

Validazione dei dati analitici nelle attività di caratterizzazione e bonifica dei siti contaminati

Salvatore Caldara
(ARPA Sicilia)



Background

- 2013-2014

Il Sistema delle Agenzie Ambientali sente l'esigenza di affrontare e risolvere in maniera condivisa le criticità legate al processo di validazione dei dati analitici prodotti da laboratori terzi, con particolare riferimento a quelli relativi alle attività inerenti i siti contaminati di interesse nazionale



Background

- dicembre 2014

Viene positivamente valutata dal Consiglio Federale la
**“Linea guida per la validazione dei dati analitici
nel processo di validazione dei dati prodotti da
laboratori terzi”, Elaborato della Rete dei
Referenti ARPA/APPA/ISPRA “Qualità e
Accreditamenti” GIVD1 Linea 8 GdL “Validazione
dati Siti Contaminati”**

ARPA Emilia Romagna

ARPA Liguria

ARPA Lombardia

ARPA Sicilia

ARPA Veneto



Background

- La Linea Guida del 2014 “è limitata all’esclusiva *trattazione degli aspetti puramente analitici (statistici)*, essendo le altre attività previste, quali i *piani e procedure di campionamento e caratterizzazione, di diretta competenza delle Direzioni Tecniche delle Agenzie, da trattare nel Comitato Tecnico Permanente*”.



GdL 9



GdL 9 - Procedura per la validazione dei dati analitici da parte degli Enti di controllo relativamente alle attività di caratterizzazione e bonifica dei siti contaminati, nonché delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale.

• Gennaio 2015  POD

➤ *Componenti del Gruppo di Lavoro 15 Agenzie + ISPRA*

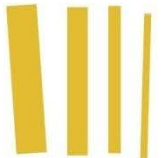
Calabria (Rosaria Chiappetta) - Campania (Salvatore Di Rosa) – Emilia Romagna (Carla Gramellini) – Friuli Venezia Giulia (Alessandro Felluga) – Lazio (Marilena Tedeschi) – Liguria (Daniela Fanutza) – Lombardia (Rocco Racciatti) – Piemonte (Maurizio Di Tonno) – Sardegna (Roberto Dessì) - Toscana (Stefano Menichetti) – Umbria (Eugenia Peirone) – Valle d’Aosta (Fulvio Simonetto) – Veneto (Paolo Giandon) – Puglia (Domenico Gramegna) – Marche (Isabella Paparoni) – ISPRA (Nicoletta Calace, Fulvio Onorati)



- Gennaio 2015 - POD

- *Obiettivi*

A partire da quanto già in essere a livello Regionale, l'obiettivo di questo gruppo di lavoro è quello di redigere una procedura che, unitamente a quanto già contemplato nella Linea guida già adottata, fornisca un approccio metodologico condiviso per superare le criticità che le Agenzie si trovano ad affrontare in qualità di organo di controllo nell'ambito dei procedimenti di bonifica.



Fasi

Attività propedeutiche all'acquisizione di informazioni dal Sistema Agenziale	Predisposizione e trasmissione al GdL, per condivisione, di uno schema di questionario per acquisire informazioni in merito a: <ul style="list-style-type: none"> - procedure su validazioni bonifiche già presenti a livello regionale; - documentazione di riferimento; - criticità riscontrate nei procedimenti di validazione. 	✓
Trasmissione questionario alla rete dei referenti	Trasmissione del questionario, dopo approvazione del GdL, alla Rete dei Referenti per la compilazione.	✓
Acquisizione informazioni	Compilazione e trasmissione dei questionari da parte della rete dei referenti con allegate procedure locali, ove presenti.	✓
Analisi e valutazione delle informazioni e definizione dell'indice della procedura	Valutazione del materiale acquisito, individuazione temi di approfondimento e predisposizione di indice della procedura.	✓
Approfondimenti tematici	Stesura dei capitoli della procedura	✓
Stesura finale della procedura	Integrazione capitoli e stesura finale .	✓
Verifica con la rete dei referenti	Presentazione della proposta di procedura, approvata dal GdL, alla rete dei referenti	✗
		✗



Fasi

Durante la valutazione del materiale acquisito con i questionari emergono alcune criticità.

Proposta: suddivisione delle attività in 3 sottogruppi per una migliore e più snella stesura dei capitoli della procedura:

Sottogruppo 1 – Attività di campo;

Sottogruppo 2 – Attività di collaudo;

Sottogruppo 3 – Monitoraggio Validazione dati analitici (sperimentazione applicazione Linea guida 2014)



Sottogruppo 1 – Attività di campo



- Stesura capitoli

Sottogruppo 2 – Attività di collaudo



- Stesura capitoli

Sottogruppo 3 – Monitoraggio
Validazione dati analitici
(sperimentazione applicazione Linea guida 2014)

*Ha
evidenziato
criticità*



E' stato quindi predisposto un documento "Bozza febbraio 2017"

Sistema Nazionale della Protezione dell'Ambiente – GDL 9

PROCEDURA PER LA VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI DA PARTE DEGLI ENTI DI CONTROLLO RELATIVAMENTE ALLE ATTIVITÀ DI CARATTERIZZAZIONE E BONIFICA DEI SITI CONTAMINATI



BOZZA - Febbraio 2017

Al Gruppo di lavoro che ha elaborato il documento hanno partecipato:

ARPA Calabria	R. Chiappetta , I. Meringolo
ARPA Campania	S. Di Rossa
ARPAE Emilia Romagna	C. Gramellini , A. Lo Monaco
ARPA Friuli Venezia Giulia	A. Felluga
ARPA Lazio	M. Tedeschi, R. Cintoli
ARPA Liguria	D. Fanutza
ARPA Marche	I. Paparini
ARPA Lombardia	R. Racciatti , P. Perfumi
ARPA Piemonte	M. Di Tonno, P. Rossanigo
ARPA Puglia	D. Gramegna
ARPA Sardegna	R. Dessi
ARPA Sicilia	S. Bifulco , S. Caldara – coord. GdL, M. Farina, O. Grasso, M. Fiore
ARPA Toscana	S. Menichetti
ARPA Umbria	E. Peirone , A. Scanocechi
ARPA Veneto	P. Giandon
ARPA Valle d'Aosta	F. Simonetto
ARPA Trento	G. Tonidandel
ISPRA	A. Pini, F. Onorati, N. Calace , F. Pascarella

La sezione relativa alle attività di campo (capitoli 1-9) è stata curata dal [Dott. Marcello Farina](#) e dalla [Dott.ssa Silvana Bifulco](#) (ARPA Sicilia) con i preziosi contributi di ARTA Abruzzo, ARPA Emilia Romagna, ARPA Friuli Venezia Giulia, ARPA Liguria, ARPA Lombardia, ARPA Piemonte, ARPA Veneto.

Il sottogruppo 3 Coordinato dal [dott. Rocco Racciatti](#) (ARPA Lombardia) ha sviluppato l'attività di monitoraggio e verifica dell'applicabilità delle Linee guida per la validazione dei dati analitici nel processo di validazione dei dati prodotti da laboratori terzi Elaborato della Rete dei Referenti ARPA /APPA/ISPRA "Qualità e Accreditamenti" - GIVD1 Linea 8] - GdL "Validazione dati Siti Contaminati">> del 2014. Tale attività, con il contributo particolare del [dott. Stefano Menichetti](#) (ARPA Toscana) e del [dott. Alessandro Felluga](#) (ARPA Friuli Venezia Giulia) è sintetizzata nella relazione in Appendice 2 curata dal [dott. Paolo Perfumi](#) (ARPA Lombardia).

Indice del documento

Prima parte generale con richiami normativi

1.SCOPO

2.CAMPO DI APPLICAZIONE

3.DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI

4.RIFERIMENTI NORMATIVI E TECNICI

5.RUOLI E COMPETENZE

6.ITER AMMINISTRATIVO

6.1 Procedura Ordinaria Ex Art. 242 D.Lgs. 152/06

6.2 Procedura Semplificata Ex Art. 249 D.Lgs. 152/06

6.3 Procedura Semplificata per le Operazioni di Bonifica Ex Art. 242-Bis



Indice del documento

Seconda parte

7. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITA' DI CONTROLLO

7.1 Valutazione del Piano di Caratterizzazione

7.1.1 Informazioni generali e ricostruzione storica delle attività produttive svolte sul sito

7.1.2 Elaborazione del modello concettuale preliminare del sito

7.1.3 Predisposizione del Piano di Caratterizzazione

7.2 Controllo in Campo delle Indagini previste dal Piano di Caratterizzazione

7.3 Approvazione degli Esiti del Piano di Caratterizzazione (Validazione)

7.4 Valutazione dell'Analisi di Rischio

7.4.1 Controlli documentali preliminari

7.4.2 Verifica dell'analisi di rischio

7.5 Espressione di Parere sul Progetto Operativo di Bonifica o Messa In Sicurezza

7.6 Controllo in Campo su Attività di Bonifica o Messa In Sicurezza

7.7 Relazione Tecnica di Collaudo della Bonifica finalizzato alla Certificazione

7.8 Monitoraggi Successivi all'analisi di Rischio o Bonifica (sopralluoghi/validazione)

7.9 Quadro Sinottico delle Attività



Indice del documento

Terza parte – protocolli di campionamento

8.PROTOCOLLO PER IL PRELIEVO DI CAMPIONI DI SUOLO, SOTTOSUOLO, MATERIALI DI RIPORTO

8.1 Obiettivi

8.2 Materiali ed apparecchiature

8.3 Operazioni preliminari

8.4 Decontaminazione delle attrezzature per il prelievo

8.5 Operazioni di perforazione

8.6 Trattamento del materiale prelevato

8.7 Perforazioni eseguite su superfici impermeabilizzate

8.8 Stratificazione dei campioni

8.8.1 Caratterizzazione del top-soil

8.8.2 Caratterizzazione del suolo insaturo

8.8.3 Caratterizzazione del suolo saturo

8.8.4 Campionamenti aggiuntivi

8.8.5 Campionamento da cumuli

8.8.6 Campionamento pareti e fondo scavo



Indice del documento

Terza parte – protocolli di campionamento

8.PROTOCOLLO PER IL PRELIEVO DI CAMPIONI DI SUOLO,
SOTTOSUOLO, MATERIALI DI RIPORTO

8.9 Formazione del campione per l'analisi dei composti non volatili

8.10 Formazione del campione per l'analisi dei composti volatili

8.11 Registrazione ed etichettatura dei campioni

8.12 Sigillatura dei campioni

8.13 Gestione e trattamento del suolo, sottosuolo, materiali di riporto e
rifiuti

8.14 Preparazione del campione per le analisi di laboratorio dei
composti non volatili

8.14.1 Conservazione

8.14.2 Essiccamento

8.14.3 Vagliatura



Indice del documento

Terza parte – protocolli di campionamento

8.PROTOCOLLO PER IL PRELIEVO DI CAMPIONI DI SUOLO, SOTTOSUOLO, MATERIALI DI RIPORTO

8.15 Preparazione del campione per le analisi di laboratorio dei composti volatili

8.15.1. Conservazione

8.15.2. Preparazione

8.16 Espressione dei risultati analitici

8.17 Modalità di acquisizione e di richiesta di analisi della terza aliquota (aliquota C)



Indice del documento

Terza parte – protocolli di campionamento

9. PROTOCOLLO PER IL CAMPIONAMENTO DELLE ACQUE SOTTERRANEE

- 9.1. Obiettivi
- 9.2. Materiali ed apparecchiature
- 9.3. Installazione dei pozzi di monitoraggio delle acque sotterranee
- 9.4. Operazioni preliminari
- 9.5. Operazioni di spurgo del pozzo di monitoraggio
- 9.6. Procedure di campionamento
- 9.7. Profondità di campionamento
- 9.8. Formazione del campione per le analisi delle acque sotterranee
- 9.9. Identificazione e conservazione dei campioni



Appendice 1 – Indagini indirette

1.1 Indagini geofisiche

1.1.1 Sismica a rifrazione con onde P e SH

1.1.2 Sondaggi elettrici verticali (S.E.V.)

1.1.3 Tomografia geoelettrica

1.1.4 Metodo elettromagnetico TDEM e FDEM

1.1.5 Indagine Georadar GPR

1.2 Prove di permeabilità “in situ”

1.2.1 Prove di permeabilità tipo “Lefranc” nei fori di sondaggio

1.2.2 Prove Lefranc a carico costante

1.2.3 Prove Lefranc a carico variabile

1.2.4 Prove di permeabilità tipo “LUGEON” nei fori di sondaggio



Appendice 2

Documento del Sottogruppo 3 del GdL 9 - fase applicativa sperimentale della *“Linea guida per la validazione dei dati analitici nel processo di validazione dei dati prodotti da laboratori terzi”* (Elaborato della Rete dei Referenti ARPA /APPA/ISPRA *“Qualità e Accreditamenti”* - GIVD1 Linea 8 - GdL *“Validazione dati Siti Contaminati”*)

- Sono state raccolte, dai partecipanti al GdL, coppie di dati analitici, provenienti dai Laboratori Arpa e da quelli Privati, relativi ad attività di indagine o caratterizzazione condotte su casi reali nei territori di rispettiva competenza.
- Le coppie di dati sono state inserite nei fogli di calcolo previsti dalla LG del 2014

la LG evidenziava forti criticità dal momento che risultavano sostanzialmente non validabili anche coppie di dati che mostravano trend coerenti



Appendice 2

L'elemento di maggior criticità è stato individuato nel calcolo dell'indice normalizzato En.

E' stata quindi formulata una revisione del foglio di calcolo introducendo la possibilità di ripetere la sperimentazione su stesse serie di dati, modificando di volta in volta i seguenti parametri:

- intervalli previsti dall'appendice C: (per $LOQ < Val < 10\% \text{ CSC}$; per $10\% \text{ CSC} < Val < 80\% \text{ CSC}$ e per $Val > 80\% \text{ CSC}$);
- il grado riempimento;
- lo scheletro.

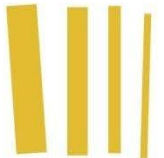
Pur provando a modificare in vario modo sia gli intervalli che il grado di riempimento richiesto, in tutti gli esempi presi in considerazione non si è pervenuti a *validazione*, ad eccezione dei casi in cui i valori delle concentrazioni rilevati dai laboratori fossero quasi tutti inferiori alla CSC



Appendice 2

Per superare le criticità riscontrate, sono state condotte, sugli stessi dati, alcune elaborazioni che prevedono l'applicazione di diversi test statistici parametrici e non quali:

- il test di confronto di Bland Altman, per la valutazione della precisione complessiva;
- il test dei segni;
- il test della mediana;
- i coefficienti di correlazione di Pearson e Spearman;
- il confronto delle incertezze (attraverso En);
- test di normalità per l'eventuale applicazione del t-test posto che la distribuzione dei dati in esame ha mostrato per lo più andamenti non normali

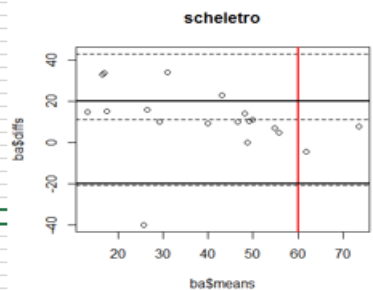
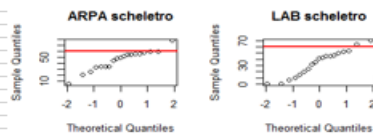


	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	
1						Cr totale lmo/ko ssi	Cr totale lmo/ko ssi	Cr totale lmo/ko ssi	Cr totale lmo/ko ssi	Cr totale lmo/ko ssi	Cr totale lmo/ko ssi		Piombo lmo/ko ssi	Piombo lmo/ko ssi	Piombo lmo/ko ssi	Piombo lmo/ko ssi	Piombo lmo/ko ssi	Piombo lmo/ko ssi
2		Intervalli (\$)	%CSC	%RMP		150	D	fs	D-fs	cfr	cnt	100	D	fs	D-fs	cfr	cnt	
3		100 <Val< 10% (0)	10			15	4	0	4		4	10	0	0	0		0	
4		10% <Val< 80% (1)		70			13	4	9	6,3	3		13	3	10	7	7	
5		Val >80 % CSC (2)	80	95		120	19	1	14	0,95	1		19	5	14	4	3,8	
6																		
7		CAMPIONE	S = Scheletro [%]			Esiti Analitici	Incertezza	Validazione				Esiti Analitici	Incertezza	Validazione				
8		Stigla	%SV2mm ARPA	ARPA LAB	% S	ARPA LAB	ARPA LAB	En %				ARPA LAB	ARPA LAB	En %				
24	ASE-12 [2-3]	45,52	54,48	31,8	22,68	26	34,8	5	6,5	0,9688346	VF1	45	60,9	8	10,5	1,0875	VF1	
25	ASE-15 [2-3]	65,58	34,42	18,7	15,72	46	55,8	8	9,7	0,7245522	VV1	69	105,9	12	16,8	1,6615	VF1	
26	ASE-23 [2-3]	74,87	25,13	10,0	15,13	26	35,1	5,1	6,6	1,0168014	VF1	22	16,8	4	3,5	0,9118	VV1	
27	ASE-27 [7-8]	44,73	55,27	44,5	10,77	38	103,7	7	16,5	3,4828336	VF1	215	187	31	27,2	0,6451	VV2	

CONCLUSIONI

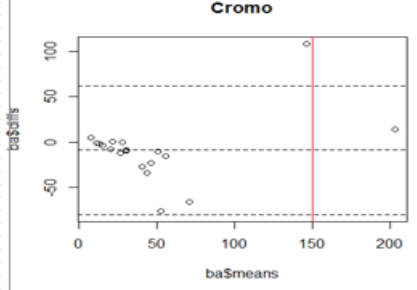
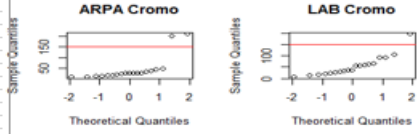
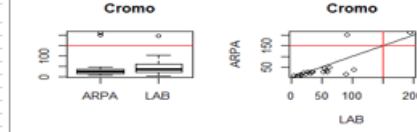
Su 19 dati 5 non sono validabili a causa dello scheletro. Dei rimanenti 14 sono validabili i 4 dell'Intervallo (0) e 1 dell'intervallo (2), mentre i 9 dell'intervallo (1) non sono validabili in quanto non si raggiunge il 70% di En%.
TOTALE: 5 dati validabili su 19.

Su 19 dati 5 non sono validabili a causa dello scheletro. Dei rimanenti 14 sono validabili i 10 dell'intervallo (1) in quanto almeno il 70% dei dati presenta En% > 1,7 cpt su 7 cfr. I 4 dell'intervallo (2) non sono invece validabili perchè solo 1 dato su 4,8 presenta valori di En% > 1.
TOTALE: 10 dati validabili su 19.



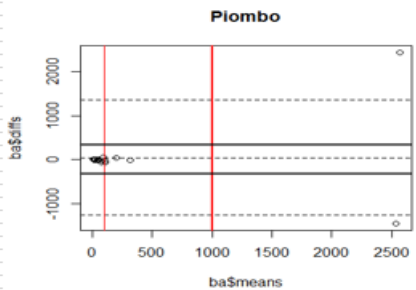
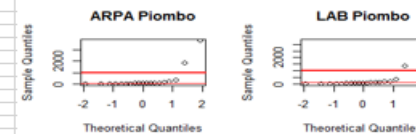
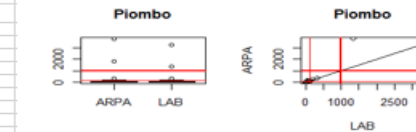
Wilcoxon signed rank test
data: ARPA and LAB
V = 167, p-value = 0,002399
alternative hypothesis: true location shift is not equal to 0

< 0,05 si rifiuta l'ipotesi nulla => differenze significative
I limiti d'accordo di BA superano il limite di tolleranza della CSC/3.
Le differenze sono significative
CONCLUSIONE: dati inaccurati e con differenze significative
NON VALIDABILI



Wilcoxon signed rank test
data: ARPA and LAB
V = 39, p-value = 0,02299
alternative hypothesis: true location shift is not equal to 0

< 0,05 si rifiuta l'ipotesi nulla => differenze significative
I limiti d'accordo di BA rientrano ampiamente nei limiti di tolleranza della CSC/3 pur con differenze significative.
CONCLUSIONE: dati accurati seppur affetti da un errore sistematico dunque VALIDABILI



Wilcoxon signed rank test
data: ARPA and LAB
V = 66, p-value = 0,2579
alternative hypothesis: true location shift is not equal to 0

non differenze significative
I limiti d'accordo di BA superano il limite di tolleranza della CSC/3, tuttavia le differenze non risultano significative.
CONCLUSIONE: dati inaccurati ma non affetti da errore sistematico dunque VALIDABILI

Appendice 2

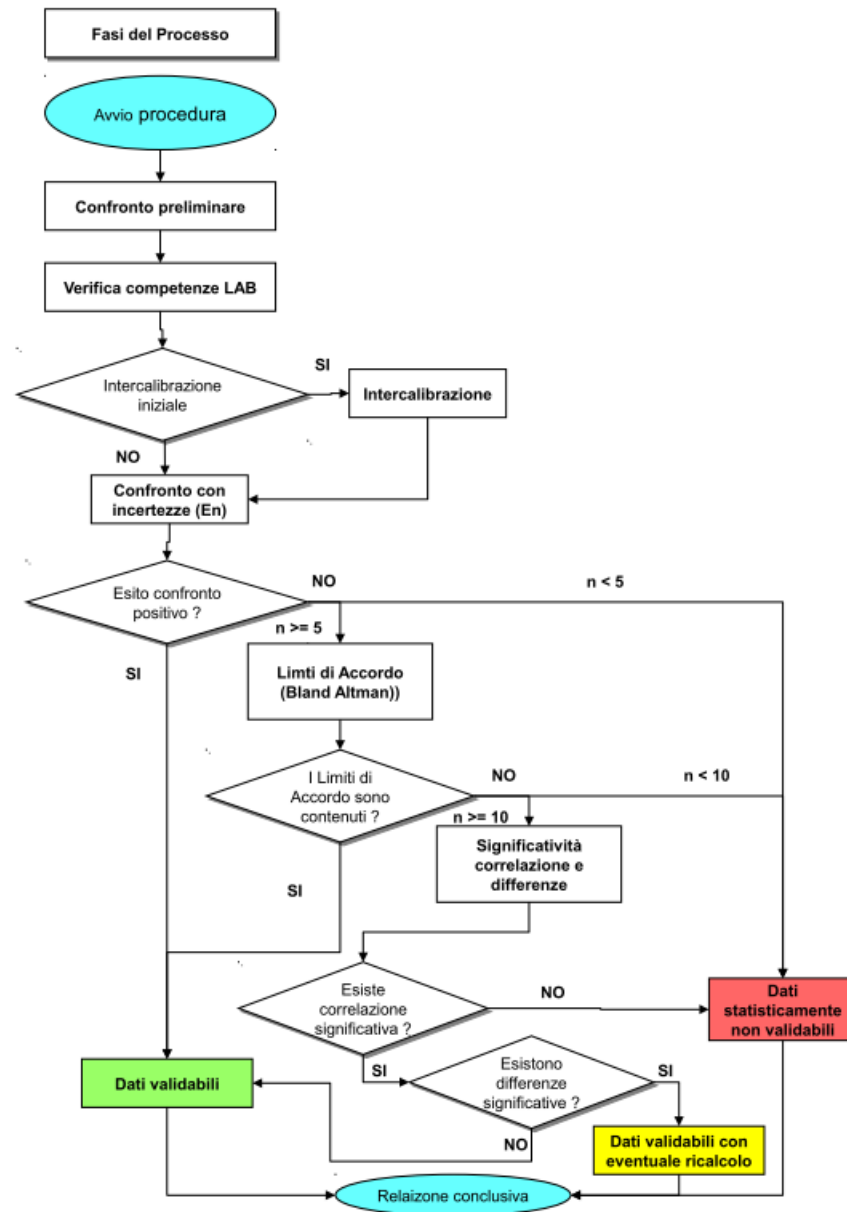
In definitiva è maturata la convinzione che il sistema di validazione dei dati non potesse essere vincolato ab origine all'indice di normalità, bensì dovesse convergere verso una **valutazione esperta** ovvero costituire il punto di arrivo di un procedimento volto a verificare il maggior numero possibile di elementi utili all'espressione di un giudizio di accordo o disaccordo sugli esiti delle campagne di campionamento e analisi.

Le Agenzie partecipanti al sottogruppo 3 hanno tuttavia differenziato le proprie valutazioni circa le possibili modalità per superare le criticità riscontrate.

In ultimo sono stati proposti due diversi possibili percorsi di revisione della procedura di validazione sintetizzati nel seguente schema di flusso, volto a individuare i passaggi procedurali necessari a guidare la *valutazione esperta*.



Appendice 2



Alcune osservazioni

Nel corso della sperimentazione una delle Agenzie ha ribadito il ruolo fondamentale della verifica (statistica) della correlazione dei dati ai fini della valutazione di confrontabilità dei set analitici di parte e pubblici. Vero è infatti che l'errore di campionamento è principalmente casuale, ma altrettanto vero è che ad oggi non risulta misurabile [ai fini dell'applicazione della LG2014]. Bisogna pertanto puntare sull'errore sistematico eventualmente evidenziato dall'indice En, quale significativo indizio di differenze laboratoristiche, con conseguenti verifiche sulla qualità dei laboratori.

Scopo del GdL 9 è proprio quello di definire procedure (di campo e di valutazione dei risultati analitici) tali da minimizzare l'errore dovuto al campionamento.

Alcuni test statistici introdotti erano stati già valutati durante i lavori del GdL che ha elaborato il documento del 2014.



Proposte:

- Definire ed approvare i protocolli di campionamento;
- Sperimentare i protocolli e provare ad applicare la LG 2014 a set di dati (di ARPA e di Lab di parte) acquisiti secondo tali procedure (verificando rigorosamente, ad esempio, le corrette fasi di prelievo, conservazione e preparazione del campione, valutazione della percentuale di recupero, ecc.);
- Attivare un confronto con il GdL *“Validazione dati Siti Contaminati” della Rete dei Referenti ARPA /APPA/ISPRA “Qualità e Accreditamenti” - GIVD1 Linea 8 che ha elaborato il documento del 2014.*



Il Gruppo di Lavoro:

ARPA Calabria	R. Chiappetta, I Meringolo
ARPA Campania	S. DiRosa
ARPAE Emilia Romagna	C. Gramellini, A. Lo Monaco
ARPA Friuli Venezia Giulia	A. Felluga
ARPA Lazio	M. Tedeschi, R. Cintoli
ARPA Liguria	D. Fanutza
ARPA Marche	I. Paparoni
ARPA Lombardia	R. Racciatti, P. Perfumi
ARPA Piemonte	M. Di Tonno, P. Rossanigo
ARPA Puglia	D. Gramegna
ARPA Sardegna	R. Dessi
ARPA Sicilia	S. Bifulco, S. Caldara, M. Farina, O. Grasso, M. Fiore
ARPA Toscana	S. Menichetti
ARPA Umbria	E. Peirone, A. Sconocchia
ARPA Veneto	P. Giandon
ARPA Valle d'Aosta	F. Simonetto
ARPA Trento	G. Tonidandel

ISPRA



RICERCA, SITI INQUINATI, SISTEMAZIONI, E PER LA RIFEDERAZIONE DELL'AMBIENTE

WORKSHOP • ROMA 22 febbraio 2017

A. Pini, F. Onorati, N. Calace, F. Pascarella

