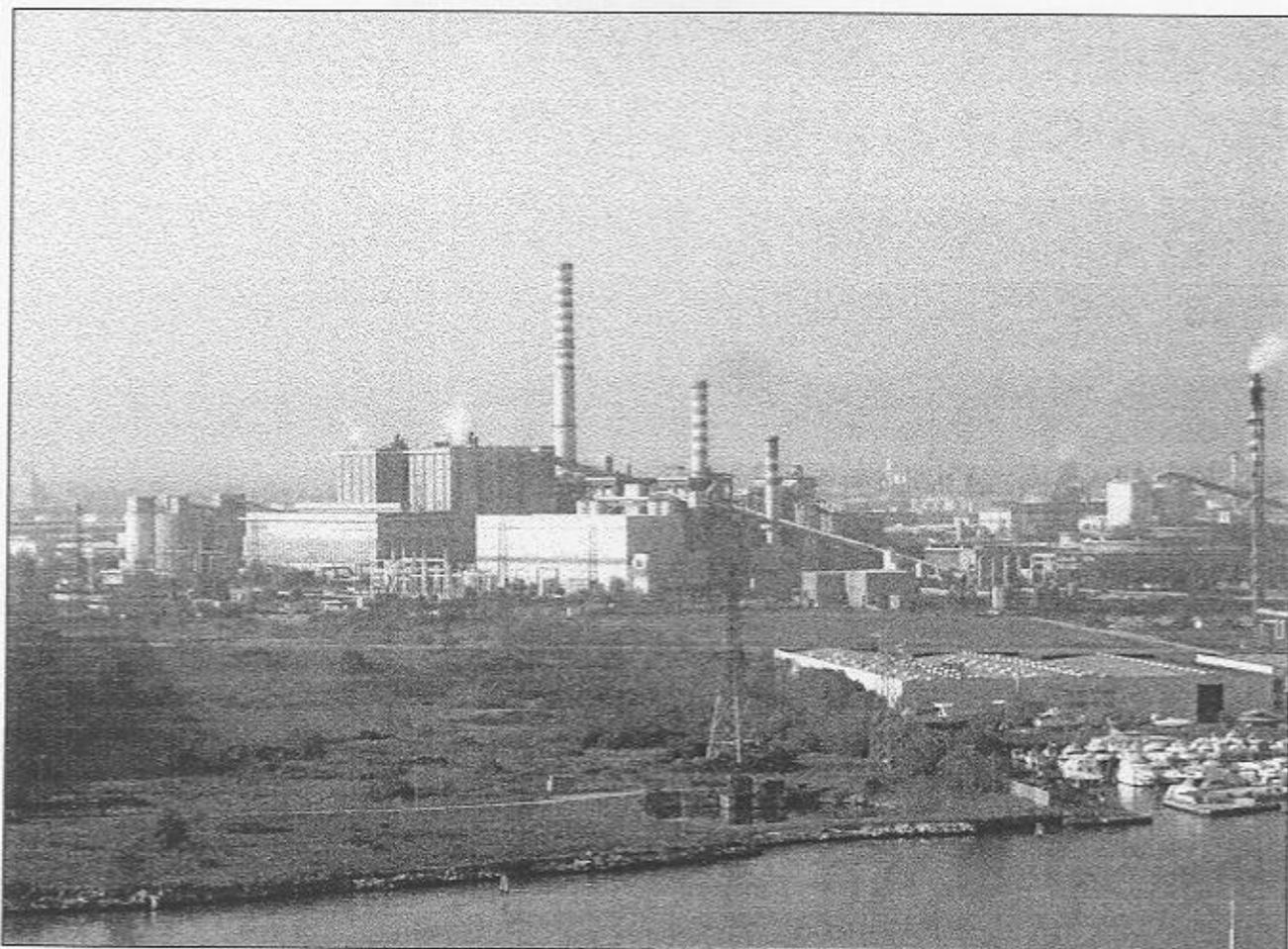


**Dipartimento Provinciale di Venezia**  
**Servizio Rischio Industriale e Bonifiche**  
Via Lissa, 6  
30171 Venezia Mestre Italy  
Tel. +39 041 5445511  
Fax +39 041 5445500  
e-mail: [dapve@arpa.veneto.it](mailto:dapve@arpa.veneto.it)

**Relazione di validazione**  
**Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera (Venezia)**

**ENEL – Centrale Termoelettrica di Fusina**



## **Premessa**

La presente relazione illustra le attività di validazione eseguite dalla Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente della Regione Veneto nell'ambito del Progetto presentato da ENEL con sede in Viale Regina Margherita 125 Roma per la caratterizzazione dell'area della Centrale Termoelettrica di Fusina a Venezia (si veda il progetto " *Piano di caratterizzazione della centrale termoelettrica ENEL di Fusina (VE) - 2001* ").

In relazione alle prescrizioni formulate dalla *Segreteria Tecnica dell'Accordo per la Chimica di Porto Marghera e Conferenza dei Servizi Istruttoria in data 25 novembre 2003 e 18 luglio 2003*, come integrate dalla *Conferenza dei Servizi Decisoria del 29 settembre 2003*, si riportano di seguito i risultati delle attività conseguenti.

### **1. Attività di verifica di ARPAV**

L'attività di verifica e controllo eseguita da ARPAV si è articolata nel rispetto del «*Protocollo Operativo per il sito di interesse nazionale di Porto Marghera*» e secondo quanto previsto nel progetto "*Piano della caratterizzazione relativo alla centrale termoelettrica di Fusina* ", approvato con prescrizioni dalla Conferenza di Servizi Decisoria del 29 settembre 2003.

Le attività svolte da ARPAV sono consistite in:

- Partecipazione alla Segreteria Tecnica e alla Conferenza dei servizi istruttoria in data 25 novembre 2003 e 18 luglio 2003 e alla Conferenza dei Servizi Decisoria del 29 settembre 2003.
- In data 27 maggio 2004 presso la sede del Dipartimento ARPAV di Vicenza (incaricato di eseguire la parte analitica di controllo) si è tenuta una riunione tecnica alla presenza dei rappresentanti di ENEL e del Dipartimento ARPAV di Venezia, con la stesura del relativo protocollo per il coordinamento delle attività di validazione. Tale documento è stato redatto nel rispetto del "*Protocollo operativo per la caratterizzazione dei siti ai sensi del D.M. 471/99 e dell'accordo di programma per la chimica di Porto Marghera*" approvato dalla Segreteria Tecnica dell'Accordo di Programma per la Chimica di Porto Marghera dell'11 Giugno 2001.

- Sopralluoghi presso gli impianti della centrale ENEL di Fusina (in particolare nell'area occupata dal carbonile) al fine di verificare il corretto posizionamento dei punti di sondaggio con maglia 50 x 50 m. Tali sopralluoghi sono stati mirati all'individuazione dei potenziali centri di pericolo (rampe di carico e scarico, serbatoi interrati e fuori terra, zone stoccaggio rifiuti, trasformatori ecc.) e alla fattibilità tecnica dei sondaggi stessi (vedi area carbonile) , rispetto alla presenza di impedimento fisici e tecnici quali impianti operativi, platee, bacini di contenimento, ecc. In seguito al sopralluogo è stata redatta la planimetria definitiva con la maglia condivisa.
- Esecuzione, nel periodo compreso fra l' 8 giugno 2004 e il 25 gennaio 2005, di attività di campionamento in contraddittorio, nell'ambito indagini ambientali previste dal Piano di caratterizzazione. L'attività svolta da ARPAV ha coperto circa il 10 % delle indagini eseguite da ENEL. Infatti a fronte dell'attività di ENEL ( 442 campioni di suolo, 35 campioni di acqua sotterranea) ARPAV ha svolto, nell'arco di 17 giornate di campionamento, il prelievo di 49 campioni di suolo (fra cui 1 campione di top-soil per l'analisi di PCB e diossine) e 3 campioni di acqua sotterranea da piezometro.
- In relazione all'elevato carico di lavoro a cui è sottoposto il Laboratorio di ARPAV Dipartimento di Venezia, i campioni di suolo relativi a questa caratterizzazione sono stati raccolti da tecnici del Dipartimento di Venezia. I campioni sono stati quindi consegnati, previa sigillatura, per l'analisi al laboratorio ARPAV Dipartimento Provinciale di Vicenza.
- Elaborazione dei dati e produzione del report di validazione.

**TAB1: Attività di controllo e campionamento eseguite da ARPAV**

n. verbale	pratica	matrice		acqua	suolo	vials	diossine	data prelievo	Lab
1091/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		5			8 giugno 2004	vicenz
1093/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		4			14 giugno 2004	vicenz
1096/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		2			16 giugno 2004	vicenz
1097/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		2			16 giugno 2004	vicenz
527/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio			4		23 giugno 2004	vicenz
528/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		2			23 giugno 2004	vicenz
1100/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		2			23 giugno 2004	vicenz
529/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		6			28 giugno 2004	vicenz
530/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio			5		28 giugno 2004	vicenz
531/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		5			30 giugno 2004	vicenz
533/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio			5		30 giugno 2004	vicenz
534/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		5			6 luglio 2004	vicenz
535/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		5			7 luglio 2004	vicenz
536/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio/scavo		5			12 luglio 2004	vicenz
538/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio		5			14 luglio 2004	vicenz
537/04	ENEL Fusina	suolo	carotaggio			5		14 luglio 2004	vicenz
1057/04	ENEL Fusina	acqua	piezometro	3				22 luglio 2004	venez
2091/2005	ENEL Fusina	acqua	piezometro	3				25 gennaio 2005	venez

## 2. Attività di campionamento e preparazione dei campioni

Come riportato nel Paragrafo 1 l'attività di campionamento, svolta direttamente da personale del Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia, si è protratta nell'arco di un periodo compreso fra il 8 giugno 2004 e il 22 luglio 2004 (un ulteriore approfondimento in merito alle acque è avvenuto in data 25 gennaio 2005). Questa attività ha permesso, nell'arco di 17 giornate di campionamento, il prelievo e la successiva analisi di 49 campioni di suolo (oltre a 19 vials per l'analisi di composti volatili, primariamente composti aromatici (BTEX) e composti alifatici clorurati) e 3 campioni di acqua sotterranea da piezometro.

Nella Tabella 1 sono riportate nel dettaglio le suddette attività, con l'indicazione dei singoli verbali di prelievo.

Preliminarmente all'avvio dell'attività di analisi, il 27 maggio 2004, si è tenuto un incontro fra i tecnici del Laboratorio ARPAV e il laboratorio scelto da ENEL (che si è avvalsa per il supporto analitico del laboratorio CESI). Nell'ambito dell'incontro sono stati definiti gli aspetti operativi delle indagini e si sono confrontate le metodiche analitiche seguite dai laboratori.

Da tale incontro è emersa l'opportunità di eseguire un interconfronto preliminare, tramite l'analisi di un materiale di riferimento certificato e di un campione reale, consegnato "cieco" da ARPAV al laboratorio Enel. Il confronto è stato realizzato per i parametri ritenuti da ARPA maggiormente significativi per il sito in esame, primariamente su IPA e metalli pesanti e in un secondo tempo sui PCB; tale scelta è stata funzione dei dati pregressi e dei risultati del modello concettuale.

In seguito alla positiva conclusione di questa attività preliminare si è dato avvio alle attività di campo.

Nell'ambito dei sopralluoghi per il prelievo dei campioni si è accertato il rispetto dei protocolli di campionamento e di analisi concordati (vedi Allegati), in particolare si ricorda che:

- per i suoli, dalle carote estruse sono stati sezionati gli orizzonti omogenei non superiori a 1÷1,50 m; i campioni, due aliquote per ognuno, sono quindi stati posti in vasi di vetro e sigillati in appositi sacchetti, previa omogeneizzazione e quartatura qualora la quantità di materiale lo permettesse;
- per l'acqua, il campionamento è avvenuto a basso flusso, previo spurgo del piezometro, con contestuale presenza di sonda multiparametrica per verificare la stabilità dei parametri misurati (conducibilità, temperatura, pH, ossigeno disciolto,...).

Le attività analitiche sono state affidate al Laboratorio del Dipartimento ARPAV Provinciale di Vicenza. IL personale ENEL ha provveduto al trasporto dei campioni (prelevati e sigillati a cura di personale del Dipartimento ARPAV di Venezia) presso la sede del Dipartimento di Vicenza (Via Spalato 14 ).

Inoltre per la conservazione dei campioni di controllo e del restante 90% non direttamente campionato da ARPAV è stato richiesto alla ditta di fornire un idoneo locale refrigerato.

Il Dipartimento ARPAV si è avvalso per la determinazione delle diossine (PCDD/F) del Laboratorio del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Chimica dell'Ambiente (INCA) di Marghera Venezia Via della Libertà n.5/12 30175.

In seguito all'invio da parte della ditta ENEL della relazione "*Piano di caratterizzazione della centrale termoelettrica ENEL di Fusina (VE)*" contenente i risultati delle analisi sulla qualità di suoli e acque sotterranee e recepita da ARPAV il 27 gennaio 2005, la scrivente Agenzia ha elaborato i dati al fine di giungere ad emettere un parere in merito alla validazione dei dati prodotti.

### 3. Criteri di analisi del dato

Le valutazioni di seguito illustrate vertono sull'applicazione di documenti ufficiali inerenti le modalità di validazione dei dati prodotti dalle caratterizzazioni e di alcuni criteri definiti nell'ambito delle procedure interne dello scrivente Dipartimento.

Tali documenti sono "Linee Guida per la validazione da parte degli enti di controllo in materia dei dati analitici relativi alla caratterizzazione dei suoli" elaborate dall'ISS e trasmesse con la nota del 21 luglio 2004 n.13000 da parte del Ministero dell'Ambiente e, per quanto riguarda alcuni aspetti statistici non direttamente trattati dal precedente documento, dalla proposta di ARPA Liguria "Criteri di accettabilità dei dati a seguito dei controlli analitici effettuati dai soggetti pubblici" allegata alla Validazione del piano della caratterizzazione nell'area del sito di Pitelli nota n. 13814 del 28 ottobre 2003.

La procedura di validazione utilizzata si basa sull'applicazione di una serie di verifiche via via più complesse tese ad evidenziare la sostanziale convergenza dei risultati, tenendo conto che l'obiettivo finale della validazione non è definire la qualità del singolo dato analitico, bensì stabilire se la globalità dei dati presentati dalla Ditta è significativo per definire le condizioni di inquinamento e se le operazioni di campionamento e analisi sono state eseguite con un adeguato livello di qualità.

#### 3.1 Criteri di verifica della concentrazione limite accettabile

In prima istanza viene verificata la concordanza dei valori riscontrati da ARPAV e dalla Ditta, rispetto ai valori di concentrazione limite previsti dal D.M. 471/1999 per la destinazione d'uso del sito (vedi Tabelle riassuntive Appendice I).

Da tale verifica possono scaturire essenzialmente due scenari di convergenza o di divergenza dei risultati prodotti:

1. Situazioni concordanti di superamento e/o di non superamento dei limiti (Caso I e Caso III Fig. 1) evidenziano la sostanziale convergenza dei risultati e consentono di passare alle fasi successive di elaborazione;
2. Situazioni di dati divergenti quali superamenti dei limiti che si verificano solo per il dato ARPAV e non per la Ditta (Caso II Fig. 1) e superamenti solo per il dato della Ditta e non per ARPAV (Caso IV Fig.1) determinano la non accettabilità dei risultati. In questi casi si assume un criterio conservativo nella lettura del dato che, tenuto conto dell'eterogeneità della matrice suolo analizzata, permetta di definire lo "status" di area inquinata o meno, ai sensi del D.M. 471/99: per i due casi di specie (caso II e IV) sopra rappresentati si considera come reale il dato che effettivamente supera i limiti indipendentemente dal Laboratorio che lo ha fornito. Potranno comunque essere eseguite ulteriori indagini tese ad individuare l'origine della divergenza.

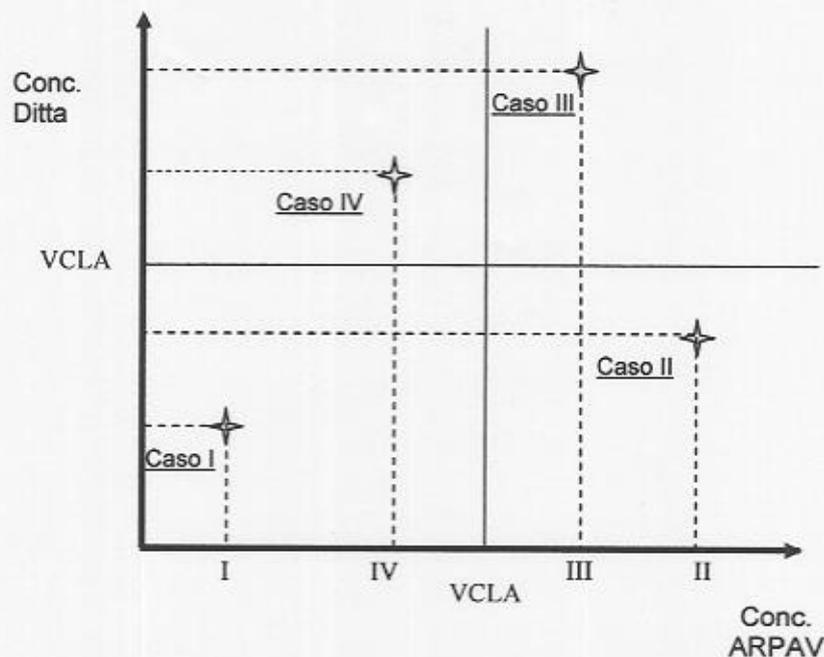


FIG.1 : Esempificazione dei casi che possono presentarsi nella prima valutazione dei dati

### 3.2 Criteri di verifica puntuale della variazione percentuale

In seguito alla prima analisi di screening (descritta nel Par. 3.1), si procede calcolando l'intervallo di variabilità o percentuale di discordanza fra il Laboratorio ARPAV e il Laboratorio della Ditta responsabile dell'Intervento di bonifica.

Al fine disporre di una percentuale che sia simmetrica, a meno del segno, nell'inversione dei dati prodotti dai due laboratori si è scelta la seguente formula di calcolo<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> Posto che il l.r. deve essere tendenzialmente inferiore di almeno un ordine di grandezza al limite di legge, la percentuale di discordanza viene considerata non significativa (e quindi non calcolata) nei seguenti casi:

- Entrambi i dati siano inferiori al l.r.
- il dato prodotto da ARPAV sia inferiore al l.r. e il dato della Ditta non superi lo stesso limite (esempio ARPAV < 5 mg/Kg, Ditta 2 mg/Kg, limite di legge 50 mg/Kg)
- il dato prodotto dalla Ditta sia inferiore al l.r. e il dato prodotto da ARPAV non superi lo stesso limite (esempio Ditta < 0.1 mg/Kg, ARPAV 0.05 mg/Kg, limite di legge 10 mg/Kg)
- il dato prodotto da uno dei due laboratori sia inferiore al l.r. e l'altro dato sia comunque inferiore di almeno due ordini di grandezza rispetto alla concentrazione limite (esempio Dato ARPAV < 0.1 mg/Kg, Dato Ditta 0.3 mg/Kg, Concentrazione limite 50 mg/Kg oppure Dato ARPAV 15 mg/Kg, Dato Ditta < 10 mg/Kg, Concentrazione limite 1500 mg/Kg)

Infine nel calcolo della percentuale di discordanza si assume, a titolo conservativo, che nel caso uno dei due dati sia inferiore al limite di rilevabilità il dato viene considerato pari al suddetto limite.

$$\frac{(C_{\text{DITTA}} - C_{\text{ARPAV}})}{1/2 (C_{\text{DITTA}} + C_{\text{ARPAV}})} * 100 = \text{Percentuale di discordanza}$$

Ad esempio a fronte di un dato per As di 20 mg/Kg per la Ditta e di 30 mg/Kg per ARPAV si verifica una sottostima pari a - 40% del dato della Ditta rispetto al dato ARPAV. Parimenti discordanze percentuali positive indicano sovrastime del dato della Ditta rispetto al dato ARPAV.

$$\frac{(20 - 30)}{1/2 (20 + 30)} * 100 = - 40\%$$

### **3.3 Criteri di verifica complessiva della variazione percentuale**

In seguito al calcolo della variazione percentuale eseguita per ciascun parametro e per ciascun campione, si procede al calcolo della variazione percentuale media per parametro. Tale modalità avviene attraverso l'esecuzione della semplice media aritmetica sulle variazioni percentuali puntuali del parametro di tutti i campioni analizzati da ARPAV ( si veda Tabelle riassuntive Appendice I).

L'applicazione integrata delle indicazioni riportate nelle "Linee Guida per la validazione da parte degli enti di controllo in materia dei dati analitici relativi alla caratterizzazione dei suoli" elaborate dall'ISS e dalla proposta di ARPA Liguria "Criteri di accettabilità dei dati a seguito dei controlli analitici effettuati dai soggetti pubblici" consente di applicare uno specifico criterio di verifica della congruità dei dati complessivamente prodotti dai due laboratori.

In particolare il criterio per la valutazione complessiva (che viene verificato sulla variazione percentuale media) si basa su due presupposti:

- La variazione percentuale media fra il dato ARPAV e il dato della Ditta, per ogni singolo parametro, si considera non accettabile se è superiore a ± 50% per i parametri inorganici e ± 100% per i parametri organici;
- La presenza di parametri affetti da una variazione percentuale media non accettabile non deve superare il 30% (ovvero almeno il 70 % dei parametri deve rientrare nei suddetti criteri).

### **3.4 Verifica comparativa degli scostamenti all'intero data set**

Un ulteriore criterio seguito per esprimere la valutazione complessiva sulla validità dei dati prodotti dalla Ditta consiste nel valutare se lo scostamento medio percentuale in termini di sottostima (worst case<sup>2</sup>), definito per un parametro, può determinarne il superamento nei restanti campioni non validati da ARPAV.

In altre parole si procede ad applicare, per i soli parametri affetti da sottostime significative<sup>3</sup> ritenute non accettabili, un aumento pari allo scostamento medio percentuale al fine di verificare eventuali potenziali superamenti dei valori di concentrazione limite.

A titolo esemplificativo se, nei campioni controllati da ARPAV, i dati della Ditta per il parametro Cr presentano una sottostima pari a -55 %, si procede ad applicare all'intero data set un aumento medio del 55% per il Cr, verificando l'ottenimento di nuovi superamenti dei limiti previsti dal D.M. 471/99 (ne consegue che un valore di Cr di 200 mg/kg aumentato del 55%, passerebbe a un valore potenziale pari a 307 mg/kg quindi comunque abbondantemente al di sotto del limite previsto dalla norma per la Col. B 800 mg/Kg; mentre per i valori prossimi al limite ed affetti da una tale sottostima potrebbero verificarsi potenziali superamenti del limite previsto: esempio un valore di Cr di 700 mg/Kg, passerebbe ad un valore potenziale di 1078 mg/Kg).

In tal modo si riescono ad individuare quei campioni che necessitano di ulteriore approfondimento: nello specifico per i campioni affetti da sottostime non accettabili, in base al suddetto criterio si ritiene necessaria la ripetizione delle analisi (con validazione ARPAV) oppure l'inserimento fra le aree contaminate dei suddetti campioni.

---

<sup>2</sup> Si tratta del caso peggiore (worst case) in quanto una sottostima dei dati prodotti dalla Ditta si ripercuoterebbe a livello dell'intero data set e quindi potrebbe considerare come non inquinati campioni che, qualora fossero analizzati da ARPAV, si dimostrerebbero con concentrazioni di inquinati superiori alle concentrazioni limite. Si pensi ad errori sistematici o a metodiche analitiche diverse.

<sup>3</sup> La sottostima si ritiene non accettabile per variazioni percentuali medie maggiori del -50% per i composti inorganici e del -100% per i composti organici, tale verifica viene ritenuta significativa quando è supportata da un numero di casi statisticamente significativo. Perciò se lo scostamento medio percentuale è determinato da un basso numero di casi (fino a 5), questo si ritiene poco significativo; in tal caso non si procederà con la verifica comparativa estesa all'intero data set.

#### **4. Risultati analitici Caratterizzazione. Area della Centrale ENEL di Marghera (VE).**

##### **4.1 Verifica concentrazione limite accettabile**

###### **4.1.1 Suoli - Dati Prodotti da ARPAV**

I risultati analitici prodotti da ARPAV, evidenziano il superamento dei limiti previsti dalla Colonna B del D.M. 471/99 per un unico campione, su un totale di 45 campioni analizzati.

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi eseguite dal Laboratorio ARPAV, in termini di superamento dei valori di concentrazione limite (Col. B D.M.471/1999), per il suddetto campione.

###### **SONDAGGIO S03-3**

Prof. 2.6 – 3.3 m Superamento per Arsenico, Cadmio e Zinco.

###### **4.1.2 Acque - Dati Prodotti da ARPAV**

Nei tre campioni prelevati in contraddittorio sono stati rilevati Arsenico e Selenio in concentrazioni superiori ai limiti previsti dal D.M. 471/99. Si segnala che per gli Idrocarburi totali sono state rilevate concentrazioni superiori al limite di 10 µg l<sup>-1</sup> previsto dalle prescrizioni della Conferenza dei Servizi del 29 settembre 2003, ma non superiori al limite di 350 µg l<sup>-1</sup> recentemente indicato dalla Conferenza dei Servizi del 5 aprile 2005, se non nel piezometro S17.

In particolare i superamenti riguardano:

###### **PIEZOMETRO 4239**

Superamento per Arsenico.

###### **PIEZOMETRO 4659**

Superamento per Arsenico e Selenio.

###### **PIEZOMETRO S17**

Superamento per Arsenico, Selenio e Idrocarburi totali.

###### **4.1.3 Suoli - Confronto dati ARPAV e ENEL rispetto ai limiti D.M. 471/99**

Il confronto fra i dati prodotti dal Laboratorio di ARPAV Venezia e dal Laboratorio CESI si evidenzia con efficacia nelle tabelle riassuntive in Appendice I e nei diagrammi riportati in Appendice II (qui sono riportati per singolo parametro e in scala logaritmica i dati normalizzati rispetto alla Concentrazione limite).

I risultati sono di seguito riassunti per classe di parametri:

---

**Metalli pesanti:** si riscontra un unico caso di divergenza fra i dati forniti dai due laboratori, in termini di superamento delle concentrazioni limite:

### SONDAGGIO S03-3

Prof. 2.6 – 3.3 m Superamento per Arsenico rilevato solo da ARPAV.

La situazione di divergenza soprariscontrata non influisce sullo "status" del campione, in quanto il campione risulta comunque contaminato a causa del superamento dei limiti previsti dal D.M. 471/99 per altri parametri.

Si rende comunque necessario aggiornare la lista dei parametri considerati oggetto di bonifica, quindi in relazione ai criteri di conservatività suddetti si ritiene che il campione S03-3 prof.2.6-3.3 m sia considerato contaminato anche per la presenza di As.

***BTEX, IPA, Composti Alifatici Clorurati Cancerogeni e Idrocarburi C>12:*** i risultati mostrano una significativa concordanza, rilevando per entrambi i laboratori l'assenza di superamenti determinati da questi composti.

#### 4.1.4 Acque - Confronto dati ARPAV e ENEL rispetto ai limiti D.M. 471/99

I risultati del confronto fra dati forniti dai due laboratori sono di seguito riassunti:

Si riscontrano due situazioni di divergenza fra i risultati analitici forniti dai laboratori in termini di superamento della concentrazione limite accettabile.

##### PIEZOMETRO 4659

Superamento per Arsenico e Selenio rilevato solo da ARPAV.

##### PIEZOMETRO S17

Superamento per Arsenico, Selenio e Idrocarburi C>12 rilevato solo da ARPAV.

Le situazioni di divergenza soprariscontrate influiscono sullo "status" del campione. Assumendo un criterio conservativo (si veda il paragrafo 3.1) si ritiene che i campioni suddetti debbano essere inseriti fra i campioni contaminati. In particolare:

- Piezometro 4659 per superamento di As e Se
- Piezometro S17 per superamento di As, Se e Idrocarburi totali.

***Idrocarburi totali:*** il confronto dei dati forniti dai due laboratori ha permesso di individuare una situazione di divergenza. In particolare il superamento della concentrazione limite di 350  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (~~Conferenza dei Servizi del 5 aprile 2005~~) ~~è stato rilevato solo dal laboratorio ARPAV,~~ in corrispondenza del piezometro S17. Si sono comunque verificati in due casi un'elevata

sottostima dei dati prodotti da CESI che hanno indotto la ripetizione del campionamento nei tre piezometri, gli accertamenti sono ancora in corso.

## **4.2 Verifica della variazione percentuale e verifica comparativa**

### **4.2.1 Suoli -Verifica variazione percentuale**

Le variazioni percentuali medie non accettabili, calcolate su un numero statisticamente significativo di campioni sono 8, pari al 28,6% del totale dei parametri analizzati. Il livello di difformità complessivo risulta di conseguenza accettabile sulla base dei criteri forniti nel paragrafo 3.3.

Di seguito si riportano i risultati riferiti alla singola classe di parametri:

**Metalli pesanti:** le determinazioni analitiche fornite dai due laboratori evidenziano una generale tendenza alla sottostima dei valori di concentrazione da parte di CESI rispetto ad ARPAV; in particolare 8 parametri, su un totale di 11 determinati per questa classe di composti, risultano affetti da sottostime significative ritenute non accettabili. Nel dettaglio:

le sottostime media per As (-102.7%), Cr (-61.8 %), Pb (-62.6%), Cu (-66.6), V (-67.9%) e Zn (-71.1%) risultano ben supportate dal punto di vista statistico in quanto calcolate su 47 o 48 di campioni .

Le sottostime calcolate per Be (-122.6%), Cd (-101.6%), risultano significative anche se calcolate su un numero meno elevato di campioni, rispettivamente 16 e 15 casi..

In relazione al fatto che la sottostima rilevata interessa parametri sensibili alla metodica di estrazione quali Cr e V , si ritiene che la spiegazione a tale fenomeno possa essere attribuita ad una metodica di estrazione e mineralizzazione meno efficace rispetto a quella utilizzata da ARPAV. Si ritiene perciò necessario, nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica, l'esecuzione preventiva di ulteriori analisi di intercalibrazione specificatamente per i parametri As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, V e Zn al fine di correggere le anomalie riscontrate.

**BTEX e Composti Alifatici Clorurati Cancerogeni:** I risultati delle determinazioni analitiche eseguite dai due laboratori per queste classi di composti risultano in buon accordo (tutte le variazioni risultano comprese nell'intervallo ritenuto accettabile del  $\pm 100\%$ ). In particolare la presenza di composti alifatici clorurati non è stata rilevata da nessuno dei due laboratori.

**IPA:** I dati analitici forniti risultano complessivamente in buon accordo. Tutti i parametri risultano compresi infatti all'interno della variazione percentuale ritenuta accettabile del  $\pm 100\%$ . L'unica eccezione è rappresentata dal pirene per il quale si riscontra una sottostima media percentuale del  $-111\%$ ; peraltro tale sottostima si ritiene non significativa, in quanto calcolata solo su 5 campioni.

**Idrocarburi C>12:** I risultati delle determinazioni analitiche eseguite dai due laboratori risultano complessivamente in accordo, si riscontra una tendenza alla sottostima del laboratorio CESI rispetto al laboratorio ARPAV pari a  $-62\%$ .

#### **4.2.2 Acque -Verifica variazione percentuale**

Complessivamente si rilevano 7 variazioni percentuali non accettabili su 31 parametri determinati (22.6%). In relazione al fatto che le valutazioni sono riferite solo a tre campioni non si ritiene significativo procedere con le verifiche sulla variazione percentuale media ma, piuttosto, riportare a scopo conoscitivo i principali trend individuati.

Di seguito si riportano i risultati riferiti alla singola classe di parametri:

**Metalli pesanti:** le concentrazioni relative a 6 parametri su un totale di 10 analizzati evidenziano una certa sottostima di CESI rispetto ad ARPAV. Si tratta peraltro di una sottostima che viene generalmente compresa all'interno dei valori di concentrazione limite previsti dal DM 471/99 per le acque sotterranee (nel dettaglio tali sottostime sono relative a As, Cr, Ni, Pb, Cu, Se, V

**BTEX, IPA, Composti Alifatici Clorurati Cancerogeni e Alifatici Alogenati Cancerogeni:** I risultati delle determinazioni analitiche eseguite dai due laboratori, per queste classi di composti, risultano in buon accordo.

**Idrocarburi Totali:** la concentrazione di idrocarburi totali è sottostimata da CESI rispetto ad ENEL in tutti e 3 i campioni considerati per il confronto. La variazione percentuale, pari al  $-82\%$  tuttavia rientra nell'intervallo di variabilità ritenuto accettabile. Si ritiene utile comunque nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica per le acque, l'esecuzione preventiva di ulteriori analisi di intercalibrazione specificatamente per gli idrocarburi totali al fine di correggere l'anomalia riscontrata.

### 4.3 Verifica comparativa degli scostamenti all'intero data set

In relazione all'identificazione nei precedenti paragrafi di parametri affetti da sottostime ritenute non accettabili e supportate da un numero significativo di campioni<sup>4</sup>, si è proceduto a verificare, per i dati prodotti dalla Ditta, se lo scostamento medio percentuale in termini di sottostima (worst case<sup>5</sup>), può determinarne il superamento nei restanti campioni non validati da ARPAV.

#### 4.3.1 Suoli - Verifica della variazione percentuale e verifica comparativa

Rispetto ai 28 parametri analizzati gli unici affetti da una sottostima significativa non accettabile, in termini di variazione percentuale media rispetto ai dati ARPAV, sono i seguenti 8 parametri:

As (-102.7%), Be (-122.6%), Cd (-101.6%), Cr (-61.8 %), Pb (-62.6%), Cu (-66.6), V (-67.9%) e Zn (-71.1%).

Per la restante parte del dataset, non soggetta ad analisi da parte di ARPAV, si è proceduto ad applicare ai valori rilevati da CESI un incremento pari agli scostamenti medi percentuali sopra riportati.

Per i seguenti 6 campioni l'applicazione di tali scostamenti determina il potenziale superamento dei valori limite ma non il cambiamento di "status" (da non contaminato a contaminato):

- 4169-2 prof. 1.4 – 2 m. Potenziale superamento per :As
- 4312-4 prof. 5 – 5.8 m. Potenziale superamento per :As, Cd, V
- S01-2 prof. 2.2 – 2.6 m. Potenziale superamento per :As, Be, Cr, Cu
- S05-5 prof. 5.3 – 5.8 m. Potenziale superamento per :Cd
- S06-4 prof. 3.5 – 4 m. Potenziale superamento per :Cd
- S40-2 prof. 1.7 – 2.3 m. Potenziale superamento per :V

<sup>4</sup> La sottostima si ritiene non accettabile per variazioni percentuali medie maggiori del -50% per i composti inorganici e del -100% per i composti organici, tale verifica viene ritenuta significativa quando è supportata da un numero di casi statisticamente significativo. Perciò se lo scostamento medio percentuale è determinato da un basso numero di casi (fino a 5), questo si ritiene poco significativo; in tal caso non si procederà con la verifica comparativa estesa all'intero data set.

<sup>5</sup> Si tratta del caso peggiore (worst case) in quanto una sottostima dei dati prodotti dalla Ditta si ripercuoterebbe a livello dell'intero data set e quindi potrebbe considerare come non inquinati campioni che, qualora fossero analizzati da ARPAV, si dimostrerebbero con concentrazioni di inquinati superiori alle concentrazioni limite. Si pensi ad errori sistematici o a metodiche analitiche diverse.

L'applicazione degli scostamenti determina invece il potenziale cambiamento di status (da non contaminato a contaminato) per i seguenti 7 campioni:

- 4381-2 prof. 1.8 – 2.5 m. Potenziale superamento per :V
- 4381-4 prof. 3.9 – 4.4 m. Potenziale superamento per :V
- 4382-2 prof. 1.1 – 2.2 m. Potenziale superamento per :As
- S01-4 prof. 3.4 – 4 m. Potenziale superamento per :Zn
- S06-1 prof. 0.3 – 1 m. Potenziale superamento per :As
- S19-5 prof. 4.5 – 5 m. Potenziale superamento per :As
- S35-4 prof. 3.2 – 3.7 m. Potenziale superamento per :Pb

L'applicazione della verifica comparativa ha permesso di individuare quei campioni che necessitano di ulteriori approfondimenti, in particolare si ritiene che:

- per i 7 campioni affetti da un potenziale cambiamento di "status" da non contaminato a contaminato: 4381-2 (prof.1.8 – 2.5 m.), 4381-4 (prof. 3.9 – 4.4 m.), 4382-2 (prof. 1.1 – 2.2 m.), S01-4 (prof. 3.4 – 4 m.), S06-1 (prof. 0.3 – 1 m), S19-5 (prof. 4.5 – 5 m.) e S35-4 (prof.3.2 – 3.7 m.), debba essere valutata la ripetizione delle analisi (con validazione ARPAV) oppure l'inserimento dei suddetti campioni fra quelli contaminati.
- Per i 6 campioni caratterizzati da un potenziale ulteriore superamento dei limiti: 4169-2 prof. 1.4 – 2 m, 4312-4 prof. 5 – 5.8 m, S01-2 prof. 2.2 – 2.6 m, S05-5 prof. 5.3 – 5.8 m, S06-4 prof. 3.5 – 4 m, S40-2 prof. 1.7 – 2.3 m si proceda, nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica ad inserire anche gli analiti sopra elencati (As, Cd, V, Be, Cr, Cu) nell'elenco dei parametri da verificare.

## 5. Conclusioni

Le attività svolte da ARPAV nel corso delle indagini consentono di esprimere un parere complessivamente accettabile in merito alla validazione dell'attività di caratterizzazione svolta in ENEL Centrale di Fusina. Si riportano di seguito alcune prescrizioni, in termini di approfondimenti e integrazioni, che si ritiene necessario adempiere nel proseguo dei lavori.

In relazione alle difformità riscontrate fra i dati prodotti da ARPAV e dal Laboratorio di ENEL, si evidenzia che:

- Si ritiene necessario che il campione di suolo S03-3 prof.2.6-3.3 m sia considerato contaminato anche per la presenza di As.
- Si ritiene necessario che i campioni di acqua suddetti debbano essere inseriti fra i campioni contaminati ( Piezometro 4659 per superamento di As e Se, Piezometro S17 per superamento di As, Se e Idrocarburi totali).
- Si ritiene necessario per i 7 campioni affetti da un potenziale cambiamento di "status" da non contaminato a contaminato: 4381-2 (prof.1.8 – 2.5 m.), 4381-4 (prof. 3.9 – 4.4 m.), 4382-2 (prof. 1.1 – 2.2 m.), S01-4 (prof. 3.4 – 4 m.), S06-1 (prof. 0.3 – 1 m), S19-5 (prof. 4.5 – 5 m.) e S35-4 (prof.3.2 – 3.7 m.), la ripetizione delle analisi (con validazione ARPAV) oppure l'inserimento dei suddetti campioni fra quelli contaminati.
- Si ritiene necessario per i 6 campioni caratterizzati da un potenziale ulteriore superamento dei limiti: 4169-2 prof. 1.4 – 2 m, 4312-4 prof. 5 – 5.8 m, S01-2 prof. 2.2 – 2.6 m, S05-5 prof. 5.3 – 5.8 m, S06-4 prof. 3.5 – 4 m, S40-2 prof. 1.7 – 2.3 m che si proceda, nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica ad inserire anche gli analiti (As, Cd, V, Be, Cr, Cu) nell'elenco dei parametri da verificare.
- Si ritiene necessario, nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica per i suoli e le acque, l'esecuzione preventiva di ulteriori analisi di intercalibrazione specificatamente per i parametri As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, V, Se e Zn al fine di correggere le anomalie riscontrate.

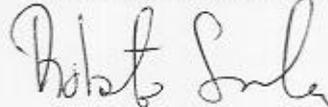
u.o Bonifiche Siti Inquinati

Dott. Paolo Campaci



Uff. Suoli e Acque sotterranee

Dott. Roberto Scazzola



**APPENDICE I**  
**TABELLA RIASSUNTIVE**

**APPENDICE II**

**GRAFICI**

**ALLEGATI**