

**Validazione del Piano di
Caratterizzazione dei cantieri navali di
La Spezia s.r.l. ubicati in Viale S.
Bartolomeo n° 422 nel Comune della
Spezia all'interno del SIN di Pitelli**



Indice

1 Premessa	3
2 Inquadramento area.....	4
3 Iter amministrativo	5
4 Operazioni di verifica in campo	6
5 Risultati della caratterizzazione.....	7
6 Confronto e validazione	8
7 Analisi Puntuale Ragionata dei Dati.....	11
8 Conclusioni	13

ALLEGATO 1 *Rapporti di Prova ARPAL e Verbali di campionamento*

ALLEGATO 2 *Confronto statistico dei valori di concentrazione dei campioni analizzati da entrambi i laboratori*



1 Premessa

Secondo prassi consolidata e richiesta dalla Conferenza dei Servizi Ministeriale, nelle istruttorie inerenti aree assoggettate alla normativa vigente relativa a siti da bonificare e comprese all'interno del Sito di interesse Nazionale di Piteli le attività di caratterizzazione svolta dai privati devono essere validate da parte dei soggetti pubblici competenti (ARPA).

Tali operazioni si possono generalmente configurare in:

- Stesura di un protocollo operativo contenente la descrizione dettagliata delle modalità di esecuzione di tutte le attività previste sia di campo che di laboratorio
- Verifica in campo delle attività di indagine (indagini geofisiche, sondaggi meccanici, trincee ecc.) e di prelievo e formazione dei campioni da sottoporre ad analisi
- Verifica delle procedure di analisi utilizzate dai laboratori pubblici e privati coinvolti, anche mediante l'attivazione di prove di intercalibrazione, analisi di campioni a concentrazione nota, utilizzo di campioni di riferimento standard ecc.
- Esecuzione di alcuni campioni in doppio (generalmente il 10% del totale dei campioni analizzati)
- Validazione dei risultati ottenuti dai laboratori pubblici e privati.

Con riferimento all'ultimo punto, ARPAL ha predisposto un protocollo che è stato sottoposto all'attenzione dell'ISS in data 29/09/03 e approvato nella sua applicazione nella CdS decisoria del servizio Ri.Bo. del Ministero dell'Ambiente in data 5.11.03.

Tale protocollo costituisce riferimento per questa validazione dei risultati della caratterizzazione relativa al sito in oggetto, prodotti dallo studio Ferrari - De Nobili della Spezia in collaborazione con la società Ambiente s.c. per conto della Società Cantieri di La Spezia s.r.l.

La relazione illustra nel suo complesso, le attività di verifica svolte dal Dipartimento Provinciale ARPAL della Spezia, successivamente all'approvazione del Piano di Caratterizzazione dell'area con prescrizioni, definita nella Conferenza dei Servizi Ministeriale decisoria del 8/11/06.



2 Inquadramento area

L'area oggetto della realizzazione del **Piano di Caratterizzazione Area terra** è ubicata nella zona marino costiera sul versante sinistro del Golfo della Spezia all'interno della perimetrazione del sito di interesse Nazionale di Pitelli. Più in dettaglio l'intera area di indagine comprende tutte le superfici a terra del cantiere navale di La Spezia s.r.l..

I limiti geografici sono così individuabili:

- a E il cantiere navale Beconcini
- ad W area in concessione alla Aereonautica
- S-SE il mare
- a N la strada di V.le San Bartolomeo.

Tutta la superficie (15820 mq) dell'area risulta pavimentata. All'interno del cantiere sono presenti alcuni capannoni, ove si svolgono parte delle attività di manutenzione navale, e uffici per una estensione di 6815 mq circa.

L'area marina oggetto della realizzazione del **Piano di Caratterizzazione Area mare** è l'area di concessione demaniale antistante il cantiere di superficie 15800 mq.



3 Iter amministrativo

A seguito della presentazione del Piano di Caratterizzazione di tutta l'area a terra e a mare di proprietà e in concessione alla società Cantieri di La Spezia nella Conferenza dei Servizi Ministeriale istruttoria del 8/11/06 , il medesimo veniva approvato con prescrizioni nella Conferenza dei Servizi Ministeriale Decisoria del 8/11/2006.

In sintesi il piano **dell'area a terra** approvato prevedeva per la caratterizzazione ambientale l'applicazione di una maglia di indagine di lato 50x50m, e quindi, in base all'estensione del lotto, l'esecuzione di:

- 5 sondaggi a carotaggio continuo di cui 4 profondi 6 m e 1 profondo 3 m.
- 4 piezometri (i sondaggi più profondi) a tubo aperto del diametro di 3"
- prelievo di 15 campioni di terreno alle profondità 0-1 m, 1-2 m, 2-3m (Il livello di falda 1,5 m)
- prelievo di 4 campioni di acqua di falda
- analisi dei campioni prelevati secondo il profilo della "short list" presentata da ARPAL e ISS e approvata in sede di C.d.S.

Il piano **dell'area a mare** approvato prevedeva per la caratterizzazione ambientale l'applicazione di una maglia di indagine di lato 50x50m, e quindi, in base all'estensione del lotto, l'esecuzione di:

- 6 sondaggi a carotaggio continuo profondi 2 m.
- prelievo di 18 campioni di sedimento alle profondità 0-0,50 m, 0,50-1,00 m, 1,00-2,00 m
- analisi dei campioni prelevati secondo il profilo (H₂O, azoto totale, fosforo totale, Cianuri totali, C>12, C<12, IPA, PCB, Al, As, Cd, Cr tot, Fe, Hg, Ni, Pb, Cu, V, Zn, Sn, Co, BTEX, TBT- su tutti i campioni- Salmonella , streptococchi fecali, Spore di Clostridi solfitoriduttori , Clorobenzeni e Clorofenoli – su tutti i 3 camponi di 1 sondaggio- Amianto, Diossine- su 1 top soil)



4 Operazioni di verifica in campo

Le indagini ambientali si sono svolte nel mese di febbraio e marzo 2007. Le operazioni di campionamento si sono comunque svolte con le seguenti modalità:

per i campioni di suolo e sedimenti

- prelievo delle aliquote destinate all'analisi dei composti volatili immediatamente dopo l'estrusione della carota dal carotiere e formazione del campione per l'intervallo di profondità ritenuto significativo.
- In data 12 febbraio 2007, ultimata l'esecuzione dei sondaggi a terra, si è proceduto alla formazione delle aliquote di campioni destinate alle analisi dei composti non volatili.
- In data 26 febbraio 2007, ultimata l'esecuzione dei sondaggi a mare, si è proceduto alla formazione delle aliquote di campioni destinate alle analisi dei composti non volatili.

Per i campioni di acque sotterranee i prelievi si sono svolti in data 26 febbraio 2007.

Tutti i campioni sono stati consegnati al Laboratorio Ambiente s.c. per l'esecuzione delle analisi.

ARPAL ha presenziato alle attività di campionamento ed ha prelevato a sua volta, per le verifiche di rito, 2 campioni di terreno, 1 campione di acque sotterranee e 2 campioni di sedimento (pari al 10 % del totale) da analizzare in contraddittorio.

In particolare i campioni di terreno prelevati corrispondono alle seguenti sigle:

- PzA5 –C3 (2,00 -3,00 m)
- PzA1 –C1 (0,30 –1,00 m)

I campioni di sedimento prelevati corrispondono alle seguenti sigle:

- SM1– C1 (0 – 0,50 m)
- SM6-C3 (1,00 – 2,00 m)

Il campione di acqua sotterranea prelevato corrisponde alla seguente sigla:



- Pz1-H2O

Le analisi condotte da ARPAL sul campione di sedimento SM6-C3 hanno evidenziato una concentrazione di Stagno anomala a causa di una contaminazione dovuta all'ambiente del laboratorio, pertanto, non avendo altre aliquote sigillate, il 16/05/07 si è proceduto ad eseguire un nuovo sondaggio accanto al precedente (SM6) denominato SM6BIS dal quale è stato prelevato in contraddittorio il campione SM6BIS-C3 per ripetere le analisi su tutti i parametri.

Ai fini della validazione si è considerato solo il campione SM6BIS-C3.

In **Allegato 1** sono riportati tutti i verbali di campionamento e i rapporti di prova emessi dal Laboratorio ARPAL, oltre che i risultati forniti dalla proprietà relativi al campione SM6BIS-C3



5 Risultati della caratterizzazione

Per quanto riguarda **l'area a terra** si rileva preliminarmente che, trattandosi di un sito ad uso "industriale", i valori di concentrazione limite accettabile sono quelli indicati nella normativa di riferimento vigente per i siti ad "uso industriale".

In totale i campioni analizzati dal Laboratorio Ambiente s.c. per conto della Società Cantieri di La Spezia sono risultati pari a 15 campioni di terreno e 4 campioni di acque sotterranee.

La determinazione dei parametri Diossine e Amianto non è stata effettuata in quanto **tutta l'area di proprietà risulta pavimentata.**

I risultati della caratterizzazione consegnati dallo studio Ferrari-De Nobili Beconcini, per conto di Cantieri navali di La Spezia s.r.l non individuano alcun superamento dei limiti di legge per tutti campioni prelevati di suolo mentre per le acque sotterranee evidenziano il superamento della CSC per il parametro solfati

Per quanto riguarda **l'area a mare** si rileva preliminarmente che i valori di concentrazione limite accettabile sono quelli indicati dalla tabella ICRAM e dalla tabella 1 colonna A allegato 5 D.Lgs.152/06

In totale i campioni analizzati dal Laboratorio Ambiente s.c. per conto della Società Cantieri di La Spezia sono risultati pari a 18 campioni di sedimento.

I risultati della caratterizzazione consegnati dallo studio Ferrari-De Nobili Beconcini, per conto di Cantieri navali di La Spezia s.r.l evidenziano che lo strato C1 è diffusamente inquinato per i parametri Hg, Pb, Cu, Zn, PCB, C>12 e indenopirene mentre gli strati C2 e C3, più profondi, non sono inquinati.

Per i parametri idrocarburi C>12 e indenopirene, non indicati nella tabella ICRAM, le concentrazioni individuate sono risultate inferiori alla Colonna B tab 1 all.5 del D.Lgs 152/06 meno il 10%, valore indicato dalla Conferenza dei Servizi del Ministero dell'Ambiente come limite d'intervento.



6 Confronto e validazione

Il “controllo del 10%” da parte di ARPAL, come già anticipato, è stato effettuato su 2 campioni di terreno, 2 di sedimenti e 1 di acqua sotterranea. I Campioni con il loro codice APR sono riportati nella successiva **Tabella 3** mentre in **Allegato 1** sono riportati i rapporti completi di prova ARPAL.

TABELLA 3

N°APR	Campione	Sondaggi	Profondità
296	Suolo C1	P12	0,0 – 1,0 m
297	C2	P5	1,0 – 2,0 m
298	sedimentoTPS	P12	0,0 – 0,15 m
299	C3	P1	2,0 – 3,0 m
465	H2O	P15	Camp. H2O

Ai fini di quantificare l'accordo tra i dati prodotti dai due laboratori è stata utilizzata la procedura ARPAL approvata dall'ISS, sottolineando comunque che la stessa riguarda solo una parte del percorso necessario alla validazione dei dati di caratterizzazione.

Per il calcolo della “percentuale di discordanza” tra i due laboratori è stata usata la seguente definizione (che offre il vantaggio di essere simmetrica, a meno del segno, nell'inversione dei due laboratori):

$$\Delta C = \frac{\frac{C_{Ambiente}}{CLA} - \frac{C_{ARPAL}}{CLA}}{\frac{1}{2} \left[\frac{C_{Ambiente}}{CLA} + \frac{C_{ARPAL}}{CLA} \right]}$$

In **Allegato 2** si riportano per ciascun campione i valori delle percentuali di discordanza, ove è stato possibile calcolarli, relativi ad ogni parametro analizzato da entrambi i laboratori: ARPAL e Ambiente.

Usando il criterio del protocollo ARPAL (approvato dall'ISS in data 05/11/03), che prevede, per i metalli un intervallo di accettabilità del 50% e per i composti organici un'estensione di tale intervallo al 100%, in Tabella 4 sono riportati nel complesso i risultati di conformità espressi per singolo parametro, relativi a i campioni di terreno e



TABELLA 4

Percentuale di conformità dei parametri e Indice di validazione complessiva –
terreni e sedimenti

Parametro	N° campioni conformi	N°campioni NON conformi	N° campioni Totali	% di conformità del parametro
Arsenico	1	3	4	25%
Cadmio	4	0	4	100%
Cobalto	1	1	2	50%
Cromo VI	4	0	4	100%
Cromo tot	1	3	4	25%
Mercurio	3	1	4	75%
Nichel	4	0	4	100%
Piombo	2	2	4	50%
Rame	3	1	4	75%
Zinco	4	0	4	100%
Vanadio	2	0	2	100%
Stagno	1	1	2	50%
Idrocarburi C<12	3	1	4	75%
Idrocarburi C>12	4	0	4	100%
Benzene	4	0	4	100%
Etilbenzene	4	0	4	100%
Stirene	4	0	4	100%
Toluene	3	1	4	75%
xilene	3	1	4	75%
Benzo(a)pirene	4	0	4	100%
Benzo(b)fluorantene	4	0	4	100%
Benzo(g,h,i)perilene	3	1	4	75%
Crisene	4	0	4	100%
Benzo(k)fluorantene	4	0	4	100%
Dibenzo(a,h)antracene	3	1	4	75%
Indeno(1,2,3-cd)pirene	4	0	4	100%
Pirene	3	1	4	75%
Benzo(a)antracene	4	0	4	100%
Tetracloroetilene	2	0	2	100%
Tricloroetilene	2	0	2	100%
PCB	3	1	4	75%
Sommatoria	95	19	114	
Percentuale di conformità complessiva dei parametri				83.0 %
Percentuale di conformità complessiva dei campioni				(95/114*100) 83.3 %



Nella seguente **Tabella 5** si riporta la percentuale di conformità relativa al campione di acqua di falda prelevato.

TABELLA 5

Percentuale di conformità dei parametri e Indice di validazione complessiva - acque

Parametro	N° campioni conformi	N°campioni NON conformi	N° campioni Totali	% di conformità del parametro
Arsenico	0	1	1	0%
Cadmio	1	0	1	100%
Cromo VI	1	0	1	100%
Cromo tot	1	0	1	100%
Mercurio	1	0	1	100%
Nichel	0	1	1	0%
Piombo	1	0	1	100%
Rame	1	0	1	100%
Zinco	1	0	1	100%
Solfati	1	0	1	100%
HC come n-esano	1	0	1	100%
Benzene	1	0	1	100%
Etilbenzene	1	0	1	100%
Toluene	1	0	1	100%
Para-Xilene	1	0	1	100%
Benzo(a)pirene	1	0	1	100%
Benzo(b)fluorantene	1	0	1	100%
Benzo(g,h,i)perilene	1	0	1	100%
Crisene	1	0	1	100%
Benzo(k)fluorantene	1	0	1	100%
Dibenzo(a,h)antracene	1	0	1	100%
Indeno(1,2,3-cd)pirene	1	0	1	100%
Pirene	1	0	1	100%
Benzo(a)antracene	1	0	1	100%
Tricloetilene	1	0	1	100%
Tetracloroetilene	1	0	1	100%
PCB	1	0	1	100%
Sommatoria	25	2	27	
Percentuale di conformità complessiva dei parametri				92.6%
Percentuale di conformità complessiva dei campioni				92.6 %

Dalle Tabelle 4 e 5 risulta che gli indici di validazione considerati sono 83,3% per il terrenoe sedimenti e 92.6% per il campione di acqua, per un valore medio complessivo di tutte le matrici pari al **87.9 %**, quindi **superiori al 70%** valore soglia definito da ARPAL per la validazione delle analisi effettuate.



7 Analisi Puntuale Ragionata dei Dati

Per le considerazioni generali sulla validazione complessiva della caratterizzazione relativa a quest'area si rimanda al Capitolo 8 ove vengono analizzate tutte le azioni di verifica comprese quelle sul campo e relative alle fasi preliminari di campionamento come indicato al Capitolo 4.

Di seguito si analizza nel dettaglio le non conformità rilevate per singolo parametro nei campioni di terreno.

- Per il parametro **Arsenico** le non conformità riscontrate sono 3 su 4 quindi rappresentano una criticità in quanto la percentuale di conformità per parametro è pari al 25%, quindi inferiore al valore soglia definito da ARPAL per la validazione e pari al 70 %; inoltre si rileva un trend dovuto ad una costante sottovalutazione da parte del Laboratorio Ambiente. Non rappresenta una criticità in quanto tutti i valori sono inferiori alla Concentrazione Limite Ammissibile (CLA) di almeno tre volte.
- Per il parametro **Cromo tot.** le non conformità riscontrate sono 3 su 4 quindi rappresentano una criticità in quanto la percentuale di conformità per parametro è pari al 25%, quindi inferiore al valore soglia definito da ARPAL per la validazione e pari al 70 %; inoltre si rileva un trend dovuto ad una costante sottovalutazione da parte del Laboratorio Ambiente. Non rappresenta una criticità in quanto tutti i valori sono inferiori alla Concentrazione Limite Ammissibile (CLA) di almeno due volte.
- Per il parametro **Piombo** le non conformità riscontrate sono 2 su 4 quindi rappresentano una criticità in quanto la percentuale di conformità per parametro è pari al 50%, quindi inferiore al valore soglia definito da ARPAL per la validazione e pari al 70 %; inoltre si rileva un trend dovuto ad una costante sottovalutazione da parte del Laboratorio Ambiente. Non rappresenta una criticità in quanto tutti i valori o sono molto inferiori alla Concentrazione Limite Ammissibile (CLA) (terra) o comunque risultano contaminati anche per la Soc. Ambiente.
- Per il parametro **Cobalto** le non conformità riscontrate sono 1 su 2 quindi rappresentano una criticità in quanto la percentuale di conformità per parametro è pari al 50%, quindi inferiore al valore soglia definito da ARPAL per la validazione e pari al 70 %; inoltre si rileva una sottovalutazione da parte del



Laboratorio Ambiente. Non rappresenta una criticità in quanto i valori sono inferiori alla Concentrazione Limite Ammissibile (CLA) di almeno due volte.

- Per il parametro **Stagno** le non conformità riscontrate sono 1 su 2 quindi rappresentano una criticità in quanto la percentuale di conformità per parametro è pari al 50%, quindi inferiore al valore soglia definito da ARPAL per la validazione e pari al 70 %. Però il laboratorio ARPAL ha riscontrato alcuni problemi nella determinazione dello Stagno nei due campioni di sedimento (SM6-C3 e SM1-C1) a causa di probabili contaminazioni ambientali, nel campione ripetuto (SM6BIS-C3) la concentrazione di stagno è passata da 80 mg/Kg a <0,6 mg/Kg (Ambiente <0,1mg/Kg) si ritiene pertanto che tutte le concentrazioni di Stagno determinate dal laboratorio Ambiente siano validabili.
- Per i parametri **Rame, idrocarburi C<12, toluene, xileni, benzo(g,h,i)terilene, bibenzo(a,h)antracene, pirene, PCB** le non conformità riscontrate sono 1 su 4 quindi non rappresentano una criticità in quanto la percentuale di conformità per parametro è pari al 75%, quindi inferiore al valore soglia definito da ARPAL per la validazione e pari al 70 %; però si rileva una sottovalutazione da parte del Laboratorio Ambiente. Non rappresenta una criticità in quanto tutti i valori o sono molto inferiori alla Concentrazione Limite Ammissibile (CLA) o comunque risultano contaminati anche per la Soc. Ambiente.
- Per il parametro **Mercurio**, le non conformità riscontrate sono 1 su 4 quindi non rappresentano una criticità in quanto la percentuale di conformità per parametro è pari al 75%, quindi inferiore al valore soglia definito da ARPAL per la validazione e pari al 70 %; inoltre si rileva una sopravvalutazione da parte del Laboratorio Ambiente.
- Per la matrice acque sotterranee, premesso che l'esiguo numero di campioni analizzati (1) in doppio rende poco significativo l'approccio meramente statistico, mentre risultano fondamentali tutte le attività di controllo sul campo e di confronto decisionale come meglio specificato al capitolo 4, si sono riscontrati 2 valori di confronto superiori a quelli indicati nel protocollo ARPAL di validazione per Arsenico e Nichel. In entrambi i casi si rileva una sottovalutazione da parte del Laboratorio Ambiente che, però, non rappresenta una criticità in quanto tutti i valori sono significativamente inferiori ai limiti.



8 Conclusioni

La presente relazione ha descritto le operazioni di verifica condotte da ARPAL dell'esecuzione delle indagini previste dal Piano di Caratterizzazione relativo all'area di proprietà dei cantieri navali di La Spezia s.r.l. approvato nella Conferenza dei Servizi Ministeriale del 8/11/06. Tali attività sono consistite in:

- presenza al campionamento,
- protocollo di campionamento,
- prelievo in doppio del 10% del totale dei campioni sia di terreni che di acque sotterranee e analisi degli stessi
- confronto e trattazione statistica dei dati analitici sugli stessi campioni
- valutazione ragionata dei dati.

Per quanto riguarda gli aspetti relativi al processo di validazione dei dati, si evidenzia nel complesso una situazione di conformità sia per le analisi relative ai campioni di terreno, sedimento e acqua sotterranea, pertanto **la caratterizzazione effettuata dalla società Cantieri navali di La Spezia s.r.l. per l'area in oggetto risulta nel complesso validabile (indice di validazione statistico conclusivo pari al 88 %)** .

I risultati della caratterizzazione dei Cantieri navali di La Spezia s.r.l per l'area terra non individuano alcun superamento dei limiti di legge per il suolo mentre per le acque sotterranee evidenziano il superamento della CSC per il parametro solfati, per l'area mare evidenziano che lo strato C1 è diffusamente inquinato per i parametri Hg, Pb, Cu, Zn, PCB, C>12 e indenopirene mentre gli strati C2 e C3, più profondi, non sono inquinati.

Si evidenzia che il laboratorio ARPAL ha riscontrato presenza di triclorometano (cloroformio) nelle acque sotterranee, anche se tale parametro non era previsto, in concentrazione (0,22 µg/l) paragonabile al limite per le acque sotterranee (0,15 µg/l) tenendo conto dell'incertezza del metodo (circa 40%). Si ritiene necessario ripetere il monitoraggio per confermare o meno la presenza di tale inquinante.

Il laboratorio ARPAL ha riscontrato alcuni problemi nella determinazione dello Stagno nei due campioni di sedimento (SM6-C3 e SM1-C1) a causa di probabili contaminazioni ambientali, nel campione ripetuto (SM6BIS-C3) la concentrazione di Stagno è passata da 80 mg/Kg a <0,6 mg/Kg (Ambiente <0,1mg/Kg) si ritiene pertanto che tutte le concentrazioni di Stagno determinate dal laboratorio Ambiente siano validabili.



Per i parametri idrocarburi C>12 e indenopirene, non indicati nella tabella ICRAM, le concentrazioni individuate sono risultate inferiori alla Colonna B tab 1 all.5 del D.Lgs 152/06 meno il 10%, valore indicato dalla Conferenza dei Servizi del Ministero dell'Ambiente come limite d'intervento.

