

|  |  |   |
|--|--|---|
| <br>Dipartimento AMPP | <b>MODULO</b><br><b>RISULTATI OTTENUTI</b><br><i>Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria</i> | <b>MO_PG-09_03</b><br>Rev. 2<br>Pag. 1 di 4 |
|--|--|---|

**Metodo di prova**    **UNI EN 13946: 2005 + UNI EN 14407:2004 + ISTISAN 09/19**

**Valutazione dello stato ecologico: classificazione di campioni di diatomee bentoniche e calcolo dell'Indice Multimetrico di Intercalibrazione (ICMi)**

**Risultati:**    sviluppo     validazione     verifica

Nel presente documento si riporta l'esito dello studio effettuato dal *Reparto Qualità Ambientale e Ittiocoltura* per stimare la ripetibilità e l'incertezza del metodo di valutazione dello stato ecologico, relativamente alla parte del metodo che genera i valori numerici, cioè l'ICM.

### **Ripetibilità**

La ripetibilità è stata stimata osservando il grado di concordanza dei risultati di prove ripetute effettuate sullo stesso campione.

Lo studio è stato effettuato su tre livelli di stato ecologico: elevato, sufficiente e cattivo.

Lo studio è stato progettato in modo tale da poter ricavare la variabilità del metodo, sia relativamente alla fase di campionamento che di laboratorio.

In tabella 1 si riportano i risultati delle prove ripetute.

| Fasi incluse nello studio         | Campionamento escluso |                     |                 | Camp. incluso       |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
|                                   | Cattivo<br>ICMi       | Sufficiente<br>ICMi | Elevato<br>ICMi | Sufficiente<br>ICMi |
| Stato ecologico del corso d'acqua |                       |                     |                 |                     |
| 1                                 | 0.218                 | 0.549               | 1.079           | 0.606               |
| 2                                 | 0.247                 | 0.582               | 0.953           | 0.504               |
| 3                                 | 0.251                 | 0.552               | 0.972           | 0.521               |
| 4                                 | 0.231                 | 0.541               | 1.021           | 0.544               |
| 5                                 | 0.220                 | 0.561               | 1.098           | 0.586               |
| 6                                 | 0.233                 | 0.520               | 1.008           | 0.591               |
| 7                                 | 0.236                 | 0.541               | 0.989           | 0.520               |
| 8                                 | 0.227                 | 0.551               | 0.987           | 0.602               |
| 9                                 | 0.248                 | 0.503               | 0.974           | 0.561               |
| 10                                | 0.243                 | 0.555               | 0.951           | 0.555               |
| Media                             | 0.235                 | 0.550               | 1.003           | 0.559               |
| <b>Scarto tipo (s)</b>            | <b>0.012</b>          | <b>0.017</b>        | <b>0.050</b>    | <b>0.037</b>        |

**Tabella 1** Grado di concordanza dei risultati.

Al test di Shapiro-Whilks, ad un livello di probabilità  $p=0.05$ , tutte le quattro serie di dati mostrano una distribuzione normale.

Per la ricerca dei dati anomali è stato utilizzato il test di Huber, applicato ad un livello di probabilità  $p=0.05$ . E' stato riscontrato un solo dato anomalo, nella serie "Campionamento escluso - Sufficiente" (vedi dato barrato che in tabe. 1). Tale dato è stato scartato dal calcolo della ripetibilità.

E' stato effettuato un F-test, ad un livello di probabilità  $p=0.05$ , per stabilire se la variabilità delle prove ottenute includendo il campionamento è significativamente superiore alla variabilità delle prove senza il campionamento. Si è osservato che il campionamento contribuisce in modo significativo sulla ripetibilità:

$$F_{obs} = \frac{s_M^2}{s_{MIN}^2} = \frac{0,0007}{0,0009} = 4 \qquad F_{tab} = \frac{g}{p} = \frac{9}{8} = 1,125 \qquad (1)$$

E' stato calcolato quindi il contributo dovuto alla sola fase di campionamento, utilizzando la seguente relazione:

$$s_{tot}^2 = s_{camp}^2 + s_{lab}^2 \Rightarrow s_{camp}^2 = s_{tot}^2 - s_{lab}^2 \qquad (2)$$

da cui

$$s_{camp} = \sqrt{s_{tot}^2 - s_{lab}^2} = \sqrt{0,0007 - 0,0009} = 0 \qquad (3)$$

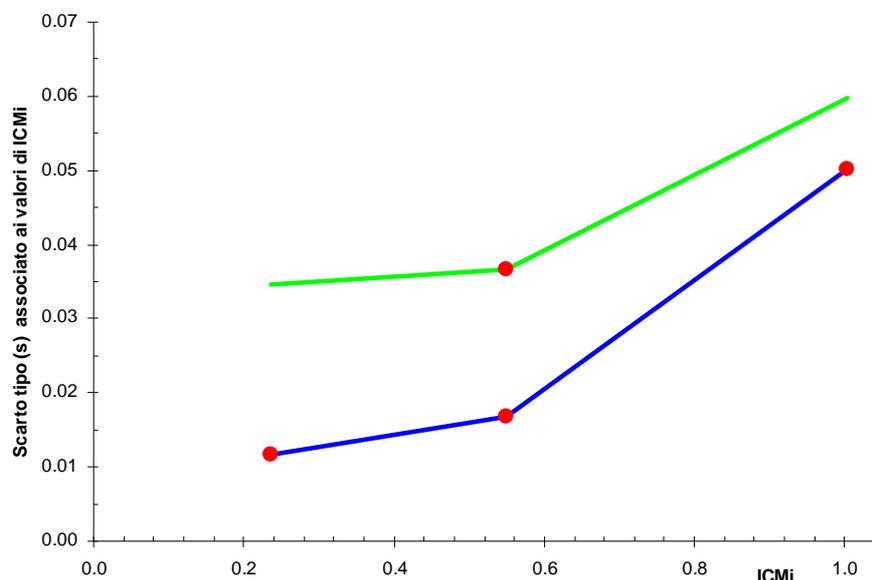
Supponendo che tale contributo sia costante su tutte le tipologie di substrati, si ottiene la seguente tabella di ripetibilità:

|                              | ICMi = 0.23  | ICMi = 0.55  | ICMi = 1.0   |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Campionamento escluso</b> |              |              |              |
| Scarto tipo (s)              | <b>0.012</b> | <b>0.017</b> | <b>0.050</b> |
| Scarto tipo relativo (CV%)   | 5.0%         | 3.0%         | 5.0%         |
| t-Student                    | 2.23         | 2.26         | 2.23         |
| Limite di ripetibilità (r)   | <b>0.037</b> | <b>0.054</b> | <b>0.16</b>  |
| <b>Campionamento incluso</b> |              |              |              |
| Scarto tipo (s)              | <b>0.035</b> | <b>0.037</b> | <b>0.060</b> |
| Scarto tipo relativo (CV%)   | 15%          | 6.6%         | 6.0%         |
| t-Student                    | 1.96         | 1.96         | 1.96         |
| Limite di ripetibilità (r)   | <b>0.10</b>  | <b>0.10</b>  | <b>0.17</b>  |

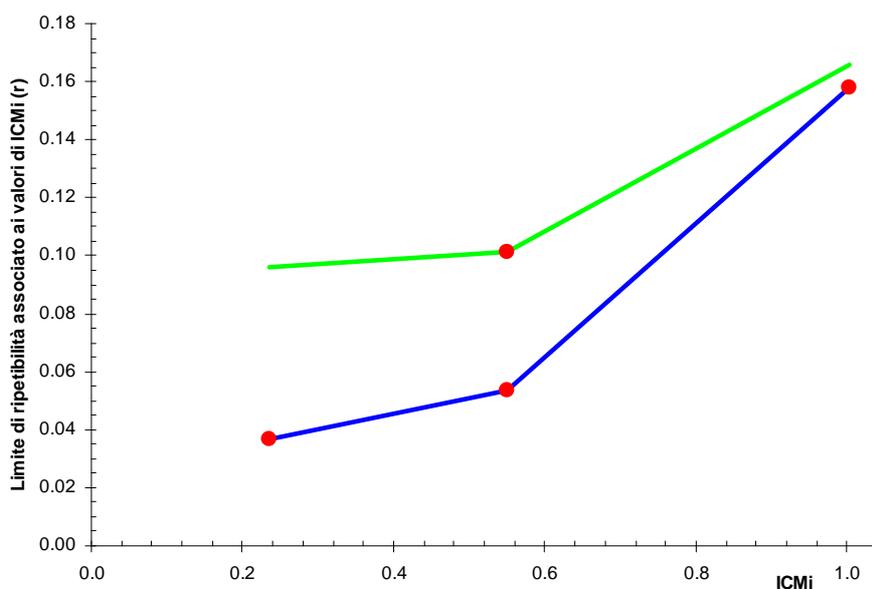
Il limite di ripetibilità (r), calcolato secondo la seguente relazione  $r = t \cdot s \cdot \sqrt{2}$ , rappresenta la massima differenza tra due determinazioni di ICMi, ad un livello di probabilità del 95%.

In figura 1 si riporta in grafico il profilo della ripetibilità, espresso come scarto tipo (s), in funzione del valore di ICMi.

In figura 2 si riporta in grafico il profilo della ripetibilità, espresso come limite di ripetibilità (r), in funzione del valore di ICMi.



**Fig. 1 Profilo dello scarto tipo (s) del metodo.** In colore blu è riportato il grado di concordanza dei risultati quando il metodo viene applicato senza includere la fase di campionamento, in verde quando è inclusa anche la fase di campionamento. I punti in rosso si riferiscono ai valori ottenuti sperimentalmente e riportati in tab. 1.



**Fig. 2 Profilo del limite di ripetibilità (r).** In colore blu è riportato il grado di concordanza dei risultati quando il metodo viene applicato senza includere la fase di campionamento, in verde quando è inclusa anche la fase di campionamento. I punti in rosso si riferiscono ai valori ottenuti sperimentalmente e riportati in tab. 1.

Di seguito si riporta, per il macrotipo M1-M2-M3-M4, il rapporto tra l'ampiezza di ciascuna classe e lo scarto tipo, ciò al fine di accertare se la variabilità del metodo, inclusa la fase di campionamento, permette di classificare in modo appropriato un corso d'acqua.

| Denominazione della classe | Limite di classe | Differenza tra le classi $\Delta$ | Rapporto $\Delta/s$ |
|----------------------------|------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Elevato                    | 1.00             | 0.20                              | 3.6                 |
|                            | 0.80             |                                   |                     |
| Buono                      | 0.80             | 0.19                              | 4.2                 |
|                            | 0.61             |                                   |                     |
| Sufficiente                | 0.61             | 0.10                              | 2.7                 |
|                            | 0.51             |                                   |                     |
| Scarso                     | 0.51             | 0.26                              | 7.2                 |
|                            | 0.25             |                                   |                     |
| Cattivo                    | 0.25             | 0.25                              | 7.1                 |
|                            | 0.00             |                                   |                     |

Dai valori dei rapporti sopra riportati, emerge che solo per la classe "Sufficiente" il rapporto è inferiore al valore ottimale 3.

### Incertezza di misurazione

L'incertezza del metodo di valutazione dello stato ecologico, relativamente alla parte del metodo che genera i soli valori numerici, cioè l'ICM, è:

- senza considerare il contributo dovuto al campionamento:

$$U = 2 \cdot s_{\frac{L}{a}} \quad (4)$$

- considerando il contributo dovuto al campionamento:

$$U = 2 \cdot s_{\frac{T}{o}} \quad (5)$$

dove

$s_{Lab}$  è ricavabile dalla figura 1, linea blu

$s_{Tot}$  è ricavabile dalla figura 1, linea verde