

# Problematiche inerenti l'applicazione del DL.vo 31/2001 da parte delle Agenzie ARPA



Francesco Mantelli ARPA-Toscana  
Roberto Messori ARPA-Emilia Romagna

f.mantelli@arpat.toscana.it  
rmessori@re.arpa.emr.it

**Acque destinate al consumo umano:  
l'applicazione del Decreto Legislativo**

**31/2001**

13-14 novembre 2008

**Istituto Superiore  
di Sanità, Roma**

**Problematiche inerenti l'applicazione  
del DL. vo 31/2001  
da parte delle Agenzie ARPA:**

- a) Strategie future del sistema dei controlli**
- b) Applicazione di metodi di analisi per il controllo  
di tipo chimico  
delle acque destinate al consumo umano**

**Problematiche inerenti l'applicazione  
del DL. vo 31/2001  
da parte delle Agenzie ARPA:**

**c) Conformità dei laboratori alla norma  
*UNI CEI EN ISO/IEC 17025, 2005*  
*requisiti generali per la competenza  
dei laboratori di prova e taratura***

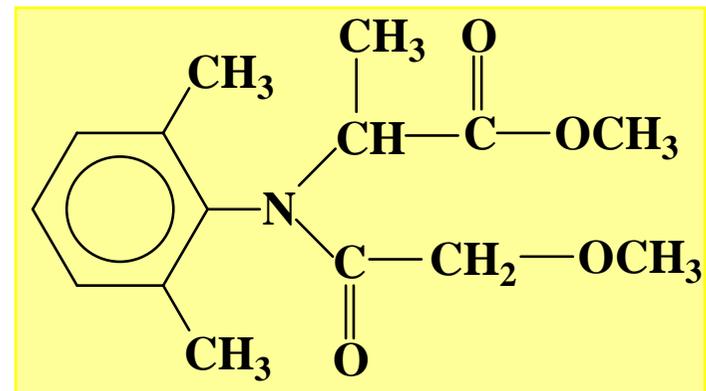
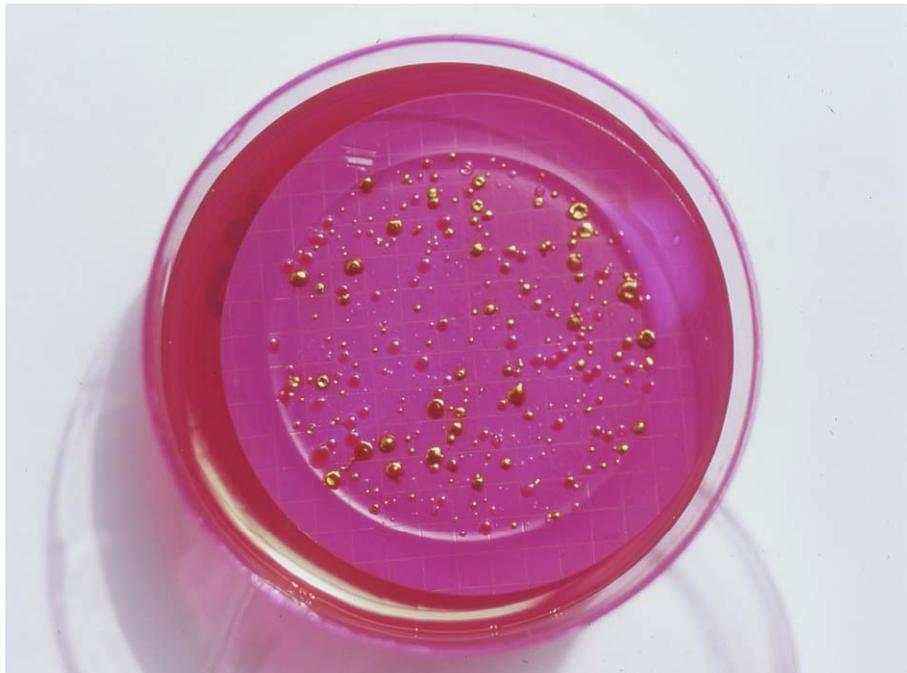
**d) Alcune criticità indotte da interpretazioni  
non chiare del DL.vo 31**

## **a) Strategie future del sistema dei controlli**

**Da tempo qualche Regione sta avviando procedure per la cessione di attività analitiche inerenti il controllo delle acque destinate al consumo umano ai laboratori di Sanità pubblica delle ASL.**

**Di fatto da anni in alcune Regioni è operativa una separazione fra analisi microbiologiche (laboratori di Sanità pubblica) e analisi chimiche (laboratori delle Agenzie ambientali).**

Queste separazioni hanno di fatto frammentato quell'unità del controllo così auspicata anche nel Decreto Ministeriale 26 marzo 1991, tuttora in vigore, separando due aspetti (parte chimica e parte microbiologica) che sono sempre fortemente e strettamente legate.



Tutta l'evoluzione legislativa di oltre un secolo in materia di acque è andata nella direzione di considerare l'acqua come un sistema unico, di cui le acque potabili rappresentano **il gradino più elevato negli utilizzi.**

Fino dalla fine dell' '800 era chiaro questo concetto.

Fra i primi studiosi che lavorano sulle acque potabili si trova il professor Giorgio Roster (*Dei Criteri per giudicare la potabilità di un'acqua*, 1893) che parla di valutazione chimica e biologica e di contesto ambientale dove le acque sono captate.

Per arrivare agli anni recenti, il DPR 236/88, la prima norma moderna che governa il sistema delle acque potabili nel nostro paese, recepimento della direttiva CEE n. 80/778, non si limita solo a disciplinare gli aspetti sanitari, ma interviene anche sulla tutela delle risorse idriche destinate all'utilizzo come acque potabili.

È quindi la naturale impostazione che viene dal passato, anche da quello lontano, una storia di 100 anni, che viene riproposta ad ogni evoluzione di atti normativi che governano le acque potabili:

la stretta interconnessione fra queste acque e l'ambiente da cui provengono e con cui interagiscono

Non c'è dubbio che il controllo del *sistema acqua distribuita* sia strettamente connesso al *sistema acqua captata*, in relazioni continue e fortemente interdipendenti.

Norme recenti, come il D. lgs. 3 aprile 2006 n. 152, *Norme in materia ambientale* (e il titolo è ben chiaro), riportano il monitoraggio delle acque destinate alla potabilizzazione e assegnano questi compiti alle agenzie ambientali.

***Come è possibile frammentare il “sistema acqua” fra differenti strutture pubbliche di controllo??***

## La direttiva 2006/118/CE del 12 dicembre 2006

*sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento, mette in evidenza lo stretto legame del “sistema acqua” sempre visto come un qualcosa di unico, e evidenzia l'utilizzo prioritario di queste acque a scopo potabile:*

*.....le acque sotterranee sono la riserva di acqua dolce più delicata, oltre che la più cospicua della UE, e costituiscono, soprattutto, una fonte importante dell'approvvigionamento pubblico di acqua potabile in numerose regioni.....*

“Le politiche comunitarie in materia di risorse idriche e produzione alimentare, assegnano all’area ambientale le acque destinate al consumo umano, mentre le acque potabili incorporate negli alimenti appartengono all’area sanitaria. Analogamente negli Stati Uniti, al fine di tutelare la salute pubblica, il controllo delle acque potabili è affidato all’EPA (Environmental Protection Agency), mentre tutti gli aspetti sanitari correlati alla gestione delle acque sono funzioni della FDA (Food and Drug Administration)”.

(Ottaviani M., Lucentini L., Ferretti E.)

*La qualità dell’acqua per la sicurezza dei prodotti alimentari.*

Not. Ist. Super. Sanità 2005; 18 (2): 3-9.

**b) Applicazione di metodi di analisi per il controllo di  
tipo chimico  
delle acque destinate al consumo umano**

**Art. 11 DL.vo. 31/2001**

*(Competenze statali)*

1. E' di competenza statale la determinazione di principi fondamentali concernenti: [...]
  - d) l'adozione, previa predisposizione da parte dell'Istituto superiore di sanità, dei metodi analitici di riferimento da utilizzare per i parametri elencati nell'allegato III, punto 2, nel rispetto dei requisiti di cui allo stesso allegato;

-----

*Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano  
ai sensi del DL.vo 31/2001 – Metodi chimici.*

*A cura di Massimo Ottaviani, Lucia Bonadonna. Roma. Istituto Superiore di  
Sanità, 2007. (Rapporti ISTISAN 07/31)*

Le caratteristiche di prestazione dei metodi, indicate nell'allegato III del DL.vo. 31, di derivazione dalla direttiva 98/83/CE, non sempre sembrano tenere conto delle reali possibilità analitiche dei metodi attualmente in uso

Nella stessa raccolta dei metodi di riferimento ISTISAN (che contiene metodi utilizzati nella quasi totalità dei laboratori pubblici di controllo ma anche nei laboratori degli enti gestori), si evidenziano, ad esempio per alcuni metalli (Alluminio, Antimonio, Mercurio, Nichel, Piombo: metodi in ETA - AAS), difficoltà in relazione alle prestazioni richieste: “..... È da segnalare tuttavia che in taluni casi le caratteristiche di prestazioni del metodo, in particolare per la precisione, possono non soddisfare quanto sopra riportato”.

Quindi, metodi idonei, ma prestazioni richieste dalla normativa da rivedere

**Caratteristiche di prestazione dei metodi, riportate nell'allegato III del DL.vo. 31, per alcuni parametri chimici di controllo delle acque destinate al consumo umano**

<b>Parametri</b>	<b>Esattezza in % del valore di parametro</b>	<b>Precisione in % del valore di parametro</b>	<b>Limite di rilevabilità in % del valore di parametro</b>
<b>Alluminio</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Ammonio</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Antimonio</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>Arsenico</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Benzene</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>Boro</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Bromato</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>Cadmio</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Ferro</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Piombo</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Manganese</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Mercurio</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>Nichel</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Selenio</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>

**Per il selenio, ad esempio, vi sono difficoltà non solo per la precisione ma anche per il limite di rivelabilità che, in analisi in ETA-AAS, andrebbe portato, almeno, a 2 µg/L**

*.....dai Metodi analitici di riferimento ISTISAN per il selenio:*

## **9. Prestazioni del metodo**

*Le caratteristiche di prestazione del metodo (esattezza e precisione, stimate al valore di parametro, e limite di rilevabilità) sulla base del confronto di dati acquisiti in prove intralaboratorio, soddisfano i requisiti riportati nel punto 2.1 allegato III del DL.vo 2 febbraio 2001, n. 31. È da segnalare tuttavia che può risultare critico soddisfare i requisiti per tutte le caratteristiche.*

<b>Analita</b>	<b>Esattezza in % del valore di parametro</b>	<b>Precisione in % del valore di parametro</b>	<b>Limite di rivelabilità (µg/L)</b>
<b>Selenio</b>	<b>≤10</b>	<b>≤10</b>	<b>≤ 1</b>

Ad esempio, per il mercurio è richiesto un limite di rivelabilità di 0,2  $\mu\text{g/L}$  (Valore parametrico di 1,0  $\mu\text{g/L}$ ); alcune tecniche analitiche raggiungono 0,3-0,4  $\mu\text{g/L}$  come limite di rivelabilità.

Si può ritenere una **NON conformità** del controllo del mercurio questo mancato raggiungimento delle prestazioni??

Determinazione diretta del mercurio mediante Spettrometria di assorbimento atomico dei vapori freddi (CV – AAS)



**TUTTAVIA È INDISPENSABILE PER I LABORATORI DI CONTROLLO  
DISPORRE DI STRUMENTAZIONE EVOLUTA:  
ESEMPI DI PARAMETRI PREVISTI DAL DL.vo 31/2001  
E RELATIVE TECNICHE ANALITICHE**

<b>PARAMETRO</b>	<b>Tecnica di analisi</b>	<b>Limite di rivelabilità (indicativi)</b>
<b>Ammonio</b>	<b>Cromatografia ionica</b>	<b>0,05 mg/L</b>
	<b>Spettrometria visibile</b>	<b>0,02 mg/L</b>
	<b>Colorimetria in Flow injection analysis</b>	<b>0,01 mg/L</b>
<b>Nitrito</b>	<b>Spettrometria visibile</b>	<b>0,01 mg/L</b>
	<b>Colorimetria in Flow injection analysis</b>	<b>0,002 mg/L</b>
<b>Clorito, Cloruro, Fluoruro, Nitrato, Solfato</b>	<b>Cromatografia ionica</b>	<b>0,05 ÷ 1,00 mg/L</b>
<b>Calcio, Magnesio, Potassio, Sodio</b>	<b>Cromatografia ionica</b>	<b>0,01 ÷ 0,05 mg/L</b>
<b>Metalli: Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Fe, Mn, V</b>	<b>Spettrometria Ass. Atomico – Atomizzazione elettrotermica</b>	<b>0,2 ÷ 2 µg/L</b>

## ESEMPI DI PARAMETRI PREVISTI DAL DL<sub>vo</sub> 31 E RELATIVE TECNICHE ANALITICHE

<b>PARAMETRO</b>	<b>Tecnica di analisi</b>	<b>Limite di rivelabilità (indicativi)</b>
<b>Antiparassitari</b>	<b>Estrazione in fase solida (SPE) gascromatografia con rivelazione in massa</b>	<b>0,01 ÷ 0,1 µg/L</b>
<b>Benzo(a)pirene e IPA</b>	<b>Estrazione in fase solida (SPE o SPME) e gascromatografia con rivelazione in massa</b>	<b>0,001 µg/L</b>
<b>Triometani e 1,2 dicloroetano</b>	<b>Gascromatografia (ECD) abbinata alla tecnica dello spazio di testa dinamico (<i>purge &amp; trap</i>)</b>	<b>0,05 ÷ 0,1 µg/L</b>
	<b>Gascromatografia (ECD) abbinata alla tecnica dello spazio di testa statico</b>	<b>0,5 ÷ 1,0 µg/L</b>
<b>Benzene</b>	<b>Gascromatografica abbinata alla tecnica dello spazio di testa dinamico (<i>purge &amp; trap</i>) o statico</b>	<b>0,1 µg/L</b>
<b>Bromato</b>	<b>Cromatografia ionica</b>	<b>2 µg/L</b>
<b>Cloruro di vinile</b>	<b>Gascromatografica abbinata alla tecnica dello spazio di testa dinamico (<i>purge &amp; trap</i>) o statico</b>	<b>0,1 µg/L</b>

## ESEMPI DI PARAMETRI PREVISTI DAL DL<sup>vo</sup> 31 E RELATIVE TECNICHE ANALITICHE

<b>PARAMETRO</b>	<b>Tecnica di analisi</b>	<b>Limite di rivelabilità (indicativi)</b>
<b>Boro</b>	<b>Spettrometria VIS (Azometina)</b>	<b>0,5 mg/L</b>
	<b>Spettrometria emissione al plasma</b>	<b>0,005 ÷ 0,02 mg/L</b>
<b>Antimonio, Arsenico e Selenio</b>	<b>Spettrometria Ass. atomico – Atomizzazione elettrotermica e metodo idruri</b>	<b>0,5 ÷ 1,0 µg/L</b>
<b>Mercurio</b>	<b>Spettrometria in fluorescenza atomica dei vapori freddi</b>	<b>0,005 ÷ 0,05 µg/L</b>
	<b>Spettrometria Ass. atomico dei vapori freddi</b>	<b>0,2 ÷ 0,5 µg/L</b>
<b>Cianuro</b>	<b>Colorimetria Flow injection analysis</b>	<b>0,001 mg/L</b>

Per l'analisi dei metalli la spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS) consente di raggiungere con più facilità le prestazioni previste nell'Allegato I del DL.vo. 31/200, **ma per gli elevati costi, al momento, non può costituire una tecnica analitica universalmente diffusa**



La spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo ICP-MS consente migliori capacità di rilevamento...**ma la capacità di rilevamento non è tutto nel controllo delle acque**

<b>Elemento</b>	<b>Analisi in ICP-MS Limiti di rivelabilità (indicativi) µg/L</b>
<b>Antimonio</b>	<b>0,01</b>
<b>Arsenico</b>	<b>0,01</b>
<b>Bario</b>	<b>0,02</b>
<b>Boro</b>	<b>0,05</b>
<b>Cadmio</b>	<b>0,001</b>
<b>Cromo</b>	<b>0,01</b>
<b>Rame</b>	<b>0,002</b>
<b>Piombo</b>	<b>0,01</b>
<b>Manganese</b>	<b>0,01</b>
<b>Mercurio</b>	<b>0,01</b>
<b>Nichel</b>	<b>0,05</b>
<b>Selenio</b>	<b>0,1</b>

**Le analisi dei metalli sono oggi ancora prevalentemente condotte con l'impiego della spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica**



**Strumentazione evoluta può essere necessaria per la determinazione di alcuni parametri tra cui cianuro, nitrito e ammonio.**

**Per questi parametri è molto funzionale la Flow injection analysis che utilizza ancora la colorimetria e quindi ancora reattivi “storici” per questi parametri, tuttavia in sistemi evoluti, con maggiori protezioni per l’operatore e con limiti di rivelabilità migliori**

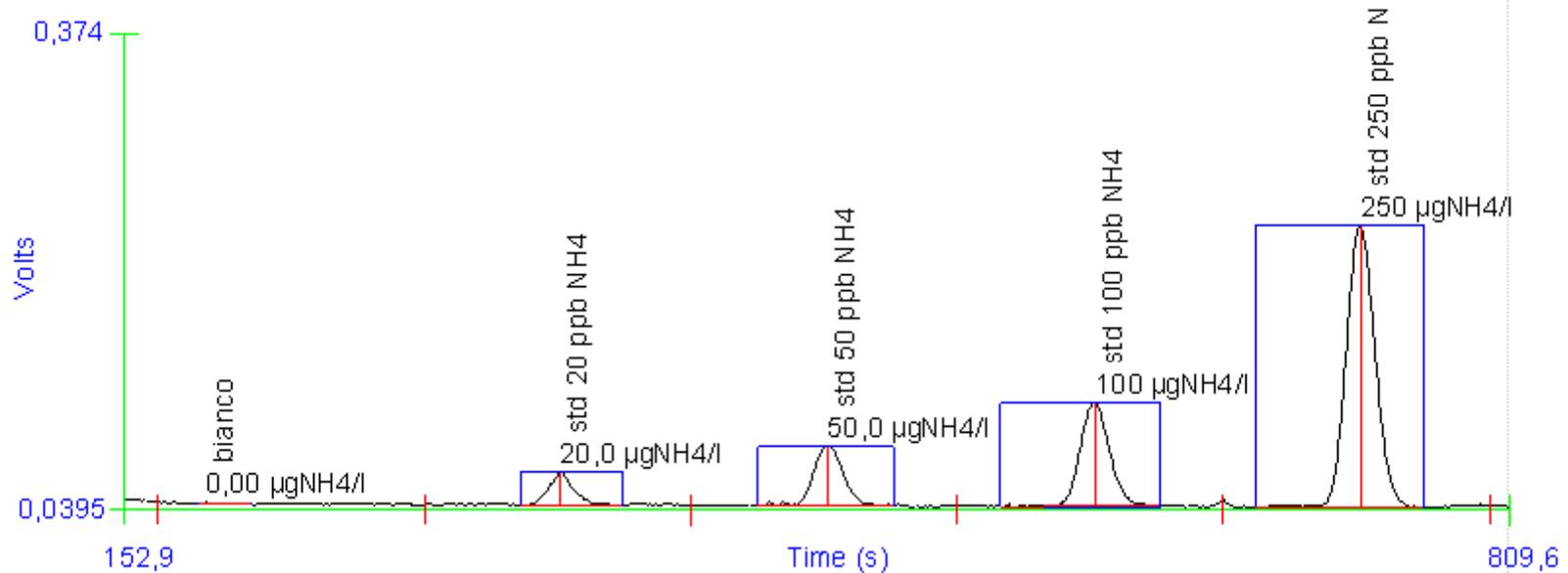


Sample	Rep.	Channel 2 Ammoniaca		
		Conc. ( $\mu\text{gNH}_4/\text{l}$ )	Area (Vs)	Height (V)
bianco	1	-6,02	-0,0541	-0,00269
bianco	1	0,00	0,00475	5,50e-4
std 20 ppb NH4	1	20,0	0,307	0,0229
std 50 ppb NH4	1	50,0	0,676	0,0415
std 100 ppb NH4	1	100	1,15	0,0717
std 250 ppb NH4	1	250	3,12	0,198
std 500 ppb NH4	1	500	6,46	0,411
std 2000 ppb NH4	1	2,00e+3	27,2	1,74
st 20	1	31,0	0,312	0,0201

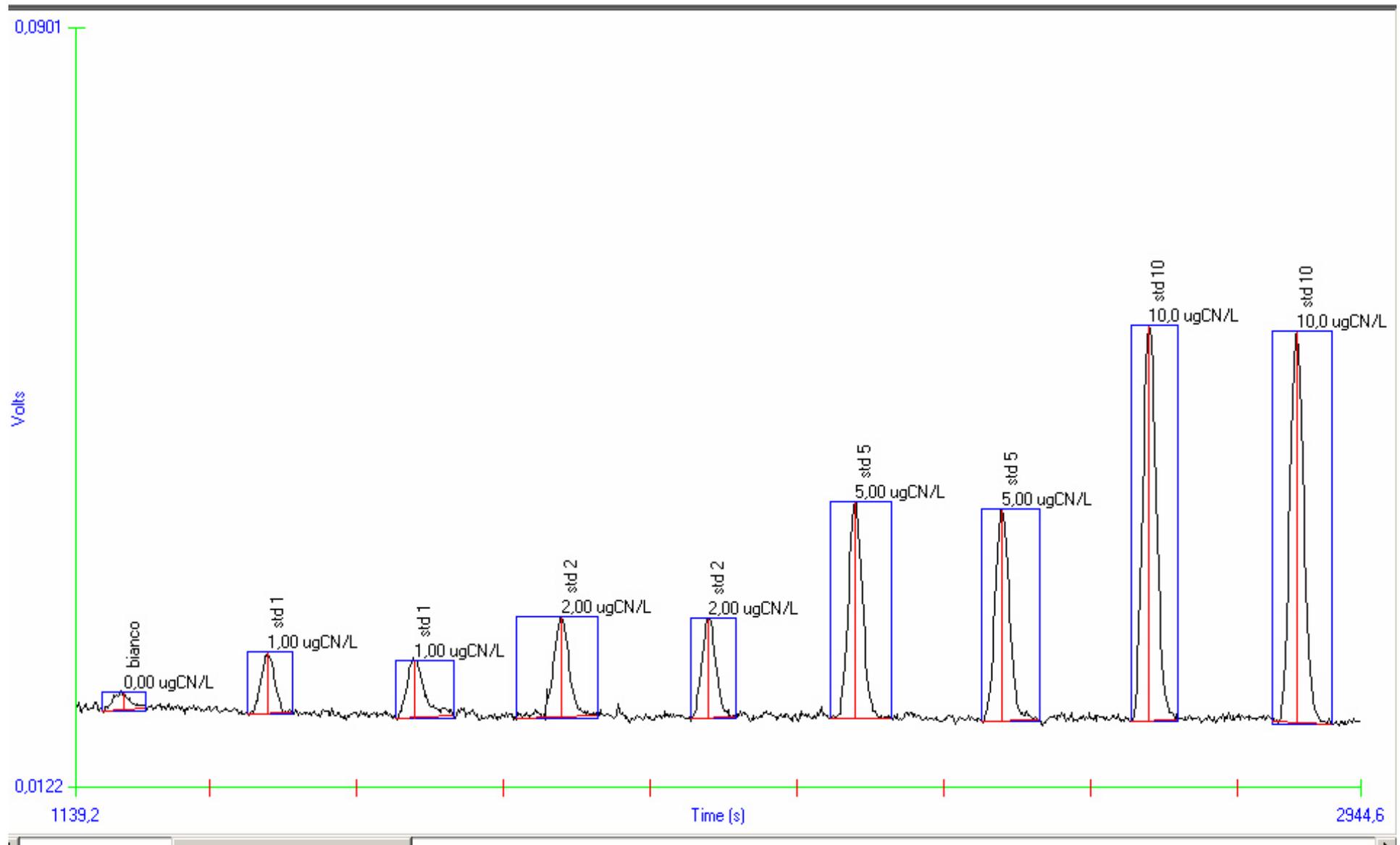
# Ione Ammonio nelle acque

## Flow Injection Analysis

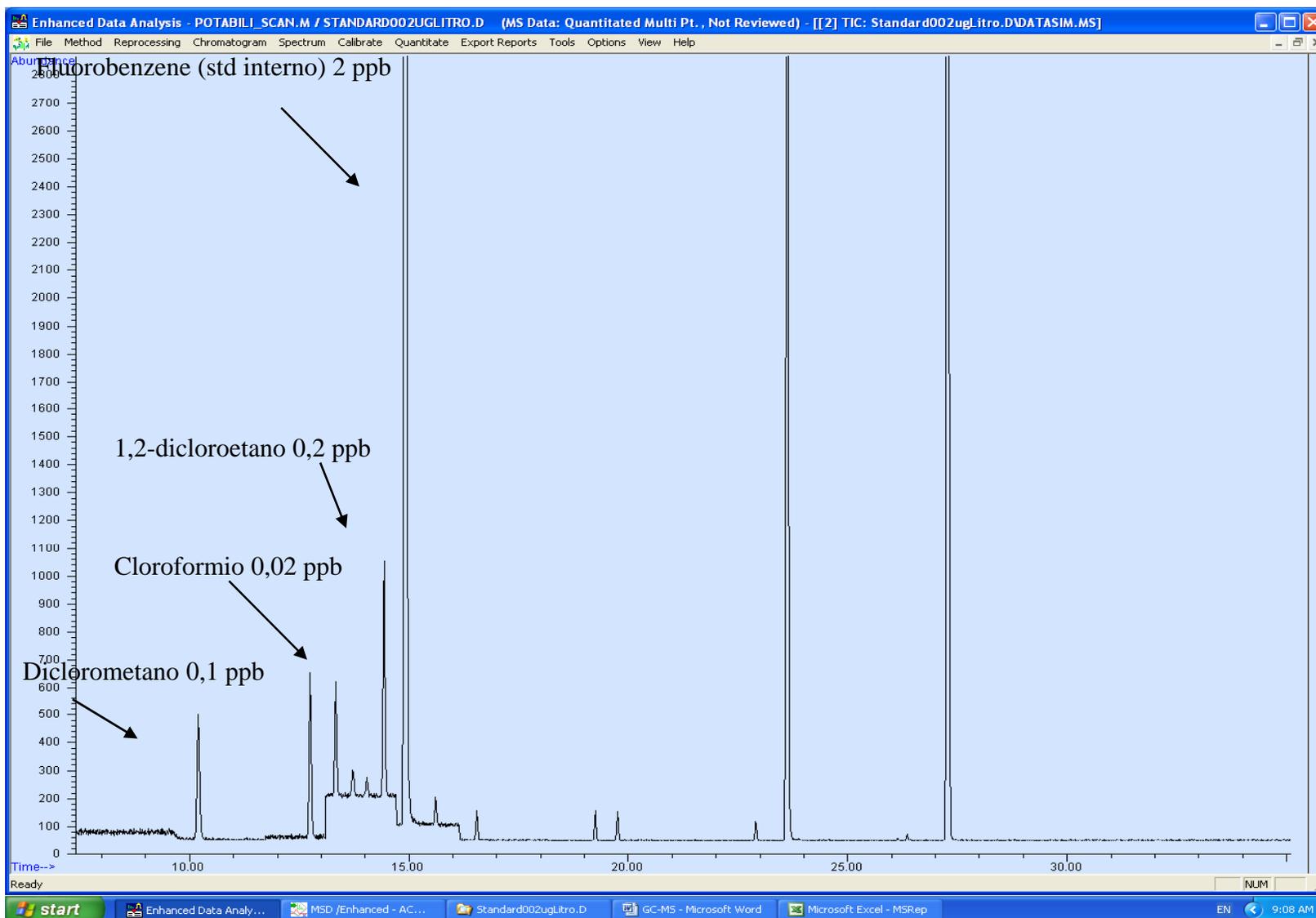
Channel 2 (Ammoniaca) : Current View



# Rivelabilità del cianuro mediante Flow injection analysis



# Solventi clorurati GC-MS – Purge & Trap (SIM) - Esempio di capacità di rivelazione



**c) Conformità dei laboratori alla norma  
UNI CEI EN ISO/IEC 17025, 2005**  
*requisiti generali per la competenza  
dei laboratori di prova e taratura*

Fra i numerosi e variegati aspetti di questa norma si prende in considerazione solo l'aspetto che riguarda l'incertezza di misura

## La norma tecnica UNI CEI EN ISO/IEC 17025 / 2005 in relazione all'incertezza di misura riporta:

### *5.10.3 Rapporti di prova*

*In aggiunta a quanto indicato in 5.10.2., i rapporti di prova devono includere, se necessario per l'interpretazione dei risultati, quanto segue:*

*a)....*

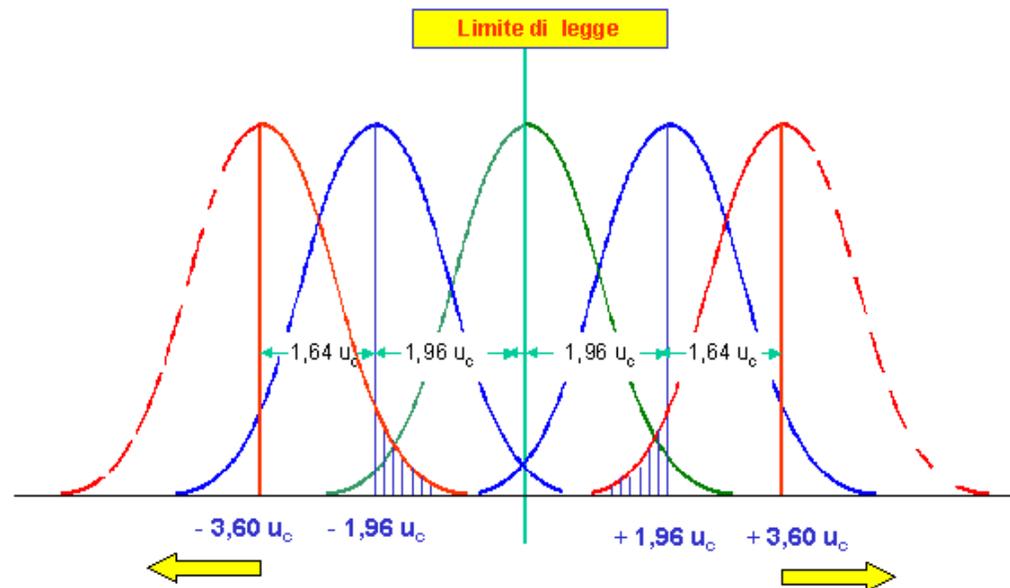
*b)....*

*c) quando applicabile, una dichiarazione circa l'incertezza di misura stimata; informazioni circa l'incertezza sono necessarie nel rapporto di prova quando ciò influisce sulla validità o sull'applicazione dei risultati di prova, quando le istruzioni del cliente lo richiedono, o quando l'incertezza ha influenza sulla conformità con un limite specificato.*

Associare l'incertezza ad ogni risultato analitico prodotto costituisce un esercizio inutile, soprattutto per quei valori che sono molto lontani (molto inferiori o molto superiori ) dal valore limite.

Ogni laboratorio, anche in relazione con i clienti, può stabilire dei criteri per inserire l'incertezza di misura ad un dato risultato

(.....quando l'incertezza ha influenza sulla conformità con un limite specificato..... UNI CEI EN ISO/IEC 17025



## Esempio di campi di applicazione dell'incertezza di misura

<b>Parametro</b>	<b>valore parametrico</b>	<b>Incertezza</b>	<b>Campo espressione incertezza</b>
<b>As</b>	<b>10 µg/L</b>	<b>4 µg/L</b>	<b>6 ÷ 18 µg/L</b>
<b>Fe</b>	<b>200 µg/L</b>	<b>56 µg/L</b>	<b>144 ÷ 312 µg/L</b>
<b>Mn</b>	<b>50 µg/L</b>	<b>14 µg/L</b>	<b>36 ÷ 78 µg/L</b>
<b>Cd</b>	<b>5,0 µg/L</b>	<b>2,0 µg/L</b>	<b>3,0 ÷ 9,0 µg/L</b>
<b>Cr</b>	<b>50 µg/L</b>	<b>18 µg/L</b>	<b>39 ÷ 85 µg/L</b>
<b>Ni</b>	<b>20 µg/L</b>	<b>5 µg/L</b>	<b>15 ÷ 30 µg/L</b>
<b>NO<sub>3</sub></b>	<b>50 mg/L</b>	<b>4 mg/L</b>	<b>46 ÷ 58 mg/L</b>

## **Esempio di gestione dell'incertezza**

I risultati analitici presenti nei Rapporti di prova (RdP) possono contenere l'incertezza di misura secondo quanto riportato nella seguente nota che viene riportata nei RdP stessi:

**“L'incertezza estesa viene associata al valore del parametro ricercato quando essa ricade nell'intervallo  $VL-Ue$  e  $VL+2Ue$ ; dove  $VL$  è il valore limite in relazione alla normativa di riferimento e  $Ue$  è la corrispondente incertezza estesa al livello di probabilità  $p = 0,95$ , fattore di copertura  $k=2$  e numero di gradi di libertà  $n$  maggiore o uguale a 10”**

Per quanto riguarda il confronto del risultato analitico -- con incertezza associata -- con un valore di legge, è possibile riscontrare quattro, ormai ben note, diverse situazioni:

**a) Il risultato e l'intervallo ad esso associato è superiore al valore limite;**

**b) Il risultato è superiore al valore parametrico; quest'ultimo è contenuto nell'intervallo di incertezza associato alla misura;**

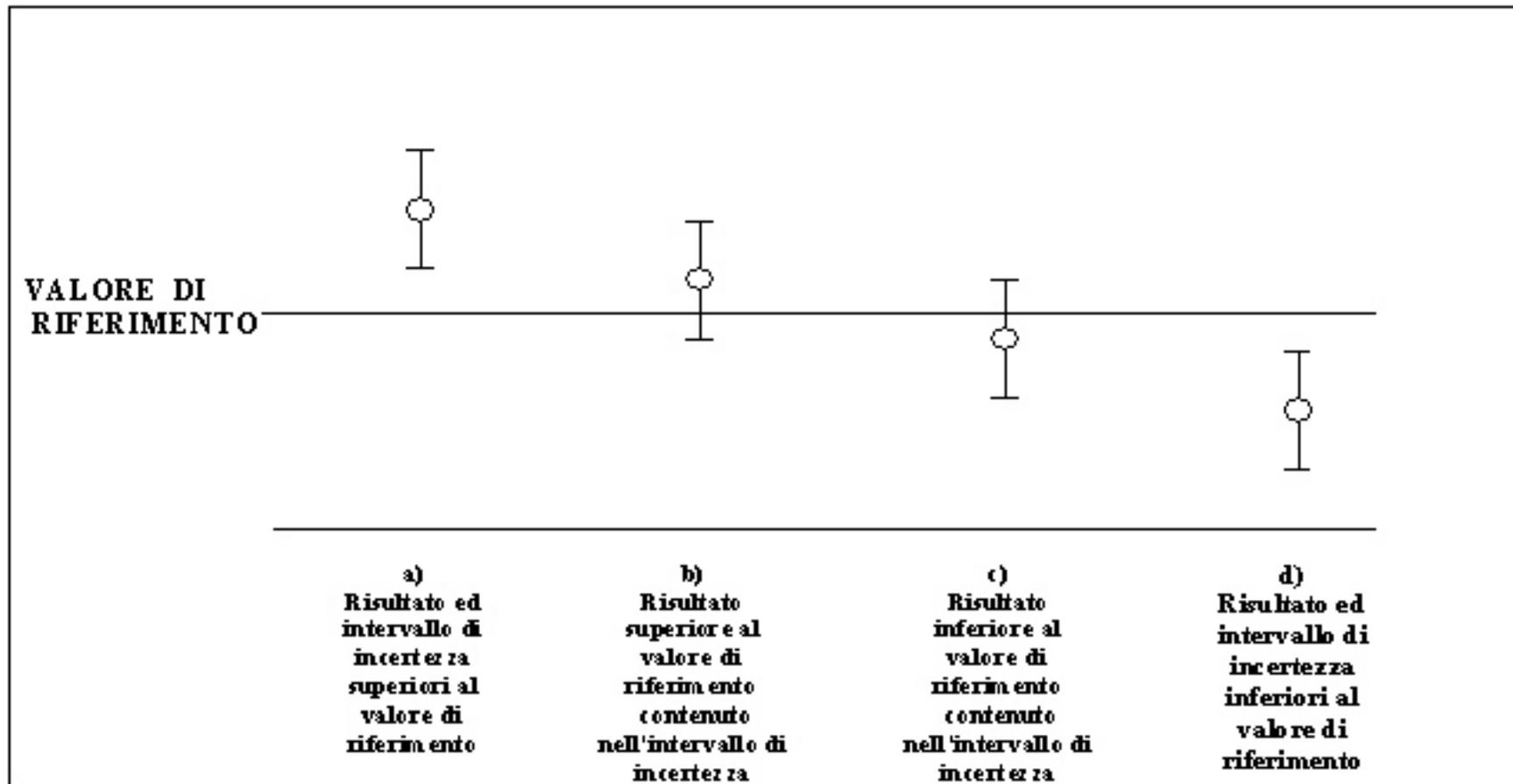
**c) Il risultato è inferiore al valore parametrico; quest'ultimo è contenuto nell'intervallo di incertezza associato alla misura;**

**d) Il risultato e l'intervallo ad esso associato sono inferiori al valore parametrico.**

**Così rappresentate:**

## Le quattro diverse situazioni che possono verificarsi quando ai risultati analitici viene applicata l'incertezza di misura

Da: EURACHEM/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, II ed. 2000)



L'incertezza di misura, nel caso di valori molto distanti dal valore limite non aggiunge alcun valore al dato e non è obbligatoria la sua espressione

Ad esempio,  
con un valore misurato di 0,04 mg/L NO<sub>2</sub>  
l'associazione dell'incertezza di misura ( $\pm 0,01$  mg/L) non ha alcun significato, data la lontananza dal valore limite.

Con un valore misurato di 0,15 mg/L NO<sub>2</sub>  
(valore parametrico 0,10 mg/L NO<sub>2</sub>)  
è necessario esprimere l'incertezza di misura;  
l'espressione dei risultati dovrebbe essere la seguente:

**Nitrito 0,15  $\pm$  0,06 mg/L NO<sub>2</sub>**

**(In questo caso l'intervallo di valori costituito dal risultato associato all'incertezza intercetta il valore limite: caso b)**

## Quanto è incerta l'incertezza?

**Confronto dei valori di incertezza applicati allo stesso parametro in differenti laboratori pubblici di controllo**

<b>Parametro</b>	<b>Valore di Parametro</b>	<b>U.d.M.</b>	<b>Incertezza ARPA RE (intorno al VdP)</b>	<b>Incertezza ARPAT FI (intorno al VdP)</b>	<b>Incertezza ARPAT SI (intorno al VdP)</b>
antimonio	5,0	µg/L	2,2	2,3	-
arsenico	10	µg/L	2	4	3
benzene	1,0	µg/L	0,4	0,45	0,44
benzopirene	0,010	µg/L	0,004	0,004	0,004
cadmio	5,0	µg/L	1,9	2,0	3,0
cromo	50	µg/L	14	17	18
rame	1,0	mg/L	0,2	0,3	0,2
1,2 dicloroetano	3,0	µg/L	1,3	1,3	1,3
fluoruro	1,5	mg/L	0,4	0,3	0,3
piombo	25	µg/L	4	9	7
mercurio	1,0	µg/L	0,5	0,4	0,5
nichel	20	µg/L	5	5	5
nitrati	50	mg/L	6	4	3
clorito	700	µg/L	118	175	-

Nota: per incertezza si intende quella estesa (Ue)

Confronto dei valori di incertezza applicati allo stesso parametro in differenti laboratori pubblici di controllo

<b>Parametro</b>	<b>Valore di Parametro</b>	<b>U.d.M.</b>	<b>Incetezza ARPA RE (intorno al VdP)</b>	<b>Incetezza ARPAT FI (intorno al VdP)</b>	<b>Incetezza ARPAT SI (intorno al VdP)</b>
<b>pH</b>	<b>6,5÷9,5</b>		<b>0,4</b>	<b>0,2</b>	<b>0,4</b>
<b>Sodio</b>	<b>200</b>	<b>mg/L</b>	<b>30</b>	<b>12</b>	<b>20</b>
<b>alluminio</b>	<b>200</b>	<b>µg/L</b>	<b>52</b>	<b>50</b>	<b>-</b>
<b>ammonio</b>	<b>0,50</b>	<b>mg/L</b>	<b>0,18</b>	<b>-</b>	<b>0,15</b>
<b>cloruro</b>	<b>250</b>	<b>mg/L</b>	<b>25</b>	<b>22</b>	<b>22</b>
<b>conduttività</b>	<b>2500</b>	<b>µS/cm</b>	<b>25</b>	<b>100 (a)</b>	<b>25 (b)</b>
<b>ferro</b>	<b>200</b>	<b>µg/L</b>	<b>48</b>	<b>56</b>	<b>51</b>
<b>manganese</b>	<b>50</b>	<b>µg/L</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>(a) olistico</b>	<b>Nota: per incetezza si intende quella estesa (Ue)</b>				
<b>(b) metrologico</b>					

## Considerazioni generali sull'incertezza di misura

1. Non esiste un unico modo di calcolare l'incertezza di misura; essa viene **stimata** secondo differenti approcci:
  - con l'utilizzo dei risultati dei circuiti interlaboratorio (approccio olistico),
  - con l'approccio di tipo metrologico,
  - con le relazioni empiriche di Horwitz e di Thompson,
  - oppure utilizzando quella riportata in metodi normati.
2. l'incertezza di misura va associata al risultato analitico nell'“intorno” del valore di legge. Quando il risultato analitico è molto lontano da tale valore, l'incertezza non produce alcuna informazione aggiuntiva.

## Considerazioni generali sull'incertezza di misura

3. per certi parametri, differenti laboratori utilizzano incertezze di misura molto simili;
4. per uno stesso parametro, a seconda dell'approccio di calcolo, il valore dell'incertezza può variare molto;
5. per parametri particolarmente critici e con valori parametrici molto bassi, ad esempio benzo(a)pirene ( $0,010 \mu\text{g/L}$ ), l'incertezza può raggiungere il 50 % del valore parametrico e ciò non deve costituire motivo di non accettabilità di tale valore;

ad esempio, in relazione ai differenti sistemi di calcolo, si ha per gli IPA:

da approccio olistico:  $60 \div 70 \%$ ;

secondo Thompson:  $44 \%$ ;

## Considerazioni generali sull'incertezza di misura

6. parallelamente all'incertezza di misura occorre lavorare sull'accuratezza del risultato, un aspetto talvolta trascurato; importante partecipare ai circuiti interlaboratorio anche per la verifica di questo parametro;
7. influenza della fase del campionamento - Gli studi disponibili mettono in evidenza che **l'incertezza associata al campionamento può contribuire anche per il 30-50 % all'incertezza associata al risultato analitico finale** ed è di gran lunga più elevata rispetto all'incertezza associata alla fase analitica.

## **Incertezza e dichiarazione di conformità**

Sulla base del dato con incertezza associata, il laboratorio riporta nel Rapporto di prova, la dichiarazione di non conformità al limite di legge in tutti i casi in cui il risultato è  $\geq \mathbf{LdL} + \mathbf{Ue}$  (nei casi in cui il legislatore preveda il non superamento del LdL) e riporterà la dichiarazione di conformità quando il risultato risulta  $\mathbf{<LdL - Ue}$ .

Nell'intervallo dei risultati compresi tra  $\mathbf{LdL - Ue}$  e  $\mathbf{LdL + Ue}$ , il laboratorio può esprimere comunque **un parere od interpretazione, con il quale valuterà la conformità o non conformità.**

*LdL: limite di legge; Ue: incertezza estesa*

## **D) Alcune criticità indotte da interpretazioni non chiare del DL.vo 31**

### **Torbidità**

*Torbidità: Accettabile per i consumatori e senza variazioni anomale*

A questo parametro è associata la nota 7 (All. 1, parte C) che riporta: *in caso di trattamento delle acque superficiali si applica il valore di parametro di 1,0 NTU (unità nefelometriche di torbidità) nelle acque provenienti da impianti di trattamento.*

Sembrerebbe che questo limite sia applicabile solo alle acque superficiali. Tuttavia valori anomali di torbidità si riscontrano anche in acque di provenienza mista o talvolta sotterranee (in quelle sotterranee dove è presente ferro può verificarsi torbidità per fenomeni di ossidazione di questo metallo). Se è comunque dimostrato che sino a 5 NTU non si ha un peggioramento della disinfezione (se tale operazione è condotta correttamente con concentrazione di disinfettante e tempo di contatto sufficienti), tuttavia oltre 1 NTU la torbidità è spesso visibile ad occhio nudo.

## **D) Alcune criticità indotte da interpretazioni non chiare del DL. vo 31**

### **Idrocarburi**

La presenza di idrocarburi diversi dal benzene crea difficoltà per una loro valutazione sulla base di riferimenti a valori limite non riportati.

### **Composti organoalogenati**

La presenza di composti organoalogenati diversi da quelli indicati nell'allegato I parte B del DL.vo 31/2001 crea difficoltà per una loro valutazione sulla base di valori limite non indicati.

## D) Alcune criticità indotte da interpretazioni non chiare del DL.vo 31

### Cloruro di vinile

In relazione al cloruro di vinile (valore di parametro 0,5 µg/L), è riportato il richiamo alla Nota 1 che recita: *“Il valore di parametro si riferisce alla concentrazione monomerica residua nell’acqua calcolata secondo le specifiche di rilascio massimo del polimero corrispondente a contatto con l’acqua”*. Al momento questo nota indirizza alla ricerca indiretta di questa sostanza che invece, sulla base di recenti esperienze, può trovarsi nelle acque sotterranee utilizzate a scopo potabile per cause diverse da cessioni di polimero.

e quindi si evidenzia la necessità di considerare questo parametro fra quelli di controllo ordinario (metodo gascromatografico con rivelazione in massa in spazio di testa statico o in purge & trap).

## D) Alcune criticità indotte da interpretazioni non chiare del DL.vo 31

### Nitrito

Nell'all. 1 parte B del DL.vo 31 in relazione al valore parametrico del nitrito nelle acque si ha:

*Nitriti 0,50 mg/l - Nota 5 -*

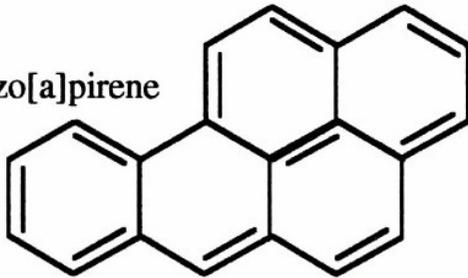
*Nota 5 - Deve essere soddisfatta la condizione:  $[nitrato]/50 + [nitrito]/0.5(0.1) \leq 1$ , ove le parentesi quadre esprimono la concentrazione in mg/L per il nitrato ( $NO_3$ ) e per il nitrito ( $NO_2$ ), e il valore di 0,10 mg/L per i nitriti sia rispettato nelle acque provenienti da impianti di trattamento.*

*Appare poco chiaro quale sia il valore parametrico da applicare perché la quasi totalità delle acque potabili proviene da impianti di potabilizzazione (impropriamente chiamati “di trattamento” nel DL.vo 31/2001)*

Hg Pb Ni

$\text{CHCl}_3$

Benzo[a]pirene



Grazie dell'attenzione ..... abbiamo  
terminato