

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Trattamento dei dati inferiori
al limite di rivelabilità
nel calcolo dei risultati analitici**

A cura di Edoardo Menichini (a), Giuseppe Viviano (a)
e il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità
“Metodiche per il rilevamento delle emissioni
in atmosfera da impianti industriali”

Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

04/15

Istituto Superiore di Sanità

Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici.

A cura di Edoardo Menichini, Giuseppe Viviano e il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"
2004, v, 19 p. Rapporti ISTISAN 04/15

Nel calcolo della concentrazione media di più campioni o della concentrazione cumulativa di più sostanze, la scelta del criterio con cui considerare i dati inferiori al Limite di Rivelabilità (LR) può comportare, in particolare, la conformità o meno al valore limite di emissione. Obiettivo di questo documento è fornire un criterio unico che garantisca omogeneità di applicazione e valutazione da parte dei diversi laboratori di controllo. La sostituzione dei dati Non Rivelabili (NR) con un valore pari al LR/2 risulta essere la soluzione ottimale: rappresenta un punto di equilibrio tra le soluzioni che sottostimano ($NR = 0$) o sovrastimano ($NR = LR$) il valore vero, è ragionevolmente cautelativa dal punto di vista sanitario, praticabile (rispetto ad altri approcci statistico-grafici di una certa complessità), ed in accordo con le conclusioni di vari studi riportati in letteratura e con le indicazioni di altri organismi. Questa soluzione richiede l'uso di metodi con un LR basso rispetto al valore limite di emissione.

Parole chiave: Conformità, Non rivelabile, Rilevamento delle emissioni, Valori limite di emissione

Istituto Superiore di Sanità

Treatment of data below the detection limit in the calculation of analytical results.

Edited by Edoardo Menichini, Giuseppe Viviano and the Working group Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"
2004, v, 19 p. Rapporti ISTISAN 04/15 (in Italian)

When calculating the mean concentration of a data set or the cumulative concentration of various substances, the choice of the calculation method for dealing with data below the Limit of Detection (LD) may affect, in particular, the compliance with the emission limit value. The objective of this document is to provide one method allowing a uniform approach and evaluation by different laboratories performing analytical controls. Substituting Not Detected (ND) data with a value equal to LD/2 results to be the optimum solution: it represents a balance point between the solutions which underestimate ($ND = 0$) or overestimate ($ND = LD$) the true value, is reasonably precautionary in health-related studies, is feasible, and in agreement with the conclusions of various literature studies and with the approaches followed by other bodies. This solution requires using analytical methods with a low LD with respect to the emission limit value.

Key words: Compliance, Emission analysis, Emission limit values, Not detected

Per informazioni su questo documento scrivere a: emenichini@iss.it; giuseppe.viviano@iss.it

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it.

Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Paola De Castro* e *Sandra Salinetti*
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

© Istituto Superiore di Sanità 2004

**Composizione del Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità
"Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"**

Viviano Giuseppe (coordinatore)	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Cattani Giorgio	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Cattoni Bruno	<i>Provincia autonoma di Trento</i>
Chiavarini Salvatore	<i>Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA)</i>
Contardi Carla	<i>Regione Piemonte</i>
di Domenico Alessandro	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Di Filippo Patrizia	<i>Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza sul Lavoro (ISPESL)</i>
Fabris Piero	<i>Regione Lombardia</i>
Fortuna Fabio	<i>Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici (APAT)</i>
Fuselli Sergio	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Marcheggiani Massimo	<i>Agenzia Regionale Protezione Ambiente (ARPA) Marche</i>
Marconi Achille	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Menichini Edoardo	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Merli Franco	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Mondino Manlio	<i>Regione Lazio</i>
Pagotto Piero	<i>Regione Emilia Romagna</i>
Penna Marina	<i>Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio</i>
Puglisi Giuseppe	<i>Ministero delle Attività Produttive</i>
Quaresima Emma	<i>Ministero della Salute</i>
Romanelli Mario	<i>Regione Toscana</i>
Rotatori Mauro	<i>Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)</i>
Settimo Gaetano	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Sibilio Stefano	<i>Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI)</i>
Turrio Baldassarri Luigi	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Ziemacki Gianni	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>
Sebastianelli Elena (segreteria)	<i>Istituto Superiore di Sanità (ISS)</i>

INDICE

Premessa	v
Trattamento dei dati non rivelabili	1
Limite di rivelabilità	1
In quali casi si pone il problema	2
Studi riportati in letteratura	3
Indicazioni di alcuni organismi	6
Monitoraggio di PCDD/F in aria (Regno Unito)	6
Misure di esposizione occupazionale (AIHA)	6
Contaminazione alimentare (WHO)	6
Contaminazione alimentare (Commissione europea)	7
PCDD/F e PCB	7
IPA	7
Micotossine	7
Contaminazione alimentare da PCDD/F e PCB (Istituto Superiore di Sanità)	8
Possibili soluzioni	9
Esempi di applicazione delle diverse soluzioni a casi reali	10
Contaminazione alimentare da PCDD/F e PCB	10
Concentrazioni di PCDD/F alle emissioni di un inceneritore di rifiuti speciali	10
Conclusioni	13
Bibliografia	15
Appendice	
Protocollo operativo per le misure delle emissioni in atmosfera da impianti industriali	17

PREMESSA

Nell'ambito della Commissione per la Revisione delle Linee guida, di cui all'art. 2 del DM 12 luglio 1990 "Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione", istituita presso il Ministero dell'Ambiente, emerse la necessità di aggiornare e integrare le metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali.

A tal fine il Ministero dell'Ambiente richiese all'Istituto Superiore di Sanità (ISS) di attivare, presso il Laboratorio di Igiene Ambientale, uno specifico gruppo di lavoro. L'ISS, accogliendo tale richiesta, ha istituito nel 1997 il Gruppo di lavoro "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali" costituito da esperti dello stesso ISS e di altri Istituti di ricerca e Enti (la composizione del Gruppo di lavoro viene riportata a pag. i).

In tale Gruppo di lavoro vengono esaminate le problematiche relative al rilevamento delle emissioni industriali; in particolare vengono valutate le metodiche esistenti (UNI, CEN, ISO, ecc.) idonee per tale rilevamento e, ove necessario, ne vengono messe a punto di nuove.

Un aspetto importante nel campo del rilevamento e del controllo, che è stato discusso a lungo nell'ambito del Gruppo di lavoro, è quello relativo alla verifica del rispetto di un valore limite di emissione, nel caso questo si riferisca ad una sommatoria di diversi inquinanti o di diversi congeneri. Il calcolo della concentrazione in emissione può, qualora non tutti i congeneri risultino rivelabili, dare risultati differenti a seconda di quale valore si attribuisca ai dati inferiori al limite di rivelabilità ovvero "non rivelabili" (NR).

Questo aspetto si presenta frequentemente, ad esempio, nel controllo del limite di emissione delle diossine (policlorodibenzodiossine-policlorodibenzofurani, PCDD-PCDF) da impianti di incenerimento, che deve essere calcolato come sommatoria di 17 congeneri, alcuni dei quali possono risultare NR. Problemi analoghi si presentano quando il risultato venga calcolato come media relativa a più misure, di cui alcune risultano NR.

L'individuazione e l'adozione di un "criterio unico concordato", con cui trattare tali dati, consentirà una omogeneità nei controlli delle emissioni da impianti industriali e una uniformità di comportamenti nella applicazione della normativa.

Il Coordinatore
del Gruppo di lavoro
Giuseppe Viviano

TRATTAMENTO DEI DATI NON RIVELABILI

Nel calcolo dei risultati relativi all'analisi delle emissioni in atmosfera, i dati di concentrazione inferiori al Limite di Rivelabilità (LR) vengono trattati con differenti criteri dagli operatori del settore nei vari laboratori o Enti. I due criteri più comunemente impiegati consistono nell'assegnare a tali dati di concentrazione il valore "0" oppure quello corrispondente all'LR; un terzo criterio a volte impiegato consiste nell'assegnare il valore corrispondente all'LR/2.

La diversità dei risultati, in funzione del criterio adottato, comporta due problemi particolarmente rilevanti:

- a) la possibilità di risultati differenti relativi allo stesso campione da parte di diversi laboratori;
- b) la possibilità che uno stesso campione sia conforme o meno ad uno specifico valore limite di emissione (o altro standard di qualità).

Obiettivo di questo documento è quello di definire un criterio unico con cui trattare i dati di concentrazione inferiori all'LR, al fine di evitare mancanza di omogeneità nella valutazione dei risultati e, in particolare, nell'applicazione della normativa.

Nel seguito del documento, ci si riferirà ai dati inferiori all'LR come dati NR: *non rivelabile* è il termine correntemente usato in Italia; *not detectable* e *not detected* (ND) sono i termini usati nei testi in lingua inglese.

Limite di rivelabilità

Ci si riferisce qui all'LR "del metodo" nelle condizioni sperimentali applicate. Esso è funzione di vari parametri, tra cui il volume di campionamento (e dunque il tempo e la portata di prelievo), la pulizia del "bianco" e l'LR "strumentale". Quest'ultimo può essere descritto, in termini generali, come quella concentrazione che dà un segnale strumentale significativamente differente dal segnale del rumore di fondo. In pratica, c'è tuttora uno scarso accordo sull'interpretazione da dare a "significativamente differente" (o, in altri termini, sul livello di probabilità da accettare nel decidere tale differenza), così come sulla procedura analitica da seguire per determinare l'LR. In assenza di una norma vincolante, ad ogni analista è di fatto lasciata una certa discrezionalità nel decidere cosa intende per LR e come determinarlo.

L'LR viene comunemente definito come "la concentrazione che dà un segnale pari al segnale medio di n misure replicate del bianco più tre volte la deviazione standard di tali misure". Per molti scopi, esso viene espresso, secondo una definizione classica, come "la concentrazione che dà un segnale pari a tre volte quello del rumore". Per semplicità di trattazione, ci si riferisce qui all'LR calcolato secondo queste definizioni. Altri metodi sono stati proposti da vari organismi per il calcolo dell'LR, più rigorosi da un punto di vista statistico ma più complessi da impiegare; la loro trattazione esula tuttavia dagli obiettivi di questo documento.

Si osserva inoltre che, se in luogo o in aggiunta all'LR, viene calcolato il "limite di quantificazione", a questo si applicano le stesse considerazioni qui svolte per l'LR. Le definizioni date per il limite di quantificazione sono analoghe a quelle sopra riportate per il LR, salvo che invece di "tre volte" viene comunemente adottato un numero compreso tra sei e dieci.

In quali casi si pone il problema

Il problema del trattamento dei dati NR si pone, in particolare, nei seguenti due casi:

- quando occorre calcolare, per una sostanza, la concentrazione media a partire da più misure di cui alcune risultano NR;
- quando occorre calcolare la concentrazione cumulativa (o “sommatoria”) di più sostanze, di cui alcune risultano NR.

Il trattamento dei dati NR assume ovviamente la massima rilevanza quando il risultato delle misure deve essere valutato ai fini della conformità ad un valore limite di emissione o altro standard di qualità. Si prenda, ad esempio, il caso di un’ipotetica sostanza con valore limite di emissione pari a 10 mg/m^3 , determinata in triplicato con risultati pari a:

$$13 \text{ mg/m}^3 - 15 \text{ mg/m}^3 - \text{NR}$$

e con $\text{LR} = 5 \text{ mg/m}^3$ la media risulta:

$$9 \text{ o } 11 \text{ mg/m}^3$$

a seconda che il dato NR venga assunto pari a 0 o all’LR. Dunque, la conformità o meno dipende in questo caso dalla scelta del criterio.

STUDI RIPORTATI IN LETTERATURA

In letteratura sono disponibili molti lavori in cui è stato specificamente discusso il trattamento dei dati NR da un punto di vista statistico-matematico. Di seguito si riporta una sintetica rassegna della letteratura consultata, con le conclusioni – per ogni lavoro – ritenute di maggiore interesse ai fini di questo documento. Le applicazioni e le simulazioni riportate nei lavori che seguono sono state effettuate su matrici ambientali di varia natura: nonostante siano diverse dalla matrice “emissioni in atmosfera”, esse vengono ugualmente citate qui in quanto lo specifico tipo di matrice non influenza, almeno in prima approssimazione, la sostanziale validità delle conclusioni dei singoli lavori.

Secondo Kushner (1976), sulla base di uno studio di tipo matematico relativo a due metodi per il trattamento dei dati NR, la sostituzione di NR con l'LR/2 introduce un errore che dovrebbe essere accettabile nella maggior parte delle applicazioni. In presenza di una distribuzione log-normale dei dati NR, si può ottenere un'accuratezza maggiore nel calcolo di media e deviazione standard geometriche ricorrendo ad un secondo metodo, basato sulla teoria della *maximum likelihood estimation* (metodo successivamente discusso da Haas e Scheff, 1990, e da Hornung e Reed, 1990): una tecnica matematica che estrapola la distribuzione dei dati rivelati alla porzione di dati sotto l'LR, al fine di produrre stime più verosimili della media e della deviazione standard. Questa procedura, tuttavia, è piuttosto laboriosa e lunga.

Gilbert e Kinnison (1981), simulando l'applicazione di diverse procedure di sostituzione su set di dati relativi a distribuzioni log-normali di radionuclidi, hanno concluso che se oltre circa il 50% dei risultati è costituito da dati NR, qualunque procedura diventa in linea di massima inefficace e non resta che adottare la pratica comune di sostituire i dati NR con l'LR e riportare la media, così calcolata, come “stima affetta da errore”.

Cohen e Ryan (1989) hanno impiegato tecniche di simulazione su misure *indoor* di composti organici volatili, applicando tre diversi metodi su diverse distribuzioni log-normali, con differenti deviazioni standard geometriche (*Geometric Standard Deviation*, GSD) e differenti percentuali di dati NR:

(a) *Uniform fill-in*

Sostituzione di ogni dato NR con un valore scelto casualmente da una distribuzione uniforme tra 0 e l'LR, nel caso di set di misure con oltre il 50% di dati NR.

(b) *Log fill-in*

Analogo al precedente salvo l'uso di una distribuzione log-normale tra 0 e l'LR, considerando che la plausibilità di questa è supportata da dati sia sperimentali che teorici sull'inquinamento dell'aria), nel caso di set con meno del 50% di dati NR.

(c) sostituzione dei dati NR con LR/2.

La procedura del *fill-in* “con i valori attesi” era stata precedentemente trattata da Gleit (1985) e valutata positivamente, rispetto alla sostituzione con una costante, in relazione alla capacità di fornire una buona stima di media e varianza, ma richiedeva una procedura iterativa al computer piuttosto lunga.

Con il metodo (a), l'errore è risultato relativamente alto ma decrescente all'aumentare della GSD; con il metodo (b), in presenza di circa il 30% di dati NR, si è ottenuto il risultato opposto (accuratezza molto buona che tuttavia aumentava con la GSD); il metodo “NR = LR/2” tendeva a fornire errori moderati ma crescenti con la GSD. Gli autori hanno concluso che, a causa delle variabili in gioco (in particolare, la percentuale di dati NR e la forma della loro distribuzione), è difficile scegliere un'unica tecnica che sia ottimale in ogni situazione; l'aspetto critico è

costituito dal fatto che per scegliere la migliore tecnica occorrerebbe, in particolare, conoscere preventivamente la GSD.

Haas e Scheff (1990) hanno effettuato uno studio comparato di sei procedure usando simulazioni Monte Carlo, inclusa una simulazione basata su una distribuzione empirica di dati di inquinamento atmosferico. I risultati più accurati sono stati ottenuti con una procedura modificata del metodo *restricted maximum likelihood* suggerito da Persson e Rootzen (1977), a sua volta consistente in un'evoluzione del metodo basato sulla *maximum likelihood estimation* sopra citata: tale procedura è risultata robusta verso le distribuzioni non normali, incluse quelle con una coda accentuata, quelle fortemente asimmetriche e quelle log-normali.

L'accuratezza del metodo "NR = LR/2" è stata confrontata con quella del metodo *maximum likelihood estimation* e del metodo "NR = LR/√2" (Hornung e Reed, 1990). Gli autori hanno rilevato come il metodo *maximum likelihood estimation*, per quanto molto accurato (se applicato a set di misure con una quota di dati NR inferiore al 50%), sia complesso da applicare a causa dei laboriosi calcoli che comporta. La sostituzione con LR/2 è risultata efficace nel fornire misure accurate della media e della deviazione standard geometriche quando la distribuzione (log-normale) è fortemente asimmetrica (GSD approssimativamente ≥ 3 ; la forma della distribuzione si riferisce ovviamente alla porzione dei dati rivelati). Con distribuzioni log-normali non fortemente asimmetriche, la sostituzione con LR/√2 ha fornito i risultati più accurati. Ciò trova la sua giustificazione matematica (riportata nel lavoro originale, cui si rimanda per uno studio più approfondito di questo aspetto) nell'approssimare a un triangolo rettangolo l'area a sinistra dell'LR (lungo la coda ripida della distribuzione log-normale); l'assunzione "NR = LR/2" implica, invece, una distribuzione uniforme delle misure sotto l'LR e dunque un'approssimazione ad un rettangolo dell'area a sinistra (quella corrispondente ai dati non rivelabili) della distribuzione delle misure (v. anche Rao *et al.*, 1991). Gli autori concludono, infine, osservando come sia discutibile riportare media e deviazione standard se i dati NR sono più della metà: in questo caso, la migliore descrizione dei dati può essere semplicemente ottenuta riportando l'intervallo dei dati rivelati e la percentuale di quelli NR. Se tuttavia occorre comunque fornire una stima della media, il metodo migliore da usare è probabilmente quello basato sulla sostituzione con LR/2.

Nel caso in cui i dati NR siano un'ampia percentuale del totale, è stato proposto l'uso dell'analisi *log-probit* (Travis e Land, 1990). Tale analisi comporta un approccio grafico basato sull'assunzione che i dati NR abbiano la stessa distribuzione log-normale di quelli rivelati appartenenti allo stesso set di misure. A titolo di esempio, questo approccio è stato applicato al caso delle misure della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina nei pesci.

Rao *et al.* (1991) hanno confrontato vari metodi per la sostituzione dei dati NR: l'uso di valori fissi (0, LR/2, LR/√2, LR), l'uso di valori derivati dall'assumere determinate distribuzioni (uniforme e normale) per i dati NR, i metodi *bootstrap fill-in* e *maximum likelihood estimation*. Simulando, su dati ipotetici, diversi LR corrispondenti ad un taglio dei dati rivelati al 10°, 30° e 50° percentile, gli autori hanno riscontrato un ottimo accordo tra le medie ottenute con i metodi "LR/2", "LR/√2", "uniforme", "normale", *bootstrap fill-in*, *maximum likelihood estimation*. Tutti i metodi testati, applicati a dati reali relativi a misure di diclorometano in aria, hanno fornito risultati in buon accordo, per quanto riguarda sia le medie che i loro limiti fiduciali superiori. Trattando dati reali relativi a misure di diossine in aria, nel caso di metodi che implicano la sostituzione con una distribuzione di valori, sono risultate in buon accordo le medie ma non i limiti fiduciali superiori: questi ultimi sono infatti sensibili alle assunzioni sottintese ai diversi metodi riguardo la natura dei dati NR. Sempre con i dati relative alle diossine, la sostituzione con un unico valore ha comportato invece variazioni significative in funzione del metodo: passando dalla sostituzione dei dati NR con 0 a quella con l'LR, le

concentrazioni medie (espresse in pg/m^3) sono risultate aumentare, in tre diversi anni, da 0,31 a 0,46, da 0,18 a 0,34, da 0,13 a 0,34.

Clarke (1998) ha effettuato un esercizio di ricostituzione dei dati NR in campioni di dimensioni molto piccole ($n < 10$), quali si ritrovano tipicamente nelle analisi ambientali. La simulazione è stata fatta su misure relative ad analisi di sedimenti. Sono stati confrontati 10 metodi, tra cui: la sostituzione con l'LR, con l'LR/2 e con 0, la sostituzione con una distribuzione uniforme di numeri casuali o di numeri equamente distanti, vari metodi di stima basati sull'assunzione di diverse distribuzioni. L'uso della sostituzione con LR/2 ha dato prestazioni statistiche uguali o superiori a quelle ottenute con altri metodi più complessi. In particolare, prestazioni statistiche piuttosto scarse, in contrasto con quanto precedentemente riportato in letteratura, sono state fornite dal metodo della *maximum likelihood estimation*.

Quest'ultimo metodo è stato poi riconsiderato da Finkelstein e Verma (2001), i quali hanno osservato come sia reso oggi più facile dall'uso dei moderni fogli elettronici.

Glass e Gray (2001) hanno applicato tre metodi alle misure di esposizione professionale a benzene nell'industria petrolifera: la sostituzione con LR/2, con $\text{LR}/\sqrt{2}$ e con valori derivati dall'extrapolare alla porzione di dati NR l'informazione contenuta nei dati rivelati. Il primo metodo (LR/2) si è dimostrato il più idoneo.

Varie altre procedure sono state proposte (Owen e DeRouen, 1980; Helsel, 1990; Slymen *et al.*, 1994; Wild *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 1997) ma, indipendentemente dalla loro efficacia, hanno generalmente l'inconveniente di comportare una trattazione piuttosto complessa che contrasta con la necessità di definire un criterio "praticabile". Per completezza di informazione, si menzionano infine i seguenti lavori in cui è stato discusso il trattamento dei dati NR, ma che tuttavia non aggiungono ulteriori informazioni utili per gli scopi di questo documento: Porter *et al.*, 1988; Perkins *et al.*, 1990; Vlachonikolis e Marriott, 1995.

INDICAZIONI DI ALCUNI ORGANISMI

Con l'obiettivo di arrivare a definire un criterio per quanto possibile coerente con quanto già praticato in altri settori, è stata fatta una ricerca sulle indicazioni già fornite da altri organismi in merito al trattamento dei dati NR. Se ne riportano di seguito i risultati. Essi includono la matrice "aria" (ambiente esterno e ambiente di lavoro) e varie matrici alimentari: nell'ambito di queste ultime, infatti, lo studio del trattamento dei dati è stato particolarmente sviluppato negli ultimi anni. Quanto alla validità di estrapolare le considerazioni svolte per tali matrici alle emissioni atmosferiche (per le quali non risultano esperienze al riguardo), vale quanto già osservato all'inizio della precedente sezione ("Studi riportati in letteratura").

Monitoraggio di PCDD/F in aria (Regno Unito)

Nell'ambito della rete TOMPs (*Toxic Organic Micropollutants*) per il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico da microinquinanti organici nel Regno Unito, i risultati relativi alla determinazione di policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD/F) sono stati riportati calcolando la sommatoria delle concentrazioni in due diversi modi: assumendo $NR = 0$ e $NR = LR$ (Branson *et al.*, 1997; Coleman *et al.*, 1999). Si osserva che i risultati di questi monitoraggi servono a scopi conoscitivi e non per valutazioni di conformità; dunque, tale tipo di presentazione dei dati consente semplicemente di conoscere l'intervallo di concentrazione entro cui si situa il valore vero.

Parte di questi risultati sono stati anche pubblicati in letteratura aperta (Coleman *et al.*, 1997) e in questo caso le concentrazioni sono state riportate assumendo $NR = LR/2$.

Misure di esposizione occupazionale (AIHA)

Nel campo delle misure di esposizione occupazionale, l'*American Industrial Hygiene Association* (1988), pur senza definire esplicitamente come trattare i dati NR, ha indicato come possibili sostituti i due valori $LR/2$ e $LR/\sqrt{2}$ (citandoli come soluzioni proposte in letteratura), mentre ha sconsigliato la sostituzione con 0.

Contaminazione alimentare (WHO)

Il trattamento dei dati NR è stato affrontato in dettaglio nell'ambito del progetto del WHO *Global Environment Monitoring System / Food Contamination Monitoring and Assessment Programme* (GEMS/Food-Euro, 1995; GEMS/Food, 2003). Tale progetto, comunemente noto come "GEMS/Food", ha lo scopo di raccogliere i dati sulla contaminazione alimentare, e sulla conseguente esposizione umana, calcolati nei vari Paesi.

Il GEMS/Food ha fornito uno schema, con valore di raccomandazione, per decidere l'approccio da seguire nel trattare i dati inferiori al limite di rivelabilità o al limite di quantificazione (per quest'ultimo vedi pag. 1). Il quadro decisionale è piuttosto complesso, e dipende dalla percentuale di questo tipo di dati e dallo scopo che ci si prefigge (una "semplice" stima della media ovvero una stima "statistica" di media, mediana e deviazione standard).

Semplificando tale quadro per i fini del presente documento (tralasciamo quindi, in particolare, la distinzione tra limite di rilevabilità e di quantificazione, e individuiamo come obiettivo la “semplice” stima della media), il GEMS/Food ha raccomandato il seguente schema decisionale:

- se i dati NR sono $\leq 60\%$:
si assume $NR = LR/2$ (ammesso che la distribuzione non sia fortemente asimmetrica, e che l’LR sia un unico valore per l’intero set di misure o che gli LR non siano molto diversi tra loro);
- se i dati NR sono $> 60\%$:
si riportano le due stime ottenute assumendo $NR = 0$ (stima *lower-bound*) e $NR = LR$ (stima *upper-bound*).

Contaminazione alimentare (Commissione europea)

In ambito europeo, il problema del trattamento dei dati NR è stato affrontato da tre Gruppi di lavoro SCOOP (*Scientific CO-OPERation on questions relating to food*); tali gruppi vengono costituiti con lo scopo di fornire le basi scientifiche per supportare azioni della Commissione nell’ambito degli alimenti. I Gruppi SCOOP in questione hanno raccolto i dati di contaminazione alimentare da:

- (a) PCDD/F e policlorodifenili (PCB),
- (b) Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA),
- (c) micotossine,

ai fini della valutazione della loro assunzione.

PCDD/F e PCB

Il Gruppo di lavoro che ha raccolto i dati di PCDD/F e PCB ha sostituito, per quanto possibile, i dati NR con il limite di determinazione (equivalente in prima approssimazione all’LR), ottenendo così stime *upper-bound* delle concentrazioni TEQ e dunque dell’assunzione di tali sostanze (*European Commission, 2000*).

IPA

Il Gruppo di lavoro per gli IPA ha deciso di assegnare ai dati NR il valore corrispondente a $LR/2$, al fine di calcolare la migliore stima dei valori medi nei calcoli dell’assunzione dei vari IPA attraverso la dieta (*European Commission, 2003*).

Micotossine

Il Gruppo di lavoro per le micotossine ha calcolato le medie assumendo $NR = LR/2$ e ha fornito, per ogni concentrazione media così ottenuta, la percentuale dei dati NR (*European Commission, 1997*). Nell’acceptare questa assunzione, il Gruppo di lavoro era consapevole che: (a) quest’assunzione può dar luogo in qualche caso a una sovrastima del risultato, (b) non c’è una soluzione che vada bene per tutti gli insiemi di dati, (c) la confrontabilità tra diverse indagini può essere inficiata dalle differenze negli LR ottenuti dai diversi laboratori, (d)

comunque, l'errore risultante da una scelta non ottimale è probabilmente meno importante di quelli associati al campionamento.

Contaminazione alimentare da PCDD/F e PCB (Istituto Superiore di Sanità)

Infine, sempre nel settore dei prodotti alimentari, l'Istituto Superiore di Sanità (1999), nelle linee guida per il rilevamento di PCDD/F e PCB, ha richiesto che, nel calcolo delle concentrazioni cumulative, i valori al di sotto del limite di quantificazione siano assunti pari a metà del limite stesso (nel documento si fa riferimento al limite di quantificazione, piuttosto che all'LR, ma resta valido il significato della scelta dell'assunzione – pari a metà del limite – ai fini di questo documento; vedi pag. 1).

POSSIBILI SOLUZIONI

Le soluzioni che vengono più comunemente usate, e che si presentano più praticabili, consistono dunque nell'assumere:

- A) $NR = 0$
- B) $NR = LR$
- C) $NR = LR/2$

La soluzione A fornisce la stima *lower-bound*, dunque sottostima il valore vero della concentrazione media o della sommatoria delle concentrazioni.

La soluzione B, all'opposto, fornisce la stima *upper-bound*, dunque sovrastima il valore vero. Si tratta quindi di una soluzione "cautelativa" dal punto di vista della protezione dell'ambiente e della salute.

La soluzione C dà una stima *medium-bound* e si basa sull'assunto che mediamente i dati NR siano $\cong LR/2$. È la soluzione maggiormente raccomandata in letteratura, anche quando i risultati non servano per valutare la conformità ad un valore limite. L'errore che questa soluzione comporta nella stima della media dipende dall'LR (tende ad aumentare con l'aumento di questo) e dalla effettiva forma della distribuzione dei dati al di sotto dell'LR. In particolare, l'errore tende a zero quanto più i valori che non è possibile rivelare sono distribuiti uniformemente tra 0 e l'LR o, in altri termini, quanto più tutti tali valori hanno una stessa probabilità di occorrere.

Si osservi che qualora, oltre la media, si debba valutare la variabilità delle misure, la semplice sostituzione con un valore fisso qualunque esso sia, piuttosto che con una distribuzione di valori, comporta lo svantaggio di ottenere una varianza sottostimata. Nel caso si presuma che i dati inferiori all'LR siano distribuiti in modo sostanzialmente uniforme, in luogo di sostituire ogni dato NR con LR/2, si possono inserire valori distanti uniformemente – oppure casuali – tra 0 e l'LR: la media, in questo caso, è uguale a quella calcolata nel caso C, ma si minimizza l'errore sulla varianza.

Un'ulteriore soluzione, tra quelle che prevedono la sostituzione con un valore fisso, consiste nel sostituire NR con $LR/\sqrt{2}$. Essa è stata proposta come soluzione che approssima meglio media e deviazione standard nel caso di distribuzione non fortemente asimmetrica (Hornung e Reed, 1990). Occorre, tuttavia, conoscere preventivamente la forma della distribuzione.

Sono stati proposti e discussi in letteratura altri approcci statistici e grafici. In particolare, taluni di questi approcci consistono nel sostituire i dati NR con un insieme di valori che meglio si adattano alla distribuzione dei valori rivelati, assumendo che questi e i valori NR abbiano lo stesso tipo di distribuzione. Tuttavia, questa assunzione sarebbe da verificare di volta in volta, e ciò non è solitamente possibile. Inoltre, le procedure statistiche proposte (*maximum likelihood estimation*, *fill-in*, ecc.) sono piuttosto complesse e non adatte ad un'applicazione routinaria. Su questi vari approcci non si è prodotto fino ad oggi alcun consenso e nessuno di essi ha trovato applicazione pratica in procedure standardizzate.

ESEMPI DI APPLICAZIONE DELLE DIVERSE SOLUZIONI A CASI REALI

Al fine di evidenziare le possibili implicazioni della scelta del criterio da adottare sui risultati analitici, si riportano di seguito i risultati ottenuti nell'applicazione delle diverse soluzioni sopra discusse ad alcuni casi reali. I primi due casi sono riportati dalla letteratura, mentre il terzo caso si riferisce ad una simulazione condotta su un set di misure effettuate alle emissioni.

Concentrazioni atmosferiche di PCDD/F, dati ottenuti dalla rete per l'inquinamento atmosferico del Regno Unito

I dati riguardavano campioni prelevati in cinque aree urbane e una stazione rurale, tra il 1991 e il 1995, per un totale di 19 concentrazioni medie annuali I-TEQ (calcolate cioè sulla base dei fattori "internazionali" di tossicità equivalente) (Branson *et al.*, 1997). L'applicazione della soluzione $NR = 0$ ha dato valori pari al 43-96%, con una media del 71%, rispetto alla soluzione $NR = LR$ (le medie annuali nelle aree urbane, assumendo i dati NR pari all'LR, coprivano un ordine di grandezza, essendo comprese tra 54 e 467 fg I-TEQ/m³, con un valore medio di 187 fg I-TEQ/m³).

Contaminazione alimentare da PCDD/F e PCB

Nell'ambito dello studio già citato (*European Commission*, 2000), la scelta del valore da sostituire ai dati NR (LR o 0) ha avuto un impatto generalmente moderato sulla stima dell'assunzione: la prima opzione ($NR = LR$) ha comportato infatti un aumento di circa il 10-20% rispetto alla seconda. Tuttavia, in due paesi gli aumenti sono risultati maggiori, fino al 100%, verosimilmente come conseguenza degli elevati LR associati alle procedure analitiche adottate.

Concentrazioni di PCDD/F alle emissioni di un inceneritore di rifiuti speciali

Questo esercizio di simulazione è stato condotto sui risultati relativi ad un set di 14 campioni prelevati presso uno stesso inceneritore, con un numero di dati NR nei singoli campioni variabile tra 1 e 16 (dati Istituto Superiore di Sanità). In Tabella 1 sono riportate le concentrazioni, relative alla sommatoria dei 17 congeneri determinati, calcolate sostituendo i dati NR con ognuno dei seguenti valori fissi: 0, $LR/2$, $LR\sqrt{2}$, LR. Passando dall'assunzione $NR = 0$ a quella $NR = LR$, le concentrazioni aumentano fino al doppio, per un numero di dati NR fino a 7, arrivando a triplicare con 10 dati NR.

Il grafico riportato in Figura 1 mostra la relazione trovata tra l'incremento della concentrazione conseguente al cambio dell'assunzione (da $NR = 0$ a $NR = LR$) e il numero di dati NR (il modello polinomiale è quello che ha mostrato, in questo caso, il migliore adattamento ai dati): è evidente la tendenza all'aumento dell'incremento con l'aumento del numero di dati NR. Si osservi che, nel caso della totalità dei dati NR (campione n. 14), la sommatoria resta, comunque, ampiamente inferiore al valore limite di emissione, qualunque criterio si usi.

Tabella 1. PCDD/F alle emissioni di un impianto di incenerimento calcolate secondo diversi criteri di sostituzione dei dati NR

Campione n.	Dati NR n.	Conc. Σ 17 congeneri (ng I-TEQ/Nm ³)				Incremento % da NR=0 a NR=LR
		NR=0	NR=LR/2	NR=LR/ $\sqrt{2}$	NR=LR	
1	3	0,324	0,343	0,351	0,363	12
2	4	0,033	0,041	0,044	0,048	43
3	7	0,025	0,032	0,035	0,038	52
4	4	0,033	0,040	0,043	0,046	41
5	5	0,014	0,022	0,025	0,030	108
6	6	0,009	0,014	0,015	0,018	89
7	1	0,721	0,736	0,743	0,752	4
8	2	0,642	0,652	0,656	0,662	3
9	1	0,797	0,801	0,803	0,805	1
10	2	0,328	0,334	0,336	0,340	4
11	2	0,826	0,900	0,931	0,975	18
12	2	0,262	0,272	0,275	0,280	7
13 ^a	10	0,004	0,008	0,010	0,013	195
14 ^a	16	0,000	0,001	0,002	0,002	-

Il valore limite di emissione per Σ 17 congeneri è 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

^a Determinazione limitata a 16 congeneri.

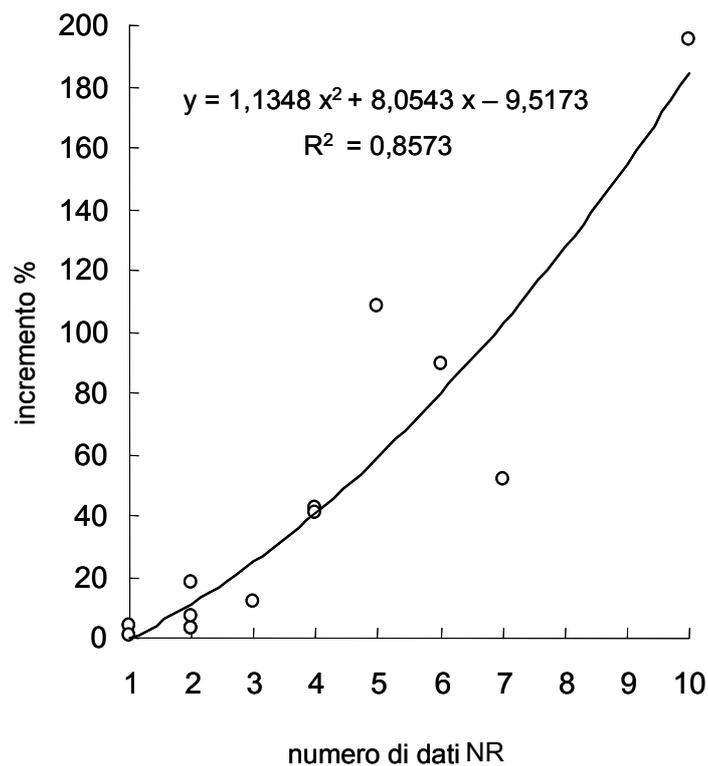


Figura 1. Regressione curvilinea dell'incremento % del risultato, passando dall'assunzione "NR = LR" a quella "NR = 0", sul numero di dati NR: linea di tendenza calcolata dai dati riportati in Tabella 1

Per nessun campione di questo specifico set di dati, la modifica del criterio, da quello che comporta la maggiore sottostima ($NR = 0$) a quello con la maggiore sovrastima ($NR = LR$), comporta una modifica della conformità o meno al valore limite di emissione ($0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$). Tuttavia, in vari campioni, l'incremento della concentrazione calcolata incide sulla prima cifra decimale della concentrazione: su misure di PCDD/F alle emissioni, la scelta del criterio sembra dunque essere potenzialmente in grado di inficiare la conformità al valore limite.

CONCLUSIONI

Sulla base di quanto sopra presentato e discusso, relativamente alla letteratura disponibile e alle indicazioni già fornite da organismi vari, si possono trarre le seguenti conclusioni:

- In presenza di uno o più dati NR in un set di misure, il valore vero della concentrazione media, o della sommatoria delle concentrazioni di più sostanze, è compreso tra i due risultati ottenuti sostituendo ai dati NR, rispettivamente, 0 e LR.
- Dovendo valutare i risultati analitici in termini di conformità, tuttavia, occorre operare la scelta di un valore (o più valori) da sostituire ai dati NR ai fini dei calcoli. Ciò viene fatto nella consapevolezza che non è disponibile la soluzione in grado di fornire il risultato vero né la soluzione che dà, con ragionevole certezza e in ogni possibile caso, il risultato ad esso più vicino. Pertanto, la scelta da fare è da intendersi come una convenzione. Essa dovrebbe rispondere a diversi requisiti, tra cui: sufficiente solidità scientifica, capacità di essere ragionevolmente cautelativa verso la protezione della salute umana e dell'ambiente, praticabilità, coerenza con precedenti esperienze da parte di organismi di riconosciuto valore.
- La probabilità che la scelta del valore (o dei valori) da attribuire ai dati NR determini la conformità o meno ad un valore limite di emissione, o altro standard di qualità, può risultare non trascurabile.
- La scelta di assumere $NR = LR$ fornisce risultati (concentrazioni medie o sommatorie) che sovrastimano quello vero; rappresenta la soluzione più cautelativa dal punto di vista sanitario e ambientale, ma la sovrastima potrebbe essere molto alta nel caso di set di misure con un numero elevato di dati NR. Viceversa, la soluzione $NR = 0$ fornisce risultati certamente inferiori a quello vero; per questo motivo, non si ritiene che sia accettabile. Entrambi i suddetti effetti, rispettivamente di sovrastima e di sottostima, tendono ad essere tanto più marcati quanto più è alto l'LR del metodo analitico impiegato.
- Altre soluzioni, di tipo statistico o grafico, sono state proposte in letteratura; varie di esse, in particolare, prevedono la sostituzione dell'insieme di dati NR con una distribuzione di valori in luogo di una sostituzione con un valore fisso. Si ritiene di dover scartare tali soluzioni, in quanto risultano complesse da applicare per gli obiettivi di questo lavoro, necessitano generalmente di conoscere preventivamente la forma della distribuzione dei dati inferiori all'LR, e sono tuttora prive di un sufficiente consenso scientifico.
- La soluzione $NR = LR/2$ sembra quella realisticamente più praticabile in entrambi i casi oggetto di questo documento (calcolo della media e della sommatoria). Si presenta come un semplice punto di equilibrio tra le due precedenti soluzioni estreme discusse sopra. È la soluzione che sembra più equilibrata da applicare a fini di valutazione di conformità.
- La soluzione $NR = LR/2$ è accettabile solo se l'LR è molto inferiore al valore limite di emissione, o ad altro standard di qualità rispetto al quale valutare il risultato. Infatti, LR alti comportano una sottostima del valore vero che tende ad essere tanto maggiore quanto più le concentrazioni inferiori all'LR sono in realtà prossime ad esso. In altri termini, un LR sufficientemente basso tende a minimizzare l'influenza dei dati NR sulla decisione di conformità. Conseguentemente, in presenza di un LR alto sembra opportuno modificare la scelta e considerare cautelativamente la soluzione $NR = LR$. Questa modifica comporta

indirettamente il vantaggio di disincentivare l'impiego di metodi con LR relativamente alti per effettuare i controlli.

- Nell'ambito degli studi di stima del rischio, insieme alla soluzione $NR = LR/2$, dovrebbe essere presa in considerazione la soluzione $NR = LR$, in quanto consente di calcolare la stima *upper-bound* dell'esposizione.

Infine, sempre nell'ambito della presentazione dei risultati, si ritiene utile osservare che, ai fini della valutazione di conformità ai valori limite di emissione, la forma più corretta in cui presentare il risultato finale della misura consiste nel riportare tale risultato nella stessa unità di misura, e con lo stesso numero di cifre decimali, con cui è riportato il valore limite nella normativa, indipendentemente dall'effettiva sensibilità del metodo analitico adottato. Tale criterio è stato esplicitamente richiamato nella direttiva europea sulla qualità delle acque destinate al consumo umano, recepita (Italia, 2001) nella legislazione italiana (Italia, 2001). Ciò non toglie che, nei calcoli, occorra conservare tutte le cifre decimali che hanno significato dal punto di vista analitico: è solo sul risultato finale che si deve operare l'approssimazione richiesta.

Ad esempio, se la normativa specifica che, per un dato parametro, non deve essere superato il valore limite di emissione di $0,01 \text{ mg/m}^3$ e tre misure forniscono rispettivamente i risultati $0,01 - 0,007 - 0,013 \text{ mg/m}^3$, tutti e tre i risultati vanno riportati come $0,01 \text{ mg/m}^3$ e tutti risultano conformi alla normativa in quanto non superano il valore limite.

In base alle conclusioni raggiunte, si è ritenuto utile riportare separatamente in Appendice il protocollo operativo per le misure delle emissioni in atmosfera da impianti industriali.

BIBLIOGRAFIA

- American Industrial Hygiene Association, Analytical Chemistry Committee. *Quality assurance manual for industrial hygiene chemistry*. Akron (Ohio): American Industrial Hygiene Association; 1988.
- Branson J, Coleman P, Donovan B, Nicholson K, Watterson J, Jones K, Halsall C, Lee R. *Results from the Toxic Organic Micropollutants (TOMPS) Network: 1991 to 1995*. Culham (UK): AEA Technology; 1997. (Report AEAT-1643/16419146/Issue 1).
- Clarke JU. Evaluation of censored data methods to allow statistical comparisons among very small samples with below detection limit observations. *Environ Sci Technol* 1998;32:177-83.
- Cohen MA, Ryan PB. Observations less than the analytical limit of detection: a new approach. *JAPCA* 1989;39(3):328-9.
- Coleman PJ, Lee RGM, Alcock RE, Jones KC. Observations on PAH, PCB, and PCDD/F Trends in U.K. Urban Air, 1991-95. *Environ Sci Technol* 1997;31(7):2120-4.
- Coleman P, Conolly C, Donovan B, Jenkin M, Jones K, Lee R, Peters A, Watterson J. *Toxic organic micropollutant monitoring 1996 to 1999*. Culham (UK): AEA Technology; 1999. (Report AEAT-4970).
- European Commission. *Assessment of dietary intake of ochratoxin A by the population of EU Member States. Reports on tasks for scientific cooperation*. Bruxelles: European Commission; 1997. (Report EUR 17523 EN).
- European Commission. *Assessment of dietary intake of dioxins and related PCBs by the population of EU Member States. Reports on tasks for scientific cooperation*. Bruxelles: European Commission; 2000. (Report SCOOP Task 3.2.5, Dioxins). Disponibile all'indirizzo: http://europa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/pub/pub08_en.pdf; ultima consultazione: 28/1/04.
- European Commission. *Collection of occurrence data on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Reports on tasks for scientific cooperation*. Bruxelles: European Commission; 2003. (Report of experts participating in Task 3.2.12 - Draft Final Report).
- Finkelstein MM, Verma DK. Exposure estimation in the presence of nondetectable values: another look. *AIHAJ* 2001;62:195-8.
- GEMS/Food-Euro. *Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food*. Kulmbach (FRG), May 26-27, 1995. Disponibile all'indirizzo: http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/lowlevel_may1995.pdf; ultima consultazione: 28/1/04.
- GEMS/Food. Global Environment Monitoring System - Food Contamination Monitoring and Assessment Programme. *Instructions for electronic submission of data on chemical contaminants in food and the diet - Appendix 4, Evaluation of low level contamination of foods*. Geneva: WHO, Food Safety Department; 2003. Disponibile all'indirizzo: <http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/gemsmanual.pdf>; ultima consultazione: 28/1/04.
- Gielt A. Estimation for small normal data sets with detection limits. *Environ Sci Technol* 1985;19(12):1201-6.
- Gilbert OR, Kinnison RR. Statistical methods for estimating the mean and variance from radionuclide data sets containing negative unreported or less-than values. *Health Physics* 1981;40:377-90.
- Glass DC, Gray CN. Estimating mean exposures from censored data: exposure to benzene in the Australian Petroleum Industry. *Ann occ Hyg* 2001;45(4):275-82.
- Haas CN, Scheff PA. Estimation of averages in truncated samples. *Environ Sci Technol* 1990;24(6):912-9.
- Helsel DR. Less than obvious statistical treatment of data below the detection limit. *Environ Sci Technol* 1990; 24(12):1767-74.

- Hornung RW, Reed LD. Estimation of average concentration in the presence of nondetectable values. *Appl Occup Environ Hyg* 1990;5(1):46-51.
- Istituto Superiore di Sanità. *Linee-guida per interventi analitici mirati al rilevamento di PCB, PCDD, e PCDF in prodotti alimentari*. Versione 1 luglio 1999. Disponibile all'indirizzo: <http://www.iss.it/emer/dios/index.html>; ultima consultazione: 28/1/04.
- Italia. Decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. Suppl. ord. *Gazzetta Ufficiale – Serie Generale* n. 52, 3 marzo 2001.
- Kushner EJ. On determining the statistical parameters for pollution concentration from a truncated data set. *Atmos Environ* 1976;10:975-9.
- Liu S, Lu J-C, Kolpin DW, Meeker WQ. Analysis of environmental data with censored observations. *Environ Sci Technol* 1976;31(12):3358-62.
- Owen WJ, DeRouen TA. Estimation of the mean for lognormal data containing zeroes and left-censored values, with applications to the measurement of worker exposure to air contaminants. *Biometrics* 1980;36:707-19.
- Perkins JL, Cutter GN, Cleveland MS. Estimating the mean, variance, and confidence limits from censored (< limit of detection), lognormally-distributed exposure data. *Am Ind Hyg Assoc J* 1990;51(8):416-9.
- Persson T, Rootzen H. Simple and high efficient estimators for a type I censored normal sample. *Biometrika* 1977;64:123-8.
- Porter PS, Ward RC, Bell HF. The detection limit - Water quality monitoring data are plagued with levels of chemicals that are too low to be measured precisely. *Environ Sci Technol* 1988;22(8):856-861.
- Rao ST, Ku J-Y, Rao KS. Analysis of toxic air contaminant data containing concentrations below the limit of detection. *J Air Waste Manage Assoc* 1991;41:442-8.
- Slymen DJ, de Peyster A, Donohoe RR. Hypothesis testing with values below detection limit in environmental studies. *Environ Sci Technol* 1994;28(5):898-902.
- Travis CC, Land M. Estimating the mean of data sets with nondetectable values. *Environ Sci Technol* 1990;24(7):961-2.
- Vlachonikolis IG, Marriott FHC. Evaluation of censored contamination data. *Food Add Contam* 1995;12(5):637-44.
- Wild P, Hordan R, Leplay A, Vincent R. Confidence intervals for probabilities of exceeding threshold limits with censored log-normal data. *Environmetrics* 1996;7:247-59.

APPENDICE
Protocollo operativo per le misure
delle emissioni in atmosfera
da impianti industriali

Il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità “Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali” raccomanda il seguente protocollo operativo per il calcolo dei risultati relativi alle misure effettuate alle emissioni in atmosfera da impianti industriali. Tale protocollo dovrà essere adottato, in particolare, per valutare la conformità o meno delle misure ai valori limite di emissione o altri standard di qualità.

1. Nelle tabelle contenenti i risultati, i dati inferiori al Limite di Rivelabilità (LR) devono essere riportati:
 - con la dizione “NR” (Non Rivelabile) o “< LR”, accompagnata da una nota che riporti il valore corrispondente all’LR per ogni analita; oppure,
 - con la dizione “< ...”, ove il valore riportato è l’LR; per non generare possibili confusioni, essa deve essere accompagnata dalla nota “Il valore ... costituisce l’LR dell’analita” (la dizione “< ...”, infatti, potrebbe essere anche impiegata, ad esempio, per un analita non quantificabile al di sotto di una certa concentrazione a causa di un’interferenza).
2. Nelle tabelle di cui al punto 1, dunque, il dato inferiore all’LR non deve essere riportato come 0 né, per evitare confusioni, come un numero corrispondente al valore già calcolato in relazione all’LR (es. pari al LR/2).
3. La concentrazione media o la concentrazione relativa alla sommatoria di più sostanze viene calcolata in due modi, assumendo sia $NR = LR/2$ che $NR = LR$.
4. Nel resoconto dell’analisi, insieme alle due concentrazioni calcolate come al punto precedente, si devono riportare il numero e la percentuale dei dati NR.
5. Ai fini della valutazione della conformità o meno ai valori limite di emissione o altro standard di qualità, si utilizza il risultato ottenuto assumendo $NR = LR/2$. L’altro risultato, ottenuto assumendo $NR = LR$, potrà essere eventualmente utilizzato nell’ambito degli studi di stima del rischio per stimare l’esposizione *upper-bound*.
6. L’uso del risultato dell’analisi basato su $NR = LR/2$, per la valutazione di conformità, è vincolato all’impiego di un metodo analitico che comporti un LR, nelle condizioni sperimentali di quella determinata analisi, il cui valore è contenuto entro il 10% del valore limite di emissione (o altro standard di qualità). In caso contrario, deve essere utilizzato il calcolo basato su $NR = LR$.
7. L’LR per un gruppo di sostanze, che devono essere valutate cumulativamente per la conformità (es. gli IPA secondo varie normative), viene calcolato come somma degli LR delle singole sostanze. Nel caso di una classe di sostanze la cui concentrazione cumulativa va calcolata sulla base dei fattori di tossicità equivalente (*Toxicity Equivalent Factor*, TEF) (es. PCDD/F), gli LR delle singole sostanze devono essere moltiplicati per il TEF pertinente, prima di essere sommati.
8. Ai fini della valutazione di conformità al valore limite di emissione, il risultato finale della misura deve essere riportato nella stessa unità di misura, e con lo stesso numero di cifre decimali, con cui viene riportato il valore limite nella normativa pertinente, indipendentemente dall’effettiva sensibilità del metodo analitico adottato. Conformemente alle regole correnti di approssimazione, se la cifra da scartare (unica o seguita solo da zeri) è 5, la cifra precedente da mantenere resta invariata o si approssima all’unità superiore a seconda che essa sia, rispettivamente, pari o dispari (es. nell’approssimare a due cifre decimali: 0,125 si approssima a 0,12; 0,135 si approssima a 0,14; 0,1251 si approssima a 0,13).

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN
deve essere preventivamente autorizzata.*

*Stampato da Ditta Grafiche Chicca & C. snc
Via di Villa Braschi 143, 00019 Tivoli (Roma)*

Roma, settembre 2004 (n. 3) 3° Suppl.