



a2a

Centrale termoelettrica di Monfalcone
Via Timavo, 45 - 34074 Monfalcone (GO)



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e
del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E. prot. DVA - 2010 - 0009744 del 14/04/2010

Fax Prot n° 443

Per/To

ISPRA Commissione AIA-IPPC - Attenzione ing. Pini Via Vitaliano Brancati, 48 00144
Roma fax n° 06 50072450
E, p.c.

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare Direzione Salvaguardia
Ambientale Divisione VI Via Cristoforo Colombo, 44 00147 - Roma Fax n° 06 57225068

ARPA FVG Dipartimento Provinciale di Gorizia Via Buonarroti, 10 34170 Gorizia
Fax n° 0481 581391

ARPA FVG Piazza Grande 1 - 33057 Palmanova (UD) Fax n° 0432 922626

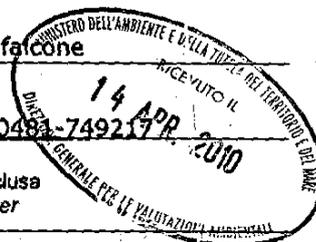
Da / From A2A Produzione Srl - Centrale termoelettrica di Monfalcone

Fax 0481-749253

Telefono / Phone 0481-749253

Data / Date martedì 13 aprile 2010

Pagine, copertina inclusa
Pages, including cover



Oggetto: Decreto DSA-DEC-2009-0000229 del 24.03.2009 - Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio della centrale termoelettrica di Monfalcone. Adempimenti parere istruttorio e piano di monitoraggio e controllo.

Ci si riferisce all'oggetto ed al verbale della riunione ISPRA - A2A Produzione tenutasi il 21/1 ed il 9/2/2010 presso gli uffici ISPRA di Via V. Brancati 48 a Roma per la valutazione dello stato di attuazione del P.M.C. della centrale termoelettrica di Monfalcone, per trasmettere, in allegato alla presente, l'aggiornamento del crono programma inviato in data 25/11/2009.

Si evidenzia che gli interventi inseriti nel crono programma sono quelli rilevanti e quelli residuali rispetto agli interventi già effettuati, in primis per quanto riguarda quelli afferenti il rispetto dei limiti di emissione già realizzati alla data della comunicazione di cui all'art. 11 del Dlgs 59/2005.

Nel seguito sono illustrate le cause degli slittamenti, facendo riferimento ai punti del verbale sopra citato.

▪ **Abbattimento delle polveri carbone (punto a)**

Si evidenzia un ritardo nella messa in servizio del nuovo ponte gru, a causa di serie problematiche di funzionamento insorte nella fase di prova della macchina. Ciò ha determinato lo slittamento delle prove di collaudo e della successiva consegna della



a2a

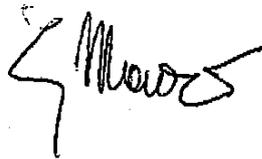
Centrale termoelettrica di Monfalcone
Via Timavo, 45 - 34074 Monfalcone (GO)

nuova gru. Si prevede la ripresa delle prove nella seconda metà di aprile e la definitiva messa in servizio della nuova gru entro maggio p.v.
A seguito di ulteriori verifiche tecniche anche con il costruttore, risulta possibile realizzare anche l'installazione di un sistema di abbattimento delle polveri ad acqua sulle tramogge della gru esistente; la sua realizzazione è prevista entro la fine di maggio p.v.

- **Misura portata scarico SF5**
Si allega la documentazione concordata al punto b) del verbale, per rappresentare le problematiche di misura riscontrate al punto di scarico 5 e per illustrare gli algoritmi di calcolo che si intendono utilizzare per il calcolo delle portate agli scarichi SF1, SF3, SF5.
- **Verifica della strumentazione SME ai sensi della UNI EN 14181**
Si conferma che il manuale di gestione è stato redatto e sta completando l'iter relativo alla verifica ed all'autorizzazione all'interno della scrivente società; il manuale sarà trasmesso, come previsto al punto c) del verbale, entro la fine di aprile p.v.
- **Caratterizzazione delle biomasse (punto 10 del verbale)**
Il gestore conferma che le analisi richieste vengono eseguite regolarmente. Tuttavia si evidenzia che, come previsto dal Dlgs 152/06, allegato X alla parte V, parte II sez. 4, "Caratteristiche delle biomasse combustibili e relative condizioni di utilizzo", la determinazione del normal-esano e di tutte le grandezze indicate nel P.M.C. a pagina 6, è pertinente alla sola "sansa di oliva disoleata", e non sarebbe pertanto applicabile alle restanti tipologie di biomasse utilizzate.
- **Metodi di analisi**
Come previsto al punto 14 del verbale, si trasmette in allegato copia della relazione di equivalenza al metodo di riferimento relativa alle metodiche analitiche che il gestore intende utilizzare nelle analisi di controllo degli scarichi idrici.

Si rimane a disposizione per eventuali chiarimenti.

Cordiali saluti.



IL CAPO CENTRALE
Luigi Manzo



Cronoprogramma degli interventi di adeguamento ai requisiti del PMC

Attività	Previsione precedente	Nuova previsione	Commento e causa scostamento
Realizzazione di impianto di abbattimento polveri ad acqua tramogge gru di scarico navi carboniere	30/04/10	31/05/10	A seguito di ulteriori verifiche si ritiene realizzabile anche l'installazione di un sistema di abbattimento delle polveri ad acqua sulle tramogge della gru esistente, che si prevede di attuare entro fine maggio
Installazione nuova gru di scarico navi carboniere	31/01/10	31/05/10	Ritardo nel collaudo.
Installazione misure di portata acqua irrorazione parco carbone			
Adeguamento cappe di laboratorio	28/02/10		OK
Adeguamento scarichi depolverazione nastri	28/02/09	31/05/10	Ritardo nella fornitura dei filtri: il contratto è già formalizzato
Adeguamento scarichi silos calcare, gessi, biomasse, cenere, impianto trasporto cenere	31/12/09		OK
Installazione strumenti misura di portata fumi gruppi 1 e 2, e modifica software per lettura dati e creazione report	31/12/09		OK
Verifiche semestrali emissioni gruppi 1,2,3,4 (campionamenti e analisi fumi)	28/02/09		OK
Procedurare stima emissioni in aria in fase di avviamento, con relative raccolte di dati	30/11/09		OK
Modifiche asta di scarico acque reflue con installazione misuratore di portata acqua scaricata			OK
Acquisto ed installazione nuova strumentazione per misura di portata fumi GR 1 e 2, ed integrazione con il sistema elaborazione dati delle emissioni	30/04/10	31/05/10	L'installazione del misuratore di portata nella tubazione fognaria interrata, conforme alle norme indicate, presenta numerosi problemi tecnici, in corso di risoluzione tramite contatti con vari fornitori
Verifica strumentazione SME gruppi 1 e 2 secondo norma ISO 14181	31/03/10		La nuova strumentazione è stata installata
Verifica posizione piezometri esistenti ed eventuale realizzazione nuovi piezometri	31/03/10	30/06/10	Il manuale è stato redatto, in corso di revisione, sarà trasmesso entro il 30/6.
Modifiche contratti per adeguamento a prescrizioni sulla gestione rifiuti	31/12/09		OK
Modifica procedure sistema gestione ambientale per includere le varie prescrizioni nei comparti aria, acqua, rifiuti, e realizzazione di nuove procedure	31/01/10		OK
	30/11/09		OK

Centrale di Monfalcone -Autorizzazione Integrata Ambientale-

Misura ed algoritmi di calcolo delle portate degli scarichi finali SF1, SF3 ed SF5.

Come prescritto dal "Parere istruttorio per la centrale termoelettrica E.On sita in Monfalcone" pag. 34 di 47, il gestore dell'impianto si è attivato per l'installazione del misuratore continuo di portata allo scarico finale SF 5.

La prima tecnica di misura scelta, misura della portata in condotte tramite corde foniche in conformità alle norme IEC 41/CEI EN60041:1977-II, dopo un lungo periodo di studio e progettazione, svolto in collaborazione con un'azienda leader del settore, è risultata non applicabile alla condotta di scarico esistente.

L'inapplicabilità del sistema di misura è dovuta a problematiche tecniche relative alla geometria della condotta e alle notevoli difficoltà nell'eseguire le modifiche necessarie a rendere la stessa idonea all'installazione di questo sistema di misura. (vedi in allegato comunicazione prot.: ing.MF/rm del 01.12.2009)

Alla luce di quanto sopraesposto si è deciso di adottare una soluzione alternativa per realizzare quanto richiesto. In particolare la tecnica scelta è la misura di portata in canali aperti ricavata mediante la misura dell'altezza della vena liquida che defluisce su uno stramazzo di misura certificato (norma di riferimento ISO 1438/1). La misura di livello rilevata da un sensore, opportunamente convertita e linearizzata, viene trasformata nel valore di portata dello scarico.

Questa soluzione risolve i problemi legati alla geometria della condotta ma richiede alcuni lavori civili di adeguamento dei pozzetti di prelievo e misura esistenti allo scopo di renderli idonei all'installazione dello stramazzo e del sistema di misura del livello della vena liquida.

Tutte le problematiche illustrate hanno di fatto ritardato, come peraltro evidenziato nei cronoprogrammi che periodicamente sono stati compilati, l'adeguamento dello scarico SF5 alle prescrizioni contenute nel Parere istruttorio.

Come richiesto da ISPRA ed ARPA FVG, vedi verbale delle riunioni del 21 gennaio e 9 febbraio 2010, durante il periodo transitorio necessario al completamento dei lavori di installazione dei misuratori di cui sopra, il

gestore intende calcolare la portata dello scarico SF5 mediante somma della portata misurata allo scarico dell'impianto di trattamento delle acque reflue e della quantità di acque meteoriche cadute e raccolte nelle aree di centrale che recapitano allo scarico finale SF5.

La quantità di acque meteoriche viene stimata in maniera indiretta calcolando il prodotto tra le precipitazioni totali rilevate nel periodo di interesse (espresse in mm di acqua) e la superficie di centrale interessata dalla precipitazione, servita da una rete di raccolta che recapita allo scarico finale SF5.

Ad esclusivo titolo di esempio considerando:

a = la portata mensile scaricata dall'impianto di trattamento delle acque reflue pari a 50.000 m^3 ;

b = la quantità di precipitazioni meteoriche mensili pari a 100 mm di acqua ;

c = la superficie di raccolta pari a 60.000 m^2 ;

ne consegue che la portata mensile (Q_m) scaricata sarà pari a :
 $Q_m = a + (b * c) * 10^{-3}$ e cioè $Q_m = 50.000 + (100 * 60.000) * 10^{-3} = 56.000 \text{ m}^3$.

Analogo algoritmo di calcolo, eccetto il computo della quantità di acqua scaricata dall'impianto di trattamento delle acque reflue, sarà utilizzato per la stima delle portate degli scarichi SF1 ed SF3 in quanto costituiti da sola acqua di origine meteorica.

Le superfici di centrale che raccolgono le acque meteoriche e le recapitano agli scarichi SF1, SF3, ed SF5 sono pari a:

$$\text{SF1} = 24.152 \text{ m}^2;$$

$$\text{SF3} = 30.073 \text{ m}^2;$$

$$\text{SF5} = 72.193 \text{ m}^2.$$

La misura delle precipitazioni meteoriche viene rilevata dal pluviometro installato all'interno del perimetro dell'impianto e registrata periodicamente dal gestore. In caso di indisponibilità del dato interno si utilizzano i dati rilevati dalla rete ARPA FVG.



Ns. rif.: ing. MF/rm
Milano, 01.12.2009

SPETTABILE
AZA CENTRALE DI MONFALCONE
VIA TIMAVO N. 45
34074 MONFALCONE GO
c.a. UFFICIO ACQUISTI

OGGETTO: SISTEMA DI PORTATA

Alla luce degli ultimi aggiornamenti tecnici relativi alla pendenza dello scarico SF5-DN780, alla conferma della portata massima di 350 m³/h, con la presente siamo a comunicare l'inapplicabilità sull'impianto allo stato attuale, del sistema di misura della portata con la tecnologia a 4 corde foniche, certificato secondo la ISO6416.

Siamo altresì a segnalare soluzione alternativa per la fattibilità della misura della portata sullo stramazzo a monte dello scarico a mare, purché nel rispetto delle seguenti indicazioni impiantistiche che dovranno essere da Voi realizzate:

- 1 - posa di uno stramazzo di misura in lamiera di acciaio inox in parete sottile (bordo superiore tagliato a 45°) anziché in muratura come attualmente
- 2 - riduzione delle turbolenze sullo stramazzo di cui al punto 1 mediante arretramento dello stramazzo persistente (in materiale laterizio) e arretramento della condotta di scarico adiacente lo stramazzo di cui al punto 1

In presenza dei suddetti requisiti segnaliamo la fattibilità di una corretta misura della portata mediante l'impiego del sistema di misura VHQ versione DUET, del quale alleghiamo quotazione e documentazione

Distinti saluti.

TERRY FERRARIS & C.
SOC. ELETTRONICA - S.P.A.
Ing. M. FERRARIS

**RELAZIONE TECNICA RELATIVA
ALL'EQUIVALENZA TRA I METODI
PROPOSTI DA A2A
PRODUZIONE/CHELAB E QUELLI
RICHIESTI NELL'AUTORIZZAZIONE
INTEGRATA AMBIENTALE**

CHELAB SRL - ANALISI PER INDUSTRIA AGRICOLTURA AMBIENTE

SEDE LEGALE E AMMINISTRATIVA: 31023 RESANA (TV) - VIA PRATTA, 25 - TEL. 0423.7177 (JOLINE&R.A.) - FAX 0423.715058 - CF & P.I. 01500900269

R.E.A. TREVISO N. 156079 - WWW.CHELAB.IT - E-MAIL: BOX@CHELAB.IT

INTRODUZIONE

In accordo a quanto previsto dall'Autorizzazione Integrata Ambientale (di seguito AIA), ricevuto con Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare prot. n DSA-DEC-2009-0000229 del 24 marzo 2009, la Società A2A Produzione S.p.A. propone i metodi di prova che il laboratorio Chelab S.r.l. (di Resana (Tv) accreditato SINAL secondo la UNI EN ISO 17025, certificato ISO 9001 e 14001) utilizza per monitorare gli scarichi idrici.

Scopo della presente relazione è di confrontare e commentare i metodi proposti da Chelab srl e quelli indicati nell'AIA nei casi in cui essi non coincidano.

Di seguito si riporta lo stralcio della richiesta effettuata da ISPRA a pag. 29/47 del Piano di Monitoraggio e Controllo.

Metodi di misura delle acque di scarico

Nella seguente tabella sono riassunti i metodi di prova che devono essere utilizzati ai fini della verifica del rispetto dei limiti. Il gestore può proporre ad ISPRA (già APAT) metodi equivalenti, purché questi ultimi siano stati sottoposti a verifica di equivalenza ed i risultati delle prove di equivalenza siano allegati alla richiesta stessa. Nel caso si accerti che nei metodi indicati da ISPRA (già APAT) sia intervenuta un'inesattezza nell'indicazione dei metodi stessi sarà cura del gestore far rilevare la circostanza ad ISPRA (già APAT) che provvederà alla verifica e alla eventualmente proposta di modifica.

La presente relazione fa riferimento alla seguente documentazione:

- > Piano di Monitoraggio e Controllo della A2A Produzione S.p.A., contenuto nell'AIA, ricevuto con Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare prot. n DSA-DEC-2009-0000229 del 24 marzo 2009;
- > APAT Manuale e Linee Guida 29/2003;
- > Metodi ufficiali normati considerati nella discussione.

SCARICHI IDRICI

In Tabella 1 si riportano i metodi proposti da A2A Produzione/Chelab, impiegati per la ricerca dei parametri elencati nel Piano di Monitoraggio e Controllo riportato nell'AIA. Le note richiamate in tabella e riportate di seguito verificano l'equivalenza tra il metodo Chelab e quello proposto da ISPRA.

Tabella 1: Confronto tra i metodi di prova per la ricerca delle emissioni idriche proposti da Chelab e quelli proposti da ISPRA.

Parametro	Metodo proposto da A2A Produzione/Chelab	Metodo AIA -ISPRA	Nota Tecnica di riferimento
TEMPERATURA	APAT IRSA 29/03 2100	EPA Method 170.1 SM 2550 B APAT IRSA 2100	
pH	APAT CNR IRSA 2060 MAN 29 2003	EPA Method 150.1 SM 4500-H B APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	
BOD 5	APAT CNR IRSA 5120 MAN 29 2003	EPA Methods 405.1 SM 5210B APAT IRSA 5120	
COD	APAT CNR IRSA 5130 MAN 29 2003	EPA Method 410.4/2 SM 5520C APAT CNR IRSA 5130 Man 29 2003	
OLI E GRASSI ANIMALI E VEGETALI	APAT CNR IRSA 5160 A MAN 29 2003	EPA Method 1664A APAT CNR IRSA 5160 A Man 29 2003	
MATERIALI IN SOSPENSIONE	APAT CNR IRSA 2090 B MAN 29 2003	EPA Method 180.2 SM2540 D APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	
AZOTO AMMONIACALE	APAT CNR IRSA 4030 A2/C MAN 29 2003	EPA 350.2 SM4500-NH3 APAT CNR IRSA 4030C Man 29 2003	
FOSFORO TOTALE	APAT CNR IRSA 4110 MAN 29 2003	EPA 385.3 APAT ISPRA 4110 (F. ortofosfato)	
CROMO	EPA 6020 (2007)	EPA 216.2 (chromium specific) APAT IRSA 3150B1	Nota 2.1
FERRO	EPA 6020 (2007)	EPA 236.2 APAT IRSA 3160 B	Nota 2.1

CHEMICAL LABORATORIES

NICHEL	EPA 6020 (2007)	EPA 249.2 APAT IRSA 3220B	Nota 2.1
MERCURIO	EPA 6020 (2007)	EPA 245.1	Nota 2.1
CADMIO	EPA 6020 (2007)	EPA 213.2	Nota 2.1
SELENIO	EPA 6020 (2007)	EPA 270.2	Nota 2.1
ARSENICO	EPA 6020 (2007)	EPA 206.3 SM n°303E	Nota 2.1
MANGANESE	EPA 6020 (2007)	EPA 243.2	Nota 2.1
ANTIMONIO	EPA 6020 (2007)	EPA 204.2	Nota 2.1
RAME	EPA 6020 (2007)	EPA 220.2 APAT IRSA 3250B	Nota 2.1
ZINCO	EPA 6020 (2007)	APAT IRSA 3320 EPA Method 289.1	Nota 2.1
CLORURI	EPA 300.0 parte A	EPA 300.0 parte A APAT IRSA 4020	
IDROCARBURI TOTALI	APAT CNR IRSA 5160 B2 MAN 29 2003	EPA 418.1 (1978) APAT IRSA 5160 B2	
AZOTO NITRICO	EPA 300.0 parte A	APAT IRSA 4020; EPA 300.0 parte A	
AZOTO NITROSO	APAT CNR IRSA 4050 MAN 29 2003	ISO 13395 (2000)	Nota 2.2
COLIFORMI TOTALI	APAT CNR IRSA 7010 A/B MAN 29 2003	APAT IRSA 7010 parte B	
SAGGIO DI TOSSICITA' ACUTA SU PESCI	UNI EN ISO 11348-3:2009 Vibrio Fischeri	APAT IRSA CNR 8030	Nota 2.3

Nota 2.1 - Metalli

Metodo AIA: EPA 206.3 per arsenico, EPA 213.2 per cadmio, EPA 218.2 e APAT IRSA 3150B1 per cromo, EPA 236.2 e APAT IRSA 3180B per ferro, EPA 243.2 per manganese, EPA 245.1 per mercurio, EPA 249.2 e APAT IRSA 3220B per nichel, EPA 270.2 per selenio, APAT IRSA 3320 e EPA 289.1 per zinco, EPA 220.2, APAT IRSA 3250B per rame, EPA 204.2 per antimonio

Metodo Chelab/A2A Produzione: EPA 6020 (2007)

Confronto metodi: I metodi EPA indicati nell'AIA per la determinazione di arsenico, cadmio, cromo, ferro, manganese, mercurio, nichel, selenio, zinco, rame e antimonio indicano come tecnica analitica l'assorbimento atomico (AA) associato a varie tecniche di introduzione del campione (produzione di idruri, fornetto, aspirazione diretta). Tali metodi sono stati pubblicati dal 1974 al 1978. I metodi APAT indicati in alcuni casi come alternativi ai metodi EPA, seppure di pubblicazione più recente, riprendono le stesse tecniche analitiche.

Il metodo proposto da Chelab, EPA 6020A (2007), adotta l'analisi mediante plasma accoppiato induttivamente associato a spettrometro di massa (ICP-MS), preceduta da digestione acida del campione. Il metodo consente l'analisi simultanea di un grande numero di elementi, determinando anche quantitativi inferiori al µg/L. Il metodo consente inoltre di limitare problematiche dovute ad interferenze grazie alla specificità del rivelatore usato.

Specificità del metodo: i metodi indicati da AIA e da A2A Produzione/Chelab si basano su principi diversi; i primi indicano come tecnica analitica l'assorbimento atomico (AA) associato a varie tecniche di introduzione del campione (produzione di idruri, fornello, aspirazione diretta), il secondo si basa sull'utilizzo di un plasma accoppiato induttivamente associato a spettrometro di massa (ICP-MS).

Limite di rivelabilità: i limiti di rivelabilità per le acque di scarico sono riportati nella tabella seguente.

elemento	Limite di rivelabilità (µg/L) metodo AIA	Limite di rivelabilità (µg/L) metodo Chelab
Arsenico	2	0,2
Cadmio	0,1	0,2
Cromo	1 (EPA); 0,2 (APAT)	0,2
Ferro	1 (EPA); 0,2 (APAT)	10
Manganese	0,2	0,4
Mercurio	0,2	0,2
Nichel	1 (EPA); 0,4 (APAT)	0,4
Selenio	2	0,4
Zinco	5	1
Rame	1 (EPA); 0,2 (APAT)	1
Antimonio	3	0,4

Tabella A: confronto limiti rivelabilità metalli

Incertezza: per confrontare le prestazioni del metodo in termini di incertezza si calcola l'incertezza al valore corrispondente al 100% e al 10% del limite di emissione. Sono state utilizzate, per i metodi AIA, le relazioni riportate nei metodi EPA o estrapolate dai dati di ripetibilità e riproducibilità indicati nei metodi AIA e, per i metodi Chelab, i coefficienti ottenuti per l'incertezza composta elaborati nella fase di validazione del metodo EPA 6020. I risultati sono riportati nella tabella sottostante.

elemento	100% limite di emissione (µg/L)	Incertezza AIA (µg/L)	Incertezza Chelab (µg/L)	10% limite di emissione (µg/L)	Incertezza AIA (µg/L)	Incertezza Chelab (µg/L)
Arsenico	500	57	37	50	5,8	3,7
Cadmio	20	1,3	1,2	2	0,14	0,12
Cromo	2000	616 (EPA) 460 (APAT)	151	200	63 (EPA) 46 (APAT)	15
Ferro	2000	2093 (EPA) 328 (APAT)	695	200	209 (EPA) 33 (APAT)	69
Manganese	2000	841	150	200	86	15
Mercurio	5	4	0,27	0,5	0,33	0,027

CHEMICAL LABORATORIALS

Nichel	2000	877 (EPA) 808 (APAT)	152	200	92 (EPA) 81 (APAT)	15
Selenio	30	11	2,2	3	2,8	0,22
Zinco	500	78 (EPA) 31 (APAT)	66	50	7,8 (EPA) 3,1 (APAT)	6,6
Rame	100	34 (EPA) 26 (APAT)	13	10	26 (EPA) 2,6 (APAT)	1,3

Tabella B: confronto incertezza metalli

E' da notare che le relazioni indicate da EPA per il calcolo della riproducibilità, e quindi dell'incertezza, sono valide solo per definiti intervalli di concentrazione che non sempre comprendono i valori dei limiti di emissione da valutare. L'incertezza è comunque stata calcolata, anche se può assumere valori non congruenti con la concentrazione di riferimento.

Conclusione del confronto: sebbene le tecniche analitiche siano differenti, il metodo EPA 6020 utilizzato da Chelab è considerato accettabile in quanto i risultati ottenibili sono comparabili con quelli ottenuti con l'assorbimento atomico, tanto più che nel metodo EPA 6020A si riporta una tabella in cui si indicano i risultati del confronto tra valori ottenuti con le due tecniche su una matrice acquosa (tabella 3, pag. 6020A-25); si osserva che per la maggior parte degli elementi l'intervallo di comparabilità è compreso tra 80% e 110%.

Inoltre il metodo EPA 6020 apporta dei miglioramenti in termini di sensibilità, riduzione delle interferenze e riduzione dei tempi d'analisi grazie alla simultaneità della determinazione di più metalli.

Per ciò che riguarda il confronto puntuale sui limiti di rivelabilità dei singoli metalli si osserva che in quasi tutti il limite di Chelab è pari o inferiore a quello dei metodi ISPRA. Solamente nel caso di Cadmio e Ferro i limiti di Chelab sono superiori, tuttavia tali limiti sono comunque adeguati allo scopo.

Il confronto tra i valori di incertezza mostra che il valore ottenuto da Chelab è confrontabile con quello indicato dai metodi AIA e comunque mai superiore.

Nota 2.2 – Azoto Nitroso

Metodo AIA: ISO 13395 (2000)

Metodo Chelab/A2A Produzione: APAT CNR IRSA 4050 man. 29/2003

Confronto metodi: entrambi i metodi prevedono lo stesso principio analitico. I nitriti in ambiente acido vengono fatti reagire con solfanilammide che viene di azotata e quindi fatta copulare con N-(1-naftil) etilendiammina formando un composto rosso la cui assorbanza viene determinata spettrofotometricamente.

Specificità del metodo: i metodi utilizzano la stessa tecnica analitica, ovvero la spettrofotometria. Pertanto la specificità del metodo si basa sulla lettura ad una lunghezza d'onda caratteristica.

Limite di rilevabilità: per entrambi i metodi il limite di rivelabilità è di 0,01 mg/L come N.

Incetezza: Per la valutazione delle performance del metodo APAT 4050 Chelab ha eseguito prove in doppio di campioni reali (per un totale di 28 prove su acque potabili e acque di scarico) in condizioni di ripetibilità intermedia (una condizione che si avvicina a quella della riproducibilità e che consente di validare il metodo considerando le sue prestazioni nel tempo e con operatori

diversi). Dall'elaborazione statistica dei dati si è ottenuto con CV% di 5,05% valido sia per acque potabili che per acque di scarico.

L'incertezza è calcolata come incertezza composta e moltiplicata per il fattore di copertura $k=2$. Pertanto, essendo il limite di emissione per l'azoto nitroso pari a 0,6 mg/L (come N) risulta che:

valore di incertezza al 100% del limite di emissione: 0,061 mg/L (come N)

valore di incertezza al 10% del limite di emissione: 0,009 mg/L (come N)

Nelle tabelle riportate nel metodo UNI EN ISO 13395 sono indicati i dati di riproducibilità ottenuti con studi interlaboratorio. Per acque potabili sono riportati CV% di 5,41; 1,73; 4,98; 3,76; 8,43; 6,12; 11,6; 1,90. Mentre per le acque di scarico sono riportati CV% di 13,6; 5,88; 8,48; 9,28; 10,8; 13,7; 7,16; 9,70.

Ricavando la relazione lineare che lega la concentrazione testata con lo scarto tipo di riproducibilità, è possibile ricavare il valore dell'incertezza alle varie concentrazioni di interesse moltiplicando per un fattore $k=2$ (fattore di copertura). L'incertezza calcolata al 100% e al 10% del limite di emissione risulta:

valore di incertezza al 100% del limite di emissione: 0,12 mg/L (come N)

valore di incertezza al 10% del limite di emissione: 0,013 mg/L (come N)

Conclusione del confronto: i due metodi si possono considerare equivalenti perché:

- utilizzano gli stessi reagenti, le stesse reazioni tra composti e lo stesso principio analitico per la determinazione finale.
- mostrano performance di validazione compatibili, per quanto riguarda limite di rilevabilità e precisione (CV%)
- i valori di incertezza del metodo utilizzato da Chelab sono compresi nel dato di incertezza stimato con il metodo indicato da ISPRA

Nota 2.3 - Saggio di tossicità acuta

Metodo AIA: APAT IRSA CNR 8030

Metodo Chelab/A2A Produzione: UNI EN ISO 11348-3:2009

Confronto metodi: i metodi consentono di valutare la tossicità acuta di campioni o estratti provenienti da corpi idrici d'acqua dolce, marina o salmastra, utilizzando come risposta l'inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini *Vibrio fischeri*. La bioluminescenza viene utilizzata per un saggio a 15 o 30 minuti (facoltativamente a 5 minuti per quanto riguarda la metodica UNI EN ISO 11348-3) per la determinazione della EC50 e dell'inibizione percentuale del campione.

Specificità del metodo: entrambi i metodi si basano sull'inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini *Vibrio fischeri*.

Limiti di rilevabilità: dipende dalla concentrazione del campione su cui si testano i batteri.

Dati di riproducibilità: per il metodo UNI EN ISO 11348-3, in prove interlaboratorio sono state preparate soluzioni non neutralizzate di 3,5-diclorofenolo, zinco solfato eptaidrato e dicromato di potassio con acqua distillata o di uguale purezza. I valori di EC50 sono di seguito riportati:

3,5-diclorofenolo: CVR 9,6%

Zinco solfato epataidrato: CVR 33,6%

Dicromato di potassio: 32,9%

Per il metodo APAT sono stati considerati degli esercizi di interconfronto a cui hanno partecipato alcuni laboratori. Sono state testate le stesse sostanze indicate per il metodo UNI EN ISO 11348-3. I risultati ottenuti da un minimo di 3 a un massimo di 6 prove indicano come valore una riproducibilità, espressa come coefficiente di variazione, compresa tra il 9% e il 30% per il sistema MICROTOX.

Conclusione del confronto: I metodi sono da ritenersi equivalenti, tuttavia Chelab ha ritenuto opportuno seguire il protocollo d'analisi descritto dalla norma UNI EN ISO 11348-3 che rappresenta la versione ufficiale della norma europea EN ISO 11348-3 e che a sua volta fa riferimento alla norma internazionale ISO 11348-3 (Water quality - determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test) - part 3: method using freeze-dried bacteria) in quanto metodica standardizzata e riconosciuta a livello internazionale.