



Assessorato Ambiente e Sviluppo Sostenibile

Direzione Generale Ambiente, Difesa del Suolo e della Costa
Servizio Tutela e Risanamento Risorsa Acqua

DETERMINAZIONE DEL DIRETTORE GENERALE AMBIENTE, DIFESA DEL
SUOLO E DELLA COSTA N. 11046 DEL 29/07/2005

**Orientamenti tecnici sulle metodiche di analisi dei fanghi di depurazione
utilizzati in agricoltura di cui alla deliberazione della Giunta regionale n.
2773/2004 come modificata dalla deliberazione della Giunta regionale 14
febbraio 2005 n. 285.**

IL DIRETTORE GENERALE

AMBIENTE E DIFESA DEL SUOLO E DELLA COSTA

Richiamata la deliberazione della Giunta regionale 30 dicembre 2004 n. 2773 "Primi indirizzi alle Province per la gestione e l'autorizzazione all'uso dei fanghi di depurazione in agricoltura", denominata in seguito direttiva ;

Richiamata inoltre la deliberazione della Giunta regionale 14 febbraio 2005 n. 285 con la quale è stato sostituito l'Allegato 4 "Caratterizzazione dei fanghi di depurazione / Valori limite di conformità" di cui alla predetta deliberazione n. 2773/2004;

Dato atto che al punto 2 dell'Allegato 4 della deliberazione della Giunta regionale n. 285/2005 si prevede che entro 60 giorni dalla sua adozione, con il supporto tecnico dell'Agenzia Regionale per la Prevenzione e l'Ambiente (ARPA) si provveda ad emanare orientamenti tecnici circa le metodiche analitiche da utilizzare per la caratterizzazione fanghi di depurazione utilizzati in agricoltura;

Dato atto inoltre che le metodiche di analisi ufficiali per la determinazioni dei diversi parametri richiamate al paragrafo XVIII della direttiva, non sono esaustive poiché non comprendono quelle relative ai "composti / sostanze organiche persistenti" di cui alla tabella B - Allegato 4 della deliberazione della GR n. 285/2005;

Tenuto conto che in coerenza con i principi della buona tecnica analitica, le metodiche di analisi devono, in ogni caso, fare riferimento alle più avanzate tecniche di impiego generale tratte da raccolte di metodi standardizzati da organismi riconosciuti e pubblicati a livello nazionale o internazionale;

Tenuto conto altresì che in assenza di metodiche analitiche con le caratteristiche sopra citate, i laboratori pubblici ed i laboratori privati di cui al paragrafo XVI della direttiva, come richiamato al punto 2 del citato Allegato 4, possono utilizzare metodi interni di analisi a condizione che i medesimi laboratori rendano disponibile la documentazione tecnica di supporto (base del metodo, accuratezza, riproducibilità, protocollo operativo di analisi, limite di rilevabilità strumentale, ecc.);

Vista la documentazione di supporto predisposta dall'ARPA - Emilia Romagna, agli atti del Servizio Tutela, Risanamento Risorsa Acqua con Prot. n. 61593 del 22 luglio 2005, nella quale, a fronte di un'accurata rassegna delle metodiche ufficiali nazionali ed internazionali esistenti, per l'insieme dei parametri della tabella A - Allegato 4 della deliberazione della GR n. 285/2005 ed una parte dei parametri della tabella B, sono state indicati i diversi metodi analitici e gli standard di riferimento messi a punto dai principali organismi riconosciuti universalmente a livello internazionale;

Visto che l'ARPA - Emilia Romagna con la richiamata documentazione di supporto evidenzia altresì l'esigenza che pur in presenza di metodi standardizzati, per alcuni parametri quali il mercurio, in ragione della disponibilità di tecniche strumentali molto avanzate ed efficaci che garantiscono elevata sensibilità e selettività, possano essere accettati metodi di analisi cosiddetti interni che utilizzano dette tecniche purchè i laboratori interessati siano in grado di documentarne la loro validazione attraverso la partecipazione a Circuiti Interlaboratori organizzati da Enti riconosciuti a livello nazionale o internazionale;

Visto che per i parametri "Alchilbenzensolfonato lineare (LAS)" e "Nonilfenolo / nonilfenolo etossilato (NPE)" di cui alla tabella B - Allegato 4 della deliberazione della GR n. 285/2005, la documentazione prodotta da ARPA - Emilia Romagna evidenzia da un lato l'assenza di metodiche di analisi standardizzate e dall'altro individua sulla base delle bibliografia disponibile alcune tecniche utilizzabili definendone nel contempo i relativi criteri di validazione;

Dato atto che per garantire l'uniformità di comportamento in ambito regionale e la confrontabilità / attendibilità dei dati analitici prodotti dai diversi laboratori pubblici e privati attestanti la qualità dei fanghi di depurazione utilizzati in agricoltura, si rende necessario fornire orientamenti tecnici circa le metodiche di analisi standardizzate disponibili ed i criteri di validazione dei metodi interni utilizzati dai diversi laboratori in quanto gli unici disponibili;

Ritenuto pertanto necessario, per le motivazioni sopra richiamate, definire il quadro di riferimento delle metodiche di analisi e degli standard di riferimento pubblicati dai principali organismi riconosciuti a livello nazionale e

internazionale da utilizzare per la caratterizzazione dei fanghi di depurazione utilizzati in agricoltura nonché i criteri di validazione dei metodi interni messi a punto dai singoli laboratori per i parametri consentiti dalla direttiva;

Attestata la regolarità amministrativa ai sensi della deliberazione della Giunta regionale 477/2003;

D E T E R M I N A

1) di adottare, per le motivazioni espresse in premessa, gli "Orientamenti tecnici inerenti le metodiche di analisi dei fanghi di depurazione utilizzati in agricoltura di cui alla deliberazione della Giunta regionale n. 2773/2004 come modificata dalla deliberazione della Giunta regionale 14 febbraio 2005 n. 285", secondo l'allegato tecnico che costituisce parte integrante e sostanziale del presente provvedimento;

2) di stabilire che l'allegato tecnico parte integrante si trova in deposito presso la segreteria del Servizio Tutela e Risanamento Risorsa Acqua;

3) di prevedere l'aggiornamento dei predetti orientamenti in relazione ai progressi tecnico - scientifici che saranno conseguiti in materia;

4) di pubblicare la presente determinazione sul Bollettino ufficiale della Regione Emilia Romagna.

Il Direttore generale Ambiente
E Difesa del Suolo e della Costa
Dott.ssa Leopolda Boschetti

ALLEGATO

Orientamenti tecnici sulle metodiche di analisi dei fanghi di depurazione utilizzati in agricoltura di cui alla deliberazione della Giunta regionale n. 2773/2004 come modificata dalla deliberazione della Giunta regionale 14 febbraio 2005 n. 285.

1. Criteri generali di riferimento

Così come indicato nella Delibera della Giunta regionale 2773/2004 come modificata dalla deliberazione della Giunta regionale n. 285/2005, denominata in seguito direttiva, con il presente provvedimento sono forniti orientamenti tecnici specifici circa le metodiche analitiche da utilizzare nell'analisi dei fanghi di depurazione destinati all'agricoltura, da parte dei laboratori pubblici e privati di cui al paragrafo XVI della direttiva al fine di garantire uniformità di comportamento in ambito regionale e confrontabilità dei dati analitici ottenuti prodotti dai diversi laboratori.

I metodi indicati discendono da una attenta rassegna effettuata da ARPA - Emilia Romagna dei Metodi ufficiali nazionali e internazionali esistenti.

La scelta è basata sui seguenti criteri generali:

- ***Parametri chimico - fisici e agronomici (Tab. A1 e A3 - Allegato 4 direttiva)***

In presenza di metodi IRSA-CNR, quali il quaderno 64 del 1985 e/o di Metodi Ufficiali per i Fertilizzanti, già previsti dalle Linee Guida stesse, l'indicazione ricade sui medesimi; non si ritiene però di poter escludere le indicazioni ricavate dal Manuale ANPA 3/2001 relativo al Compost, che prende a riferimento comunque a Metodi Ufficiali.

- ***Metalli e composti organici (Tab. A2 e B - Allegato 4 direttiva)***

In considerazione delle disponibilità di diverse tecniche strumentali, relative alle fasi di "estrazione" e "mineralizzazione" dei campioni da sottoporre ad analisi, tecnologicamente più avanzate e efficaci dal punto di vista della sicurezza e della velocità di esecuzione, rispetto ai metodi IRSA (laddove esistenti), sono stati forniti i riferimenti normativi lasciando libertà di scelta anche di metodi interni, in funzione delle dotazioni strumentali disponibili. Rientra in questo ambito la determinazione del mercurio (Hg) di cui alla tabella A2 - Allegato 4 della direttiva.

Per i parametri "Alchilbenzensolfonato lineare - LAS e Nonilfenolo e nonilfenolo etossilato con 1 o 2 gruppi etossi (NPE) previsti dalla tabella B - Allegato 4 della citata direttiva non essendo disponibili metodiche "normate" ai sensi del successivo punto 2, sono state proposte le tecniche strumentali più rappresentative raccolte dalla consultazione della bibliografia più rappresentativa. Nell' Appendice tecnica sono state schematizzate alcune metodiche qualificabili come "metodi interni" esplicitando i riferimenti relativi alle seguenti fasi analitiche :

- *Preparazione del campione;*
- *Estrazione del campione;*
- *Purificazione dell'estratto;*
- *Determinazione strumentale.*

2. Metodi analitici normati

Al successivo punto 4, per ogni parametro previsto dall' Allegato 4 della direttiva sono stati riportate, la dove esistenti, le principali metodiche analitiche cosiddette "normate" ossia le metodiche di analisi standardizzate e pubblicate da enti certificatori riconosciuti a livello nazionale e internazionali (ad esempio: ISO, EN, UNI, DIN, EPA, ASTM).

Per i tali metodi non si ritiene di dare indicazione sui parametri di validazione.

Salvo quanto previsto al successivo punto 3 per i parametri :

- Mercurio (Hg);
- Alchilbenzensolfonato lineare (LAS);
- Nonilfenolo e nonilfenolo etossilato con 1 o 2 gruppi etossi (NPE);

la ricerca dei restanti parametri indicati al successivo punto 4 dovrà essere effettuata secondo gli standard ed i metodi analitici indicati in corrispondenza del singolo parametro; sono ammessi standard diversi da quelli indicati purché normati secondo i criteri suddetti.

L' utilizzo di metodi interni in presenza di metodiche di analisi normate è consentito a condizione che gli stessi siano accreditati SINAL per la matrice "fanghi".

3. Metodi analitici interni

Come previsto dall' Allegato 4 - punto 2 della direttiva, l' utilizzo dei metodi interni di analisi messi a punto dai singoli laboratori in linea generale è consentito quando non sono disponibili metodi "normati" di cui al precedente punto 2 ovvero gli stessi non siano esaustivi (ad esempio: i limiti di rilevabilità risultino incoerenti rispetto al valore limite fissato per il parametro specifico oggetto di analisi; disponibilità di strumentazioni tecniche particolarmente avanzate che garantiscono il conseguimento di elevati livelli di accuratezza).

In questi casi tali metodi devono essere opportunamente validati, e, in particolare, verificati tramite la partecipazione a **Circuiti Interlaboratoriali**, organizzati da Enti riconosciuti ad esempio: APAT, UNICHIM, SILPA, QUALITY CONSULT, LEAP, ecc.),

i cui risultati abbiano fornito per il laboratorio partecipante ed il parametro considerato un valore di "**Z-score** • **2**". Tale grandezza, calcolata attraverso elaborazioni dei risultati di analisi ottenuti dai laboratori partecipanti utilizzando criteri statistici standardizzati, esprime la "scala di accettabilità" dei dati.

Tali circuiti interlaboratoriali dovranno essere riferiti alle matrici solide ambientali o agronomiche quali fanghi, compost, rifiuti e terreni.

La documentazione relativa ai metodi interni (stesura del metodo, modalità di validazione, eventuale partecipazione a circuiti di intercalibrazione) deve essere redatta in conformità a quanto previsto dalla Norma specifica ISO IEC 17025/2005 “ *Requisiti Generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura*”.

Il Direttore del Laboratorio pubblico o privato è tenuto ad attestare la conformità alla norma sopra citata con un documento di autocertificazione contenente altresì la denominazione dell' ente che ha organizzato il circuito interlaboratori ed il risultati ottenuti relativi ai singoli parametri analitici interessati dalla verifica.

I laboratori pubblici o privati che utilizzano metodi interni per la determinazione del mercurio (Hg) devono dare evidenza oggettiva della loro partecipazione ai circuiti interlaboratori in precedenza richiamati e dei risultati ottenuti attraverso le predette modalità.

Per la determinazione dei parametri LAS e NEP, a fronte della mancanza di matrici certificate e di circuiti interlaboratoriali, l' utilizzo di metodi descritti nell' appendice tecnica al presente provvedimento o di altri metodi interni che prevedono comunque l' uso delle tecniche strumentali richiamate è consentito a condizione che sia documentata l' esecuzione dei seguenti indici di verifica delle metodiche:

- il **recupero** (anziché l'**accuratezza**, in quanto al momento non risultano reperibili matrici standard certificate) **R % • 60%** ;
- la **ripetibilità interna** (anziché la riproducibilità, non esistendo Circuiti Interlaboratoriali riguardanti questi parametri) **RSD% • 25%** ;
- il **limite di rivelabilità LDQ = almeno 1/5 del valore limite di conformità**.

Anche in questo caso, attraverso un documento di autocertificazione, il Direttore del laboratorio pubblico o privato è tenuto ad attestare i seguenti elementi : lo svolgimento delle predette prove di recupero e ripetibilità interna ed il conseguimento dei rispettivi risultati %, il relativo limite di rilevabilità / quantificazione nonché la redazione della documentazione prevista dalla citata Norma ISO IEC 17025/2005.

La documentazione sopra richiamata circa l' uso dei metodi interni per la determinazione del Hg, del LAS e del NPE non è richiesta qualora si documenti che il metodo interno in uso nel laboratorio sia stato accreditato SINAL per la matrice specifica "fanghi".

4 - Protocollo analitico per la caratterizzazione fanghi di depurazione destinati all'utilizzo in agricoltura: standard e metodiche analitiche.

Ai fini dell' applicazione del protocollo analitico di cui all' Allegato 4 della direttiva, di seguito, in corrispondenza dei rispettivi parametri da ricercare, sono riportati gli "Standard" e le "Metodiche di analisi" che devono essere utilizzate da parte dei laboratori pubblici o privati di cui al paragrafo XVI della direttiva.

Sono fatte salve le indicazioni riportate ai precedenti punti circa la determinazione dei seguenti parametri: Hg, LAS e NPE nonché delle condizioni che consentono l' uso di metodi interni in presenza per il medesimo parametro di metodiche analitiche normate.

Tabella A - Caratteristiche chimico - fisiche e microbiologiche		
Tabella A 1 Caratteristiche chimico - fisiche		
Parametro	Valore di riferimento	Standard / Metodo utilizzato
pH		- IRSA-CNR/ Quaderno 64/Par. Chimico-Fisici/ Met. N. 1 - MANUALE ANPA 3/2001 – Met. N. 8 ¹ (NOTA 1)
Sostanza secca (residuo secco a 105°C)		- IRSA-CNR/ Quaderno 64/ Par. tecnologici/ Met. N. 2 - MANUALE ANPA 3/2001 – Met. N. 5 ¹ (NOTA 1)
Residuo secco a 600 550°C		- IRSA-CNR/ Quaderno 64/ Par. tecnologici/Met. N. 2 - MANUALE ANPA 3/2001 – Met. N. 6 ¹ (NOTA 1)
Salinità (meq/100gr)		- MANUALE ANPA 3/2001 – Met. N. 9 ¹ - UNI 10780:1998 ²
Indice SAR (da ricercare se il valore della salinità è > 50)	<20	Estrazione: - MANUALE ANPA 3/2001 – Met. N. 9 ¹ - UNI 10780 :1998 ² Determinazione: DM 23/03/2000 ³
Grado di umificazione DH	>60%	DM 21/12/2000 ⁴
Tabella A 2 - Metalli e non metalli		
Parametro	Valore Limite	Standard / Metodo utilizzato
Cadmio	≤ 20 mg/kg _{ss}	1) Mineralizzazione del campione a) UNI-EN 13346:2002 ⁵ b) EPA-SW 846-3051 ⁶ 2) Determinazione a) IRSA CNR/Quad. 64/Met. N. 10 (Rif. “Metodi Analitici per le acque” APAT-IRSA 2002) b) EPA 6010B (ICP-OES) c) EPA 6020 (ICP-MS) *→Determinazione del Hg Oltre ai metodi sopra citati, a fronte della disponibilità di strumentazioni dedicate, che garantiscono elevata sensibilità e selettività, si accetta l'utilizzo anche di metodi interni che prevedono l'utilizzo di tali strumenti.
Cromo totale	≤ 1000 mg/kg _{ss}	
Mercurio *	≤ 10 mg/kg _{ss}	
Nichel	≤ 300 mg/kg _{ss}	
Piombo	≤ 750 mg/kg _{ss}	
Rame	≤ 1000 mg/kg _{ss}	
Zinco	≤ 2500 mg/kg _{ss}	
Arsenico	≤ 10 mg/kg _{ss}	
Tabella A 3 – Parametri agronomici		
Parametro	Valore Limite	Standard / Metodo utilizzato
Carbonio organico	≥ 20 % _{ss}	- IRSA-CNR/ Quaderno 64/ Par. Chimico-fisici/Met. N. 5 - DM 21/12/2000 ⁴ - DM 13/09/1999 – Met. VII.1 ⁷
Azoto totale	≥ 1.5 % _{ss}	- IRSA-CNR/ Quaderno 64/ Par. Chimico-fisici/Met. N. 6 - DM 21/12/2000 ⁴ - DM 13/09/1999 – Met. VII.1 ⁷
Fosforo totale	≥ 0.4 % _{ss}	IRSA-CNR/ Quaderno 64/ Met. N. 9 o UNI-EN 13346:2002 ⁵ + EPA 6010B (ICP-OES) o UNI-EN 13346:2002 ⁵ + EPA 6020 (ICP-MS)

Tabella A 4 – Caratteristiche microbiologiche		
Parametro	Valore Limite	Standard / Metodo utilizzato
Salmonelle	≤ 1000 MPN/g di ss	Metodo IRSA-CNR /Rapporti ISTISAN 94/17

- 1 – Metodi di analisi del compost
- 2 – Compost – Classificazione, requisiti e modalità di impiego
- 3 – Approvazione dei “Metodi Ufficiali di analisi delle acque per uso agricolo e zootecnico” (Indici della Salinità, Ca, Mg, Na)
- 4 – Metodi Ufficiali di analisi per i fertilizzanti. Supplemento n. 6
- 5 – Caratterizzazione dei fanghi – Determinazione di elementi in tracce e del fosforo – Metodi di estrazione con acqua regia.
- 6 – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.
- 7 - Metodi Ufficiali di analisi chimica dei suoli.

NOTA 1

Per quanto riguarda il pH, nonostante esista il Metodo IRSA-CNR, si consiglia l'utilizzo del Metodo sec. Manuale ANPA, che prevede una diluizione del campione in acqua di 1/10 (anziché 1/5 sec. IRSA) come il successivo metodo per la Salinità; ciò permette di utilizzare lo stesso estratto per entrambe le analisi e di avere i due risultati riferiti alle stesse condizioni. Essendo il pH in relazione logaritmica rispetto alla conc. di H⁺, questa differenza di diluizione non influisce in maniera significativa sul risultato.

Tabella B – Composti / sostanze organiche persistenti (+)		
Composti organici	Valori limite (mg/kg SS)	Standard / Metodo utilizzato
AOX ¹	500	ISO 15009 <u>Mono-clorobenzene + Alifatici clorurati:</u> EPA 8021, EPA 8260 <u>Di-/Tri-clorobenzeni:</u> EPA 8021, EPA 8260, EPA 8121 e EPA 8270 <u>Tetra-/penta-/esa-clorobenzeni + Alifatici clorurati:</u> EPA 8121 e EPA 8270 <u>Di-/Esa-clorobenzeni + Alifatici clorurati</u> IRSA-CNR Quad.64/n. 23a <u>Fitofarmaci clorurati (Lindano, Endosulfan)</u> EPA 8081, EPA 8270, IRSA-CNR Quad.64/n. 22
LAS ²	2600	NOTA 1
DEHP ³	100	EPA 8061, EPA 8270
NPE ⁴	50	NOTA 1
PAH ⁵	6	EPA 8082, EPA 8270 , EPA 8275, EPA 1668, IRSA-CNR Quad.64/n. 25 ISO138770
PCB ⁶	0,8	EPA 8082, EPA 8270, EPA 8275, EPA 1668 IRSA-CNR Quad.64/n. 24 NOTA 2
Diossine / Furani	Valori limite (ng TE/kg SS)	Metodo utilizzato
PCDD ⁷ / PCDF ⁸	100	EPA 8280 , EPA 8290, EPA 1613, IRSA-CNR Quad.64/n. 25

NOTA 1 – Relativamente a questi parametri, non esistono metodi ufficiali per la determinazione sulla matrice “fango” o comunque solida. Sulla base della bibliografia raccolta, è possibile utilizzare le seguenti tecniche analitiche:

HPLC-FL **LAS**
HPLC-UV **LAS**
HPLC-MS **LAS + NPE**
GC-MS **NPE**

Per una trattazione più approfondita si rimanda alla **Nota Tecnica di dettaglio** allegata .

NOTA 2 – Il laboratorio della Sez. di Ravenna adotta un metodo interno (M/C/MO/002/LM), riconducibile alla tecnica GC-MS, che identifica e quantifica i PCB come congeneri specifici, come previsto dalle più recenti normative.

(+) In neretto sono indicati i metodi utilizzati da ARPA - ER/Sez. - RA che garantirà il servizio di analisi per la Regione

¹ Sommatoria dei composto organici alogenati considerando almeno i seguenti : lindano, endosulfan, tricoloroetilene, tetracloroetilene,clorobenzeni;

² Alchilbenzensolfonato.lineare;

³ Di(2-etilesil)ftalato;

⁴ Comprende le sostanze nonilfenolo e nonilfenolo etossilato con 1 o 2 gruppi etossi;

⁵ Sommatoria dei seguenti idrocarburi policiclici aromatici: acenaftene, fenantrene, fluorene, fluorantene, pirene, benzo(b+j+k)fluorantene, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, indeno(1,2,3-c,d)pirene;

⁶ Sommatoria dei componenti dei policlorobifenili numeri 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180;

⁷ Policlorodibenzodiossine;

⁸ Policlorodibenzofurani;

5 - Limite di rilevabilità / limite di quantificazione

Per quanto riguarda il limite di rilevabilità, relativamente ai parametri di Tab. A, quando è presente un valore limite di conformità, è necessario che esso sia almeno 1/10 del valore limite stesso.

Relativamente ai parametri di Tab. B si ritiene sufficiente un valore pari a 1/5 di quello di riferimento.

Con riferimento ai parametri della tabella A2 e B del protocollo analitico riportato al precedente punto 4, sulla base dei dati di letteratura e della comune esperienza, di seguito in corrispondenza dei rispettivi parametri si riporta, a titolo indicativo, il limite di rilevabilità conseguibile con le predette metodiche analitiche:

Tabella A2 - Metalli e non metalli

Parametro	Valore Limite	Limite di rilevabilità
Cadmio	$\leq 20 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 2,0 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$
Cromo totale	$\leq 1000 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 100 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$
Mercurio *	$\leq 10 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 1,0 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$
Nichel	$\leq 300 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 30 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$
Piombo	$\leq 750 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 750 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$
Rame	$\leq 1000 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 100 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$
Zinco	$\leq 2500 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 250 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$
Arsenico	$\leq 10 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$	$\leq 1,0 \text{ mg/kg}_{\text{ss}}$

Tabella B – Composti / sostanze organiche persistenti		
Composti organici	Valori limite (mg/kg SS)	Limite di rilevabilità
AOX ¹	500	≤ 100 mg/kg _{SS}
LAS ²	2600	≤ 520 mg/kg _{SS}
DEHP ³	100	≤ 20 mg/kg _{SS}
NPE ⁴	50	≤ 10 mg/kg _{SS}
PAH ⁵	6	≤ 1,2 mg/kg _{SS}
PCB ⁶	0.8	≤ 0,16 mg/kg _{SS}
Diossine / Furani	Valori limite (ng TE/kg SS)	
PCDD ⁷ / PCDF ⁸	100	≤ 20 ng.TE/kg _{SS}

6 - Rapporti di prova e documentazione

Come richiamato al paragrafo XVIII della direttiva rapporti di prova devono riportare, in calce, i riferimenti circa le metodiche analitiche utilizzate in coerenza a quelle di riferimento sopra richiamate; gli stessi sono accompagnati dal verbale di campionamento redatto secondo quanto indicato dalla stessa direttiva.

Fermo restando quanto previsto al paragrafo XVI, punto 3 della direttiva, la documentazione attestante l'accreditamento SINAL dei laboratori privati oltre alla copia dello specifico "certificato di accreditamento" dovrà essere accompagnata dall'elenco dei metodi accreditati per le matrici terreni, fanghi e rifiuti.

La predetta documentazione e quella di cui al precedente punto 3 nei formati richiamati dovrà accompagnare i primi rapporti di prova inviati alla provincia in sede di notifica di spandimento o di richiesta / rinnovo dell'autorizzazione all'utilizzo dei fanghi; la stessa avrà validità fino alla scadenza dell'autorizzazione all'utilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura.

¹ Sommatoria dei composto organici alogenati considerando almeno i seguenti : lindano, endosulfan, tricoloroetilene, tetracloroetilene,clorobenzeni;

² Alchilbenzensolfonato.lineare;

³ Di(2-etilesil)ftalato;

⁴ Comprende le sostanze nonilfenolo e nonilfenolo etossilato con 1 o 2 gruppi etossi;

⁵ Sommatoria dei seguenti idrocarburi policiclici aromatici: acenaftene, fenantrene, fluorene, fluorantene, pirene, benzo(b+j+k)fluorantene, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, indeno(1,2,3-c,d)pirene;

⁶ Sommatoria dei componenti dei policlorobifenili numeri 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180;

⁷ Policlorodibenzodiossine;

⁸ Policlorodibenzofurani;

APPENDICE TECNICA – Metodiche di analisi per LAS e NPE

I metodi di seguito riportati sono da considerarsi indicativi e sono scaturiti da una rassegna della bibliografia esistente in materia di analisi di LAS e NPE in matrici ambientali.

Per ogni tipologia di contaminante sono indicate le metodiche che sono risultate più comunemente utilizzate, relativamente alle fasi di “preparazione”, “estrazione”, “purificazione”, “determinazione”

Sono infine evidenziate le metodiche comuni a entrambe le tipologie di composti, che permettono cioè la loro determinazione analitica contemporanea.

Non trattandosi comunque di metodi normalizzati e non ritenendo che la rassegna bibliografica citata possa essere esaustiva (tale determinazione, in particolare per la matrice “fanghi”, è argomento di recente applicazione e in continua evoluzione), è possibile prevedere l'utilizzo di altri metodi, per una o per tutte le fasi analitiche indicate, purchè siano documentati:

- il **recupero** (anziché l'**accuratezza**, in quanto al momento non risultano reperibili matrici standard certificate) **R % • 60%**
- la **ripetibilità interna** (anziché la riproducibilità, non esistendo Circuiti Interlaboratoriali riguardanti questi parametri) **RSD% • 25%**
- il **limite di rivelabilità LDQ = almeno 1/5 del valore di riferimento**

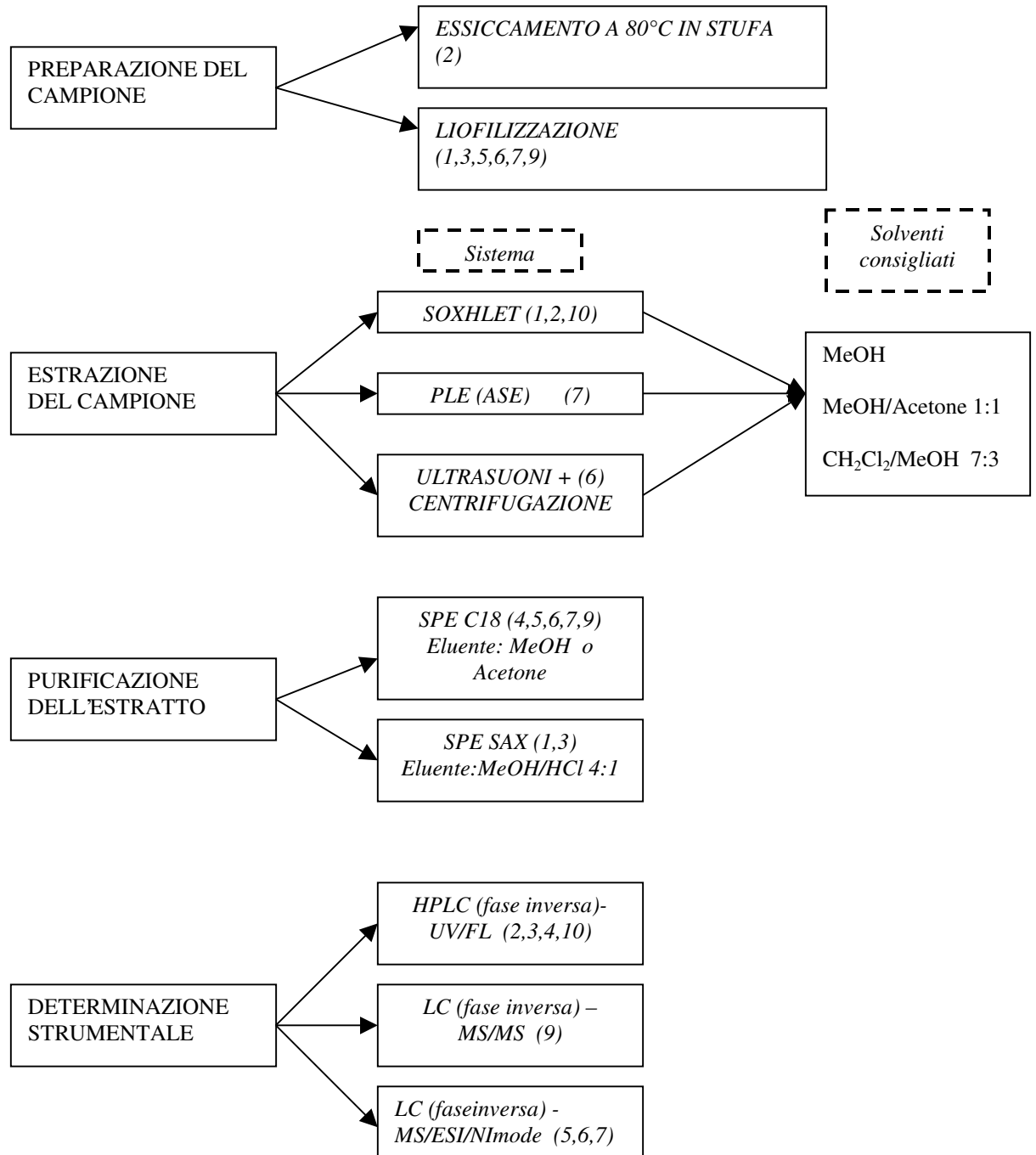
Riferimenti bibliografici:

1. “Linear Alkylbenzenes in sewage sludges and sludge amended soils”, M.S. Holtz et al., Wat. Res., Vol. 26, N.5, pp. 613-624, 1992.
2. “Behaviour of Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS) in sandy soils with low amounts of organica matter”, T. Kuchler et al., Chemosphere, Vol. 35, N. 1/2, pp.153-167, 1997.
3. “The concentrations and fate of linear alkylbenzene sulphonate in sludge amended soils “, M.S. Holtz et al. Wat. Res., Vol. 23, N.5, pp. 749-759, 1989.
4. “High-performance liquid chromatografic analysis of a linear alkylbenzenesulfonate and its environmental biodegradation metabolites”, I. Sarrazin et al., Journal of Chromatography A, 760 (1997) 285-291.
5. “Simultaneous extraction end fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants..” S. Gonzales et al., Journal of Chromatography A, 1052 (2004) 111-120.
6. “Simultaneous Determination of Halogenated Derivatives of Alkylphenol Ethoxylates end their metabolites in Sludges, River sediments and surface,

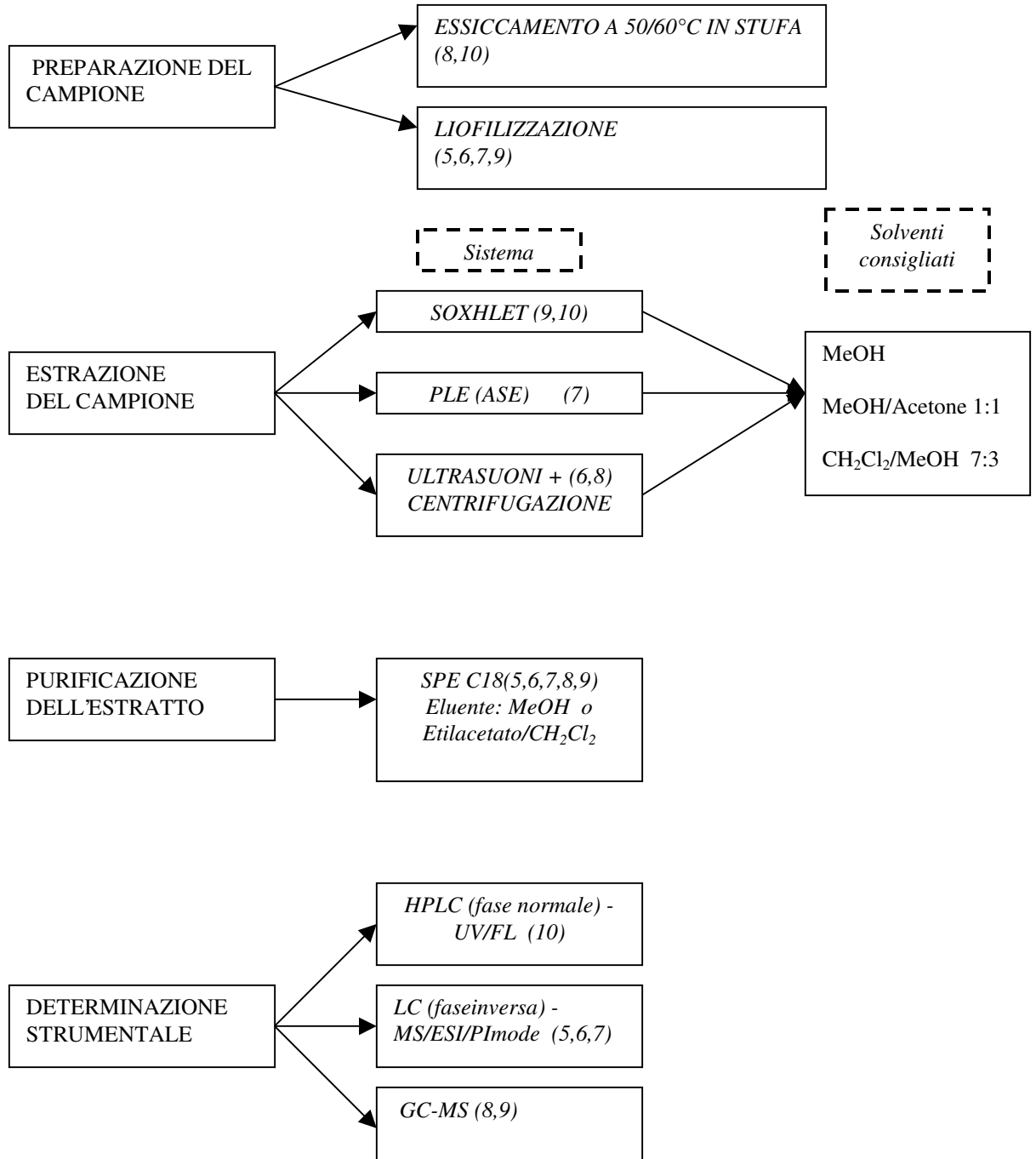
drinking, and wastewaters by liquid chromatography-Mass spectrometry”, M. Petrovic et al., *Anal. Chem.*, 2001, 73, 5886-5895.

7. “Pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of alkylphenolic compounds in river sediment”, M. Petrovic et al., *Journal of Chromatography A*, 959 (2002), 15-23.
8. “Concentrations of Alkylpheno Polyethoxylates entering UK Estuaries.”, M.A. Blackburn et al., *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 38, N. 2, pp. 109-118, 1999.
9. “Nonylphenols, Nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4.chlorophenyl)-sulfone in ...” K. Bester et al., *Chemosphere*, 45 (2001) 817-826.
10. “Simultaneous determination of Linear Alkylbenzenesulfonates, Alkylphenol polyethoxylates and Nonylphenol by HPLC”, A. Marcomini et al., *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1709-1715.

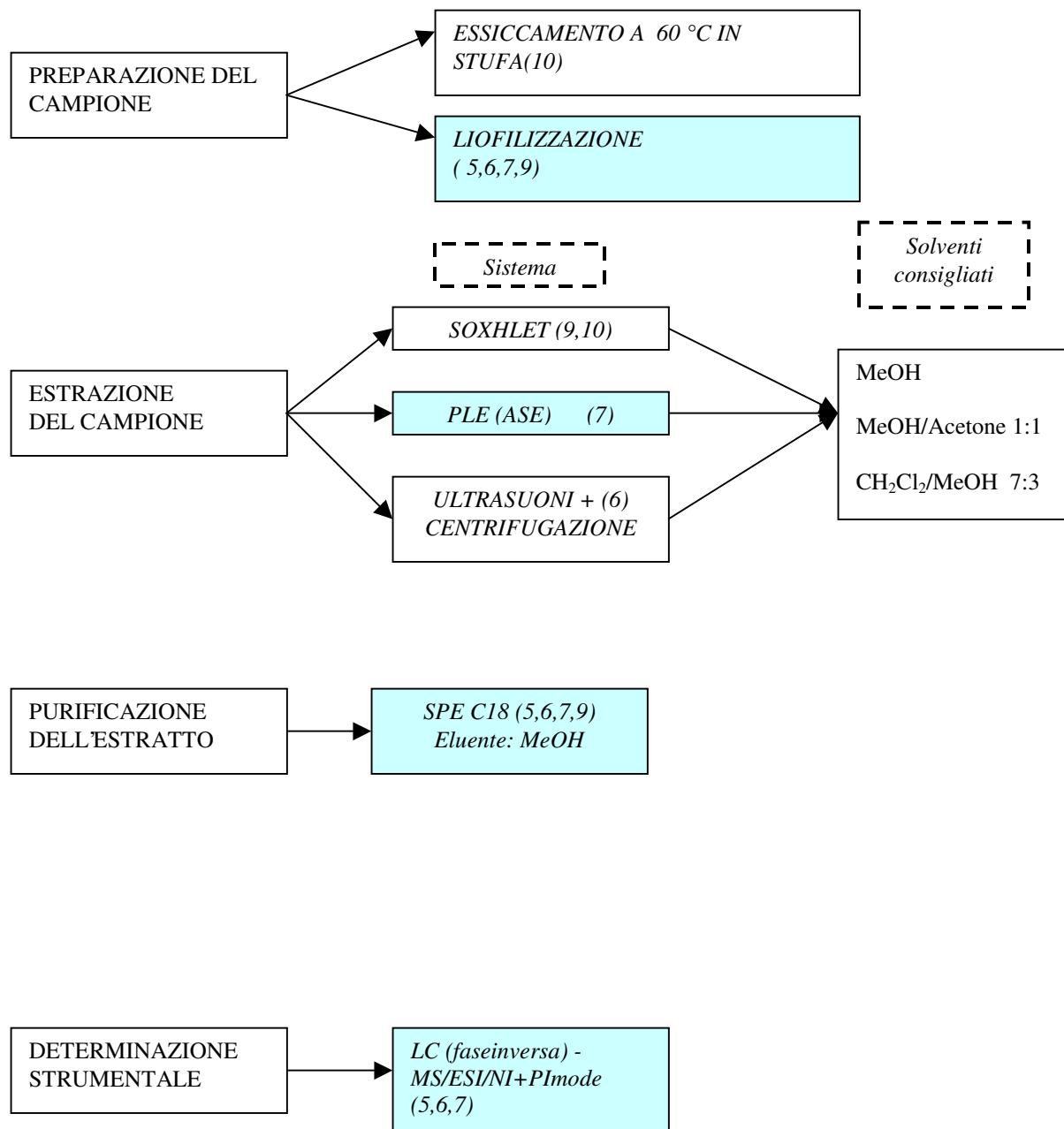
METODI LAS



METODI NPE



METODI LAS + NPE



Metodo scelto ed in fase di messa a punto da parte di ARPA-ER (sez. di RA)