



APAT

Il Direttore Generale

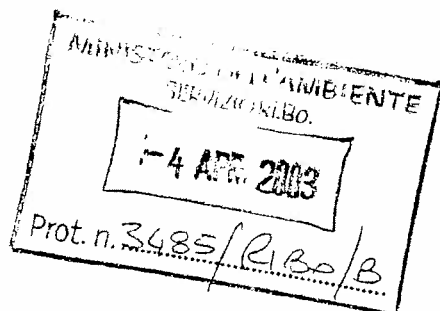
Cogoleto Stoppani B Allegato 6

Roma,

28 MAR. 2003

6582

Prot. n.



Dr. Gianfranco Mascazzini
Ministero dell'Ambiente e della
Tutela del Territorio
Servizio Ri.Bo.
Via Cristoforo Colombo 44
00147 Roma

Oggetto : Sito d'interesse nazionale di Cogoleto (GE) - stabilimento Stoppani: Protocollo per le attività integrative del Piano di Caratterizzazione.

Con la presente, facendo seguito alle richieste della conferenza dei servizi del 4/03/03, si trasmette a codesto rispettabile Servizio il Protocollo Tecnico da utilizzare nell'ambito del completamento/integrazione del Piano di Caratterizzazione, la cui realizzazione è in corso d'opera da parte della società Stoppani.

Si ravvisa che il documento allegato è stato redatto e condiviso dalla scrivente Agenzia, dall'Enea, dall'ISS, dal Dipartimento Provinciale di Genova e dall'ARPAL (Direzione scientifica).

Vi informiamo che copia del presente Protocollo è già stato trasmesso, a cura dell'ARPAL, alla Società Stoppani e, per conoscenza, alla Regione Liguria, alla Provincia di Genova ed ai Comuni di Arenano e Cogoleto.

Con i migliori saluti

Giorgio Cesari

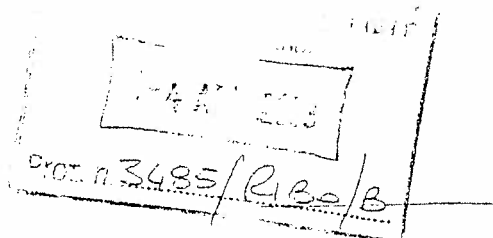
Allegato: Protocollo condiviso dagli enti partecipanti

ARPAL
Direttore Generale

B
Roma.

Prot. n.

Dr. Gianfranco Mascazzini
Ministero dell'Ambiente e della
Tutela del Territorio
Servizio Ri.Bo.
Via Cristoforo Colombo 44
00147 Roma



Oggetto : Sito d'interesse nazionale di Cogoleto (GE) - stabilimento Stoppani: Protocollo per le attività integrative del Piano di Caratterizzazione.

GE VI

Con la presente, facendo seguito alle richieste della conferenza dei servizi del 4/03/03, si trasmette a codesto rispettabile Servizio il Protocollo Tecnico da utilizzare nell'ambito del completamento/integrazione del Piano di Caratterizzazione, la cui realizzazione è in corso d'opera da parte della società Stoppani.

Si ravvisa che il documento allegato è stato redatto e condiviso dalla scrivente Agenzia, dall'Enea, dall'ISS, dal Dipartimento Provinciale di Genova e dall'ARPAL (Direzione scientifica).

Vi informiamo che copia del presente Protocollo è già stato trasmesso, a cura dell'ARPAL, alla Società Stoppani e, per conoscenza, alla Regione Liguria, alla Provincia di Genova ed ai Comuni di Arenano e Cogoleto.

Con i migliori saluti

Giorgio Cesari

Allegato: Protocollo condiviso dagli enti partecipanti

<u>PROTOCOLLO OPERATIVO</u>	3
<u>Campioni di Controllo</u>	4
<u>Tracciato record dei dati richiesti dal Piano Preliminare di Caratterizzazione</u>	5
<u>Analisi dei terreni</u>	5
<u>Analisi delle acque di falda</u>	6
<u>metalli: Unichim 167 previa filtrazione su membrana 0,45 µ</u>	6
<u>Cromo VI e Toluene (solventi aromatici) IRSA q.100</u>	6
<u>Idrocarburi totali : metodo per GC</u>	6
<u>Solfati : cromatografia ionica previa filtrazione</u>	6
<u>Campagna di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee</u>	6
<u>Controlli da parte dell'Autorità Pubblica</u>	7
<u>ALLEGATO 1</u>	8
<u>Determinazione del Cromo esavalente solubile in acqua e misura spettrofotometrica</u>	8
<u>Generalità</u>	8
<u>Campo di applicazione</u>	8
<u>Principio del metodo</u>	8
<u>Riferimenti</u>	9
<u>Apparecchiature e reagenti</u>	9
<u>Campionamento</u>	9
<u>Trattamento del campione</u>	9
<u>Procedimento</u>	9
<u>ESTRAZIONE</u>	9
<u>DETERMINAZIONE</u>	9
<u>Calcoli</u>	9
<u>Precisione</u>	10
<u>ALLEGATO 2</u>	10
<u>Determinazione del Cromo esavalente mediante digestione alcalina e misura spettrofotometrica</u>	10
<u>Generalità</u>	10
<u>Campo di applicazione</u>	10
<u>Principio del metodo</u>	11
<u>Riferimenti</u>	11
<u>Interferenze</u>	11
<u>Apparecchiature e reagenti</u>	11
<u>Campionamento</u>	11
<u>Trattamento del campione</u>	11
<u>Curva di taratura</u>	12
<u>Procedimento per i campioni</u>	12
<u>Calcoli</u>	13
<u>Precisione</u>	13

PROTOCOLLO OPERATIVO

Le avvertenze tecniche contenute nel presente documento, che completa ed integra il protocollo già trasmesso con deliberazione della Provincia di Genova n° 166 prot. gen. 0029148 del 27/03/02, si riferiscono alle attività integrative del Piano Preliminare di Caratterizzazione del sito dello Stabilimento Stoppani, richieste nel corso della Conferenza dei Servizi del 4 marzo 2003; in particolare si tratta di ulteriori 25 sondaggi, di cui almeno 5 da attrezzare a piezometro.

Le indicazioni fornite in questo documento sono prescrizioni a maggior dettaglio di quanto già indicato nell'Allegato 2 del D.M. 471/99 e rispondono alla necessità di fornire indicazioni specifiche per il sito in esame e per le ulteriori prestazioni integrative richieste.

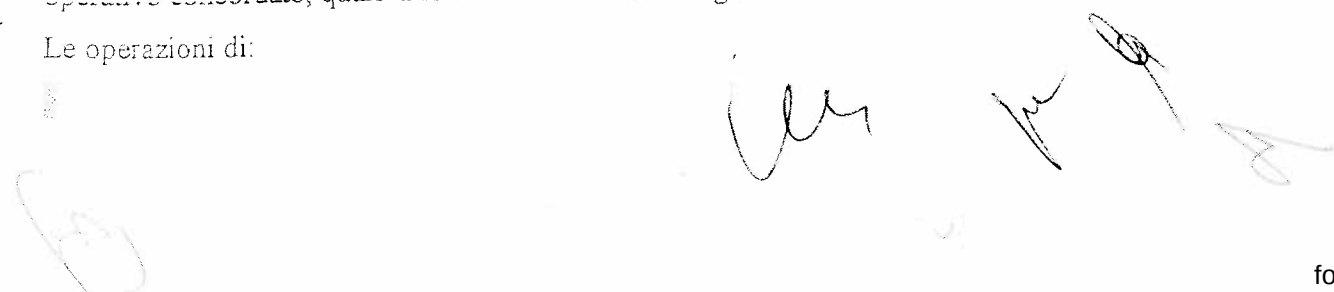
Tutte le attività previste nel presente protocollo operativo dovranno essere predisposte secondo le procedure di qualità definite dalle norme UNI EN ISO 9001/2000.

L'ubicazione dei nuovi punti di sondaggio, sia per la posizione planimetrica sia per la profondità che devono raggiungere, sarà definita con gli enti di controllo APAT e ARPAL, in funzione delle conoscenze già acquisite (caratteristiche strutturali e analisi chimiche dei terreni e delle acque sotterranee).

A tale proposito la società Stoppani dovrà fornire, unitamente alla propria proposta operativa (che dovrà contenere almeno i seguenti elementi: posizionamento dei nuovi sondaggi, profondità che s'intende raggiungere, numero dei campioni distinti per sondaggio, loro quota stimata, tipologia di misure che si prevede d'effettuare nel corso del sondaggio, ubicazione dei nuovi piezometri, misure che s'intendono realizzare in corso d'opera), tutte le informazioni tecniche acquisite nel corso della campagna investigativa prevista dal Piano di Caratterizzazione approvato con delibera della provincia di Genova n°166 del marzo 2002.

Resta inteso che gli enti di controllo potranno, in corso d'opera, apportare modifiche al piano operativo concordato, qualora lo stato effettivo dei luoghi lo rendesse necessario.

Le operazioni di:



- perforazione e messa in opera di piezometri e pozzetti;
- prelievo di suolo, sottosuolo, materiali di riporto e rifiuti;
- formazione e preparazione del campione dai materiali solidi;
- prelievo delle acque sotterranee;
- prelievo delle acque superficiali;
- conservazione, trasporto e preparazione per l'analisi dei campioni solidi e liquidi;
- monitoraggio delle acque di superficie e di falda, ad eccezione della campagna di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee;
- l'esecuzione di prove di permeabilità;

devono essere effettuate nel rispetto del protocollo già trasmesso dall'ARPAL nel mese di febbraio 2002.

Le seguenti prestazioni:

- campioni di controllo;
- tracciato record dei dati richiesti dal Piano Preliminare di Caratterizzazione;
- analisi dei terreni;
- analisi delle acque di falda;
- campagna di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee;

devono essere effettuate nel rispetto di quanto indicato nel presente protocollo.

Campioni di Controllo

Per verificare il grado d'attendibilità dei risultati in ordine alla qualità dei processi di perforazione, campionamento e analisi, saranno inoltre preparati e analizzati i seguenti campioni:

- 1 campione doppio denominato "*blind duplicate*": due campioni di acqua identici saranno contrassegnati con due identificativi differenti ed inviati al laboratorio. Ha lo scopo di verificare la precisione dei risultati delle analisi e verificare eventuali incongruenze.
- 1 campione denominato "*field blank*": sarà costituito da acqua distillata con la quale sarà sciacquata l'attrezzatura di campionamento (guanti monouso, bottiglie, bailer). Ha lo scopo di verificare l'accuratezza delle attività di prelievo dei campioni.

Per la verifica dell'affidabilità dei risultati analitici, il laboratorio incaricato dovrà attuare le procedure di controllo (bianchi, duplicati ecc.) per la calibrazione della strumentazione utilizzata e

l'identificazione di potenziali interferenze. I dati relativi ai controlli di qualità saranno utilizzati per la verifica dell'affidabilità dei risultati e come indicatori di potenziali sorgenti di cross-

[Handwritten signatures and initials]

contamination, ma non potranno essere utilizzati per alterare o correggere i risultati analitici. Tutti i risultati delle attività di controllo effettuate dovranno essere riportati nei certificati analitici.

Tracciato record dei dati richiesti dal Piano Preliminare di Caratterizzazione

Il tracciato record da utilizzare per la fornitura su supporto magnetico delle informazioni grafiche/alfanumeriche raccolte ed elaborate nel corso della campagna investigativa, non essendo comunque vincolante allo svolgimento delle fasi di carotaggio, prelievo campioni, analisi chimiche dei suoli e delle acque, monitoraggio della falda e degli interventi richiesti per la messa in sicurezza d'emergenza della falda, saranno trasmessi, quanto prima, con nota a parte.

Analisi dei terreni

I parametri analitici da eseguire sono quelli previsti dal piano di caratterizzazione e relativi allegati con le metodiche sottoriportate ed eseguiti sul campione essiccato e macinato:

Calcio.....	metodo ARPAL stesso procedimento DM 185/99 XI.1
Cromo totale	DM 185/99 XI.1
Nichel	DM 185/99 XI.1
Zinco	DM 185/99 XI.1
Vanadio	metodo ARPAL stesso procedimento DM 185/99 XI.1
Ferro	metodo ARPAL stesso procedimento DM 185/99 XI.1
Solfati solubili	estrazione con Acqua 1/100 24 h determinazione IC

Per le analisi del Cromo esavalente solubile e del cromo esavalente totale si fa riferimento ai metodi definiti da ISS/ARPAL indicati rispettivamente con N.1 e N.2 che si allegano.

In relazione al posizionamento dei nuovi sondaggi verrà eventualmente prevista su alcuni campioni la determinazione degli idrocarburi (C<12, C>12) prEN 14039.

Inoltre, come del resto previsto anche dal protocollo trasmesso con delibera della Provincia di Genova n° 166 prot. gen. 0029148 del 27/03/02, sui campioni di suolo rappresentativi dei primi 30 centimetri di profondità si richiede l'analisi del parametro Amianto.

Analisi delle acque di falda

Le analisi sono quelle previste dal piano di caratterizzazione e relativi allegati con le seguenti metodiche:

metalli: Unichim 167 previa filtrazione su membrana 0,45 μ ;

Cromo VI e Toluene (solventi aromatici):IRSA q.100;

Idrocarburi totali : metodo per GC;

Solfati : cromatografia ionica previa filtrazione;

IPA: HPLC e rivelazione spettrofluorimetrica.

Consegna dei risultati

Allo scopo di consentire una verifica tempestiva dell'attività svolta, i risultati analitici di volta in volta ottenuti dovranno essere trasmessi ad ARPAL non appena disponibili.

Campagna di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee

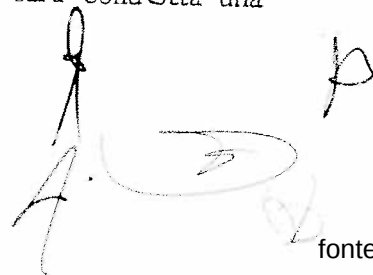
La campagna di monitoraggio delle acque di falda sarà effettuata utilizzando:

- tutti i piezometri già realizzati;
- i piezometri previsti dal piano integrativo richiesto;
- i pozzi attivi;
- i pozzi in corso d'approntamento.

Dati gli elevati valori d'inquinamento della falda, sarà effettuata, per i primi due mesi a partire dalla data di ricevimento formale del presente protocollo, una campagna di misura a cadenza quindicinale.

Successivamente, per tutta la durata della messa in sicurezza della falda, sarà condotta una campagna di misura a cadenza mensile.

Le analisi chimiche interesseranno gli analiti riportati nel presente protocollo.



Inoltre, in ogni pozzo di monitoraggio, oltre al livello piezometrico, dopo aver effettuato lo spurgo, dovranno essere misurati i seguenti parametri: conducibilità elettrica specifica, temperatura, pH, potenziale Redox. L'esame dei dati ottenuti fornirà indicazioni sulle possibili variazioni delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque sotterranee in funzione della profondità al fine di orientare i campionamenti nelle campagne di monitoraggio successive.

Il primo campionamento si deve intendere di tipo statico, mentre i successivi campionamenti da effettuare secondo le tempistiche indicate dalla campagna di monitoraggio sono di tipo dinamico.

In concomitanza con la campagna di misura delle acque di falda dovranno essere prelevati ed analizzati almeno tre campioni di acque superficiali (T. Lerone) e tre campioni di sedimenti, ubicati a monte dell'area di Pian Masino, a valle di Pian Masino = a monte dell'area stabilimento; a valle dell'area stabilimento = prossimo alla foce.

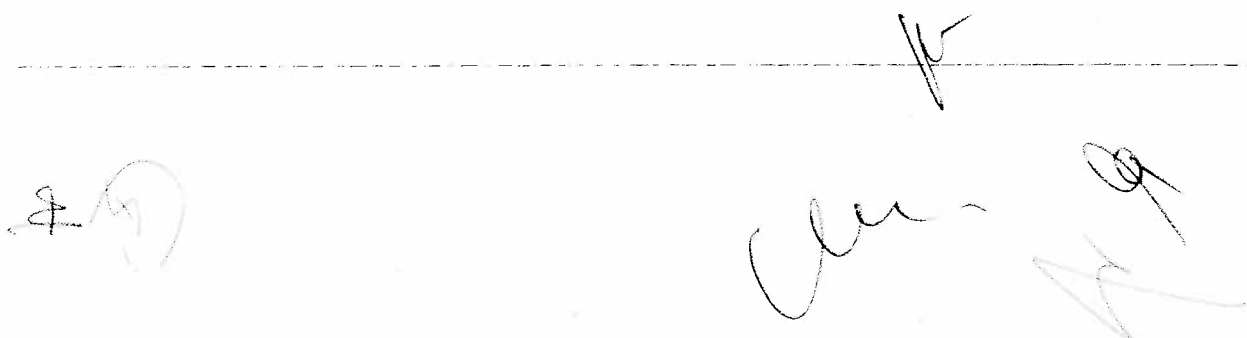
In particolare, per i sedimenti, ogni campione relativo ai 3 punti di prelievo sopracitati, dovrà essere costituito da una campione composito formato da 3 sottocampioni prelevati rispettivamente ad $1/3$, $1/2$ e $2/3$ dalle sponde del torrente Lerone, in direzione ortogonale all'asta fluviale.

Controlli da parte dell'Autorità Pubblica

Gli enti di controllo si riserveranno di presenziare tutte le operazioni di campagna, analisi di laboratorio, nonché alle fasi di monitoraggio indicate nelle sezioni del presente protocollo

Ai fini delle verifiche dello stato di avanzamento lavori, l'azienda dovrà presentare un dettagliato programma di lavoro specificando l'attività su base settimanale. Qualsiasi variazione o ritardo rispetto al programma di lavoro dovrà essere immediatamente comunicato.

Al termine della giornata lavorativa, dovrà essere stilato un verbale, controfirmato dal Direttore lavori, con indicazione delle persone che hanno operato nel cantiere, delle operazioni eseguite e dei problemi riscontrati; gli eventuali scostamenti dal programma di lavoro dovranno essere preventivamente autorizzati dagli enti di controllo.



Determinazione del Cromo esavalente solubile in acqua e misura
spettrofotometrica

Matrice :

Suoli aree interne ed esterne sito nazionale Stoppani Spa

Generalità

Il cromo esavalente può essere presente nel suolo come cromati derivanti dalla produzione, fusione alcalina con calce, fusione alcalina senza calce. Potrebbero essere quindi presenti composti poco solubili come cromato di calcio. Sono presenti inoltre grandi quantità di cromo trivalente derivante dalla produzione, ma anche dal fondo naturale dei materiali lapidei tipici della zona (serpentino).

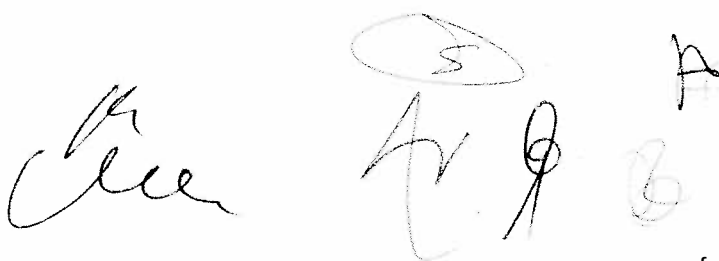
Campo di applicazione

Determinazione Cromo VI su suoli relativi alle aree interne ed esterne del sito nazionale Stoppani Spa.

Principio del metodo

Il Cromo VI viene solubilizzato con acqua distillata mantenendo sotto agitazione per 24 h (rapporto liquido/ solido 100:1) e successivamente determinato sulla soluzione chiarificata mediante reazione colorimetrica con difenilcarbazide (DFC).

Il rapporto di diluizione è stato fissato avuto riguardo alla solubilità del Ca CrO_4 che è pari a 23 gr/l a 20°C.

The bottom of the page contains several handwritten marks. On the left, there is a large, stylized signature. To its right, there are several smaller initials and a circled number '5'. Further right, there are more initials, including one that looks like 'A' and another that looks like 'B'.

Riferimenti

Manuale ANPA 3/2001 16.3 , per quanto riguarda la soluzione estraente (modificata tempistica e rapporto solido/ liquido)

EPA 7196A rev 1 luglio 92 per quanto riguarda la determinazione spettrofotometrica con DFC

Apparecchiature e reagenti

Quelli previsti dal paragrafo 4.0 e 5.0 del metodo di riferimento 7196A

Inoltre: stufa a 105 °C, mulino per macinazione materiale , mortaio di Agata, sistema di agitazione, sistema di filtrazione o centrifuga., vetreria di laboratorio.

Campionamento

– Come da protocollo

Trattamento del campione

Il campione precedentemente essiccato a 105 °C viene macinato con mulino eccentrico a sfere di agata od equivalente ed eventualmente omogeneizzato con mortaio

Procedimento

ESTRAZIONE

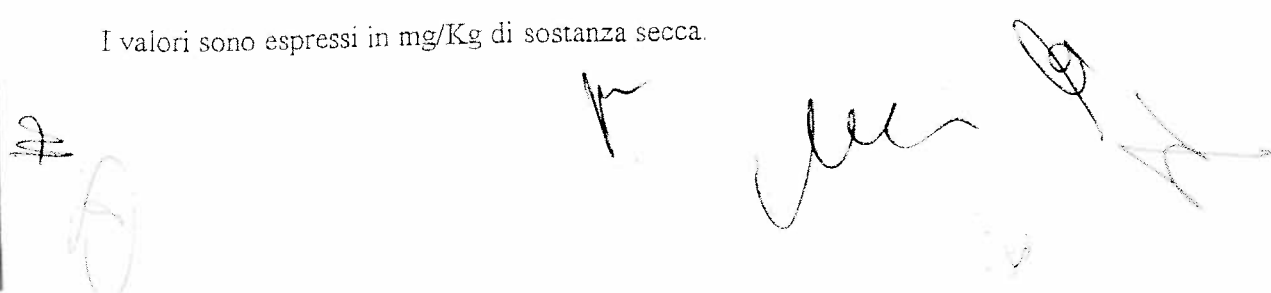
Viene pesato 1 gr di campione (+/- 0.1) in matraccio (beuta) da 150 ml. Si aggiungono 100 ml di H₂O ultrapura e mediante agitatore magnetico si agita per 24 ore. La soluzione viene filtrata e mediante lavaggi con piccole quantità di H₂O ultrapura viene ripristinato il volume di 100 ml.

DETERMINAZIONE

Si esegue la lettura secondo il metodo EPA 7196A (vedi anche per questa parte le indicazioni di dettaglio inserite nella metodica con attacco alcalino Revisione ISS)

Calcoli

I valori sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.



Precisione

Una indicazione relativa alla matrice in questione circa la riproducibilità dell'intera metodica, verrà ricavata da tests di interconfronto eseguiti con più repliche da ARPAL e ISS su campioni reali.

ALLEGATO 2

Determinazione del Cromo esavalente mediante digestione alcalina e misura spettrofotometrica

Matrice:

Suoli aree interne ed esterne sito nazionale Stoppani Spa

Riferimento:

EPA 3060A e 7196A – Revisione ISS/ARPAL

Generalità

Il cromo esavalente può essere presente nel suolo come cromati derivanti dalla produzione, fusione alcalina con calce, fusione alcalina senza calce. Sono presenti inoltre grandi quantità di cromo trivalente derivante dalla produzione, ma anche dal fondo naturale dei materiali lapidei tipici della zona (serpentino).

Campo di applicazione

Determinazione Cromo VI su suoli relativi alle aree interne ed esterne del sito nazionale Stoppani Spa.

Handwritten signatures and initials:
A
Cee

Handwritten signatures and initials:
Ar R

Handwritten signature and initials:
B

Handwritten signature and initials:
H

Principio del metodo

Viene impiegata la digestione alcalina che consente di estrarre i composti solubili ed insolubili di Cromo VI (ad eccezione del cromato di bario che rimane parzialmente indisciolto). Successivamente il Cromo VI viene determinato nell'estratto chiarificato mediante reazione colorimetrica con difenilcarbazide (DFC) alla lunghezza d'onda di 540 μm in ambiente acido.

Riferimenti

EPA 3060A rev 1 dicembre 96 (digestione)

EPA 7196A rev 1 luglio 92 (determinazione spettrofotometrica con DFC)

Per quanto non espressamente indicato si rimanda ai metodi di riferimento.

Interferenze

Vale quanto indicato al paragrafo 3.0 del metodo 3060A.

In particolare L'estrazione in ambiente alcalino impedisce alle sostanze ossidabili eventualmente presenti di ridurre il cromato, in particolare il ferro, che viene precipitato.

L'aggiunta di ioni Mg^{2+} in tampone fosfato impedisce l'eventuale ossidazione di alcuni composti presenti sotto forma di cromo trivalente.

La composizione delle terre in esame non è tale da provocare interferenze dovute a sviluppo di colorazioni provocate da sostanze organiche quali acidi umici, di difficile eliminazione.

Apparecchiature e reagenti

Quelli previsti dal paragrafo 4.0 e 5.0 dei metodi di riferimento 3060A e 7196A

Inoltre: stufa a 105 C, mulino per macinazione materiale, mortaio di Agata, centrifuga, falcon da 50 ml. Viene impiegato Acido Solforico 1:1 al posto di Acido Nitrico per la neutralizzazione.

Campionamento

Come da protocollo

Trattamento del campione

Il campione precedentemente essiccato a 105 °C viene macinato con mulino eccentrico a sfere di agata od equivalente ed eventualmente omogeneizzato con mortaio

Curva di taratura

Come previsto dal punto 7.2 del metodo 7196A, gli standard per la retta di calibrazione vengono preparati prevedendo aggiunta di cloruro di magnesio, soluzione di digestione e tampone fosfato secondo il seguente schema esemplificativo:

(direttamente nelle Falcon da 50 ml)

- Pesare 427 mg di $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ su vetrino
- Riprendere con 25 ml di estraente
- Aggiungere 250 μl di soluzione tampone
- Aggiungere standard di Cr^{VI}
- Aggiungere cautamente H_2SO_4 1:1 fino a pH 7
- Portare al volume finale di 50 ml con acqua bidistillata
- Prelevare direttamente dalla Falcon, dopo agitazione, 2,5 ml di soluzione e scartarla
- Aggiungere 1 ml di difenilcarbazide (DFC)
- Aggiungere cautamente H_2SO_4 concentrato fino a pH 2 (circa 250 μl)
- Portare nuovamente a volume¹

Procedimento per i campioni

2,5 $\pm$ 0,1 g di campione trattato vengono posti nel contenitore di digestione da 250 ml (pallone Duran graduato a collo largo o becker). Dopodiché si procede come segue:

- Aggiungere 50 ml di soluzione estraente direttamente dal matraccio con due pipetrate da 25 ml; la prima per riprendere il vetrino con i 2,5 g di campione e la seconda per riprendere l'altro vetrino con gli 854 mg di $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Aggiungere 500 μl di soluzione tampone
- Aggiungere ulteriori 30 ml di acqua bidistillata al fine di prevenire la successiva formazione di CO_2 , al momento dell'aggiunta dell'acido, che provoca problemi in fase di lettura strumentale.
- Tarare la piastra riscaldante con 50 ml di soluzione estraente posta in un becker da 250 ml e mantenere a 90-95 °C

¹ La preparazione degli standard direttamente in Falcon non influisce sul coefficiente di correlazione della retta di calibrazione, avendo riscontrato valori di r^2 superiori a 0,999

lee

Ar

S

- Mantenere il campione nel contenitore di digestione per circa un'ora a 90-95 °C, agitando all'occorrenza ed evitando inoltre di mandare a secco il campione
- Dopo raffreddamento, riprendere il campione direttamente dal recipiente di digestione con l'aiuto di due aliquote da 10 ml di estraente e equiripartirlo nei contenitori da centrifuga (ad esempio Falcon da 50 ml)
- Centrifugare a 6000 rpm per 10 min
- Riprendere e riunire nella Duran utilizzata, previo risciacquo con acqua bidistillata, le aliquote di surnatante ottenute
- Aggiungere H_2SO_4 (1:1) fino a pH 5-7
- Portare a volume in palloni da 100 ml
- Prelevare dagli stessi 5 ml di soluzione dopo agitazione e scartarla
- Aggiungere 2 ml di DFC
- Aggiungere a piccole dosi da circa 100 μ l, H_2SO_4 puro fino a pH 2 (α = ml H_2SO_4 totali)
- Risciacquare la sonda del pH con β ml di acqua bidistillata fino al volume finale di 100 ml, dove $\beta = 3 - \alpha$
- Attendere circa 5 minuti per lo sviluppo del colore
- Leggere in spettrofotometro UV-VIS alla lunghezza d'onda di 540 nm contro bianco secondo quanto indicato al punto 7.0 del metodo 7196A.
- Dal valore di assorbanza letto ricavare dalla retta di calibrazione la concentrazione in mg/l di Cr VI nella soluzione

Calcoli

I valori sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Precisione

Il metodo di digestione 3060A fornisce una indicazione sulla ripetibilità in termini di differenza percentuale relativa (DPR) tra due prove = < 20%. Il dato viene anche confermato nel metodo 7196A (9.0) che con digestione 3060A indica una DPR su due prove intorno al 17% per un sedimento.

Una indicazione relativa alla matrice in questione circa la riproducibilità dell'intera metodica, verrà ricavata da tests di interconfronto eseguiti con più repliche da ARPAL e ISS su campioni reali.