o preparati) e 36 risultati analitici.

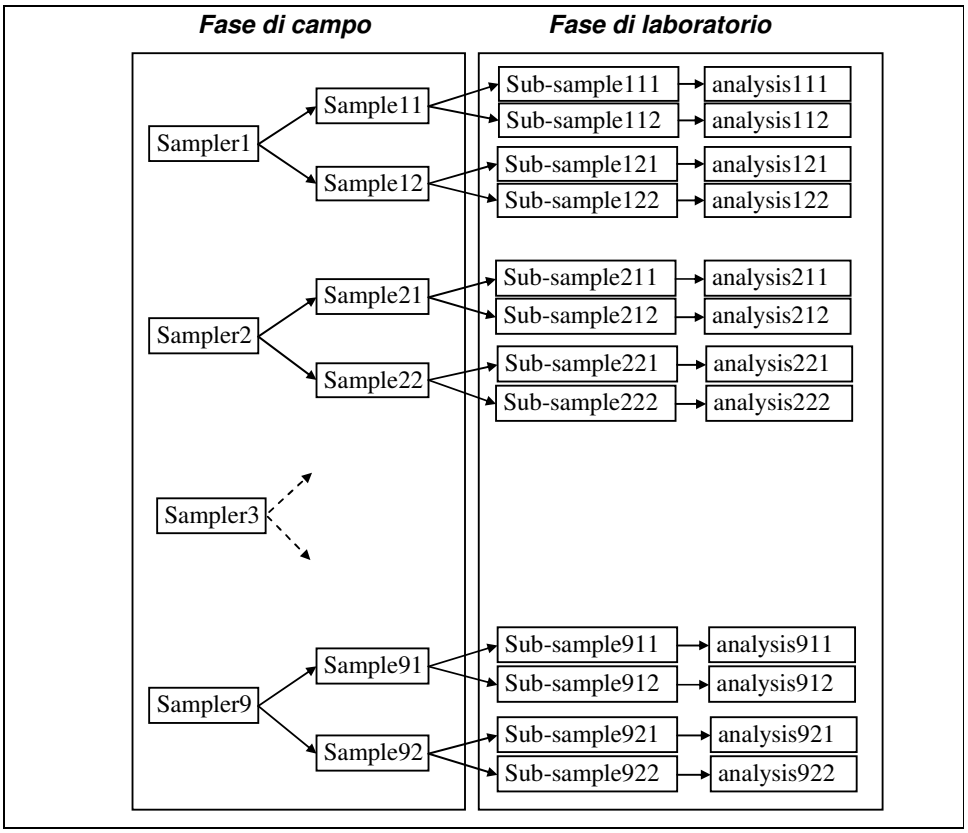


Figura 1: Schema del disegno sperimentale dello SC. Ogni i-esima squadra campionante (Sampleri) preleva due campioni primari (Samplei1 e Samplei2) da ciascuno dei quali, dopo preparazione fisica, vengono preparate due estratti (Sub-samplei11, Sub-samplei12 e Sub-samplei21, Sub-samplei22). Per ogni estratto viene realizzata una sola determinazione analitica.

Per prevenire eventuali distorsioni dei risultati, dovute a variazioni spaziali dei parametri sulla scala dimensionale del cumulo, lo studio ha previsto che venisse prodotto un campione di controllo (di tipo composito) per ciascuna delle 8 sezioni previste. A questo campionamento di controllo è stato applicato un disegno a split singolo a livello della duplicazione delle aliquote (schema in figura 2) con la particolarità che, alla formazione del campione composito, ciascuna squadra ha contribuito con una sua aliquota. Quindi, anche in questo caso, si è proceduto con una preparazione fisica unica per tutti gli 8 campioni prodotti, due repliche della preparazione analitica per ciascun campione e una sola replica analitico strumentale. In totale dunque sono stati prodotti 8 campioni primari, 16 aliquote (o preparati) e 16 risultati analitici.

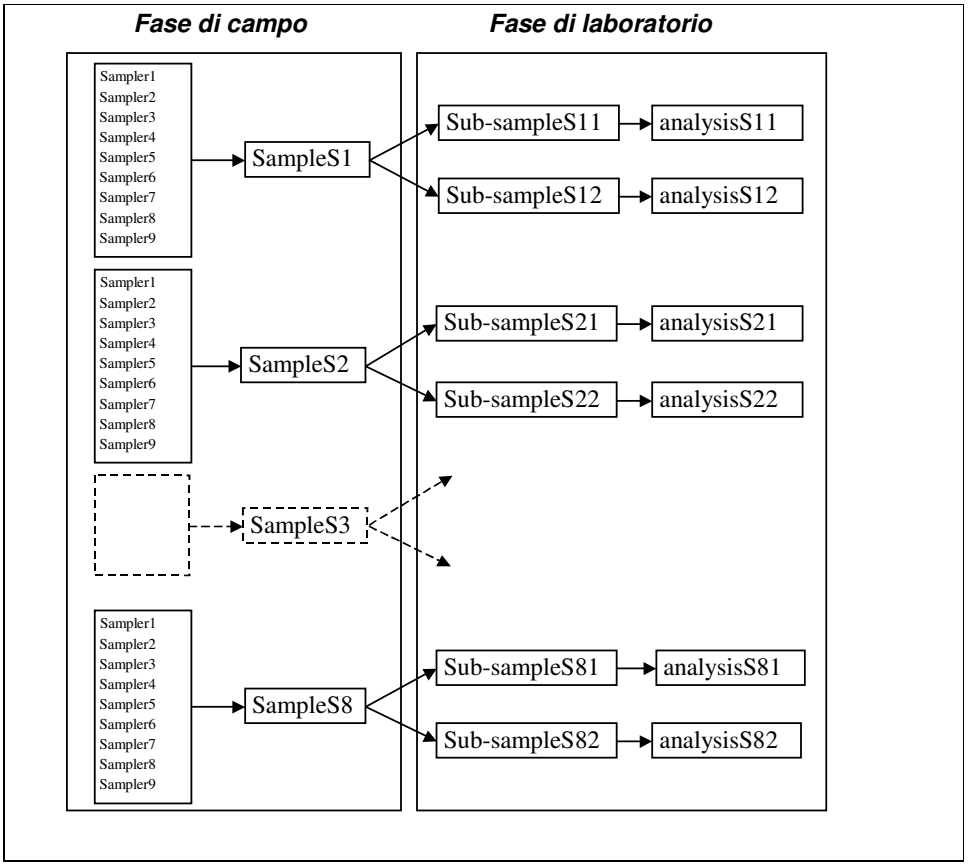


Figura 2: Schema del disegno sperimentale a singolo split del campionamento di controllo. Ogni i-esima squadra campionante (Sampleri) preleva un suo incremento da ciascuna delle sezioni realizzate. Da ciascuno degli otto campioni compositi (9 incrementi ciascuno), dopo preparazione fisica, vengono preparate due estratti (Sub-samplei11, Sub-samplei12 e Sub-samplei21, Sub-samplei22). Per ogni estratto viene realizzata una sola determinazione analitica.

6. MODALITA' DELLA PROVA

Lo SC ha previsto che una pala meccanica predisponesse complessivamente otto sezioni trasversali del cumulo equi distanziate. Ciascuna squadra campionante, all'atto di adesione allo SC, ha dovuto dichiarare all'Organizzatore quali fossero le tre sezioni da lei prescelte per il prelievo dei campioni elementari (o aliquote) e per ciascuno dei due campioni finali; complessivamente sei sezioni distinte anche non sequenziali secondo le modalità illustrate nel *modulo selezione sezioni* (Allegato 2).

Il giorno 8 ottobre 2008 le squadre partecipanti hanno raggiunto autonomamente il sito della prova secondo gli orari concordati con l'Organizzatore. Prima di partire della propria sede operativa, la squadra campionante doveva eseguire le operazioni di verifica della propria attrezzatura e della dotazione relativa alla sicurezza.

Sul luogo di campionamento alle squadre campionanti sono stati assegnati gli spazi per le operazioni di omogeneizzazione dei propri campioni compositi.

Le squadre sono state chiamate dall'Organizzatore ad effettuare i propri prelievi per le formazione dei due campioni finali. Il controllo delle sezioni utilizzate, in ragione della scelta di sezione preventivamente effettuata dalla squadra, è stata effettuata dall'Organizzatore.

Inoltre, per tutte le sezioni previste nello SC, tutte le squadre sono state chiamate a produrre una aliquota supplementare per la composizione del campione di controllo del corpo campionato (ad uso dell'Organizzatore). Tale aliquota, di circa 250 g, poteva essere prelevata in un punto qualsiasi della sezione ma a non meno di un metro dalla superficie esterna del cumulo.

Per il prelievo delle aliquote di sezione ciascuna squadra ha dovuto utilizzare sempre la medesima attrezzatura in dotazione nella propria normale attività ad esclusione di un contenitore predisposto dall'Organizzatore per il prelievo dell'aliquota di controllo.

Terminate le operazioni di prelievo delle aliquote ciascuna squadra poteva avviare la fase di formazione dei campioni finali (omogeneizzazione e riduzione di massa per quartatura). Quindi doveva sigillare, etichettare i campioni e consegnarli all'organizzatore unitamente al verbale di campionamento relativo.

La fase di etichettatura dei campioni è stata eseguita anche con il supporto dell'Organizzatore che li ha resi anonimi e che poi ha provveduto alla loro conservazione ed al trasporto al laboratorio che in seguito ha eseguito le analisi (SL DAP Treviso, sede di Castelfranco).

6.1. Campionamento per lo SC

Lo studio ha previsto che le squadre partecipanti, costituite da almeno due operatori, si ritrovassero il giorno e l'ora prefissati presso il punto di prelievo prestabilito con la propria attrezzatura utilizzata nella normale attività.

Il campionamento è stato effettuato da ciascuna squadra secondo quanto previsto nella Procedura di Campionamento "Campionamento di Compost e Materiali in Trasformazione" nella modalità "Campionamento da cumuli o andane a diverso stadio di maturazione" nella sua configurazione minima di: tre sezioni / quattro campioni elementari per sezione relativa a cumuli di volume inferiore a 300 m^3.

Il campione composito, di almeno 18 Kg, doveva essere opportunamente miscelato; da questo campione si doveva ottenere, con riduzione di massa per quartatura, il campione finale di circa 2 Kg per le analisi chimiche (figura 3).

Figura 3: Operazioni di riduzione di massa del campione composito (quartatura). Il campione composto dalle 12 aliquote, di circa 2 Kg ciascuna, provenienti dalle 3 distinte sezioni del cumulo (4 aliquote per ogni sezione), viene opportunamente miscelato prima di ogni suddivisione per quartatura.

Ciascuna squadra partecipante ha effettuato il proprio campionamento per due volte nello stesso cumulo con modalità predeterminate (vedi § 9 "Modalità di esecuzione

della prova"); dunque ciascuna squadra consegnato all'Organizzatore complessivamente due campioni finali del peso di circa 2 Kg ciascuno, opportunamente sigillati ed etichettati.

Al termine del campionamento, ciascuna squadra doveva redigere il proprio verbale di campionamento, su modulo predisposto dall'Organizzatore, che ha consegnato allo stesso congiuntamente ai campioni finali prelevati.

I campioni consegnati sono stati conservati in confezioni predisposte dall'Organizzatore e trasportarti dallo stesso Organizzatore, presso il Servizio Laboratori Provinciale di Treviso (sede di Castelfranco) incaricato per le analisi.

6.2. Analisi dei campioni dello SC

Tutti i campioni realizzati nello SC sono stati analizzati da un unico laboratorio ARPAV, sui parametri definiti al punto 3.1, secondo un protocollo analitico predefinito dall'Organizzatore.

In laboratorio, ciascun campione dello SC è stato sottoposto a quattro distinte fasi successive: determinazione dell'umidità, preparazione fisica preanalitica, preparazione analitica e misura strumentale.

La determinazione dell'umidità è stata effettuata per tutti i campioni sull'intera massa (circa 2 Kg). Il materiale è stato distribuito in vaschette di alluminio, che sono state poste in modo casuale, nei ripiani di due stufe ventilate (stufe a circolazione d'aria forzata Memmert ULE 800 da 750 lt). L'essiccazione (come da procedura di prova MR060.OCTV accreditata Sinal) è stata condotta alla temperatura di 105°C per 24 ore.

La *preparazione fisica preanalitica* ha previsto:

- rimozione degli inerti grossolani, quali plastiche, vetri, sassi, mediante analisi visiva, e degli inerti metallici mediante l'uso di magnete;

- macinazione a 2 mm dell'intero campione, mediante mulino Retsch ZM 100;

- dall'intero campione a 2mm accuratamente omogeneizzato, è stato prelevato un quantitativo di 0,50 Kg che è stato ulteriormente macinato a 0,5 mm, utilizzando il mulino ultracentrifugo Retsch ZM200.

Per tale fase i campioni sono stati trattati secondo un ordine cronologico prestabilito dall'Organizzatore procedendo in ripetibilità ristretta; ovvero seguendo le stesse modalità e utilizzando lo stesso operatore.

La *preparazione analitica* è stata così condotta (per ciascun campione):

Dalla massa macinata 0.5 mm sono state prelevate cinque prese di circa 2 g ciascuna a formare un sottocampione del peso di circa 10 g. Prima di ogni presa, la massa macinata a 0.5 mm è stata ripetutamente omogeneizzata per azione meccanica (ripetuti capovolgimenti).

Dal sottocampione, dopo ulteriore omogeneizzazione in agitatore verticale per almeno mezz'ora, è stato prelevato, con presa unica, il *campione analitico* del peso di circa 1 g (pesata analitica). Per l'attacco acido è stata utilizzata la procedura MR059.OCTV, accreditata Sinal, che prevede la digestione in acido nitrico a caldo, mediante il mineralizzatore a microonde Millestone Ethos Plus.

La preparazione analitica dei sottocampioni è stata ripetuta in modo indipendente, a partire dalla medesima massa macinata a 0.5 mm ripetendo le operazioni di presa del campione analitico di circa 1 g (Sub-sampleij1 e Sub-sampleij2). Per ogni campione sono stati dunque ottenuti due estratti, su ciascuno dei quali sono stati successivamente determinati i parametri analitici una sola volta.

La preparazione analitica è stata condotta con le stesse modalità per tutti i campioni di laboratorio e dallo stesso operatore (ripetibilità ristretta). Inoltre è stato seguito il medesimo ordine cronologico della fase precedente sia per il primo estratto che per il secondo.

Le operazioni di determinazione strumentale sono state effettuate in emissione atomica con sorgente plasma mediante ICP OES DV 4200 Perkin Elmer, eseguendo una sola determinazione per ogni estratto. Tali operazioni sono state condotte in condizioni di ripetibilità ristretta (stesso strumento, stesso operatore, stessa taratura, unica sessione analitica), in ordine cronologico casuale non predefinito e non riconducibile a ricorrenza nei nomi dei campioni di prova. L'ordine della sequenza è stata registrata e fornita assieme ai risultati di prova.

La sequenza analitica ha ripreso il normale approccio di QC del laboratorio, con attenzione alla numerosità dei MR al fine di verificare le variabilità indotte dalla instabilità strumentale nel breve e medio periodo.

6.3. Campionamento di controllo

Il cumulo in oggetto poteva presentare una possibile variabilità spaziale dei parametri su scala spaziale delle dimensioni del cumulo; in particolare una eventuale variazione dei valori longitudinalmente al cumulo avrebbe potuto introdurre una distorsione nelle

stime delle riproducibilità e ripetibilità generata dalle diverse scelte (operate dalle squadre) delle sezioni del cumulo dalle quali comporre il campione composito.

Per prevenire una possibile distorsione delle suddette stime, è stato effettuato un campionamento, denominato “di controllo”, così progettato: per ogni sezione del cumulo è stato estratto un campione composito (sampleSi) alla cui formazione ha contribuito ciascuna delle nove squadre partecipanti con una propria aliquota di circa 250 g, per un totale quindi di otto campioni di controllo (o campioni di sezione) del peso di circa 2.250 Kg ciascuno.

Da ognuna delle 8 sezioni dunque è stato tratto un campione composito alla cui formazione hanno contribuito tutte le squadre partecipanti e che è stato interamente inviato al laboratorio.

6.4. Analisi dei campioni di controllo

I campioni di controllo sono stati conferiti al laboratorio in forma intera, ovvero senza che siano stati soggetti a riduzione di massa per quartatura in campo.

Su tali campioni è stata fatta la determinazione dell’umidità procedendo sull’intera massa.

Dopo rimozione degli inerti grossolani, mediante analisi visiva e magnete, tutta la loro massa è stata sottoposta a macinazione a 2 mm; quindi ne è stata prelevata, dopo opportuna miscelazione meccanica, una frazione di peso circa 500 g.

Da questa porzione la determinazione è proseguita esattamente come per i campioni dello SC [ovvero: macinatura a 0.5 mm, omogeneizzazione, formazione di due sottocampioni di circa 1 g (Sub-sampleS1 e Sub-sampleS2),eccetera].

7. PARTECIPAZIONE

Lo SC si è rivolto alle squadre dei Servizi Territoriali (ST) dei sette Dipartimenti Provinciali di ARPA Veneto. Per raggiungere il numero minimo di otto squadre campionanti la partecipazione è stata estesa ad una ulteriore squadra del Dipartimento di Padova (DAP PD). E’ stata inoltre ammessa una squadra del Servizio Osservatorio Suoli e Rifiuti (SOSR) del Dipartimento di Treviso (sede di Castelfranco) per un totale complessivo di nove squadre partecipanti.

Tutte le nove squadre che hanno aderito (vedi Allegato 5) hanno portato a termine la prova entro i termini stabiliti.

8. ELABORAZIONE

Per lo SC la stima empirica delle variabilità generate nell'esperimento viene fatta in accordo con [3] sezione 9.4 "Empirical estimation of uncertainty". Le elaborazioni sono state effettuate con ANOVA a due vie (two-way anova) classica e robusta (RANOVA) tramite software ROBAN v1.01 (scaricabile da http://webboard.rsc.org) come indicato da [3] Appendice C3.

I risultati del campionamento di controllo, dato il diverso disegno sperimentale, sono stati elaborati secondo ANOVA ad una via (one-way anova).

8.1. Variazioni generate nello SC (varianze SC)

Nel disegno dello SC le differenze generate nei diversi step di duplicazione, per ciascun parametro analitico, sono le seguenti:

1. Differenze fra i risultati generate dalla riproduzione del campionamento da parte delle diverse squadre campionanti (dovute principalmente alla variazione del parametro nel CC sulla scala spaziale del cumulo mediata sulle tre sezioni distinte di prelievo);
2. Differenze fra i campioni duplicati generate con la ripetizione del campionamento di ciascuna squadra e la preparazione fisica (dovute principalmente alla variazione del parametro nel CC sulla scala spaziale della ripetizione delle sezioni del cumulo);
3. Differenze fra le aliquote duplicate generate nelle fasi di preparazione analitica e determinazione strumentale (dovute principalmente ad imperfetta omogeneizzazione delle aliquote ed analisi).

8.2. Variazioni generate nel campionamento di controllo (varianze Ctrl)

Nel disegno del campionamento di controllo le principali variabilità nei vari step di duplicazione, per ciascun parametro analitico, sono le seguenti:

1. Differenze fra i campioni di sezione per eterogeneità spaziale del parametro nel CC e preparazione fisica (dovute principalmente a variabilità geochimica del cumulo di prelievo);
2. Differenze fra le aliquote duplicate generate nelle fasi di preparazione analitica e determinazione strumentale (dovute principalmente ad imperfetta omogeneizzazione delle aliquote ed analisi).

La prima si manifesta nelle differenze fra i campioni (between-sample); la seconda nelle differenze fra le due aliquote duplicate (whitin-sample).

9. RISULTATI E DISCUSSIONE

Tutti i valori numerici delle analisi effettuate, sia per lo SC che per il campionamento di controllo, sono riportati in Allegato 6.

9.1. Campionamento di controllo

Nelle figure dal numero (4) a (11) vengono riportati i valori trovati sui campioni di sezione (campionamento di controllo) rispettivamente per ciascuno degli 8 parametri analitici oggetto della prova. Per illustrare la variabilità dei risultati sono state riportate le linee corrispondenti alla media (linea continua) e al suo scarto tipo (linee tratteggiate).

Tali medie, nel seguito, sono state spesso indicate anche come medie del cumulo per quel dato parametro.

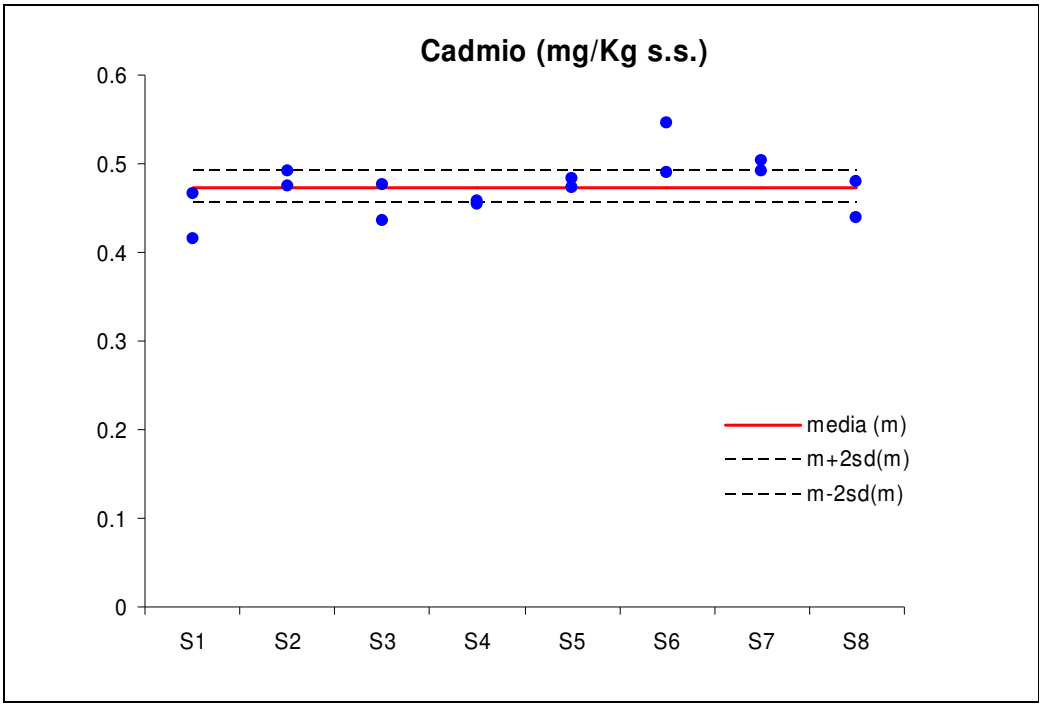


Figura 4: Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Cadmio espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

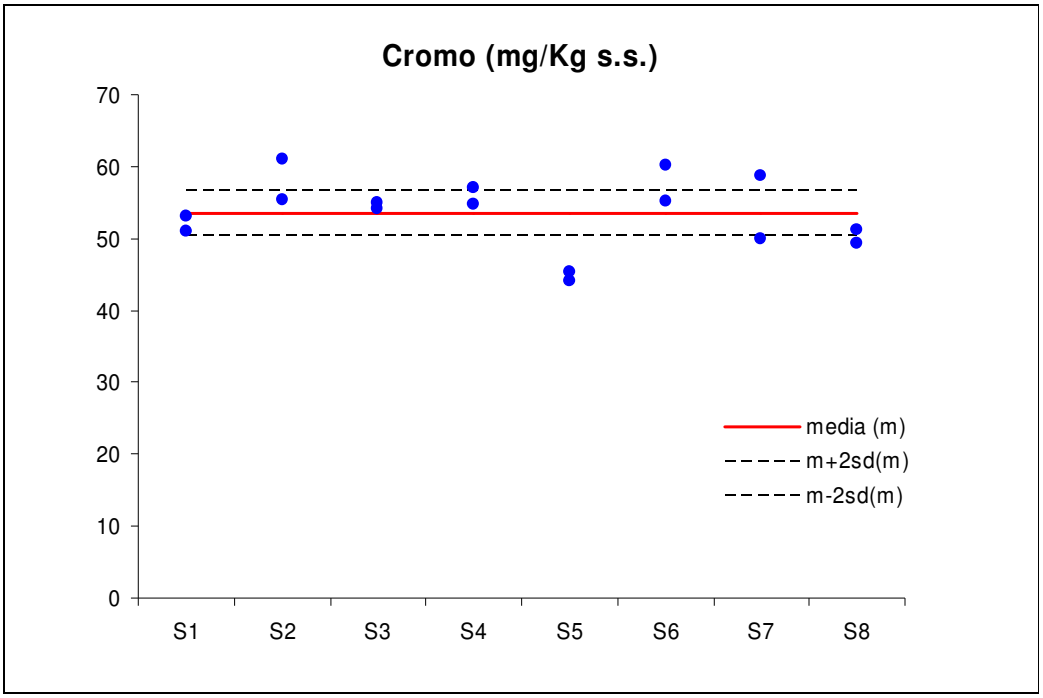


Figura 5: Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Cromo espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

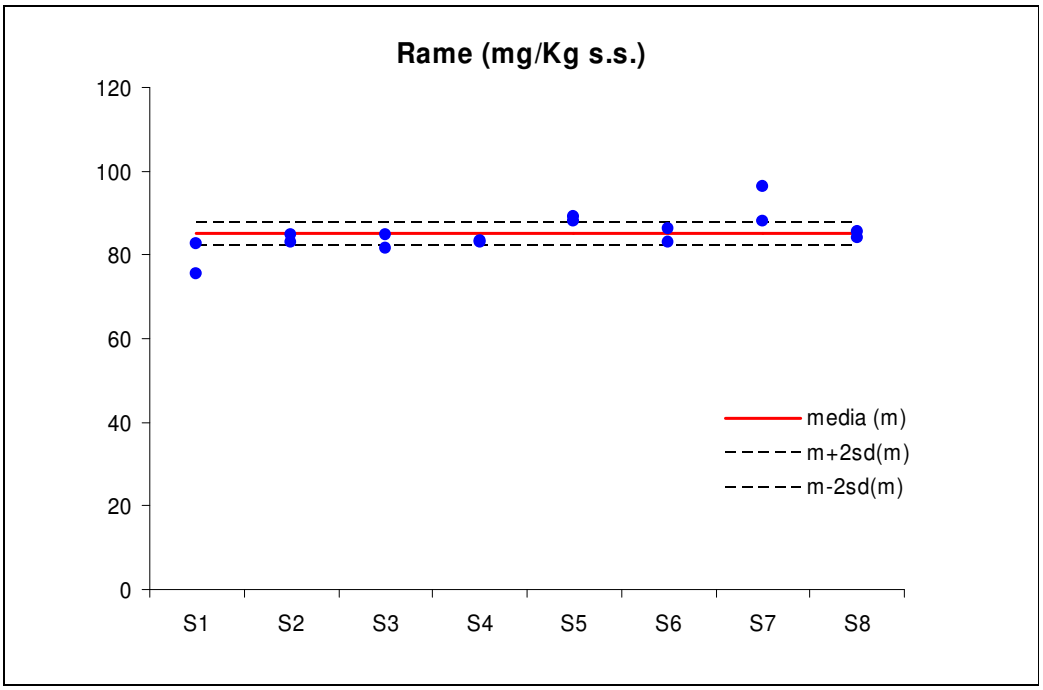


Figura 6: Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Rame espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

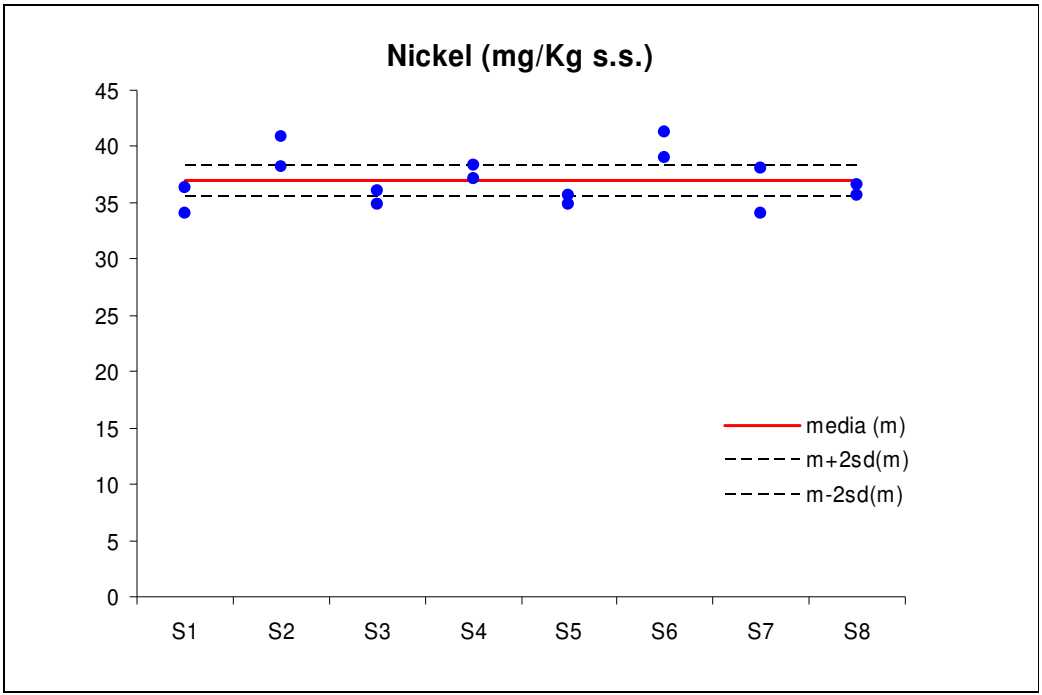


Figura 7 : Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Nickel espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

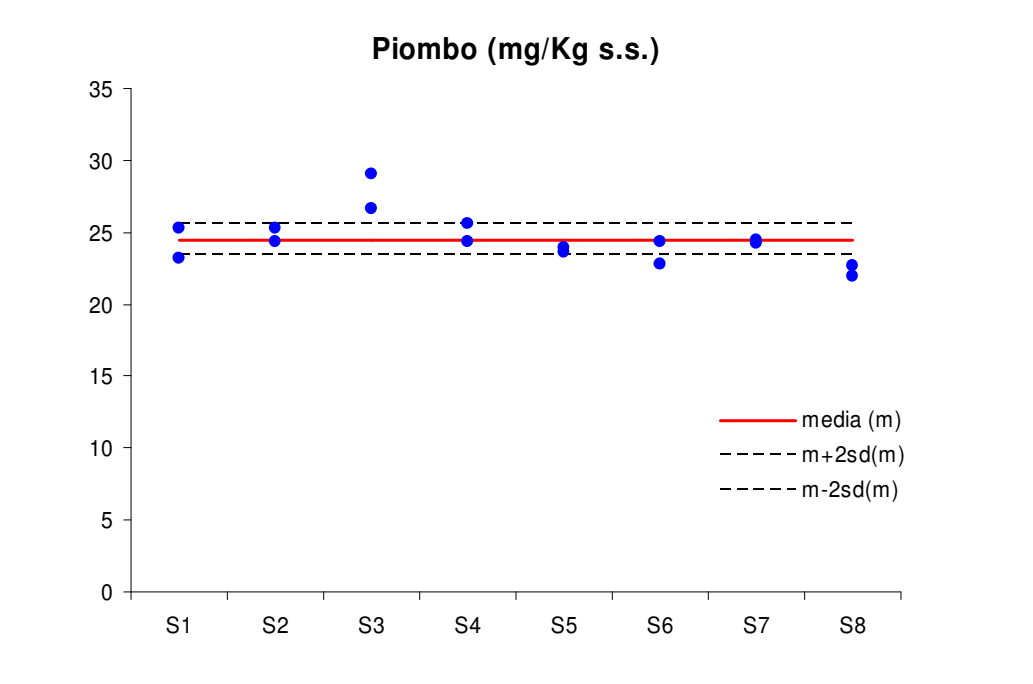


Figura 8 : Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Piombo espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

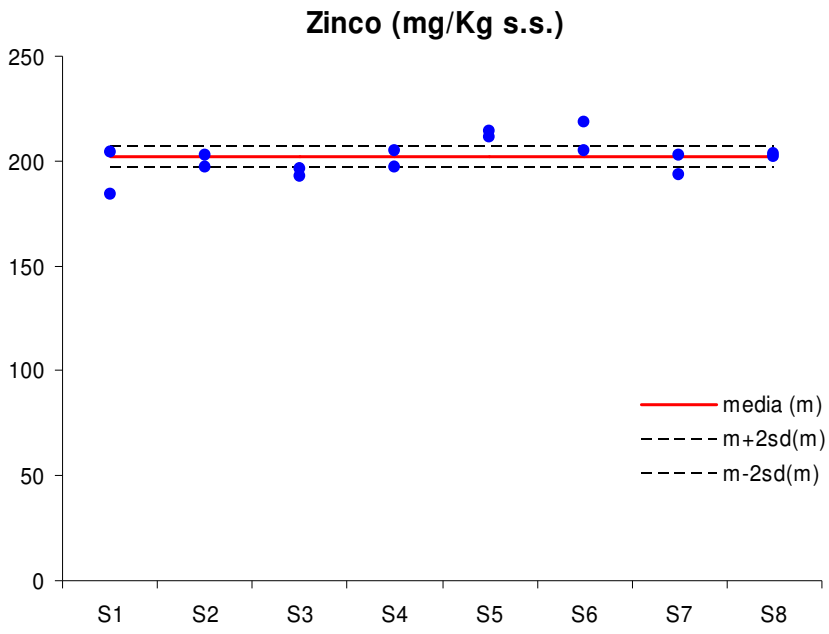


Figura 9 : Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Zinco espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

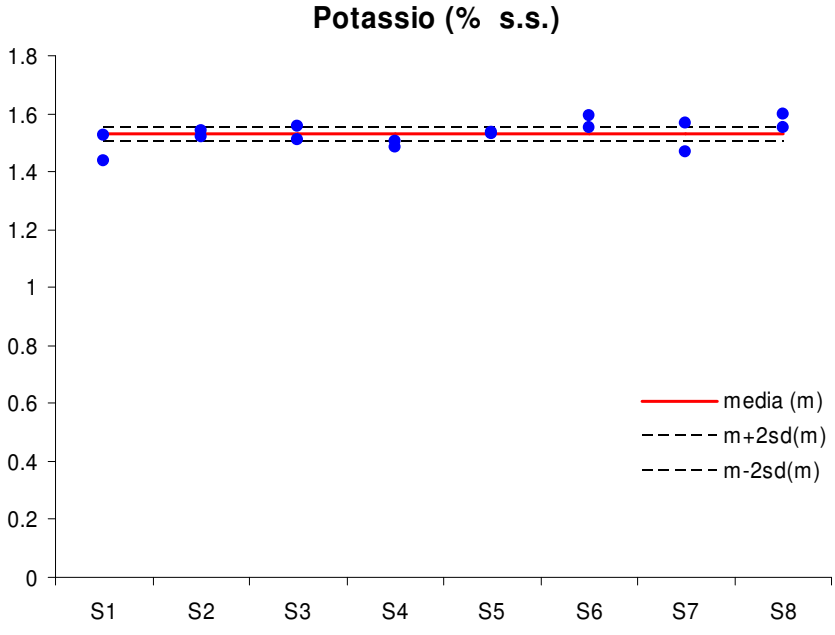


Figura 10 : Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Potassio espressi come frazione percentuale del solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

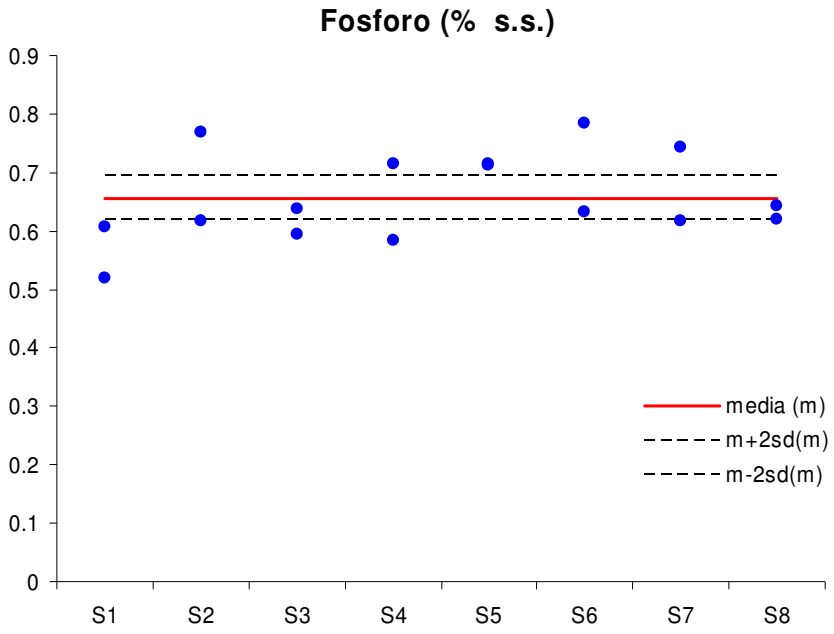
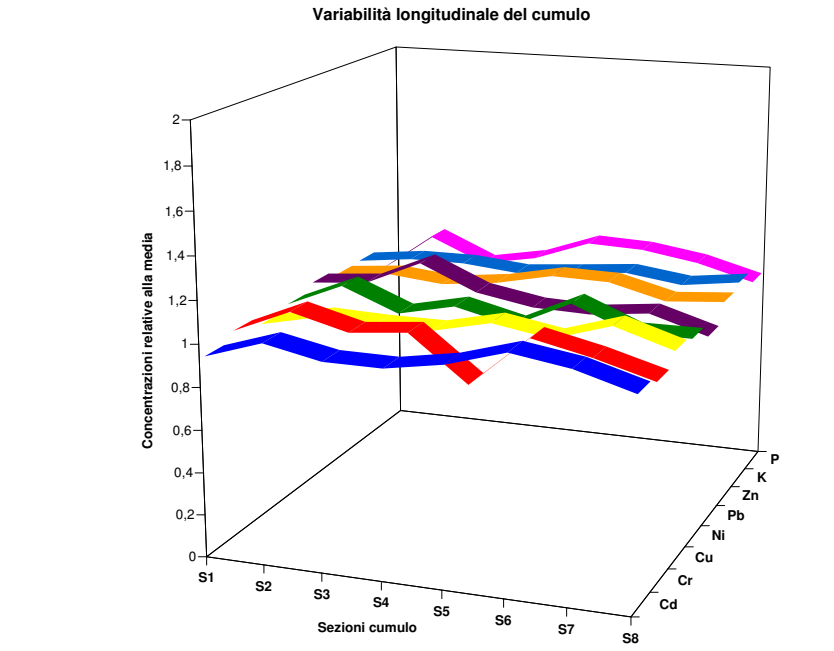


Figura 11 : Serie dei valori del campionamento di controllo per il parametro Fosforo espressi come frazione percentuale del solido secco. In ascissa sono riportate le otto sezioni trasversali del cumulo oggetto della prova. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.



Riepilogo dei risultati per le sezioni del cumulo per tutti i parametri. In ordinata sono stati

riportati i valori relativi alla rispettiva media del cumulo. Sebbene il valore di tale rappresentazione sia puramente qualitativo, non sono visibili variazioni spaziali sistematiche dei parametri longitudinalmente al cumulo oggetto del test.

La tabella 2 riporta i risultati dell'analisi della varianza ad un fattore (ANOVA one way) sui risultati del campionamento di controllo. I valori a pedice (1 e 2) delle stime di variabilità assolute e relative (SD e RSD), si riferiscono, rispettivamente, alle due sorgenti indipendenti di variabilità descritte al punto 8.2 (che possiamo riassumere con i termini geospaziale del CC e analitica).

Tabella 1: valori dell'analisi della varianza ad una via (ANOVA one way) sui risultati ottenuti dai campioni di controllo (o di sezione).

ANOVA Ctrl	***Grande media***	***SD_1***	***SD_2***	***RSD_1 (%)***	***RSD_2 (%)***
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.473	0,018	0,025	3.8	5.2
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.47	3,87	3,03	7.2	5.7
Rame (mg/Kg s.s.)	84.00	3,28	3.00	3.6	3.5
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.92	1,63	1,54	4.4	4.2
Piombo (mg/Kg s.s.)	24.48	1,42	1,00	5.8	4.1
Zinco (mg/Kg s.s.)	201.8	5,1	7,0	2.5	3.5
Potassio (% s.s.)	1.529	0,018	0,039	1.2	2.5
Fosforo (% s.s.)	0.657	0.000	0,075	0	11.4

Si può osservare che, ad eccezione del parametro fosforo, i due contributi di dispersione sono molto simili per grandezza. Ciò indica che la dispersione prodotta dalla variazione dei parametri nel CC equivale a quella analitica (sommata della variazione del parametro nel campione preparato, ossia macinato e omogeneizzato, che si suppone molto piccola). Per il fosforo, viceversa, la dispersione quasi totalmente di origina analitica.

9.2. Campionamento dello SC

Nelle figure dal numero (12) a (19) vengono riportati i valori trovati sulle due aliquote generate da ciascuno dei due campioni prodotti da ciascuna squadra (campionamento dello SC), rispettivamente per ciascuno dei 7 parametri analitici oggetto della prova.

In ognuno dei grafici viene riportata, da utilizzare come riferimento, la media dei risultati del campionamento di controllo con la sua deviazione standard.

Per il Cadmio (figura 12) è visibile con chiarezza la presenza di un valore anomalo (circa sette volte il valore della media) per uno dei due estratti del secondo campione della squadra I.

Per il Rame (figura 14) entrambe le aliquote del primo campione della squadra B presentano valori anomali (circa dodici volte il valore medio).

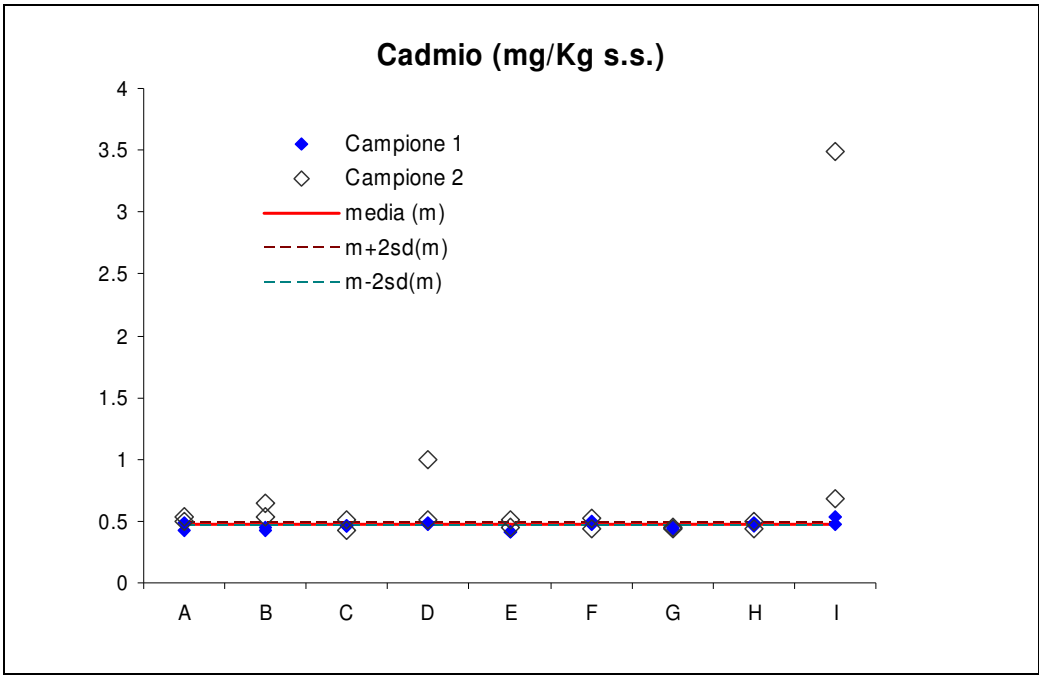


Figura 12 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Cadmio espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

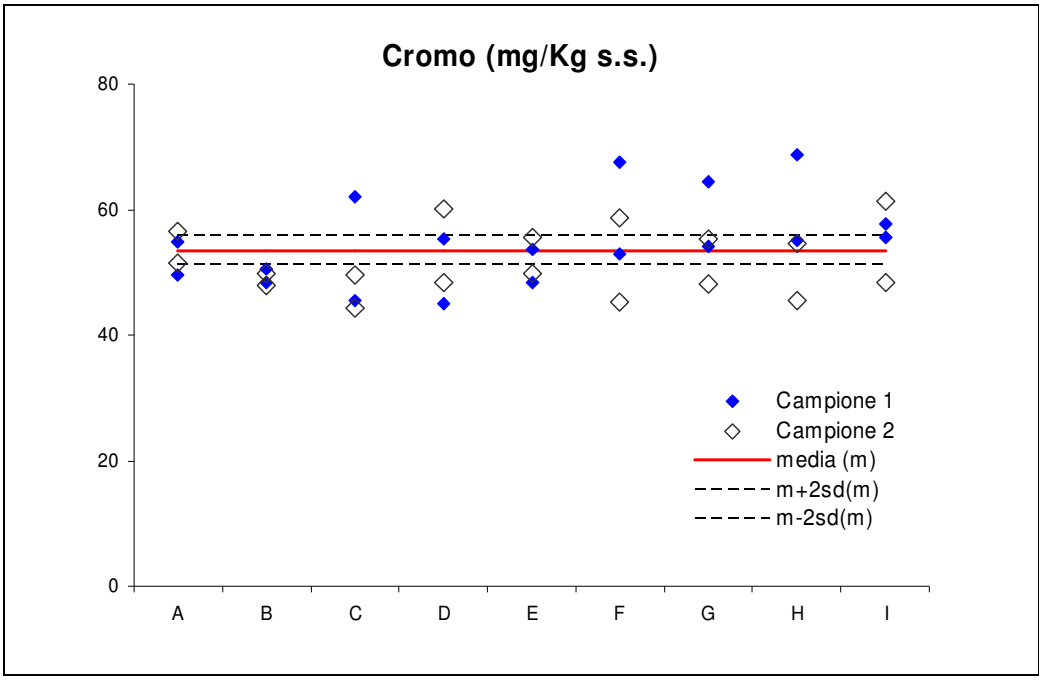


Figura 13 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Cromo espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

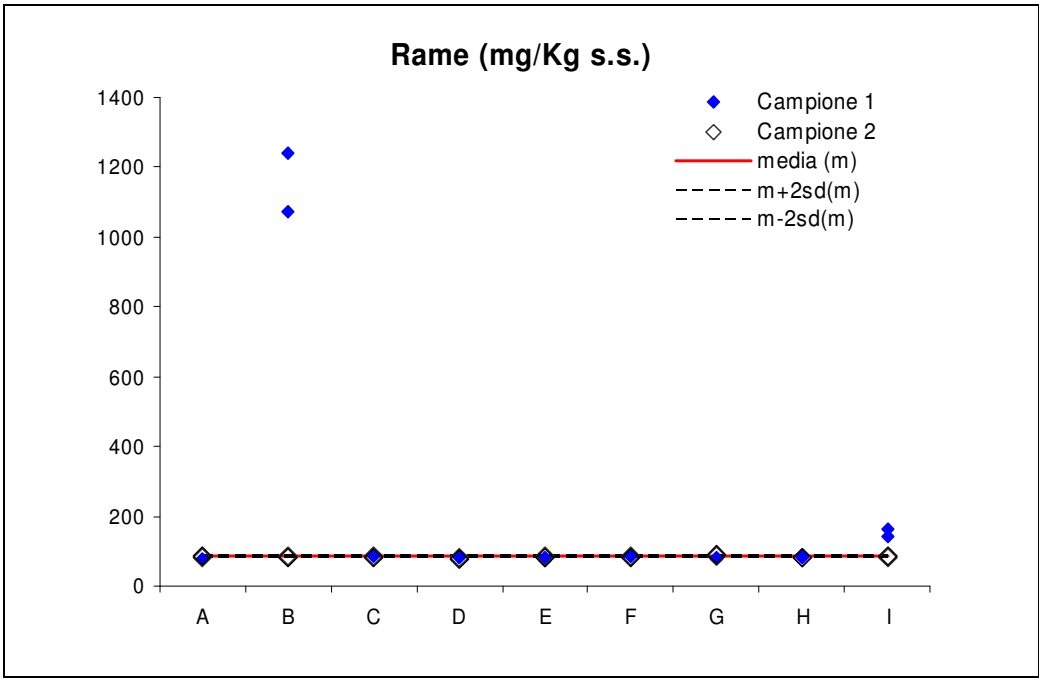


Figura 14 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Rame espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

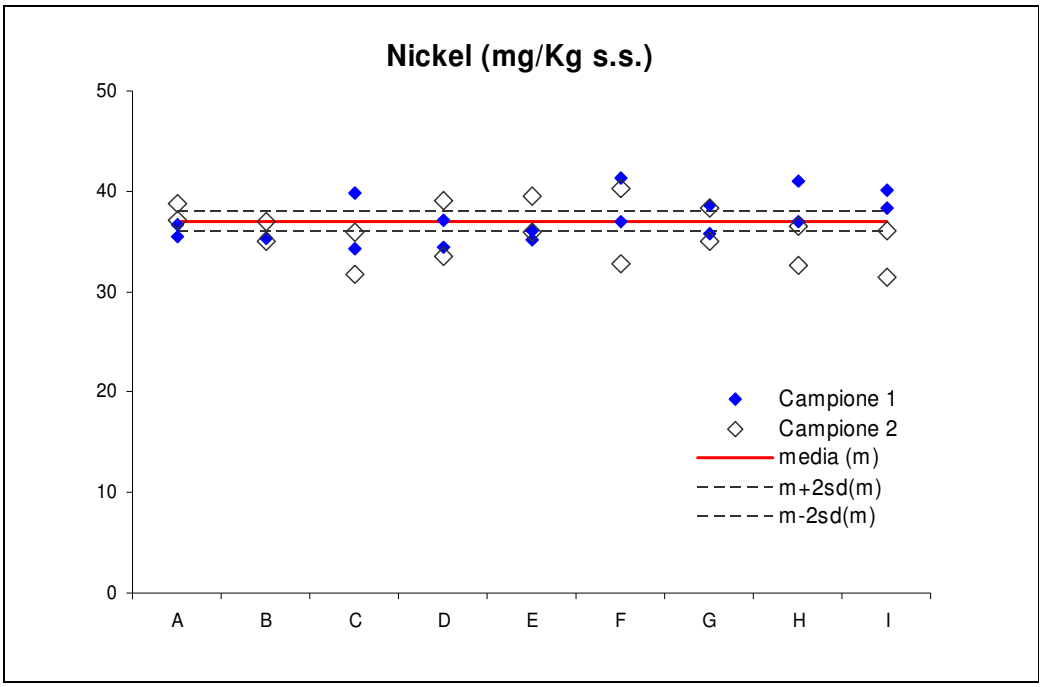


Figura 15 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Nickel espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

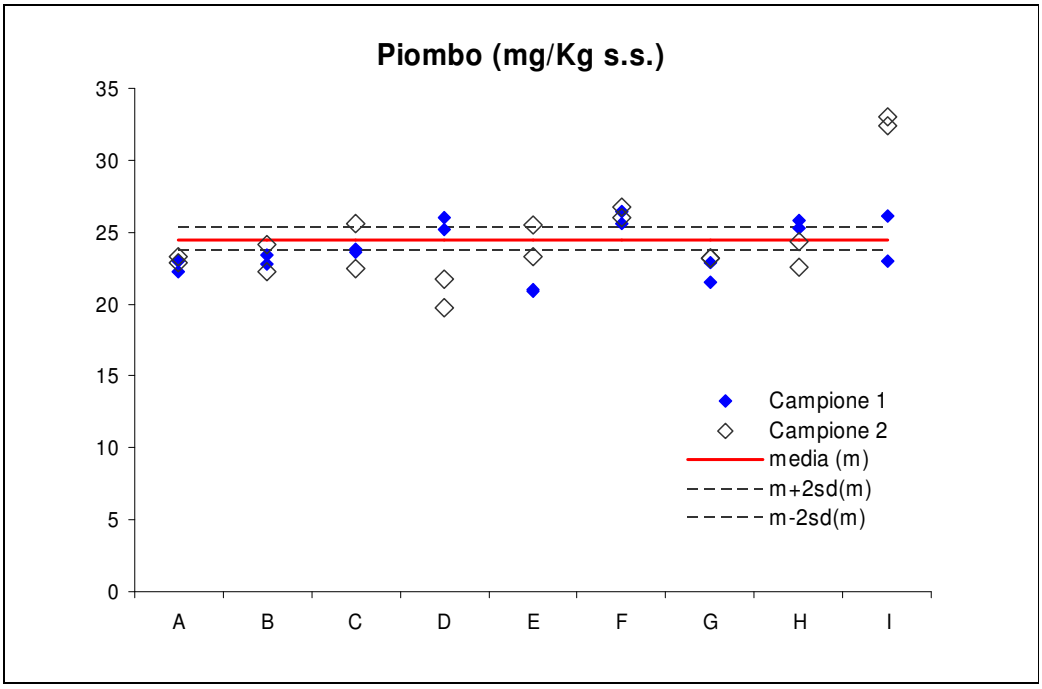


Figura 16 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Piombo espressi come

mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

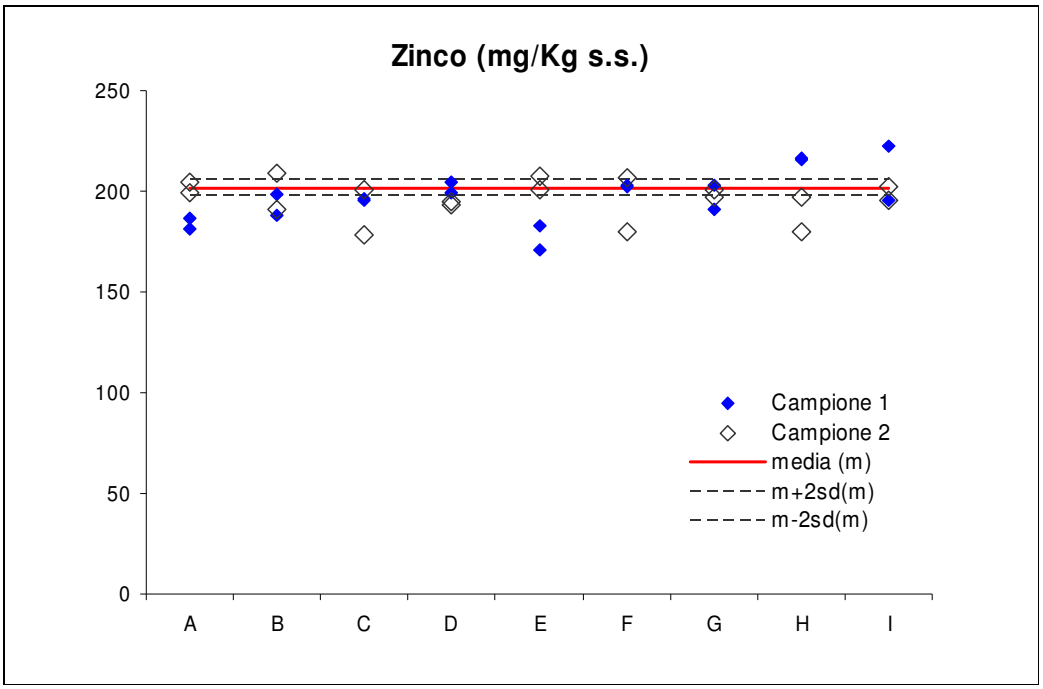


Figura 17 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Zinco espressi come mg su Kg di solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

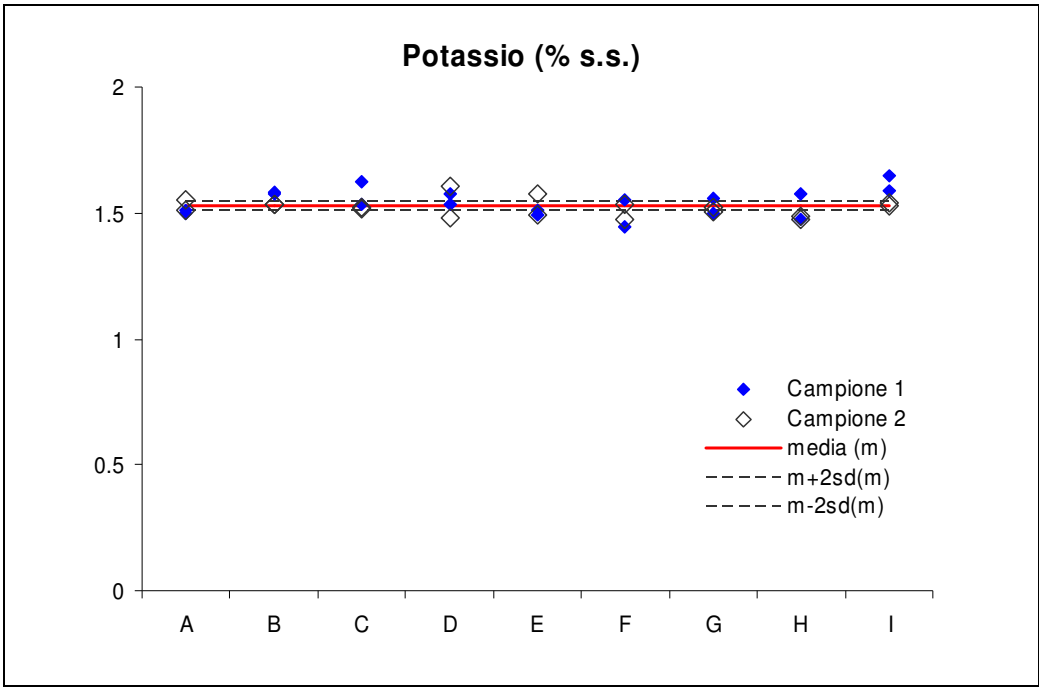


Figura 18 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Potassio espressi come frazione percentuale del solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.

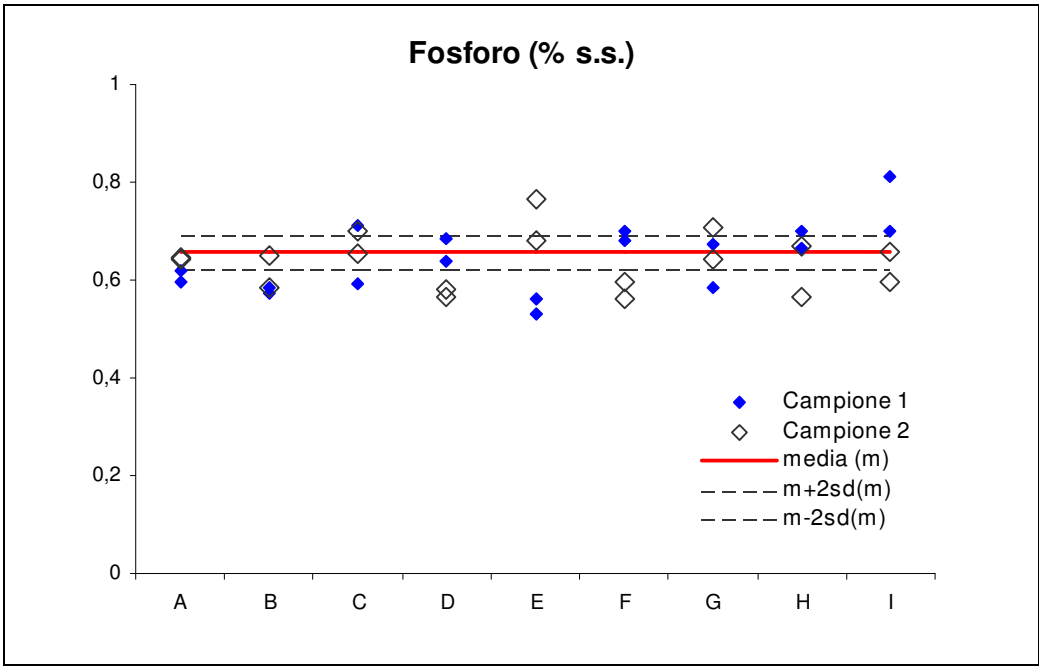
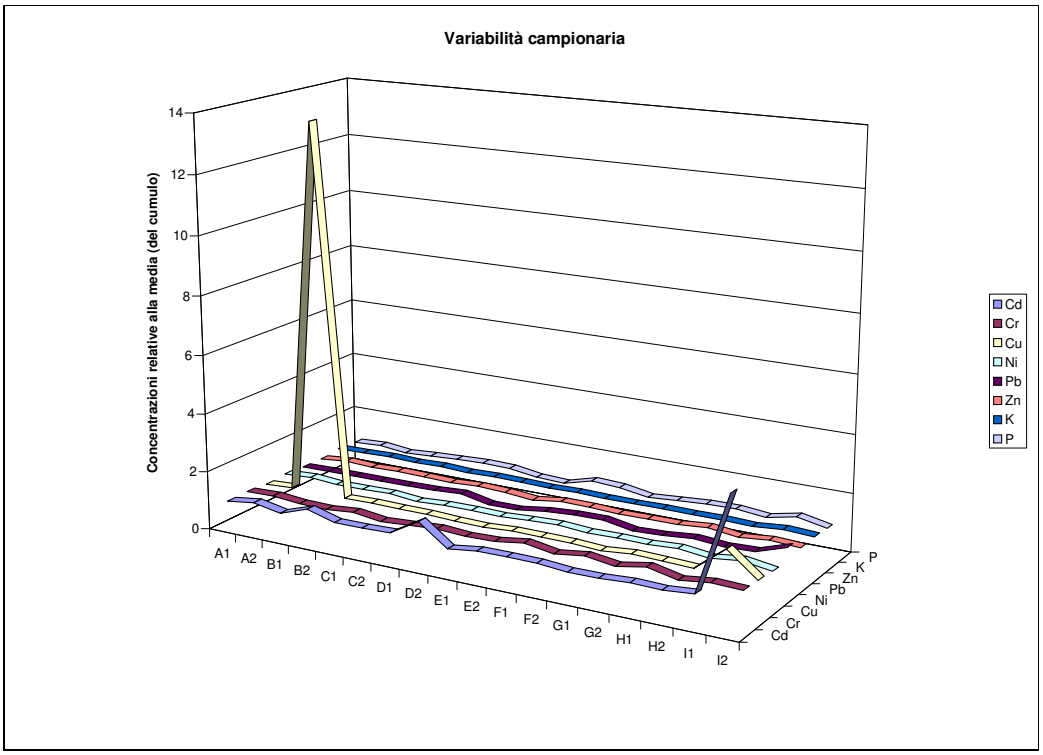


Figura 19 : Serie dei valori del campionamento dello SC per il parametro Fosforo espressi come frazione percentuale del solido secco. In ascissa sono riportate le nove squadre campionanti rappresentate dal codice identificativo (riservato) assegnato loro all'atto di adesione. Ciascuna coppia di punti con la medesima ascissa si riferisce alla coppia di risultati sulle due aliquote realizzate per quel campione.



Riepilogo dei risultati dello SC. In ordinata sono riportati i valori relativi alla media di cumulo (per ciascun parametro) determinata mediante il campionamento di controllo. Anche in questo caso, come per la figura 23, la rappresentazione è puramente qualitativa. Ciononostante è visibile chiaramente la scala delle differenze fra i risultati di alcuni campioni.

Le tabelle 2 e 5 riportano i risultati dell'analisi della varianza ad a due vie (two-way ANOVA) sui risultati dello SC. I valori a pedice (1, 2 e 3) delle stime di variabilità assolute e relative (SD e RSD), si riferiscono, rispettivamente, alle tre sorgenti indipendenti di variabilità descritte al punto 8.2 (che per brevità denotiamo con i termini geospaziale, ripetibilità della procedura e analitica).

Tabella 2: valori della media e delle deviazioni standard dell'analisi della varianza (ANOVA) sui risultati dello SC.

ANOVA SC	Grande media	s_1	s_2	s_3
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.58	0.05	0.18	0.48
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.3	0	0	6.8
Rame (mg/Kg s.s.)	146.1	0	252.6	28.2
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.5	0	0.8	2.7
Piombo (mg/Kg s.s.)	24.2	1.0	2.3	1.1
Zinco (mg/Kg s.s.)	197	0	9	9

Potassio (% s.s.)	1.53	0.01	0.01	0.04
Fosforo (% s.s.)	0.64	0	0.06	0.05

Tabella 3: valori della media e delle deviazioni standard dell'analisi della varianza robusta (RANOVA) per i risultati dello SC.

RANOVA SC	Grande media	s_1	s_2	s_3
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.5	0.01	0.07	0.05
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.3	0	0	7.7
Rame (mg/Kg s.s.)	83.6	0	5.2	2.7
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.5	0	0.8	2.9
Piombo (mg/Kg s.s.)	23.9	0.9	1.7	1.1
Zinco (mg/Kg s.s.)	197	0	9	9
Potassio (% s.s.)	1.53	0.02	0	0.05
Fosforo (% s.s.)	0.64	0	0.06	0.05

Tabella 4: valori della media e delle deviazioni standard dell'analisi della varianza (ANOVA) sui risultati dello SC.

ANOVA SC	Grande media	$RSD_1(\%)$	$RSD_2(\%)$	$RSD_3(\%)$
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.58	8.7	30.2	81.0
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.3	0	0	12.7
Rame (mg/Kg s.s.)	146.1	0	172.9	19.3
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.5	0	2.3	7.3
Piombo (mg/Kg s.s.)	24.2	4.2	9.6	4.4
Zinco (mg/Kg s.s.)	197	0	4.5	4.7
Potassio (% s.s.)	1.53	0.9	0.3	2.8
Fosforo (% s.s.)	0.64	0	9.0	7.1

Tabella 5: valori della media e delle deviazioni standard dell'analisi della varianza robusta (RANOVA) per i risultati dello SC.

RANOVA SC	Grande media	$RSD_1(\%)$	$RSD_2(\%)$	$RSD_3(\%)$
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.50	1.1	14.6	9.2
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.3	0	0	14.4
Rame (mg/Kg s.s.)	83.6	0	6.2	3.2
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.5	0	2.1	8.0
Piombo (mg/Kg s.s.)	23.9	3.8	7.2	4.4
Zinco (mg/Kg s.s.)	197	0	4.8	4.6

Potassio (% s.s.)	1.53	1.1	0.1	3.0
Fosforo (% s.s.)	0.64	0	9.5	7.3

10. CONCLUSIONI

Il disegno sperimentale del circuito (conforme a Eurachem [3]), con campionamento di controllo del CC, ha consentito di disaccoppiare le dispersioni provenienti dalle diverse fasi replicate e di far emergere eventuali variazioni significative dei parametri di indagine nel CC sulla scala dimensionale del cumulo stesso.

Un primo risultato emerso è che non si sono riscontrate variazioni dei parametri su tale scala. Ciò è testimoniato dal fatto che dal campionamento di controllo non emerge un trend longitudinale e che il valore di RSD_1 dello SC rimane con valori estremamente contenuti (se non addirittura nulli) rispetto alle altre dispersioni (il valore di RSD_1 dal campionamento di controllo, dunque, è dovuto principalmente alla variabilità su piccola scala).

Da tale elevata omogeneità del cumulo campionato ne segue una contenuta dispersione dovuta a riproducibilità del campionamento da parte di squadre diverse e si può concludere che la procedura di campionamento utilizzata ha una solidità più che accettabile per un suo utilizzo da parte di diversi operatori.

Per quando riguarda la dispersione generata dalla ripetizione del campionamento (RSD_2), senza entrare nelle differenze fra i diversi parametri, la sua dimensione è sostanzialmente equivalente alla dispersione di origina analitica (RSD_3).

Possiamo dunque arrivare ad una prima conclusione: l'incertezza di campionamento per la procedura testata e le condizioni sperimentali trovate (in particolare il cumulo target), equivale in termini quantitativi all'incertezza analitica.

La dispersione di origina analitica (RSD_3) assume il senso di incertezza tipo della fase analitica qualora le misure del laboratorio fossero esatte (cioè prive di bias analitico). Sorprendono un po' i valori del Cromo e del Fosforo. Nel primo caso il valore si può spiegare con le note difficoltà dell'attacco acido per la presenza di multi Sali insolubili. Per il Fosforo invece il valore è da imputarsi ad una deriva analitica che si è verificata durante le analisi e che non è stato possibile quantificare e rimuovere.

Tabella 6: valori della grande media e delle incertezze estese (fattore di copertura 2) per i risultati dello SC. In queste stime si assume che le misure del laboratorio siano esatte (cioè prive di bias analitico).

Parametri	Grande	$U_{Sampling}$	$U_{Analytical}$	U_{Totale}

	media			
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.50	0,14	0,09	0,17
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.3	0	15,0	15,0
Rame (mg/Kg s.s.)	83.6	10,1	5,24	11,4
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.5	1,51	5,72	5,9
Piombo (mg/Kg s.s.)	23.9	3,38	2,06	4,0
Zinco (mg/Kg s.s.)	197	19	18	26
Potassio (% s.s.)	1.53	0	0,09	0,09
Fosforo (% s.s.)	0.64	0,12	0,10	0,15

Un'ultima importante riflessione deve essere fatta in relazione agli inerti e in particolare sugli inerti metallici i quali, a causa dell'attacco acido, sono in grado di alterare fortemente i risultati analitici.

La norma di riferimento (6) definisce inerti "*i materiali indesiderati quali plastiche, vetri e metalli*" e ne descrive una metodica per la loro determinazione.

Prescrive inoltre una "*rimozione degli inerti di pezzatura più grossolana*" come " *operazione preliminare da effettuarsi sul campione tal quale*" dopo una vagliatura a 2 cm. Purtroppo la norma in esame non indica come rimuovere tali inerti dal campione di analisi: se per solo *esame visivo* o anche per *separazione magnetica* (di alcuni metallici quali: ferro, alluminio, ottone, eccetera) e dunque non è chiaro se la definizione si basa sulla composizione o sulla dimensione (o meglio su una loro visibilità a occhio nudo). In ogni caso rimane il dubbio se gli inerti metallici non visibili all'operatore (o perché troppo piccoli o perché inglobati in materiale organico vario) facciano, o non facciano, parte del compost in esame.

Durante il nostro studio, nonostante un accurato esame visivo da parte di due operatori in laboratorio, si sono presentati alcuni campioni (con una frequenza di circa uno su 50) con valori assolutamente non spiegabili se non come inerti metallici non visibili disciolti dall'attacco acido (Cadmio e Rame). Si è ritenuto cioè che, per i campioni "incriminati", un frammento di inerte metallico non visibile a occhio nudo sia passato alla macinatura ed abbia così contaminato il campione. Tale conclusione ha fatto propendere per l'analisi della varianza robusta.

11. RIFERIMENTI

Vengono qui indicati alcuni riferimenti di letteratura che possono costituire un ausilio per l'interpretazione dello schema proposto:

1. International Harmonised protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical protocol, Thompson, M.; Wood, R., J. Of AOAC International, 1993, 76, 4,. 926;

2. Analytical Methods Committee, Internal Quality Control of Analytical Data, Analyst, 1995, 120;

3. EURACHEM/CITAC Guide “Measurement uncertainty arising from sampling”;

4. Nordic Innovation Center “Uncertainty from sampling” (final draft June 2007);

5. PG10.DGA “Centro Qualità Dati: Scopi e Organizzazione”.

6. ANPA 3/2001 Metodi di analisi del compost

7. ARPA manuali. Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell’incertezza di misura: Tenaglia, Venturini, Raffaelli 2002.

ALLEGATI

ALLEGATO 1

Protocollo dello Studio Collaborativo

ALLEGATO 2

Modulo selezione sezioni

ALLEGATO 3

Procedura di campionamento

ALLEGATO 4

Procedura di sicurezza

ALLEGATO 5

Strutture partecipanti

ALLEGATO 6

Risultati Sperimentali