

OGGETTO: Sito di Interesse Nazionale di Bussi sul Tirino – Valutazione e validazione risultati analitici campioni di acque sotterranee e terreni prelevati nelle aree della discarica in loc. Tre Monti di Bussi sul Tirino

Per le valutazioni che seguono sono stati presi in considerazione:

- Risultati delle analisi eseguite dal ns. laboratorio su:
 - n. 13 campioni di terreni prelevati presso la discarica Tre Monti di Bussi sul Tirino nel periodo 30 maggio - 20 settembre 2017
 - n. 8 campioni di acque sotterranee prelevati presso la discarica Tre Monti nei giorni 25-26 luglio 2017 (in assenza dei risultati di parte, non sono stati considerati gli ulteriori campioni prelevati nel mese di novembre)

- Documento prodotto da SGI Studio Geotecnico Italiano Srl *“Relazione descrittiva degli esiti delle indagini integrative e modello concettuale”* datato 11/10/2017 e, in particolare, gli Allegati 6 e 7, contenenti, rispettivamente:
 - i Rapporti di Prova del laboratorio Lab Analysis Srl di Casanova Lonati (Pavia) relativi a n. 35 campioni di terreni prelevati presso la discarica Tre Monti nel periodo 30 maggio - 20 settembre 2017.
 - i Rapporti di Prova del laboratorio Laser Lab di Chieti Scalo relativi a n. 34 campioni di acque sotterranee prelevati dal 25 luglio al 2 agosto 2017.

Si segnala che il laboratorio ARTA non è stato interessato nella fase preliminare di confronto per gli opportuni accordi tecnico-analitici con i laboratori di parte e, pertanto, non è stato possibile discutere preliminarmente sui metodi analitici da utilizzare, sulle modalità di formazione, conservazione e trasporto dei campioni e sulla tempistica di inizio analisi delle aliquote di prova destinate alla determinazione dei composti volatili su cui in passato ampiamente si è discusso per le aree adiacenti alla discarica Tre Monti (v. accordi preliminari delle ultime campagne di indagine nel territorio di Bussi e di competenza della ditta Solvay).

RISULTATI

Metodologia per la valutazione e la validazione dei dati

La valutazione dei dati è stata effettuata seguendo un protocollo interno riportato nella Istruzione operativa IO PE 30 Rev.0 del 27.03.2015 “Validazione dei dati analitici prodotti da laboratori terzi”, che fa riferimento ai criteri descritti nel documento “Linea guida per la validazione dei dati analitici nel processo di validazione dei dati prodotti da laboratori terzi”, (LG), elaborato della Rete dei Referenti ARPA/APPA/ISPRA “Qualità e Accreditamenti” GIVD1 Linea 8 - GdL “Validazione dati Siti Contaminati” – Rev. 0 del 24/11/2014.

Ai fini della validazione, il confronto con i dati di parte è stato eseguito considerando gli stessi campioni e parametri analizzati sia da ARTA che dal laboratorio privato. I valori analitici, risultati per entrambi inferiori ai limiti di rilevabilità analitica, anche se diversi (purché inferiori ai valori di CSC), sono stati considerati coerenti tra loro.

I limiti a cui si è fatto riferimento sono le CSC (Concentrazioni Soglia di Contaminazione) previste per i terreni e per le acque sotterranee, riportate rispettivamente nella tabella 1, colonna A (siti ad uso verde pubblico privato e residenziale) e nella tabella 2 dell’Allegato 5 parte quarta titolo V del D.Lgs.152/06 e s.m.i.; per le sostanze non previste nelle suddette tabelle, sono stati considerati i valori di riferimento proposti dall’Istituto Superiore di Sanità.

Come indicato nella LG, la verifica della congruenza tra i dati prodotti dai due laboratori si è basata, in primo luogo, sulla determinazione dell’errore normalizzato:

$$E_n = \frac{C_{ARTA} - C_{LAB}}{\sqrt{U^2_{ARTA} + U^2_{LAB}}} \leq 1$$

dove:

C_{Arta} = concentrazione Arta

C_{Lab} = concentrazione laboratorio di riferimento

U_{Arta} = incertezza estesa Arta

U_{Lab} = incertezza estesa Lab

Calcolati gli errori normalizzati per ogni coppia di dati, l’attività di validazione è stata condotta verificando la rispondenza del set di dati ai criteri della citata istruzione operativa.



TERRENI

ESAME ED ELABORAZIONE DEI DATI ANALITICI

Per la validazione dei dati di parte sono stati considerati i risultati analitici riportati su n. 35 rapporti di prova prodotti dal laboratorio (di seguito anche detto LAB) LabAnalysis con sede in Casanova Lonati (Pavia). In tali Rapporti di prova viene fatto riferimento ai limiti legislativi delle CSC indicate nel "D.Lgs. 152/06, allegato 5 al titolo V della parte quarta Tab. 1 colonna B per uso del suolo commerciale/industriale e s.m.i.", diversamente da quanto riportato dai Rapporti di Prova di ARTA Pescara che fa riferimento al medesimo allegato ma alla Tab. 1 A (siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale).

Dagli stessi rapporti di prova risulta, inoltre, che essi sono riferiti a campioni di terreni, prelevati nel "SIN di Bussi sul Tirino - Area Tre Monti" da personale del richiedente Studio Geotecnico Italiano Srl di Milano che ha anche prodotto la relazione tecnica descrittiva delle attività di campo, in cui i suddetti RdP sono presenti come allegati (v. Allegato n.6).

Nello specifico i campioni sono stati prelevati nelle seguenti giornate del 2017: 30 e 31 maggio, 6-13-15-27 giugno e 20 settembre.

Sono stati consegnati al laboratorio Arta di Pescara, dal Distretto di Chieti, n. 13 campioni di terreno su 35 in totale della campagna di prelievi, il che determina una percentuale di campioni oggetto della validazione dei dati analitici pari al 37%, valore ben più significativo rispetto al 10% di consueta indicazione. Il laboratorio ARTA di Pescara ha confrontato i risultati ottenuti con quelli prodotti dal laboratorio di parte, comparando circa 2.000 dati analitici.

Nel caso di matrici complesse come i suoli, uno dei fattori che rende critica la validazione dei dati di laboratorio è rappresentato dalla disomogeneità (v. rappresentatività) dei campioni prelevati, il cui indicatore è la percentuale dello scheletro oltre l'umidità. L'importanza del dato dello scheletro e dell'umidità è prescritta dal fatto che i risultati della prova analitica sono ottenuti di norma sul materiale secco passante a 2 mm, ma devono necessariamente essere ricalcolati con riferimento allo scheletro (costituito dalla frazione tra 2 mm e 2 cm) ed al contenuto di sostanza secca residua.

ESITI DELLA VALUTAZIONE

Scheletro

Nella valutazione preliminare dell'omogeneità dei campioni oggetto del confronto per la validazione analitica, per il parametro Scheletro, si assume che una differenza di risultato superiore a 20 fra due laboratori comporti una non rappresentatività del campione prelevato.

Una differenza nei valori dello scheletro superiore a 20 indica, pertanto, che le aliquote consegnate ai diversi laboratori non risultano omogenee e quindi non rappresentano lo stato reale della sezione verticale del suolo da analizzare. Inoltre, diversità numeriche comprese fra 10 e 20% per lo scheletro sono comunque da tenere in considerazione, richiedendo anche un opportuno confronto della descrizione dello stato fisico apparente dell'aliquota di prova in esame e, se mancante per uno dei due laboratori, della descrizione delle carote prelevate in campo da cui si sono formate le aliquote di prova.

Per i 13 campioni di terreno analizzati da ARTA, si evidenziano ben 2 campioni in cui lo scheletro determinato dal laboratorio di parte risulta superiore allo scarto assoluto del 20%. Trattasi del campione "S114 da 4,5 a 5,5 m" (ns. Rapporto di Prova n. PE/003367/2017) e del "PZ111 da 2,9 a 3,9 m" (ns. RdP n. PE/003807/2017).



Per i suddetti campioni non è ravvisabile l'opportunità di procedere ad un confronto dei dati per la validazione analitica. Inoltre, per approfondire ulteriormente la natura della difformità dei dati, si è proceduto alla visione del materiale fotografico e descrittivo presente nell' *Allegato 1 - Stratigrafie dei punti di indagine* redatto dallo Studio Geotecnico Italiano, che ha descritto le attività di campo e di prelievo dei campioni. Dalla foto della cassetta catalogatrice relativa al campione "S114 da 4,5 a 5,5 m" sembra difficile imputare al campione un valore di scheletro pari al 27,7% come trovato dal laboratorio di parte; situazione analoga si evidenzia per il campione "PZ111 da 2,9 a 3,9 m" in cui, inoltre, si evidenzia anche una difformità di colore in fase di descrizione, tanto che sembra che il laboratorio ARTA abbia ricevuto la frazione più scura (marrone) della carota e con meno pietrisco. Anche per i campioni seguenti "PZ103 bis 7,5 – 8,5 m" e "PZ103 bis 9,5 – 10 m", dalla visione del rapporto fotografico della cassetta catalogatrice, risulta difficoltoso rilevare la presenza di pietrisco che giustifichi i valori rilevati del 13,9 e 12,6 % rispettivamente.

Composti organici volatili

Per tali parametri sono state rilevate difformità, più o meno evidenti, tra i risultati di ARTA e quelli di parte. Si riscontra che, come desumibile dalle indicazioni in epigrafe, nei rapporti di prova riportati sempre nell'allegato 6 della relazione di parte, i campioni sono stati trasportati fino al laboratorio a temperatura ambiente, cosa che potrebbe aver influito sui valori numerici inferiori rilevati dal laboratorio di parte.

Inoltre il Laboratorio ARTA di Pescara ha fornito al personale del servizio territoriale del Distretto di Chieti delle vials monouso, pre-pesate e con liquido preservante (esente da contaminazioni), per consentire lo svolgimento delle corrette operazioni di formazione in campo, conservazione e trasporto delle aliquote per le analisi dei VOC's. Della tipologia e di come siano state formate le aliquote per il laboratorio di parte, ad oggi lo scrivente Distretto non ha notizia e non può ulteriormente argomentare sul confronto dei dati analitici.

Per i parametri in cui si è evidenziato uno scostamento significativo tra ARTA e LAB, si è reso necessario, per portare a conclusione il procedimento di validazione dei dati, verificare la sussistenza delle condizioni per la successiva correzione dei dati analitici del LAB attraverso un ricalcolo secondo le equazioni del punto 5.3 delle succitate LG.

I composti organici volatili considerati per il ricalcolo sono: 1,1,1,2-tetracloroetano; 1,2-dicloroetilene; 1,1,2,2-tetracloroetano; tetracloroetilene; tricloroetilene; 1,1-dicloroetilene.

Con l'ausilio del foglio di calcolo MIO PE 30/02, basato sull'Allegato 3 della LG, è stata verificata l'eventuale esistenza di una correlazione tra i dati ARTA e LAB. Ad eccezione del Tetracloroetilene, per il quale i risultati del laboratorio di parte sono risultati validabili a condizione che vengano ricalcolati applicando la formula:

$$Y_{(ricalcolato)} = \frac{Y - \beta_0}{\beta_1}$$

Dove:

Parametro	β_0	β_1
Tetracloroetilene	-0,6	0,718

Per gli altri parametri non è stata individuata una correlazione e non è pertanto possibile proporre una formula per la correzione dei set di dati di parte.



Idrocarburi C<12 e C>12

Per quanto riguarda la determinazione degli idrocarburi C>12, si rileva una tendenza del LAB ad apprezzarne la presenza con valori superiori a quelli di ARTA, che nella maggior parte dei campioni analizzati (ben 11 su 13), ha espresso un valore inferiore a 15 mg/kg s.s.. Il Laboratorio di parte ha quantificato invece valori anche superiori alla CSC di 50 mg/kg s.s. (riferita sempre al D.Lgs. 152/06, allegato 5 al titolo V della parte quarta Tab.1 colonna A).

Riguardo agli idrocarburi C<12, ARTA, diversamente dal LAB, ne ha rilevato la presenza con superamento della CSC di 10 mg/kg s.s. per i campioni "PZ103 bis C9,5 - 10m" e "PZ103 bis C7,5 - 8m".

Metalli

Per tali parametri, esclusi i due campioni difformi per lo scheletro, su cui, fra l'altro, come detto in precedenza, si evidenzerebbero sostanziali differenze per diversi metalli, è possibile ravvisare un buon accordo fra i due laboratori. Si manifestano però alcuni scostamenti, come ad esempio per i parametri Vanadio, Mercurio e Rame (per i quali comunque non si evidenziano superamenti delle CSC della Tab. 1 colonna A), che potrebbero essere influenzati dagli scostamenti rilevati per la percentuale di sottovaglio a 2 mm.

CONSIDERAZIONI

Il set di dati sulla determinazione di umidità e soprattutto dello scheletro, manifesta ancor di più la necessità di un confronto preliminare fra i laboratori prima dell'inizio delle determinazioni analitiche sulla frazione con vaglio < 2 mm.

Il confronto tra i dati analitici ARTA e quelli del laboratorio di parte ha evidenziato, nel complesso, un accordo soddisfacente per i dati relativi ai metalli.

Il confronto dei dati analitici riferiti ai composti organici Volatili mostra, in alcuni casi, un discreto accordo per diversi analiti ma evidenzia, nella maggior parte dei casi, uno scostamento fra i due laboratori (con valori numerici superiori per ARTA).

Per verificare la possibilità di portare comunque a conclusione, con eventuale esito positivo, il procedimento di validazione dei risultati dei VOC's, è stata effettuata l'elaborazione statistica prevista nella Istruzione Operativa già citata. Ad eccezione che per il Tetracloroetilene, non è stato possibile individuare una correlazione tra i diversi set di dati ed i fattori di correzione da applicare per il ricalcolo dei valori.

Analogo esito si è osservato per gli idrocarburi leggeri C<12. Si precisa tuttavia che, sebbene dalla documentazione esaminata non si evinca, le differenze rilevate tra i dati ARTA e quelli LAB potrebbero essere imputabili ad una diversa espressione dei risultati, ossia, ad esempio, il LAB potrebbe aver escluso, nella somma degli idrocarburi leggeri, tutti gli idrocarburi clorurati, determinati e quantificati singolarmente.



ACQUE SOTTERRANEE

ESITI DELLA VALUTAZIONE DEI DATI ANALITICI

Ai fini della validazione dei dati di parte sono stati messi a confronto oltre 650 risultati analitici. Complessivamente la Ditta ha prelevato 34 campioni e ARTA ne ha analizzati, in contraddittorio, n. 8 (24% circa del totale).

Applicando i criteri di validazione della Istruzione operativa IO PE 30, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

Campione	n.parametri	En ≤1 %	
C (80)	43	88,4	
PZF2	43	95,3	
W1	43	93,0	
PZU-15	43	76,7	
PZU-30	43	88,4	
PZ W2	43	79,1	
P (80m)	43	76,7	
P1 (20m)	43	81,4	
N. Campioni con almeno 90% di En ≤1	2		25%
En ≤1 criterio 1	Esito negativo		Valore soglia: 90%

In considerazione dell'esito negativo del confronto "per campioni", si è passati ad esaminare le coppie di dati per ciascun parametro.

Di seguito si riporta una tabella in cui sono indicati i parametri per i quali è stato riscontrato il maggior numero di scostamenti $En > 1$. Nella stessa tabella sono inoltre indicate le percentuali di $En < 1$.

Parametro	Campione	En _c <1 %	En medio	Tendenza rispetto ai dati ARTA	NOTE
Cloruro di vinile	PzU(15), P(80), P'(20)	62,5	0,789	nessuna	Valutare
1,1 dicloroetilene	C(80), PzF2, PzW2, P(80), P'(20)	37,5	1,16	nessuna	Valutare
Esaclorobutadiene	PzW1, PzU15 PzW2	62,5	0,716	nessuna	Valutare
1,2,3 tricloropropano	PzW1, PzU(15) PzU(30), P'	50	0,956	Sottostima	Valutare
1,1,2,2 tetracloroetano	C(80), P(80)	75	0,773	nessuna	Valutare
Esacloroetano	PzU15, PzW2	75	0,469	Sottostima	En medio < 0,5 Accettabile
Idrocarburi totali	PzU15 PzW2	75	0,478	Sottostima	LAB non include gli idrocarburi determinati singolarmente
Boro	PzU-15, PzU-30, Pz W2, P(80), P'(20)	37,5	0,915	Sovrastima	Vedi discussione che segue
Ferro	PzU-15, PzU-30 C(80), Pz W2 P(80), P'(20)	50	1,384	Sovrastima	Vedi discussione che segue
Manganese	PzU-15, PzU-30 Pz W2, P(80), P'(20)	25	0,941	Sottostima	Vedi discussione che segue
Nichel	PzU-15, C(80) P'(20)	62,5	0,996	Sovrastima	In via cautelativa Accettabile



Da una valutazione complessiva dei risultati analitici di entrambi i laboratori, si può osservare che:

- **Composti organici volatili:** Prendendo come criterio di riferimento il superamento o meno dei valori soglia di contaminazione, in linea generale, si registra un discreto accordo tra i dati. Entrambi i laboratori, in generale, registrano difatti gli stessi superamenti. Anche l'entità degli scostamenti, per la maggior parte dei parametri considerati, può essere ritenuta accettabile.

Delle eccezioni si riscontrano per 1,2,3 tricloropropano, Esaclorobutadiene, Cloruro di Vinile e 1,1 dicloroetilene, che, almeno in un paio di campioni, presentano differenze apprezzabili tra i valori determinati dai due laboratori.

Mentre per il 1,2,3, Tricloropropano, il LAB tende a sottostimare rispetto ad ARTA, negli altri casi i due laboratori alternano valori in sovrastima e sottostima. L'entità e soprattutto la distribuzione degli scostamenti, insieme al fatto di poter disporre di un numero limitato di dati (per ogni parametro sono disponibili al massimo 8 coppie di dati) distribuiti in maniera non uniforme su un intervallo molto ampio di concentrazioni, non ha consentito l'individuazione di una correlazione da utilizzare per la correzione dei set di risultati analitici.

- **Idrocarburi totali** (come n.esano): il ns. laboratorio ha effettuato la determinazione seguendo i criteri riportati nel documento ISPRA 123/2015, che prevede l'impiego della tecnica GC-FID e considera, ai fini del calcolo degli Idrocarburi, l'area di tutti i picchi compresi tra il metilpentano ed il decano (con la sola esclusione degli eteri MTBE, ETBE, DIPE e TAME), per gli Idrocarburi leggeri C<10, e tra il decano e il tetracontano per gli Idrocarburi pesanti. Si rileva invece che, come riportato nei Rapporti di Prova LASER LAB, nel risultato del laboratorio di parte *"non vengono considerati gli idrocarburi specifici quantificati e valutati singolarmente"*. Risulta pertanto impossibile confrontare i dati prodotti dai due laboratori.

- **Metalli:** per tali parametri, di solito meno soggetti degli altri alle criticità associate alle modalità di prelievo, conservazione e trasporto e al metodo analitico impiegato, si sono osservati le maggiori differenze, sia in termini di entità dello scostamento che di percentuale di dati non confrontabili. Le principali difformità hanno interessato Ferro, Manganese e Boro.

Non conoscendo i dettagli delle operazioni seguite per il prelievo (ossia, ad es. filtrazione, acidificazione, tipo di acido utilizzato, tipo di contenitori, ecc.) e se tali operazioni siano state eseguite, contestualmente ed in maniera identica, per le aliquote destinate ad ARTA e al LAB, non si può escludere che le differenze rilevate siano da ricondurre ad una diversa "preparazione" del campione.

CONSIDERAZIONI

Il confronto dei risultati analitici evidenzia, in molti casi, una variabilità accettabile tra i dati dei due laboratori, ma anche diverse discordanze che, a seconda del successivo utilizzo di tali dati, per valutazioni specifiche di dettaglio, potrebbero richiedere ulteriori approfondimenti.

Le differenze principali si sono presentate in maniera ricorrente per alcuni parametri, quali 1,2,3 tricloropropano, Esaclorobutadiene, Cloruro di Vinile e 1,1 dicloroetilene, Idrocarburi totali, Ferro Manganese e Boro. Non potendo procedere con la ripetizione delle analisi su una terza aliquota, potrebbe essere presa in considerazione la ripetizione del campionamento, da effettuarsi però dopo che siano stati definiti e concordati con il laboratorio ARTA, sia i metodi analitici che le procedure di prelievo.



CONCLUSIONI

Un ruolo fondamentale per la comparabilità dei dati è svolto, ancor più che dai metodi analitici impiegati, dalle modalità di campionamento, trasporto e conservazione delle aliquote dei campioni.

Come già riferito in premessa, sia per i campioni di terreni che delle acque sotterranee, è mancata una fase preliminare di confronto fra il laboratorio ARTA di Pescara e i laboratori di parte, per definire i metodi analitici da utilizzare, le tecniche di prelievo e trasporto dei campioni e, soprattutto, per individuare la tempistica di inizio analisi delle aliquote di prova destinate alla determinazione dei composti volatili, analiti critici per le aree da caratterizzare.

Il confronto dei risultati analitici dei due laboratori, sia per i campioni di terreno che per le acque sotterranee, è risultato, per molti parametri, accettabile, ma ha anche evidenziato la presenza di numerose discordanze.

Nel caso in cui, per le successive valutazioni o elaborazioni, sia richiesto un più alto livello di confrontabilità tra i dati analitici di parte e quelli ARTA, potrebbe essere utile procedere, almeno per le acque, con la ripetizione dei prelievi e delle analisi, da effettuarsi, però, dopo che siano stati definiti e concordati con il laboratorio ARTA, sia i metodi analitici che le procedure di campionamento conservazione e trasporto.

Per qualsiasi attività futura, assodato che il campionamento, per le variabilità che introduce, è la fase più critica del procedimento tecnico analitico, al fine di rendere consistente la procedura di confronto dei dati ed evitare che la variabilità legata alla disomogeneità tra le aliquote di campione analizzate possa inficiare la confrontabilità dei dati, si raccomanda, ai soggetti coinvolti nella procedure di campionamento, di porre in essere tutti gli accorgimenti necessari per uniformare le modalità operative di prelievo, formazione e trasporto dei campioni e di confrontarsi, prima dell'inizio delle attività che dovranno essere oggetto di successiva valutazione analitica, con il laboratorio ARTA che si occuperà delle analisi per la validazione.

Allo stesso modo, vista l'importanza, ai fini della validazione dei dati analitici, di un confronto preliminare tra il laboratorio ARTA e quello di parte, si raccomanda di coinvolgere preliminarmente il ns. laboratorio, già nella fase di valutazione di quei progetti ove sia prevista l'esecuzione di attività analitiche. In tal modo sarà possibile, per quanto di ns. competenza, verificare la congruità dei metodi proposti e pianificare le successive attività, compresi eventuali interconfronti.

Il Responsabile della PO
Suolo Rifiuti LIMS Innovazione Tecnologica
Dott. Fabio Caporale

Il Responsabile della Sezione
di Chimica Amb.le
Dott.ssa Emanuela Scamosci

