

ARPAV
Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto



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

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

ENEL – Centrale Termoelettrica di Marghera



Responsabile del procedimento: Dr. Paolo Campaci – U.O. Bonifica Siti Inquinati Tel. 041 5445607 e-mail pcampaci@arpa.veneto.it
Responsabile dell'istruttoria: Dr. Roberto Scazzola P.O. Acque – Suolo Tel. 041 5445527 e-mail scazzola@arpa.veneto.it

Premessa

La presente relazione illustra le attività di validazione eseguite dalla scrivente Agenzia nell'ambito del Progetto presentato da ENEL-GEM con sede in Viale Regina Margherita 125, Roma per la caratterizzazione dell'area della Centrale Termoelettrica di Marghera nell'*Insula Vecchio Petrochimico* (Si veda il progetto "*Piano di caratterizzazione della Centrale Termoelettrica ENEL di Marghera (VE)*").

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 Marghera*", 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.

- Esecuzione, nel periodo compreso fra il 2 settembre ed il 10 novembre 2004, di attività di campionamento in contraddittorio, nell'ambito delle indagini ambientali previste dal Piano di Caratterizzazione (si veda Tab.1). L'attività svolta da ARPAV ha coperto circa il 10 % delle indagini eseguite da ENEL. Infatti a fronte dell'attività di ENEL (224 campioni di suolo, 21 campioni di acqua sotterranea) ARPAV ha svolto, nell'arco di 5 giornate di campionamento, il prelievo di 22 campioni di suolo (oltre a 3 vials per l'analisi di composti volatili) e di 2 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

verbale	pratica	matrice		acqua	suolo	vials	data prelievo	lab arpa
549/04	ENEL Centrale di Marghera	suolo	trincea		4		2 settembre 2004	vicenza
550/04	ENEL Centrale di Marghera	suolo	trincea		4		2 settembre 2004	vicenza
1182/04	ENEL Centrale di Marghera	suolo	carotaggio		3		30 settembre 2004	vicenza
1184/04	ENEL Centrale di Marghera	suolo	carotaggio		4		4 ottobre 2004	vicenza
1157/04	ENEL Centrale di Marghera	suolo	carotaggio		4	3	5 ottobre 2004	vicenza
1158/04	ENEL Centrale di Marghera	suolo	carotaggio		3		6 ottobre 2004	vicenza
2003/2004	ENEL Centrale di Marghera	acqua	piezometro	2			10 novembre 2004	venezia

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 2 settembre ed il 10 novembre 2004. Questa attività ha permesso, nell'arco di 6 giornate di campionamento, il prelievo di 22 campioni di suolo (oltre a 3 vials per l'analisi di composti volatili, primariamente composti aromatici (BTEX), MTBE e composti alifatici clorurati) e 2 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 selezionati gli orizzonti omogenei non superiori a 1÷1,50 m; i campioni (due aliquote per ognuno), previa omogeneizzazione e quartatura qualora la quantità di materiale lo permettesse, sono quindi stati posti in vasi di vetro e sigillati in appositi sacchetti.
- per l'acqua: il campionamento è avvenuto a basso flusso, previo spurgo del piezometro, con contestuale verifica della stabilità dei parametri misurati (conducibilità, temperatura, pH, ossigeno disciolto,...) mediante sonda multiparametrica.

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.

In seguito all'invio da parte della ditta ENEL della relazione "*Piano di caratterizzazione della centrale termoelettrica ENEL di Marghera (VE)*", la scrivente Agenzia ha elaborato i risultati delle analisi sulla qualità di suoli e acque sotterranee 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.

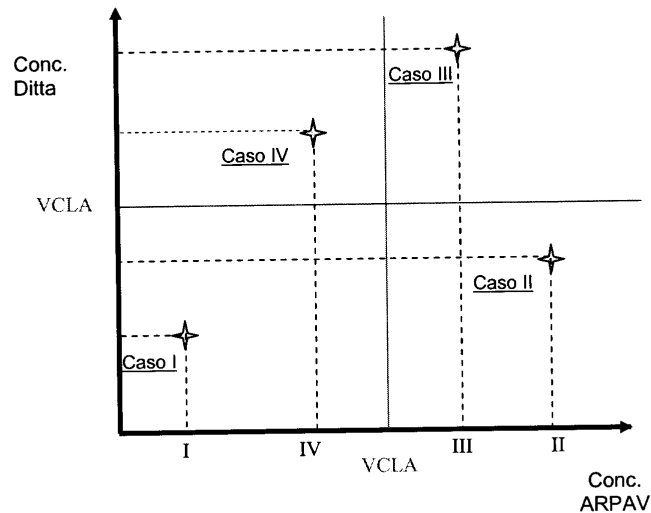


FIG.1 : Esempificazione dei casi che possono presentarsi nella prima valutazione dei dati

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 calcolo¹:

¹ 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.

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

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 case²), 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 significative³ 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 350 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 1230 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.

² 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 inquinanti superiori alle concentrazioni limite. Si pensi ad errori sistematici o a metodiche analitiche diverse.

³ 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 in 2 campioni, su un totale di 22 campioni analizzati, la presenza di Arsenico in concentrazioni di poco superiori ai valori limite previsti dalla Colonna B del D.M. 471/99.

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

SONDAGGIO S08-2

Prof. 0.6 – 1.6 m Superamento per Arsenico.

SONDAGGIO S19-4

Prof. 2.3 – 3.0 m Superamento per Arsenico.

4.1.2 Acque - Dati Prodotti da ARPAV

I dati prodotti da ARPAV, evidenziano il superamento dei limiti previsti dal D.M. 471/99 per alcuni metalli pesanti (Alluminio, Arsenico e Piombo).

In particolare:

PIEZOMETRO 10063

Superamento per Arsenico e Piombo.

PIEZOMETRO 2478

Superamento per Alluminio, Arsenico e Piombo.

4.1.3 Suoli - Confronto dati ARPAV ed 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 riscontrano due situazioni di divergenza fra i dati forniti dai laboratori, in termini di superamento delle concentrazioni limite:

SONDAGGIO S08-8

Prof. 0.6 – 1.6 m Superamento per Arsenico rilevato solo da ARPAV.

SONDAGGIO S19-4

Prof. 2.3 – 3.0 m Superamento per Arsenico rilevato solo da ARPAV.

Per entrambi i campioni contaminati il superamento dei limiti del D.M. 471/99 è rilevato solo da ARPAV. Le divergenze soprariscontrate perciò influiscono sullo "status" del campione (S08-8 Prof. 0.6 – 1.6 m, S19-4 Prof. 2.3 – 3.0 m); infatti sono proprio tali superamenti, rilevati solo da uno dei due laboratori, a consentire di classificare il campione come contaminato ai sensi del D.M. 471/99 e quindi a determinare la necessità di procedere con gli interventi di bonifica.

In relazione alle divergenze fra i risultati dei due laboratori ed assumendo un criterio conservativo (si veda il paragrafo 3.1) si ritiene che entrambi i suddetti campioni debbano essere inseriti fra i suoli contaminati per la presenza di As.

BTEX, IPA, Composti Alifatici Clorurati Cancerogeni, 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 ed ENEL rispetto ai limiti D.M. 471/99

I risultati del confronto fra dati forniti dai due laboratori sono di seguito riassunti per classe di parametri.

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

PIEZOMETRO 10063

Superamento per Arsenico rilevato solo da ARPAV.


Superamento per Alluminio rilevato solo da CESI

PIEZOMETRO 2478

Superamento per Piombo rilevato solo da ARPAV.

Le situazioni di divergenza soprariscontrate non influiscono sullo "status" del campione. Entrambi i campioni, infatti, risultano comunque contaminati a causa del superamento dei limiti di legge per altri parametri.

Si rende comunque necessario aggiornare la lista dei parametri considerati oggetto di bonifica e quindi, in un'ottica conservativa, si ritiene che il piezometro 10063 sia da



considerare contaminato anche per la presenza di As ed il piezometro 2478 sia da considerare contaminato anche per la presenza di Pb.

BTEX e Stirene, IPA, Idrocarburi totali: i risultati mostrano una significativa concordanza. Per queste famiglie di composti, infatti, non sono stati rilevati superamenti dei limiti previsti dal D.M. 471/99.

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 2, pari al 7.4% 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: si riscontrano due variazioni percentuali significative che non rientrano nell'intervallo di accettabilità ($\pm 50\%$), su un totale di 11 parametri determinati per questa classe di composti. In particolare la determinazione del Ni risulta associata ad una sovrastima media del 132% del laboratorio CESI rispetto al laboratorio ARPAV. La concentrazione dello Zn presenta invece una sottostima media non accettabile pari al -60.4% . Infine si evidenzia la sottostima per l'Arsenico che comunque rientra nell'intervallo di accettabilità previsto per questa classe di composti.

Nel dettaglio:

la sovrastima media relativa al Ni (132.5%) e la sottostima media relativa al Zn (-60.4%) risultano ben supportate dal punto di vista statistico in quanto calcolate sul totale dei campioni analizzati. Adottando un criterio conservativo i valori forniti per il Ni vengono accettati nonostante affetti da sovrastima da parte di CESI.

Si ritiene necessario, nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica, l'esecuzione preventiva di ulteriori analisi di intercalibrazione specificatamente per il parametro Zn, al fine di correggere le anomalie riscontrate.

BTEX, IPA 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 $\pm 100\%$).

Idrocarburi C>12: I risultati delle determinazioni analitiche eseguite dai due laboratori risultano in buon accordo, la variazione percentuale media rientra infatti nell'intervallo di variabilità ritenuto accettabile ($\pm 100\%$).

4.2.2 Acque -Verifica variazione percentuale

Complessivamente si rilevano 5 variazioni percentuali non accettabili su 26 parametri determinati (19.2%). In relazione al fatto che le valutazioni sono riferite solo a due 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 determinazioni analitiche relative ad As, Pb e Zn sono associate ad una sottostima non accettabile da parte di CESI rispetto ad ARPAV. Le concentrazioni relative ad Al e Cu risultano invece affette da sovrastima non accettabile. Particolarmente elevate risultano la sovrastima relativa all'Al, e le sottostime relative ad As e Zn. Le variazioni percentuali relative a Cu e Zn sono estremamente poco rappresentativa in quanto calcolate su un unico caso. Si ritiene dunque utile nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica per le acque, l'esecuzione preventiva di ulteriori analisi di intercalibrazione per il parametro As al fine di correggere le anomalie riscontrate.

BTEX e Stirene, IPA: I risultati delle determinazioni analitiche eseguite dai due laboratori, per queste classi di composti, risultano in buon accordo. Tutte le variazioni percentuali medie risultano infatti comprese nell'intervallo di variazione accettabile.

Idrocarburi Totali: I risultati delle determinazioni analitiche eseguite dai due laboratori risultano complessivamente in accordo, la variazione percentuale media rientra nell'intervallo di variazione accettabile.

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 campioni⁴, si è proceduto a verificare, per i dati prodotti da ENEL, se lo scostamento medio percentuale in termini di sottostima (worst case⁵), può determinarne il superamento nei restanti campioni non validati da ARPAV.

4.3.1 Suoli - Verifica della variazione percentuale e verifica comparativa

Rispetto ai 27 parametri analizzati l'unico affetto da sottostima significativa non accettabile, in termini di variazione percentuale media rispetto ai dati ARPAV, è lo Zn (-60.4%).

Per la restante parte del dataset, non soggetta ad analisi da parte di ARPAV, si è proceduto pertanto ad applicare, ai valori rilevati da CESI per lo Zinco, un incremento pari alla variazione media percentuale sopra riportata.

Nonostante l'applicazione di tale scostamento non sono stati riscontrati potenziali superamenti dei valori limite per lo Zinco determinati dalla suddetta sottostima non accettabile.

⁴ 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.

⁵ 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.

5. Conclusioni

Le attività svolte da ARPAV nel corso delle indagini consentono di esprimere un parere positivo in merito alla validazione complessiva dell'attività di caratterizzazione svolta nell'area della centrale ENEL di Marghera.

Si riportano di seguito alcune prescrizioni che si ritiene dovranno essere seguite nel proseguo dei lavori di bonifica dell'area:

- In relazione alle divergenze riscontrate fra il dato ARPAV e il dato prodotto da ENEL si ritiene che debbano essere inseriti fra i suoli contaminati i campioni S08-8 Prof. 0.6 – 1.6m, S19-4 Prof. 2.3 – 3.0 m per il parametro Arsenico.
- In relazione alle divergenze riscontrate fra il dato ARPAV e il dato prodotto da ENEL si ritiene che i seguenti campioni di acqua siano da considerarsi contaminati anche per la presenza di As nel piezometro 10063 e di Pb nel piezometro 2478.
- Si ritiene necessario, nell'ambito dei controlli relativi alla conclusione dell'intervento di bonifica, l'esecuzione preventiva di ulteriori analisi di intercalibrazione specificatamente per il parametro Zn nei suoli e per l'As nella acque al fine di correggere le anomalie riscontrate.

u.o Bonifiche Siti Inquinati
Dott. Paolo Campaci



Uff. Suoli e Acque sotterranee
Dott. Roberto Scazzola

