



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

**CENTRO NAZIONALE PER LA RETE NAZIONALE DEI  
LABORATORI**

**DIPARTIMENTO PER IL SERVIZIO GEOLOGICO  
D'ITALIA**

**AREE EX ILVA ED EX ITALSIDER INCLUSE NEL SIN  
BAGNOLI-COROGGIO**

**RAPPORTO DI CONVALIDA DEI DATI DI  
CARATTERIZZAZIONE DEL SITO  
BAGNOLI-COROGGIO**

Rev.	Data	Preparato da		Verificato da		Approvato da	
		Funzione	Firma	Funzione	Firma	Funzione	Firma
0	13/10/2017	Stefania Balzamo, Damiano Centioli, Paolo de Zorzi, Monica Potalivo		Stefania Balzamo (coordinatrice GdL ISPRA)		Anna Maria Cicero (Dirigente CN-LAB) Claudio Campobasso (Direttore Dip. GEO)	

**Autori:**

**Stefania Balzamo, Damiano Centioli, Paolo de Zorzi, Monica Potalivo**

**Il rapporto è stato condiviso nell'ambito del Gruppo di lavoro ISPRA:**

**Stefania Balzamo(coordinatore), Federico Araneo, Damiano Centioli, Anna Maria Cicero, Paolo de Zorzi, Chiara Maggi, Fabio Pascarella, Giancarlo Torri, Antonella Vecchio, Giorgio Vizzini**

## SOMMARIO

---

<b>Introduzione</b> .....	4
<b>Scopo del documento</b> .....	4
<b>Generalità relative alle attività di validazione</b> .....	4
Attività in campo e laboratorio .....	5
Definizione delle procedure di controllo delle misure.....	5
<b>Regole decisionali utilizzate per la validazione dei dati</b> .....	9
Misure sui materiali di riferimento in cieco .....	9
Misure sui campioni per la caratterizzazione.....	10
Regole decisionali sui campioni con concentrazioni inferiori al LOQ.....	10
<b>Convalida dei risultati prodotti da Natura srl</b> .....	10
Misure di controllo qualità su materiali di riferimento “in cieco” .....	10
Considerazioni sulla frazione granulometrica.....	14
Risultati dei campioni della caratterizzazione sul suolo .....	14
Risultati dei campioni della caratterizzazione sulle Acque sotterranee.....	18
<b>Conclusioni</b> .....	19

## **Introduzione**

L'Agenzia nazionale per l'attrazione degli investimenti e lo sviluppo d'impresa S.p.A - INVITALIA è il Soggetto Attuatore deputato alla predisposizione e attuazione del programma di risanamento ambientale e rigenerazione urbana dell'area di rilevante interesse nazionale del comprensorio Bagnoli-Coroglio. Il piano di caratterizzazione integrativa è stato elaborato da ISPRA ed è stato approvato con D.P.C.M. del 10 giugno 2016. I parametri analizzati e definiti all'interno del Piano di caratterizzazione sono riportati in Allegato 1. Il Soggetto Attuatore ha ottemperato allo svolgimento dei controlli e delle altre attività previste dall'articolo 248 del D. Lgs. n. 152 del 2006 e s.m.i., in accordo al piano di caratterizzazione elaborato da ISPRA, avvalendosi del Laboratorio Natura srl per l'esecuzione delle misure dei campioni prelevati.

Le attività di validazione dei dati di caratterizzazione del sito, propedeutiche e funzionali al programma di risanamento e rigenerazione urbana dell'area, sono state svolte da ISPRA in sinergia con ARPA Campania (ARPAC) e ARPA Veneto (ARPAV) nell'ambito del Sistema Nazionale della Protezione dell'Ambiente (SNPA): nello specifico, ISPRA ha svolto le funzioni di coordinamento delle attività di validazione dei risultati di laboratorio in collaborazione con ARPAC e ARPAV che hanno eseguito le previste misure indipendenti sul 10% dei campioni prelevati.

Le attività e gli esiti associati alle misure per l'Analisi di Rischio sono stati già presentati nella relazione dal titolo "Valutazione dei dati ottenuti dal soggetto obbligato nell'ambito dell'applicazione dell'Analisi Assoluta di Rischio sito-specifica per i siti contaminati e criteri per il loro utilizzo" inviata a INVITALIA in data 24/10/2017 Prot. ISPRA n. 52671.

## **Scopo del documento**

Scopo del documento è la validazione dei dati analitici prodotti dal Soggetto Attuatore incaricato della caratterizzazione integrativa dell'area di rilevante interesse nazionale di Bagnoli – Coroglio che si è avvalso del laboratorio Natura srl per le analisi dei campioni prelevati.

## **Generalità relative alle attività di validazione**

ISPRA, ARPAC e ARPAV hanno verificato, preliminarmente all'avvio delle attività analitiche, le procedure adottate dal Soggetto Attuatore in relazione alle fasi di campionamento, conservazione dei campioni e analisi. Sono stati definiti i metodi di analisi da utilizzare, il numero delle aliquote per ciascun campione necessarie per le misure, le modalità di trattamento e conservazione del campione e le ripartizioni delle rispettive aliquote tra ARPAC e ARPAV. Nell'Allegato 2 sono riportati i metodi di misura adottati dal laboratorio Natura srl e dai laboratori SNPA.

ISPRA ha effettuato una valutazione preliminare delle prestazioni del laboratorio incaricato dal Soggetto Attuatore attraverso l'acquisizione di informazioni quali la partecipazione a prove valutative interlaboratorio e, per ogni parametro/metodo, i valori dei Limiti di Quantificazione calcolati durante la validazione del metodo di analisi. Laddove, durante lo svolgimento della caratterizzazione il metodo ha subito modifiche i LOQ sono stati ricalcolati e inviati ad ISPRA. In allegato 3 sono riportate, per i diversi metodi e per le diverse matrici, le tabelle con i LOQ o "report limit", quest'ultimo è il valore corrispondente a quello più basso dell'intervallo di taratura (working range). Oltre all'acquisizione di queste informazioni è stato effettuato un sopralluogo tecnico da parte del personale di ISPRA e ARPAC presso il laboratorio incaricato.

ISPRA ha quindi provveduto a fornire al Soggetto Attuatore i materiali di riferimento (materiali in matrice sufficientemente omogenei e stabili in cui i valori di una o più proprietà sono assegnati attraverso misurazioni adeguate) per l'esecuzione di misure "in cieco". A tal fine i materiali di riferimento sono stati forniti al Soggetto attuatore in forma anonima privi di qualsiasi etichetta che

potesse far risalire alla tipologia di materiale in modo da renderli pari a campioni incogniti. I materiali di riferimento sono stati selezionati per i seguenti parametri: metalli, idrocarburi, IPA e PCB nella matrice suoli/sedimenti, nonché metalli nella matrice acque di falda.

In Tabella 1 sono riportate le caratteristiche dei materiali e i parametri dei materiali di riferimento forniti al Soggetto Attuatore.

**Tabella 1** Caratteristiche dei materiali di riferimento per il controllo di qualità

Denominazione	Matrice	Quantità	Parametri
APAT RM005 (ISPRA “Metalli”)	Suolo	70 g	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
BAM-U015b (ISPRA “Idrocarburi”)	Sedimento	70 g	Idrocarburi C10-C40
APAT RM014 (ISPRA “IPA”)	Suolo	30 g	Pirene, Benzo[a]antracene, Crisene, Benzo[k]fluorantene, Benzo[j]fluorantene, Benzo[a]pirene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Dibenzo(a,e)pirene
ERM-CA615 (ISPRA “Metalli-acque”)	Acque di falda	90 mL	As, Cd, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb
ISPRA “PCB”	Suolo	25 g	PCB 101, 118 128, 149, 153, 156, 170, 180

Non è stato necessario distribuire il RM a Natura srl per le diossine in quanto, successivamente, è stato concordato che le analisi sul tale parametro venissero effettuate dalla sola ARPAC.

### Attività in campo e laboratorio

ARPAC e ISPRA hanno effettuato sopralluoghi in campo durante tutta la fase di campionamento per la verifica delle procedure adottate e per la raccolta e sigillatura dei campioni da selezionare per effettuare le contro analisi. E’ stato prelevato un numero di campioni largamente superiore al 10% del totale dei campioni prodotti dal Soggetto Attuatore e sono disponibili i relativi verbali di sopralluogo e/o campionamento.

I risultati delle misure eseguite dai vari laboratori sono stati forniti ad ISPRA mediante rapporti di prova / analisi. La documentazione, in forma riservata, è conservata per 10 anni presso ISPRA. In alcuni casi, sulla base della valutazione dei risultati delle misure restituiti dal Soggetto Attuatore, è stato necessario richiedere l’effettuazione di ulteriori misure su nuovi campioni e/o sulle aliquote dei campioni di riserva appositamente accantonati. Anche tali attività di misura sono state accompagnate dai relativi rapporti di prova/analisi.

### Definizione delle procedure di controllo delle misure

ISPRA, ARPAC e ARPAV, eseguita una preventiva approfondita analisi della documentazione, hanno concordato con Natura Srl, il Laboratorio del Soggetto Attuatore, una strategia volta all’armonizzazione dei metodi di analisi tra i laboratori e delle procedure di controllo della qualità. Tutti i laboratori coinvolti hanno utilizzato metodi normati a livello internazionale e/o procedure documentate e convalidate all’interno del laboratorio. Ciascun laboratorio, per il controllo di qualità interno, ha utilizzato materiali di riferimento in matrice. L’impiego di materiali di riferimento consente di mantenere sotto controllo le prestazioni analitiche all’interno del laboratorio e di individuare eventuali scostamenti tra i valori misurati e i valori di riferimento.

In un'apposita riunione tenutasi presso il laboratorio di Natura srl il giorno 21.4.2017 (Allegato 4) sono stati presi i seguenti accordi con riferimento alle procedure adottate dal laboratorio del Soggetto Attuatore, nonché per i parametri dell'Analisi di Rischio.

### **A - Conservazione campioni**

Con riferimento alle modalità di conservazione dei campioni prelevati, come richiesto da ARPAC (resoconto dell'incontro tenutosi presso ISPRA in data 11.04.2017- Allegato 5), Natura ha utilizzato quale luogo di conservazione di tutte le aliquote prelevate, la cella frigorifera ubicata presso il proprio sito produttivo. Detta cella, collocata nell'area esterna di pertinenza del laboratorio Natura, è stata dedicata ai soli campioni di cui al Piano di caratterizzazione integrativa delle aree ex Ilva ed ex Italsider.

### **B - Vetreria/Volumi da campionare/Conservanti**

Sono state stabilite le tipologie di contenitori, di conservanti e le quantità di prelievo dei campioni come di seguito specificato:

#### *1. Acque sotterranee*

Per la determinazione dei metalli/non-metalli, il campione è stato filtrato in campo su membrana da 0,45 µm e raccolto in n. 2 falcon da 50 mL in PPE o PET, acidificate poi in laboratorio con HNO<sub>3</sub>.

Per la determinazione dei composti organici semivolatili, i campioni sono stati prelevati tal quali (senza filtrazione).

Sono stati utilizzati i seguenti contenitori:

- 2 bottiglie da 1 L vetro scuro per IPA\*,
- 2 bottiglie da 1 L vetro chiaro/scuro per PCB \*,
- 2 bottiglie da 1 L vetro chiaro/scuro con aggiunta di 1 mL di HCl per idrocarburi estraibili \*,
- 2 vials da 40 mL per idrocarburi leggeri\*,
- 1 bottiglia da 1 L di vetro di riserva;

(\*) Per ogni giornata di campionamento, sono stati aggiunti i seguenti "bianchi di campo":

- IPA – 1 bottiglia da 1 L vetro scuro contenente acqua deionizzata,
- PCB – 1 bottiglia da 1 L vetro chiaro/scuro contenente acqua deionizzata,
- Idrocarburi Pesanti (C10 – C40) - 1bottiglia da 1 L vetro chiaro/scuro contenente acqua deionizzata con aggiunta di 1 mL di HCl;
- Idrocarburi Leggeri (C5 - C10) 2 vials da 40 mL contenente acqua Nestlè-Vera

#### *2. Acque superficiali*

Per la determinazione dei metalli/non-metalli, il campione è stato filtrato in campo su membrana da 0,45 µm e raccolto in n. 2 falcon da 50 mL in PPE o PET, acidificate poi in laboratorio con HNO<sub>3</sub>.

Per la determinazione degli altri parametri previsti dal Piano di caratterizzazione, i campioni sono stati prelevati tal quali (cioè senza filtrazione).

Sono stati utilizzati i seguenti contenitori:

- 2 bottiglie da 1 L vetro chiaro/scuro per Pesticidi\*.
- 4 vials da 40 mL vetro per Composti Organici Volatili (Composti Organici Aromatici, Alifatici Clorurati non cancerogeni, Alifatici Clorurati cancerogeni, Alifatici Alogenati cancerogeni) \* .

- 1 bottiglia da 1 L PET per altri parametri chimici inorganici.
  - 1 bottiglia da 0,5 L in PET sterile per E.Coli.
  - 1 bottiglia da 0,5 L di vetro con aggiunta di 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per il parametro COD e Fosforo Totale.
  - 1 bottiglia da 0,5 L di vetro per la determinazione del BOD<sub>5</sub>.
  - 1 bottiglia da 1 L di vetro di riserva .
- (\*) Per ogni giornata di campionamento, a quanto sopra definito sono stati aggiunti i seguenti bianchi di campo:
- Pesticidi – 1 bottiglia da 1 L vetro chiaro/scuro contenente acqua deionizzata.
  - Composti Organici Volatili - 2 vials da 40 mL vetro “contenente acqua Nestlè-Vera.

### 3. Suoli

- 2 vials da 40 mL vetro per idrocarburi leggeri
- 1 barattolo da 1 L vetro scuro o vetro chiaro rivestito con carta alluminio
- 1 busta in PE per granulometria.

### 4. Top soil

- 1 barattolo da 1 L vetro scuro o vetro chiaro rivestito con carta alluminio
- 1 barattolo da 0,5 L vetro chiaro per amianto.

## C - Procedure di analisi

Definizione della sequenza analitica per:

### 1. Linea metalli.

Ogni batch di preparativa prevede l’inserimento dei seguenti controlli di qualità (QC):

- MB (Method Blank)
- LCS (Laboratory Control Sample)
- LCSD (Laboratory Control Sample Duplicate)

Inoltre almeno un batch di preparativa della giornata sarà corredato di

- MS (Matrix Spike)
- MSD (Matrix Spike Duplicate)

Ciascun carrello di mineralizzazione è costituito da 15 postazioni. La minima quantità di campione di prova varia da 0,5 a 0,7 g. La retta di taratura viene eseguita all’uso utilizzando 6-7 livelli di concentrazione diversi. Il campione viene analizzato in singolo.

### 2. Linea organici.

Ogni batch di preparativa prevede l’inserimento dei seguenti controlli di qualità (QC):

- MB (Method Blank)
- LCS (Laboratory Control Sample)
- LCSD (Laboratory Control Sample Duplicate)

Inoltre almeno un batch di preparativa della giornata sarà corredato di:

- MS (Matrix Spike)
- MSD (Matrix Spike Duplicate)

Ogni batch di preparativa non supera i 20 campioni al netto dei QC.

Sia per i metalli che per gli organici, ciascuna sequenza analitica include un’aliquota del campione di materiale di riferimento “cieco” pertinente, fornito da ISPRA.

### **D - Speciazione MADEP**

Natura srl ha eseguito la speciazione degli idrocarburi leggeri e pesanti secondo le classi previste dai metodi VPH-MADEP e EPH-MADEP, mediante le seguenti tecniche:

- Gas Cromatografia con rivelatore FID;
- Gas Cromatografia con rivelatore a spettrometria di massa .

Ciascuna linea gas-cromatografica è corredata da campionatori per sostanze volatili (Head Space o Purge & Trap) per gli idrocarburi leggeri e campionatori per liquidi per gli idrocarburi pesanti.

La speciazione è stata effettuata solo in caso di superamento delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) (colonna A) del D.Lgs.152/06. Il superamento è definito con l'applicazione della Linea Guida ISPRA n.52/2009 "L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura".

### **E - Coefficiente di ripartizione solido liquido Kd**

La procedura adottata dalle parti per la determinazione del Kd ha previsto:

1. Setacciatura del campione, in modo tale da avere una aliquota rappresentativa vagliata a 2 mm e priva dello scheletro.
2. Lisciviazione con acqua deionizzata, in rapporto 1:2 per 24 ore
3. Centrifugazione della sospensione e recupero delle due fasi: surnatante e deposito.
4. Acidificazione del surnatante con HNO<sub>3</sub> ed analisi dei metalli mediante ICP/MS.
5. Eliminazione dell'acqua dal deposito mediante carta da filtro e successivo trattamento del solido all'aria o a 40°C, al fine di ottenere un campione secco.
6. Mineralizzazione del campione secco e successiva analisi dei metalli mediante ICP/OES.
7. Calcolo matematico del Kd, come descritto nel parere ISS/APAT 2007.

Detta determinazione è stata effettuata solo in caso di superamento della relativa CSC di cui alla colonna A tabella 1 Allegato 5 della Parte Quarta Titolo V del D.Lgs.152/06. Il superamento è stato definito con l'applicazione della Linea Guida ISPRA n.52/2009 "L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura".

Per definire l'effettiva quantità di acqua da aggiungere per raggiungere il rapporto 1:2 tra il campione solido e l'acqua è stata calcolata l'umidità residua del campione. Il rapporto è espresso come sostanza tal quale/ acqua: 1:2, a meno dello scheletro.

### **F - Carbonio Organico sui terreni**

Per la determinazione del Carbonio organico sui terreni è stata eseguita secondo quanto previsto dal metodo VII.3 del D.M.13/09/99.

### **G - Cromo esavalente su acque superficiali**

Per la determinazione del Cromo VI sulle acque superficiali è stato eseguito con il metodo cromatografico EPA 7199:1996

### **H - Materiali di riferimento in matrice utilizzati da Natura srl**

- ERA-Metal in Soil Catalog No.540-Lot No D086-540- Data arrivo/apertura 06/10/15-Data scadenza 31/03/2018
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA-PACS-3 Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Metals and other Constituents-LOT G 4169010-SERIAL CC 569133 Data arrivo/apertura 29/09/16-Data scadenza 30/11/2019



- NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA -MESS-4 Marine Sediment Reference Material for trace metals and other constituents-LOT G 4169010-SERIAL CC 568431 Data arrivo/apertura 29/09/16-Data scadenza 31/10/2019
- EC-2 Environment Canada (IPA-CLBENZ-PCB IN SEDIMENTO)

### **I - Granulometria**

Per le attività descritte alla voce riportata nella tabella di cui al resoconto del 11/04/17 “Analisi granulometrica con setacci per caratteristiche fisiche e meccaniche. Per via umida su quantità  $\leq 5$  kg, con un massimo di 8 vagli (sia su saturo sia su insaturo) su 20% campioni di suolo “, è stato concordato tra le parti di utilizzare la seguente pila di setacci per la determinazione della granulometria: 10 – 5 – 2 -1 – 0,5 – 0,25 – 0,125 – 0,063 mm.

Per le attività descritte alla voce “Analisi granulometrica per sedimentazione con densimetro su 20% campioni suolo” riportata nella medesima tabella, viene concordato per la frazione più fine (minore di 63 micron) che Natura utilizzi il “Metodo della pipetta” (previsto dal DM 13/09/1999), mentre ARPAC, per le controanalisi, utilizzi la granulometria laser, secondo il metodo ICRAM 2001 scheda 3.

### **L - Peso di volume allo stato secco (gamma dry)**

Tale determinazione ha seguito il D.M. 1 agosto 1997 “Metodi ufficiali di analisi fisici del suolo”.

### **M - Limiti di rivelabilità, quantificazione, report limit**

Sono stati richiesti da parte di ISPRA per ogni parametro/metodo i valori di Limiti di quantificazione calcolati durante la validazione del metodo di analisi. Se il metodo, durante le operazioni di analisi, ha subito cambiamenti i LOQ sono stati ricalcolati e inviati ad ISPRA.

### **N - Incertezza di misura**

Natura calcola l’incertezza per ogni parametro/metodo/matrice con l’approccio metrologico.

## **Regole decisionali utilizzate per la validazione dei dati**

### **Misure sui materiali di riferimento in cieco**

Il laboratorio Natura srl ha eseguito, contestualmente allo svolgimento delle misure svolte sui campioni prelevati, misure su materiali di riferimento (RM/CRM) forniti in forma incognita da ISPRA, inserendo porzioni di prova di ciascun materiale all’interno della sequenza analitica pertinente. Il laboratorio ha utilizzato per tali materiali, pertanto, le medesime procedure di misurazione adottate per i campioni reali prelevati ed oggetto del processo di validazione. Nello specifico Natura srl ha eseguito complessivamente:

- 83 misure indipendenti per metalli (matrice solida);
- 34 misure indipendenti per PCB (matrice solida);
- 42 misure indipendenti per IPA (matrice solida);
- 39 misure indipendenti per idrocarburi  $C>12$  (matrice solida);
- 10 misure indipendenti per metalli (matrice acquosa).

La valutazione della qualità delle misure è stata svolta con riferimento al seguente criterio, in accordo al documento “Criteri di validazione dei dati analitici da parte degli enti di controllo – Applicazione del D.M. 471/99” inviato da ISPRA (ex-APAT) al Ministero dell’Ambiente e Tutela del Territorio (23/06/2004, prot. 22131):

- elementi in tracce (metalli):  $\pm 20\%$  del valore di riferimento del CRM/RM;

- composti organici (IPA, PCB, idrocarburi):  $\pm 50\%$  del valore di riferimento del CRM/RM.

Per le misure sul materiale di riferimento in matrice acquosa, in considerazione del fatto che la procedura di misurazione non include alcuna fase di estrazione è stato adottato un criterio di valutazione più restrittivo, pari  $\pm 15\%$  del valore di riferimento del CRM/RM.

### Misure sui campioni per la caratterizzazione

ISPRA, con la collaborazione di ARPAC e di ARPAV, ha validato i risultati analitici eseguiti dal Soggetto Attuatore tramite i risultati delle misure relativi al 10% dei campioni prelevati. La validazione è stata condotta sui parametri ritenuti dall'Ente di Controllo maggiormente significativi per il sito in esame e definiti nell'ambito del Piano di caratterizzazione.

Ai fini della validazione dei dati di caratterizzazione, sono stati confrontati i risultati delle misure sulla frazione < 2 mm (terra fine) ottenuti da Natura srl e dai laboratori del SNPA, riportando in grafico, per ogni parametro, gli esiti dell'analisi di regressione lineare dell'insieme dei risultati. Il criterio utilizzato per validare i dati richiede un Coefficiente di Determinazione della regressione  $R^2 > 0,8$ .

### Regole decisionali sui campioni con concentrazioni inferiori al LOQ

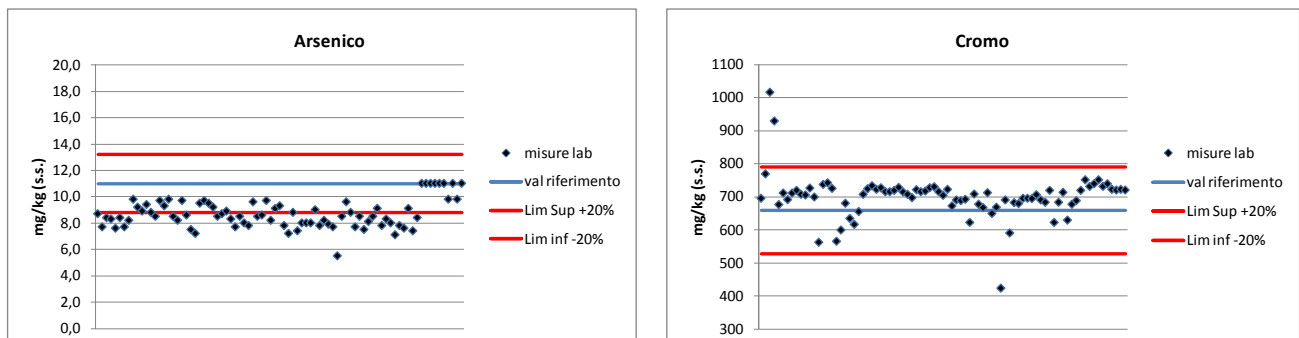
Ai fini delle elaborazione statistica dei dati soggetti a validazione, si è tenuto conto del fatto che alcune misure eseguite sui campioni in esame, tanto dai laboratori del soggetto attuatore (Natura srl) che dall'SNPA, risultavano con valori inferiori al Limite di Quantificazione (LOQ). Ciò ha comportato l'esclusione delle misure relative a tali campioni dalla analisi statistica. Esclusivamente nel caso in cui le misure eseguite da Natura risultavano espresse con valori inferiori al LOQ (ad esempio < 3,0 mg/kg) e che tale valore risultava inferiore al valore della concentrazione effettivamente quantificata da SNPA (ad esempio 4,0 mg/kg) il valore <LOQ è stato equiparato ad una misura e confrontato con il valore SNPA. Pertanto nell'esempio citato il confronto viene effettuato tra la concentrazione misurata da Natura posta pari a 3,0 mg/kg e quella dell'SNPA pari a 4,0 mg/kg.

## Convalida dei risultati prodotti da Natura srl

### Misure di controllo qualità su materiali di riferimento "in cieco"

Nelle **Figure 1-4** sono riportati i grafici relativi alle misure di controllo di qualità relative all'analisi dei materiali di riferimento (RM/CRM) e dei relativi criteri di accettabilità già descritti. In particolare la riga blu rappresenta il valore assegnato al CRM/RM, mentre le righe rosse, all'interno dei grafici, rappresentano i limiti di accettabilità dello scostamento rispetto al valore assegnato pari al  $\pm 20\%$  per i metalli e al  $\pm 50\%$  per i composti organici.

Figura 1 – Metalli in matrice solida



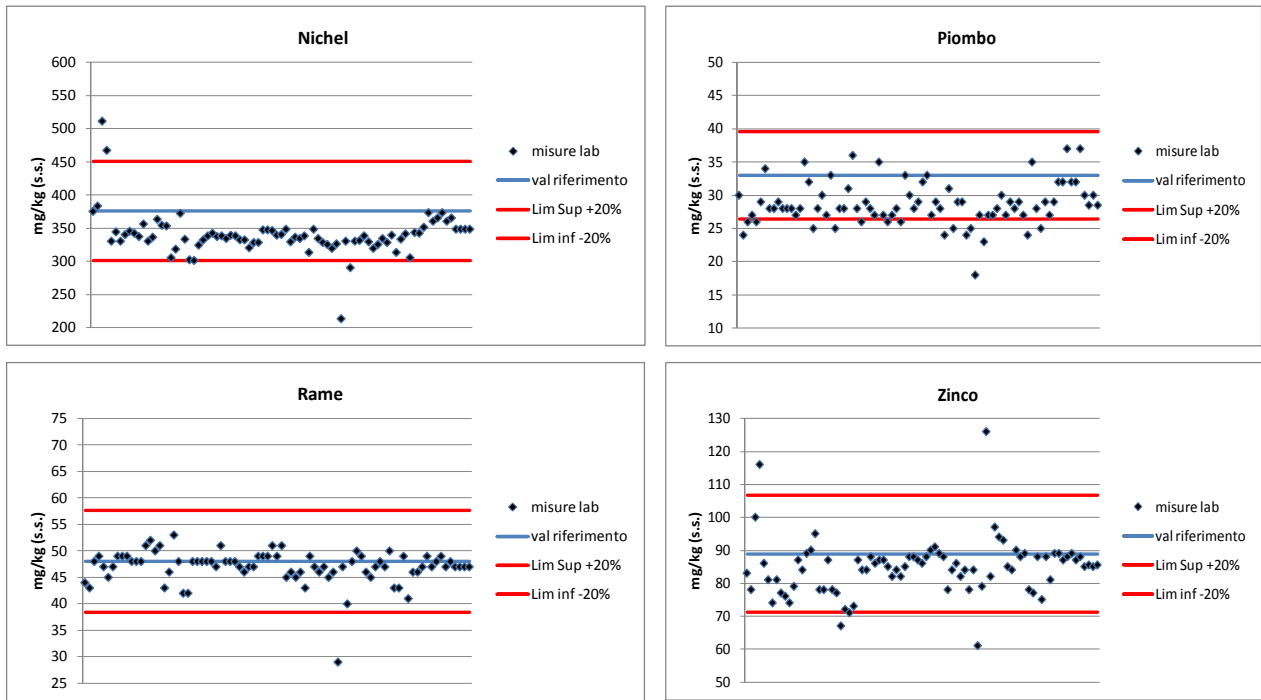


Figura 2 – Idrocarburi C<sub>>12</sub> in matrice solida

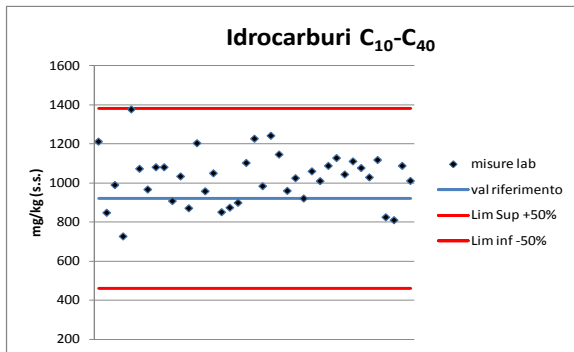
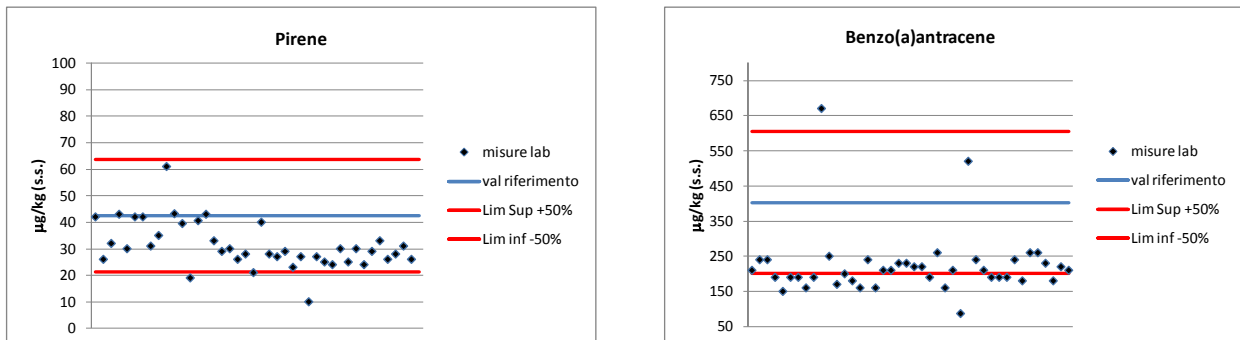
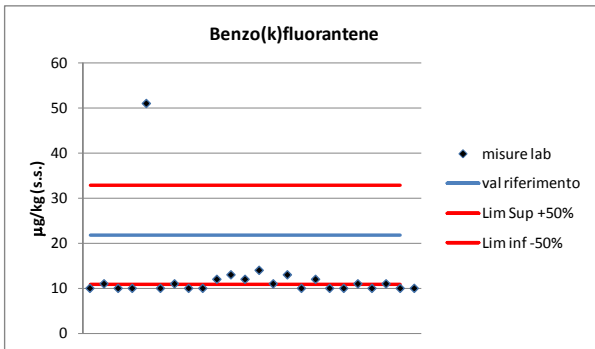
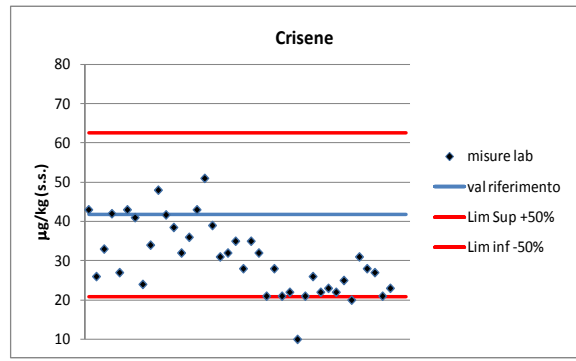
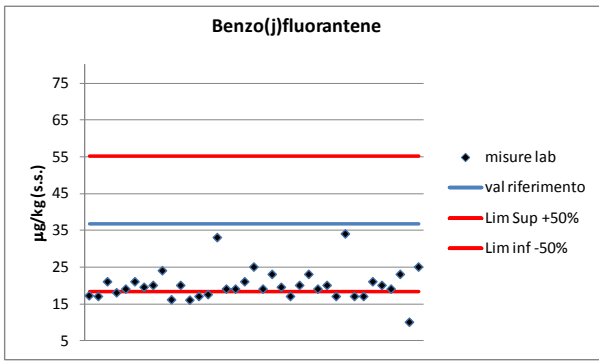
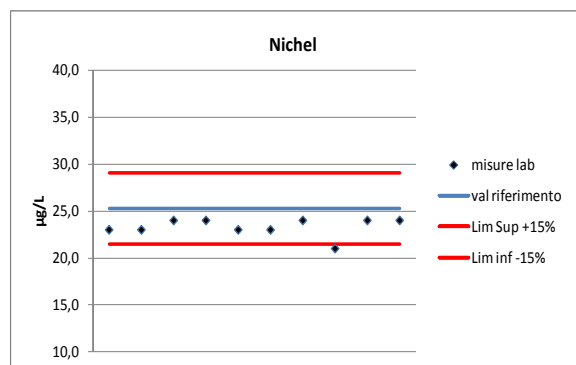
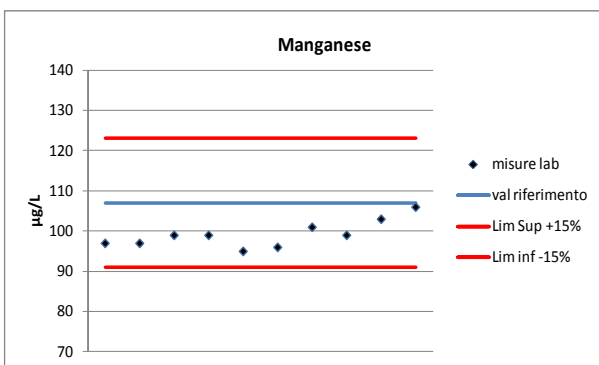
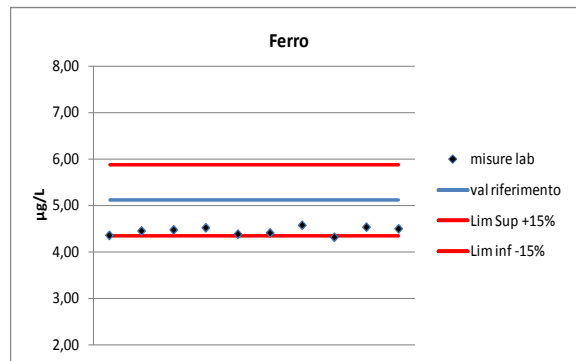
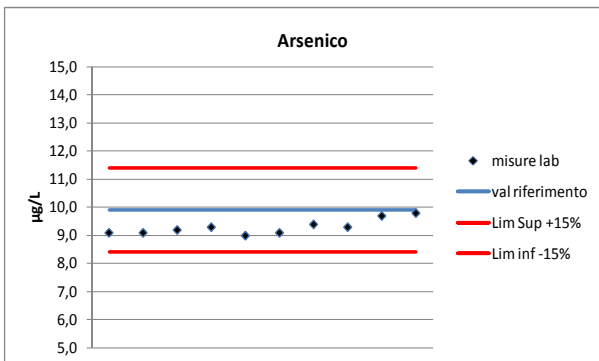


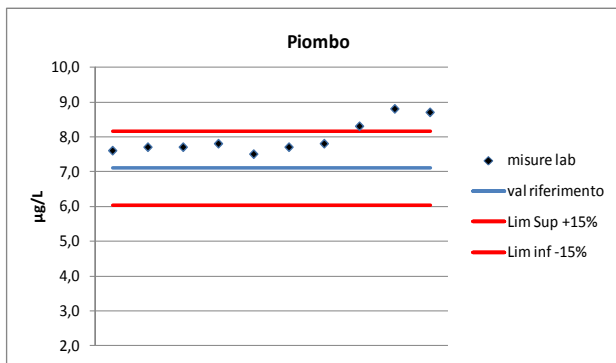
Figura 3 – IPA in matrice solida





**Figura 4 – Metalli in matrice acquosa**





Complessivamente, con l’eccezione dei PCB, per i quali i risultati del laboratorio hanno mostrato scostamenti non accettabili rispetto ai materiali di riferimento, le risposte del laboratorio sono adeguate allo scopo mostrando, tuttavia, alcune particolarità di seguito schematicamente specificate:

- “metalli in matrice solida”:
  - i valori delle misure per Cd e Hg sono inferiori al Limite di Quantificazione del metodo (LOQ) per cui non si riportano i grafici relativi.
  - I valori per As sono sottostimati con superamenti del limite inferiore del 20%. Tale comportamento è spiegabile con il diverso metodo di misura utilizzato dal laboratorio Natura (basato sull’estrazione parziale in *aqua regia* della frazione “estraibile” dei metalli) rispetto al metodo utilizzato per la caratterizzazione del materiale di riferimento APAT RM005 (basata sulla determinazione del contenuto “totale” dell’As mediante Attivazione Neutronica Strumentale - INAA).
  - Il campione misurato da Natura codificato 17LA09997 - #0783, del 03/07/17, sequenza analitica 1707011650-r.b, risulta sistematicamente e fortemente sottostimato per As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn per cui si raccomanda la ripetizione delle misure dei campioni di caratterizzazione associati al carrello di mineralizzazione corrispondente (17LA08512, 17LA08513, 17LA08514, 17LA08515, 17LA08516, 17LA08517, 17LA08518, 17LA08519, 17LA08520, 17LA08521, 17LA08522). I suddetti campioni non rientrano nella serie di campioni oggetto di controanalisi da parte di SNPA.
- “IPA in matrice solida”:
  - Una percentuale compresa tra l’85% e il 100% dei valori delle misure per Benzo[a]pirene, Indeno[1,2,3-c,d]pirene, Dibenzo[a,h]antracene, Benzo[g,h,i]perilene e Dibenzo[a,e]pirene sono inferiori al Limite di Quantificazione del metodo (LOQ) per cui non si riportano i grafici relativi;
  - Sono esclusi dai grafici per Benzo[k]fluorantene, Benzo[j]fluorantene i valori < LOQ che risultano in percentuale rispettivamente pari al 40% e al 12% delle misure eseguite. I limiti inferiori di accettabilità (50%) sono prossimi al LOQ del metodo di misura.
- “PCB in matrice solida”:
  - I valori delle misure per alcuni congeneri risultano sensibilmente dispersi in assenza di evidenti errori sistematici. I valori risultano superiori in valore assoluto rispetto al criterio di accettabilità del 50% in particolare per PCB 101, PCB 149 e PCB 153 (sottostima) e PCB 156 (sovrastima).

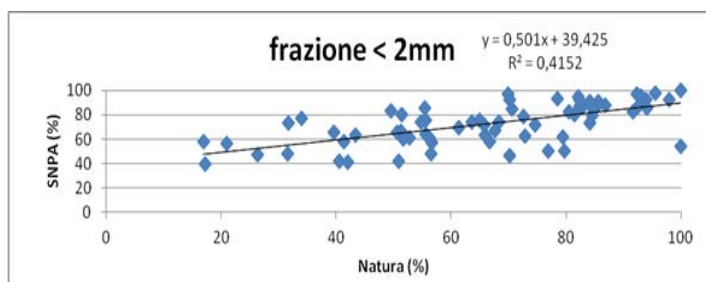
- Poiché il processo di validazione per questa classe di composti non ha dato esito positivo, si ritiene necessario mantenere incognita la concentrazione dei materiali certificati di riferimento nonché i risultati analitici prodotti dal Soggetto attuatore, in quanto non considerati risultati attendibili.
- “metalli in matrice acquosa”:
  - I valori di riferimento per Cd e Hg sono largamente inferiori o coincidenti con il LOQ del metodo di misura utilizzato da Natura per cui non è possibile eseguire alcun confronto con le misure eseguite dal laboratorio.

### Considerazioni sulla frazione granulometrica

Il confronto dei risultati delle misure eseguite nell'ambito della caratterizzazione è stato effettuato considerando i risultati riferiti alla frazione < 2mm, senza rapportarli al campione tal quale (terra fine + scheletro).

Il confronto tra le percentuali di frazione granulometrica < 2 mm evidenzia differenze tra i campioni di laboratorio provenienti da uno stesso punto di campionamento. Le aliquote dei campioni analizzate da Natura, infatti, mostrano una quantità di frazione di terra fine che si discosta rispetto alle quantità trovate da SNPA sulle proprie aliquote dello stesso campione. Questo risultato può essere evidenziato riportando in grafico le percentuali di terra fine misurate nei due laboratori. Il grafico sotto riportato mostra, infatti, una dispersione dei risultati, oggettivata dal basso coefficiente di determinazione ( $R^2 = 0,4$ ) trovato nell'analisi di regressione tra le due serie di dati.

Figura 5- Analisi di regressione tra i risultati di Natura e quelli di SNPA sulla frazione granulometrica minore di 2mm



### Risultati dei campioni della caratterizzazione sul suolo

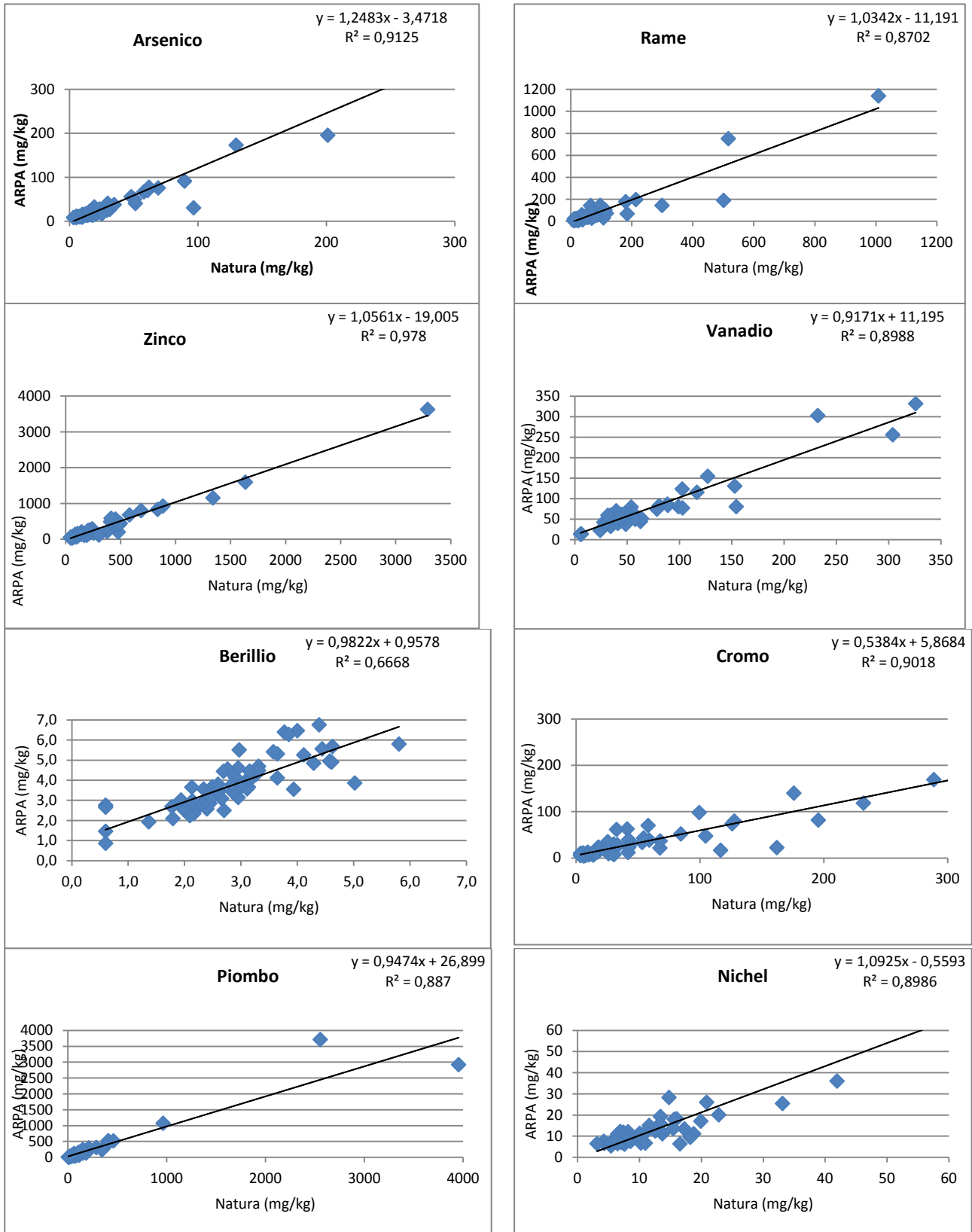
#### Metalli

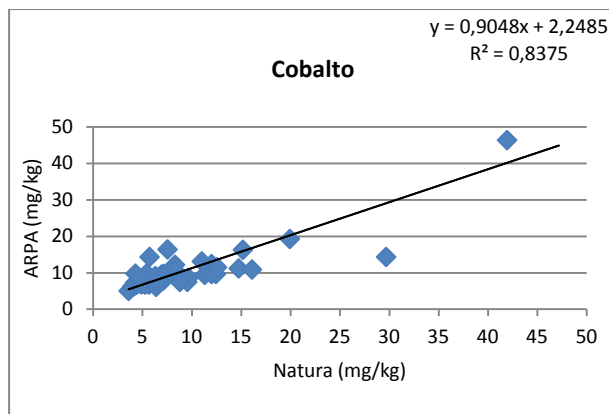
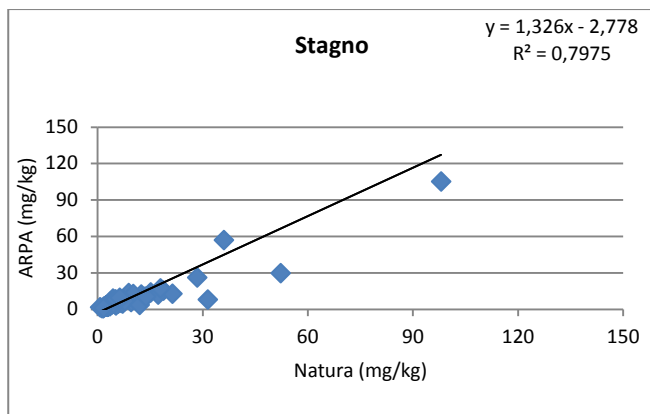
Il confronto per ogni elemento è stato effettuato considerando i risultati riferiti al residuo secco della frazione < 2mm, senza rapportarli al campione tal quale (terra fine + scheletro).

L'analisi di regressione tra i risultati di Natura e quelli di SNPA per gli elementi As, Be, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Sn, V e Zn risulta accettabile e mostra valori del coefficiente di determinazione  $R^2$  compresi tra 0,8 (Sn) a 0,98 (Zn).

Per il Be l'analisi di regressione porta ad un coefficiente di determinazione ( $R^2$ ) inferiore a 0,8. Si evidenzia tuttavia che i risultati delle misure dei campioni, espressi sul tal quale, sia per Natura che per SNPA, risultano largamente inferiori al valore di fondo.

**Figura 6** Analisi di regressione tra i risultati di Natura e quelli di SNPA per gli elementi As, Be, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Sn, V e Zn





Si segnalano le seguenti particolarità relative ad un numero esiguo di misure di alcuni elementi i cui risultati sono stati esclusi dall'analisi di regressione:

#### Arsenico

E' stato escluso dall'analisi di regressione il campione S131C3 i cui valori di misura risultano molto difforni, ma ampiamente superiori al valore di fondo.

#### Rame

E' stato escluso il campione S188C1 le cui misure espresse sul tal quale risultano largamente difforni con ampia sovrastima da parte di Natura con evidenziazione di un superamento della CSC colonna Tab.A del D.Lgs. 152/06.

#### Zinco

Sono stati esclusi dall'analisi di regressione i campioni S156C1 S156C2 i cui valori di misura risultano molto difforni, ma entrambi ampiamente superiori al valore di fondo.

#### Cromo

E' stato escluso il campione S131C3 le cui misure, espresse sul tal quale, risultano largamente difforni con ampia sovrastima da parte di Natura con evidenziazione di un superamento della CSC colonna Tab.A del D.Lgs. 152/06.

#### Piombo

Sono stati esclusi i campioni S156C3, S220C1, S23C2 le cui misure espresse sul tal quale risultano largamente difforni con ampia sovrastima da parte di SNPA con evidenziazione di superamenti del valore di fondo. Si raccomanda la ripetizione da parte di Natura srl delle misure dei suddetti campioni di caratterizzazione.

Sono stati esclusi i campioni S131C3, S57C2 le cui misure espresse sul tal quale risultano largamente difforni con ampia sovrastima da parte di Natura con evidenziazione di un superamento della Tab.A del D.Lgs. 152/06.

#### Cadmio

Nonostante la numerosità dei dati non consenta un'analisi di regressione, in virtù dell'elevato e maggioritario numero di risultati espressi come < LOQ, da parte di entrambi i laboratori, si rileva la diffornità dei risultati del campione S225C1 con superamento del valore della CSC colonna Tab.A del D.Lgs. 152/06 da parte di SNPA, non riscontrato da Natura. Si raccomanda la ripetizione da parte di Natura srl delle misure del suddetto campione di caratterizzazione.



## Nichel

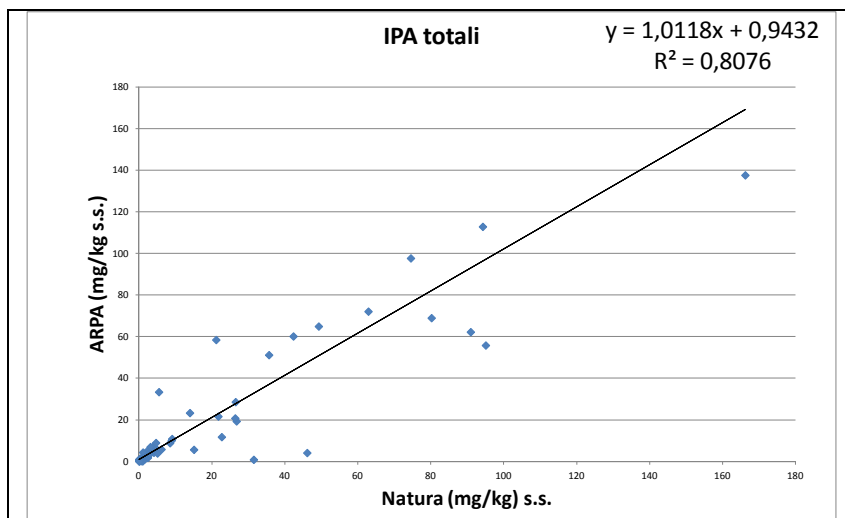
E' stato escluso dall'analisi di regressione il campione S131C3 i cui valori di misura risultano molto difforni, con sovrastima da parte di Natura, ma comunque inferiore al valore della CSC colonna Tab.A del D.Lgs. 152/06.

## IPA

Il confronto per ogni parametro è stato effettuato considerando i risultati riferiti al residuo secco della frazione < 2mm, senza rapportarli al campione tal quale (terra fine + scheletro).

La validazione dei dati relativi agli IPA risulta accettabile con riferimento al coefficiente di determinazione per gli IPA Totali. Solo quattro IPA (Benzo[a]pirene, Benzo[k]fluorantene, Dibenzo[a,l]pirene e Dibenzo[a,h]pirene) presentano tuttavia valori non in linea con il criterio di accettabilità. In particolare, per il Benzo[k]fluorantene, in considerazione anche degli esiti delle misure sui materiali di riferimento "in cieco", si rileva una quantificazione sottostimata, forse dovuta alla difficoltà nella separazione dei picchi rispettivamente di Benzo[k]fluorantene e Benzo[b]fluorantene.

**Figura 7** Analisi di regressione tra i risultati di Natura e quelli di SNPA per IPA Totali



Con riferimento alla misura degli IPA Totali si segnala che per i campioni S11C2, S48C1 e S48C2, esclusi dall'analisi di regressione lineare, i valori delle misure risultano molto difforni con una netta sovrastima da parte di Natura, rispetto a valori < LOQ rilevati da SNPA. Tale sovrastima conduce, per le misure espresse sul tal quale, a superamenti rispetto alla CSC colonna Tab.A del D.Lgs. 152/06. Si raccomanda la ripetizione da parte di Natura srl delle misure dei suddetti campioni di caratterizzazione per tutti gli IPA che contribuiscono alla determinazione degli IPA Totali.

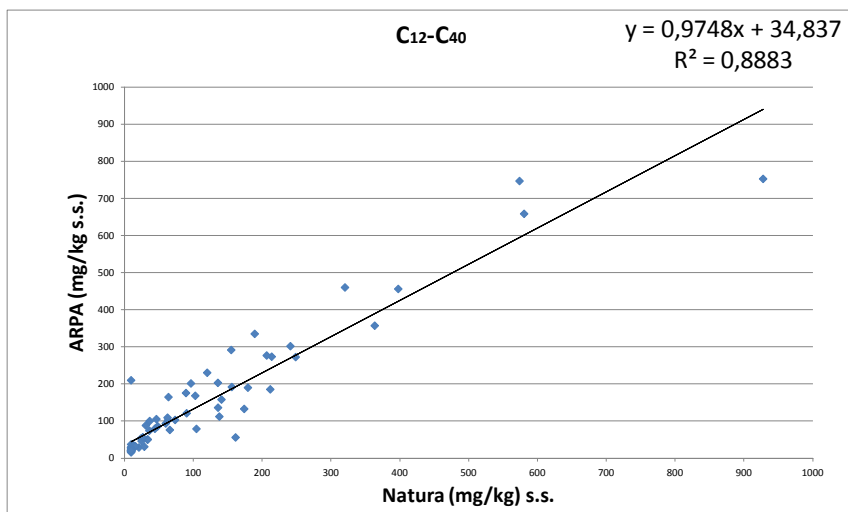
## Idrocarburi C<12

Il confronto è stato effettuato considerando i risultati riferiti alla frazione < 2mm, senza rapportarli al campione tal quale (terra fine + scheletro).

Con riferimento alla misura dei C< 12 la totalità dei risultati riportati da SNPA sono < LOQ (0,1 mg/kg) a fronte di solo quattro risultati (pari al 5% del totale dei campioni di validazione) quantificati da Natura srl e comunque inferiori alla CSC colonna Tab.A del D.Lgs. 152/06.

### Idrocarburi C>12

**Figura 8** Analisi di regressione tra i risultati di Natura e quelli di SNPA per gli idrocarburi C>12



La validazione dei dati relativi agli Idrocarburi C > 12 risulta accettabile in riferimento al coefficiente di determinazione pari a 0,9. Si rileva comunque che per sei campioni (S249C2, S249C3, S220C1, S224C2, S64C2 e S131C2) si ipotizzano dei superamenti per i risultati delle misure eseguite da SNPA a fronte di valori inferiori alle CSC riscontrati da Natura. Si suggerisce la ripetizione da parte di Natura srl delle misure dei suddetti campioni di caratterizzazione.

### PCB

Le analisi di regressione eseguite sui risultati delle misure dei singoli congeneri e della sommatoria dei PCB mostrano coefficienti di determinazione  $R^2$  che non rispettano i criteri di accettabilità stabiliti. A titolo esemplificativo per la sommatoria dei PCB (29 congeneri) il coefficiente di determinazione  $R^2$  risulta pari a 0,64.

Nel presente rapporto, per motivi di riservatezza, non sono esplicitati i grafici relativi a tale parametro in considerazione anche degli esiti negativi sui Materiali dei Riferimento in “cieco” e alla necessità di ripetere le analisi di tutti i campioni. A causa delle conclusioni mostrate, i dati prodotti in questa fase da SNPA saranno utilizzati per la validazione nella successiva fase di analisi dei PCB.

### Risultati dei campioni della caratterizzazione sulle Acque sotterranee

La validazione ha previsto l'esecuzione in contraddittorio di quattro campioni. La ridotta numerosità non consente un'analisi statistica approfondita.

Relativamente ai metalli, si riscontrano per larga parte dei parametri di interesse (Be, Cd, Co, Hg, Pb) una prevalenza di misure con valori <LOQ e valori per la quasi totalità inferiori alle CSC o ai valori di fondo. Nel complesso, considerati anche gli esiti positivi delle misure sul materiale di riferimento “in cieco”, i risultati risultano accettabili.

Per gli idrocarburi totali (espressi in n-esano) i risultati si considerano accettabili.

Per gli IPA, per due campioni si registrano valori delle misure < LOQ. Gli scostamenti osservati su gli altri due campioni non sono contrastanti rispetto a possibili superamenti delle CSC o valori di fondo.

Per i PCB si registra la totalità di risultati delle misure con valori < LOQ.

## Conclusioni

I risultati ottenuti da Natura srl sui materiali di riferimento (RM/CRM), per i misurandi oggetto della caratterizzazione ad eccezione dei PCB in matrice solida, soddisfano in generale i criteri riportati nel documento “Criteri di validazione dei dati analitici da parte degli enti di controllo – Applicazione del D.M. 471/99” parere tecnico redatto da ISPRA e ISS che di norma viene utilizzato dal SNPA per la validazione dei dati relativi ai Siti di Interesse Nazionali. Questo documento è stato messo a disposizione del Ministero dell’Ambiente e Tutela del Territorio da ISPRA (23/06/2004, prot. 22131).

Il SNPA ha analizzato il 10% dei campioni di caratterizzazione, determinando le frazioni in massa degli elementi in traccia, degli idrocarburi, degli IPA, dei PCB e le quantità della frazione con granulometria < 2 mm e le quantità di scheletro.

L’analisi dei dati sopra riportati evidenzia:

- i risultati ottenuti da Natura srl sui materiali di riferimento solidi, non influenzati dalla variabilità riscontrata tra i campioni di laboratorio, soddisfano i criteri del documento “Criteri di validazione dei dati analitici da parte degli enti di controllo – Applicazione del D.M. 471/99”, tranne che per il materiale di riferimento relativo ai PCB per il quale si rimanda a pag.13-14.  
Analogamente risultano accettabili i risultati ottenuti da Natura srl sui materiali di riferimento liquidi (metalli).
- Il confronto tra i valori delle misure sui campioni di caratterizzazione (suoli) ottenuti da SNPA e Natura srl mostrano:
  - per gli elementi in traccia un buon accordo, con le particolarità relative ad alcuni risultati evidenziati nel paragrafo “Risultati dei campioni della caratterizzazione sul Suolo”. Relativamente al Piombo e al Cadmio si raccomanda per un numero esiguo di campioni la ripetizione delle determinazioni analitiche;
  - per gli IPA il confronto dei valori risulta accettabile ad eccezione di tre campioni di cui si suggerisce di ripetere la determinazione analitica per tutti i componenti della sommatoria;
  - per gli idrocarburi C>12 e C<12 il confronto risulta accettabile. Per sei campioni si suggerisce la ripetizione delle misure del parametro idrocarburi C>12.
- Il confronto tra i valori delle misure sui campioni in matrice acque sotterranee ottenuti da SNPA e Natura srl risulta accettabile. Per le acque superficiali poiché le controanalisi sono state eseguite su un unico campione non è possibile effettuare valutazioni statistiche.
- Con riferimento alle misure relative alla determinazione dei PCB, in considerazione degli esiti negativi e contraddittori delle misure sui materiali di riferimento nonché al confronto relativo al 10% dei campioni prelevati, non è possibile validare i risultati ottenuti da Natura srl. Si rileva, tuttavia, la presenza complessiva di superamenti dei PCB rispetto ai limiti della CSC colonna Tab. A del D.Lgs. 152/06 sia nei risultati ottenuti da Natura srl che da SNPA. Si raccomanda pertanto la ripetizione della determinazione dei PCB (29 congeneri e somma) sulla terza aliquota di tutti i campioni prelevati.

**Si possono pertanto ritenere validi i risultati della caratterizzazione per tutti i parametri analizzati con le specificazioni sopra riportate, ad eccezione del parametro PCB.**

**ALLEGATO 1 – Elenco delle attività di misura e loro quantificazione del Piano di caratterizzazione integrativa del SIN Bagnoli – Aree ex ILVA ex Italsider**

**Allegato B - Elenco delle attività di misura e loro quantificazione**

Descrizione	Quantità analisi previste	Totale analisi per validazione	Ore uomo equivalente
<b>PRELIEVO E ANALISI DI CAMPIONI DI TERRENO</b>			
Controllo in fase di esecuzione dei sondaggi, durante prelievo di campioni di suolo per l'analisi chimica	684	68	
<b>Analisi di laboratorio terreni</b>			
Tattamento preliminare del campione mediante distillazione, estrazione, concentrazione, ecc... . Per ogni campione:	684	68	
Tattamento preliminare del campione - Scheletro		68	
Tattamento preliminare del campione - Macinazione		68	
Tattamento preliminare del campione - Residuo secco (1)		68	
Arsenico	684	68	
Berillio	684	68	
Cadmio	684	68	
Cobalto	684	68	
Cromo totale	684	68	
Mercurio	684	68	
Nichel	684	68	
Piombo	684	68	
Rame	684	68	
Stagno	684	68	
Vanadio	684	68	
Zinco	684	68	
Idrocarburi C ≤ 12.	684	68	
Idrocarburi C > 12	684	68	
Idrocarburi Policiclici Aromatici (vedi tabella n.18 relazione tecnica)	684	68	
PCB, PCT totali - gascromatografia. (Solo i n. 29 congeneri del D.M. 27.09.2010 - Allegato 3 - punto 2).	684	68	
<b>Materiali di riporto</b>			
Test di eluizione su materiali granulari (solo se amianto inferiore ai limiti di colonna a e b): Arsenico, Berillio, Cadmio, Cobalto, Cromo totale, Ferro, Manganese, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Zinco,	200	20	
Amianto	200	20	

SIN Bagnoli - Aree ex ILVA e ex Italsider

Piano di caratterizzazione integrativa

Descrizione	Quantità analisi previste	Totale analisi per validazione	Ore uomo equivalente
<b>INDAGINI E PROVE GEOTECNICHE</b>			
Controllo in fase di prelievo di campioni di terreno per le analisi geotecniche e per la determinazione dei parametri sito specifici dell'Analisi di Rischio	61		40
<b>PRELIEVO E ANALISI ACQUE DI FALDA</b>			
Controllo in fase di esecuzione di piezometri a tubo aperto, durante la fase di spurgo, durante l'esecuzione degli slug test e il campionamento delle acque di falda	37		32
<b>Analisi di laboratorio su acque di falda</b>			
Arsenico	37	4	
Berillio	37	4	
Cadmio	37	4	
Cobalto	37	4	
Cromo totale	37	4	
Ferro	37	4	
Manganese	37	4	
Mercurio	37	4	
Nichel	37	4	
Piombo	37	4	
Rame	37	4	
Zinco	37	4	
Idrocarburi totali, espressi come n - esano - Falda	37	4	
IPA più tossici e meno tossici (vedi tabella n.19 relazione tecnica)	37	4	
PCB	37	4	
<b>PRELIEVO ACQUE SUPERFICIALI, SEDIMENTI E ANALISI LABORATORIO</b>			
Controllo in fase di prelievo di campioni di sedimento in alveo antropico o naturale e rilevii e analisi di campo come previste dalle specifiche tecniche.	13		16
Controllo in fase di prelievo di campione acqua superficiale	13		8
Monitoraggio acque superficiali ai sensi della Direttiva 2000/60/CE e normativa nazionale conseguente: Fiumi - Protocollo analitico con parametri generali e contaminanti completo. Protocollo analitico con parametri generali e contaminanti di base. Misura del pH, Misura della Conducibilità, Misura dell'ossigeno disciolto, Misura dei solidi sospesi, Misura del BOD5, Misura del COD, Misura della durezza, Misura dell'Azoto totale, Misura dello ione Ammonio, Misura de Nitriti, Misura degli Anioni [Cloruri, Nitrati, Solfati], Misura del Fosforo totale, Misura dello ione Ortofosfato, Misura del Cromo esavalente, Misura dei Tensioattivi anionici, Determinazione dei Metalli [As, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn], Misura dei Cationi [Ca, Mg, K, Na], Determinazione dei Composti organici volatili, Determinazione dei Pesticidi), Determinazione di E. Coli)	13	2	
<b>DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI SITO SPECIFICI PER ANALISI DI RISCHIO</b>			
Analisi granulometrica con setacci per caratteristiche fisiche e meccaniche. Per via umida su quantità <= 5kg, con un massimo di 8 vagli (sia su saturo sia su insaturo) su 20% campioni di suolo	137	14	

ISPRA

SIN Bagnoli - Aree ex ILVA e ex Italsider

Piano di caratterizzazione integrativa

Descrizione	Quantità analisi previste	Totale analisi per validazione	Ore uomo equivalente
Analisi granulometrica per sedimentazione con densimetro su 20% campioni suolo. Esclusa la determinazione del peso specifico	137	14	
Carbonio organico su 20% campioni di suolo	137	14	
Carbonio organico su 20% campioni di acqua di falda	7	1	
Speciazione frazione idrocarburi volatili e non volatili secondo le classi madep sui campioni di acqua che superano le relative CSC tab 2	37	4	
Speciazione frazione idrocarburi volatili e non volatili secondo le classi madep sui campioni di suolo che superano le relative CSC colonna A	684	68	
Determinazione coefficiente di ripartizione solido liquido (Kd) sui campioni di suolo che superano le relative CSC colonna A.	684	68	
Determinazione del peso di volume allo stato secco su 20% campioni insaturi	92	13	
Determinazione del peso di volume allo stato secco su 20% campioni saturi	46	7	
<b>CAMPIONAMENTO E ANALISI TOP SOIL</b>			
controllo durante prelievo di campioni di top soil e loro conservazione			
PCDD, PCDF + PCB_DL - gascromatografia massa (in altarisoluzione) su 10% campioni suolo (2)	8	8	
Amianto	5	5	

**ALLEGATO 2 - Metodi di misura adottati dal laboratorio Natura srl e da SNPA (ARPA Campania e ARPA Veneto)**



<b>Terreni</b>		
	Natura	SNPA / ARPAC-ARPAV
Parametro	Metodo	Metodo
Metalli	EPA 6020B 2014	DM 13/99 SO n° 185 GU n° 248 21/10/99 Met. XI.1 e XI.2
IPA	EPA 3545A e EPA 8270D	Epa 3545A + Epa 3630C + Epa 8270D
PCB	EPA 3545A e EPA 8270D	Epa 3545A + Epa 3620C + Epa 3660B + Epa 3665A + Epa 8270D
Idrocarburi C<12	5035A 2002 e EPA 8015D 2003	Epa 5021A + Epa 8015D
Idrocarburi C>12	ISO 16703 :2004 e LINEE GUIDA ISPRAARPA- APPA 75/2011	UNI EN 16703:2015
Mercurio	EPA 7473:2007	DM 13/99 SO n° 185 GU n° 248 21/10/99 Met. XI.1 e XI.2
Determinazione dello scheletro	D.M. 13/09/1999 SO n° 185 GU n°248 21/10/1999 Met II.1	ICRAM:2001_Sedimenti Scheda N.3
Carbonio organico	DM 13/09/1999 Met VII.2	<b>UNI EN 13137:2002</b>
Granulometria	D.M. 13/09/1999 Metodo II.5;	ICRAM:2001_Sedimenti Scheda N.3 e granulometro laser
<b>Acque</b>		
Metalli	EPA 6020B 2014	Epa 3005A + Epa 6020A
Mercurio	EPA 7473:2007	Epa 7473
IPA	EPA 3510C e EPA 8270D	Epa 3535A + Epa 3630C + Epa 8270D
PCB	EPA 3510C e EPA 8270D	Epa 3535A + Epa 3620C + Epa 8270D
Monitoraggio acque superficiali ai sensi della Direttiva 2000/60/CE e normativa nazionale conseguente: Fiumi - Protocollo analitico con parametri generali e contaminanti completo.	APAT CNR IRSA 2040 B MAN 29 2003	I metodi di analisi utilizzati sono quelli dell'APAT IRSA CNR Vol.29/2003
COD	ISO 15705	
<b>Top soil</b>		
PCDD, PCDF + PCB_DL (*)		Epa 1613B + Epa 1668B

(\*) La determinazione dei PCDD,  
PCDF è stata eseguita solo da  
ARPA Campania

ALLEGATO 3 - Tabelle dei LOQ dei metodi utilizzati da Natura srl, da ARPA Campania e ARPA Veneto

Terreni							
Parametro	Metodo	Limiti di rilev mg/Kg s.s.	Limiti di quant mg/Kg s.s.	Reporting limit mg/Kg s.s.	CSC - D.lgs 152/2006 Parte IV; All.5; Tab.1 mg/Kg ss Colonna A	CSC - D.lgs 152/2006 Parte IV; All.5; Tab.1 mg/Kg ss Colonna B	Valori fondo naturale mg/Kg ss
ARSENICO	EPA3051+EPA6010	1	3	3	20	50	29
BERILLIO	EPA3051+EPA6010	0,1	0,3	0,6	2	10	9
CADMIO	EPA3051+EPA6010	0,1	0,3	0,6	2	15	
COBALTO	EPA3051+EPA6010	0,1	0,3	0,6	20	250	120
CROMO TOTALE	EPA3051+EPA6010	0,2	0,6	0,6	150	800	
MERCURIO	EPA7473	0,13	0,4	0,4	1	5	
NICHEL	EPA3051+EPA6010	0,5	1,5	1,5	120	500	
PIOMBO	EPA3051+EPA6010	1	3	3	100	1000	103
RAME	EPA3051+EPA6010	0,5	1,5	1,5	120	600	
STAGNO	EPA3051+EPA6010	0,5	1,5	1,5	1	350	14
VANADIO	EPA3051+EPA6010	0,2	0,6	0,6	90	250	100
ZINCO	EPA3051+EPA6010	2	6	6	150	1500	158
IDROCARBURI C>12 (C12-C40)	LINEE GUIDA 75/2011 ISPRA ARPA APPA	3	10	10	50	750	
IDROCARBURI C≤12 (6<C<12)	EPA5035+EPA8015	0,3	5	5	10	250	
BENZO(a)ANTRACENE	EPA3545+EPA8270	0,0003	0,001	0,01	0,5	10	
BENZO(a)PIRENE	EPA3545+EPA8270	0,0003	0,001	0,01	0,1	10	
BENZO(b)FLUORANTENE	EPA3545+EPA8270	0,01	0,001	0,01	0,5	10	
BENZO(k)FLUORANTENE	EPA3545+EPA8270	0,0003	0,002	0,01	0,5	10	
BENZO(g,h,i)PERILENE	EPA3545+EPA8270	0,0002	0,001	0,01	0,1	10	
CRISENE	EPA3545+EPA8270	0,0003	0,001	0,01	5	50	
DIBENZO(a,e)PIRENE	EPA3545+EPA8270	0,0002	0,001	0,01	0,1	10	
DIBENZO(a,l)PIRENE	EPA3545+EPA8270	0,0002	0,001	0,01	0,1	10	
DIBENZO(a,i)PIRENE	EPA3545+EPA8270	0,0002	0,001	0,01	0,1	10	
DIBENZO(a,h)PIRENE	EPA3545+EPA8270	0,0003	0,001	0,01	0,1	10	
DIBENZO(a,h)ANTRACENE	EPA3545+EPA8270	0,0002	0,0005	0,01	0,1	10	
INDENOPIRENE	EPA3545+EPA8270	0,0002	0,001	0,01	0,1	5	
PIRENE	EPA3545+EPA8270	0,0002	0,001	0,01	5	50	
SOMMATORIA IPA (da 25 a 34)	EPA3545+EPA8270			0,1	10	100	
SOMMATORIA PCB (da calcolo)	EPA3545+EPA8270			0,005	0,06	5	
SCHELETRO	D.M. 13/09/99 SO n°185 GU n° 248 21/10/99 Met II.1	1,3g/Kg	5g/Kg	5g/Kg			
RESIDUO A 105 °C	D.M. 13/09/99 Met	0,01%	0,03%	0,10%			

Acque sotterranee						
Parametro	Metodo	Limiti di rilevabilità µg/l	Limiti di quantificazione µg/l	Reporting limit µg/l	CSC - D.lgs 152/2006 Parte IV;All.5;Tab.2 µg/l	Valori fondo naturale µg/l
ARSENICO	EPA 6020B 2014	0,5	2,5	2,5	10	380
BERILLIO	EPA 6020B 2014	0,2	0,5	0,5	4	9
CADMIO	EPA 6020B 2014	0,5	1	1	5	
COBALTO	EPA 6020B 2014	0,2	1	1	50	
CROMO TOTALE	EPA 6020B 2014	0,5	2,5	2,5	50	
FERRO	EPA 6020B 2014	5	20	20	200	3106
MERCURIO	UNI EN ISO 17852 2008	0,0004	0,0012	0,03	1	
NICHEL	EPA 6020B 2014	1	2,5	2,5	20	
PIOMBO	EPA 6020B 2014	1	2,5	2,5	10	19
RAME	EPA 6020B 2014	1	5	5	1000	
MANGANESE	EPA 6020B 2014	0,2	1	1	50	1104
ZINCO	EPA 6020B 2014	2	10	10	3000	
BENZO(a)ANTRACENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,003	0,009	0,01	0,1	
BENZO(a)PIRENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,002	0,005	0,005	0,01	
BENZO(b)FLUORANTENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,002	0,005	0,01	0,1	
BENZO(k)FLUORANTENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,002	0,007	0,005	0,05	
BENZO(g,h,i)PERILENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,002	0,005	0,005	0,01	
CRISENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,002	0,006	0,01	5	
DIBENZO(a,h)ANTRACENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,001	0,005	0,005	0,01	
INDENOPIRENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,003	0,01	0,01	0,1	
PIRENE	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	0,001	0,004	0,01	50	
SOMMATORIA IPA (31,32,33,36 dacalcolo)	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014			0,01	0,1	
SOMMATORIA PCB (da calcolo)	EPA3545+EPA8270			0,005	0,01	
ROCARBURUI TOTALI (espressi come n-esand	UNI EN ISO 9377-2 :2002	2	10	50	350	

Acque superficiali				
Parametro	Metodo	Limiti di rilevabilità µg/l	Limiti di quantificazione µg/l	Reporting limit µg/l
arsenico	EPA 6020B 2014	0,5	2,5	2,5
cadmio	EPA 6020B 2014	0,5	1	1
cromo totale	EPA 6020B 2014	0,5	2,5	2,5
cromo VI	EPA 7199 1996	0,3	0,5	0,5
ferro	EPA 6020B 2014	5	20	20
mercurio	EPA 6020B 2014	0,0004	0,0012	0,1
nichel	EPA 6020B 2014	1	2,5	2,5
piombo	EPA 6020B 2014	1	2,5	2,5
rame	EPA 6020B 2014	1	5	5
manganese	EPA 6020B 2014	0,2	1	1
zinco	EPA 6020B 2014	2	10	10
fluoruri	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	10	20	200
nitрати	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	20	50	500
solфати	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	10	40	1000
nitriti	APAT CNR IRSA 4050 Man 29 2003	2	10	100
cloruri	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	12	40	50
benzene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,01	0,04	0,05
etilbenzene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,01	0,03	0,05
stirene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,01	0,02	0,05
toluene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,01	0,02	0,05
xilene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,01	0,02	0,05
clorometano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,008	0,03	0,05
triclorometano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,006	0,02	0,05
cloruro di vinile	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,006	0,02	0,05
1,2-dicloroetano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,01	0,03	0,05
1,1-dicloroetilene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,006	0,02	0,05
tricloroetilene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,004	0,01	0,05
tetracloroetilene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,006	0,02	0,05
esaclorobutadiene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,007	0,02	0,05
1,1-dicloroetano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,006	0,02	0,05
1,2-dicloroetilene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,007	0,02	0,05
1,2-dicloropropano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,009	0,03	0,05
1,1,2-tricloroetano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,007	0,02	0,05
1,2,3-tricloropropano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,009	0,03	0,05
1,1,2,2-tetracloroetano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,008	0,03	0,05
tribromometano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,009	0,03	0,05
1,2-dibromoetano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,005	0,02	0,05
dibromoclorometano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,007	0,03	0,05
bromodiclorometano	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,009	0,03	0,05
alaclor	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,003	0,01	0,01
aldrin	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,005	0,02	0,02
atrazina	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,002	0,001	0,01
α-esacloroesano	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,004	0,012	0,01
β-esacloroesano	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,002	0,007	0,01
γ-esacloroesano (lindano)	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,003	0,009	0,01

clordano	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,002	0,007	0,01
DDD, DDT, DDE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007			0,01
dieldrin	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,004	0,01	0,01
endrin	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270D 2007	0,006	0,02	0,02
Azoto ammoniacale	APAT CNR IRSA 4030 A2 Man 29 2003	0,07	0,1	0,4
E.Coli	APAT CNR IRSA 7030D Man 29 2003			0
Calcio	EPA 6010D2014	0,03	1	5
Magnesio	EPA 6010D2014	0,3	1	1
Potassio	EPA 6010D2014	0,1	0,5	1
Sodio	EPA 6010D2014	0,1	0,5	1
Solidi sospesi totali	APAT CNR IRSA 2090B Man 29 2003	0,5	1	1
COD	ISO 15705:2002	5	10	10
BOD5	APAT CNR IRSA 5120 Man 29 2003	5	10	10
Durezza	APAT CNR IRSA 3030 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 2040A Man 29 2003	1	1	5
Azoto totale	APAT CNR IRSA 4060 Man 29 2003			1
Fosforo totale	APAT CNR IRSA 4110 A2 Man 29 2003	0,02	0,05	0,1
Ortofosfati	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	0,3	0,7	1
Tensioattivi anionici	APAT CNR IRSA 5170 Man 29 2003		0,05	0,1
pH	UNI EN ISO 10523: 2009			range 2-12
conducibilità elettrica	UNI EN 27888: 1995	1	5	10
ossigeno disciolto	APHA 21st Ed. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER & WASTEWATER N° 4500-O		0,1mg/l	0,1mg/l

ALLEGATO 4 - Resoconto della riunione tenutasi in data 21.04.2017 presso Natura srl

## Resoconto di riunione del 21/04/2017

OGGETTO: Programma di risanamento ambientale e rigenerazione urbana dell'area di rilevante interesse nazionale Bagnoli-Coroglio

PRESENTI:

per NATURA S.R. L.: Ing. Cesare Ferone, Dott. Carlo Ferone, Dott. Vilasi, Ing. Ponticelli, Dott.ssa Nasti, Ing. Mancini

per INVITALIA: Ing. Gresia

per ISPRA: Dott. De Zorzi, Dott.ssa Balzamo

per ARPAC: Dott. Di Rosa, Dott.ssa Angela Vetromile, Dott.ssa Brona Coletta

La riunione ha inizio alle ore 13.30

Di seguito gli argomenti trattati.

### **Definizione dei batch analitici**

**Linea metalli.** Ogni batch di preparativa prevede l'inserimento dei seguenti QC:

- MB (Method Blank)
- LCS (Laboratory Control Sample)
- LCSD (Laboratory Control Sample Duplicate)

Inoltre almeno un batch di preparativa della giornata sarà corredato di

- MS (Matrix Spike)
- MSD (Matrix Spike Duplicate)

Il carrello di mineralizzazione è costituito da 15 postazioni.

*n.b. il carrello da 15 postazioni fa riferimento ad uno strumento che ancora non è stato messo in esercizio pertanto tale informazione è vincolata al collaudo positivo del mineralizzatore. In caso di collaudo negativo Natura comunicherà ai partecipanti la mancata messa in esercizio dell'apparecchio ed utilizzerà la strumentazione già in uso che prevede un carrello da 10 postazioni.*

*L'intake varia da 0,5 a 0,7 g di campione. La retta di taratura viene eseguita all'uso utilizzando 6/7 livelli di concentrazione diversi. Il campione viene analizzato in singolo.*

**Linea organici.** Ogni batch di preparativa prevede l'inserimento dei seguenti QC:

- MB (Method Blank)
- LCS (Laboratory Control Sample)
- LCSD (Laboratory Control Sample Duplicate)

Inoltre almeno un batch di preparativa della giornata sarà corredato di

- MS (Matrix Spike)
- MSD (Matrix Spike Duplicate)

Ogni batch di preparativa non supera i 20 campioni al netto dei quality control.



**Per ogni batch di preparativa (o carrello) per ogni parametro sarà introdotto il campione di materiale di riferimento fornito dall'ente di controllo.**

### **Speciazione MADEP**

Natura eseguirà la speciazione degli idrocarburi leggeri e pesanti secondo le classi previste dai metodi VPH-MADEP e EPH-MADEP, mediante le seguenti tecniche:

- Gas Cromatografia con rivelatore FID
- Gas Cromatografia con rivelatore MASSA  
corredati di campionatori per sostanze volatili (Head Space o Purge & Trap) per gli Idrocarburi leggeri e campionatori per liquidi per gli idrocarburi pesanti.

Si stabilisce che la speciazione sarà effettuata solo in caso di superamento delle CSC (colonna A). Il superamento sarà definito con l'applicazione della Linea Guida ISPRA n.52/2009 "L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura".

### **Coefficiente di ripartizione solido liquido Kd**

Si concorda tra le parti che la procedura adottata per la determinazione del Kd è la seguente:

1. Setacciatura del campione, in modo tale da avere una aliquota rappresentativa vagliata a 2mm e priva dello scheletro.
2. Lisciviazione con acqua deionizzata, in rapporto 1:2 per 24 ore
3. Centrifugazione della sospensione e recupero delle due fasi: surnatante e deposito.
4. Acidificazione del surnatante con HNO<sub>3</sub> ed analisi dei metalli mediante ICP/MS.
5. Eliminazione dell'acqua dal deposito mediante carta da filtro e successivo trattamento del solido all'aria o a 40°C, al fine di ottenere un campione secco.
6. Mineralizzazione del campione secco e successiva analisi dei metalli mediante ICP/OES.
7. Calcolo matematico del Kd, come descritto nel parere ISS/APAT 2007.

Si stabilisce che detta determinazione sarà effettuata solo in caso di superamento delle CSC. Il superamento sarà definito con l'applicazione della Linea Guida ISPRA n.52/2009 "L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura".

Per definire l'effettiva quantità di acqua da aggiungere per raggiungere il rapporto 1.2 tra il campione e l'acqua deve essere calcolata l'umidità residua del campione.

N.B. Il rapporto è sempre sostanza tal quale/ acqua: 1:2, a meno dello scheletro;

### **Carbonio Organico sui terreni**

Natura effettuerà la determinazione del Carbonio organico sui terreni secondo quanto previsto dal metodo VII.3 del D.M.13/09/99.

### **Cromo esavalente su acque superficiali**

Natura comunica che per la determinazione del Cromo VI sulle acque superficiali il metodo spettrofotometrico sarà sostituito con il metodo cromatografico EPA 7199:1996

### **Materiali di riferimento**

ISPRA rappresenta di non aver rilevato nei documenti trasmessi da Natura tra i materiali di riferimento quelli utilizzati per i metalli.

A tal riguardo si indicano i seguenti prodotti:

ERA-Metal in Soil Catalog No.540-Lot No D086-540- Data arrivo/apertura 06/10/15-Data scadenza 31/03/2018

NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA-PACS-3 Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Metals and other Constituents-LOT G 4169010-SERIAL CC 569133 Data arrivo/apertura 29/09/16-Data scadenza 30/11/2019

NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA -MESS-4 Marine Sediment Reference Material for trace metals and other constituents-LOT G 4169010-SERIAL CC 568431 Data arrivo/apertura 29/09/16-Data scadenza 31/10/2019

### **Granulometria**

si concorda tra le parti di utilizzare la seguente pila di setacci per la determinazione della granulometria:

- 10 mm;
- 5 mm;
- 2 mm
- 1 mm
- 0.5 mm
- 0.25 mm
- 0.125 mm
- 0.063 mm

con la suindicata di pila di setacci si procederà alle attività descritte alla voce *“Analisi granulometrica con setacci per caratteristiche fisiche e meccaniche. Per via umida su quantità <= 5kg, con un massimo di 8 vagli (sia su saturo sia su insaturo) su 20% campioni di suolo “* riportata nella tabella di cui al resoconto del 11/04/17

- la voce *“Analisi granulometrica per sedimentazione con densimetro su 20% campioni suolo”* riportata nella medesima tabella viene eseguita secondo quanto concordato in sede di riunione del 11/04/17 per la frazione più fine (minore di 63 micron), ovvero, Natura eseguirà il *“Metodo della pipetta”* (previsto dal DM 13/09/1999), mentre le controanalisi (effettuate da ARPA Campania) verranno effettuate mediante granulometria laser , secondo il metodo ICRAM 2001 scheda 3.

### **Peso di volume allo stato secco (gamma dry)**

Si concorda che per tale determinazione si seguirà il D.M. 1 agosto 1997 *“Metodi ufficiali di analisi fisici del suolo”*.

### **Limiti di rilevabilità, quantificazione, Report limit**

A seguito di richiesta chiarimenti da parte di ISPRA ed ARPAC, saranno comunicati per ogni parametro/metodo i valori di Limiti di rilevabilità, quantificazione, Report limit calcolati durante la validazione del metodo di analisi. Se il metodo è cambiato o ha subito cambiamenti della metodica i LdR, i LOQ dovranno essere ricalcolati.

### **Metodiche**

ARPA e ISPRA richiedono a Natura di ritrasmettere le metodiche precedentemente inviate aggiornate con quanto stabilito nel presente incontro. A tal riguardo sarà fornito elenco aggiornato.

### **Incertezza di misura**

Natura calcola l'incertezza per ogni parametro/metodo/matrice con l'approccio metrologico.

Natura illustra un esempio di calcolo, attraverso la descrizione del file excel specifico.

### **52/2009 (Non non conforme)**

Si stabilisce che per la definizione dei superamenti CSC si farà riferimento al documento ISPRA: Manuali e Linea guida 52/2009 "L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura".

### **Conservazione Campioni**

Con riferimento alle modalità di conservazione dei campioni prelevati richieste da ARPA Campania (pag.2 capoverso 9 del resoconto dell'incontro tenutosi presso ISPRA in data 11.04.2017), NATURA rappresenta che il capitolato tecnico prevede al par. 5 secondo capoverso che "Le aliquote destinate alle attività di validazione e al contraddittorio saranno sigillate e adeguatamente conservate in luogo proposto dal responsabile di cantiere, concordato con l'autorità di controllo, in modo da evitarne la manomissione e la degradazione da parte degli agenti fisici ed atmosferici".

Pertanto NATURA propone, quale luogo di conservazione delle aliquote destinate alle attività di validazione e al contraddittorio, la cella frigorifera ubicata presso il proprio sito produttivo. Detta cella, collocata nell'area esterna di pertinenza del laboratorio Natura, sarà dedicata ai soli campioni di cui al Piano di caratterizzazione integrativa delle aree ex Ilva ed ex Italsider .

ARPA concorda la conservazione dei controcampioni così come proposta da Natura.

### **Vetreteria/Volumi da campionare/Conservanti**

Si stabilisce quanto segue:

#### **Acque sotterranee**

- Per la determinazione dei metalli e semimetalli, il campione sarà filtrato in campo su membrana da 0.45 µ e raccolto in n. 2 falcon da 50ml in PPE o PET, che saranno acidificate in laboratorio con HNO<sub>3</sub>.
- Per la determinazione dei composti organici semivolatili, i campioni saranno prelevati tal quali (no filtrazione).
  - 2 bottiglie da 1l vetro scuro per IPA\*
  - 2 bottiglie da 1l vetro chiaro/scuro per PCB \*
  - 2 bottiglie da 1l vetro chiaro/scuro con aggiunta di 1ml di HCL rispettivamente per idrocarburi estraibili \*
  - 2 vials da 40ml per idrocarburi leggeri\*
  - 1 bottiglia da 1l di vetro di riserva

(\*) Per ogni giornata di campionamento, a quanto sopra definito saranno aggiunti i seguenti “bianchi di campo”:

- IPA - 1bottiglia da 1l vetro scuro contenente acqua deionizzata;
- PCB - 1bottiglia da 1l vetro chiaro/scuro contenente acqua deionizzata;
- Idrocarburi Pesanti (C10 – C40) - 1bottiglia da 1l vetro chiaro/scuro contenente acqua deionizzata con aggiunta di 1 ml di HCL;
- Idrocarburi Leggeri (C5 - C10) 2 vials da 40ml “contenente acqua Nestlè-Vera

#### Acque superficiali

- Per la determinazione dei metalli e semimetalli, il campione sarà filtrato in campo su membrana da 0.45  $\mu$  e raccolto in n. 2 falcon da 50ml in PPE o PET, che saranno acidificate in laboratorio con HNO<sub>3</sub>.
- Per la determinazione degli altri parametri previsti dal Piano di caratterizzazione, i campioni saranno prelevati tal quali (no filtrazione).
  - 2 bottiglie da 1l vetro chiaro/scuro per Pesticidi\*.
  - 4 vials da 40ml vetro per Composti Organici Volatili (Composti Organici Aromatici, Alifatici Clorurati non cancerogeni, Alifatici Clorurati cancerogeni, Alifatici Alogenati cancerogeni) \* .
  - 1 bottiglie da 1l PET per altri parametri chimici inorganici.
  - 1 bottiglie da ½ l PET sterile per E.Coli.
  - 1 bottiglia da 0.5 L di vetro con aggiunta di 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per il parametro COD e Fosforo totale.
  - 1 bottiglia da 0.5L di vetro per la determinazione del BOD<sub>5</sub>.
  - 1 bottiglia da 1l di vetro di riserva .

(\*) Per ogni giornata di campionamento, a quanto sopra definito saranno aggiunti i seguenti bianchi di campo:

- Pesticidi - 1bottiglia da 1l vetro chiaro/scuro contenente acqua deionizzata.
- Composti Organici Volatili - 2 vials da 40ml vetro “contenente acqua Nestlè-Vera.

#### Per terreno

- 2 vials da 40ml vetro per idrocarburi leggeri
- 1 barattolo da 1l vetro scuro o vetro chiaro rivestito con carta alluminio
- 1 busta in PE per granulometria.

#### Per Top soil

- 1 barattolo da 1l vetro scuro o vetro chiaro rivestito con carta alluminio
- 1 barattolo da ½ l vetro chiaro per amianto.

#### Per Sedimenti (\*)

I parametri previsti sono quelli di cui al punto 8.3 del capitolato tecnico, ovvero quelli previsti per i “cumuli”.

**(\*) la caratterizzazione dei sedimenti “come rifiuti” sarà eseguita solo dalla parte .**

**La riunione finisce alle 16 a cui è seguita la visita dei laboratori di Natura srl.**

ALLEGATO 5 - Resoconto della riunione tenutasi in data 11.04.2017 presso ISPRA

**ISPRA - Centro nazionale per la rete nazionale dei laboratori**  
**Area di metrologia**

---

Resoconto di riunione del 11/04/2017

**Oggetto: Programma di risanamento ambientale e rigenerazione urbana dell'area di rilevante interesse nazionale Bagnoli – Coroglio**  
**Attività di cui all'art. 248 del D.Lgs. n. 152/2006**

*Presenti:* Vedi elenco allegato

---

La riunione ha inizio alle ore 11

Giancarlo Torri ringrazia gli intervenuti e illustrando le modalità del coinvolgimento dell'ISPRA nella veste di coordinamento delle attività di validazione, in collaborazione con altri soggetti del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) in particolare ARPA Campania e ARPA Veneto, dei dati prodotti dalla Ditta incaricata della esecuzione delle misure di laboratorio.

La riunione è la prima tra il soggetto attuatore INVITALIA, la Ditta incaricata Natura Srl e i soggetti del SNPA attualmente coinvolti.

ISPRA comunica che sono in corso contatti con ARPA Lombardia per un eventuale ulteriore coinvolgimento di strutture del SNPA per l'esecuzione di misure di alcuni parametri nell'ambito della validazione. Non essendo stato previsto un ordine del giorno si passa alla discussione dei punti che ogni intervenuto intende sottoporre.

In primo luogo ISPRA intende chiarire la tempistica delle attività previste per la caratterizzazione e quelle programmabili per le attività di validazione.

A tale proposito viene illustrato per grandi linee come ISPRA intende procedere per la validazione dei dati considerando che saranno effettuate controanalisi sul 10% dei campioni come già stabilito dal piano di caratterizzazione. Saranno preliminarmente verificate le procedure di misura utilizzate dalla ditta incaricata, anche tramite sopralluoghi dei soggetti SNPA presso i laboratori della Ditta. Dovranno essere inseriti, nelle sequenze analitiche, i materiali di riferimento certificati per il controllo interno dei risultati; ISPRA distribuirà materiali di riferimento (in matrice e non) in forma cieca che dovranno anch'essi essere inseriti nelle sequenze analitiche. Sui risultati sarà effettuata un'analisi statistica.

Ai fini della distribuzione di materiali di riferimento in cieco l'approvvigionamento attraverso l'ISPRA richiede un tempo di circe tre mesi.

INVITALIA riferisce che i lavori sono iniziati il 20 marzo con alcune attività preliminari e preparatorie che non prevedono attività analitiche e di controllo da parte degli enti oggetto della validazione. Trattasi della caratterizzazione di cumuli e della ricerca di ordigni bellici. Viene fatto un cenno sulle attuali problematiche relative ad interferenze riscontrate che richiederebbero ulteriori interventi sempre preliminari.

In merito alla ricerca di ordigni bellici INVITALIA espone la problematica delle interferenze (anomalie) eventualmente presenti nel corso delle indagini. Si può verificare il caso che per indagare sui segnali anomali sia necessario effettuare scavi fino ad un metro, in tal caso con il rischio di interferenze con i requisiti richiesti per la caratterizzazione. Per questo aspetto hanno

chiesto chiarimenti con il soggetto incaricato delle indagini (X Reparto) al fine di evitare appunto il rischio di interferenze.

I partecipanti concordano sull'opportunità di dover far campionare comunque il primo metro secondo quanto previsto dai documenti del piano di caratterizzazione.

Detto quanto sopra è prevedibile l'inizio delle fasi di campionamento e misura in circa due settimane.

Si rileva che tali tempistiche non sono compatibili con la distribuzione da parte di ISPRA dei materiali in cieco alla Ditta incaricata per la validazione.

Si passa all'esame di eventuali soluzioni.

In primo luogo viene analizzata una rimodulazione della tempistica nel tentativo di posticipare quelle misure per le quali non siano già disponibili i materiali di riferimento in cieco da distribuire. A seguito di approfondita discussione tale possibilità non risulta praticabile in particolare per il fatto che alcuni campioni devono essere sottoposti a misura subito dopo il campionamento e comunque non è praticabile la possibilità di posticipare il periodo previsto (tre mesi) per le successive analisi.

INVITALIA comunica la propria disponibilità a fornire dei materiali di riferimento certificati in corso di acquisto, evidenziando che sulla base delle loro procedure è possibile ridurre i tempi di approvvigionamento dei materiali da distribuire in cieco, anche se, comunque, non nei tempi previsti per le prime analisi.

ISPRA valuterà l'opportunità di poter seguire questa procedura.

**Pertanto allo stato attuale permane una incompatibilità tra le tempistiche previste per l'inizio delle misure e quelle previste per il piano di validazione.**

Di tale incompatibilità si informerà la Direzione e il Commissario ISPRA per le azioni conseguenti. Nel frattempo INVITALIA e ISPRA continueranno a ricercare possibili soluzioni.

Si passa alla discussione delle procedure di misura. ARPA Campania chiede di discutere prioritariamente le fasi di campionamento incluse le modalità di sopralluogo durante i lavori.

Per tale aspetto in primo luogo ARPA Campania richiede che siano previsti in campo sistemi di conservazione dei campioni prelevati (frigoriferi, ecc) e che l'accesso alle aree all'uopo destinate sia riservato ai soli enti validatori (SNPA).

ARPA Campania consegna a Natura Srl un elenco di vetrerie che Natura Srl deve prevedere per la raccolta e la conservazione dei campioni. Nel contempo informa che per ogni sopralluogo verrà redatto, come di consueto, un apposito verbale di ispezione e se del caso il verbale di acquisizione dei campioni.

Viene richiesto che Natura Srl fornisca settimanalmente (possibilmente ogni giovedì) il programma dei lavori, allo scopo di poter consentire ad ARPA Campania la programmazione dei sopralluoghi in campo.

Viene richiesto che Natura Srl fornisca le modalità di registrazione delle attività in campo (modulistica) con evidenza di appositi spazi riservati alle annotazioni di ogni eventuale anomalia rispetto alle procedure previste.

Natura Srl richiede chiarimenti nella eventualità che per alcuni punti potrebbe non essere presente (o essere presente in quantità insufficiente) materiale per le analisi per la presenza di materiali vari di risulta tutti con granulometria > di 2mm. Tale eventualità sarà valutata in ambito SNPA.

Si passa alla discussione sui metodi di misura. Dal punto di vista generale viene richiesto a Natura Srl di esplicitare il numero di repliche che intende effettuare per ogni misura. Natura Srl afferma che ci sarà una sola replica.

SI passa in rassegna l'elenco dei parametri predisposto da ISPRA al fine di discutere e segnalare eventuali problematiche importanti. Tale discussione è solamente preliminare e l'approvazione delle metodologie utilizzate da Natura Srl sarà effettuata a valle dell'analisi delle metodologie che Natura Srl intende adottare da parte dei soggetti SNPA coinvolti. Natura srl ha dato disponibilità, ove possibile, di utilizzare i metodi richiesti da ISPRA e ARPA Campania dopo verifica presso i propri laboratori. L'approvazione dei metodi da utilizzare verrà definito a valle della visita ai laboratori di Natura srl.

L'elenco dei parametri da analizzare è allegato al presente verbale.

Per quanto riguarda i metodi di misura per i terreni e le acque di falda non risulterebbero evidenti problematiche. Per quanto riguarda i metodi di misura per le acque superficiali e i sedimenti pur non essendo emerse al momento problematiche si dovranno esplicitare i singoli metodi utilizzati per ogni parametro indicato.

Per l'effettuazione delle analisi granulometriche, dovranno essere definiti e concordati i setacci da utilizzare per la frazione maggiore di 63 micron. Viene, inoltre, concordato che per la frazione più fine (minore di 63 micron), Natura srl. utilizzerà dei test con il "*Metodo della pipetta*" (previsto dal DM 13/09/1999), mentre le controanalisi (effettuate da ARPA Campania) verranno effettuate secondo il metodo ICRAM 2001 scheda 3.

La discussione sui parametri sito specifici per le analisi di rischio viene rimandata a seguito di un chiarimento interno al SNPA.

**Si richiede a Natura Srl di fornire per ogni parametro previsto (inclusi i parametri sito specifici per l'analisi di rischio e l'esplicitazione dei metodi per ogni singolo parametro per le acque superficiali e i sedimenti):**

- **la procedura delle metodiche da utilizzare;**
- **il documento di validazione dei metodi da utilizzare;**
- **i materiali di riferimento utilizzati come controllo interno.**

In merito alla determinazione delle diossine e dell'amianto sul top soil, visto l'esiguo numero di campioni previsti dal piano di caratterizzazione e sentita la disponibilità di ARPA Campania ISPRA propone di verificare la possibilità che tali analisi siano effettuate solamente da ARPA Campania. INVITALIA si riserva di verificare la compatibilità contrattuale con la ditta incaricata.

In merito alla visita sulle strutture di laboratorio di Natura Srl si concorda di programmare la visita per il giorno 21 P.V.

La riunione termina alle ore 13:30



Descrizione	quantità analisi previste	totale analisi validazione
<b>PRELIEVO E ANALISI DI CAMPIONI DI TERRENO</b>		
Controllo in fase di esecuzione dei sondaggi, durante prelievo di campioni di suolo per l'analisi chimica		
<b>Analisi di laboratorio terreni</b>		
Trattamento preliminare del campione mediante distillazione, estrazione, concentrazione, ecc... . Per ogni campione:		
Trattamento preliminare del campione - Macinazione	684	68
Trattamento preliminare del campione - Residuo secco		
Arsenico	684	68
Berillio	684	68
Cadmio	684	68
Cobalto	684	68
Cromo totale	684	68
Mercurio	684	68
Nichel	684	68
Piombo	684	68
Rame	684	68
Stagno	684	68
Vanadio	684	68
Zinco	684	68
Idrocarburi C ≤ 12.	684	68
Idrocarburi C > 12	684	68
Idrocarburi Policlici Aromatici (vedi tabella n.18 relazione tecnica)	684	68

PCB, PCT totali - gascromatografia.	684	68
<b>INDAGINI E PROVE GEOTECNICHE</b>		
Controllo in fase di prelievo di campioni di terreno per le analisi geotecniche e eper la determinazione dei parametri sito specifici dell'Analisi di Rischio		
<b>PRELIEVO E ANALISI ACQUE DI FALDA</b>		
Controllo in fase di esecuzione di piezometri a tubo aperto, durante la fase di spurgo, durante l'esecuzione degli slug test e il campionamento delle acque di falda		
<b>Analisi di laboratorio su acque di falda</b>		
Arsenico	37	4
Berillio	37	4
Cadmio	37	4
Cobalto	37	4
Cromo totale	37	4
Ferro	37	4
Manganese	37	4
Mercurio	37	4
Nichel	37	4
Piombo	37	4
Rame	37	4
Zinco	37	4
Idrocarburi totali, espressi come n - esano - Falda	37	4
	37	4
IPA più tossici e meno tossici (vedi tabella n.19 relazione tecnica)		
	37	4
PCB		
<b>PRELIEVO ACQUE SUPERFICIALI, SEDIMENTI E ANALISI LABORATORIO</b>		
Controllo in fase di prelievo di campioni di sedimento in alveo antropico o naturale e rilevii e analisi di campo come previste dalle specifiche tecniche.		
Controllo in fase di prelievo di campione acqua superficiale		

<p>Monitoraggio acque superficiali ai sensi della Direttiva 2000/60/CE e normativa nazionale conseguente: Fiumi - Protocollo analitico con parametri generali e contaminanti completo.</p> <p>Protocollo analitico con parametri generali e contaminanti di base. Misura del pH, Misura della Conducibilità, Misura dell'ossigeno disciolto, Misura dei solidi sospesi, Misura del BOD5, Misura del COD, Misura della durezza, Misura dell'Azoto totale, Misura dello ione Ammonio, Misura de Nitriti, Misura degli Anioni [Cloruri, Nitrati, Solfati], Misura del Fosforo totale, Misura dello ione Ortofosfato, Misura del Cromo esavalente, Misura dei Tensioattivi anionici, Determinazione dei Metalli [As, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn], Misura dei Cationi [Ca, Mg, K, Na], Determinazione dei Composti organici volatili, Determinazione dei Pesticidi), Determinazione di E. Coli)</p> <p><b><u>Da esplicitare per i singoli parametri</u></b></p>	13	2
<b>DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI SITO SPECIFICI PER ANALISI DI RISCHIO</b>		
Analisi granulometrica con setacci per caratteristiche fisiche e meccaniche. Per via umida su quantità <= 5kg, con un massimo di 8 vagli (sia su saturo sia su insaturo) su 20% campioni di suolo	137	14
Analisi granulometrica per sedimentazione con densimetro su 20% campioni suolo. Esclusa la determinazione del peso specifico	137	14
Carbonio organico su 20% campioni di suolo	137	14
Carbonio organico su 20% campioni di acqua di falda	7	1
Speciazione madep idrocarburi acque su tutti i campioni di acqua	37	4
Speciazione madep idrocarburi suoli su tutti i campioni di suolo	684	69
Determinazione coefficiente di ripartizione solido liquido (Kd). preparativa su tutti i campioni di suolo	684	69
Determinazione del peso di volume allo stato secco su 20% campioni insaturi (gamma dry)	123	13
Determinazione del peso di volume allo stato secco su 20% campioni saturi (gamma dry)	61	7
<b>CAMPIONAMENTO E ANALISI TOP SOIL</b>		
controllo durante prelievo di campioni di top soil e loro conservazione		
PCDD, PCDF - gascromatografia massa (verificare se alta definizione) su 10% campioni suolo	5	1
Amianto	5	1

## RIUNIONE DEL 11/04/2017

FABIO PASCARELLA	ISPRA	0650074629		fabio.pascarella@isprambiente.it
GIORGIO VIZZINI	ISPRA	0650073303		giorgio.vizzini@isprambiente.it
PAOLO DE ZORZI	ISPRA	0650073211		paolo.dezorzi@isprambiente.it
STEFANIA BALZAMO	ISPRA	0650073228		stefania.balzamo@isprambiente.it
CHIARA MAGGI	ISPRA	0650074643		chiara.maggi@isprambiente.it
FEDERICO ARANEO	ISPRA	0650074415		federico.araneo@isprambiente.it
MARGHERITA PONTICELLI	NATURA	081-5737038		m.ponticelli@naturaSrl.it
LUCIA NASTI	NATURA		333-2995381	l.nasti@naturaSrl.it
ANTONIO MANCINI	NATURA		398-8418897	a.mancini@naturaSrl.it
LORENZO MORRA	INVITALIA	0642160214		lmorra@invitalia.it
SALVATORE DI ROSA	ARPAC	081-2301951		s.dirosa@arpacampania.it
FABRIZIA GIOVINAZZI	ARPAC	081-7078003		f.giovinazzi@arpacampania.it
EDOARDO ROBORTELLA STACUL	INVITALIA		335-7742764	estacul@invitalia.it
MICHELE GEROTTO	ARPA VENETO			michele.gerotto@arpa.veneto.it
GIANCARLO TORRI	ISPRA	0650073215	3204306675	giancarlo.torri@isprambiente.it