

CRITERI CONDIVISI DEL SISTEMA PER LA STIMA E L'INTERPRETAZIONE DELL'INCERTEZZA DI MISURA E L'ESPRESSIONE DEL RISULTATO

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 13.08.21. Doc. n. 141/21



CRITERI CONDIVISI DEL SISTEMA PER LA STIMA E L'INTERPRETAZIONE DELL'INCERTEZZA DI MISURA E L'ESPRESSIONE DEL RISULTATO

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 13.08.21. Doc. n. 141/21

Il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) è operativo dal 14 gennaio 2017, data di entrata in vigore della Legge 28 giugno 2016, n.132 "Istituzione del Sistema nazionale a rete per la protezione dell'ambiente e disciplina dell'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale".

Esso costituisce un vero e proprio Sistema a rete che fonde in una nuova identità quelle che erano le singole componenti del preesistente Sistema delle Agenzie Ambientali, che coinvolgeva le 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA), oltre a ISPRA.

La legge attribuisce al nuovo soggetto compiti fondamentali quali attività ispettive nell'ambito delle funzioni di controllo ambientale, monitoraggio dello stato dell'ambiente, controllo delle fonti e dei fattori di inquinamento, attività di ricerca finalizzata a sostegno delle proprie funzioni, supporto tecnico-scientifico alle attività degli enti statali, regionali e locali che hanno compiti di amministrazione attiva in campo ambientale, raccolta, organizzazione e diffusione dei dati ambientali che, unitamente alle informazioni statistiche derivanti dalle predette attività, costituiranno riferimento tecnico ufficiale da utilizzare ai fini delle attività di competenza della pubblica amministrazione.

Attraverso il Consiglio del SNPA, il Sistema esprime il proprio parere vincolante sui provvedimenti del Governo di natura tecnica in materia ambientale e segnala al MiTE e alla Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le regioni e le province autonome di Trento e Bolzano l'opportunità di interventi, anche legislativi, ai fini del perseguimento degli obiettivi istituzionali. Tale attività si esplica anche attraverso la produzione di documenti, prevalentemente Linee Guida o Report, pubblicati sul sito del Sistema SNPA e le persone che agiscono per suo conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in queste pubblicazioni.

Citare questo documento come segue:

Calace N., Amendola L., Barbizzi S., Berto D., Bertolotto R., Coluccia S., Di Rosa M., Fiore M., Formenton G., Gianni B., Merlini L., Montanari E., Montanari G., Narizzano R., Peri M., Piccini G., Scaroni I., Volante M., 2021. Criteri condivisi del sistema per la

stima e l'interpretazione dell'incertezza di misura e l'espressione del risultato, Linee Guida SNPA, 34/2021.

ISBN 978-88-448-1077-1

© Linee Guida SNPA, 34/2021

Riproduzione autorizzata citando la fonte.

Coordinamento della pubblicazione online:
Daria Mazzella – ISPRA

Copertina: Alessia Marinelli, Ufficio Grafica ISPRA

Foto di copertina: Marco Pietroletti, Maria Celia Magno
ottobre 2021

Abstract

Il documento affronta gli argomenti seguenti:

- individuazione delle incertezze di riferimento per i laboratori del SNPA
- individuazione delle tipologie di regole decisionali applicabili per il confronto dei risultati analitici con i valori limite
- utilizzo delle cifre decimali nei risultati analitici per il confronto con i valori limite
- calcolo delle sommatorie di analiti e incertezza associata

The guide addresses following topics:

- *identification of target uncertainties to be used by SNPA laboratories*
- *identification of the decision rules set to compare the analytical results with the specification limits*
- *use of decimal places to compare the analytical results with the specification limits*
- *calculation of parameter sums and associated uncertainty*

Parole chiave: incertezza di misura, suoli, acque di scarico, monitoraggio, direttiva quadro acque (DQA).

AUTORI

Luca Amendola – ARPA Lazio
Sabrina Barbizzi - ISPRA
Daniela Berto - ISPRA
Rosella Bertolotto – ARPA Liguria
Sara Coluccia – ARPA Piemonte
Maria Di Rosa – ARPA Campania
Michele Fiore – ARPA Sicilia
Gianmaria Formenton – ARPA Veneto
Biagio Gianni – ARPA Friuli Venezia Giulia (ora ARPA Veneto)
Leonardo Merlini – ARPA Umbria
Elisa Montanari – ARPAE Emilia Romagna
Giulia Montanari – ARPAE Emilia Romagna
Riccardo Narizzano – ARPA Liguria
Mariano Peri – ARPA Campania
Gaia Piccini – ARPA Umbria
Ivan Scaroni – ARPAE Emilia Romagna
Marco Volante – ARPA Lombardia

Coordinamento: Nicoletta Calace – ISPRA

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano i colleghi delle Agenzie e di ISPRA per le attività di revisione delle Linee Guida. In particolare, si ringraziano i colleghi delle strutture SNPA RRTEMIII/01-Osservatorio Legislativo, RRTEMVI/01-Siti contaminati, RRTEMIV/01-Circuiti interconfronto, RRTEMIV/05-Qualità, RRTEMV/06 Fitofarmaci e pesticidi, RRTEMII/04 Marine strategy, GdLVI/03-Contaminazione ambientale, SOVI/03-02-Analisi di rischio siti contaminati, GdLVI/10 Procedure e metodi per il controllo e il monitoraggio.

Si ringrazia, infine, il Comitato di Coordinamento ISPRA-ACCREDIA per la condivisione del documento.

SOMMARIO

PREMESSA	5
CAMPO DI APPLICAZIONE	6
SCOPO DEL DOCUMENTO	7
GLOSSARIO.....	8
LA STIMA DELL'INCERTEZZA.....	10
L'INCERTEZZA SNPA	11
VALUTAZIONE DELLA CONFORMITÀ E REGOLE DECISIONALI	12
VALUTAZIONE DI CONFORMITÀ: NUMERO DI CIFRE DECIMALI PER IL CONFRONTO CON IL VALORE LIMITE	13
ESPRESSIONE DEL RISULTATO NEL RAPPORTO DI PROVA (RDP).....	15
ECCEZIONI PER L'ESPRESSIONE DEL RISULTATO SUL RDP NELLA SITUAZIONE A	16
CALCOLO DELLE SOMMATORIE E DELL'INCERTEZZA ASSOCIATA	18
ALLEGATO 1: ELABORAZIONE DELLE INCERTEZZE "SNPA"	20
ALLEGATO 2: DISTRIBUZIONE DI PROBABILITÀ (FATTORI DI COPERTURA).....	28
ALLEGATO 3: MODALITÀ DI VERIFICA APPLICABILITÀ INCERTEZZA SNPA.....	33
ALLEGATO 4: CIRCUITI INTERLABORATORIO	35

PREMESSA

Molti dei processi decisionali connessi alle attività delle Agenzie Ambientali riguardano la verifica del rispetto di valori limite o di riferimento fissati dalla normativa ambientale. Tale verifica è realizzata mediante confronto tra i suddetti limiti e le misure sperimentali effettuate dai laboratori della rete del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (SNPA).

La misura sperimentale non è da considerarsi completa, interpretabile e confrontabile se non viene accompagnata dalla stima dell'incertezza, intesa come grado di fiducia attribuito alla misura. L'incertezza associata ad una misura non implica un dubbio sulla sua validità ma, al contrario, è una garanzia di qualità del risultato stesso (con un certo livello di fiducia) e, di conseguenza, l'informazione che ne scaturisce è rappresentativa. Occorre pertanto definire le modalità di utilizzo dell'incertezza di misura nel confrontare il dato ottenuto con il valore limite (regola decisionale).

La disomogeneità riscontrata nella valutazione dell'incertezza per le diverse analisi e nella scelta delle regole decisionali adottate dalle Agenzie ha evidenziato la necessità di armonizzare le modalità di controllo sul territorio nazionale per entrambi gli aspetti. Queste Linee Guida prevedono pertanto di definire valori di incertezza condivisi da utilizzare nell'ambito delle verifiche e di descrivere le possibili regole decisionali da adottare. L'incertezza elaborata nel documento è relativa alla misura analitica e non tiene in considerazione né la componente legata al campionamento né la componente legata alla variabilità spaziale (e temporale). Per approfondimenti può essere consultata la Linea guida Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches¹.

L'esperienza dell'applicazione parziale delle Linee Guida 52/2009, come emerge da un riscontro di ISPRA ad un quesito posto dal MATTM (prot. 0018862/sta/2018), ha suggerito che fosse necessario fornire alle Agenzie nello stesso documento sia valori di incertezza di riferimento che le regole per utilizzarla: non risulta efficace fornire regole comuni se i valori di incertezza non sono confrontabili; inoltre, sono stati semplificati, ove possibile, gli aspetti statistici allo scopo di assicurare una maggiore uniformità di applicazione.

Il documento in questa revisione, scaturita dalle richieste del Consiglio del Sistema Nazionale svoltosi in data 12 luglio 2021, si limita a riportare una definizione condivisa e univoca delle Regole decisionali senza indicare gli ambiti di applicazione, in quanto la rilevanza giuridica e normativa del tema è tale da rendere opportuno un preventivo confronto con il Ministero della Transizione Ecologica (MITE).

Infine, la revisione della UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018, nel caso di dichiarazione di conformità, pone l'obbligo di definire la regola decisionale da applicare, tenendo conto del livello di rischio ad essa associata. La regola decisionale deve essere comunicata e concordata e deve essere tale da garantire il rispetto del requisito della norma riportato al punto 7.8.1, ovvero che i risultati siano forniti in modo accurato, chiaro, univoco e oggettivo. Questa Linea Guida può essere uno strumento per uniformare la terminologia relativa alle Regole in attesa di armonizzare anche le modalità di applicazione.

Tutte le Agenzie dovranno, almeno in parte, rivedere le proprie procedure di refertazione e valutazione; risulta pertanto conveniente approfittare di questa fase di transizione per stabilire una modalità unica e condivisa che risponda contemporaneamente ai requisiti della norma e alle esigenze di modalità di controllo confrontabili in tutta Italia.

¹ M H Ramsey, S L R Ellison and P Rostron (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Second Edition, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8). <http://www.eurachem.org>

CAMPO DI APPLICAZIONE

Le regole specificate nel presente documento sono da intendersi applicabili laddove non presenti diverse indicazioni normative.

Sono stati considerati in maniera esaustiva i parametri, i metodi e i campi di misura relativi ai monitoraggi di acque, sedimenti e biota (D. Lgs 172/2015), ai siti contaminati (D. Lgs 152/2006 - Parte quarta, Titolo V), alle terre e rocce da scavo (DPR 120/2017) e ai controlli delle acque di scarico (D. Lgs 152/2006 - Parte terza).

Non sono contemplati l'amianto, i parametri microbiologici e i test ecotossicologici in quanto è emersa la necessità di un maggiore approfondimento relativo alla definizione dell'incertezza da associare ad essi; si rimanda pertanto a una prosecuzione delle attività con conseguente integrazione delle presenti Linee Guida.

Non vengono considerate le matrici aria e rifiuti per le quali si rimanda ad attività future; le matrici sanitarie (acque potabili e alimenti) sono già regolamentate dalla normativa vigente e non rappresentano controlli ordinari per tutte le Agenzie.

La presente Linea Guida annulla e sostituisce la Linea Guida 52/2009 per il campo di applicazione sopra definito e per gli argomenti specificatamente trattati. Le indicazioni in essa contenute sono applicabili dal momento della pubblicazione della stessa. Si stabilisce comunque un periodo transitorio di 12 mesi dalla pubblicazione per permettere alle singole Agenzie di verificare le prestazioni, adeguare le procedure interne e condividere con i committenti e i soggetti controllati le nuove disposizioni.

Nel caso dei laboratori del SNPA le indicazioni riportate sono da ritenersi inderogabili pertanto si invitano tutte le agenzie ad adottarle il prima possibile.

SCOPO DEL DOCUMENTO

Scopo della presente Linea Guida è quello di:

- definire le incertezze di misura condivise che i laboratori del SNPA devono utilizzare per le verifiche di conformità². Tali incertezze risultano adeguate allo scopo in quanto elaborate con un approccio matrice-parametro specifico
- descrivere le regole decisionali³
- stabilire le modalità di espressione dei risultati analitici in termini di numero di cifre decimali da utilizzare per il confronto con i limiti
- definire la modalità di calcolo delle sommatorie e dell'incertezza ad esse associata.

L'insieme degli obiettivi sopra descritti, e la loro applicazione su scala nazionale, rappresenta un elemento di forza del SNPA in termini di robustezza, omogeneità, credibilità ed autorevolezza.

² Eurachem/CITAC Guide - Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement First edition

³ ILAC-G8:09/2019 - Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity paragrafo 5.1

GLOSSARIO

La terminologia inerente gli aspetti metrologici utilizzata nella presente Linea Guida è riferita al Vocabolario Internazionale di Metrologia (VIM) (<https://www.ceinorme.it/it/normazione-it/vim/vim-content-it.html>). Per utilità riportiamo alcune definizioni maggiormente utilizzate nel documento.

- **Accuratezza:** grado di concordanza tra un valore misurato e un valore vero di un misurando. All'accuratezza non può essere attribuito un valore numerico. L'accuratezza di misura non può fornire un'indicazione quantitativa dell'affidabilità dei risultati di misura. A tale scopo è necessaria una stima dell'incertezza di misura ⁴
- **Giustezza (ex Esattezza):** grado di concordanza tra la media di un numero infinito di valori misurati ripetuti e un valore di riferimento. La giustezza⁵ di misura esprime l'ipotetica capacità di una procedura di misura di produrre risultati prossimi a valori di riferimento attesi per quella grandezza. La giustezza non è una grandezza e quindi non può essere espressa in modo numerico. Tuttavia, la giustezza varia in modo inverso all'errore sistematico (VIM 2.17) che può essere valutato come scostamento di misura (bias) (VIM 2.18)
- **Precisione di misura:** grado di concordanza tra indicazioni o valori misurati ottenuti da un certo numero di misurazioni ripetute dello stesso oggetto o di oggetti simili eseguite in condizioni specificate quali condizioni di ripetibilità, condizioni di ripetibilità intermedia, condizioni di riproducibilità
- **Cifre significative** di un risultato di misura sono le cifre certe e la prima cifra incerta
- **Cifre decimali** di un risultato di misura sono le cifre a destra della virgola
- **Incetezza di misura:** parametro non negativo che caratterizza la dispersione dei valori che sono attribuiti ad un misurando, sulla base delle informazioni utilizzate
- **Incetezza tipo:** incetezza di misura espressa come scarto tipo (u)
- **Incetezza tipo composta:** incetezza tipo che si ottiene impiegando le singole incetezze tipo associate alle grandezze d'ingresso del modello di misura (u)
- **Incetezza estesa:** prodotto di un'incetezza tipo composta e di un fattore maggiore di uno. Il fattore dipende dal tipo di distribuzione di probabilità adottato e dalla probabilità di copertura (fattore di copertura, k) **k (fattore di copertura):** Fattore numerico utilizzato come moltiplicatore dell'incetezza tipo composta per ottenere un'incetezza estesa-
- **Incetezza SNPA:** incetezza estesa da applicare per il confronto con il valore limite
- **Scarto tipo:** è la deviazione standard del campione. E' un indice di dispersione delle misurazioni attorno ad un valore medio, stima pertanto la variabilità di un insieme di misurazioni di un valore atteso (in inglese: standard deviation)
- **Regola decisionale:** regola che descrive in che modo si tiene conto dell'incetezza di misura quando si dichiara la conformità ad un requisito specificato [UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018]
- **Valore limite:** inteso come il valore al quale riferirsi per il confronto richiesto dalla verifica di conformità: può essere un limite normativo o un valore di riferimento o un valore soglia
- **Probabilità e Intervallo di fiducia:** Per lo scopo del documento i termini probabilità e intervallo di fiducia sono sinonimi pur non essendolo formalmente. Il concetto di probabilità si applica a distribuzioni con parametri esattamente noti (nella distribuzione gaussiana i parametri sono valore vero e scarto tipo della popolazione), per le distribuzioni di probabilità i cui parametri sono

⁴ Guida Eurachem Terminologia per le misurazioni analitiche – Introduzione al VIM 3. Rapporti ISTISAN 13/41

stimati da misure sperimentali mediante le tecniche della statistica inferenziale, il concetto di probabilità viene sostituito da quello di confidenza intervallo di fiducia

- **Lower bound:** nel caso in cui il parametro da esprimere sia dato come una sommatoria delle concentrazioni di più sostanze, le sostanze trovate in concentrazione inferiore al limite di quantificazione (LOQ) non concorrono nel calcolo della somma.
- **Medium bound:** nel caso in cui il parametro da esprimere sia dato come una sommatoria delle concentrazioni di più sostanze, le sostanze trovate

in concentrazione inferiore al limite di quantificazione (LOQ) concorrono con un valore di concentrazione pari a metà del loro LOQ nel calcolo della somma.

- **Upper bound:** nel caso in cui il parametro da esprimere sia dato come una sommatoria delle concentrazioni di più sostanze, le sostanze trovate in concentrazione inferiore al limite di quantificazione (LOQ) concorrono con un valore di concentrazione pari a LOQ nel calcolo della somma.

LA STIMA DELL'INCERTEZZA

Il calcolo dell'incertezza di misura è un requisito essenziale per fornire una stima quantitativa del livello di attendibilità associato a un risultato analitico.

L'incertezza di misura caratterizza l'ampiezza della dispersione attribuibile al misurando (grandezza che si intende misurare) con un determinato livello di rischio. L'incertezza è, pertanto, parte integrante della misura, eccetto casi particolare in cui l'incertezza analitica può essere trascurata (vedi di seguito regole decisionali).

Nell'ambito del controllo di qualità interno di un laboratorio elementi utili per la stima dell'incertezza di misura associata al risultato sono ricavabili dalle verifiche prestazionali routinariamente svolte dai laboratori per valutare le prestazioni analitiche in termini di giustezza (mediante la stima del bias o del recupero) e precisione. Infatti, un laboratorio che tiene sotto controllo statistico giustezza e precisione del proprio metodo (all'interno di criteri prestabiliti), implicitamente ha sotto controllo l'incertezza delle proprie misure ⁵.

La stima dell'incertezza può quindi essere ricavata dalle numerose misure che i laboratori effettuano per il controllo qualità interno.

Tale modalità:

- rappresenta la stima più realistica dell'incertezza che un laboratorio può ottenere, in quanto basata sui propri dati prestazionali;
- costituisce la base fondamentale per un approccio condiviso all'incertezza del SNPA;
- può orientare i laboratori del SNPA verso la stima dell'incertezza condivisa.

L'incertezza a cui si fa riferimento nella presente Linea Guida è quella denominata incertezza tipo composta.

⁵ Guida Eurachem Terminologia per le misurazioni analitiche – Introduzione al VIM 3. Rapporti ISTISAN 13/41

L'INCERTEZZA SNPA

Una volta compresa l'importanza dell'incertezza associata al risultato della prova effettuata dal laboratorio, il problema si sposta sulla definizione del valore di incertezza che "caratterizza" la prova stessa e che **deve essere usata** per le verifiche di conformità.

Nell'ambito della presente Linea Guida per definire i valori di incertezza SNPA, sono state considerate, in ordine gerarchico, le seguenti modalità:

- a) criteri prestazionali indicati dalla normativa (quali ad esempio il D.Lgs. 219/2010 relativo alle specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque e il D.M. del 14/06/2017 relativo alla qualità delle acque destinate al consumo umano), eventualmente estesi a parametri/matrici confrontabili;
- b) elaborazione dei dati relativi ai circuiti interlaboratorio organizzati da UNICHIM, da ISPRA e da alcune ARPA, come previsto anche nella Guida EURACHEM/CITAC STMU 2015 "Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement" al punto 5.2.1;
- c) incertezze attualmente in uso nei laboratori SNPA.

In allegato 1 è riportata l'incertezza SNPA espressa in termini relativi ($u\%$) in funzione della matrice e del parametro.

Tale incertezza moltiplicata per il fattore di copertura $k=2$ rappresenta l'incertezza estesa ($U=2u\text{SNPA}$) da utilizzare nei rapporti di prova (RdP) emessi dai laboratori. L'incertezza estesa è basata su una

distribuzione di probabilità a due code pari al 95% (siamo confidenti al 95% che il valore vero sia compreso nell'intervallo $X \pm 2 u\text{SNPA}$). Il valore di incertezza estesa ($U=2u\text{SNPA}$), utilizzata nell'applicazione delle regole decisionali per il confronto unilaterale con un limite, rappresenta una distribuzione di probabilità a una coda pari a 97,5% (si veda Allegato 2).

Il laboratorio che abbia già valutato o che debba valutare l'incertezza tipo di misura per la prova dovrà preventivamente verificare che la propria incertezza sia congruente con quella SNPA. Tale verifica si effettua secondo le modalità riportate in Allegato 3.

I valori di incertezza SNPA riportati in Allegato 1 si riferiscono al presente "stato dell'arte" rispetto a valori di riferimento indicati dalla normativa, prestazioni laboratoristiche ed evidenze sperimentali. Nell'Allegato 4 sono riportati i circuiti interlaboratorio presi in considerazione per l'elaborazione delle incertezze riportate nelle tabelle dell'Allegato 1. In caso di variazioni significative sarà necessario un riesame puntuale che verrà condiviso con una revisione del documento o comunicazioni tempestive alla rete dei laboratori. In ogni caso, fatta eccezione per indicazioni specifiche della normativa che sostituiscono per definizione i valori di seguito indicati, l'approccio concettuale presentato nella presente guida si riterrà comunque valido.

VALUTAZIONE DELLA CONFORMITÀ E REGOLE DECISIONALI

L'incertezza SNPA va calcolata sulla misura. Nelle regole che seguono X è il valore della misura prodotta dal singolo laboratorio, U è l'incertezza estesa e VL è il valore limite.

Regola 1: non conforme se $X-U > VL$ - approccio "oltre ogni ragionevole dubbio". Il livello di rischio di dichiarare non conforme un campione in effetti conforme è pari a 2,5%. Tale criterio risulta cautelativo nei confronti di chi formula il giudizio di non conformità, in quanto si ha la certezza, oltre ogni ragionevole dubbio, del superamento (Figura 1).

Regola 2: non conforme se $X+U > VL$ - approccio "precauzionale". Il livello di rischio di dichiarare non conforme un campione in effetti conforme è pari a 97,5%. Tale criterio risulta cautelativo nei confronti delle valutazioni ambientali offrendo un maggiore livello di protezione dal rischio di inquinamento (Figura 1).

Regola 3: non conforme se $X > VL$ - approccio "accettazione semplice". In questo caso il livello di rischio di formulare una valutazione di conformità non corretta è pari al 50% (Figura 1).

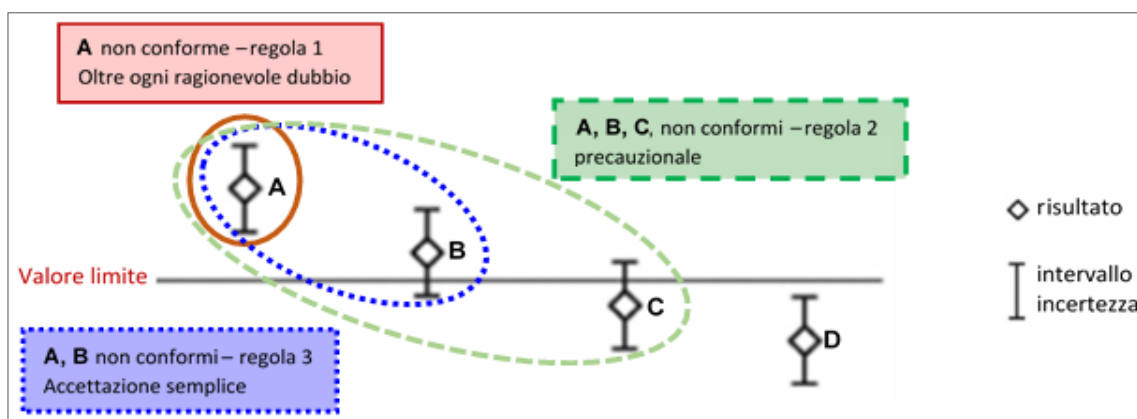


Figura 1: Rappresentazione delle Regole decisionali

VALUTAZIONE DI CONFORMITÀ: NUMERO DI CIFRE DECIMALI PER IL CONFRONTO CON IL VALORE LIMITE

Nei casi in cui a livello normativo siano date precise indicazioni circa le modalità di espressione dei risultati e/o il confronto con il valore limite, esse dovranno essere seguite.

In assenza di indicazioni specifiche, la valutazione del risultato finale deve tenere conto dell'arrotondamento al

numero di decimali del limite di legge; indipendentemente dal tipo di regola decisionale adottata per la valutazione della conformità, la verifica del superamento del risultato finale segue quanto riportato negli esempi in tabella 1:

Tabella 1: Regole di arrotondamento per la verifica del superamento del risultato finale

Esempio Limite di Legge	Intervallo entro il quale può cadere un risultato "accettabile"
1	Da 0 a 1,4
1,0	Da 0 a 1,04
1,00	Da 0 a 1,004

Il risultato finale da confrontare con il limite di legge è da intendersi come risultato dell'analisi a cui sia stato sottratto, sommato o non considerato il valore dell'incertezza estesa secondo le regole decisionali adottate; quindi il risultato finale da considerare arrotondato può essere:

- $(X-U)_{arr}$ – regola decisionale 1
- $(X+U)_{arr}$ – regola decisionale 2
- X_{arr} – regola decisionale 3

Si riportano di seguito alcuni esempi (Tabella 2).

ESEMPI DI ARROTONDAMENTO NELLE VALUTAZIONI

Valore limite VL e Risultato analitico con la relativa incertezza $X \pm U$; con il pedice "arr" si intende il valore arrotondato.

Tabella 2: Esempi di confronto tra il risultato finale e il limite di legge

Esempio	Risultato finale (X-U) _{arr} ; (X+U) _{arr} ; X _{arr}	VL	Risultato finale – VL	Conformità (Regola 1/2/3)
1	0,14	0,10	0,04	no
2	0,14	0,1	0,0	sì
3	0,16	0,1	0,1	no

ESPRESSIONE DEL RISULTATO NEL RAPPORTO DI PROVA (RdP)

L'espressione del risultato e dell'incertezza nel RdP deve essere funzionale al confronto con i limiti di legge. Si individuano di seguito due possibili situazioni con le indicazioni specifiche:

Situazione A: Il laboratorio esegue la valutazione di conformità del risultato:

- l'incertezza di misura viene calcolata sulla base dell'incertezza SNPA riportata nelle tabelle di cui all'allegato 1 e il fattore di copertura $k=2$.
- nel RdP deve essere riportata il risultato analitico X_{arr} e, ove necessario, l'incertezza associata U_{arr} o, in casi particolari, con più cifre decimali (vedi di seguito eccezioni)
- la valutazione di conformità viene in ogni caso effettuata sul valore di $(X \pm U)_{arr}$ ⁶ (arrotondamento del risultato dopo l'applicazione della regola decisionale scelta a prescindere dai valori arrotondati riportati nel RdP).

Situazione B: Il laboratorio non esegue la valutazione di conformità del risultato ma compila il RdP:

- Il laboratorio esprime il risultato con l'incertezza di misura calcolata sulla base dell'incertezza SNPA riportata nelle tabelle di cui all'allegato 1 e il fattore di copertura $k=2$.
- il risultato analitico $X \pm U$ deve essere riportato su RdP con tutte le cifre necessarie al suo corretto utilizzo

- la valutazione di conformità viene effettuata dal settore/Ente responsabile sul valore di $(X \pm U)_{arr}$ ⁷ (arrotondamento del risultato dopo l'applicazione della regola decisionale scelta).

⁶ Nel caso della valutazione di conformità con la Regola 3 diventa X_{arr}

⁷ Nel caso della valutazione di conformità con la Regola 3 diventa X_{arr}

ECCEZIONI PER L'ESPRESSIONE DEL RISULTATO SUL RDP NELLA SITUAZIONE A

In generale si raccomanda di arrotondare al numero di decimali del limite di legge il risultato e l'incertezza riportati su RdP. Tale regola può essere disattesa:

- in prossimità del LOQ
- in prossimità del limite di legge se quest'ultimo è definito con numero limitato di decimali.

Se l'arrotondamento rischia di far perdere di significato all'espressione del risultato, il risultato andrà riportato con più cifre decimali (ad esempio, per allineare il numero di decimali della misura e dell'incertezza).

INTERVALLO PROSSIMO AL LOQ

Per i metodi che hanno un campo di prova esteso rispetto al limite di legge può essere necessario riportare più cifre decimali a livelli di concentrazione inferiori al limite di legge stesso. In particolare, tale esigenza è evidente in prossimità del LOQ.

Si definisce **LOQ il livello di concentrazione più basso rispetto al quale sono stati confermati i requisiti prestazionali per il tipo di prova.**

- CASO 1

Limite di legge VL = 1,0

Limite di quantificazione del metodo LOQ = 0,01

Il risultato analitico è espresso con due decimali nell'intervallo numerico compreso tra 0,01 e 0,09,

mentre è espresso con una cifra decimale se risulta maggiore o uguale a 0,1.

- CASO 2

Nel caso dei monitoraggi richiesti dal D.Lgs 172/2015, il LOQ deve essere inferiore o al massimo uguale al 30% dello standard di qualità ambientale (SQA). In questi casi è sempre auspicabile che il LOQ sia arrotondato allo stesso numero di cifre decimali dello SQA e comunque al massimo con due cifre significative assumendo conforme un valore del LOQ compreso tra il 30% e il 30,9% dello SQA.

Fa eccezione alla corrispondenza tra il numero di cifre decimali del LOQ e dell'SQA il caso in cui la prima cifra significativa del LOQ risulti essere un decimale in più rispetto all'SQA (esempio, SQA=0,3, LOQ richiesto=0,09, utilizzare <0,09).

INTERVALLO PROSSIMO AL LIMITE DI LEGGE

L'espressione del risultato e dell'incertezza nell'intorno del limite di legge risultano poco significativi se espressi con lo stesso numero di decimali del valore limite. Riportiamo alcuni esempi non esaustivi dei casi possibili (Tabella 3).

Ad esempio, **se VL = 0,1 e regola decisionale applicata è la 1 ("oltre ogni ragionevole dubbio") si possono presentare i seguenti casi:**

Tabella 3: Esempi di espressione del risultato e dell'incertezza associata nei RdP.

CASO	X ± U	Confronto con valore limite		CASO
		(X-U)-VL	(X-U) _{arr} -VL	
1	0,18 ± 0,04	0,04	0,0	si
2	0,23 ± 0,06	0,07	0,1	no
3	0,54 ± 0,21	0,23	0,2	no

- **CASO 1:**

Appare conveniente riportare il risultato su RdP con due cifre decimali: 0.18 ± 0.04 piuttosto che 0.2 ± 0.0 esplicitando l'arrotondamento e la modalità di valutazione nella nota tecnica; un esempio di nota tecnica può essere: "il risultato sottratto dell'incertezza e approssimato al numero di decimali con cui è definito il limite di legge non rappresenta un superamento dello stesso".

- **CASO 2:**

Appare conveniente riportare il risultato su RdP con due cifre decimali: 0.23 ± 0.06 piuttosto che $0.2 \pm$

0.1 esplicitando l'arrotondamento e la modalità di valutazione nella nota tecnica; un esempio di nota tecnica può essere: "il risultato sottratto dell'incertezza e approssimato al numero di decimali con cui è definito il limite di legge rappresenta un superamento dello stesso".

- **Caso 3:**

Riportare su RdP risultato e incertezza arrotondati ($0,5 \pm 0,2$) per semplificare l'interpretazione della valutazione.

CALCOLO DELLE SOMMATORIE E DELL'INCERTEZZA ASSOCIATA

La sommatoria di sostanze individuate in modo univoco, ad esempio PCB *dioxin like*, diossine e furani, o facenti parte di un elenco definito, ad esempio sommatoria organici aromatici, policiclici aromatici, etc tab. 1 all. 5 Tit. V parte IV D.Lgs 152/06, deve essere calcolata con il criterio del **Medium Bound**, ovvero le sostanze trovate in concentrazione inferiore al limite di quantificazione (LOQ) devono essere riportate nel calcolo della sommatoria pari alla metà del LOQ. Qualora tutte le sostanze considerate nella sommatoria siano inferiori al LOQ, il valore della sommatoria dovrà essere espresso come $<\Sigma\text{LOQ}/2$. L'adozione dell'espressione "minore di" rappresenta un'eccezione dell'applicazione statistica rigorosa del criterio **Medium Bound** (che prevede $=\Sigma\text{LOQ}/2$), ma si ritiene rappresentativa dell'effettiva presenza di sostanze in termini analitici.

La sommatoria di altre sostanze non individuate in modo univoco che appartengono alla stessa famiglia di composti, come ad esempio PCB totali, e la sommatoria di sostanze diverse che appartengono a famiglie più generiche quali ad esempio fitofarmaci, solventi organici azotati, deve essere calcolata con il criterio del **Lower Bound** ovvero le sostanze trovate in concentrazione inferiore al limite di quantificazione (LOQ) non devono essere quantificate nella somma. Qualora tutte le sostanze considerate nella sommatoria risultino inferiori al LOQ, il valore della sommatoria dovrà essere espresso $<\text{LOQ}_{\text{MAX}}$, dove LOQ_{MAX} è inteso come il valore LOQ più elevato tra quelli determinati per le singole sostanze concorrenti alla sommatoria. Si ritiene comunque necessario riportare i risultati delle singole sostanze nel RdP.

Per quanto concerne l'incertezza associata alla sommatoria nelle tabelle riportate nell'Allegato 1 è indicato il valore u_{SNPA} da adottare. Per calcolare tali incertezze si è tenuto conto della correlazione esistente tra i parametri ricercati. La somma quadratica delle incertezze dei singoli parametri, usata abitualmente per il calcolo dell'incertezza associata alla sommatoria, è valida solo quando le relazioni tra i parametri misurati sono casuali e pertanto il coefficiente di correlazione (r) tra di loro è uguale a 0⁸. Dato che r è sempre verosimilmente maggiore di zero, si adotta un approccio più cautelativo ponendolo uguale a 1⁹. Conseguentemente, l'incertezza ($u(\text{somma})_{\text{SNPA}}$) è stata calcolata come somma lineare delle incertezze tipo dei singoli parametri secondo la seguente equazione¹⁰

$$u(\text{somma}) = \sum_{i=1}^n u(x_i)$$

dove $u(\text{somma})$ è l'incertezza composta del parametro somma degli n parametri e $u(x_i)$ sono le incertezze dei singoli parametri.

Nel caso che il laboratorio avesse la necessità di calcolare l'incertezza per sommatorie non previste nell'Allegato 1, per il criterio **Medium Bound** la somma delle incertezze dovrà comprendere anche quelle associate ai congeneri trovati con concentrazione inferiore al LOQ calcolata come metà del valore di incertezza stimato al LOQ. Nel caso di applicazione del

⁸ JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. Paragrafo 5.2 Correlated input quantities

⁹ Una stima più rigorosa dell'incertezza associata alle sommatorie deve prevedere la raccolta di dati sperimentali inerenti alle sommatorie e specifici per ogni matrice.

¹⁰ JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. Paragrafo 5.2 Correlated input quantities

Lower Bound non si dovrà considerare l'incertezza di misura per i congeneri trovati con concentrazione inferiore al LOQ. Tali indicazioni sono valide indipendentemente dalla modalità di valutazione dell'incertezza delle singole sostanze (approccio metrologico, approccio olistico). Nel caso in cui

l'incertezza della sommatoria sia stata stimata mediante l'elaborazione di dati sperimentali ottenuti considerando la sommatoria come un unico parametro "miscela", si ritiene accettabile utilizzare il valore di incertezza così stimato.

ESEMPIO (SOLO PER I CASI IN CUI IL VALORE DI INCERTEZZA DELLA SOMMATORIA NON SIA GIÀ STATO RIPORTATO NELL'ALLEGATO 1)

Concentrazioni misurate per tre ipotetiche sostanze A, B, C sono:

- Sostanza A: < 0,1 ug/L
- Sostanza B: < 0,1 ug/L
- Sostanza C: 0,2 ug/L

Tabella 4: Esempi di calcolo delle sommatorie

	u = 15% per A, B, C					
	Lower Bound		Medium bound		Upper Bound	
	[C]	U=2u (ug/L)	[C]	U=2u (ug/L)	[C]	U=2u (ug/L)
Sostanza A	0,0	0,0	0,05	0,015	0,1	0,03
Sostanza B	0,0	0,0	0,05	0,015	0,1	0,03
Sostanza C	0,2	0,06	0,2	0,06	0,2	0,06
Sommatoria (III)	0,2	0,06	0,3	0,09	0,4	0,12
RdP	0,2 ± 0,1		0,3 ± 0,1		0,4 ± 0,1	

Le regole specificate per il calcolo delle sommatorie e dell'incertezza associata sono da intendersi applicabili laddove non presenti diverse indicazioni normative.

ALLEGATO 1: ELABORAZIONE DELLE INCERTEZZE “SNPA”

SUOLI

I valori di incertezza dei parametri relativi ai **suoli e terre e rocce da scavo** (DPR 120/2017) per i quali è fissato un valore limite dal DLgs 152/06 e ss.mm.ii. - Parte IV - Titolo V - Allegato 5 Tabella 1 sono tabulati di seguito (Tabella 5).

Tabella 5: SUOLI - I criteri di definizione dei valori tabulati sono citati con CI per valori di incertezza ricavati dall'elaborazione di circuiti interlaboratorio e con l'acronimo LAB-SNPA se derivati dall'elaborazione delle incertezze diffuse tra i laboratori SNPA. In alcuni casi sono fissati per analogia con gli alimenti (AN-AL).

	Parametro	U_{SNPA} (%)	Criterio
1	Antimonio	20	CI
2	Arsenico	20	CI
3	Berillio	25	CI
4	Cadmio	20	CI
5	Cobalto	15	CI
6	Cromo totale	15	CI
7	Cromo VI	30	LAB SNPA
8	Mercurio	25	CI
9	Nichel	15	CI
10	Piombo	15	CI
11	Rame	15	CI
12	Selenio	30	CI
13	Stagno	20	CI
14	Tallio	25	CI
15	Vanadio	15	CI
16	Zinco	15	CI
17	Cianuri (liberi)	25	LAB SNPA

Parametro		USNPA (%)	Criterio
18	Fluoruri	10	LAB SNPA
19	Benzene	30	LAB SNPA
20	Etilbenzene	30	LAB SNPA
21	Stirene	30	LAB SNPA
22	Toluene	30	LAB SNPA
23	Xilene	30	LAB SNPA
24	Sommatoria organici aromatici (da 20 a 23)	30 (*)	LAB SNPA
25	Benzo(a)antracene	30	CI
26	Benzo(a)pirene	30	CI
27	Benzo(b)fluorantene	30	CI
28	Benzo(k,)fluorantene	30	CI
29	Benzo(g, h, i,)perilene	30	CI
30	Crisene	30	CI
31	Dibenzo(a,e)pirene	30	CI
32	Dibenzo(a,l)pirene	30	CI
33	Dibenzo(a,i)pirene	30	CI
34	Dibenzo(a,h)pirene	30	CI
35	Dibenzo(a,h)antracene	30	CI
36	Indenopirene	30	CI
37	Pirene	30	CI
38	Sommatoria IPA (da 25 a 34)	30	CI+LAB SNPA
39	Clorometano	30	LAB SNPA
40	Diclorometano	30	LAB SNPA
41	Triclorometano	30	LAB SNPA
42	Cloruro di Vinile	30	LAB SNPA
43	1,2-Dicloroetano	30	LAB SNPA
44	1,1 Dicloroetilene	30	LAB SNPA
45	Tricloroetilene	30	LAB SNPA
46	Tetracloroetilene (PCE)	30	LAB SNPA
47	1,1-Dicloroetano	30	LAB SNPA
48	1,2-Dicloroetilene	30	LAB SNPA

	Parametro	USNPA (%)	Criterio
49	1,1,1-Tricloroetano	30	LAB SNPA
50	1,2-Dicloropropano	30	LAB SNPA
51	1,1,2-Tricloroetano	30	LAB SNPA
52	1,2,3-Tricloropropano	30	LAB SNPA
53	1,1,2,2-Tetracloroetano	30	LAB SNPA
54	Tribromometano(bromoformio)	30	LAB SNPA
55	1,2-Dibromoetano	30	LAB SNPA
56	Dibromoclorometano	30	LAB SNPA
57	Bromodiclorometano	30	LAB SNPA
58	Nitrobenzene	30	LAB SNPA
59	1,2-Dinitrobenzene	30	LAB SNPA
60	1,3-Dinitrobenzene	30	LAB SNPA
61	Cloronitrobenzeni	30	LAB SNPA
62	Monoclorobenzene	30	LAB SNPA
63	Diclorobenzene non cancerogeni (1,2-diclorobenzene)	30	LAB SNPA
64	Diclorobenzene cancerogeni (1,4 – diclorobenzene)	30	LAB SNPA
65	1,2,4 -triclorobenzene	30	LAB SNPA
66	1,2,4,5-tetracloro-benzene	30	LAB SNPA
67	Pentaclorobenzene	30	LAB SNPA
68	Esaclorobenzene	30	LAB SNPA
69	Metilfenolo(o-, m-, p-)	30	LAB SNPA
70	Fenolo	30	LAB SNPA
71	2-clorofenolo	30	LAB SNPA
72	2,4-diclorofenolo	30	LAB SNPA
73	2,4,6 – triclorofenolo	30	LAB SNPA
74	Pentaclorofenolo	30	LAB SNPA
75	Anilina	30	LAB SNPA
76	o-Anisidina	30	LAB SNPA
77	m,p-Anisidina	30	LAB SNPA
78	Difenilamina	30	LAB SNPA
79	p-Toluidina	30	LAB SNPA

Parametro		USNPA (%)	Criterio
80	Sommatoria Ammine Aromatiche (da 75 a 79)	30	LAB SNPA
81	Alaclor	25	AN-AL (*)
82	Aldrin	25	AN-AL (*)
83	Atrazina	25	AN-AL (*)
84	α -esacloroesano	25	AN-AL (*)
85	β -esacloroesano	25	AN-AL (*)
86	γ -esacloroesano (Lindano)	25	AN-AL (*)
87	Clordano	25	AN-AL (*)
88	DDD, DDT, DDE	25	AN-AL (*)
89	Dieldrin	25	AN-AL (*)
90	Endrin	25	AN-AL (*)
91	Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)	30(**)	CI + LAB SNPA
92	(Sommatoria) PCB	30(**)	CI + LAB SNPA
93	Idrocarburi leggeri \leq C12	30	LAB SNPA
94	Idrocarburi pesanti $>$ C12	30	CI
95	Amianto	n.d.	
96	Esteri dell'acido ftalico (ognuno)	30	LAB SNPA

(*) SANTE/11813/2017 Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed

(**) L'incertezza associata alla sommatoria è determinata come somma delle incertezze delle singole sostanze; ciascun congenere ha incertezza tipo pari a 30%

ACQUE SUPERFICIALI, SEDIMENTI E BIOTA

Per quanto riguarda le **acque interne**, le **acque di transizione**, le **acque marino costiere**, i **sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione** ed il **biota**, l'incertezza da considerare secondo quanto riportato nella presente Linea Guida è pari a **25%**. Il DLgs 219/2010 fissa il valore dell'incertezza obiettivo (U) pari al 50% degli standard di qualità ambientale

(SQA-MA e SQA-CMA) che però include già la moltiplicazione per il fattore di copertura 2.

ACQUE SOTTERRANEE

I valori di incertezza dei parametri relativi alle **acque sotterranee** e per i quali è fissato un valore limite dal DLgs 30/09 - Allegato 3 Tabella 3 e s.m.i e un valore limite dal DLgs 152/06 - Parte IV Titolo V Allegato 5 Tabella 2 sono tabulati di seguito (Tabella 6).

Tabella 6: ACQUE SOTTERRANEE - I criteri di definizione dei valori tabulati sono citati con CI per valori di incertezza ricavati dall'elaborazione di circuiti interlaboratorio e con l'acronimo LAB-SNPA se derivati dall'elaborazione delle incertezze diffuse tra i laboratori SNPA. In alcuni casi sono fissati per analogia (AN) del parametro (metalli, M; solventi, S)

Parametro	u_{SNPA} (%)	Criterio
Alluminio	15	CI
Antimonio	15	CI
Argento	15	AN_M
Arsenico	15	CI
Berillio	15	AN_M
Cadmio	15	CI
Cromo Totale	15	CI
Cromo VI	15	CI
Ferro	15	CI
Mercurio	25	CI
Nichel	15	CI
Piombo	15	CI
Selenio	20	CI
Manganese	15	CI
tallio	15	AN_M
Zinco	15	CI
Vanadio	15	LAB-SNPA
Boro	15	CI
Cianuro libero	20	LAB-SNPA
Fluoruro	10	CI
Nitrito	15	CI
Solfato (mg L-1)	10	CI
Cloruro (mg L-1)	10	CI
Ione ammonio (Ammoniaca)	25	LAB-SNPA
Benzene	25	CI
Etilbenzene	25	CI
Stirene	25	CI
Toluene	25	CI

Parametro	u_{SNPA} (%)	Criterio
Para-xilene	25	CI
Benzo(a) antracene	25	LAB-SNPA
Benzo(a)pirene	25	CI
Benzo(b)fluorantene	25	LAB-SNPA
Benzo(k)fluorantene	25	LAB-SNPA
Benzo(g,h,i,)perilene	25	LAB-SNPA
Crisene	25	LAB-SNPA
Dibenzo(a,h)antracene	25	LAB-SNPA
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	25	LAB-SNPA
Pirene	25	LAB-SNPA
Sommatoria IPA (*)	25	LAB-SNPA
Clorometano	25	LAB-SNPA
Triclorometano	25	LAB-SNPA
Cloruro di Vinile	25	LAB-SNPA
1,2 dicloroetano	25	CI
1,1 Dicloroetilene	25	LAB-SNPA
Esaclorobutadiene	25	CI
Tricloroetilene	25	LAB-SNPA
Tetracloroetilene	25	CI
Tetracloroetilene+ Tricoloroetilene	25	CI
Sommatoria degli organoalogenati	25 (**)	LAB-SNPA
1,1 – Dicloroetano	25	LAB-SNPA
1,2 Dicloroetilene	25	LAB-SNPA
1,2-Dicloropropano	25	LAB-SNPA
1,1,2 – Tricloroetano	25	LAB-SNPA
1,2,3 – Tricloropropano	25	LAB-SNPA
1,1,2,2, – Tetracloroetano	25	LAB-SNPA
Tribromometano	25	LAB-SNPA
1,2-Dibromoetano	25	LAB-SNPA
1,2 dicloroetano	25	LAB-SNPA

Parametro	u_{SNPA} (%)	Criterio
Dibromoclorometano	25	CI
Bromodiclorometano	25	CI
Nitrobenzene	25	LAB-SNPA
1,2 – Dinitrobenzene	25	LAB-SNPA
1,3 – Dinitrobenzene	25	LAB-SNPA
Cloronitrobenzeni (ognuno)	25	LAB-SNPA
MonoClorobenzene	25	LAB-SNPA
1,2 Diclorobenzene	25	LAB-SNPA
1,4 Diclorobenzene	25	LAB-SNPA
1,2,4 Triclorobenzene	25	LAB-SNPA
1,2,4,5 Tetraclorobenzene	25	LAB-SNPA
Triclorobenzeni	25	LAB-SNPA
Pentaclorobenzene	25	LAB-SNPA
Esaclorobenzene	25	LAB-SNPA
2-clorofenolo	25	LAB-SNPA
2,4 Diclorofenolo	25	LAB-SNPA
2,4,6 Triclorofenolo	25	LAB-SNPA
Pentaclorofenolo	25	LAB-SNPA
Anilina	25	LAB-SNPA
Difenilamina	25	LAB-SNPA
p-toluidina	25	LAB-SNPA
Alaclor	25	LAB-SNPA
Aldrin	25	LAB-SNPA
Atrazina	25	LAB-SNPA
alfa - esacloroesano	25	LAB-SNPA
b-esaclorocicloesano	25	LAB-SNPA
Gamma - esacloroesano (lindano)	25	LAB-SNPA
Clordano	25	LAB-SNPA
DDD, DDT, DDE	25	LAB-SNPA
Dieldrin	25	LAB-SNPA

Parametro	u_{SNPA} (%)	Criterio
Endrin	25	LAB-SNPA
Sommatoria Fitofarmaci	25 (***)	LAB-SNPA
Sommatoria PCDD, PCDF	30 (¥)	LAB-SNPA
(Sommatoria) PCB (‡)	25	LAB-SNPA
Acrilammide	25	LAB-SNPA
Idrocarburi totali (espressi come n-esano)	25	LAB-SNPA
Acido para ftalico (tereftalico)	n.d.	
Acido perfluoropentanoico (PFPeA)	25	LAB-SNPA
Acido perfluoroesanoico (PFHxA)	25	LAB-SNPA
Acido perfluorobutansolfonico (PFBS)	25	LAB-SNPA
Acido perfluoroottanoico (PFOA)	25	LAB-SNPA
Acido perfluoroottansolfonico (PFOS)	25	CI
Amianto	n.d.	
Conduttività (uScm-1 a 20°C)	10	CI

(*) Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(g,h,i,)perilene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene (DLgs 152/06 - Parte IV Titolo V Allegato 5 Tabella 2)

(**) L'incertezza associata alla sommatoria è determinata come somma delle incertezze delle singole sostanze.

(***) L'incertezza associata alla sommatoria è determinata come somma delle incertezze delle singole sostanze; ciascun fitofarmaco non incluso in tabella ha incertezza tipo pari a 25%

(¥) L'incertezza associata alla sommatoria è determinata come somma delle incertezze delle singole sostanze; ciascun congenere ha incertezza tipo pari a 30%

(‡) Il valore della sommatoria deve far riferimento ai seguenti congeneri: 28, 52, 77, 81, 95, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 177, 180, 183, 187, 189 (DLgs 30/09 - Allegato 3 Tabella 3 e s.m.i.)

ALLEGATO 2: DISTRIBUZIONE DI PROBABILITÀ (FATTORI DI COPERTURA)

Prima di introdurre le regole decisionali è utile analizzare come una determinata probabilità possa essere distribuita all'interno di una distribuzione gaussiana. I principi di quanto descritto di seguito trovano analoghe applicazioni con qualsiasi distribuzione di probabilità, comprese le distribuzioni di Poisson e binomiali.

Per una variabile normalmente distribuita, la percentuale di tutte le possibili osservazioni che giacciono all'interno di uno specifico intervallo eguaglia la corrispondente area sottesa alla sua curva normale associata. In particolare la distribuzione normale, meglio conosciuta come distribuzione gaussiana, ha la seguente proprietà (Figura 2):

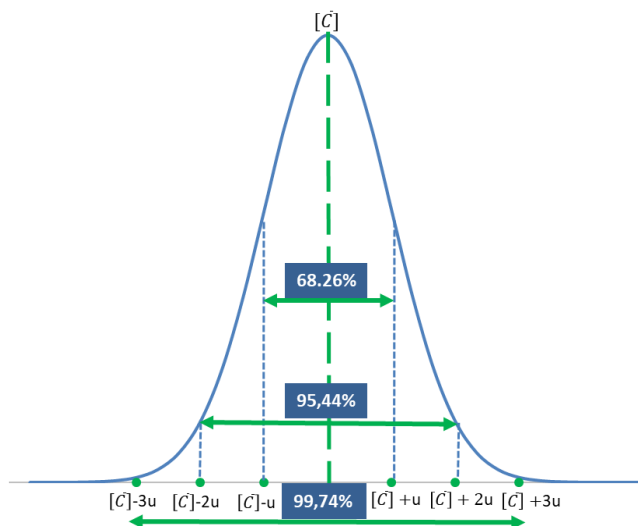


Figura 2: Distribuzione di probabilità normale o gaussiana. Sono evidenziati gli intervalli di probabilità più comuni.

circa il 68,3 % dei valori delle nostre misure cadrà all'interno dell'intervallo

$$[\bar{C}] - u \leq [C] \leq [\bar{C}] + u$$

circa il 95,4 % dei valori delle nostre misure cadrà all'interno dell'intervallo

$$[\bar{C}] - 2u \leq [C] \leq [\bar{C}] + 2u$$

circa il 99,7 % dei valori delle nostre misure cadrà all'interno dell'intervallo

$$[\bar{C}] - 3u \leq [C] \leq [\bar{C}] + 3u$$

Dove $[\bar{C}]$ è il valore di concentrazione ottenuto dalle nostre misure (sia come valore singolo che come valor

medio) e u^{11} è l'incertezza standard, composta o singola, del nostro metodo analitico associata a $[\bar{C}]$.

Soffermiamoci sui valori di probabilità più utilizzati nel caso di analisi chimiche, cioè la probabilità del 95 % e del 97,5 %.

Fissata qualsiasi probabilità X % possiamo determinare molti intervalli nei quali abbiamo la probabilità di osservare il risultato di X misure su 100 effettuate. Gli intervalli più comuni e al contempo più utili al nostro scopo, che contengono il 95 % e il 97,5 % delle nostre misure, sono i seguenti (Figura 3):

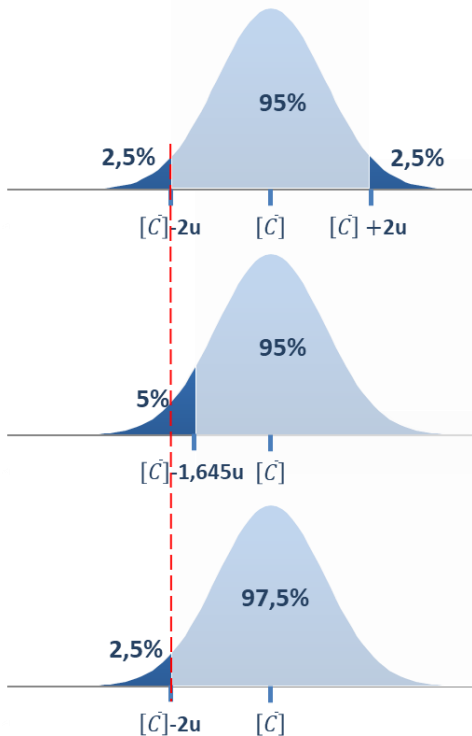


Figura 3: Distribuzioni di probabilità a due code e a una coda (sinistra) per valori di probabilità definiti.

¹¹ Formalmente gli intervalli di probabilità per la distribuzione normale sono definiti per valore medio ($[\bar{C}]$) e deviazione standard (σ). Per i nostri scopi la deviazione standard assume il significato di incertezza.

Nel caso a) la probabilità del 95 % è simmetrica e centrata all'interno della distribuzione gaussiana, il rimanente 5 % dei casi è ugualmente distribuito nelle due code. Questo caso corrisponde all'affermazione che il 95 % delle misure cade all'interno dell'intervallo $[\bar{C}] - 2u \leq [\bar{C}] \leq [\bar{C}] + 2u$ oppure, analogamente, che abbiamo la probabilità del 95 % di osservare il risultato della nostra misura nell'intervallo $[\bar{C}] - 2u \leq [\bar{C}] \leq [\bar{C}] + 2u$. Questa situazione è quella che esprimiamo con la scrittura $[\bar{C}] \pm 2u$.

Nel caso b) la probabilità è sempre del 95 %, non è più distribuita simmetricamente ma è distribuita asimmetricamente tutta al di sopra del valore $[\bar{C}] - 1,645u$. Il rimanente 5 % dei casi è tutto in una unica coda, quella di sinistra, della distribuzione gaussiana. Questo caso corrisponde all'affermazione che il 95 % delle misure cade al di sopra del valore $[\bar{C}] - 1,645u$ oppure, analogamente, che abbiamo la probabilità del 95 % di osservare il risultato della nostra misura nell'intervallo $[\bar{C}] \geq [\bar{C}] - 1,645u$.

I coefficienti 2 e 1,645 sono denominati fattori di copertura k per una probabilità del 95 % e vengono definiti una volta stabilita la probabilità che ci interessa associare alle misure. È importante sottolineare che per un valore di probabilità di interesse prefissato il fattore k associato al caso a) è sempre maggiore al fattore k associato al caso b). Poiché il caso a) corrisponde ad una probabilità a due code mentre il caso b) corrisponde ad una probabilità ad una coda possiamo affermare che:

data una probabilità P, $k_{2\text{code}} > k_{1\text{coda}}$ per ogni P (vedi Tabella 7).

Nel caso c) la probabilità è questa volta del 97,5 %, non è distribuita simmetricamente ma è distribuita asimmetricamente tutta al di sopra del valore $[\bar{C}] - 2u$. Il rimanente 2,5 % dei casi è tutto nella coda di sinistra della distribuzione gaussiana. Questo caso corrisponde all'affermazione che il 97,5 % delle misure cade al di sopra del valore $[\bar{C}] - 2u$ oppure, analogamente, che abbiamo la probabilità del 97,5 % di osservare il

risultato della nostra misura nell'intervallo $[\bar{C}] \geq [\bar{C}] - 2u$ -

Considerazioni analoghe a quanto detto per i casi b) e c) si possono fare posizionando la coda a destra.

Tabella 7 Fattori di copertura k per una distribuzione normale in funzione della probabilità.

probabilità (%)	k una coda	K due code
90	1,3	1,6
95	1,6	2,0
97,5	2,0	2,2
99	2,3	2,6

- Regola decisionale: regola che descrive in che modo si tiene conto dell'incertezza di misura quando si dichiara la conformità ad un requisito specificato [UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018].

Quanto detto trova applicazione nelle regole decisionali riportate nel presente documento, in particolare:

- Regola 1: non conforme se $[\bar{C}] - 2u > ValoreLimite$ - approccio "oltre ogni ragionevole dubbio".
 Il livello di rischio di dichiarare non conforme un campione in effetti conforme è pari a 2,5 %.
 Tale criterio risulta cautelativo nei confronti di chi formula il giudizio di non conformità, in quanto si ha la certezza, oltre ogni ragionevole dubbio, del superamento (Figura 4).

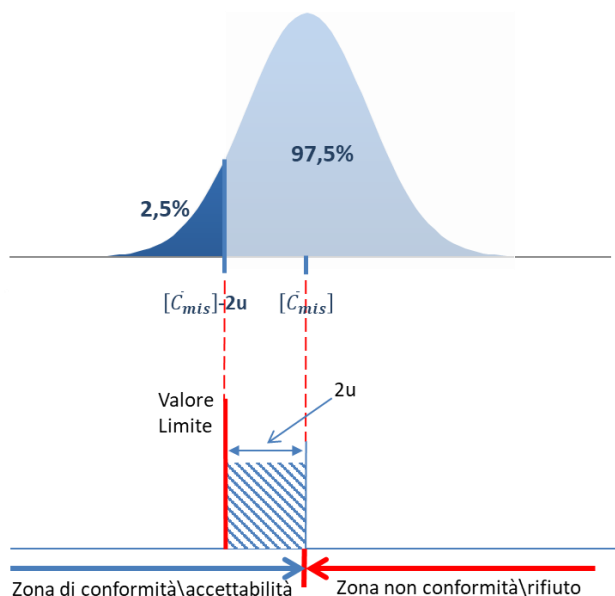


Figura 4: In figura vengono evidenziate le zone di conformità e non conformità per una situazione di alta probabilità di corretto rifiuto con riferimento alla distribuzione gaussiana delle misure sperimentali.

La regola 1 è una regola decisionale per situazioni di non conformità o rifiuto¹² con una probabilità di corretto rifiuto del 97,5 %, quindi con una bassa probabilità di falso rifiuto. In questa situazione i risultati di misure ($[\bar{C}_{\text{mis}}]$) maggiori o uguali al valore limite + 2u hanno una probabilità di falso rifiuto minore o uguale al 2,5 %. In sostanza, se il risultato della misura si trova nella zona di rifiuto, la regola fornisce una bassa probabilità che il valore limite non sia stato effettivamente superato.

La concentrazione $[\bar{C}_{\text{mis}}] > \text{ValoreLimite} + 2u$ è in questo caso il più basso valore di concentrazione misurato per il quale si ha la certezza, con una probabilità del 97,5 %, che la vera concentrazione sia al di sopra del valore limite. In questa situazione si ha un rischio del 2,5 % che il valore vero sia inferiore al valore limite.

Regola 2: non conforme se $[\bar{C}] + 2u > \text{ValoreLimite}$ - approccio "precauzionale".

Il livello di rischio di dichiarare conforme un campione in effetti non conforme è pari a 2,5 %. Tale criterio risulta cautelativo nei confronti delle valutazioni ambientali offrendo un maggiore livello di protezione dal rischio di inquinamento (Figura 5).

¹² "Use of uncertainty information in compliance assessment" guida Eurachem/ CITAC (2007)

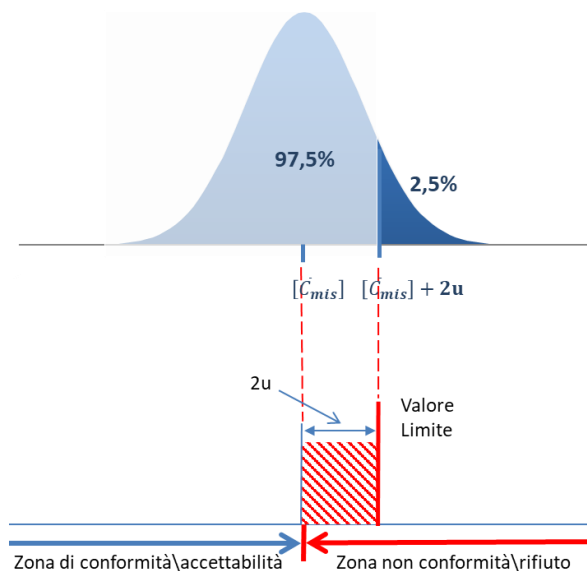


Figura 5: In figura vengono evidenziate le zone di conformità e non conformità per una situazione di alta probabilità di corretta accettazione con riferimento alla distribuzione gaussiana delle misure sperimentali.

La regola 2 è una regola decisionale per situazioni di conformità o accettazione con una probabilità di corretta accettazione del 97,5 %, quindi con una bassa probabilità di falsa accettazione. In questa situazione i risultati di misure ($[\bar{C}_{mis}]$) minori o uguali al valore limite - $2u$ hanno una probabilità di falsa accettazione minore o uguale al 2,5 %. In sostanza, se il risultato della misura si trova nella zona di accettazione, la regola fornisce una bassa probabilità che il valore limite non sia stato effettivamente superato.

La concentrazione $[\bar{C}_{mis}] > ValoreLimite - 2u$ è in questo caso il più alto valore di concentrazione misurato per il quale si ha la certezza, con una probabilità del 97,5 %, che la vera concentrazione sia al di sotto del valore limite. In questa situazione si ha un rischio del 2,5 % che il valore vero sia superiore al valore limite.

ALLEGATO 3: MODALITÀ DI VERIFICA APPLICABILITÀ INCERTEZZA SNPA

Per adottare i valori di incertezza proposti nel presente documento il laboratorio che abbia già valutato internamente l'incertezza di misura per la prova (U_{lab}) dovrà verificare che:

$$U_{lab} \leq U_{SNPA} (= 2 \times u_{SNPA})$$

Poiché l'incertezza calcolata dal laboratorio comprende tutti i contributi alla variabilità individuati, l'esito positivo a tale verifica assicura che in generale le prestazioni

siano adeguate all'esecuzione della prova e all'utilizzo dei valori di incertezza tabulati.

L'applicabilità dell'incertezza SNPA deve inoltre essere verificata valutando:

- i risultati della validazione del metodo e dei controlli periodici
- gli esiti dei circuiti interlaboratorio

ESEMPIO

Consideriamo per l'analita X, l'incertezza tipo SNPA (u_{SNPA}) e:

- Sr_{LAB} = scarto tipo del laboratorio calcolato in fase di validazione
- x_{lab} = risultato del laboratorio partecipante al circuito
- x_{ref} = valore di riferimento del circuito interlaboratorio
- U_{ref} = valore dell'incertezza estesa del valore di riferimento
- $U_{SNPA} = 2 \times u_{SNPA}$

otteniamo il criterio di accettabilità (Tabella 8):

Tabella 8 Criterio per la valutazione della prestazione analitica del laboratorio

Prestazione analitica	Criterio di accettabilità
Precisione – Ripetibilità - S_r LAB	$\frac{S_r \text{ LAB}}{u_{SNPA}} < 0,66$ (*)

(*) il laboratorio dimostra che la propria ripetibilità è comparabile o migliorativa di $u_{SNPA} * 0,66$

Il requisito deve essere valutato nel campo di prova per cui si vuole utilizzare l'incertezza SNPA.

Si raccomanda al laboratorio di verificare la giustezza dei metodi adottati attraverso i criteri previsti per i controlli interni (ad esempio, partecipazione a circuiti interlaboratorio, prove di recupero periodiche con valutazione del bias, carte di controllo, ecc.).

ALLEGATO 4: CIRCUITI INTERLABORATORIO

Si indicano i riferimenti dei circuiti interlaboratorio presi in considerazione per l'elaborazione delle incertezze $u_{SNPA}(\%)$. Sono indicati il nome del circuito, l'intervallo di concentrazione, e l'incertezza tipo composta del circuito

$u_{CI}(\%)$, distinti per matrice suolo (Tabella 9), matrice acque sotterranee (Tabella 10) e matrice acque di scarico (Tabella 11).

Tabella 9: Riferimenti Circuiti per Suoli

Parametro	$u_{SNPA}(\%)$	$u_{CI}(\%)$	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
Antimonio	20	20	Meta-1 6,2 mg/kg
		25	Meta-2 2,1 mg/kg
		25	Meta-3 0,5 mg/kg
		20	Meta-4 10,8 mg/kg
		20	Meta-5 13,8 mg/kg
		25	Meta-6 6,6 mg/kg
		20	Meta-7 12,7 mg/kg
		20	Meta-8 12 mg/kg
		20	Meta-9 8 mg/kg
		20	Meta-10 7,6 mg/kg
		20	Meta-11 6,6 mg/kg
		25	Meta-17 3.3 mg/kg
		Arsenico	20
20	Meta-2 27 mg/kg		
20	Meta-3 11 mg/kg		
20	Meta-4 8,8 mg/kg		
20	Meta-5 47 mg/kg		
20	Meta-6 72 mg/kg		
20	Meta-7 25 mg/kg		
20	Meta-8 8,8 mg/kg		
20	Meta-9 18,6 mg/kg		
20	Meta-10 8,7 mg/kg		
20	Meta-11 23 mg/kg		
Berillio	25	20	Meta-17 48.5mg/kg
		20	Meta-1 0,9 mg/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		25	Meta-2 0,9 mg/kg
		25	Meta-3 0,6 mg/kg
		25	Meta-4 0,6mg/kg
		25	Meta-5 1,2 mg/kg
		25	Meta-6 1,8 mg/kg
		25	Meta-7 1,5 mg/kg
		25	Meta-8 1,1 mg/kg
		25	Meta-9 0,9 mg/kg
		25	Meta-10 1 mg/kg
		25	Meta-11 1 mg/kg
		20	Meta-17 5.3mg/kg
		Cadmio	20
25	Meta-2 0,8 mg/kg		
25	Meta-3 0,2 mg/kg		
25	Meta-4 1,4mg/kg		
25	Meta-5 9,6 mg/kg		
25	Meta-6 11 mg/kg		
20	Meta-7 3,6 mg/kg		
20	Meta-8 1,1 mg/kg		
20	Meta-9 3 mg/kg		
15	Meta-10 2,4 mg/kg		
15	Meta-11 6,8 mg/kg		
15	Meta-17 4.97mg/kg		
Cobalto	15	20	Meta-1 6,4 mg/kg
		20	Meta-2 20,5 mg/kg
		20	Meta-3 6,4 mg/kg
		20	Meta-4 8,2mg/kg
		20	Meta-5 18 mg/kg
		20	Meta-6 27 mg/kg
		20	Meta-7 37 mg/kg
		15	Meta-8 22 mg/kg
		15	Meta-9 9,6 mg/kg
		15	Meta-10 8,5 mg/kg
		15	Meta-11 20 mg/kg
		15	Meta-17 16.6 mg/kg
Cromo totale	15	20	Meta-1 158 mg/kg
		20	Meta-2 1120mg/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		20	Meta-3 6,3 mg/kg
		20	Meta-4 8,2mg/kg
		20	Meta-5 49 mg/kg
		12	Meta-6 129 mg/kg
		15	Meta-7 174 mg/kg
		20	Meta-8 55mg/kg
		20	Meta-9 90 mg/kg
		20	Meta-10 61 mg/kg
		15	Meta-11 43 mg/kg
		12	Meta-17 76.9mg/kg
Mercurio	25	20	Meta-1 1,3 mg/kg
		25	Meta-2 0,3 mg/kg
		25	Meta-3 0,7mg/kg
		30	Meta-4 0,15mg/kg
		25	Meta-5 3,5 mg/kg
		25	Meta-6 3mg/kg
		25	Meta-7 1 mg/kg
		25	Meta-8 0,5mg/kg
		25	Meta-9 1 mg/kg
		25	Meta-10 1 mg/kg
25	Meta-11 0,8 mg/kg		
25	Meta-17 7.45mg/kg		
Nichel	15	20	Meta-1 42 mg/kg
		20	Meta-2 103 mg/kg
		20	Meta-3 29 mg/kg
		20	Meta-4 42mg/kg
		20	Meta-5 261mg/kg
		12	Meta-6 467 mg/kg
		20	Meta-7 58 mg/kg
		15	Meta-8 44 mg/kg
		15	Meta-9 94 mg/kg
		12	Meta-10 55 mg/kg
12	Meta-11 33 mg/kg		
12	Meta-17 336mg/kg		
Piombo	15	20	Meta-1 345 mg/kg
		20	Meta-2 63 mg/kg
		20	Meta-3 24 mg/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		10	Meta-4 549 mg/kg
		10	Meta-5 194mg/kg
		10	Meta-6 193mg/kg
		15	Meta-7 161 mg/kg
		15	Meta-8 382mg/kg
		15	Meta-9 171 mg/kg
		15	Meta-10 354mg/kg
		12	Meta-11 33 mg/kg
		12	Meta-17 77.2mg/kg
		Rame	15
20	Meta-2 60 mg/kg		
20	Meta-3 19 mg/kg		
20	Meta-4 215 mg/kg		
20	Meta-5 219mg/kg		
10	Meta-6 856mg/kg		
15	Meta-7 197 mg/kg		
15	Meta-8 438mg/kg		
12	Meta-9 189 mg/kg		
12	Meta-10 80 mg/kg		
12	Meta-11 35 mg/kg		
Selenio	30	20	Meta-1 2,2 mg/kg
		25	Meta-2 0,8 mg/kg
		25	Meta-3 0,4 mg/kg
		30	Meta-4 0,7 mg/kg
		25	Meta-5 3,7mg/kg
		25	Meta-6 5 mg/kg
		20	Meta-7 12 mg/kg
		30	Meta-8 2,5mg/kg
		20	Meta-9 8 mg/kg
		30	Meta-10 2,2 mg/kg
		30	Meta-11 2,1 mg/kg
Stagno [*]	20	20	Meta-17 17.3mg/kg
		20	Meta-1 11 mg/kg
		25	Meta-2 24mg/kg
		25	Meta-3 2,5 mg/kg
		20	Meta-4 18 mg/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		20	Meta-5 11 mg/kg
		20	Meta-6 25mg/kg
		20	Meta-7 81 mg/kg
		20	Meta-8 44mg/kg
		20	Meta-9 19 mg/kg
		20	Meta-10 7 mg/kg
		20	Meta-11 16 mg/kg
		20	Meta-17 8.8mg/kg
Tallio	25	20	Meta-1 0,5 mg/kg
		25	Meta-2 0,3mg/kg
		25	Meta-3 0,3 mg/kg
		25	Meta-4 0,3 mg/kg
		25	Meta-5 1,6 mg/kg
		25	Meta-6 0,9mg/kg
		20	Meta-7 3,8 mg/kg
		20	Meta-8 5,9mg/kg
		25	Meta-9 0,3 mg/kg
		25	Meta-10 2,5mg/kg
		25	Meta-11 1,7 mg/kg
		25	Meta-17 2.1mg/kg
Vanadio	15	20	Meta-1 41 mg/kg
		20	Meta-2 65mg/kg
		20	Meta-3 40 mg/kg
		20	Meta-4 43 mg/kg
		20	Meta-5 137 mg/kg
		20	Meta-6 147mg/kg
		20	Meta-7 74 mg/kg
		15	Meta-8 86 mg/kg
		15	Meta-9 71 mg/kg
		15	Meta-10 42mg/kg
		15	Meta-11 66 mg/kg
		15	Meta-17 200mg/kg
Zinco	15	20	Meta-1 2082 mg/kg
		20	Meta-2 188mg/kg
		20	Meta-3 70 mg/kg
		10	Meta-4 550 mg/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		10	Meta-5 278 mg/kg
		10	Meta-6 549mg/kg
		15	Meta-7 160 mg/kg
		15	Meta-8 431mg/kg
		15	Meta-9 186 mg/kg
		12	Meta-10 360mg/kg
		12	Meta-11 118 mg/kg
		10	Meta-17 217mg/kg
Benzo(a)antracene	30	30	IPAs-9 136.4ug/kg
		30	IPAs-10 14.09ug/kg
		30	IPAs-12 59.6ug/kg
		30	IPAs-13 3172ug/kg
		30	IPAs-14 1239ug/kg
		30	IPAs-15 1216.2ug/kg
		25	IPAs-16 923.7ug/kg
		25	IPAs-17 1600ug/kg
		25	IPAs-18 37.8ug/kg
		25	IPAs-20 1150ug/kg
		25	IPAs-21 1013.5ug/kg
		25	IPAs-22 285.1ug/kg
		30	IPAs-23 994.0ug/kg
		30	IPAs-24 232.2ug/kg
		25	IPAs-25 239.5ug/kg
Benzo(a)pirene	30	30	IPAs-9 169.4ug/kg
		30	IPAs-10 9.56ug/kg
		30	IPAs-12 73.7ug/kg
		30	IPAs-13 2138ug/kg
		30	IPAs-14 1190ug/kg
		30	IPAs-15 950.4ug/kg
		30	IPAs-16 731.5ug/kg
		30	IPAs-17 1737ug/kg
		30	IPAs-18 237ug/kg
		25	IPAs-20 701ug/kg
		25	IPAs-21 902.3ug/kg
		25	IPAs-22 257.2ug/kg
		30	IPAs-23 498.3ug/kg
		30	IPAs-24 178.2ug/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
Benzo(b)fluorantene	30	30	lpas-9 248.9ug/kg
		30	lpas-10 19.97ug/kg
		30	lpas-12 141.6ug/kg
		30	IPAs-13 2449ug/kg
		30	IPAs-14 947.1ug/kg
		30	IPAs-15 1059ug/kg
		30	IPAs-16 905.2ug/kg
		30	IPAs-17 1861ug/kg
		30	IPAs-18 281ug/kg
		25	IPAs-20 1192ug/kg
		25	IPAs-21 1057.5ug/kg
		25	IPAs-22 346.4ug/kg
		30	IPAs-23 502.8ug/kg
		30	IPAs-24 315.4ug/kg
25	IPAs-25 455.4ug/kg		
Benzo(k,)fluorantene	30	30	lpas-9 119.3ug/kg
		30	lpas-10 7.99ug/kg
		30	lpas-12 47.3ug/kg
		30	IPAs-13 1408ug/kg
		30	IPAs-14 450.1ug/kg
		30	IPAs-15 594ug/kg
		30	IPAs-16 471.6ug/kg
		30	IPAs-17 1006ug/kg
		30	IPAs-18 157ug/kg
		25	IPAs-20 661ug/kg
		25	IPAs-21 576.6ug/kg
		30	IPAs-22 187.1ug/kg
		30	IPAs-23 303.1ug/kg
		30	IPAs-24 173.9ug/kg
30	IPAs-25 138.9ug/kg		
Benzo(g, h, i,)perilene	30	30	lpas-9 191.3ug/kg
		30	lpas-10 15.81ug/kg
		30	lpas-12 290.2ug/kg
		30	IPAs-13 917ug/kg
		30	IPAs-14 888.6ug/kg
		30	IPAs-15 405.9ug/kg
		30	IPAs-16 474.7ug/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		30	IPAs-17 1156ug/kg
		30	IPAs-18 183ug/kg
		25	IPAs-20 616ug/kg
		25	IPAs-21 667ug/kg
		30	IPAs-22 225.1ug/kg
		30	IPAs-23 101.1ug/kg
		30	IPAs-24 209.4ug/kg
		30	IPAs-25 108.7ug/kg
Crisene	30	30	IPAs-9 205.4ug/kg
		30	IPAs-10 52.31ug/kg
		30	IPAs-12 153.4ug/kg
		30	IPAs-13 3272ug/kg
		30	IPAs-14 1669ug/kg
		30	IPAs-15 1366ug/kg
		25	IPAs-16 1024ug/kg
		25	IPAs-17 1824ug/kg
		25	IPAs-18 320ug/kg
		25	IPAs-20 1410ug/kg
		25	IPAs-21 1142.4ug/kg
		25	IPAs-22 328.2ug/kg
		30	IPAs-23 666.5ug/kg
		30	IPAs-24 284.3ug/kg
		30	IPAs-25 360.5ug/kg
Dibenzo(a,e)pirene	30	30	IPAs-9 46.4ug/kg
		30	IPAs-10 3.63ug/kg
		30	IPAs-12 24.8ug/kg
		30	IPAs-13 53.3ug/kg
		30	IPAs-14 147.2ug/kg
		30	IPAs-15 22.4ug/kg
		30	IPAs-16 39.1ug/kg
		30	IPAs-1764.7ug/kg
Dibenzo(a,l)pirene	30	30	IPAs-9 43.2ug/kg
		30	IPAs-10 4.39ug/kg
		30	IPAs-12 25.7ug/kg
		30	IPAs-13 83.6ug/kg
		30	IPAs-14 233.1ug/kg
Dibenzo(a,i)pirene	30	30	IPAs-9 29.4ug/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		30	IPAs-10 2.28ug/kg
		30	IPAs-12 10.4ug/kg
		30	IPAs-14 67ug/kg
Dibenzo(a,h)pirene.	30	30	IPAs-9 8.6ug/kg
		30	IPAs-12 2.2ug/kg
		30	IPAs-14 33.2ug/kg
Dibenzo(a,h)antracene	30	30	IPAs-9 50.9ug/kg
		30	IPAs-10 3.78ug/kg
		30	IPAs-12 16.2ug/kg
		30	IPAs-13 158ug/kg
		30	IPAs-14 182.6ug/kg
		30	IPAs-15 76.6ug/kg
		30	IPAs-16 80.9ug/kg
		30	IPAs-17 188.9ug/kg
		30	IPAs-18 31.5ug/kg
		30	IPAs-20 98.2ug/kg
		30	IPAs-21 117.8ug/kg
		30	IPAs-22 36.1ug/kg
		30	IPAs-23 183.2ug/kg
		30	IPAs-24 36.0ug/kg
		30	IPAs-25 79.46ug/kg
Indenopirene	30	30	IPAs-9 202.9ug/kg
		30	IPAs-10 11.74ug/kg
		30	IPAs-12 100.8ug/kg
		30	IPAs-13 989.7ug/kg
		30	IPAs-14 654.8ug/kg
		30	IPAs-15 464.1ug/kg
		30	IPAs-16 447.8ug/kg
		30	IPAs-17 1169ug/kg
		30	IPAs-18 164ug/kg
		25	IPAs-20 652ug/kg
		25	IPAs-21 655.1ug/kg
		30	IPAs-22 221.1ug/kg
		30	IPAs-23 153.3ug/kg
		30	IPAs-24 210.7ug/kg
		30	IPAs-25 111.72ug/kg
Pirene	30	30	IPAs-9 232.9ug/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		30	lpas-10 193.2ug/kg
		30	lpas-12 359.8ug/kg
		30	lpas-13 6035ug/kg
		30	IPAs-14 2583ug/kg
		30	IPAs-15 2215ug/kg
		25	IPAs-16 1713ug/kg
		25	IPAs-17 2481ug/kg
		30	IPAs-18 515ug/kg
		25	IPAs-20 2248ug/kg
		25	IPAs-21 1728ug/kg
		25	IPAs-22 495.2ug/kg
		30	IPAs-23 3257.2ug/kg
		30	IPAs-24 423.6ug/kg
		30	IPAs-25 2540.13ug/kg
		Sommatoria IPA (da 25 a 34)	30
30	lpas-10 124.4ug/kg		
30	lpas-12 807.3ug/kg		
30	lpas-13 13965ug/kg		
30	IPAs-14 6651ug/kg		
30	IPAs-15 5844ug/kg		
25	IPAs-16 4923ug/kg		
25	IPAs-17 9879ug/kg		
30	IPAs-18 1578ug/kg		
25	IPAs-20 6028ug/kg		
25	IPAs-21 5719.2ug/kg		
25	IPAs-22 1745.4ug/kg		
25	IPAs-23 3371.2ug/kg		
30	IPAs-24 1533.6ug/kg		
25	IPAs-25 1695.04ug/kg		
Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)	30	30	DIOX-3 20.3ng/kg
		30	DIOX-4 11.49ng/kg
		30	DIOX-11 373.14ng/kg
		30	DIOX-12 499.40ng/kg
		20	DIOX-14 2493ng/kg
		20	DIOX-16 1520ng/kg
		20	DIOX-18 1044ng/kg
PCB	30	30	PCBs-7 1169087ng/kg

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} %	Nome circuito- Livello concentrazione circuito (*)
		30	PCBs-8 1649005ng/kg
		30	PCBs-9 986787ng/kg
		30	PCBs-10 1500699ng/kg
		30	PCBs-13 554891ng/kg
		30	PCBs-14 1111110ng/kg
		30	PCBs-15 376286ng/kg
		30	PCBs-16 1095809ng/kg
Idrocarburi pesanti >C12	30	30	idro 9 132 mg/kg
		30	idro 15 139mg/kg
		30	idro 14 1010 mg/kg
		30	idro 16 846 mg/kg
		30	idro 17 110 mg/kg
(*) Circuiti UNICHIM dal 2009 al 2020)			

Tabella 10: Riferimenti Circuiti per Acque sotterranee

Parametro	u_{SNPA} (%)	u_{CI} (%)	Ente circuito-Nome circuito-Livello concentrazione circuito *
Alluminio	15	13	UNICHIM CIAC 11 148 µg/l
		13	UNICHIM CIAC 13 251 µg/l
Antimonio	15	20	UNICHIM CIAC 11 15.2µg/l
		15	UNICHIM CIAC 13 14.06 µg/l
Arsenico	15	14	UNICHIM CIAC 11 23 µg/l
		15	UNICHIM CIAC 13 23.06 µg/l
Cadmio	15	8	UNICHIM CIAC 11 6.98 µg/l
		13	UNICHIM CIAC 13 6.224 µg/l
Cromo Totale	15	10	UNICHIM CIAC 11 58.1 µg/l
		10	UNICHIM CIAC 13 82.7 µg/l
Cromo VI	15	14	UNICHIM CIAC 11 25.4 µg/l
		15	UNICHIM CIAC 13 22.7 µg/l
Ferro	15	10	UNICHIM CIAC 11 194 µg/l
		10	UNICHIM CIAC 13 175.5 µg/l
Mercurio	25	25	UNICHIM CIAC 11 0.553 µg/l
		20	UNICHIM CIAC 13 0.9772µg/l
Nichel	15	10	UNICHIM CIAC 11 25.9µg/l
		13	UNICHIM CIAC 13 14.038µg/l
Piombo	15	13	UNICHIM CIAC 11 14.7 µg/l
		13	UNICHIM CIAC 13 18.549 ug/l
Selenio	20	20	UNICHIM CIAC 11 14.8 µg/l

		15	UNICHIM CIAC 13 19.88ug/l
Manganese	15	10	UNICHIM CIAC 11 61.4 µg/l
		10	UNICHIM CIAC 13 31.767ug/l
Zinco	15	10	UNICHIM CIAC 11 312 µg/l
		10	UNICHIM CIAC 13 151.98 ug/l
Boro	15	10	UNICHIM CIAC 11 1173 ug/l
Fluoruro	10	10	UNICHIM CIAC 12 1030
Nitrito	15	10	LGC Aquacheck 587 1.01 mg/l
Solfato (mg L-1)	10	6	UNICHIM CIAC 12 153 mg/l
Cloruro (mg L-1)	10	6	UNICHIM CIAC12 81.9µg/l
Benzene	25	20	UNICHIM SOLV 3 1,230 µg/l
		25	UNICHIM SOLV 1 2.48 µg/l
Etilbenzene	25	20	UNICHIM SOLV 3 5.132 µg/l
		25	UNICHIM SOLV 1 3,76 µg/l
Stirene	25	20	UNICHIM SOLV 3 4.758 µg/l
		25	UNICHIM SOLV 1 3,44 µg/l
Toluene	25	20	UNICHIM SOLV 3 4,338 µg/l
		25	UNICHIM SOLV 1 3,33 µg/l
Para-xilene	25	20	UNICHIM SOLV 1 3.61µg/l
Benzo(a)pirene	25	25	ISPRA IC027 3Livelli: 0.011-6.5-15 ug/l
		25	ISPRA IC032 0.24 ug/l
		25	ISPRA IC040 0.0010 ug/l
Esaclorobutadiene	25	20	UNICHIM SOLV 1 10,4 µg/L
		25	UNICHIM SOLV 3 8,584µg/L
Tetracloroetilene	25	20	UNICHIM SOLV 3 10,82 UG/L
		25	UNICHIM SOLV 1 8,63 UG/L
1,2-Dicloretoano	25	20	UNICHIM SOLV 3 5,369 µg/L
		25	UNICHIM SOLV 1 9,38 µg/L
Dibromoclorometano	25	20	UNICHIM SOLV 3 9,046 µg/L
		25	UNICHIM SOLV 1 11.11 µg/L
Bromodiclorometano	25	20	UNICHIM SOLV 3 5,781 µg/L
		25	UNICHIM SOLV 1 7,02 µg/L
Acido perfluorooctansolfonico (PFOS)	25	25	ISPRA IC032 29980 ug/l
Conduttività (uScm-1 a 20°C)	10	8	UNICHIM CIAC 13 4760 uS/cm
		8	UNICHIM CIAC 14 769,0 uS/cm

* Circuiti: UNICHIM dal 2009 al 2020, LGC AQUACHECK dal 2018 al 2020, ISPRA dal 2013 al 2019

Tabella 101 riferimenti Circuiti per Acque di Scarico

Parametro	Valori limiti di emissione in acqua superficiale		Valori limiti di emissione in pubblica fognatura		Riutilizzo acque ad uso irriguo limiti irrig. mg/L dm 185		Limiti emissione per reflue urbane e industriali che recapitano al suolo Tab. 4 152/06		u_{ci} (%)	Ente circuito-Nome circuito-Livello concentrazione circuito*
	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)		
BOD5 (come O2)	40	25	250	25	20	25	20	25	22	LGC AQ581 LGC 2,5 mg/l
									25	UNICHIM Ciclo 1 BOD 24,3 mg/l
									25	UNICHIM Ciclo 2 BOD 22,7 mg/l
COD (come O2)	160	15	500	15	100	15	100	15	10	UNICHIM CIAC 13 144.16 mg/l
									8	UNICHIM CIAC 5 90,6mg/l
									8	UNICHIM CIAC 9 270 mg/l
Alluminio	1	15	2.0	15	1	15	1	15	10	UNICHIM CIAC 10 1.47mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 0.406 mg/l
Arsenico	0.5	15	0.5	15	0.02	15	0.05	15	10	UNICHIM CIAC 10 0.046 mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 0.195 mg/l
Boro	2	15	4	15	1	15	0.5	15	10	UNICHIM CIAC 10 0.408 mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 0.488 mg/l
Cadmio	0.02	15	0.02	15	0.005	25	-	-	10	UNICHIM CIAC 10 0.0236 mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 0.0292 mg/l
Cromo totale	2	15	4	15	0.1	15	1	15	8	UNICHIM CIAC 10 1.15 mg/l
									8	UNICHIM CIAC 12 1.45 mg/l
Ferro	2	15	4	15	2	15	2	15	10	UNICHIM CIAC 10 1.37 mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 1.97 mg/l
Manganese	2	15	4	15	0.2	15	0.2	15	10	UNICHIM CIAC 10 1.43 mg/l

Parametro	Valori limiti di emissione in acqua superficiale		Valori limiti di emissione in pubblica fognatura		Riutilizzo acque ad uso irriguo limiti irrig. mg/L dm 185		Limiti emissione per reflue urbane e industriali che recapitano al suolo Tab. 4 152/06			Ente circuito-Nome circuito-Livello concentrazione circuito*
	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	u_{CI} (%)	
									10	UNICHIM CIAC 12 0.723 mg/l
Mercurio	0.005	25	0.005	25	0.001	25	-	-	25	UNICHIM CIAC 10 0.0079 mg/l
									25	UNICHIM CIAC 12 0.00359 mg/l
Nichel	2	15	4	15	0.2	15	0.2	15	10	UNICHIM CIAC 10 1.72 mg/l
									8	UNICHIM CIAC 12 1.9 mg/l
Piombo	0.2	15	0.3	15	0.1	15	0.1	15	10	UNICHIM CIAC 10 0.265 mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 0.199 mg/l
Rame	0.1	15	0.4	15	1	15	0.1	15	10	UNICHIM CIAC 10 0.191 mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 0.767mg/l
Selenio	0.03	20	0.03	20	0.01	20	0.002	20	15	UNICHIM CIAC 10 0.0226mg/l
									15	UNICHIM CIAC 12 0.0336mg/l
Zinco	0.5	15	1.0	15	0.5	15	0.5	15	10	UNICHIM CIAC 10 0.262 mg/l
									10	UNICHIM CIAC 12 0.727 mg/l
Solfati (come SO4)	1000	10	1000	10	500	10	500	10	8	UNICHIM CIAC 13 471 mg/l
									6	UNICHIM CIAC 9 994 mg/l
Cloruri	1200	10	1200	10	250	15	200	15	6	UNICHIM CIAC 9 756 mg/l
									6	UNICHIM CIAC 13 1237,5 mg/l
Fluoruri	6	15	12	15	1.5	15	1	15	10	UNICHIM CIAC9 12 mg/l
Fosforo totale (come P)	10	15	10	15	2	20	2	20	6	UNICHIM CIAC 9 19.5 mg/l
									8	UNICHIM CIAC 13 14,6 mg/l

Parametro	Valori limiti di emissione in acqua superficiale		Valori limiti di emissione in pubblica fognatura		Riutilizzo acque ad uso irriguo limiti irrig. mg/L dm 185		Limiti emissione per reflue urbane e industriali che recapitano al suolo Tab. 4 152/06			Ente circuito-Nome circuito-Livello concentrazione circuito*
	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	mg/l	u_{SNPA} (%)	u_{CI} (%)	
Azoto ammoniacale (come NH ₄)	15	15	30	15	2	15	-	-	15	UNICHIM CIAC 12 1.95 mg/l
Azoto nitrico (come N)	20	15	40	15	-	-	-	-	8	UNICHIM CIAC 13 26,7mg/l
									6	UNICHIM CIAC 9 35 mg/l
Solventi organici aromatici	0.2	25	0.4	25	0.01	25	0.01	25	25	UNICHIM SOLV2 (25-30 µg/l)
									25	UNICHIM ARAC 5 (0.09-0.1 µg/l)
									25	UNICHIM ARAC 7 (10-50 µg/l)
									25	UNICHIM-ARAC-9 (10-40 µg/l)
Benzene (solo dm 185/03)	-	-	-	-	0.001	25	-	-	20	UNICHIM SOLV 3 1,230 µg/l
									25	UNICHIM SOLV 1 2.48 µg/l
Tensioattivi totali	2	15	4	15	0.5	25	0.5	25	13	LGC Aquacheck AQ581 122,5 µgLS/L (MBAS)
									9	LGC Aquacheck AQ581 0.78 mg/l (Non ionici)
Solventi clorurati	1	25	2	25	0.04	25	-	-	20	UNICHIM SOLV 2 (35-100 µg/l)
									20	UNICHIM SOLV 4 (20-75µg/l)
									25	UNICHIM-ALAC-8 (23-120 µg/l)
									25	UNICHIM-ALAC-6 (15-200 µg/l)
									25	UNICHIM-ALAC-10 (30-100 µg/l)

* Circuiti: UNICHIM dal 2014 al 2020, LGC AQUACHECK 2020

