

Relazione

“Validazione dei risultati analitici del Piano di Caratterizzazione della ditta PbO Località Pitelli – La Spezia”

REDATTO DA:	Dotti N., Gasparino U., Bertelli U., Colonna F., Garbarino M.	DATA:	9/10/2003
VERIFICATO DA:		DATA:	
APPROVATO DA:		DATA:	



Indice

1	PREMESSA.....	3
2	INQUADRAMENTO AREA.....	5
3	ITER AMMINISTRATIVO.....	6
4	OPERAZIONI DI VERIFICA IN CAMPO.....	7
5	RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE.....	9
6	CONFRONTO E VALIDAZIONE	13
7	CONCLUSIONI.....	22



1 Premessa

Il Decreto Ministeriale n. 471 del 25 Ottobre 1999 prevede nell'allegato 2 che siano effettuate da parte dei soggetti pubblici competenti (ARPA) operazioni di controllo dell'attività svolta dai privati nel corso dell'esecuzione dei Piani di Caratterizzazione.

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.

In relazione all'ultimo punto Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio in data 23 giugno 2003 con nota n. 6253/RIBO/P ha trasmesso a tutte le ARPA/APPA una nota dell'ISS del 03/06/03 contenente una proposta di protocollo da utilizzare per la validazione dei dati relativi ai campioni analizzati in contraddittorio ed in particolare in caso di difformità fra i dati forniti dai laboratori utilizzati dalle aziende e quelli forniti dai laboratori pubblici a titolo di controllo.



Sulla base di approfondimenti interni si deve riferire che tale protocollo è risultato troppo restrittivo e si è pertanto predisposto un protocollo alternativo, riportato in allegato, che è stato sottoposto all'attenzione dell'ISS in data 29/09/03.

In attesa di un riscontro da parte dell'ISS si è ritenuto opportuno sperimentare la nuova procedura, sottolineando comunque che la stessa riguarda solo una parte del percorso necessario alla validazione dei dati di caratterizzazione. Risultano infatti fondamentali anche tutte le attività di preliminare scelta metodologica e tutte le operazioni di verifica in campo ed in particolare nei casi in cui il numero dei campioni a disposizione per la validazione statistica sono in numero limitato, come in questo caso.

La relazione seguente illustra pertanto tutte le attività di verifica svolte da ARPAL, sia sul campo che in laboratorio, compresa la validazione statistica dei dati.



2 Inquadramento area

L'area di proprietà Pbo - Industria ossidi di piombo S.r.l. ("sito") è ubicata nel Comune della Spezia all'interno dell'area perimetrata del sito di bonifica di interesse nazionale "Pitelli", su una superficie di circa 30.000 m², di cui circa 11.000 m² sono occupati dallo stabilimento e i rimanenti 19.000 m² da aree boschive e mai interessate da attività produttive.

Il sito è sede di attività manifatturiere dal 1922, finalizzate alla produzione di ossidi di piombo; a partire dagli anni '60, gli impianti e i macchinari di produzione sono stati gradualmente sostituiti da apparecchiature tecnologicamente più avanzate e a minor impatto ambientale. Attualmente, sono condotte presso lo stabilimento le seguenti attività, così schematizzate:

- a. Fabbricazione di ossidi di piombo in polvere e granuli.
- b. Confezionamento dei prodotti in sacchi, fusti, big-bags.
- c. Scarico della materia prima e carico dei prodotti finiti, sia confezionati che allo stato fuso.

Il sito è situato al piede sud di un versante della cintura collinare orientale del Golfo di La Spezia, ad una quota media di 27 m sul livello marino. L'area in oggetto è ubicata nella valle del Rio Pagliari che, in corrispondenza dello stabilimento, passa tombinato al di sotto dello stabilimento, mentre a valle prosegue in alveo fino al suo sbocco in mare, a nord del cantiere navale INMA. L'insediamento si trova in una zona pianeggiante di fondo valle, caratterizzata dall'accumulo di sedimenti alluvionali, le zone limitrofe al sito con maggiore pendenza presentano affioramenti di arenarie quarzitiche.



3 Iter amministrativo

In seguito alla presenza di inquinamento, rilevata tramite il superamento del parametro piombo rispetto ai valori di concentrazione limite accettabili del DM 471/99, misurato in località limitrofe allo stabilimento, sia nelle acque sotterranee, che nel suolo, il Comune della Spezia ha sollecitato nel giugno 2001 alla stessa Società la redazione di un Piano di caratterizzazione ai sensi del DM 471/99.

Nel settembre 2001, la società Pbo ha presentato agli Enti competenti il suddetto Piano, la cui valutazione è stata svolta in Conferenza di Servizi del 16/01/02, nel corso della quale sono state definite delle prescrizioni integrative. La Conferenza di Servizi del 12/02/02 ha approvato il Piano, a condizione che fossero rispettate le suddette prescrizioni.

Le indagini previste dal Piano di caratterizzazione sono state condotte dal luglio 2002 al marzo 2003 e i relativi risultati sono stati riportati in un rapporto di indagine, consegnato in Conferenza di Servizi del 22/07/03.



4 Operazioni di verifica in campo

Sulla base di quanto indicato dal DM 471/99 e dal conseguente testo “Bonifica dei siti inquinati”, ARPAL ha effettuato un monitoraggio continuo sulle attività di indagine della caratterizzazione e le necessarie controanalisi sul 10% dei campioni prelevati, predisponendo all’uopo uno specifico protocollo operativo, adottato sia per le aree private, che per quelle pubbliche, all’interno dell’area perimetrata di “Pitelli”.

In particolare, sono state condotte da ARPAL le seguenti attività:

1. Redazione del protocollo operativo (giugno-agosto 2002) – cfr. in allegato 1
2. Riunione tecnica presso il Dipartimento Provinciale ARPAL della Spezia per definire le modalità operative delle indagini e l’ubicazione dei sondaggi geognostici da attrezzare a piezometri (giugno 2002) - cfr un verbale in allegato 2
3. N. 5 verifiche in cantiere e contemporaneo prelievo in doppio con la Soc. Ambiente S.r.l. dei seguenti campioni di terreno: S3/3, S4/5, SUP1 e S6/9 (luglio 2002) – cfr cinque verbali di cantiere e quattro verbali di campionamento in allegato 2
4. Riunione tenutasi presso il Dipartimento di La Spezia, finalizzata alla verifica che le metodiche utilizzate dai due laboratori, pubblico e privato, consentissero la confrontabilità dei dati (agosto 2002)
5. Predisposizione del tracciato record di trasferimento dei dati (giugno-luglio 2003)
6. Predisposizione del protocollo di validazione statistica dei dati.

Con riferimento al punto 4, si sottolinea che il protocollo operativo è stato successivamente consegnato in bozza al Ministero dell’Ambiente nel corso della



Conferenza dei Servizi del 25/02/2003 e formalizzato all'azienda in data 24/07/03 con nota n° 5142, unitamente al tracciato record di trasmissione dei dati. Si sottolinea che la lista delle metodiche, inserita nel protocollo attualmente in revisione, rappresenta quella di riferimento al momento dell'esecuzione dell'analisi.



5 Risultati della caratterizzazione

I risultati relativi alle analisi sui campioni di terreno effettuati dal Laboratorio Ambiente sono riassunti nella seguente tabella:

Metalli	Numero campioni	Numero superi
Arsenico	53	
Cadmio	53	
Cromo	53	
Cromo VI	53	
Mercurio	53	
Nichel	53	
Piombo	53	3
Rame	53	
Zinco	53	
Sostanze Organiche	Numero campioni	Numero superi
Idrocarburi C<12	53	
Idrocarburi C>12	53	2
IPA totali	53	
PCB	53	
Solventi Organici	39	
Solventi Clorurati	39	

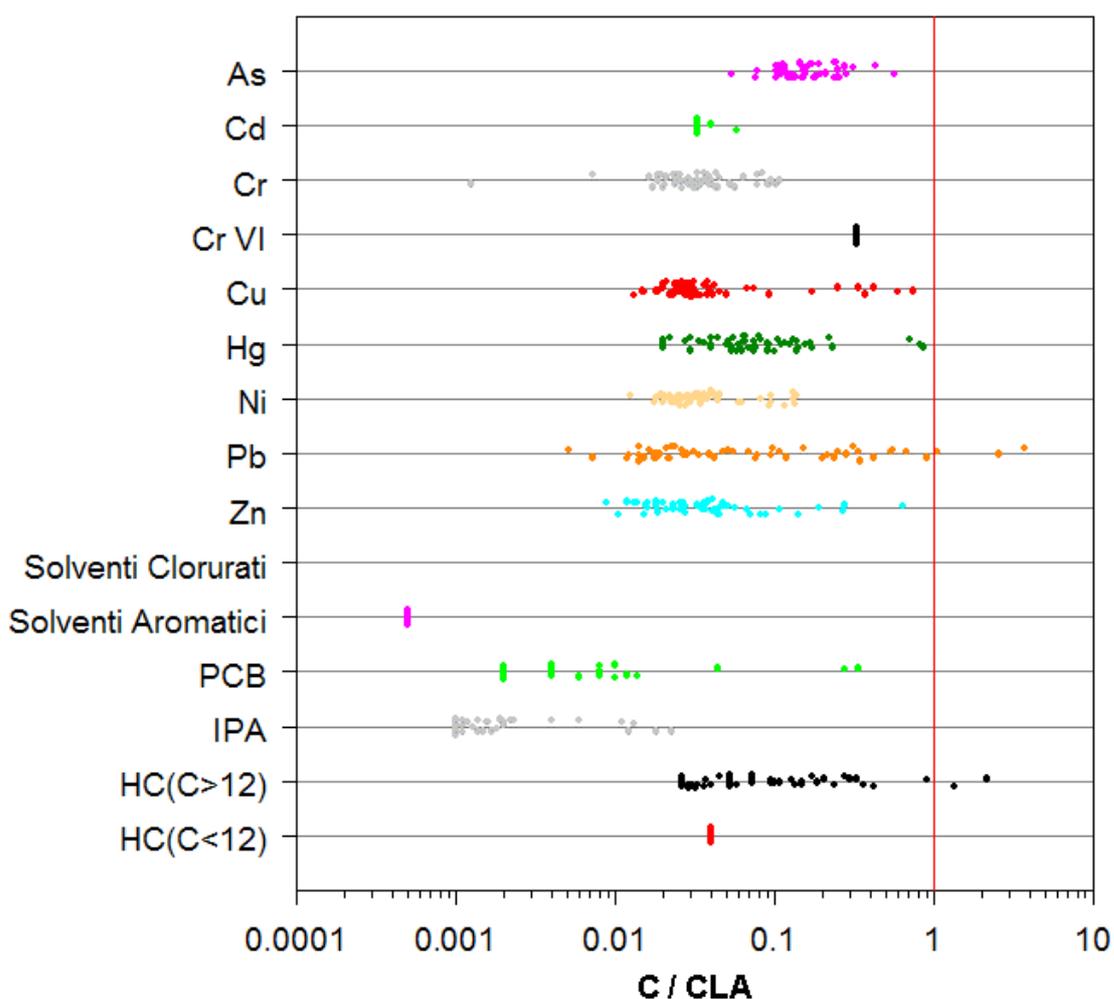
I superi sono stati riscontrati nei campioni denominati: SUP5 (Pb = 1.07 volte il valore della CLA - concentrazione limite di accettabilità), SUP11 (Pb = 2.55 CLA), S5/1 (Pb = 3.69 CLA e HC[C>12] = 1.35 CLA) e S4/1 (HC[C>12] = 2.18 CLA). Si può notare come tutti i campioni con superi dei limiti di legge siano, secondo i risultati delle analisi del laboratorio privato, campioni superficiali.

I risultati analitici riportati dal laboratorio privato vengono rappresentati graficamente nella seguente figura (dove le concentrazioni sono normalizzate ai



rispettivi limiti di accettabilità – si noti che i “Solventi Clorurati”, non essendo normati nell’ambito della 471/99, non appaiono nella figura). Nella rappresentazione grafica, dati riportati come “minori del limite di rilevabilità” sono stati posti, per comodità, pari al limite stesso (usualmente almeno un ordine di grandezza inferiore al limite di legge). Inoltre, sempre nella figura, mentre l’asse delle x è riferito alla scala indicata, lo scostamento sull’asse delle y dalle linee orizzontali è introdotto a fini puramente grafici.

Caratterizzazione PBO



Come già riportato precedentemente, i superiori delle concentrazioni limite di accettabilità, a meno dell’incertezza, si limitano al Piombo ed agli Idrocarburi[C>12],

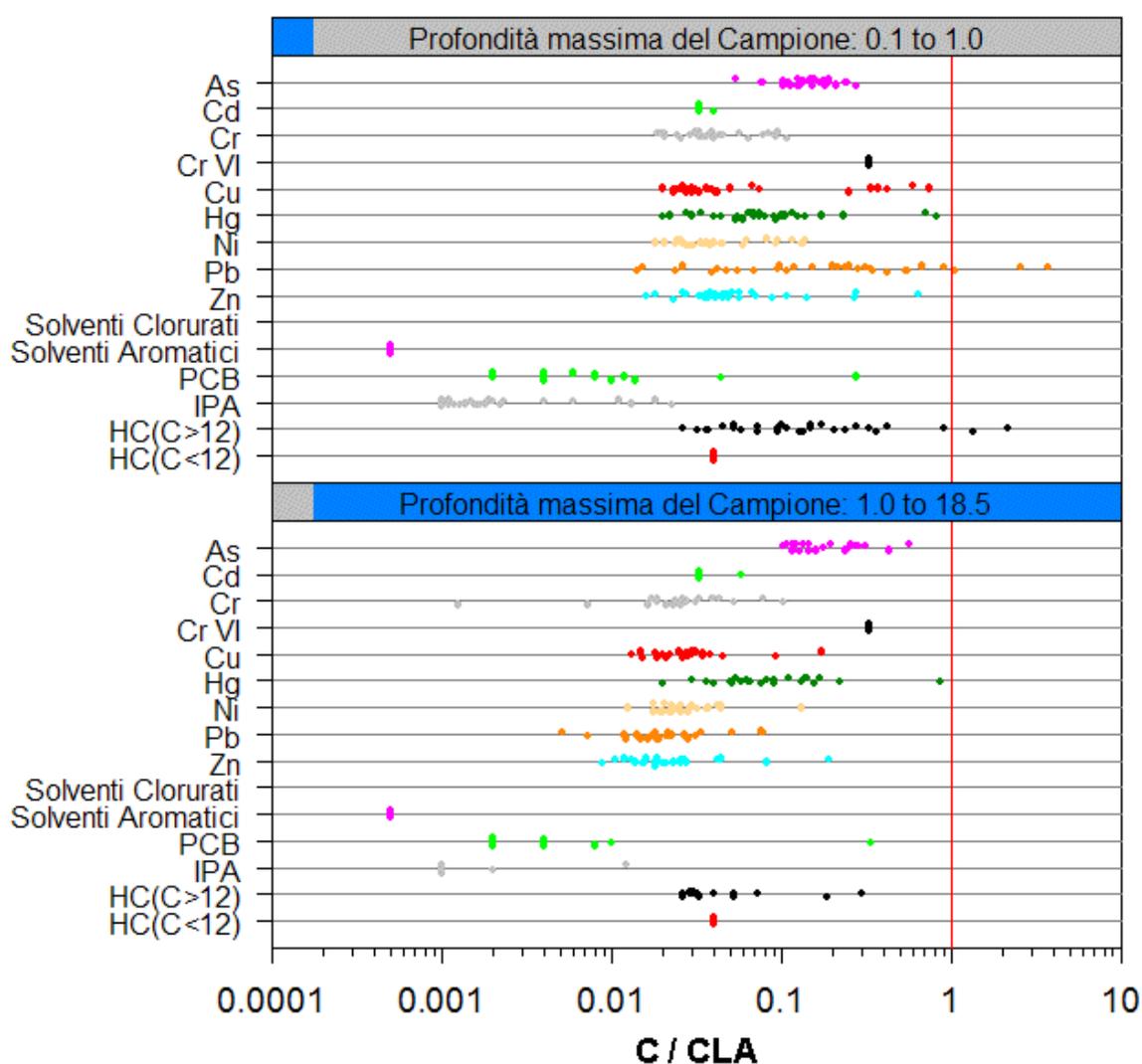


ma, come traspare dalla figura, diversi altri composti si avvicinano al valore limite.

Come notato precedentemente, i superi dei limiti si riferiscono a campioni superficiali.

La seguente figura, del tutto simile alla precedente, disaggrega i dati in due classi, in base alla profondità del campione (limite inferiore entro un metro dal piano campagna, per il grafico superiore e superiore al metro per quello sottostante).

Caratterizzazione PBO



Come si può verificare dalla figura, i due inquinanti per cui si verificano superi, Piombo ed Idrocarburi[C<12], tendono ad evidenziarsi unicamente nello strato



superiore del suolo, mentre altri contaminanti, per cui non si verificano però superi, si possono estendere fino a maggiori profondità (ad esempio, Arsenico e Mercurio).



6 Confronto e validazione

Il "controllo del 10%" è stato effettuato su 4 campioni di suolo, privilegiando gli strati profondi dei sondaggi. Sono infatti stati controanalizzati i seguenti campioni:

Denominazione Campione	Denominazione Sondaggio	Profondità Campione
6693	SUP1	Campione superficiale
6731	S3/3	1 - 2 m [dal piano campagna]
6739	S4/5	5 - 8 m [dal piano campagna]
6728	S6/9	17.8 - 18.3 m [dal piano campagna]

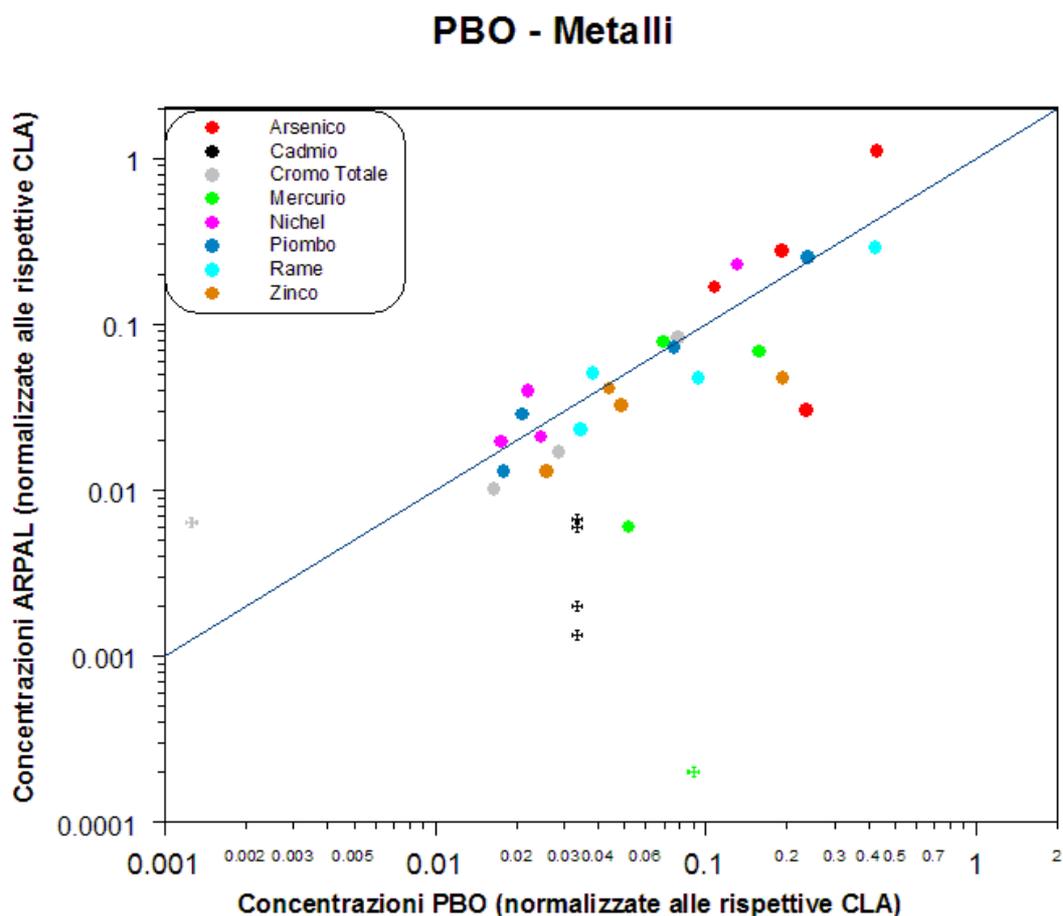
I risultati analitici delle controanalisi sono riportati nella seguente tabella:

Composto	Unità misura	CLA	S3/3		S4/5		S6/9		SUP1	
			ARPAL	PBO	ARPAL	PBO	ARPAL	PBO	ARPL	PBO
Arsenico	mg/Kg ss	50	8.32	5.4	1.5	11.8	54.9	21.6	13.8	9.6
Cadmio	mg/Kg ss	15	0.09	<0.5	0.02	<0.5	0.03	<0.5	0.1	<0.5
Cromo	mg/Kg ss	800	66.1	63.2	8.1	13.21	5.1	<1	13.5	23
Cr (VI)	mg/Kg	15		<5		<5		<5		<5.00
Mercurio	mg/Kg ss	5	0.34	0.79	0.03	0.26	<0,001	0.45	0.39	0.35
Nichel	mg/Kg ss	500	114.2	65.73	9.7	8.77	19.7	11	10.4	12.3
Piombo	mg/Kg ss	1000	72.1	76.7	12.9	17.92	28.6	21	250.8	240
Rame	mg/Kg ss	600	28.2	56.41	13.9	20.75	30.3	23	171.7	254
Zinco	mg/Kg ss	1500	70.3	289.32	19.4	38.68	61.3	66	48.3	73
IPA (sommatoria)	mg/Kg ss	100	364.4	1.22	<1	< 0.1	<1	< 0.1	3.7	0.11
PCB	mg/Kg ss	5	<0,001	1.68	<0,001	<0.01	<0,001	0.01	<0,001	0.02
Idrocarburi C<12	mg/Kg ss	250	<1	< 10	<1	< 10	<1	< 10	<1	< 10
Idrocarburi C>12	mg/Kg ss	750	<1	222	<1	< 20	<1	20	<1	44
Solventi Aromatici	mg/Kg	100		n.r.		< 0.05		< 0.05		
Solventi Clorurati	mg/Kg			n.r.		< 0.05		< 0.05		

e, per i metalli, in forma grafica nella seguente figura, dove i • si riferiscono a dati per cui entrambi i laboratori hanno riportato un valore analitico, mentre la "croce maltese" si riferisce al caso in cui un laboratorio abbia dato un risultato finito mentre



il secondo abbia riportato un valore minore al "limite di rilevabilità", in questi casi il valore minore del limite è sostituito con il valore del limite stesso, nella rappresentazione grafica, mantenendo lo stesso indice cromatico:



Dalla figura emerge qualitativamente una buona correlazione tra i risultati dei due laboratori per la classe dei metalli.

Dalla tabella relativa al confronto dei dati analitici, si evidenzia (laboratorio ARPAL) il superamento dei limiti del DM 471/99 solo per il parametro IPA e solamente nel campione S3/3. Nel caso dell'Arsenico il campione S6/9 presenta un valore di parametro che a meno dell'incertezza si può considerare nei limiti del DM 471. In tutti gli altri parametri dei campioni di controllo il tenore è molto al di sotto dei limiti del



DM 471/99 per aree industriali o non rilevabile.

Ai fini di quantificare l'accordo tra i due laboratori è stata implementata la procedura sottoposta all'ISS (riportata in appendice), sottolineando comunque che la stessa riguarda solo una parte del percorso necessario alla validazione dei dati di caratterizzazione – soprattutto in casi, come quello sotto esame, dove il numero di controcampioni è, dal punto di vista della significatività statistica, estremamente esiguo.

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):

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



			S3/3			S4/5			S6/9			SUP1		
Composto	Unità di misura	CLA	ARPAL	PBO	ΔC[%}	ARPAL	PBO	ΔC[%}	ARPAL	PBO	ΔC[%}	ARPAL	PBO	ΔC[%}
Arsenico	mg/Kg ss	50	8.32	5.4	42.6%	1.5	11.8	-154.9%	54.9	21.6	87.1%	13.8	9.6	35.9%
Cadmio	mg/Kg ss	15	0.09	<0.5	OK	0.02	<0.5	OK	0.03	<0.5	OK	0.1	<0.5	OK
Cromo	mg/Kg ss	800	66.1	63.2	4.5%	8.1	13.21	-48.0%	5.1	<1	NO	13.5	23	-52.1%
Mercurio	mg/Kg ss	5	0.34	0.79	-79.6%	0.03	0.26	-158.6%	<0,001	0.45	NO	0.39	0.35	10.8%
Nichel	mg/Kg ss	500	114.2	65.73	53.9%	9.7	8.77	10.1%	19.7	11	56.7%	10.4	12.3	-16.7%
Piombo	mg/Kg ss	1000	72.1	76.7	-6.2%	12.9	17.92	-32.6%	28.6	21	30.6%	250.8	240	4.4%
Rame	mg/Kg ss	600	28.2	56.41	-66.7%	13.9	20.75	-39.5%	30.3	23	27.4%	171.7	254	-38.7%
Zinco	mg/Kg ss	1500	70.3	289.32	-121.8%	19.4	38.68	-66.4%	61.3	66	-7.4%	48.3	73	-40.7%
IPA (sommatoria)	mg/Kg ss	100	364.4	1.22	198.7%	<1	< 0.1	OK	<1	< 0.1	OK	3.7	0.11	188.5%
PCB	mg/Kg ss	5	<0,001	1.68	NO	<0,001	<0.01	OK	<0,001	0.01	NO	<0,001	0.02	NO
Idrocarburi C<12	mg/Kg ss	250	<1	< 10	OK	<1	< 10	OK	<1	< 10	OK	<1	< 10	OK
Idrocarburi C>12	mg/Kg ss	750	<1	222	NO	<1	< 20	OK	<1	20	NO	<1	44	NO
Cr (VI)	mg/Kg	15		<5			<5			<5			<5.00	
Solventi Aromatici	mg/Kg	100		n.r.			< 0.05			< 0.05				
Solventi Clorurati	mg/Kg			n.r.			< 0.05			< 0.05				

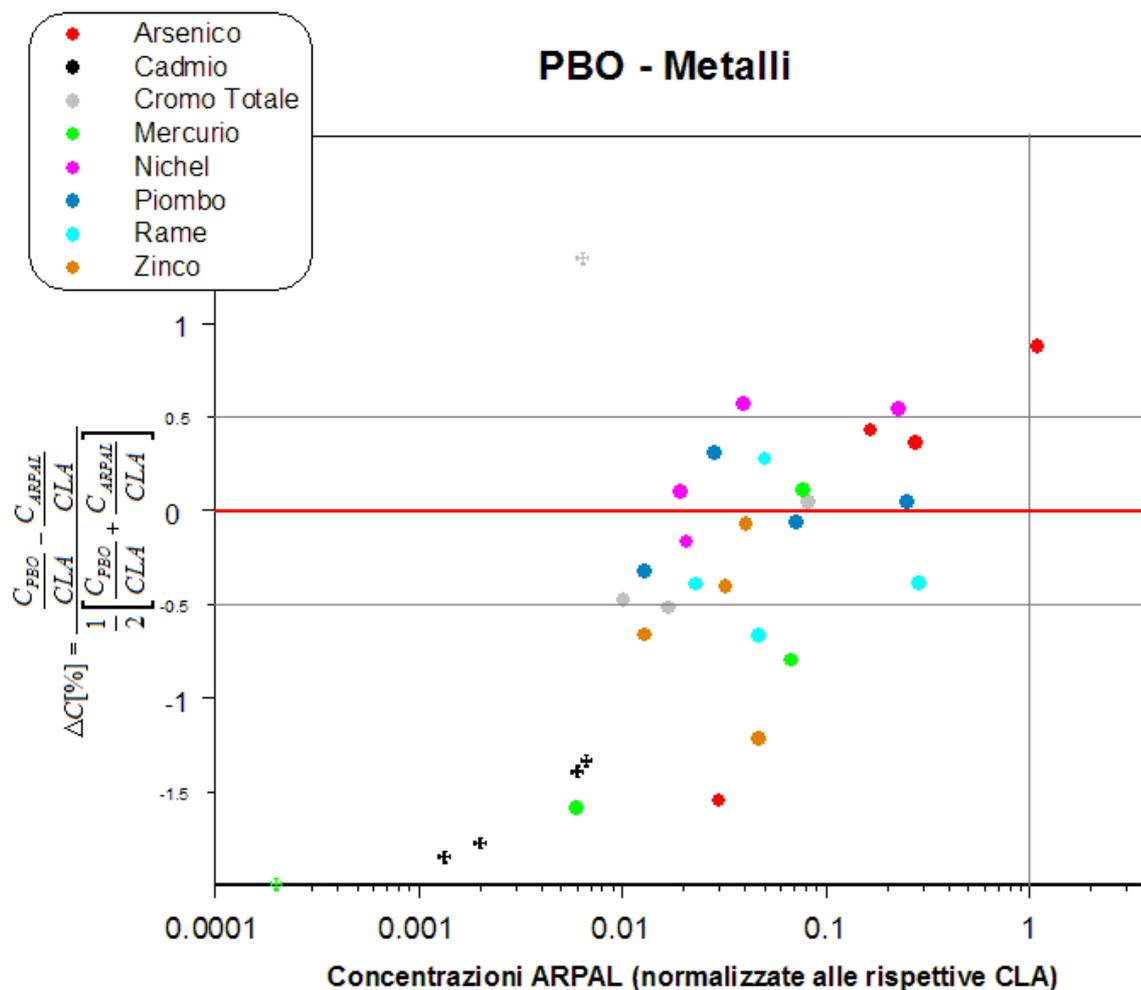


Usando il criterio proposto nel protocollo alternativo (sottoposto all'attenzione dell'ISS in data 29/09/03) e riportato in allegato, che prevede, per i metalli un intervallo di accettabilità del 50% e per i composti organici un'estensione di tale intervallo al 100%, la percentuale dei campioni da ritenersi conformi è riportato nella tabella seguente

Composto	Numero campioni conformi	Numero campioni NON conformi	% campioni conformi
Arsenico	2	2	50.0%
Cadmio	4	0	100.0%
Cromo	2	2	50.0%
Mercurio	1	3	25.0%
Nichel	2	2	50.0%
Piombo	4	0	100.0%
Rame	3	1	75.0%
Zinco	2	2	50.0%
IPA (sommatoria)	2	2	50.0%
PCB	1	3	25.0%
Idrocarburi C<12	4	0	100.0%
Idrocarburi C>12	1	3	25.0%
Cr (VI)			
Solventi Aromatici			
Solventi Clorurati			
Totale	28	20	58.3%

Ai fini di una più facile visualizzazione, il confronto dei dati viene anche rappresentato graficamente (per i metalli). A tal fine, nella seguente figura, viene riportata la “percentuale di discordanza” (definito precedentemente ed alla base della considerazione statistica) in riferimento al valore normalizzato (rispetto alla concentrazione limite di accettabilità) delle concentrazioni misurate.





Come più volte sottolineato l'analisi di controllo sul 10% dei campioni rappresenta un numero troppo esiguo (quattro campioni di controllo) per applicare un rigido criterio statistico sulla base del rispetto o meno dei parametri di verifica fissati a priori così come indicato in premessa.

Per la validazione dei dati della caratterizzazione si sono tenute in considerazione quindi soprattutto le azioni di verifica sul campo nelle fasi preliminari di campionamento secondo quanto indicato al punto 4 e di audit sul sistema di gestione del laboratorio e di tracciabilità del dato analitico che hanno consentito di accertare l'adeguatezza e la qualità del Laboratorio "Ambiente".



Analisi puntuale ragionata dei risultati

L'andamento non soddisfacente per il parametro mercurio, sempre sopravvalutato dal "Laboratorio Ambiente " rispetto ad ARPAL, può essere considerato scarsamente rilevante ai fini della bonifica in quanto i valori trovati sono molto al di sotto del limite di legge e si avvicinano al limite di rilevabilità dei metodi . Discorso analogo va fatto per i PCB. Per i parametri cromo e nichel i valori trovati sono significativamente più bassi del limite di legge, per cui fluttuazioni anche superiori a quelle fissate possono essere considerate non determinanti ai fini della bonifica. Nel caso del parametro zinco tutti i valori trovati sono al di sotto del limite della 471 ed i valori discordanti sono sempre sopravvalutati dal "Laboratorio Ambiente " rispetto ad ARPAL e quindi più cautelativi. Anche i valori discordanti relativi al parametro idrocarburi sono sempre sopravvalutati dal "Laboratorio Ambiente " rispetto ad ARPAL. Soddisfano completamente i criteri fissati Piombo e cadmio ed è soddisfacente anche l'andamento del parametro Rame. Qualche dubbio rimane a carico del parametro Arsenico che, come evidenziato al punto precedente, presenta un campione di controllo ai limiti del DM 471 a meno dell'incertezza associata non riscontrato da Laboratorio Ambiente.

L'aspetto più critico dei risultati dei campioni di controllo è rappresentato dal campione S3/3 per quanto riguarda gli IPA che presenta un supero marcato del limite del DM 471, rilevato da ARPAL e non evidenziato da "Laboratorio Ambiente ". Il fatto che solo su questo campione di controllo si sia riscontrato un tenore fortemente elevato e negli altri casi i valori siano vicini o al disotto dei limiti di rilevabilità potrebbe anche far pensare ad un dato anomalo. Trattandosi però di un campione non superficiale si rende necessario una verifica che preveda almeno la ripetizione del campione da parte dei due laboratori ricorrendo all'aliquota stoccata. Nel caso si riscontrasse un valore significativamente



elevato (valore CLA a meno dell'incertezza associata), anche solo presso uno dei due si potrebbe intendere come una conferma del dato precedente ARPAL e quindi occorrerebbe un approfondimento in campo prima di poter esprimere un giudizio definitivo. Nel caso il valore di conferma risultasse dello stesso ordine degli altri campioni di controllo si potrebbe considerare con maggior probabilità il dato elevato riscontrato in precedenza da ARPAL come dato anomalo.





7 Conclusioni

In conclusione dal confronto dei dati e dalle operazioni di verifica condotte mediante:

- presenza al campionamento,
- protocollo di campionamento,
- audit laboratorio,
- analisi dei dati e trattazione statistica (indice di validazione statistica: complessivo 58%),
- valutazione ragionata dei dati,

sulla base delle considerazioni espresse, qualora la verifica sul campione di riserva S3/3 confermi il dato ARPAL (secondo le modalità indicate al punto precedente) non si può esprimere parere favorevole alla validazione dei dati riguardanti il parametro IPA ed occorrerà quindi procedere ad un supplemento di caratterizzazione. Nel caso in cui invece la verifica proposta non confermi il dato ARPAL si può ritenere di esprimere un parere favorevole alla validazione accompagnate dalle seguenti ulteriori considerazioni.

Visti i problemi di validazione emersi relativamente al parametro IPA, anche se superati con l'analisi dell'aliquota di riserva, si ritiene di proporre una particolare attenzione sul monitoraggio di tale parametro nella fase successiva per la certificazione di avvenuta bonifica. Tale particolare attenzione andrebbe riservata al parametro As per i motivi sopraccitati.



Allegato 1: Protocollo Operativo

Allegato 2: Verbali di riunione e sopralluogo

Allegato 3: Protocollo di validazione dei dati

Allegato 4: Referti 10% di controllo analitico



