

**WORKSHOP**  
**PIANO NAZIONALE DI CONTROLLO DEGLI EFFETTI AMBIENTALI**  
**DEI PRODOTTI FITOSANITARI**  
**APAT - Roma 16/17 febbraio 2006**

Avvio della rete nazionale dei laboratori di riferimento

**Linea progettuale 4b**  
**FITOFARMACI IN TUTTE LE MATRICI**  
**AMBIENTALI**

APAT - APPA Trento; ARPA Campania; ARPA Emilia Romagna;  
ARPA Lazio; ARPA Lombardia; ARPA Piemonte; ARPA Puglia;  
ARPA Sicilia

# Alcuni obiettivi del progetto.....

- ✓ Definizione di modalità operative comuni e condivise (studio preliminare attività svolte – incontri formativi)
- ✓ Normalizzazione e sperimentazione interlaboratorio di metodi di riferimento

**Verifica  
prestazioni  
metodo analitico  
multiresiduo**

**Studio  
collaborativo**

**APAT - IRSA CNR**

Manuali e Linee Guida 29/2003

Metodi Analitici per le Acque

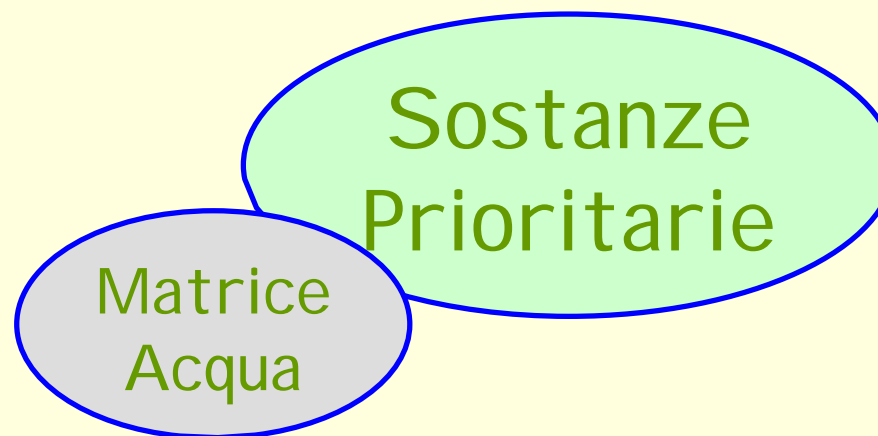
Cap. 5060

**Campo  
applicazione:**

**Acque:**

- ✓ di scarico
- ✓ superficiali
- ✓ sotterranee
- ✓ potabili

Sostanze attive  
scelte per lo  
studio di  
validazione



SIMAZINA	ALACLOR	METOLACLOR
OXADIXIL	TERBUTILAZINA	METALAXIL
MOLINATE	OXADIAZON	PROPIZAMIDE
PENDIMETALIN	PROMETRINA	TERBUMETON
LINURON	CLORPIRIFOS	LINDANO
ATRAZINA	ATRAZINA DESETIL	TERBUTILAZINA DESETIL

# Metodo per estrazione in fase solida e analisi gascromatografica con rivelatori selettivi

## LAVAGGIO ED ATTIVAZIONE CARTUCCIA

Cartucce C18 (500mg/6ml)

*o in alternativa*

Cartucce su base polimerica

(divinilbenzene/N-vinilpirrolidone) (60mg/3 ml)

-  5 ml di Etile Acetato
-  5 ml di Metanolo
-  10 ml Acqua

(velocità circa 8 ml/min)  
Lasciare un battente di  
acqua di pochi mm

## ESTRAZIONE

eventualmente filtrato  
su filtro in fibra di  
vetro

eventualmente  
+ std processo:  
FENCLORFOS

Campione (500-1000 ml) + MeOH (5ml/litro)

colonnina C18 attivata

lavaggio  
cartuccia 10 ml  
acqua distillata

in serie cartuccia:  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro  
terra di diatomee

eluizione 10 ml

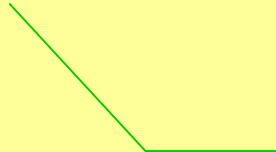
eliminazione acqua  
residua aspirazione o  
sotto azoto

Eluizione 3-5 ml di Etile Acetato

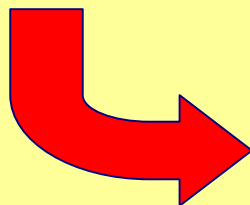
Eluato

a secco (evaporatore rotante e/o sotto corrente di N<sub>2</sub>) - T ≤ 40°C

## IDENTIFICAZIONE E DOSAGGIO DELLE SOSTANZE ATTIVE



Eluato  
(0.5-1.0 ml STD INT)



GC capillare  
rivelatori selettivi:  
ECD, NPD, MS

# Studio collaborativo – Protocollo

Il metodo descritto nel protocollo è stato seguito dettagliatamente, per consentire che i risultati derivanti dalla prova interlaboratorio costituissero informazioni utili per la validazione del metodo stesso.

Alcuni laboratori hanno effettuato prove con entrambe le fasi stazionarie.

# N. Laboratori partecipanti: 10

Materiale  
inviato

18 sostanze  
Soluzione circa 10 mg/l  
in AcEt

soluzione standard (1 mg/l)

Soluzioni taratura  
(AcEt o Is):  
(intervallo 0.02 - 0.8 mg/l)

Soluzioni spiking  
(Acetone):  
0.1 ug/l e 0.5 ug/l

Ciascun  
laboratorio

Per ognuno dei due livelli di concentrazione testati:  
10 litri di acqua fortificata

**Campioni REC1 (0.1 ug/l) e REC2 (0.5 ug/l)**

10 estrazioni diverse e indipendenti per  
Campione (500 ml per ogni estrazione)

- ✓ stesse modalità
- ✓ stesse apparecchiature
- ✓ stesso lotto di reagenti
- ✓ no intervalli di tempo significativi tra le 10 repliche

Ciascun  
laboratorio

# Invio dei risultati

schede predisposte, in cui vengono esplicitati alcuni dettagli che possono differire da laboratorio a laboratorio

(es.: tipo, marca, lotto colonnine di estrazione; tipo di rilevatore; caratteristiche colonna gascromatografica; ...)

## Determinazione Gascromatografica

		Rivelatore	Colonna	Tempo ritenzione	Metodo
Principio attivo	ALACLOR				
	ATRAZINA				
	ATRAZINA DESETIL				
	CLOPPIRIFOS				
	LINDANO				
	LINURON				
	METALAXIL				
	METOLACLOR				
	MOLINATE				
	OXADIAZON				
	OXADIXIL				
	PENDIMETALIN				
	PROMETRINA				
	PROPIZAMIDE				
	SIMAZINA				
	TERBUMETON				
	TERBUTILAZINA				
TERBUTILAZINA DESETIL					

Risultati relativi al campione di acqua concentrazione circa 0,1 ug/l

		Concentrazione (ug/l)									
Identificativo campione		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pr in ci pi o att iv o	ALACLOR										
	ATRAZINA										
	ATRAZINA DESETIL										
	CLORPIRIFOS										
	LINDANO										
	LINURON										
	METALAXIL										
	METOLACLOR										
	MOLINATE										
	OXADIAZON										
	OXADIXIL										
	PENDIMETALIN										
	PROMETRINA										
	PROPIZAMIDE										
	SIMAZINA										
	TERBUMETON										
TERBUTILAZINA											
TERBUTILAZINA DESETIL											

# Elaborazione dei risultati

✓ Eliminazione di tutti i dati anomali per singolo principio attivo e per singolo laboratorio  
(Mod30 - ARPAT)

Test verifica dati anomali (L.probabilità = 95%)

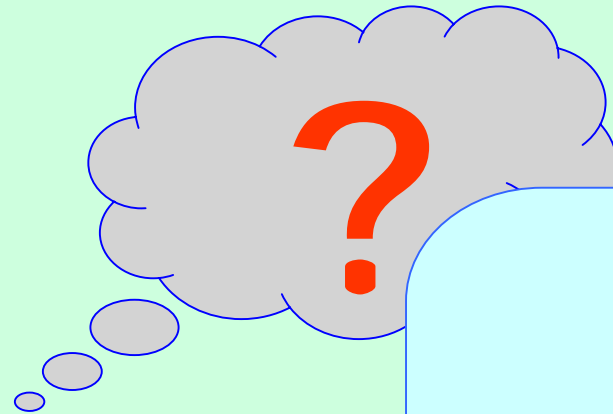
Dixon	singolo dato anomalo
Grubbs	singolo dato anomalo
	coppia: due dati anomali
Huber	

- ✓ Inserimento dei dati così ripuliti in un file che effettui i test statistici previsti da 5725-2: (Grubbs; Cochran)
- ✓ Eliminazione prove che non abbiano superato i due test
- ✓ Valutazione parametri statistici

La procedura descritta andrà effettuata separatamente sui dati ottenuti con i due tipi di riempimento

I dati appartengono alla stessa popolazione

Possono essere trattati come un'unica categoria



!

Analisi dei cluster

Confronto (f-test; t-test) varianza e medie

## F test

$$\frac{1}{F_{0,95;v_{SPE1};v_{SPE2}}} \leq \frac{S^2_{SPE1}}{S^2_{SPE2}} \leq F_{0,95;v_{SPE1};v_{SPE2}}$$

$$v = \text{labSPE}_i - 1$$

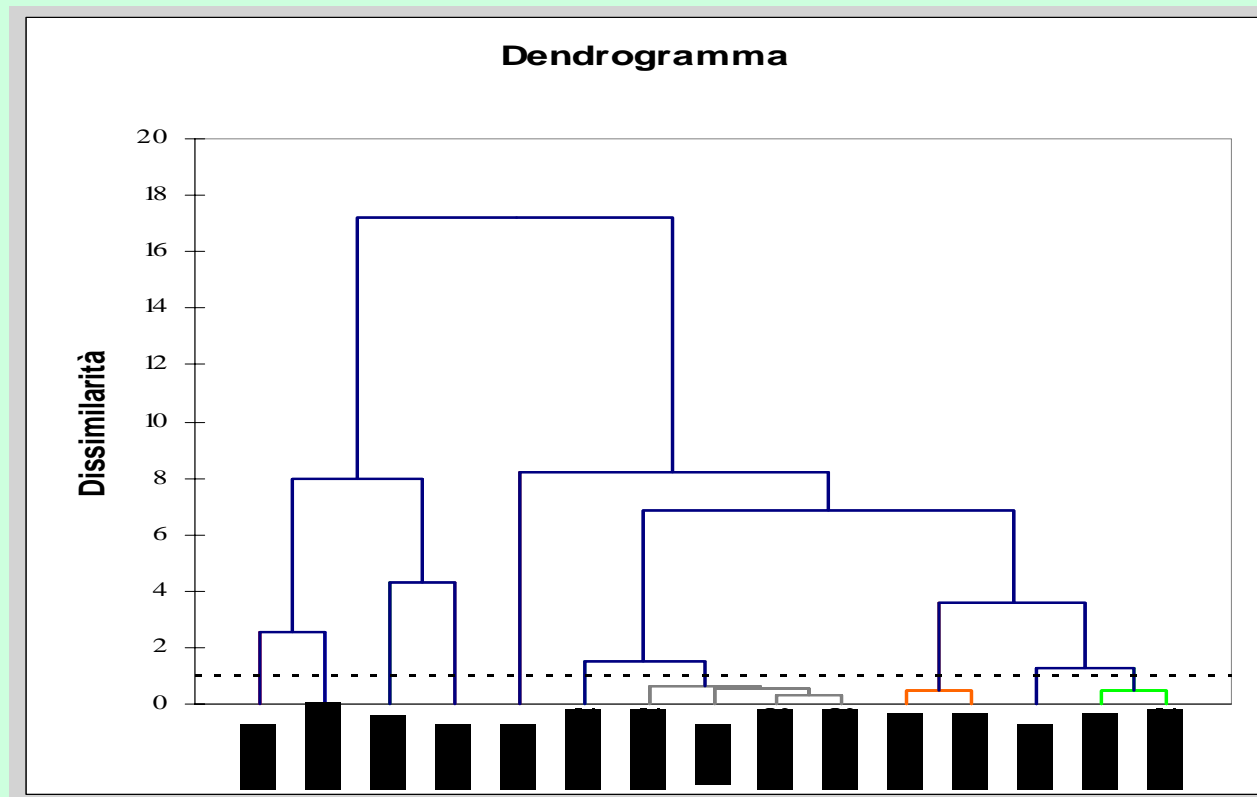
## T test

$$\frac{|\bar{x}_{SPE1} - \bar{x}_{SPE2}|}{\sqrt{\frac{S^2_{SPE1}}{n_{SPE1}} + \frac{S^2_{SPE2}}{n_{SPE2}}}} \leq t_{0,95;v}$$

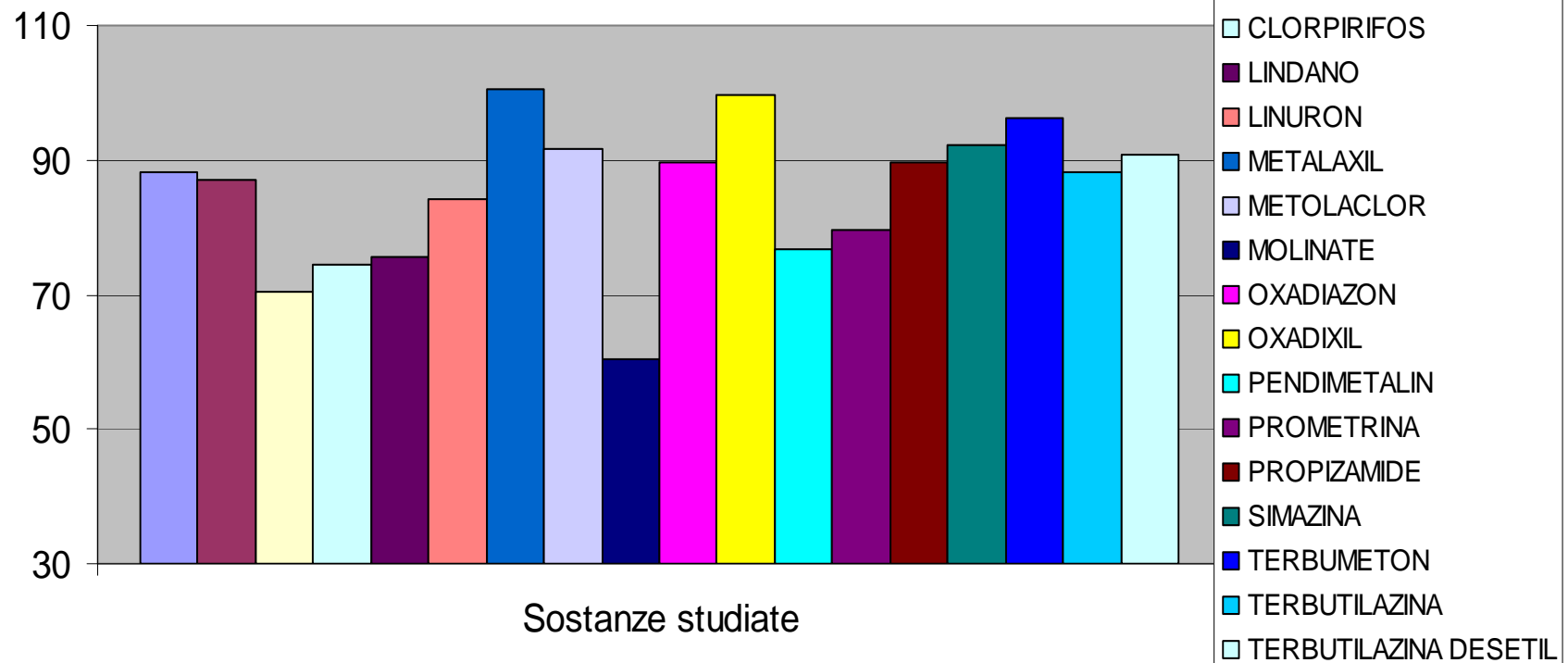
$v$  = gradi di libertà effettivi  
(formula di Welch-Satterhwaite)

# Analisi Cluster

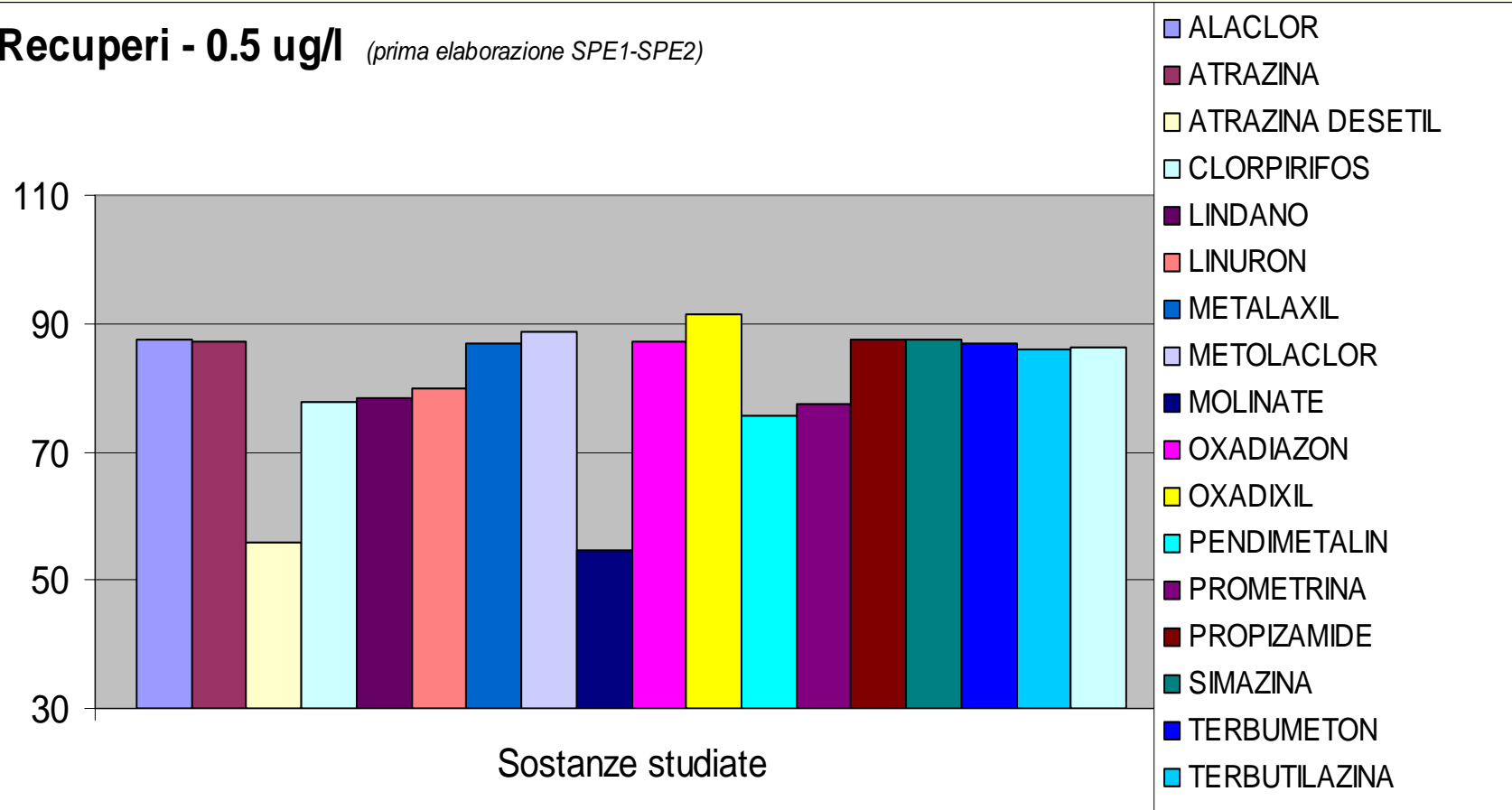
Ricerca di Strutture non casuali (conferma ipotesi di completa omogeneità)



## Recuperi - 0.1 ug/l (prima elaborazione SPE1-SPE2)



## Recuperi - 0.5 ug/l (prima elaborazione SPE1-SPE2)



# Linea 4b: FITOFARMACI IN TUTTE LE MATRICI AMBIENTALI

## Partecipanti al progetto:

APAT (Damiano Centioli); APPA TRENTO (Michele Lorenzin); ARPA CAMPANIA (Maria Cristina Manca); ARPA EMILIA ROMAGNA (Marco Morelli); ARPA LAZIO (Bruno Bencivenga); ARPA LOMBARDIA (Marco Volante); ARPA PIEMONTE (Elio Sesia); ARPA PUGLIA (Francesco Fiume); ARPA SICILIA (Maria Antoci, Vittoria Giudice, Sabrina Finocchiaro)

## Collaborazione elaborazione dati:

Michele Fiore (ARPA Sicilia); Sabrina Barbizzi (APAT)