

**Validazione della  
Caratterizzazione Ambientale dei  
Cantieri Navali Michelini s.r.l.**

**V.le S. Bartolomeo S.I.N. Pitelli**

**La Spezia**

# Indice

<b>INDICE</b> .....	2
1 PREMESSA.....	3
2 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE .....	5
3 ATTIVITÀ DI VERIFICA DI ARPAL.....	6
4 CONFRONTO E VALIDAZIONE.....	7
5 ANALISI PUNTUALE RAGIONATA DEI DATI.....	10
6 CONCLUSIONI.....	12

## **ALLEGATO 1** *Rapporti di Prova N. REG ARPAL*

*(campioni di suolo e campione di acque sotterranee )*

## **ALLEGATO 2** *Confronto dei risultati analitici nei campioni di suolo e acque sotterranee*



# 1 Premessa

---

Per i procedimenti relativi a bonifiche, ARPAL è chiamata a “validare” i risultati delle analisi effettuate per la “Caratterizzazione del Sito”.

La validazione di tali dati si basa su una valutazione complessiva che tiene conto:

- 1) della correttezza delle operazioni di prelievo e formazione del campione;
- 2) degli esiti degli interconfronti preventivi con il laboratorio incaricato dalla committenza;
- 3) dell'esito del confronto elaborato statisticamente fra i risultati ottenuti da ARPAL e dal laboratorio della committenza, su un numero di campioni pari circa il 10% di tutti i campioni previsti dall'intervento (vedi DGRL 42/05).

Con riferimento al punto 3, ARPAL aveva predisposto un protocollo approvato nella sua applicazione nella Conferenza dei Servizi Ministeriale sul SIN di Pitelli in data 5/11/03 che, considerato il notevole incremento che hanno avuto i procedimenti di bonifica, è stato in seguito ampiamente utilizzato.

Come è noto, il confronto tra i risultati era basato sul calcolo della “Percentuale di Conformità” (definito come il valore del rapporto tra la differenza delle concentrazioni e la loro media) che, in corrispondenza di valori inferiori ai valori soglia di accettabilità (pari a 50% per i parametri inorganici e a 100% per i parametri organici) andava a determinare la conformità tra ciascuna coppia di valori di concentrazione dei parametri analizzati su uno stesso campione da entrambi i laboratori.

E' attualmente in fase assai prossima ad una approvazione ufficiale un nuovo criterio di valutazione dei dati che, diversamente dal precedente, tiene conto in maniera esplicita anche della matrice del campione, dell'incertezza associata alla concentrazione e tratta i risultati forniti dai laboratori in maniera indipendente (non determinandone una media). In particolare i dati provenienti dai laboratori possono essere considerati in accordo se viene soddisfatto il seguente criterio:

$$(C_A - C_B) \leq K * u$$

Con K fattore di copertura che dipende dall'analita



(K=2 inorganici, K=3 organici e Cr VI)

Con u calcolato come  $u = \sqrt{g^2(C_A) + g^2(C_B)}$

dove  $g(C_i)$  rappresenta l'incertezza composta sulla concentrazione e viene assunta come una funzione dipendente dalla concentrazione stessa; viene espressa come:

$$g(C_i) = \gamma C_i$$

Il parametro  $\gamma$  sarà dipendente dalla matrice e dall'analita determinato. In particolare:

$\gamma = 0,2$  analiti inorganici matrice suolo;

$\gamma = 0,15$  analiti inorganici matrice acque;

$\gamma = 0,25$  analiti organici matrice suolo e acque.

Si fa notare che tale metodo è applicabile quando entrambi i laboratori forniscono risultati superiori al 10% del limite di legge o al limite di quantificazione del metodo analitico.

Quando entrambi i laboratori forniscono risultati inferiori al 10% del limite di legge o al limite di quantificazione del metodo analitico, i dati vengono considerati conformi.

In presenza di un numero di campioni analizzati dall'agenzia significativo dal punto di vista statistico, pari a circa 10, la validazione dei parametri analitici (o dei campioni) può considerarsi conclusa positivamente al raggiungimento di circa il 70% di accordo nei dati utilizzati. In presenza di un numero di campioni analizzati da ARPAL inferiore a 10, l'applicazione di un criterio statistico è solo a titolo indicativo e, al fine della validazione dei parametri analitici, si rende necessario affiancarvi un'analisi ragionata riguardante i parametri più significativi.



## **2 Risultati della caratterizzazione**

---

In data 23/02/2010, lo studio tecnico geologico associato Dott. Previdi, Simonelli, Bertocchi, incaricato della realizzazione del Piano di Caratterizzazione dell'area in oggetto, ha iniziato le attività di indagine, realizzando i sondaggi ambientali e prelevando i campioni di terreno da sottoporre ad analisi chimica. Contestualmente uno dei sondaggi terebrati è stato attrezzato a piezometro per il successivo prelievo delle acque sotterranee. ARPAL, pur non presenziando direttamente alle attività di campionamento, ha prelevato successivamente la terza aliquota preparata dai tecnici incaricati della caratterizzazione e messi a disposizione per le verifiche dell'Ente di controllo.

La relazione finale con tutti gli esiti delle indagini effettuate è pervenuta ad ARPAL in data 11/03/2010.

Da un punto di vista della valutazione dei risultati analitici della Caratterizzazione si rileva preliminarmente che per il sito in esame, i valori di CSC di riferimento per la matrice suolo sono quelli indicati in Colonna B (sito industriale) della Tabella 1 dell'Allegato 5 degli Allegati alla Parte IV del D.L.vo 152/06 e s.m.i.

**L'esame dei Rapporti di Prova emessi dal Laboratorio CSA di Rimini, che ha effettuato tutte le analisi per la proprietà, evidenzia una sostanziale conformità rispetto alle CSC di riferimento di tutti i risultati sia per i campioni di terreno che per il campione di acque sotterranee prelevati.**



### **3 Attività di verifica di ARPAL**

---

Come detto al paragrafo precedente il personale tecnico ARPAL, ai fini della validazione, ha **prelevato n.2 campioni di terreno (S1(-1;-2m), S2(0;-0.5m)) pari al 22% del totale dei campioni di suolo e n.1 campione di acque sotterranee (H1), pari al 100% del totale dei campioni di acque sotterranee, finalizzate al confronto con i dati ottenuti dal Laboratorio privato incaricato.**

In **Allegato 1** sono riportati i verbali di campionamento e i referti analitici di tutti i campioni prelevati da ARPAL.

Si sottolinea che per il campione di acque sotterranee ARPAL ha effettuato solo una parte delle determinazioni analitiche previste dal piano di indagine, in quanto lo stesso, se pur conservato in condizioni refrigerate, è stato analizzato alcuni giorni dopo il prelievo, pertanto per alcuni parametri non è stato possibile garantire il rispetto delle tempistiche previste dai metodi di analisi.



## 4 Confronto e validazione

---

Come esposto in Premessa, ai fini del confronto tra i risultati analitici ottenuti dal Laboratorio CSA e da ARPAL è stato utilizzato il nuovo criterio in fase di approvazione ufficiale e descritto nello stesso Capitolo 1,

In **Allegato 2**, relativamente ai 2 campioni di suolo ed al campione di acque sotterranee è riportato l'esito dell'applicazione del nuovo criterio di confronto. E' opportuno segnalare che, a fini comparativi, è stato anche applicato il precedente criterio di confronto, con esiti analoghi, ad eccezione di un unico caso, relativo al parametro Nichel nel campione S2(0;-0.5m), in cui l'applicazione del precedente criterio portava ad un output non soddisfacente ( $\Delta C\%$  pari a 57.76%), mentre l'applicazione del nuovo criterio fornisce un esito favorevole.

Nelle successive Tabella 1 e Tabella 2 viene sinteticamente presentata un'analisi statistica descrittiva dell'esito dell'applicazione del nuovo criterio di confronto, precisando comunque che, In presenza di un numero di campioni scarsamente significativo, come nella fattispecie, le considerazioni statistiche valgono solo a titolo indicativo.



## TABELLA 1

Percentuale di conformità dei parametri nei campioni di suolo

Parametro	N° campioni conformi	N°campioni NON conformi	N° campioni Totali	% di conformità del parametro
Cadmio	2	0	2	100%
Cromo Totale	1	1	2	50%
Piombo	2	0	2	100%
Rame	2	0	2	100%
Arsenico	1	1	2	50%
Mercurio	1	1	2	50%
Nichel	2	0	2	100%
Zinco	2	0	2	100%
Idrocarburi C >12	2	0	2	100%
Benzo(a)pirene	2	0	2	100%
Benzo(b)fluorantene	2	0	2	100%
Benzo(ghi)perilene	2	0	2	100%
Crisene	2	0	2	100%
Benzo(k) fluorantene	2	0	2	100%
Dibenzo(a,h)antracene	2	0	2	100%
Indenopirene	2	0	2	100%
Pirene	1	1	2	50%
Benzo(a)antracene	1	1	2	50%
Dibenzo(a,l)pirene	0	2	2	0%
Dibenzo(a,e)pirene	0	2	2	0%
Dibenzo(a,i)pirene	0	2	2	0%
Dibenzo(a,h)pirene	2	0	2	100%
PCB	2	0	2	100%
<b>Sommatoria</b>	<b>35</b>	<b>11</b>	<b>46</b>	
<b>Percentuale di conformità complessiva dei campioni</b>				<b>76 % (= 35/46)</b>

La percentuale di conformità è pari a 76% (come risulta dal rapporto tra i campioni



conformi rispetto al totale).

## TABELLA 2

### Percentuale di conformità dei parametri nel campione di acque sotterranee

<b>Parametro</b>	<b>N° campioni conformi</b>	<b>N°campioni NON conformi</b>	<b>N° campioni Totali</b>	<b>% di conformità del parametro</b>
Cloruri	1	0	1	100%
Nitrati	1	0	1	100%
Solfati	1	0	1	100%
Sodio	1	0	1	100%
Ammoniaca	1	0	1	100%
Potassio	1	0	1	100%
Magnesio	1	0	1	100%
Calcio	1	0	1	100%
Arsenico	0	1	1	0%
Cadmio	1	0	1	100%
Cromo	0	1	1	0%
Mercurio	1	0	1	100%
Nichel	1	0	1	100%
Piombo	0	1	1	0%
Rame	1	0	1	100%
Zinco	0	1	1	100%
Idrocarburi Totali	1	0	1	50%
<b>Sommatoria</b>	<b>13</b>	<b>4</b>	<b>17</b>	
<b>Percentuale di conformità complessiva dei campioni</b>				<b>76 % (= 13/17)</b>

La percentuale di conformità è pari al 76%. Trattandosi di un unico campione, la percentuale di conformità dei parametri e del campione è ovviamente identica.



## 5 Analisi Puntuale Ragionata dei Dati

---

Si ribadisce preliminarmente che 2 campioni di suolo ed 1 campione di acque sotterranee sono un numero esiguo per l'applicazione di un rigido criterio statistico finalizzato alla validazione dei parametri analitici. Ciò premesso, come riportato nelle Tabelle 1 e 2, si è comunque proceduto ad effettuare una valutazione statistica per la validazione dei parametri analitici e per la determinazione di un indice di complessivo, risultato sia per la matrice suolo che acque sotterranee, maggiore del 70% che costituisce l'indice di validazione minimo.

Considerato l'esiguo numero di campioni analizzati, le valutazioni statistiche vengono di seguito affiancate da un'analisi ragionata che tiene conto del valore dei parametri su tutti i campioni e del pertinente valore di CSC. Per quanto riguarda i **campioni di terreno** analizzati si riportano le seguenti valutazioni:

- 1) **Cromo, Pirene, Benzo(a)antracene, Dibenzo(a,l)pirene, Dibenzo(a,e)pirene, Dibenzo(ai)pirene: interconfrontabilità accettabile e non critica** rispetto al procedimento di bonifica, in quanto le Non Conformità (NC) consistono in una sovrastima da parte di CSA e, inoltre, tutti i risultati forniti dai 2 laboratori sono contenuti entro gli stessi valori di CSC. Si confermano le risultanze analitiche di CSA;
- 2) **Arsenico e Mercurio: scarsa interconfrontabilità** (conformità in 1 campione su 2) per il parametro. Le NC consistono in una sottovalutazione da parte del laboratorio CSA. In entrambe le non conformità il valore determinato da ARPAL è maggiore del valore di CSC per i siti ad uso residenziale, mentre il valore determinato da CSA è sempre inferiore alle CSC. **A fini cautelativi, per la**



**validazione del Piano di caratterizzazione ARPAL ha richiesto l'apertura della terza aliquota del campione S3 (0;-0.5m), ove il laboratorio CSA ha rilevato i valori più alti per i parametri As e Hg, e ha rideterminato gli stessi parametri risultati critici nella prima fase di confronto. Nel campione S3 (0;-0.5m) i valori rilevati da ARPAL per i parametri As e Hg sono risultati inferiori rispetto a quelli determinati da CSA; il referto analitico è riportato in **Allegato 1**.**

L'esame dell'interconfronto analitico sul campione di **acque sotterranee** analizzato anche da ARPAL, illustrato schematicamente nelle Tabelle 2 e 2 bis (in allegato), evidenzia:

- 1) una situazione di conformità per i **cationi e anioni** e per il parametro **idrocarburi tot**.
- 2) Una situazione di non conformità per i parametri **As, Cr, Ni, Zn**, non critica considerati i bassi valori in gioco, dovuta essenzialmente ad una presenza poco significativa nella matrice.



## 6 Conclusioni

---

Alla luce delle attività di verifica complessivamente svolte da ARPAL, si conclude come segue:

### **SUOLO**

**Si ritengono validabili tutti i dati forniti da CSA anche quelli relativi ai parametri As e Hg tenuto conto che i risultati delle analisi effettuate da parte di ARPAL sulla terza aliquota del campione con concentrazioni più elevate di As e Hg (S3 (0;- 0.5m)), sono tutti inferiori sia alle CSC che alle concentrazioni determinate da parte del laboratorio di parte.**

### **ACQUE SOTTERRANEE**

**Si ritengono validabili i dati forniti da CSA.**

