

# **Idrocarburi pesanti nel suolo/sottosuolo nell'area del cantiere del Pozzo esplorativo Pergola 1 (Marsico Nuovo; Pz)**

1. Cosa sono
2. Quale ne è l'origine
3. Esportabilità del modello concettuale

## ***Eros Bacci***

Professore di ECOTOSSICOLOGIA  
Biologo, Libero Professionista  
Via Lorenzo Lippi, 31  
53034 Colle di Val d'Elsa (SI)



La torre di perforazione del Pozzo esplorativo Pergola 1

**3 dicembre 2015**

Incarico conferito da ENI spa (5 giugno 2015)

## INDICE

PREMESSA E SCOPO .....	3
PERGOLA 1: I LUOGHI.....	4
PERGOLA 1: QUALE SUBSTRATO.....	6
PERGOLA 1: L'ETÀ DEL SUBSTRATO.....	8
PERGOLA 1: LA CONCENTRAZIONE DI IDROCARBURI PESANTI .....	9
PERGOLA 1: GLI IDROCARBURI SONO SOLO ALIFATICI, CON LARGA DOMINANZA DI <i>n</i> -ALCANI A CATENA LUNGA.....	12
LO SCHELETRO NELL'ARMADIO .....	20
IL METODO ANALITICO PER IDROCARBURI CON C>12 È UN METODO DA <i>SCREENING</i> .....	22
IL SOLVENTE PER L'ESTRAZIONE DEI CAMPIONI DI SUOLO/SOTTOSUOLO NON È ADATTO .....	25
UN PIANO DI VERIFICA SUI SUOLI DI SUPERFICIE DI PERGOLA.....	26
RISULTATI: ASPETTI QUANTITATIVI.....	28
IL SOLVENTE IMPIEGATO PER L'ESTRAZIONE .....	30
RISULTATI: ASPETTI QUALITATIVI .....	30
GLI <i>n</i> -ALCANI DISPARI A CATENA LUNGA: UN OTTIMO MARKER DI ORIGINE	35
CONCLUSIONI SUGLI IDROCARBURI NEI CAMPIONI DI SUOLO/SOTTOSUOLO DI PERGOLA 1.....	38
ESPORTABILITÀ DEL MODELLO CONCETTUALE DI PERGOLA 1 .....	39
A) I BOSCHI DELLA TOSCANA – CAMPIONAMENTO DEL 2 NOVEMBRE 2015.....	39
B) IL SITO IN ANTE OPERAM DI SANT'ELIA 1 – CERRO FALCONE 7 .....	41
C) IL SEDIMENTO DEL PERTUSILLO IN REGIME DI MAGRA MOLTO SPINTA .....	43
RISULTATI CAMPAGNA INTEGRATIVA .....	45
MA SE SONO LE PARAFFINE DELLE CERE VEGETALI DEVONO ESSERE UBIQUITARIE .....	48
NEI SEDIMENTI DEI CORSI D'ACQUA DELLA VAL D'AGRI E DEL PERTUSILLO ABBONDANO GLI "IDROCARBURI CON C>12" .....	50
GLI <i>n</i> -ALCANI COME MARCATORI DEL GREGGIO DELLA VAL D'AGRI .....	53
GLI <i>n</i> -ALCANI COME SOLI IDROCARBURI DELLE CERE VEGETALI .....	55
NECESSITÀ DI INTERVENIRE SULLA PROCEDURA ANALITICA DEGLI IDROCARBURI PESANTI (CON C>12).....	56
CONCLUSIONI.....	60

## Premessa e scopo

Il lavoro nasce dalla constatazione che durante la campagna di monitoraggio *ante operam* sul sito destinato al cantiere del Pozzo esplorativo Pergola 1 (Marsico Nuovo; PZ), sono stati rilevate, nei campioni di suolo e sottosuolo, concentrazioni di *Idrocarburi pesanti (con C>12)*, quasi sempre misurabili ed, in un caso, oltre il valore soglia di contaminazione (CSC) stabilito dalla normativa vigente in materia di rifiuti e bonifica dei siti contaminati<sup>1</sup>.

Il monitoraggio nel suolo e nel sottosuolo *ante operam* si esegue allo scopo di verificare se nel sito destinato all'opera non vi siano anomalie di origine naturale relative alle sostanze normate per legge. Segnatamente si tratta di elementi in tracce, come ad esempio il Berillio, il Cobalto, il Rame che nelle rocce sedimentarie possono presentare livelli naturalmente anomali, oltre il valore della CSC sopra richiamata, oppure di sostanze organiche che, per qualche motivo più o meno conosciuto, danno delle positività reali che dovranno essere identificate e riconosciute naturali, se del caso, per non costituire un problema all'esercizio sia del cantiere esplorativo, sia in fase di coltivazione del giacimento qualora se ne verificassero le condizioni.

Lo stesso accade per le acque sotterranee dove è ricorrente la presenza di Ferro e Manganese in concentrazioni relativamente elevate quando si è in presenza di ambienti naturali scarsamente ossigenati. Questi creano le condizioni per il passaggio in soluzione dei due elementi che in natura abbondano in tutti i tipi di rocce, ignee e sedimentarie. A livello della Crosta Terrestre il Ferro vale attorno al 5% ed il Manganese lo 0,1%<sup>2</sup>, generando normalmente livelli in acqua dell'ordine dei 10 microgrammi per litro in quanto le forme ossidate presenti nelle rocce non sono solubili in acqua. Ma se la tensione di O<sub>2</sub> cade, allora passano in forma ridotta e si sciolgono nell'acqua sotterranea e producono livelli anche di tre ordini di grandezza più elevati. Questo può accadere, ad esempio, in un paleo-alveo fluviale dove la presenza di detriti organici consuma ossigeno.

Ritornando al comparto suolo/sottosuolo, nel caso in esame si poteva osservare una diffusa presenza di Idrocarburi pesanti, caratterizzata da una discreta regolarità nei reperti, nel senso che i valori erano dell'ordine della decina di mg/kg di suolo secco, senza picchi oltre 100. Questa distribuzione raccolta dei reperti, unita con la collocazione del sito in area indisturbata da azioni umane potenzialmente inquinanti con quel tipo di sostanze, se si esclude il grasso della catena della motosega, ha stimolato questo lavoro alla ricerca del perché di questi reperti.

---

<sup>1</sup> Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale" pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96.

<sup>2</sup> Clarke F.W., H.S. Washington (1924) The composition of the Earth's crust. USGS, Professional Paper n. 127.

Come si vede dalla foto di copertina, il sito è in prossimità del colmo di una collina coperta da un bosco fitto. Si tratta di una coltura arborea (bosco ceduo<sup>3</sup>), costituita da un querceto (*Quercus robur*), con piante giovani (circa 10 anni) sviluppatasi dopo l'ultimo taglio. Una eventuale contaminazione avvenuta per spargimento accidentale di grasso per la catena della motosega darebbe un quadro "quantale", del tipo tutto a nulla, con valori di contaminazione rari e molto elevati, su uno sfondo di "minore di" riferito al limite di quantificazione delle analisi.

Ma se si è di fronte ad una contaminazione "naturale", sorge il problema di come si è generata: si tratta di idrocarburi da petrolio greggio? Oppure da distillati della più diversa natura? Oppure si tratta di idrocarburi non *petrogenici*, come i precedenti, ma *biogenici* che non hanno nulla a che veder né con il greggio, né con i distillati.

Lo scopo di questo lavoro consiste nel rispondere al quesito di cui al paragrafo che precede, mirando all'obiettivo di rispondere alla domanda: che idrocarburi abbiamo trovato a Pergola 1.

E va oltre, cercando di stabilire quanto:

- il "modello Pergola" sia esportabile in altri siti della Val d'Agri o del Mondo intero, presente e passato (nel senso che le rocce sedimentarie portano dentro di sé viva memoria del passato, neanche tanto recente);
- il "modello suolo/sottosuolo" sia esportabile ai sedimenti attuali di fossi, torrenti, fiumi e laghi, anche artificiali, con particolare riferimento al Lago di Pietra del Pertusillo;
- sia necessario modificare l'approccio corrente attuale impiegato nella misura degli Idrocarburi con  $C > 12$ .

Il tutto dopo aver proceduto ad un inquadramento generale del sito ed ad un riepilogo degli eventi.

## Pergola 1: i luoghi

Il cantiere di perforazione del pozzo esplorativo Pergola 1 si trova a poco più di 2 km in linea d'aria in direzione ENE dalla frazione di Pergola, comune di Marsico Nuovo (PZ), in un'area disboscata nei secoli scorsi, in passato adibita a pratiche agricole non intensive e, più di recente, a pascolo per ovini e bovini. Il cantiere ha visto l'avvio della perforazione del pozzo esplorativo il 31 agosto 2015. La perforazione continuerà per circa 8 mesi, sino a raggiungere l'obiettivo che si trova oltre 3000 metri più in basso. L'area di lavoro confina su tre lati con un bosco ceduo largamente dominato da *Quercus robur* dove si possono incontrare bovini al pascolo brado e le relative deiezioni. In Figura 1 l'inquadramento geografico del sito in esame.

---

<sup>3</sup> Bosco che con quel tipo di essenze vegetali, deve essere sottoposto a taglio (totale) quando raggiunge l'età di almeno 20 anni. Se arriva a superare i 40 anni deve essere gestito come "fustaia".



**Figura 1.** – Il cantiere Pergola 1. In mezzo: com'era *ante operam*, visto da Nord.

## Pergola 1: quale substrato

Attualmente, come all'epoca della raccolta dei campioni per questa indagine, l'unità litostratigrafica pristina non è più disponibile. Tuttavia al bordo del bosco che si trova sul versante Sud (Figura 1), è tuttora presente in abbondanza, nella stessa configurazione di quella originale che si trovava sotto la piattaforma artificiale che è stata realizzata per dare vita al cantiere.

Per conoscere la denominazione dell'unità litostratigrafica affiorante nel sito in esame si può consultare, in prima battuta, la Carta Geologica d'Italia, fogli 1/50.000 sul sito ISPRA<sup>4</sup> dove è disponibile il Foglio Geologico 489 – Marsico Nuovo (in allestimento per la stampa).



**Figura 2.** – L'area in esame si trova all'interno di una *litofacies* di Scisti Silicei del tipo Pignola-Abriola (STSc, in azzurro). Periodo: Era Mesozoica, Triassico superiore (Retico) sino al Giurassico superiore (Titoniano).

Come si vede in Figura 2, l'area in discussione si trova all'interno del litotipo STSc.

La formazione *STSc = litofacies Pignola- Abriola* è costituita da argilliti selcifere, selci radiolaritiche e radiolariti, con intercalazioni di calcareniti e calciruditi, spesso silicizzate<sup>5</sup>.

La sezione tipo è spessa oltre 150 metri ed è costituita da diversi litotipi. Iniziando dal basso si incontrano un'alternanza di marne grigio verdi, calcari marnosi biancastri e diaspri rossi per circa 40 metri, poi argilliti verdi, marne e calcari marnosi rossi (40 m), argilliti selcifere e diaspri rossi (20 m), marne rosse e calcareniti a grana fine (15 m), diaspri rossi e talora verdognoli (20 m), argilliti rosse e verdi con rare brecciole calcaree gradate (22 m), diaspri rossi e verde smeraldo, con intercalati livelli torbiditici (2 m), diaspri rossi e bruni manganeseferi con *slumping* (12 m)<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> <http://www.isprambiente.gov.it/Media/carg/>

<sup>5</sup> Scandone P. (1967) - Studi di geologia lucana: la serie calcareo-silico-marnosa ed i suoi rapporti con l'Appennino calcareo. *Boll. Soc. Nat. in Napoli*, 76 (2): 301-469, 17 tavv., Napoli.

<sup>6</sup> Cita M.B. *et al.*, Eds (2006). Catalogo delle formazioni. Unità tradizionali, Carta Geologica d'Italia 1:50.000, Quaderni serie III, Volume 7, Fascicolo VII, 382 pp.

In testa, quindi, una copertura con oltre dieci metri di sedimenti plastici derivanti dalla destabilizzazione di un pendio o di una sua porzione dando luogo ad un processo di accumulo e deformazione (questo è il significato del termine “*slumping*”). Il fenomeno si manifesta quando una zona acclive dà luogo a frane, magari per una sollecitazione sismica, per poi accumularsi in modo disordinato in una zona pianeggiante a quota inferiore.

Ecco la ragione per la quale il terreno di Pergola, *ante operam*, come quello fuori perimetro cantiere, si presentava e si presenta come in Figura 3.



**Figura 3.** – Il suolo e, per alcuni metri, il sottosuolo di Pergola: Scisti silicei della *litofacies Pignola-Abriola*, dopo *slumping*.

Al contrario, lungo la scarpata sul bordo della strada di accesso al cantiere, gli Scisti silicei appaiono ancora ben ordinati (Figura 4).



**Figura 4.** – Gli Scisti silicei ancora ben ordinati lungo la scarpata di bordo strada di accesso al cantiere.

La pedogenesi, pertanto, ha avuto origine dalla disgregazione delle componenti meno stabili della formazione, producendo, con le componenti più fini, un suolo che porta al suo interno, oltre alle sollecitazioni attuali, tutta la sua storia.

## Pergola 1: l'età del substrato

Sulla base dei dati bio- e litostratigrafici gli Scisti Silicei del tipo STc, della *litofacies* Pignola-Abriola sono stati inseriti nell'intervallo Norico superiore-Titoniano<sup>7</sup>. Ovvero si tratta di rocce sedimentarie che hanno un'età compresa tra i 150 milioni di anni (Titoniano: da 150,8 a 145,5; corrisponde alla fine del Giurassico e dell'era Mesozoica<sup>8</sup>) ed i 205 milioni di anni del Norico superiore, penultimo piano del Periodo Triassico.

Se gli Idrocarburi pesanti non derivassero da fenomeni di contaminazione (senza alcun danno agli organismi) o di inquinamento ambientale (con danni misurabili sui viventi)<sup>9</sup>, che sono legati al nostro tempo, ma derivassero in qualche maniera dalla Natura, l'età delle rocce sedimentarie e dei suoli da esse generati potrebbe giocare un ruolo strategicamente rilevante. In Val d'Agri c'è un giacimento di petrolio che ha avuto origine milioni di anni fa, dopo che le sostanze organiche presenti in certe rocce sono entrate in quella che in gergo tecnico si chiama "oil window", che è un livello termico tra 65 e 150 °C (150 e 300 °F), che permette al *Kerogen*, porzione di sostanza organica presente nella roccia sedimentaria, di trasformarsi in petrolio greggio. Se la finestra termica è tra i 150 °C ed i 200 °C allora si può formare gas naturale. I processi avvengono in profondità, dove vi sono anche elevati valori di pressione.

Il giacimento della Val d'Agri ha un'età tra i 10 ed i 50 milioni di anni, il che significa che le rocce di Pergola in questione di anni ne hanno 100÷150 milioni di più. La causa è da ricercarsi nei movimenti dello strato superficiale della Crosta Terrestre che hanno posto sopra agli strati più giovani quelli più antichi.

**Il periodo d'origine della formazione di Pergola coincide con la parte centrale dell'Era Mesozoica, che è rappresentata dal Periodo Giurassico**, quello in cui i padroni della Terra erano i Dinosauri, il clima era di tipo tropicale per la scarsa inclinazione dell'asse terrestre e le foreste di conifere, insieme alle felci arboree fornivano in modo adeguato sussistenza ai grandi erbivori.

Le rocce sedimentarie che traevano origine sia dalla disgregazione della litosfera dell'epoca, sia da fenomeni di deposizione chimica per evaporazione dell'acqua (i.e.: le evaporiti del Messiniano), sia dalla deposizione di materiale biologico (come quello derivante dai fitodetriti e dai *faecal<sup>10</sup> pellet*). La "pompa biologica" degli oceani (come dei mari chiusi) ha sempre rappresentato un modo per portare sostanza organica dalla porzione di biosfera raggiunta dalla radiazione solare verso le profondità dell'oceano attraverso l'apporto continuo dall'alto di materiali sospesi che, una volta aggregati riescono a dare origine alla "marine snow"<sup>11</sup>, che, naturalmente, non è la neve e che contiene anche una componente che si origina negli ecosistemi terrestri. In altre parole, quei sedimenti portano memoria sia della vita acquatica marina, che di quella delle acque interne, come pure della vita terrestre vegetale e animale.

<sup>7</sup> M.B. Cita et al. (Editors) (2006). Catalogo delle formazioni. Unità tradizionali, Carta Geologica d'Italia 1:50.000, Quaderni serie III, Volume 7, Fascicolo VII, 382 pp.

<sup>8</sup> Commissione Internazionale di Stratigrafia dell'IUGS.

<sup>9</sup> Bacci E. (1994) *Ecotoxicology of Organic Contaminants*. Lewis Publishers/CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA.

<sup>10</sup> US: fecal.

<sup>11</sup> Turner, J.T. (2015) Zooplankton fecal pellets, marine snow, phytodetritus and the ocean's biological pump. *Progress in Oceanography*, 130: 205-248.

## Pergola 1: la CONCENTRAZIONE di Idrocarburi pesanti

In questo contesto si collocano i reperti delle indagini sul contenuto in Idrocarburi pesanti nel suolo e nel sottosuolo di Pergola 1.

Partiamo dai primi reperti che hanno messo in luce questa diffusa apparente anomalia. I dati sono tratti dal documento ENI *PROGETTO PERGOLA 1 – Perforazione Pozzo Esplorativo*. Monitoraggio Ambientale Ante Operam del settembre 2014 e rimontati in Tabella 1. Si tratta di campioni di suolo superficiale che di sottosuolo, raccolti in corrispondenza dell'area destinata alla realizzazione della piattaforma di perforazione. Non si indica la precisa postazione di ogni punto di campionamento, per la quale si rimanda al lavoro citato or ora. La ragione: ai fini del presente lavoro l'ubicazione esatta del punto di presa del campione non è rilevante.

**Tabella 1.** - Idrocarburi pesanti in campioni di terreno e di sottosuolo a Pergola 1.

Sigla campione	Profondità da piano campagna, m	Frazione granulometrica da 2 cm a 2 mm, g/g	Idrocarburi con C>12; mg/kg secco
MS3	0,0÷0,5	48,8±1,7	48,1±9,4
MS1	1,8÷2,0	25,8±0,9	14,5±6,8
MS2	0,0÷0,3	38,7±1,4	13,1±6,8
MS2	1,7÷2,0	35,4±1,2	< 10
MS3	1,7÷2,0	41,2±1,5	< 10
MS3	0,0÷0,4	10,5±0,4	35,6±8,2
MS4	0,0÷0,3	10,9±0,4	31,0±7,9
MS4	1,7÷2,0	19,1±0,7	< 10
MS5	0,0÷0,2	22,9±0,8	22,6±7,3
MS5	1,5÷2,0	46,8±1,6	34,6±8,2
MS6	0,0÷0,4	50,8±1,8	25,5±7,5
MS6	1,7÷2,0	47,0±1,7	< 10
MS7	0,0÷0,2	15,6±0,6	31,1±7,9
MS7	1,7÷2,0	< 0,1	< 10
PZ3bis	0,0÷0,5	49,7±1,8	41,4±8,8
PZ3bis	0,5÷1,5	53,2±1,9	26,3±7,5
PZ3bis	8,0÷9,0	29,1±1,0	49,4±9,6
PZ2	0,0÷0,6	29,5±1,1	27,7±7,6
PZ2	0,6÷1,5	42,3±1,5	14,0±6,8
PZ2	12,3÷12,7	35,5±1,3	< 10
PZ2	24,0÷25,0	30,8±1,1	< 10
PZ3	16,0÷17,0	40,2±1,4	16,0±6,9
PZ1	0,0÷0,3	23,9±0,9	46,6±9,3
PZ1	10,0÷10,8	0,8±0,1	< 10
PZ1	14,4÷15,0	47,9±1,7	< 10
PZ1	24,0÷25,0	47,1±1,7	31,5±7,9
TS1	0,1÷0,2	9,9	34,5
TS2	0,1÷0,2	11,8	13,8
TS3	0,1÷0,2	10,6	12,1
TS4	0,1÷0,2	29,6	18,3
TS5	0,1÷0,2	9,7	13,4
TS6	0,1÷0,2	43,5	15,8
TS7	0,1÷0,2	22,2	11,7
TS8	0,1÷0,2	19,1	11,0
TS9	0,1÷0,2	13,2	< 10
TS10	0,1÷0,2	17,1	< 10
TS11	0,1÷0,2	48,1	< 10
TS12	0,1÷0,2	10,7	< 10
TS13	0,1÷0,2	19,5	< 10
TS14	0,1÷0,2	45,8	< 10
TS15	0,1÷0,2	17,7	< 10
TS16	0,1÷0,2	16,6	15,5
TS17	0,1÷0,2	43,2	18,0
TS18	0,1÷0,2	24,6	< 10
TS19	0,1÷0,2	27,3	< 10
TS20	0,1÷0,2	6,7	< 10

Questo è il quadro che è emerso, dove anche qualche campione ad oltre 20 metri di profondità presenta tracce di idrocarburi misurabili.

Per completare il quadro un campione di approfondimento sul livello 24÷25 metri nel piezometro denominato PZ2bis campionato il 4 novembre 2014.

**CHELAB  
SILLIKER**  
a Mérieux NutriSciences Company  
segue rapporto di prova n. 15/000082295



LAB N° 0051

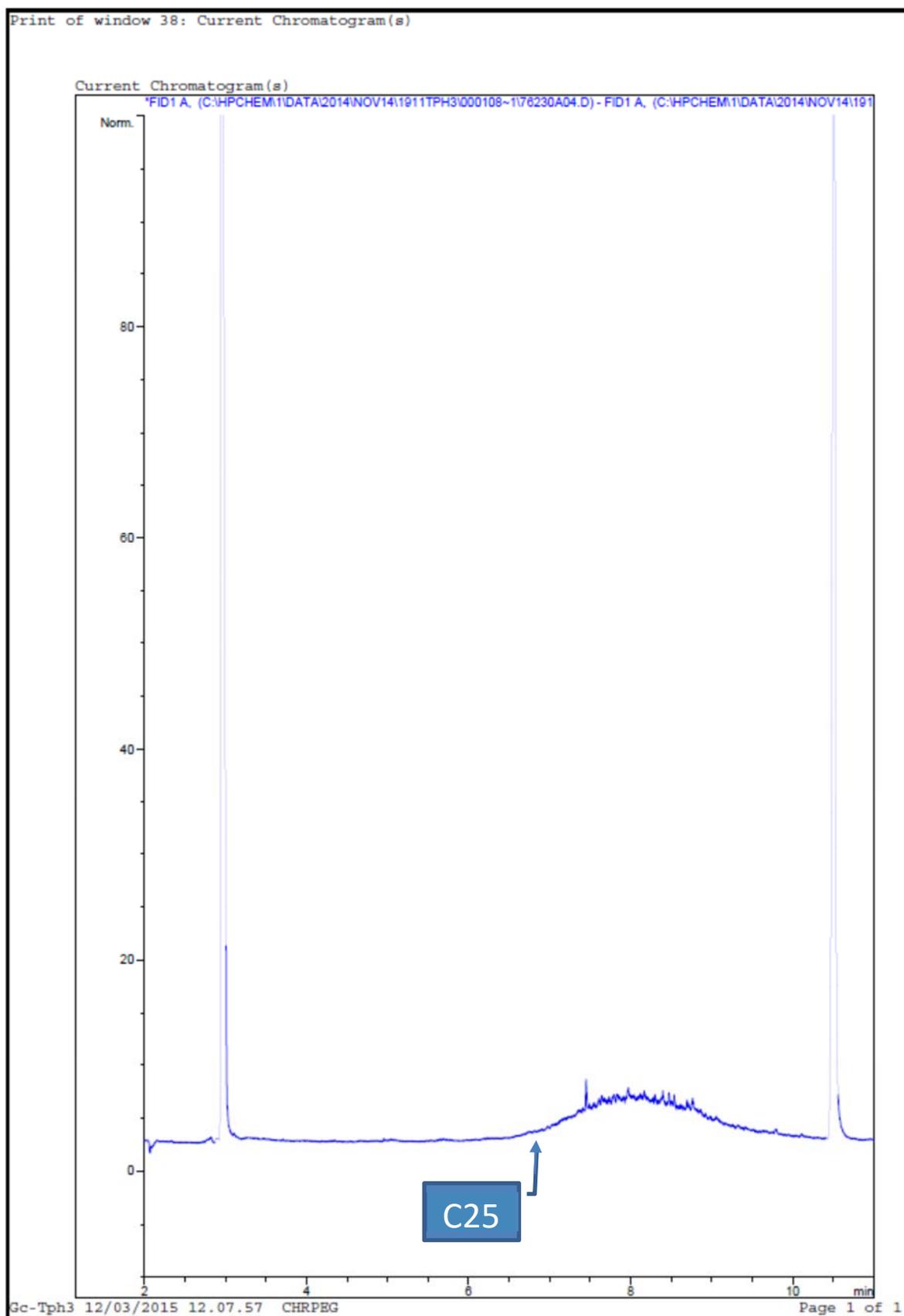
RISULTATI ANALITICI								
	Valore/ Incertezza	U.M.	Valori di riferimento	Riferimenti	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
Met: EPA 5021A 2003 + EPA 8015 D 2003								
<b>IDROCARBURI &gt; C12</b>	<b>108±17</b>	mg/kg (su s.s.)	<250 TAB. 1/B	A/B	10	-18/11/2014		
Met: ISO 16703:2004			<50 TAB. 1/A <750 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B		14/11/2014- -19/11/2014	02	76
COMPOSIZIONE DELLA FRAZIONE IDROCARBURICA								
FRAZIONE AROMATICA								
MetA: EPA 5021A 2003 + EPA 8280 C 2006								
MetB: EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007								
Idrocarburi aromatici C9-C10	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011	14/11/2014- -17/03/2015	02	77
Idrocarburi aromatici C11-C22	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,10	14/11/2014- -17/03/2015	02	78
FRAZIONE ALIFATICA								
MetC: EPA 5021A 2003 + EPA 3550 C 2007 + EPA 8015 D 2003								
MetD: ISO 16703:2004								
Idrocarburi alifatici C5-C8	< RL	mg/kg (su s.s.)			2,2	14/11/2014- -17/03/2015	02	79*
Idrocarburi alifatici C9-C18	< RL	mg/kg (su s.s.)			10	14/11/2014- -17/03/2015	02	80*
Idrocarburi alifatici C19-C36	88±32	mg/kg (su s.s.)			10	14/11/2014- -17/03/2015	02	81
COMPOSIZIONE FRAZIONE AROMATICA < C12								
Met: EPA 5021A 2003 + EPA 8280 C 2006								
Idrocarburi aromatici C6	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011	14/11/2014- -17/03/2015	02	82*
Idrocarburi aromatici C7-C8	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011			83*
								84*
								85
								86*
								87*

Quanto sopra con la frazione granulometrica da 2 cm a 2 mm pari all'1,9±0,1 % (massa/massa). Su questo si tornerà nella prossima sezione, qui di seguito.

Qui, a differenza di tutti i campioni precedenti c'è una novità: il superamento della CSC di legge (108 mg/kg secco, contro 50). Fatto che ha posto il problema "Idrocarburi pesanti" all'attenzione di tutte le Parti interessate alla tematica.

Nel rapporto di prova (RdP) che precede, si vede che la stragrande maggioranza degli Idrocarburi rinvenuti nel campione sono alcani lineari nel segmento C19-C36. Manca la componente aromatica, sia dei monoaromatici (leggeri e volatili; anche mobili in acqua) sia dei policiclici (IPA), meno mobili verso l'acqua e l'aria, specie nei composti più pesanti.

Se si osserva il gascromatogramma del campione (Figura 5) si vede qualcosa di più: gli idrocarburi sono lontani da C19 e sono collocati oltre C25, attorno a C30.



**Figura 5.** – Gascromatogramma su rivelatore ad ionizzazione di fiamma (*flame ionization detector*, FID) del campione di sottosuolo al livello 24÷25 metri nel piezometro denominato PZ2bis campionato il 4 novembre 2014. I picchi a 3 minuti ed ad 10 minuti e mezzo sono, nell'ordine il n-Decano (C=10), e l'n-Tetracontano (C=40). C25 indica dove sarebbe uscita la paraffina satura lineare con 25 atomi di Carbonio (Pentacosano).

Questo fatto, insieme alla distribuzione “regolare” dei reperti è già un indizio di una origine naturale del fenomeno osservato.

Gli “Idrocarburi con  $C>12$ ” sono costituiti da catene lunghe, con  $C>25$ , sono paraffine sature e lineari. La componente naftenica non è rilevante, come la componente alchenica. Per quanto riguarda i policiclici aromatici (IPA) vale la pena ripetere che si è sotto il limite di rivelabilità anche nei campioni di cui alla Tabella 1.

Queste paraffine sature sono sostanze non volatili ed insolubili in acqua, non degradabili, specie se nascoste nel terreno. Resistono intatte per milioni di anni. Pertanto negli idrocarburi di Pergola non si può escludere una componente fossile, giurassica, con circa 150 milioni di anni di sopravvivenza dentro la roccia sedimentaria.

Quanto sopra non esclude una componente attuale e più recente di quella fossile.

Il peso relativo delle due in ciascun campione va oltre lo scopo del presente scritto, mentre è necessario entrare nel meccanismo che genera, nel nostro Paese, il parametro “Idrocarburi con  $C>12$ ”.

Rimane il fatto che tra 24 e 25 metri di profondità la componente fossile è sicuramente dominante, non potendo essere trasportati dall’acqua o dall’aria da un apporto a livello del terreno superficiale.

Prima di puntare verso la ricerca della natura di questi idrocarburi, vi sono aspetti che richiedono un approfondimento:

1. Lo scheletro;
2. La tecnica di quantificazione per gascromatografia con FID (*flame ionization detector*);
3. L’adeguatezza del solvente impiegato per l’estrazione degli idrocarburi dai campioni di suolo & sottosuolo.

## Pergola 1: gli idrocarburi sono solo Alifatici, con larga dominanza di *n*-Alcani a catena lunga

Siccome questo aspetto è di fondamentale importanza, è opportuno porlo nella dovuta evidenza: tutti i reperti relativi all’analisi degli Idrocarburi nei campioni prelevati a Pergola 1 durante le indagini *ante operam* sono costituiti da una UNICA COMPONENTE: quella delle Paraffine, dove dominano quelle lineari, ovvero degli *n*-Alcani. Questo aspetto è stato chiarito *a posteriori* con il Laboratorio, che a titolo di esempio della tipologia di reperti su richiesta del Committente ha prodotto il RdP che segue, dove si specifica quanto sopra.

Si mostra qui di seguito, a mo’ di esempio, il reperto in PZ2bis prelevato nel novembre 2014.

**RAPPORTO DI PROVA 15/000082295**

ANNULLA E SOSTITUISCE IL RAPPORTO DI PROVA 14/000431163

data di emissione 18/03/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA  
DISTRETTO MERIDIONALE  
UNITA' SIME VIA DEL  
CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

**Dati campione**

Numero di accettazione 14.076230.0004  
Consegnato da SDA Express Courier il 13/11/2014  
Data ricevimento 13/11/2014  
Proveniente da PRELIEVO REALIZZATO PRESSO L'AREA POZZO "PERGOLA 1"  
Descrizione campione TERRENO DA SONDAGGIO - PZZ BIS - PROFONDITA' DA 24.00 m A 25.00 m

**Dati campionamento**

Campionato da Personale esterno TECNICO ENI SPA il 04/11/2014


**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	Valori di riferimento	Riferimenti	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>								
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 1	1,9±0,1	% p/p			0,10	14/11/2014- -18/11/2014	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	9,92±0,42	% p/p			0,050	14/11/2014- -17/11/2014	02	3
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>								
ANIONI Met: EPA 9056 A 2007						14/11/2014- -20/11/2014	02	4
Cloruri	15,0±6,8	mg/kg (come Cl su s.s.)			10		02	5
Fluoruri	< RL	mg/kg (come F su s.s.)	<100 TAB. 1/A <2000 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	10		02	6
Solfati	< RL	mg/kg (come SO4 su s.s.)			10		02	7
CIANURI LIBERI Met: ISO 17380:2013	< RL	mg/kg (su s.s.)	<1 TAB. 1/A <100 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -20/11/2014	02	8
CARBONATI Met: DM 13/09/1999 ALL V PARTE 1	87,4±26,5	g/100 g (su s.s.)			0,10	17/11/2014- -19/11/2014	02	9
ANTIMONIO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/A <30 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,40	14/11/2014- -19/11/2014	02	10*
ARSENICO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	1,57±0,61	mg/kg (su s.s.)	<20 TAB. 1/A <50 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	11
BERILLIO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	< RL	mg/kg (su s.s.)	<2 TAB. 1/A <10 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,40	14/11/2014- -19/11/2014	02	12
CADMIO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	< RL	mg/kg (su s.s.)	<2 TAB. 1/A <15 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,40	14/11/2014- -19/11/2014	02	13
CALCIO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	214 000 ±28 000	mg/kg (su s.s.)			83	14/11/2014- -19/11/2014	02	14
COBALTO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	0,94±0,54	mg/kg (su s.s.)	<20 TAB. 1/A <250 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	15
CROMO ESAVALENTE Met: EPA 3060 A 1996 + EPA 7196 A 1992	< RL	mg/kg (su s.s.)	<2 TAB. 1/A <15 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	1,0	14/11/2014- -20/11/2014	02	16
CROMO TOTALE Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	7,5±1,1	mg/kg (su s.s.)	<150 TAB. 1/A <800 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	17
MERCURIO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	< RL	mg/kg (su s.s.)	<1 TAB. 1/A <5 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,40	14/11/2014- -19/11/2014	02	18
NICHEL Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	5,82±0,92	mg/kg (su s.s.)	<120 TAB. 1/A <500 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	19
PIOMBO Met: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	0,93±0,34	mg/kg (su s.s.)	<100 TAB. 1/A <1000 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,40	14/11/2014- -19/11/2014	02	20
								21



a Mérieux NutriSciences Company

segue rapporto di prova n. 15/000082295



LAB N° 0051

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	Valori di riferimento	Riferimenti	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>POTASSIO</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	236±43	mg/kg (su s.s.)			8,0	14/11/2014- -19/11/2014	02	22
<b>RAME</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	37,2±4,9	mg/kg (su s.s.)	<120 TAB. 1/A <800 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	23
<b>SELENIO</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	< RL	mg/kg (su s.s.)	<3 TAB. 1/A <15 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	24
<b>STAGNO</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	< RL	mg/kg (su s.s.)	<1 TAB. 1/A <350 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	25
<b>TALLIO</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	< RL	mg/kg (su s.s.)	<1 TAB. 1/A <10 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	26
<b>VANADIO</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	2,58±0,62	mg/kg (su s.s.)	<90 TAB. 1/A <250 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	27
<b>SODIO</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	132±13	mg/kg (su s.s.)			8,0	14/11/2014- -19/11/2014	02	28
<b>ZINCO</b> Met.: DM 13/09/1999 GU N°24821/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	28,6±3,7	mg/kg (su s.s.)	<150 TAB. 1/A <1600 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,80	14/11/2014- -19/11/2014	02	29
<b>COMPOSTI AROMATICI</b> Met.: EPA 5021A 2003 + EPA 8260 C 2006						14/11/2014- -19/11/2014	02	30
<b>Benzene</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,1 TAB. 1/A <2 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,011			31
<b>Etilbenzene</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,5 TAB. 1/A <50 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,011			32
<b>Stirene</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,5 TAB. 1/A <50 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,011			33
<b>Toluene</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,5 TAB. 1/A <50 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,011			34
<b>Xileni</b>	<0,022	mg/kg (su s.s.)	<0,5 TAB. 1/A <50 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B				35
<b>Composti aromatici totali</b>	<0,022	mg/kg (su s.s.)	<1 TAB. 1/A <100 TAB. 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B	0,022			36*
<b>COMPOSTI ORGANICI E ALOGENATI VOLATILI</b> Met.: EPA 5021A 2003 + EPA 8260 C 2006						14/11/2014- -19/11/2014	02	37
<b>Ter-amilmetiletero</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011			38*
<b>Etil-ter-butiletore</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011			39
<b>Metil-ter-butiletore</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011			40
<b>n-PARAFFINE VOLATILI</b> Met.: EPA 5021A 2003 + EPA 8260 C 2006						14/11/2014- -19/11/2014	02	41
<b>N-pentano</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			42*
<b>N-decano</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			43*
<b>N-nonano</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			44*
<b>N-ottano</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			45*
<b>n-Undecano</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			46*
<b>N-eptano</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			47*

Modello 763/SQ rev. 4

Pagina 3 di 6

I risultati contenuti nel presente Rapporto di prova si riferiscono esclusivamente al campione oggetto di analisi. Il presente Rapporto di prova non può essere riprodotto parzialmente, salvo autorizzazione scritta di Chelab.

Chelab S.r.l. a Mérieux NutriSciences company  
Head office: Via Fratta 25 31023 Resana, Italy Phone. +39 0423.7177 / Fax +39 0423.715058 www.chelab.it  
VAT nr. 01500900269, R.E.A Treviso n. 156079 Fully paid up € 103.480,00.



a Mérieux NutriSciences Company

segue rapporto di prova n. 15/00082295



LAB N° 0051

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	Valori di riferimento	Riferimenti	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
N-esano	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			48*
n-Dodecano	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44			49*
<b>COMPOSTI ORGANICI VOLATILI 1</b>						14/11/2014- 18/11/2014	02	50
Met.: EPA 3550 C 2007 + EPA 8015 D 2003								
Isobutilacetato	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7			51*
Isopropilacetato	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7			52*
Metilacetato	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7			53*
N-butilacetato	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7			54
Propilacetato	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7			55*
Ter-butilacetato	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7			56
Etilacetato	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7			57
<b>COMPOSTI AROMATICI POLICICLICI</b>						14/11/2014- 20/11/2014	02	58
Met.: EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007								
Benzo (a) antracene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,5 TAB. 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			59
Benzo (a) pirene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			60
Benzo (b) fluorantene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,5 TAB. 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			61
Benzo (k) fluorantene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			62
Benzo (g,h,i) perilene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			63
Crisene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<5 TAB. 1/A 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			64
Dibenzo (a,e) pirene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,1 TAB. 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			65
Dibenzo (a, i) pirene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			66
Dibenzo (a,l) pirene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			67
Dibenzo (a,h) pirene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			68
Dibenzo (a,h) antracene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			69
Indeno (1,2,3-cd) pirene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<0,1 TAB. 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			70
Pirene	< RL	mg/kg (su s.s.)	<5 TAB. 1/B 1/A	DL 152/06 TAB1 A/B	0,025			71
Ipa totali	<0,025	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/A 1/B	DL 152/06 TAB1 A/B				72*
<b>OTTENE</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			4,7	14/11/2014- 18/11/2014	02	73*
Met.: EPA 3550 C 2007 + EPA 8015 D 2003								
<b>MERCAPTANI</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,44	14/11/2014- 25/11/2014	02	74*
Met.: MP 1410 rev D 2005								
<b>IDROCARBURI &lt;= C12</b>	< RL	mg/kg (su s.s.)	<10 TAB. 1/A	DL 152/06 TAB1	2,2	14/11/2014-	02	75*

Modello 763/SQ rev. 4

Pagina 4 di 6

I risultati contenuti nel presente Rapporto di prova si riferiscono esclusivamente al campione oggetto di analisi. Il presente Rapporto di prova non può essere riprodotto parzialmente, salvo autorizzazione scritta di Chelab.

Chelab S.r.l. a Mérieux NutriSciences company

Head office: Via Fratta 25 31023 Resana, Italy Phone. +39 0423.7177 / Fax +39 0423.715058 www.chelab.it  
VAT nr. 01500900269, R.E.A Treviso n. 156079 Fully paid up € 103.480,00.

## RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	Valori di riferimento	Riferimenti	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
Met: EPA 5021A 2003 + EPA 8015 D 2003								
IDROCARBURI > C12	108±17	mg/kg (su s.s.)	<250 TAB. 1/B	A/B	10	-18/11/2014	02	76
			<50 TAB. 1/A	DL 152/06 TAB1		14/11/2014- -17/03/2015		
			<750 TAB. 1/B	A/B		14/11/2014- -17/03/2015		
COMPOSIZIONE DELLA FRAZIONE IDROCARBURICA								
FRAZIONE AROMATICA								
MetA: EPA 5021A 2003 + EPA 8260 C 2006								
MetB: EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007								
Idrocarburi aromatici C9-C10	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011	14/11/2014- -17/03/2015	02	77
Idrocarburi aromatici C11-C22	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,10	14/11/2014- -17/03/2015	02	78
FRAZIONE ALIFATICA								
MetC: EPA 5021A 2003 + EPA 3550 C 2007 + EPA 8015 D 2003								
MetD: ISO 16703:2004								
Idrocarburi alifatici C5-C8	< RL	mg/kg (su s.s.)			2,2	14/11/2014- -17/03/2015	02	79*
Idrocarburi alifatici C9-C18	< RL	mg/kg (su s.s.)			10	14/11/2014- -17/03/2015	02	80*
Idrocarburi alifatici C19-C36	88±32	mg/kg (su s.s.)			10	14/11/2014- -17/03/2015	02	81
COMPOSIZIONE FRAZIONE AROMATICA < C12								
Met: EPA 5021A 2003 + EPA 8260 C 2006								
Idrocarburi aromatici C6	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011	14/11/2014- -17/03/2015	02	82*
Idrocarburi aromatici C7-C8	< RL	mg/kg (su s.s.)			0,011	14/11/2014- -17/03/2015	02	83*

## Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2  
 Riga (5) - Metodo: EPA 9056 A 2007 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.  
 Riga (7), (9), (11-14), (16-21), (23-27), (29), (31-36), (59-72), (75-76) - Riferimento: DL 152/06 TAB1 A/B = DLgs n° 152 03/04/2006 SO GU n° 88 14/04/2006 ALL.5 TAB.1 COL.A/B  
 Riga (9) - Metodo: ISO 17380:2013 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.  
 Riga (10) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL V PARTE 1 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL V PARTE 1  
 Riga (11-16), (18-29) - Metodo: DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007 = Per le analisi effettuate con il metodo EPA 6010, il recupero dell'LCS (laboratory control sample) è risultato compreso tra 80% e 120% così come previsto dal metodo.  
 Riga (17) - Metodo: EPA 3060 A 1996 + EPA 7196 A 1992 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.  
 Riga (30), (37), (41), (78), (85) - Metodo: EPA 5021A 2003 + EPA 8260 C 2006 = Per le analisi effettuate con i metodi elencati, il recupero del surrogati è risultato compreso tra 70% e 130% così come previsto dal metodo.  
 Riga (50), (73) - Metodo: EPA 3550 C 2007 + EPA 8015 D 2003 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.  
 Riga (58), (78) - Metodo: EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007 = Per le analisi effettuate con il metodo EPA 8270, il recupero del surrogati è risultato compreso tra 70% e 130% così come previsto dal metodo.  
 Riga (75) - Metodo: EPA 5021A 2003 + EPA 8015 D 2003 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.  
 Riga (78), (81) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.  
 Riga (81) - Metodo: EPA 5021A 2003 + EPA 3550 C 2007 + EPA 8015 D 2003 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

## Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

## Confronto dei valori con i valori di riferimento

Riga	Parametro	Conformità	Riferimento
76	IDROCARBURI > C12	NON CONFORME TAB.A	DL 152/06 TAB1 A/B



a Mérieux NutriSciences Company

segue rapporto di prova n. 15/000082295



LAB N° 0051

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

I Valori di riferimento indicati sono relativi alle Colonne A (Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale) e B (Siti ad uso commerciale ed Industriale) del D.L.gs n 152/06 All. 5 parte quarta

Responsabile prove  
chimiche



Direttore laboratorio

CHELAB S.p.A.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sébastien Charles Moutard

La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura  $k=2$  corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; " $<x$ " o " $>x$ " indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del D.D.R. n. 73 del 16 gennaio 2006. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Modello 763/SQ rev. 4

Pagina 6 di 6

I risultati contenuti nel presente Rapporto di prova si riferiscono esclusivamente al campione oggetto di analisi. Il presente Rapporto di prova non può essere riprodotto parzialmente, salvo autorizzazione scritta di Chelab.

Chelab S.r.l. a Mérieux NutriSciences company

Head office: Via Fratta 25 31023 Resana, Italy Phone. + 39 0423.71177 / Fax + 39 0423.715058 www.chelab.it  
VAT nr. 01500900269, R.E.A Treviso n. 156079 Fully paid up € 103.480,00.

Uno per tutti, ma per intero, come deve essere riprodotto un RdP, per vedere quello che troppo spesso sfugge quando i RdP sono “negli Allegati”. E con il tracciato gascromatografico (vedi avanti), che porta informazioni essenziali alla comprensione dei fenomeni che si intendono studiare.

Guardando i risultati si vede che di Idrocarburi leggeri (con  $C \leq 12$ ) non ve ne sono (sono volatili ed alcuni anche abbastanza solubili in acqua, oltre ad essere degradabili), e della componente Idrocarburi pesanti (con  $C > 12$ ) 88 su 108 mg/kg secco sono n-Alcani tra C19 e C36C.

Nei campioni di terreno la *frazione aromatica* è non misurabile.

Ma gli Aromatici, nel greggio della Val d' Non vi sono gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) che nel greggio della Val d'Agri hanno un peso simile a quello degli Alifatici, come si vede nella tabella qui sotto, ripresa da Wavrek D.A. e F. Mosca (2004)<sup>12</sup>.

**Table 1.** Summary of basic knowledge and data for the Val D'Agri sample set

Sample code <sup>1</sup>	Average depth (m) TVD SSL <sup>2</sup>	API gravity	Sulphur (%)	C <sub>12-</sub> <sup>3</sup> (%)	Bulk separation <sup>4</sup>			
					Saturate (%)	Aromatic (%)	Resin (%)	Asphaltene (%)
1-5-1	2583	33.1	2.6	25	42.6	41.7	4.7	1.1
1-1-1	2384	34.1	2.1	35	39.3	44.7	7.3	0.3
2-2-1	n/a	8.2	7.3	8	16.2	53.6	7.6	19.0
2-1-1	n/a	18.3	5.9	16	20.9	47.7	8.2	21.4
2-1-2	n/a	14.3	6.3	14	18.3	44.6	6.2	23.0
2-1-3	n/a	18.3	5.5	18	20.5	47.5	8.3	15.9
1-6-1	2549	31.1	2.7	27	46.4	38.0	2.7	2.4
1-1-2 (s)	2216	37.7	1.9	39	35.9	42.0	3.9	1.2
1-1-3 (l)	2734	18.7	4.6	11	39.8	29.1	6.2	19.4
1-1-4	2456	36.6	2.3	36	20.8	36.1	3.1	1.0
1-1-5 (l)	2680	31.2	3.1	31	36.4	43.9	3.9	2.4
1-1-6 (s)	2286	38.4	2.1	36	38.7	35.9	3.3	0.0
1-8-1	4892	16.8	5.0	17	21.0	37.7	6.3	21.0
2-1-4	4833	27.7	2.8	26	39.1	35.1	6.9	0.8
2-1-5	4919	21.6	5.5	18	20.8	39.1	4.3	20.1
1-1-7	2553	33.1	2.4	34	23.8	40.1	4.6	0.8
2-1-6	4919	19.9	6.1	9	14.8	34.0	4.8	22.5
0-1-1	0	8.8	7.2	0	30.0	35.7	17.9	5.3
1-1-8	2389	33.7	2.1	43	32.2	25.9	13.6	0.2
1-4-1	2894	30.4	2.2	31	39.6	30.3	8.8	0.3
1-7-1	2440	31.4	2.6	39	27.6	27.4	12.5	0.4
1-5-2	2599	31.6	2.5	38	32.7	27.4	11.2	0.8
2-1-7	3790	18.1	6.1	23	15.3	32.3	10.2	17.3
1-4-2	2558	32.0	2.1	39	36.1	27.0	10.2	0.0
1-1-9	2486	31.3	3.0	51	45.2	47.4	5.5	0.9
1-1-10	2503	30.1	3.2	47	43.0	49.7	6.7	0.4
1-3-1	2702	33.6	2.5	53	28.6	49.2	11.4	2.2
1-3-2	2858	18.6	5.3	20	19.2	32.7	8.7	25.2
1-2-1	2996	25.8	3.1	39	36.4	42.4	9.1	3.1
1-2-2	3099	16.6	4.3	25	27.4	36.3	10.1	21.3

Pertanto i reperti di Pergola mostrano idrocarburi che non hanno nulla in comune con quelli del giacimento in coltivazione.

<sup>12</sup> Wavrek D.A., F. Mosca (2004) Compositional grading in the oil column: advances from a mass balance and quantitative molecular analysis. In: Cubitt, J. M., W.A. England, S. Larter (eds) *Understanding Petroleum Reservoirs: towards an Integrated Reservoir Engineering and Geochemical Approach*. Geological Society, London, Special Publications.

Questa caratteristica dei reperti di Pergola, insieme con la distribuzione abbastanza omogenea è un ulteriore indizio di naturalità.

Se si ritorna alla pagina 2/6 del RdP, indicata dalla freccia una riga-chiave:

**ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA < 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI**  
 Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1

Perché le concentrazioni degli elementi in tracce e delle sostanze organiche sono espresse, per Legge, sulla base non del passante ai 2 mm effettivamente analizzato, ma sul campione ricomposto, tenendo conto dello scheletro, che altro non è che la frazione granulometrica tra 2 mm e 2 cm (meglio sarebbe dire 20 mm) che fa parte del campione, essendo stata la componente oltre i 2 cm scartata sul campo.

## Lo scheletro nell'armadio

Titolo adeguato, non una battuta, in quanto si tratta di una invenzione “malefica” per rendere legittima una falsificazione della misura strumentale. Lo scheletro è in Tabella 1: “*frazione granulometrica da 2 cm a 2 mm, g/g*” e deriva dalla norma oggi in vigore.

Infatti nell'Allegato 2 alla Parte Quarta (Titolo V) in materia di criteri generali per la caratterizzazione dei siti contaminati si legge:

### Analisi chimica dei terreni

Ai fini di ottenere l'obiettivo di ricostruire il profilo verticale della concentrazione degli inquinanti nel terreno, i campioni da portare in laboratorio dovranno essere privi della frazione maggiore di 2 cm (da scartare in campo) e le determinazioni analitiche in laboratorio dovranno essere condotte sull'aliquota di granulometria inferiore a 2 mm. La concentrazione del campione dovrà essere determinata riferendosi alla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche dello scheletro.

Ovvero: sul campo si scarta il sopravaglio a 2 cm (la ghiaia) prelevando il sottovaglio. In laboratorio si setaccia a 2 mm, misurando la frazione passante ed il suo complemento costituito dal sopravaglio ai 2 mm.

Poi si analizza il passante ai 2 mm, il terreno a tessitura fine.

Con la normativa precedente (DM 471/1999) la concentrazione misurata nel passante ai 2 mm era riferita, guarda caso, alla sola frazione passante ai 2 mm. Con l'entrata in vigore del D. Lgs 152/2006 le cose cambiano: la concentrazione DEVE essere riferita al totale dei materiali secchi che passano sotto i 2 cm, posto in cm perché se avessero scritto 20 mm forse qualcuno avrebbe potuto fare qualche obiezione. L'analisi, quindi è sul passante a 2 mm, ma nel calcolo della concentrazione nel campione si deve inserire anche la frazione tra 2 e 20 mm: lo SCHELETRO.

Così, se prendiamo ancora il campione al PZ2bis, prelevato il 4 novembre 2014, si vede che lo scheletro, chiamato più correttamente “frazione granulometrica da 2 cm a 2 mm”, è solo l'1,9%, che significa che la concentrazione degli idrocarburi in quel campione non è 108 mg/kg secco, ma  $[108/(100-1,9)] \times 100 = 110$  mg/kg di peso secco (del passante più lo scheletro).

**CHELAB  
SILLIKER**  
a Mérieux NutriSciences Company  
segue rapporto di prova n. 15/000082295



LAB N° 0051

RISULTATI ANALITICI								
	Valore/ Incertezza	U.M.	Valori di riferimento	Riferimenti	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>								
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	1,9±0,1	% p/p			0,10	14/11/2014- -18/11/2014	02	1 2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	9,92±0,42	% p/p			0,050	14/11/2014- -17/11/2014	02	3
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b> Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1								
							02	4

Come si vede il RdP ricorda che le concentrazioni, anche delle altre sostanze ricercate, sono espresse, tutte, riferite alla totalità dei materiali secchi.

Il fatto è che, a Pergola, vista la presenza di abbondanti frammenti di roccia (Scisti silicei), spesso la frazione tra 2 e 20 mm è importante, anche prossima al 50%.

Il che comporta che, se lo scheletro è il 50% del campione (dove il sopravaglio dei 20 mm è stato eliminato sul campo), la concentrazione misurata sul passante ai 2 mm, quando viene riportata alla totalità dei materiali secchi DIMEZZA.

Tanto per fare un esempio, possiamo ritornare alla Tabella 1, limitatamente al primo campione:

**Tabella 1.** - Idrocarburi pesanti in campioni di terreno e di sottosuolo a Pergola 1.

Sigla campione	Profondità da piano campagna, m	Frazione granulometrica da 2 cm a 2 mm, g/g	Idrocarburi con C>12; mg/kg secco
MS3	0,0±0,5	48,8±1,7	48,1±9,4

Quella concentrazione di idrocarburi pesanti non raggiunge il limite della CSC per l'uso verde pubblico e simili che è 50 mg/kg secco, come era nel DM 471/1999. Ma qui il calcolo viene effettuato sul totale dei materiali secchi. Con lo scheletro al 48,8%, la concentrazione nel passante a 2 mm è

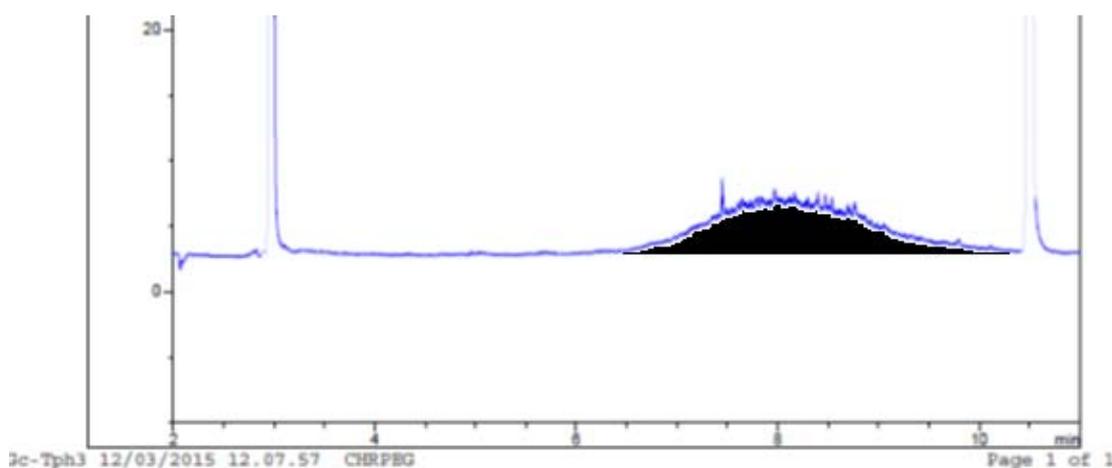
$$[48,1/(100-48,8)] \times 100 = 93,9 \text{ mg/kg di peso secco}$$

Valore molto più vicino a quello rinvenuto nel campione PZ2bis.

Non è necessario ricalcolare tutti i valori in Tabella 1 per comprendere che la questione idrocarburi pesanti a Pergola è importante, **come è importante capire quanto sia generalizzabile.**

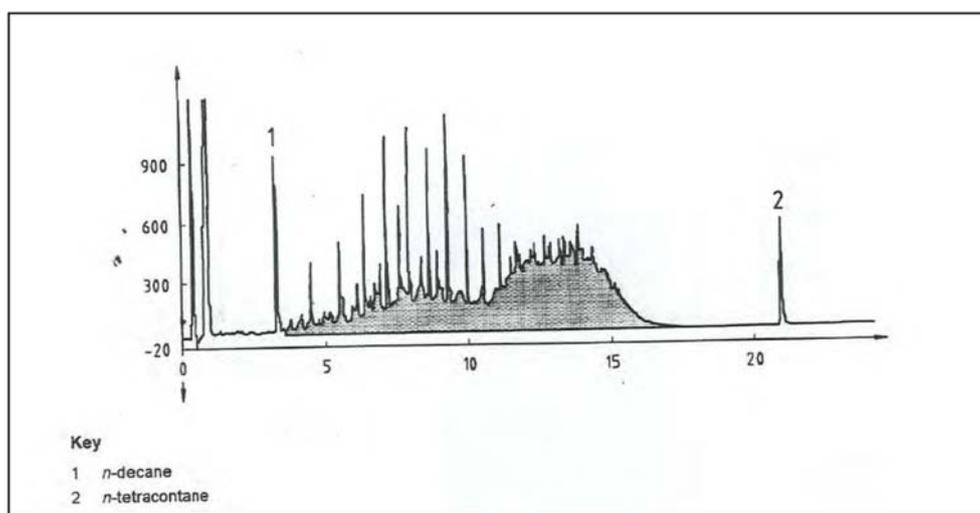
### Il metodo analitico per Idrocarburi con C>12 è un metodo da *screening*

Il calcolo della concentrazione si esegue non sulla base di picchi che indicano, ciascuno, una determinata sostanza, ma sull'area in nero indicata nella figura che segue, tratta dal gascromatogramma riferito al RdP in PZ2bis preso a modello, discusso sopra.



**Figura 6.** – IL tracciato gascromatografico da GC-FID del campione di terreno il PZ2bis. L'area in nero, oltre a quella dei picchi se rilevabili, viene impiegata integralmente nel calcolo della concentrazione di Idrocarburi con C>12, calcolando l'integrale del picco che si forma tra l'n-Decano (C10) ed il n-Tetracontano (C40).

Il manuale di riferimento è quello di ISPRA (Manuali e Linee Guida 75/2011)<sup>13</sup> dal quale è tratta la figura che segue che mostra un gascromatogramma ottenuto con un rivelatore ad ionizzazione di fiamma (GC-FID).



**Figura 7.** – Gascromatogramma da sistema GC-FID di una miscela di gasolio e olio minerale. Picchi 1 e 2: C10 e C40.

<sup>13</sup> ISPRA ARPA-APPA (2011) Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C12 in suoli contaminati.

In presenza di prodotti petroliferi grezzi o distillati o comunque derivanti da Raffinerie o Petrolchimici, i picchi che si staccano in modo netto sono, in gran parte (anche se non sempre) *n*-Alcani.

Come si vede, un olio minerale non arriva facilmente a C30 (*n*-Tricontano).

Le due gobbe (*hump* per gli Autori anglofoni) sono sostanze irrisolte dal sistema impiegato per l'analisi e sono chiamate *Unresolved Complex Mixture* (UCM)<sup>14</sup>. Possono essere formate sia da composti idrocarburici di origine petrogenica (paraffine ramificate e nafteni), come da composti polari, per lo più ossigenati, che si formano durante la degradazione degli idrocarburi, quando applicabile. Perché potrebbe anche trattarsi di sostanze in grado di superare il filtro del Florisil, di migrare nella colonna gascromatografica e produrre un segnale, senza che però abbiano relazione né con il *crude oil*, né con i suoi derivati di Raffineria o Petrolchimico.

Dietro all'integrazione della "gobba" vi sono una serie di assunzioni che non sono sempre vere.

Il sistema GC-FID non è specifico per gli Idrocarburi pesanti (con  $C > 12$ ) ed è appropriato solo in situazioni dove il percorso sorgente di contaminazione-suolo contaminato è noto. Altrimenti, come nel caso di Pergola, vale solo come **tecnica di screening, come condizione necessaria, ma non sufficiente** ad affermare che ci si trova di fronte ad una contaminazione da Idrocarburi pesanti.

A questo proposito vale la pena di riprendere il Manuale 75/2011 prodotto da ISPRA con ARPA-ARPA già ricordato sopra.

Alla pagina 25, riprodotta di seguito, si ricordano le tre fasi fondamentali nella ricerca degli Idrocarburi pesanti, che consistono in una prima fase di screening eseguita con la il metodo di cui alla norma tecnica ISO/TR 11046:1994. Questa prevede la determinazione degli oli minerali mediante spettroscopia all'infrarosso (IR) e per via gascromatografica (GC). La frazione determinata mediante il metodo gascromatografico corrisponde ai composti con punto di ebollizione tra 175 e 525 °C (*n*-Alcani da C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> a C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>). Con la spettrometria IR l'intervallo dei punti di ebollizione dei composti determinati non è definito. **Di qui l'inconveniente che la frazione di analiti determinati con i due metodi non corrisponde.**

Questo fa sì che, nella pratica corrente, si procede iniziando con la fase 2 che diviene, di fatto, la fase di *screening*. Ma questa altro non è che il metodo GC-FID, con tutti i suoi limiti. Ecco perché il Manuale 75/2011 ricorda che si deve prendere in considerazione anche una fase 3. Per eseguirla o meno, secondo necessità.

---

<sup>14</sup> Wang Z., Stout S.A., M. Fingas (2006) Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification, *Environmental Forensics*, 7:2, 105-146.

- 1a fase: **Screening:** per identificare la presenza degli idrocarburi. In tale fase è idoneo usare il metodo per spettrometria IR (ISO TR 11046:1994, includendo tutti gli stretching C-H dalla lunghezza d'onda di 2850 a 3300 cm<sup>-1</sup>). A valle della fase di screening, se il risultato della misura è inferiore al limite di quantificazione dei metodi di gascromatografia FID è possibile non procedere ad ulteriori misure di approfondimento sul campione analizzato.  
In caso contrario, qualora non si voglia procedere allo screening o non si disponga di una apparecchiatura IR, passare direttamente alla 2a fase.
- 2<sup>a</sup> fase: **Quantificazione (del contenuto di idrocarburi):** utilizzando GC-FID con standard interni C<sub>10</sub> e C<sub>40</sub> o, per i suoli contaminati, C<sub>12</sub> e C<sub>40</sub>.
- 3<sup>a</sup> fase: **Ulteriori approfondimenti:** identificazione con GC-FID o GC-MS di costituenti specifici idrocarburi. Tale fase si applica in tutti quei casi in cui si intenda rivelare e quantificare il contenuto di specifiche sostanze idrocarburi rispetto al contenuto degli idrocarburi totali, valutati in accordo alla II fase.
-  Nel caso in cui rispetto al fondo vengano riscontrate concentrazioni inspiegabilmente elevate di idrocarburi totali in terreni agricoli, in terreni ripetutamente ammendati e, più in generale, in suoli per i quali non risulta chiara la relazione tra livello di idrocarburi rivelati all'analisi e la relativa fonte di inquinamento, sarà opportuno eseguire l'identificazione per GC-MS delle sostanze assimilate agli idrocarburi, al fine di evitare erronee interpretazioni dei dati. 
- Tale approccio è necessario anche nei casi di attività industriali a mare (es. estrazione e coltivazione di idrocarburi offshore), specie in relazione alla matrice sedimento. Infatti il contributo biogenico al contenuto di idrocarburi totali nei sedimenti marini può essere rilevante così come, in misura minore, quello proveniente da scambi gassosi con la troposfera. Oltre alla speciazione degli idrocarburi, in tali casi, si raccomanda una valutazione quali-quantitativa dei dati ottenuti, confrontandoli con quelli di campioni prelevati in opportune aree di bianco.
- Qualora si debba effettuare la determinazione degli idrocarburi ai fini dell'applicazione dell'analisi di rischio sito-specifica, il campione dovrà essere sottoposto a frazionamento per determinare le diverse frazioni delle classi previste dalle Linee Guida MADEP modificate APAT (vedi manuale "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati", disponibile sul sito web dell'APAT, [www.apat.it](http://www.apat.it)).
- In questa fase di ulteriore approfondimento i metodi di misura dovranno essere selezionati in funzione della sostanza/e ricercata/e.

Nel riquadro che segue un *zoom* sul quando è opportuno procedere con approfondimenti.

Nel caso in cui rispetto al fondo vengano riscontrate concentrazioni inspiegabilmente elevate di idrocarburi totali in terreni agricoli, in terreni ripetutamente ammendati e, più in generale, in suoli per i quali non risulta chiara la relazione tra livello di idrocarburi rivelati all'analisi e la relativa fonte di inquinamento, sarà opportuno eseguire l'identificazione per GC-MS delle sostanze assimilate agli idrocarburi, al fine di evitare erronee interpretazioni dei dati.

Le concentrazioni sono da considerare "elevate" anche se sono di poche decine di milligrammi per chilogrammo poiché il limite di legge (CSC) per i terreni agricoli o boschivi è 50 mg/kg secco, considerando anche lo scheletro. Il che significa che in molti casi, come si è visto nei terreni di Pergola 1, si riesce a rientrare in CSC solo grazie allo scheletro.

Essendo il limite di quantificazione corrente, spesso, a 10 mg/kg secco, la conclusione è elementare: in una indagine *ante operam* in mezzo a un campo circondato da boschi nella Basilicata, lontano da insediamenti umani, se si misurano degli Idrocarburi pesanti (quelli con  $C > 12$ ), è necessario approfondire con strumenti che non siano aspecifici come la tecnica GC-FID.

Infine, a questo punto, è opportuna una riflessione sull'adeguatezza del solvente impiegato nell'estrazione degli idrocarburi dal suolo o dal sottosuolo: se si tratta di idrocarburi sversati anche un solvente relativamente debole come la miscela Acetone/n-Eptano 2:1 o 1:1, come anche il solo n-Esano, sono in grado in un bagno ad ultrasuoni, con un estrattore Soxhlet o con un altro sistema equivalente, di estrarre praticamente tutti gli Idrocarburi per avviarli all'analisi.

Se si tratta di idrocarburi associati alla roccia o presenti nel suolo per altre cause naturali, occorre un solvente più aggressivo, come il Diclorometano (DCM).

### Il solvente per l'estrazione dei campioni di suolo/sottosuolo non è adatto

Il metodo corrente impiegato per l'estrazione dei campioni di suolo o di sottosuolo è quello di cui alla norma tecnica ISO 16703:2004<sup>15</sup> che prevede l'impiego di n-Eptano e Acetone 1:2, ma accetta anche estrazioni in Acetone e n-Esano 1:1. Molti laboratori estraggono in n-Esano, dopo aver verificato la confrontabilità dei reperti con la miscela Acetone/n-Eptano di cui alla norma ISO sopra richiamata.

L'estrazione in n-Esano non è adeguata se gli idrocarburi che sono legati alla matrice minerale o organica del terreno.

---

<sup>15</sup> ISO 16703:2004 Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography.

## Un piano di verifica sui suoli di superficie di Pergola

Per tutto quanto sopra si è deciso di prelevare sei campioni di terreno superficiale in prossimità del cantiere del Pozzo esplorativo Pergola 1 (Figura 8), sulla stessa formazione che si trovava nell'area investigata in modalità *ante operam*.



**Figura 8.** – I punti di ricampionamento del terreno superficiale (0-10 cm) a Pergola 1.

Sul campo si è separato il sopravaglio dei 2 cm dallo scheletro tra 2 mm e 2 cm e dal sottovaglio a 2 mm. Quest'ultimo è stato eseguito in via approssimativa per poi lasciare meglio definire la frazione passante ai 2 mm al Laboratorio di analisi che si è trovato, pertanto, di fronte a valori di scheletro contenuti.

In Figura 9 il campione 1 dopo le operazioni di vagliatura.



**Figura 9.** – Il campione prelevato al punto di campionamento n. 1: da Sx a Dx il sopravaglio a 2 cm, lo scheletro tra 2 cm e 2 mm e poi il “passante” a 2 mm, da rifinire in Laboratorio.

Si vedono gli Scisti silicei in varia pezzatura ed il suolo fine da ripassare a 2 mm ed avviare all’analisi. I campioni si presentano tutti come il primo. Si vedano i numeri 2 e 3 in figura 10.



**Figura10.** – I campioni prelevati sui punti 2 e 3.

Per verificare se la roccia di più importante pezzatura si è sottoposta ad estrazione ed analisi limitatamente alle prime tre postazioni, dopo macinatura a 100 mesh.

Pertanto in analisi sono stati avviati ad analisi le rocce dalle postazioni 1, 2 e 3 ed il suolo fine da tutte e sei le postazioni per dosare umidità, scheletro ed Idrocarburi con C>12.

I campioni sono stati divisi in due serie, la prima da estrarre con n-Esano e la seconda con Diclorometano (DCM).

Le analisi di ciascuna serie sono state eseguite con le procedure correnti (GC-FID), a cui si è fatto seguire un passaggio in gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità *Selective Ion Monitoring* (SIM) per *n*-Alcani (m/z 71).

## Risultati: aspetti quantitativi

Nella Tabella 2 i risultati ottenuti con i due metodi di estrazione con la tecnica GC-FID e poi con la quantificazione degli *n*-Alcani. Da rilevare che quest'ultima è "reale", mentre la concentrazione calcolata con il sistema convenzionale GC-FID è sicuramente per eccesso, in quanto include anche sostanze, come gli ftalati, che non sono idrocarburi. Lo scheletro: per semplicità lo si è lasciato "diluire" il risultato per non forzare eccessivamente il Laboratorio che, per legge (!) lo deve includere a mo' di zavorra nel peso del campione, come discusso avanti. La vagliatura preventiva sul campo ne ha, tuttavia, calmato gli effetti contenendo il valore al di sotto del 10%.

**Tabella 2.** - Idrocarburi pesanti ed *n*-Alcani in campioni di terreno e di sottosuolo a Pergola 1 con estrazione blanda (n-Esano) e forte (DCM) e quantificazione con GC-FID. Quantificazione degli *n*-Alcani con GC-MS, in modalità SIM per m/z 71.

Sigla campione	Scheletro tra 2 e 20 mm	Idrocarburi con C>12, mg/kg secco	<i>n</i> -Alcani, mg/kg secco	Scheletro tra 2 e 20 mm	Idrocarburi con C>12, mg/kg secco	<i>n</i> -Alcani, mg/kg secco
Solvente		n-Esano		DCM		
Roccia macinata						
1	< 0,1	<10	n.r.		<10	n.r.
2	< 0,1	<10	n.r.		<10	n.r.
3	< 0,1	<10	n.r.		<10	n.r.
Suolo superficiale 0÷10 cm						
1	8,3±0,3	25,3±7,5	9	9,2±0,3	46	21
2	7,1±0,3	58,0±11,0	24	8,6±0,3	101	39
3	2,9±0,1	51,1±9,7	26	< 0,1	94	41
4	5,3±0,2	70,0±12,0	31	< 0,1	147	53
5	6,3±0,2	70,0±12,0	28	0,6±0,1	131	43
6	7,4±0,3	80,0±13,0	34	< 0,1	163	65

Da rilevare il fatto che, guardando le ultime due colonne si può vedere che gli *n*-Alcani misurati con GC-MS, quindi "veri", stanno tra la metà ed un terzo degli Idrocarburi pesanti

con C>12 visti con GC-FID, dove i valori rilevati sono, di regola, per eccesso, essendo il tracciato su cui si calcola l'area e la concentrazione di idrocarburi nel campione non necessariamente costituito solo da sostanze fatte di Idrogeno ed Ossigeno (gli Idrocarburi). Pertanto, si può affermare che, in questo tipo di Idrocarburi pesanti non la metà o un terzo, ma la maggior parte è costituita da *n*-Alcani a catena lungo, con numero di atomi dispari, tra C25 e C35.

La Tabella 2 merita una edizione speciale, Tabella *2bis*, dove si trascurano i reperti derivanti dalle estrazioni in *n*-Esano, e sui campioni estratti in DCM si chiamano le cose con il loro nome, ricalcolando le concentrazioni solo sul passante a 2 mm, per produrre dei dati che sono il più possibile vicino alla realtà. Infatti se si volesse domani fare un confronto tra questi e nuovi reperti simili, se lo scheletro qui contenuto sotto il 10%, passasse a valori del 50÷60 % le nuove concentrazioni ne risulterebbero DIMEZZATE.

**Tabella 2bis.** - Idrocarburi pesanti apparenti all'analisi con GC-FID ed Idrocarburi pesanti realmente presenti nei campioni, costituiti esclusivamente da *n*-Paraffine dispari tra C25 e C35 misurati uno per uno con GC-MS. Quantificazione in ambedue i casi sulla fase del solo passante ai 2 mm.

Sigla campione	Scheletro tra 2 e 20 mm	Idrocarburi con C>12 apparenti, mg/kg secco	<i>n</i> -Alcani cn C25 sino a C35, solo dispari, mg/kg secco
Solvente	DCM		
Roccia macinata			
1		<10	n.r.
2		<10	n.r.
3		<10	n.r.
Suolo superficiale 0÷10 cm			
1	9,2±0,3	51	23
2	8,6±0,3	111	43
3	< 0,1	94	41
4	< 0,1	147	53
5	0,6±0,1	132	43
6	< 0,1	163	65

Considerare i Campioni 4 e 6 oltre CSC per gli Idrocarburi con C>12, quelli di legge, comunemente detti “quelli del Gasolio” e potremmo aggiungere anche degli olii lubrificanti sarebbe un errore, anche abbastanza grave.

Va tenuto conto che questi **Idrocarburi delle Cere epicutcolari** delle foglie delle piante sono BIOLOGICAMENTE INERTI, NON ASSIMILABILI, NON DIGERIBILI nemmeno da parte dei Ruminanti, nelle feci dei quali abbondano ed abbondavano anche ai tempi dei Dinosauri. Dai quali sono giunti sino a noi perché praticamente indistruttibili (fuoco a parte).

Quindi nessun rischio da calcolare o da valutare, nessuna dose pericolosa, nessun livello di esposizione per gli organismi viventi da contenere entro il limite di pericolosità. Nessuna CSC.

## Il solvente impiegato per l'estrazione

Come si vede, trascurando l'effetto dovuto allo scheletro, lo stesso campione estratto in n-Esano presenta valori che sono la metà di quelli che si ottengono estraendo in Cloruro di metilene (Diclorometano, DCM).

Secondo indizio di naturalità: la durezza dell'estrazione indica, anche se non prova in via definitiva che si è di fronte a qualcosa che non è stato "appoggiato" lì, ma è parte strutturale del terreno esaminato. Il primo era, ed è confermato anche da questi reperti, la distribuzione dei reperti entro un intervallo di variazione ristretto (circa un fattore 3 tra il minimo ed il massimo).

La roccia più consistente, gli Scisti silicei di cui si è discusso nella sezione dedicata, è sterile: non contiene tracce di idrocarburi pesanti.

Questo non significa che altre componenti della medesima formazione non possano contenere degli Idrocarburi fossili.

Infine i valori di concentrazione misurati in questa mini-campagna mirata sono molto simili ai valori ottenuti in precedenza se si guardano solo gli estratti in n-Esano e se si tiene conto dello scheletro. Con valori di scheletro del 50%, le concentrazioni in n-Esano quasi si dimezzano e vanno a cadere nel *range* dei reperti della campagna *ante operam*.

## Risultati: aspetti qualitativi

L'importanza delle concentrazioni rilevate, specie con l'estrazione più energica, quella con DCM ha richiesto un approfondimento diretto ad identificare la natura degli idrocarburi di dell'are del cantiere del Pozzo esplorativo Pergola 1.

Non si sono incontrati idrocarburi policiclici aromatici, si hanno indizi dal primo cromatogramma GC-FID che vi siano delle paraffine sature lineari (*n*-Alcani) ed allora si è verificata l'esistenza di questa componente nei campioni esaminati.

Come si vede dagli esempi che seguono (Figure 11 e 12), rappresentativi del complesso dei campioni esaminati, gli *n*-Alcani sono limitati Ai congeneri dispari tra C27 e C31 (C27: n-Eptacosano, C29: n-Nonacosano e C31: n-Entriacontano).

File :C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-6.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 6:29 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name : estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 74

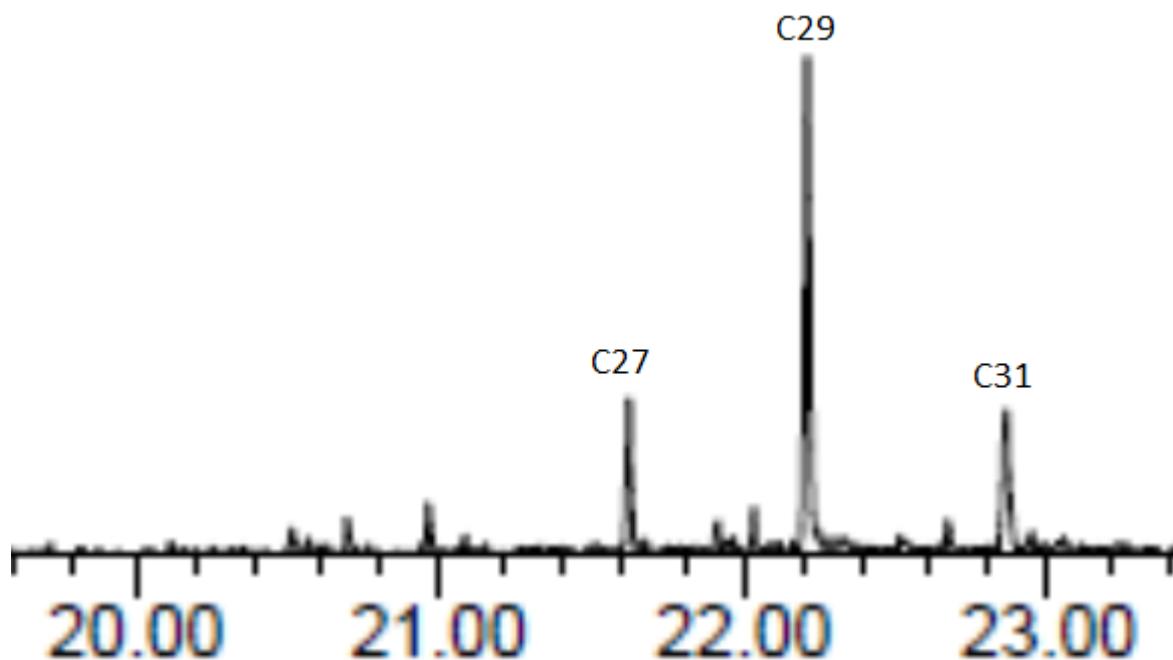
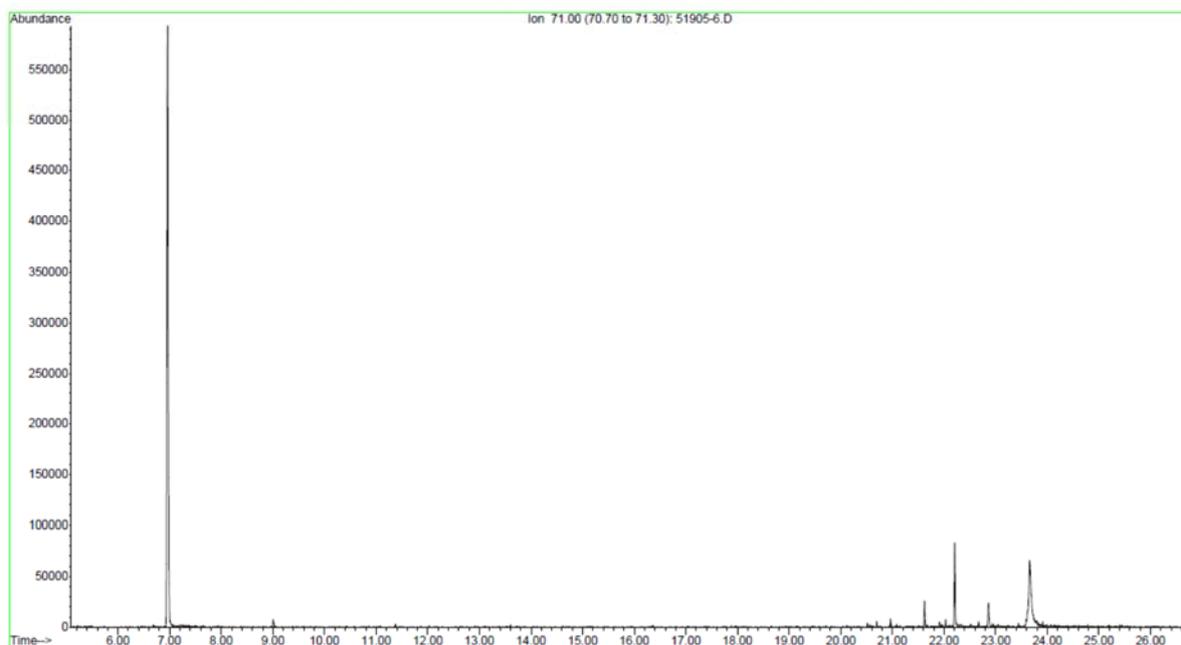
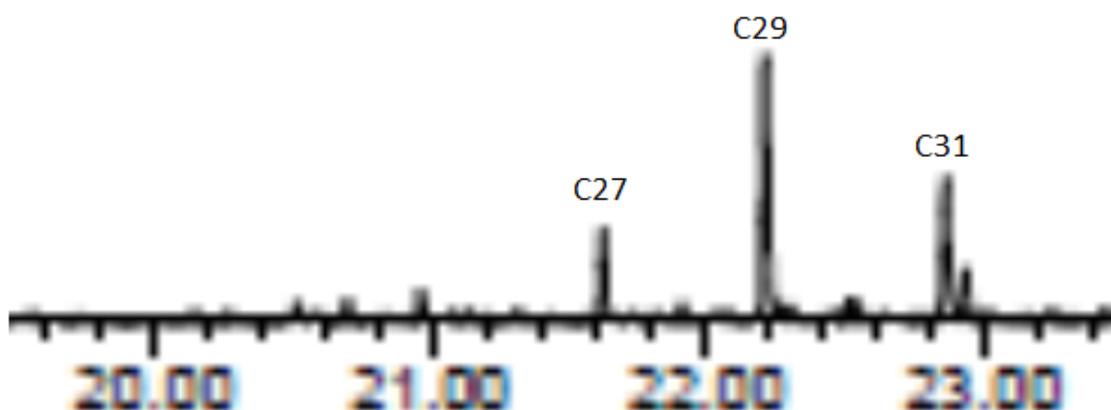
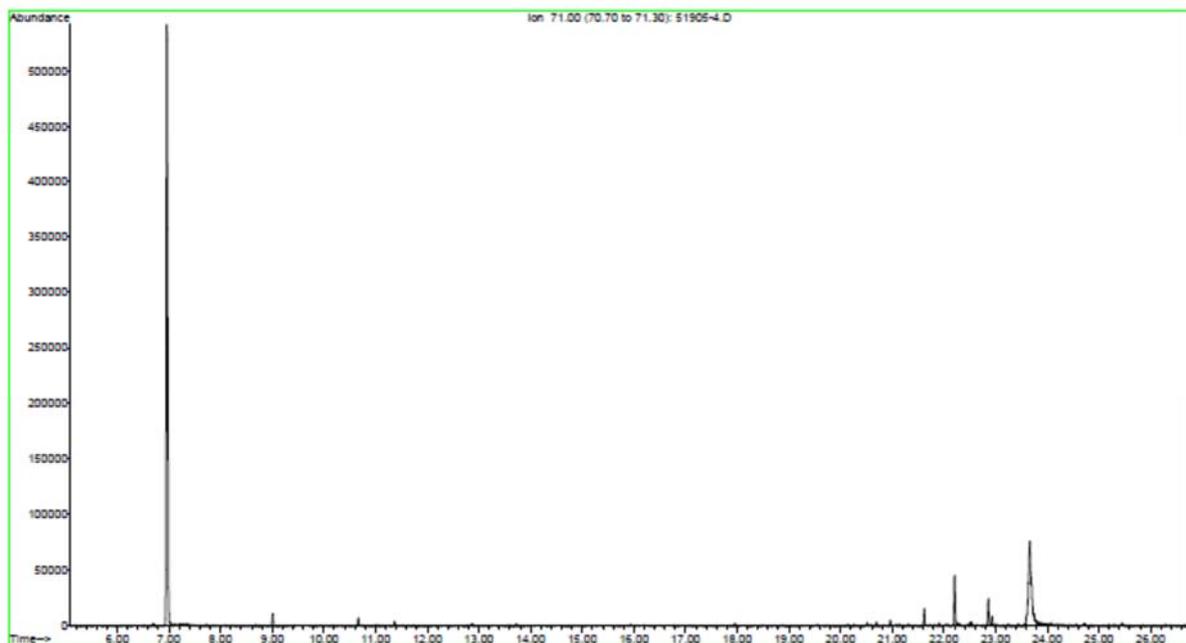


Figura 11. – *n*-Alcani dei campioni di suolo superficiale di Pergola 1. Campione 6.

File :C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-4.D  
 Operator : LIMS import  
 Acquired : 17 Nov 2015 5:14 using AcqMethod RICERCA.M  
 Instrument : GCMS-IPA9  
 Sample Name: estr.DCM  
 Misc Info :  
 Vial Number: 72

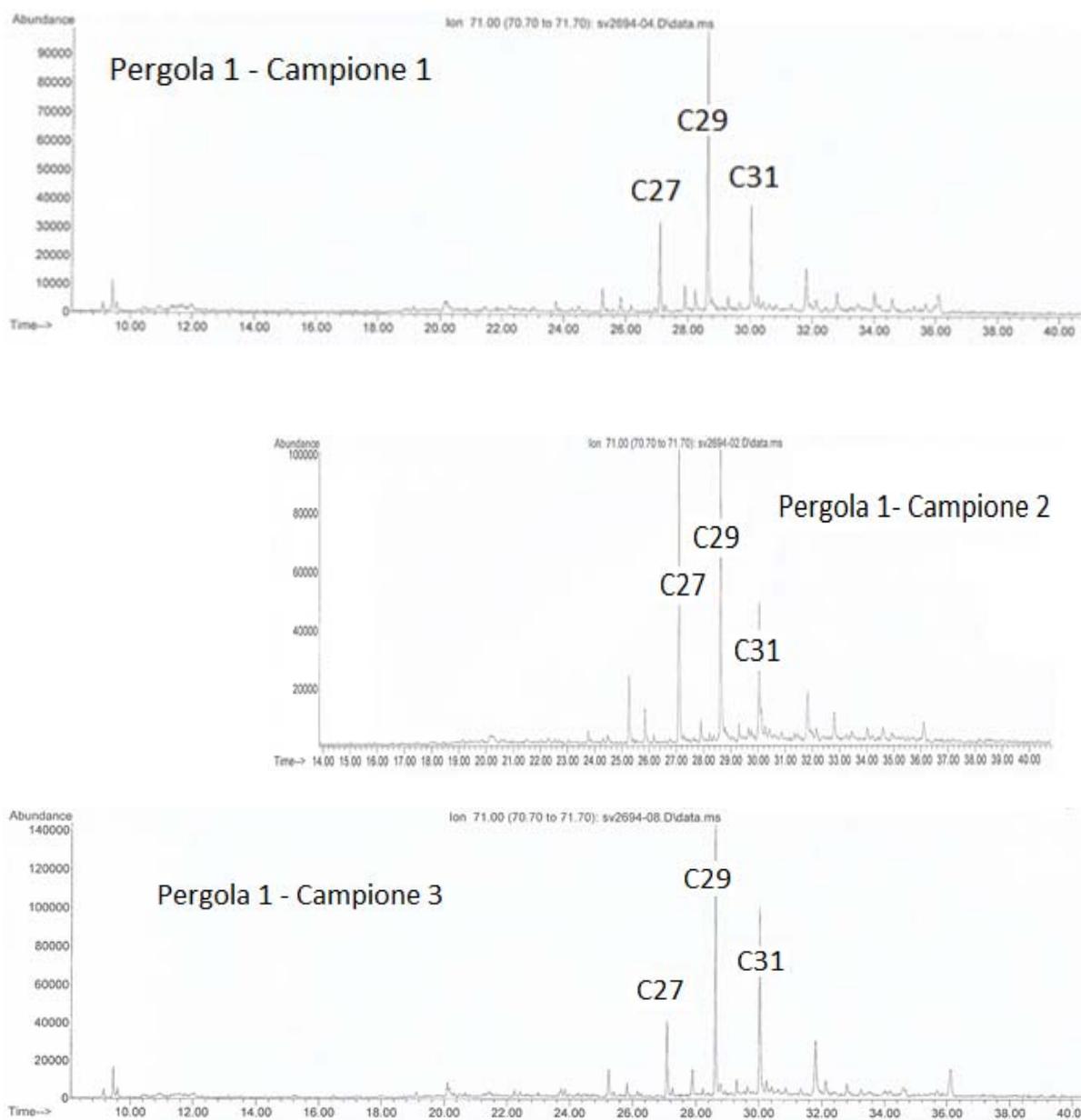


**Figura 12.** – *n*-Alcani dei campioni di suolo superficiale di Pergola 1. Campione 4.

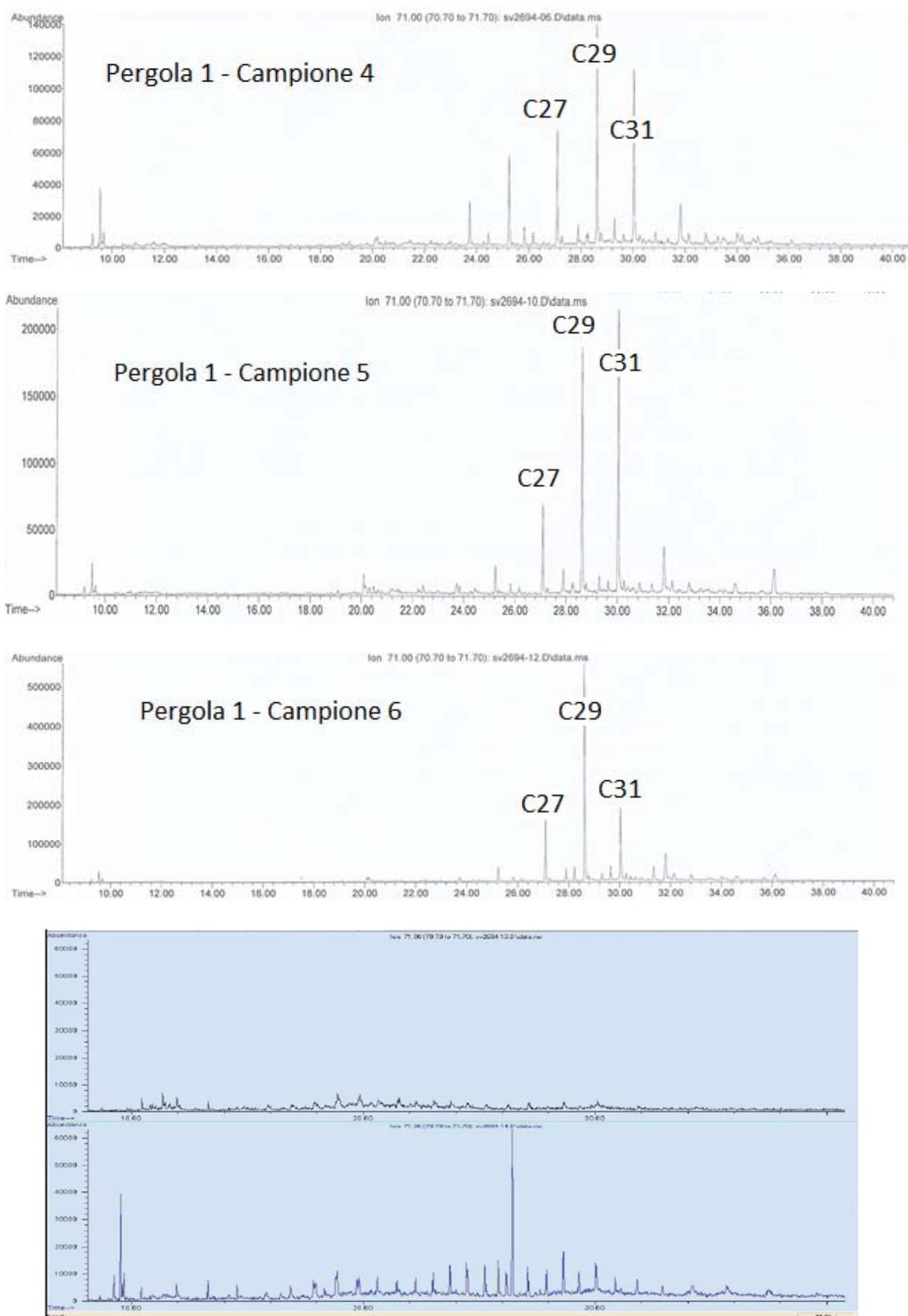
I Rapporti di prova ed i tracciati GC-FID e GC-MS per  $m/z$  71 (*n*-Alcani) prodotti dal Laboratorio Chelab-Silliker di Resana (TV) sono nell'Allegato, parte a).

In coda al medesimo Allegato, parte b), vi è la relazione ed i tracciati GC-MS su repliche dei campioni di suolo e di un campione di roccia macinata di Pergola 1, sempre in modalità SIM per  $m/z$  71, ottenuti per la prima volta presso il Laboratorio NSA (Nuovi Servizi Ambientali) di Robassomero (TO), finalizzati ad una espressione qualitativa dei risultati con maggiore risoluzione strumentale. In Figura 13 i tracciati GC-MS di NSA.

Oltre a questi campioni si è analizzato un campione di roccia macinata dove sono presenti *n*-Alcani duri da estrarre, ma assortiti in maniera diversa, più riconducibili ad una origine petrogenica.



**Figura 13.** – Gli *n*-Alcani nei suoli superficiali di Pergola 1.



**Figura 13.** – *Segue.* L'ultimo tracciato mostra un profilo di n-Alcani derivante da tracce di idrocarburi di origine diversa, duri da estrarre (si veda la differenza tra l'estratto in n-Esano, sopra, e quello in DCM), di origine petrogenica.

Da quanto sopra illustrato si vede come:

1. Gli Idrocarburi pesanti trovati nei campioni di Pergola 1 sono presenti in modo diffuso, senza strappi di concentrazione come avviene nei siti inquinati da questo tipo di sostanze;
2. Sono tutti indistintamente costituiti quasi esclusivamente da *n*-Alcani dispari tra C27 e C31;
3. Questa caratteristica è una sorta di marchio di fabbrica di cui si discuterà nel capitolo che segue che esclude nella maniera più assoluta una origine petrogenica;
4. La maggiore estraibilità in DCM è un ulteriore indizio di naturalità: se fossero stati idrocarburi sversati nel suolo l'estrazione in esano sarebbe stata sicuramente efficace e completa.

### Gli *n*-Alcani dispari a catena lunga: un ottimo marker di origine

Gli HMW (Higher Molecular Weight) sono gli alcani lineari con numero di carbonio DISPARI e superiore a 25 sono costituenti fondamentali delle Cere epicuticolari delle foglie delle piante superiori<sup>16</sup> tanto che per comprendere l'origine degli idrocarburi nel particolato atmosferico si impiega da tempo il *Carbon Preference Index*, CPI, definito come il rapporto tra la somma degli Alcani lineari con numero di atomi di C dispari e la somma degli Alcani lineari con numero di atomi di C pari<sup>17</sup>. La ragione sta nel fatto che quelli di origine vegetale sono largamente dominati dai congeneri dispari, mentre quelli di origine petrogenica sono in ugual misura con numero di atomi di Carbonio pari e dispari. Data la non volatilità di questi idrocarburi, si trovano associati al particolato atmosferico e si muovono in Troposfera con questa fase.

Qualcosa di molto evoluto, basato su questa caratteristica delle cere vegetali è stato messo a punto quasi trent'anni fa, quando Mayes e collaboratori introdussero un metodo per misurare la quantità di cibo assunta da un gruppo di agnelli basato sulla misura, nelle feci, di *n*-Alcani dispari contenuti nell'erba ed *n*-Alcani pari aggiunti da questi ricercatori<sup>18</sup>.

Le cere epicuticolari delle piante sono ricche di *n*-Alcani a catena lunga, con C dispari. A titolo di esempio, un lavoro sulle foglie della rosa canina di Buschhaus *et al.* (2007)<sup>19</sup> da cui è tratta la figura che segue. Nel testo del lavoro si legge:

---

<sup>16</sup> Eglinton G., R.J., Hamilton, R.A.; Raphael, A.G. Gonzalez (1962) Hydrocarbon Constituents of the Wax Coatings of Plant Leaves: A Taxonomic Survey. *Nature* 193: 739-742.

<sup>17</sup> Kotianová, P., Puxbaum, H., Bauer, H., Caseiro, A., Marr, I.L., ČiK, G. (2008) Temporal patterns of n-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna. *Atmospheric Environment* 42: 2993-3005.

<sup>18</sup> Mayes, R.W., Lamb, C.S., Colgrove, P.M. (1986) The use of dosed and herbage n-alkanes for the determination of herbage intake. *J. Agric. Sci. (Camb)*, 107: 161-170.

<sup>19</sup> Buschhaus C., H. Herz, R. Jetter (2007) Chemical composition of the epicuticular and intracuticular wax layers on adaxial sides of *Rosa canina* leaves. *Annals of Botany*, 100: 1557-1564.

“The epicuticular wax on the adaxial side of rose leaves contained alkanes (52 %), primary alcohols (18 %) ...”

Oltre il 52 % di queste cere sono *n*-Alcani. La loro funzione: proteggere le foglie dalle intemperie, grazie alla loro resistenza all'azione dei raggi ultravioletti, alla loro non volatilità, alla loro insolubilità nell'acqua.

Queste paraffine sono, di fatto, indistruttibili e finiscono nel terreno. Si possono mangiare, ma non vengono assimilate dagli animali erbivori o onnivori. Se finiscono in mare si ritrovano nei *faecal pellet* e nella *marine snow* a cui si è fatto cenno sopra, raggiungono i sedimenti, anche quelli d'altura e abissali e lì, con il tempo, divengono parte delle rocce sedimentarie. Come quelle formazioni del giurassico che si trovano a Pergola 1.

Sia nei sistemi acquatici, che negli aerosoli, come nei sistemi terrestri queste paraffine sono sempre associate alla componente solida:

- *marine snow* in mare e poi Carbonio organico nei sedimenti;
- particolato atmosferico;
- carbonio organico e frazione minerale nei suoli & sottosuoli.
- 

In questi ultimi NON migrano né con l'aria né con l'acqua. Se presenti in profondità: fossili!

Come si vede, nelle cere epicuticolari delle foglie della Rosa canina (*Rosa canina* L.) raccolte sulla superficie adassiale<sup>20</sup> gli *n*-Alcani pesano per oltre il 50% e sono con numero dispari di atomi di Carbonio, dominati da C31.

---

<sup>20</sup> Pagina superiore della foglia.

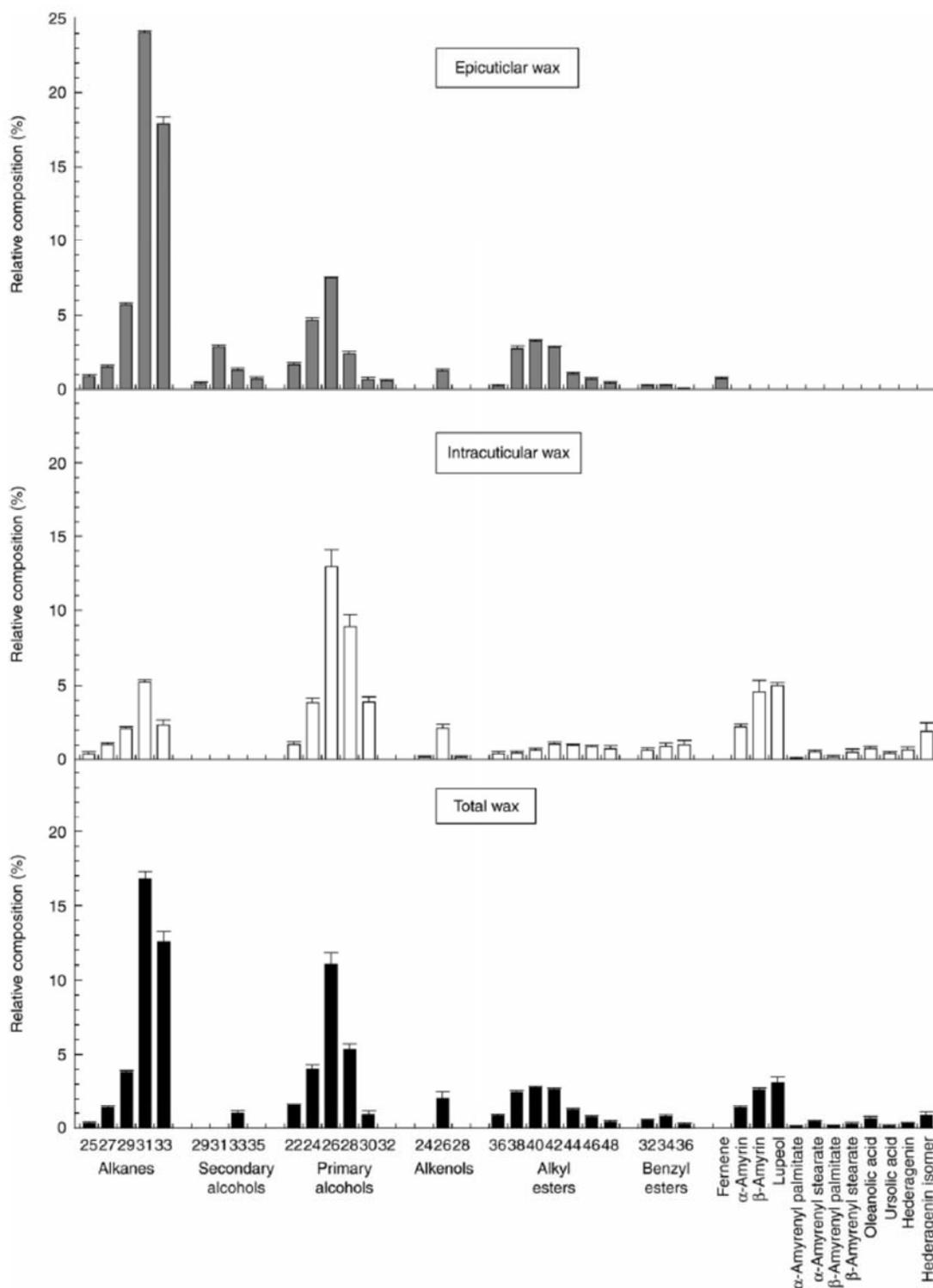
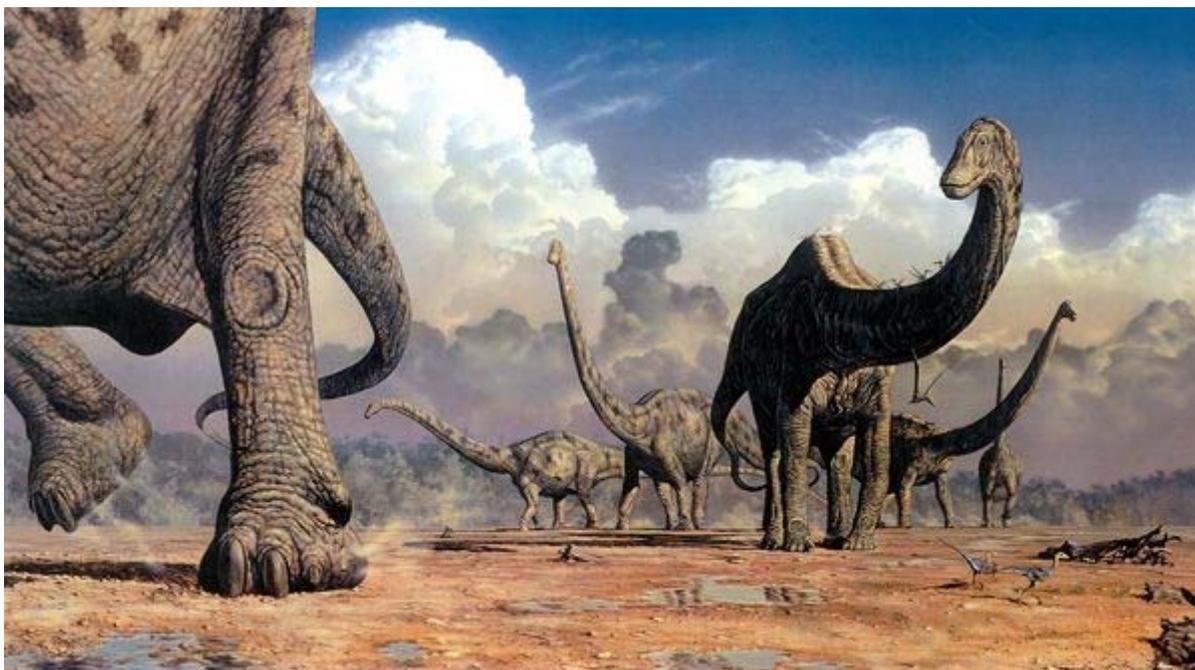


FIG. 3. Composition of the total wax mixture and the epicuticular and intracuticular wax layers on adaxial surfaces of *Rosa canina* leaves. Relative quantities (%) of individual compounds are listed according to chain lengths in the homologous series of aliphatic compound classes, or as triterpenoid isomers and derivatives. Averages of four independent samples (generated using a cryo-adhesive followed by chloroform extraction) are given with s.e.

Figura 14. – *n*-Alcani nelle cere epicuticolari di *Rosa canina*.

Con un po' di fantasia (ma poi non così tanta) si può affermare in quegli idrocarburi, specie se a più di 20 m dal piano campagna, potrebbe esservi traccia della vegetazione dell'Era Mesozoica, comprese le deiezioni dei Dinosauri.



Sauropodi in cerca di cibo (vegetale). Fonte: Illustrazione di Mark Hallett Paleoart/Photo Researchers.

## Conclusioni sugli idrocarburi nei campioni di suolo/sottosuolo di Pergola 1

Nulla di petrogenico, solo cere delle foglie di piante superiori attuali e fossili. Questi idrocarburi sono FONDO NATURALE.

*Non c'è da stabilire una concentrazione caratteristica, in quanto la natura degli idrocarburi, qualora opportunamente ed adeguatamente verificata, permette di derubricare il parametro dalla lista delle sostanze contaminanti.*

Qualora ci si trovi in presenza di una contaminazione da greggio o da prodotti di raffinazione o di lavorazione del petrolio, caratterizzata da una sequenza più articolata di *n*-Alcani (che restano sempre una componente fondamentale), senza dominanza di congeneri con atomi di Carbonio dispari, allora vale la CSC di legge, l'analisi di rischio la bonifica, il ripristino.

Nel caso di una bonifica, l'approccio qui impiegato potrà essere impiegato per la verifica del fondo-scavo e delle pareti in modo da evitare di scavare inutilmente per decine di metri.

A questo punto diviene indispensabile procedere alla verifica della esportabilità del "modello Pergola".

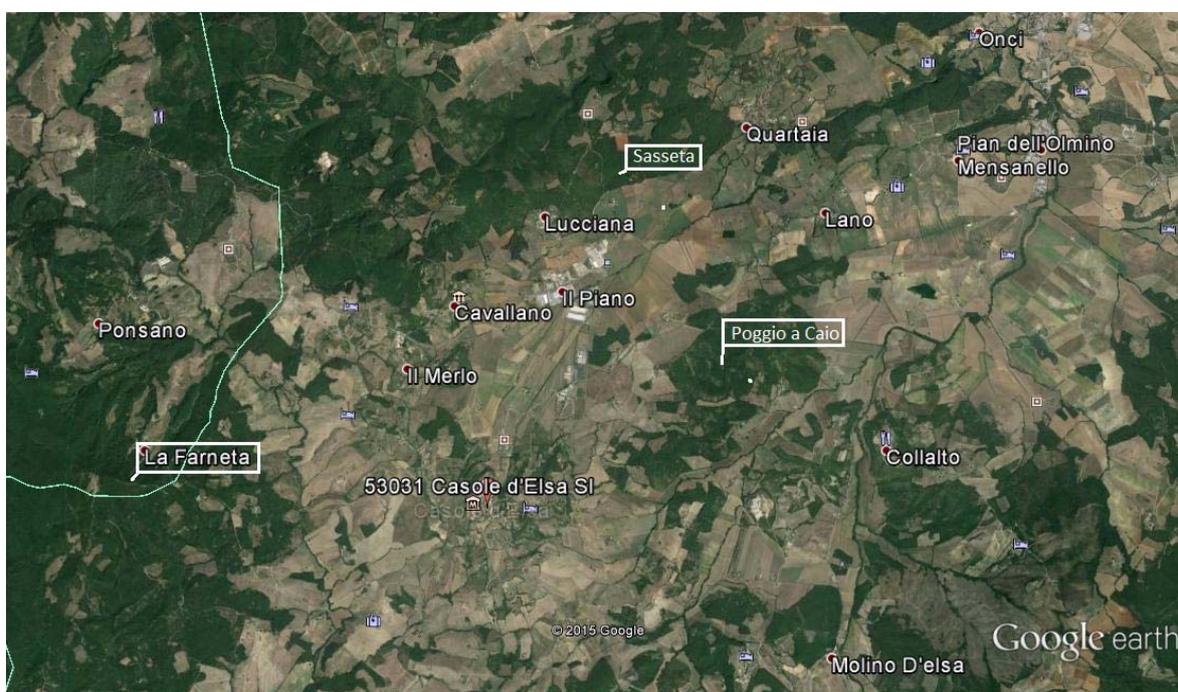
## Esportabilità del modello concettuale di Pergola 1

Un campionamento speditivo è stato eseguito allo scopo di verificare quanto le acquisizioni di cui si è discusso siano esportabili in altri siti.

Tre campioni sono stati raccolti nel suolo superficiale di Boschi della Toscana (Provincia di Siena); tre campioni a Sant’Elia, su quello che diverrà la sede dei Pozzi Sant’Elia 1 e Cerro Falcone 7; un campione di sedimento fine del Lago artificiale di Pietra del Pertusillo.

### a) I boschi della Toscana – Campionamento del 2 novembre 2015.

Si tratta di una macchia mediterranea (La Farneta), di due cerrete<sup>21</sup> cedue (Poggio a Caio e sasseta), nel comune di Casole d’Elsa le prime due ed in quello di Colle di Val d’Elsa la terza.



**Figura 15.** – Punti di campionamento suolo di superficie in tre boschi della Toscana.

Immagini dei luoghi nelle foto che seguono (Figure 16, 17 e 18).

<sup>21</sup> *Quercus cerris*.



**Figura 16.** - La Macchia mediterranea del *Bosco di Berignone* in località La Farneta (Casole d'Elsa; SI)



**Figura 17.** - Il bosco ceduo a cerreta (*Quercus cerris*) di Poggio a Caio (Casole d'Elsa; SI)



**Figura 18.** - Il bosco ceduo di Sasseta (Colle di Val d'Elsa; SI)

Da ciascun sito un campione di suolo nei primi 10 centimetri per verificare la forza delle cere vegetali nel produrre più che *falsi positivi*, delle *positività falsamente attribuite*, in quanto di idrocarburi esse ne contengono, ma con un assetto speciale, completamente distinto e facilmente distinguibile dall'assetto degli idrocarburi nel Petrolio greggio o nei suoi derivati.

Qui le foglie non mancano, mentre la caratteristica di ciascun luogo è la scarsa antropizzazione, per evitare conflitti con fenomeni di contaminazione da idrocarburi petrogenici.

I tre siti hanno due caratteristiche in comune:

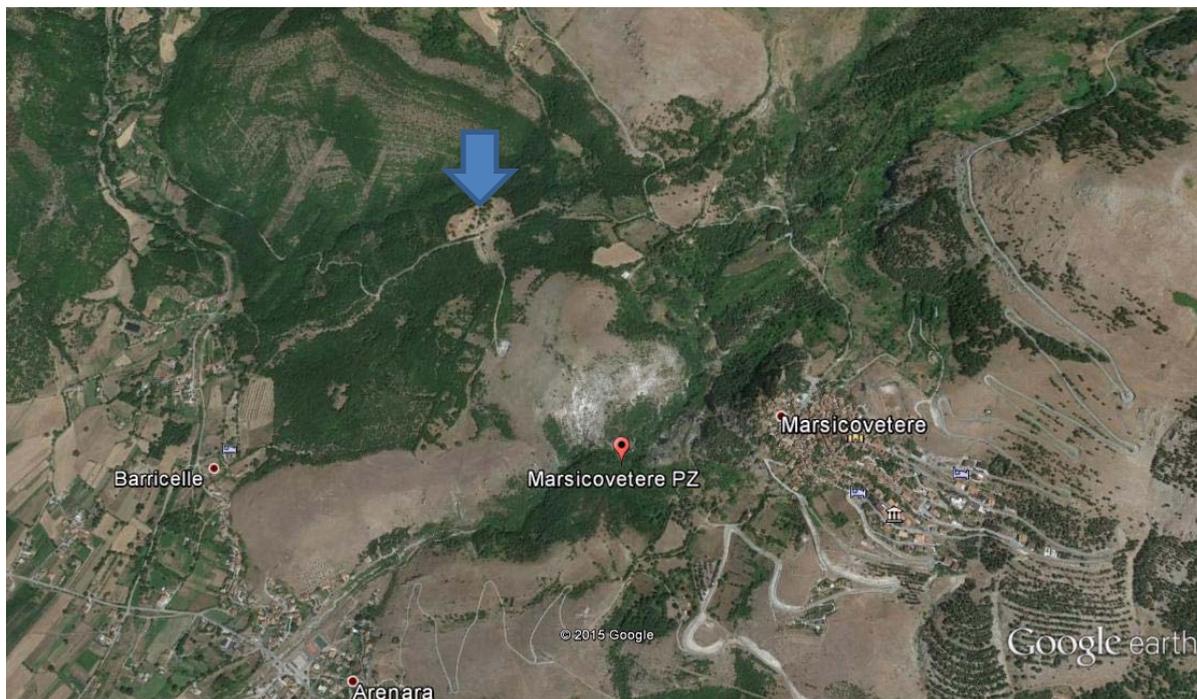
- a) non si trovano in Val d'Agri o nelle vicinanze della Val d'Agri (in realtà l'area di Pergola 1 è in altro bacino imbrifero),
- b) hanno lettiere di bosco molto ricche di materia organica.

### b) Il sito in *ante operam* di Sant'Elia 1 – Cerro Falcone 7

Scelto perché oggetto di un Piano di Monitoraggio *ante operam*<sup>22</sup>, perché si trova in Val d'Agri (Figura 19) e perché si tratta di un terreno disboscato da diversi decenni, dove il terreno è stato destinato non a colture arboree, ma a pratiche agricole tradizionali ed a pascolo (Figura 20). L'area esaminata si trova nel territorio del comune di Marsicovetere (PZ) a poco più di 1 km dal capoluogo, direzione NW, ed è interessata alla realizzazione di un progetto relativo alla perforazione dei pozzi esplorativi su un giacimento *on-shore*, ubicato nell'Appennino Meridionale, è incluso nell'ambito del permesso della Concessione di Coltivazione Idrocarburi liquidi e gassosi "Val D'Agri".

<sup>22</sup> Area Cluster Sant'Elia 1 – Cerro Falcone 7" Piano di Monitoraggio Ambientale – ENI, agosto 2015.

Il campionamento ha interessato tre punti dislocati come in Figura 20.



**Figura 19.** – Area Sant’Elia 1 – Cerro Falcone 7 indicata dalla freccia.

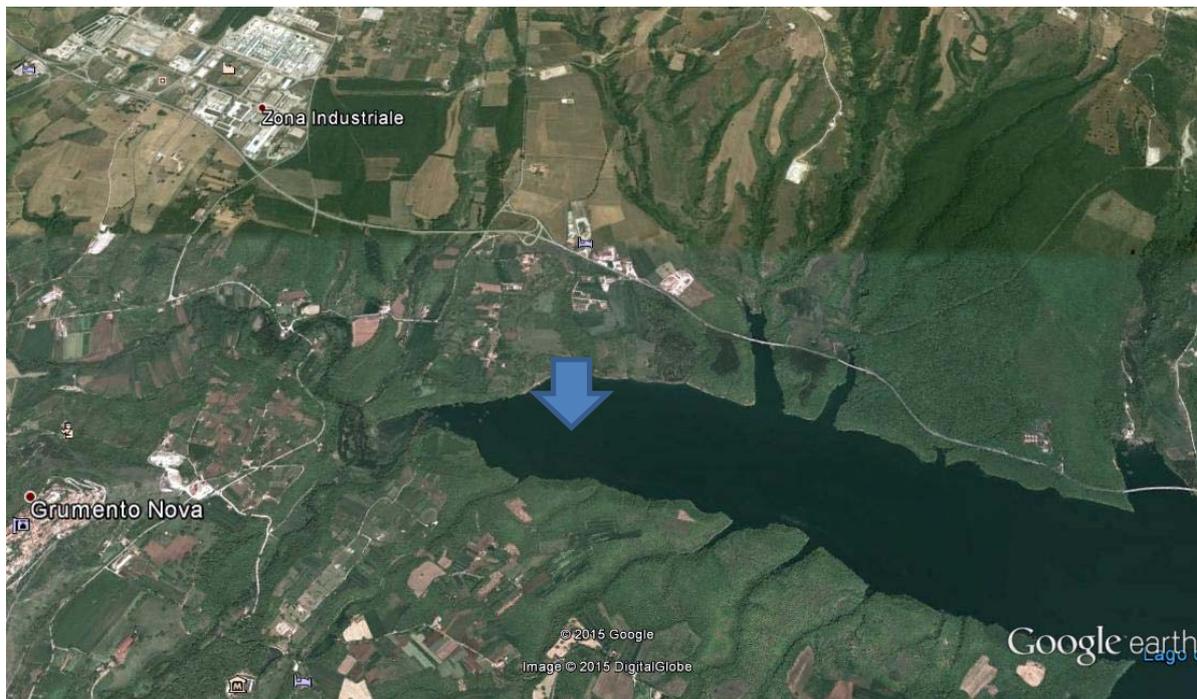
Il campionamento è stato effettuato in data 28 ottobre 2015 su suolo da tempo disboscato.



**Figura 20.** - Sant’Elia-Cerro Falcone: i punti di prelievo dei campioni.

### c) Il sedimento del Pertusillo in regime di magra molto spinta

Dei sedimenti del Pertusillo si sente spesso parlare per il fatto che rappresenta il punto di raccolta di tutti i trasporti solidi veicolati dai corsi d'acqua del tratto di monte della Val d'Agri. Siccome si trova a valle della Zona Industriale e, quindi del Centro Olio Val d'Agri (Figura 21), ogni volta che si incontrano concentrazioni di idrocarburi pesanti (con  $C > 12$ ) misurabili (in genere oltre i 10 mg/kg secco) si sottintende che derivino dalle attività estrattive di ENI e dei suoi *partner*.

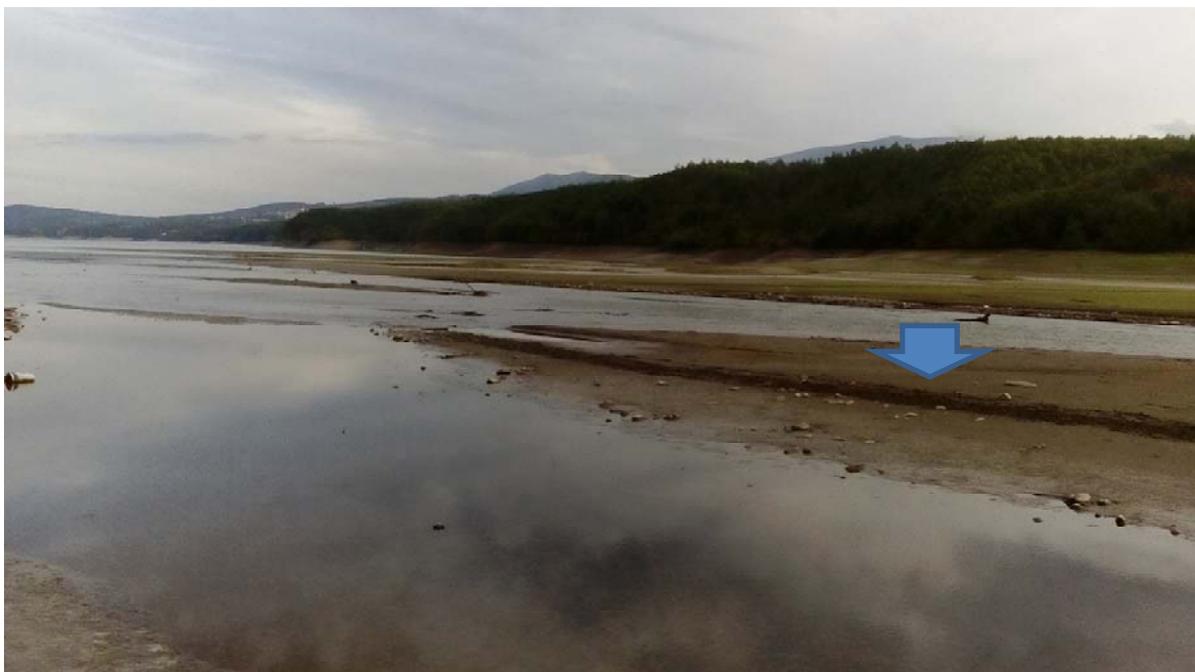


**Figura 21.** – Punto di prelievo dei sedimenti nel Pertusillo indicato con il Lago in prossimità del suo livello massimo. Zona industriale: è, in gran parte, costituita dal Cento Olio Val d'Agri (COVA).

Si è prelevato un solo campione, nella convinzione che fosse sufficiente allo scopo. Lo scopo non è quantitativo, ovvero non c'è nessuna intenzione di dire QUANTI idrocarburi vi sono nei sedimenti del Pertusillo, ma qualitativo, ovvero QUALI idrocarburi pesanti vi si ritrovano. In questo caso non è necessario prelevare decine di campioni, come quando si vuole MISURARE un fondo naturale, ma ne può bastare uno solo se si riesce a vedere come sono fatti gli Idrocarburi. Lo stesso dicasi per i campioni di suolo & sottosuolo: l'assenza di un intervento umano può portarci a vedere Idrocarburi diversi da quelli petrogenici, nel senso che, pur essendo veri e propri Idrocarburi, **non sono in assetto petrolio**. Siccome sono **molecole pesanti, fortemente idrofobiche, non reattive** non vi è nessuna concentrazione soglia da stabilire, per attribuirli al fondo Naturale: bisogna semplicemente dire che quegli Idrocarburi NON sono normati, essendo NON TOSSICI, in quanto NON ASSIMILABILI. Sono semplicemente il prodotto di processi naturali, sin dai tempi della comparsa delle Piante sulla Terra che, se si considerano le prime piante terrestri, significa andare indietro di circa 300 milioni di anni, verso la fine dell'Era Paleozoica.

Gli Idrocarburi pesanti non si sciolgono in acqua (né passano in aria facilmente), non si degradano e non vengono assimilati dagli animali quando ingeriti. Pertanto si dovrà cercarli non tanto in una sabbia (anche se fine), ma in una componente molto più fine, ARGILLOSA (seppure con qualche traccia di scheletro) che quando il Lago è a regime è, magari da sopra un piccolo battello, tutt'altro che facile da individuare.

Il 28 ottobre 2015 il Pertusillo era una condizione di magra molto spinta, come si vede in Figura 22.



**Figura 22.** - Il Pertusillo a Grumento Nova, dove arriva il fiume Agri (in primo piano). Dal centro ad ore 3 una lente di sedimento argilloso. Foto del 28 ottobre 2015.

Pochi giorno dopo, il 15 di novembre 2015 era già risalito di livello (Figura 23).



**Figura 23.** - Il Pertusillo a Grumento Nova, come sopra il 15 novembre 2015.



**Figura 24.** - Il Pertusillo inizia a risalire (15 novembre 2015).

A novembre non è stato ripetuto il campionamento in quanto il campione prelevato alla fine di ottobre può rappresentare, a pieno titolo, il sedimento del lago in esame se lo scopo è quello di vedere, vale la pena di ripetere, non la quantità degli idrocarburi, ma la loro origine.

## Risultati campagna integrativa

I Rapporti di Prova ed i tracciati gascromatografici relativi alla campagna integrativa sono in Allegato 3. In Tabella 3 la sintesi dei reperti quantitativi.

**Tabella 3.** – Concentrazione di Idrocarburi con  $C>12$  e di  $n$ -Alcani in campioni di terreno superficiale (0-10 cm) in tre boschi della Toscana ed sulla postazione Sant’Elia (*ante operam*). Sedimenti argillosi del Pertusillo in secca. Calcoli con le modalità di legge, tenendo conto delle scheletro. In ultima colonna gli Idrocarburi veri, calcolati sulla base del passante a 2 mm solo per gli estratti in DCM.

Sigla campione	Scheletro tra 2 e 20 mm	Idrocarburi con $C>12$ , mg/kg secco	$n$ -Alcani, mg/kg secco	Scheletro tra 2 e 20 mm	Idrocarburi con $C>12$ , mg/kg secco	$n$ -Alcani, mg/kg secco incluso lo scheletro	$n$ -Alcani, mg/kg secco <b>senza lo scheletro</b>
Solvente	n-Esano			DCM			
Boschi toscani							
La Farneta	< 0,1	135±20	55	< 0,1	224	74	<b>74</b>
Poggio a Caio	< 0,1	147±22	59	< 0,1	232	98	<b>98</b>
Sasseta	< 0,1	135±20	63	< 0,1	195	84	<b>84</b>
Sant’Elia 1 – Cerro Falcone 7 <i>ante operam</i>							
Sant’Elia D	0,6±0,1	103±16	41	12,2±0,5	167	71	<b>81</b>
Sant’Elia E	9,0±0,3	22,9±7,3	6	6,4±0,2	39	14	<b>15</b>
Sant’Elia F	21,9±0,8	22,2±7,3	7	15,6±0,6	52	12	<b>14</b>
Sedimenti Pertusillo							
	4,6±0,2	238±34	78	4,9±0,2	496	216	<b>227</b>

I campioni dei boschi toscani sono ricchi di Idrocarburi che derivano, come possiamo ora affermare, senza tema di smentita, da cere vegetali.

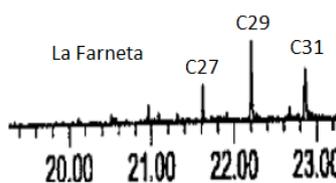
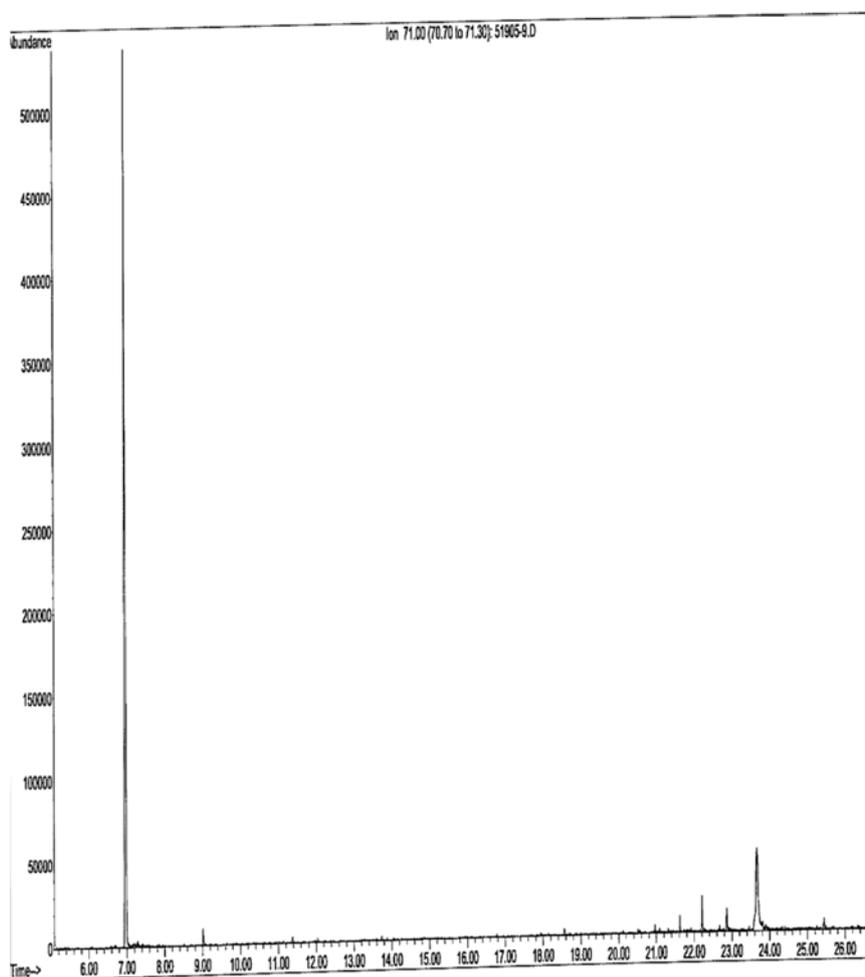
I campioni di Sant’Elia, derivanti da un terreno disboscato alcuni decenni fa, sono più poveri di Idrocarburi pesanti, perché vi sono meno cere, manca la lettiera del bosco e la natura di quei

terreni è, a quanto pare, meno ricca di ricordi fossili dell'Era Mesozoica. Da rilevare che il campione E è stato prelevato su suolo indisturbato, mentre gli altri due sono stati presi in corrispondenza di due pozzetti esplorativi effettuati per verificare l'assenza di ordigni bellici, dove il terreno era stato smosso rimescolando i primi due metri. E gli idrocarburi cadono di oltre il 70 %, guardando gli estratti in DCM. Ma l'assetto non cambia: sempre di cere vegetali si tratta, seppure in misura più contenuta.

Il tracciato del terreno del Bosco di Berignone, La Farneta è riportato in Figura 24. Analoghi risultati con gli altri campioni di suolo (Allegato 3).

```

file      :C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-9.D
operator  : LIMS import
acquired  : 17 Nov 2015  8:21   using AcqMethod RICERCA.M
instrument : GCMS-IPA9
sample Name : estr.DCM
fisc Info  :
vial Number: 77
  
```



**Figura 24.** – Il tracciato in modalità SIM, con m/z 71 del terreno della Farneta.

I sedimenti del Pertusillo non sfuggono alla regola delle Cere, con qualche piccola differenza che va oltre gli scopi di questo scritto:

Il C27 (*n*-Eptacosano) supera il C29 (*n*-Nonacosano), con un C25 (*n*-Pentacosano) che si vede bene grazie alla concentrazione elevate di questi *n*-Alcani nel sedimento (Figura 25). Il C31 (*n*-Entriacontano) stacca ben netto, sempre grazie alla concentrazione di queste molecole che si colloca oltre i 200 mg/kg di sedimento secco.

```
File      :C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-13.D
Operator  : LIMS import
Acquired  : 17 Nov 2015  10:50    using AcqMethod RICERCA.M
Instrument : GCMS-IPA9
Sample Name : estr.DCM
Misc Info :
Vial Number: 81
```

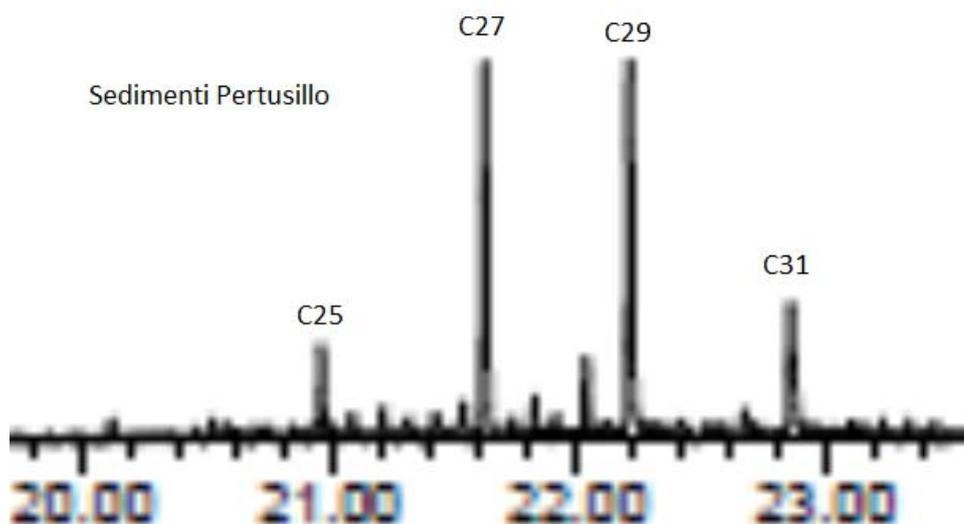
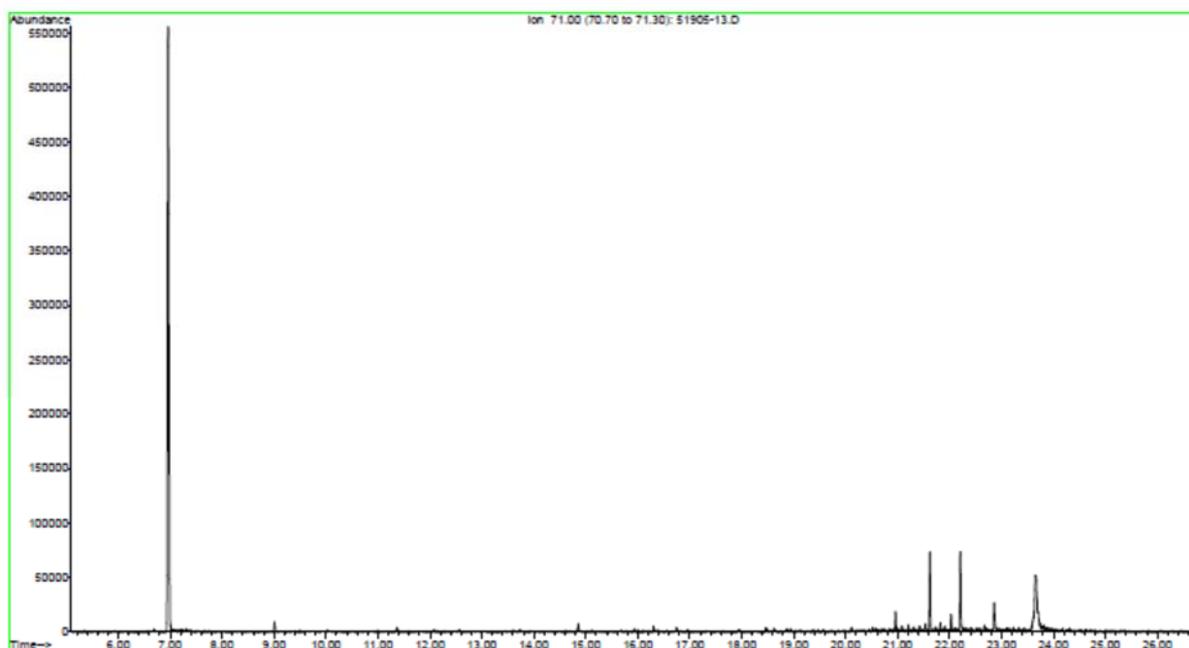


Figura 25. – *n*-Alcane nei sedimenti del Pertusillo. Nient'altro che questi.

## Ma se sono le Paraffine delle cere vegetali devono essere ubiquitarie

Infatti è così. Vi sono centinaia di lavori scientifici nella Letteratura internazionale che si occupa di caratterizzazione degli idrocarburi presenti in associazione con il particolato aerotrasportato, come di quella che cerca di comprendere la capacità di assimilazione e la quantità di cibo ingerita da Ruminanti al pascolo brado (Mayes e Lamb, 1984;<sup>23</sup> Dove e Mayes, 2005)<sup>24</sup>.

Scarsa, paradossalmente, è l'attenzione di coloro che si occupano di contaminazione ambientale da Idrocarburi, dove il rinvenimento di valori "elevati" in un terreno adibito a pascolo in Sardegna desta ancora meraviglia.

La "scorciatoia" dell'analisi GC-FID può generare errori dovuti alla scarsa specificità del rivelatore, specie qualora ci si trovi fuori della portata di apporti significativi di idrocarburi grezzi o lavorati da parte dell'uomo.

Il fatto che le cere vegetali contengono regolarmente degli idrocarburi è cosa accertata da oltre 50 anni:

Eglinton G., R.J., Hamilton, R.A.: Raphael, A.G. Gonzalez (1962) Hydrocarbon Constituents of the Wax Coatings of Plant Leaves: A Taxonomic Survey. *Nature* 193: 739-742.

Il lavoro, non a caso appare sulla prestigiosa rivista *Nature*. Vi si legge che la "odd-carbon – preference" negli *n*-Alcani a lunga catena (C25-C33) è il prodotto della disgregazione delle cere vegetali.

Queste cere epicutcolari presentano elevate concentrazioni di *n*-Alcani con numero di atomi di Carbonio dispari, al punto che, nelle foglie delle piante, nel caso delle specie arboree o arbustive, o le intere piante se erbacee, si arriva a tenori in Idrocarburi dell'ordine dello 0,1 %, come si vede nella tabella che segue, ripresa da Dove e Mayes (2005; opera citata).

La dominanza delle Paraffine dispari è una caratteristica dei suoli e dei sedimenti attuali, come si può rinvenire anche in rocce sedimentari antiche che non sono riuscite a "maturare", ovvero generare petrolio per la mancanza delle condizioni di temperatura e pressione adatte.

---

<sup>23</sup> Mayes, R.W., C.S. Lamb (1984) The possible use of *n*-alkanes as indigestible faecal markers. *Proc. Nutr. Soc.*, 43: 39A.

<sup>24</sup> Dove H, R.W. Mayes (2005) Using *n*-alkanes and other plant wax components to estimate intake, digestibility and diet composition of grazing/browsing sheep and goats. *Small Ruminant Research*, 59: 123-139.

Table 1  
Concentrations (mg/kg DM) of the major (odd-chain) *n*-alkanes and the major long-chain alcohols (even-chain) in a selected group of dicotyledons and monocotyledons

	<i>n</i> -Alkanes						Long-chain alcohols				
	C <sub>25</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>31</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>35</sub>	1-C <sub>24</sub> -OH	1-C <sub>26</sub> -OH	10-C <sub>29</sub> -OH	1-C <sub>28</sub> -OH	1-C <sub>30</sub> -OH
<b>Dicotyledons</b>											
<i>Brassica oleracea</i>	2	6	456	136	5	0	23	142	196	25	29
<i>Calluna vulgaris</i>	13	63	160	636	458	14	363	167	14	260	298
<i>Fagus sylvatica</i>	18	361	13	3	3	0	191	89	7	3	39
<i>Lotus corniculatus</i> cv. Goldie	14	38	38	34	33	0	13	2154	0	905	1015
<i>Lotus pedunculatus</i> cv. Maku	15	151	212	55	37	1	28	2463	0	1327	1285
<i>Picea sitchensis</i>	2	3	8	4	2	0	85	18	2065	14	20
<i>Pinus sylvestris</i>	13	28	21	1	10	4	81	58	1853	13	114
<i>Trifolium glomeratum</i>	11	35	313	267	36	0	48	124	0	73	1199
<i>Trifolium repens</i>	9	35	108	124	15	4	18	143	0	61	1297
<i>Trifolium subterraneum</i>	4	16	250	74	10	-	193	408	0	281	4709
<i>Trifolium striatum</i>	10	48	990	68	8	0	37	214	0	444	1259
<b>Monocotyledons</b>											
<i>Austrodanthonia racemosa</i>	8	17	73	613	625	13	45	66	-	126	455
<i>Austrodanthonia richardsonii</i>	19	26	58	90	11	0	66	435	0	171	131
<i>Bothriochloa macra</i>	22	132	65	111	34	4	61	44	-	285	221
<i>Bromus catharticus</i>	6	15	116	60	34	4	13	85	17	4052	84
<i>Chloris gayana</i>	12	89	180	243	137	32	64	56	-	187	149
<i>Cynodon dactylon</i>	0	11	30	66	91	58	31	25	-	-	0
<i>Digitaria dactyla</i>	5	24	55	96	126	42	88	76	-	-	0
<i>Festuca arundinacea</i>	24	42	129	216	59	2	27	639	10	101	58
<i>Lolium perenne</i>	10	33	77	103	84	11	104	2628	10	446	627
<i>Microlaena stipoides</i>	5	12	70	216	156	8	11	17	-	35	1660
<i>Paspalum dilatatum</i>	0	8	12	56	36	13	41	15	-	-	20
<i>Paspalum notatum</i>	0	0	5	35	168	308	31	9	-	-	0
<i>Pennisetum clandestinum</i>	0	7	12	79	195	204	30	9	-	-	0
<i>Phalaris aquatica</i>	27	17	21	16	7	2	19	3726	23	45	472
<i>Setaria anceps</i>	32	82	62	74	25	5	28	20	-	-	24
<i>Themeda triandra</i>	7	20	59	278	255	41	26	33	-	15	69
<i>Vulpia myuros</i>	28	41	176	184	37	3	80	901	13	42	65

Visto che le cere vegetali sono praticamente ubiquitarie ed abbondanti, e che le foglie delle piante contengono una concentrazione di Paraffine lineari dell'ordine dello 0,1 % (ovvero 1000 mg/kg secco) è evidente che, in assenza di apporti di idrocarburi di natura petrogenica, sono in grado di generare concentrazioni misurabili di "Idrocarburi pesanti con C>12" nei comparti ambientali suolo, sottosuolo, sedimenti, rocce sedimentarie, aerosoli, particolato sospeso nell'acqua. Questo attraverso i processi di degradazione delle foglie e delle parti verdi che vedono via via assottigliarsi la componente degradabile (proteine, zuccheri, grassi), mentre le sostanze refrattarie e non volatili né solubili in acqua aumentano la loro frazione di massa in residui vegetali sempre più piccoli, tanto da essere facilmente trasportati con i processi di corruzione quando piove e, con il clima secco, volare in aria contribuendo al carico di particolato aerotrasportato<sup>25</sup>.

Nei sedimenti dei corpi idrici interni, ma anche in quelli marini, anche d'altura, si trovano Idrocarburi pesanti di diversa origine: petrogenica e biogenica. Questi ultimi sono largamente dominanti quando non ci si trova in prossimità di sorgenti di contaminazione (es.: aree urbane e industriali)<sup>26</sup>. Dall'*abstract* del lavoro di Volkman *et al.*, 1992<sup>27</sup> è tratto il passo che segue:

<sup>25</sup> Wang G., K. Kawamura, M. Xies, S. Hu, S. Gao, J. Cao, Z. An, Z. Wang (2009) Size-distributions of *n*-alkanes, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia. *Atmos. Chem. Phys.*, 9: 8869–8882.

<sup>26</sup> Wei Z., Y. Wang, B. Wu, Z. Wang, G. Wang (2015) Paleovegetation inferred from the carbon isotope composition of long-chain *n*-alkanes in lacustrine sediments from the Song-nen Plain, northeast China. *Journal of Paleolimnology*, 54: 345-358.

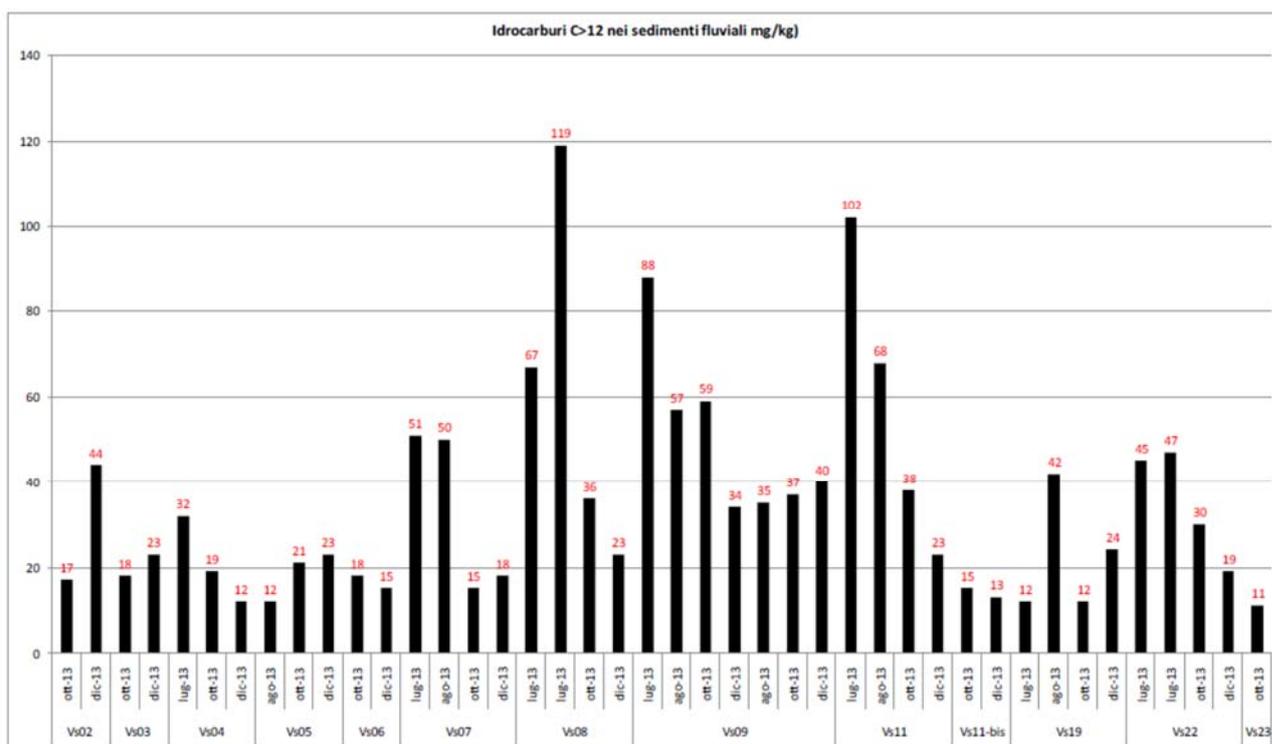
<sup>27</sup> Volkman J.K., D.G. Holdsworth, G.P. Neill, H.J. Bavor Jr (1992) Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.*, 112: 203-219.

*Long-chain alkanes typical of plant waxes can be important constituents, even in marine sediments far from the coast. These distributions display a strong predominance of odd chain lengths, whereas n-alkane distributions in oils usually show little or no predominance of either odd or even chain lengths. However, the presence of this type of distribution in a sediment may not indicate petroleum contamination since biological sources for similar distributions are now recognised.*

## Nei sedimenti dei corsi d'acqua della Val d'Agri e del Pertusillo abbondano gli "Idrocarburi con C>12"

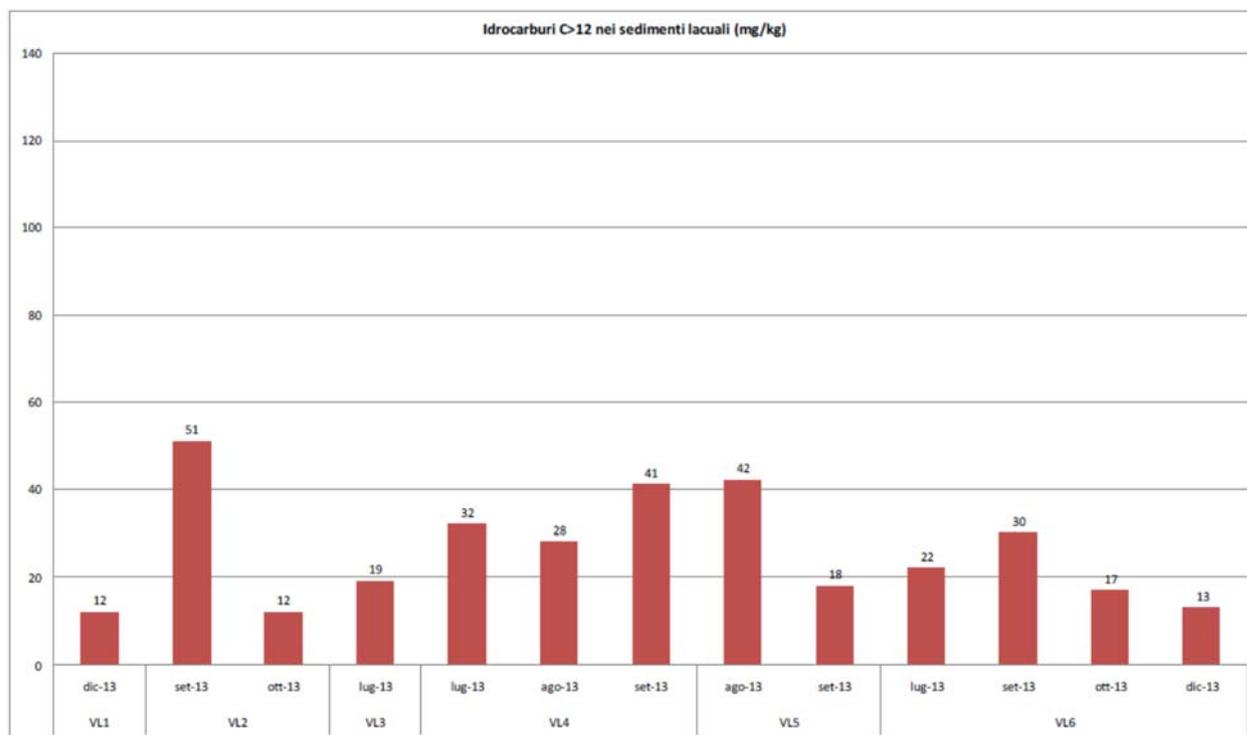
Un recente lavoro di Arpa Basilicata ha trattato l'argomento<sup>28</sup>. Qui si vede come i sedimenti fluviali (Figura 26) e di lago (Pertusillo, Figura 27), dove si analizza il passante a 2 mm e NON si diluisce il risultato con lo Scheletro tra 2 mm e 2 cm, sono piuttosto ricchi di idrocarburi.

A.R.P.A.B. – Centro Ricerche di Metaponto – S.S. Jonica 106 Km 448,2 - 75010 Metaponto tel.0835 7401 - Fax 0835 740204



**Figura 26.** – Dati ARPAB sui sedimenti fluviali della Val d'Agri. Dal *Progetto di monitoraggio dello stato degli ecosistemi dell'area della Val d'Agri* – Marzo 2015.

<sup>28</sup> *Progetto di monitoraggio dello stato degli ecosistemi dell'area della Val d'Agri* – Marzo 2015.



**Figura 27.** – Dati ARPAB sui sedimenti lacuali della Val d’Agri. Dal *Progetto di monitoraggio dello stato degli ecosistemi dell’area della Val d’Agri* – Marzo 2015.

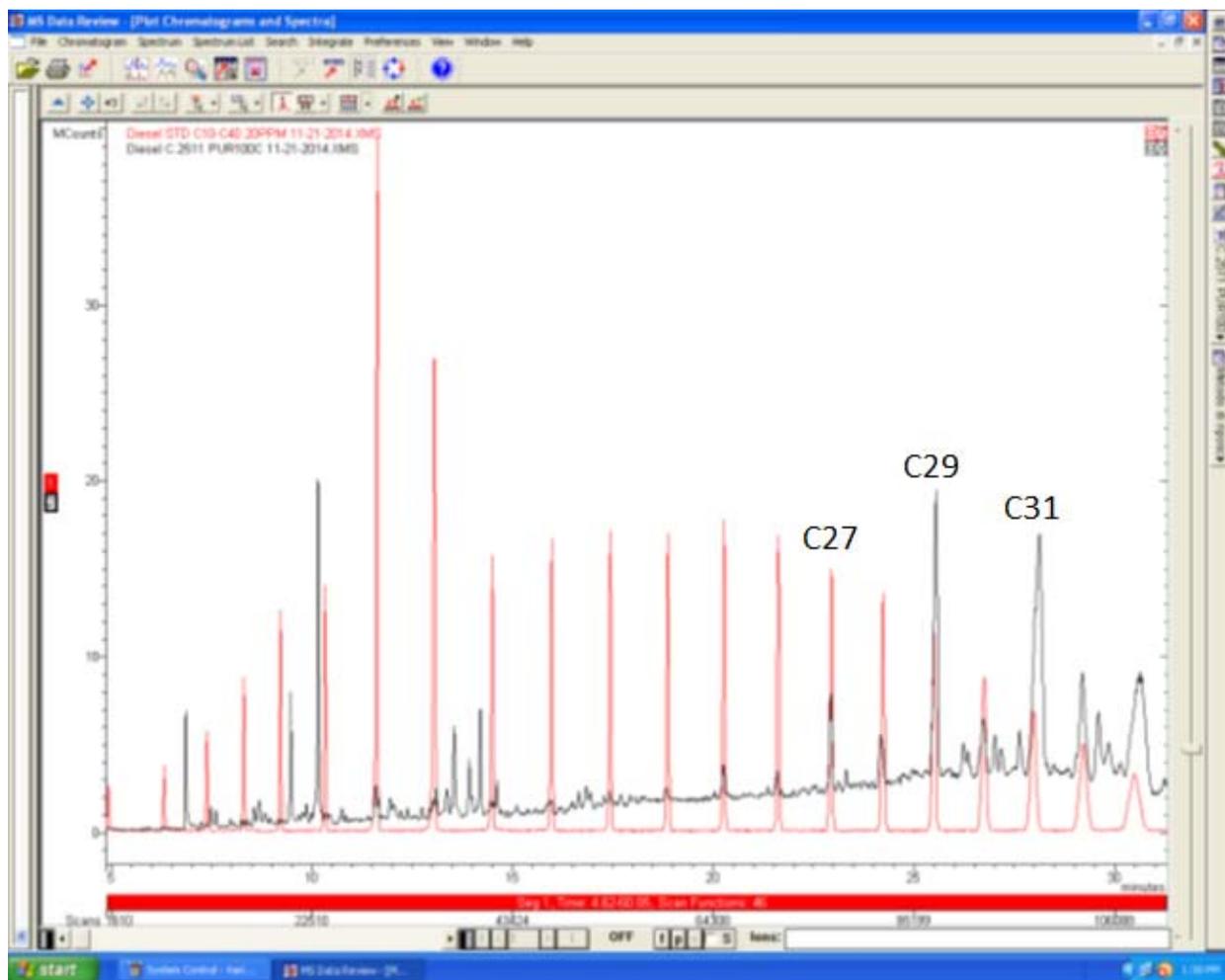
Se questi sedimenti fossero stati estratti in DCM i valori sarebbero RADDOPPIATI!

Il quadro che ne risulta è INFAME, nel senso che genera un sentimento di rivalsa nei confronti di quelli che, tra le righe, sono la causa di tal misfatto.

Ma ARPA Basilica si mette a cercare, con i marcatori, il legame tra idrocarburi derivati dal petrolio ed i reperti di cui sopra.

Nei campioni sopraelencati è stato possibile identificare un numero consistente di idrocarburi target di derivazione petrolifera come è possibile desumere dai grafici di seguito riportati per un campione di sedimento preso ad esempio che viene messo a confronto con il petrolio della Val d’Agri .

Il primo dei “grafici di seguito riportati” è riprodotto in Figura 28, con l’aggiunta delle scritte C27, C29 e C31 ad indicare gli unici componenti ben visibili nelle cere vegetali sul tracciato nero, quello che si ottiene dai campioni di sedimento della Val d’Agri. Il tracciato rosso, sovrapposto al nero per confronto, è quello di uno standard di riferimento costituito da GASOLIO ed OILIO MINERALE in miscela, dove gli *n*-Alcani spiccano, regolari, con atomi di Carbonio pari e dispari, con un tracciato che nulla ha a che vedere con quello nero, dei sedimenti.



**Figura 28.** – ARPAB mette a confronto le paraffine del gasolio con quelle dei sedimenti. Fonte: *Progetto di monitoraggio dello stato degli ecosistemi dell'area della Val d'Agri – Marzo 2015*. La marcatura C27, C29 e C31 è stata aggiunta dallo scrivente.

Arpa conclude con una frase che cerca di dire la verità, in una forma molto attenuata, quasi impedita:

Da ultimo si segnala che in più di qualche caso si è potuta verificare la presenza nei sedimenti fluviali di alcuni idrocarburi a numero di atomi di C dispari, principalmente cinque: tricosane (C23), pentacosane (C25), heptacosane (C27), nonacosane (C29) e hentriacontane (C31) per i quali la letteratura scientifica propende per un'origine biogenica piuttosto che petrogenica.

Sul “qualche caso” è lecito ritenere che sia da leggere “sempre”. Altrimenti l'esempio in Figura 28 non sarebbe rappresentativo!

Da quanto sopra appare evidente che in Val d'Agri è diffusa la presenza di Idrocarburi di origine vegetale, in concentrazioni importanti, con contributi anche fossili che rappresentano il FONDO NATURALE. Da non quantificare, in quanto non vi è alcuna CSC da modificare, essendo questi idrocarburi di diversa natura da quelli normati dalle Leggi sulla bonifica di siti contaminati.

## Gli *n*-Alcani come marcatori del greggio della Val d'Agri

Il ruolo degli alcani lineari nella composizione del petrolio greggio è sempre importante. Come si vede nello specchio che segue, le Paraffine rappresentano dal 27 al 79 % del crude oil<sup>29</sup>. Tra le Paraffine (lineari, cicliche e ramificate), nel greggio dominano quelle lineari, che sono gli *n*-Alcani.

**Table 1. Properties of Whole Crude Oils**

Crude Source	Paraffins % vol	Naphthenes % vol	Aromatics % vol	Sulfur % wt.	API gravity (°API)
<u>Light Crudes</u>					
Saudi Light	63	18	19	2.0	34
South Louisiana	79	45	19	0.0	35
Beryl	47	34	19	0.4	37
North Sea Brent	50	34	16	0.4	37
Lost Hills Light	50% Aliphatics	-	50	0.9	>38
<u>Mid range Crudes</u>					
Venezuela Light	52	34	14	1.5	30
Kuwait	63	20	24	2.4	31
USA West Texas sour	46	32	22	1.9	32
<u>Heavy Crudes</u>					
Prudhoe Bay	27	36	28	0.9	28
Saudi Heavy	60	20	15	2.1	28
Venezuela Heavy	35	53	12	2.3	24
Belridge Heavy	Aliphatics 37%		63	1.1	14

IARC, 1989; Mobil, 1997; OSHA, 1993 & International Crude Oil Market Handbook, 2004

Gli *n*-Alcani sono una componente importante del petrolio greggio della Val d'Agri, come mostra il tracciato gascromatografico in Figura 29. Quindi, un eventuale sversamento potrà essere individuato anche solamente con l'impronta generata da questi idrocarburi.

<sup>29</sup> API (2011) Crude oil category – Category assessment document. American Petroleum Institute

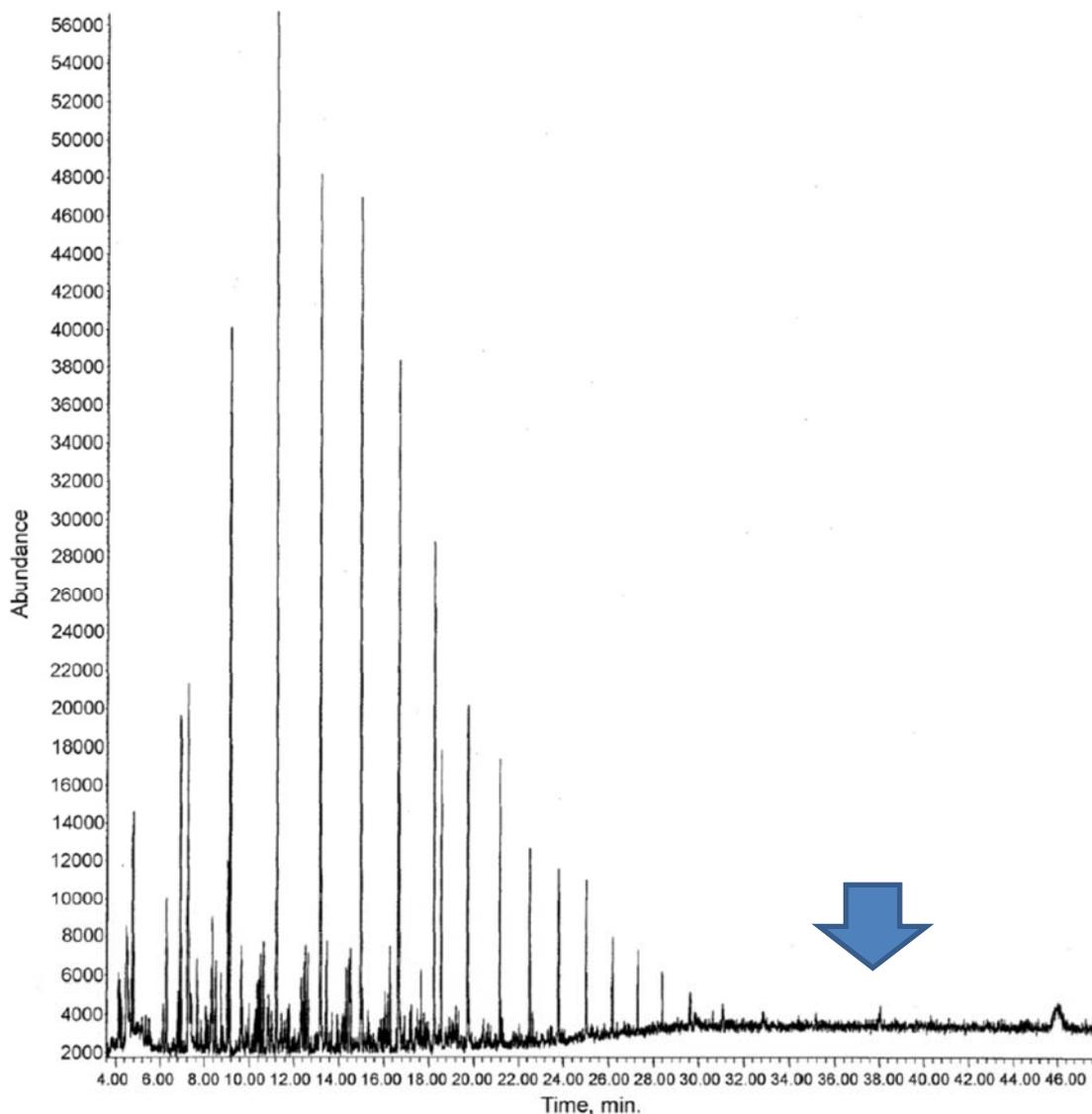


Fig. 2. Chromatogram of crude oil.

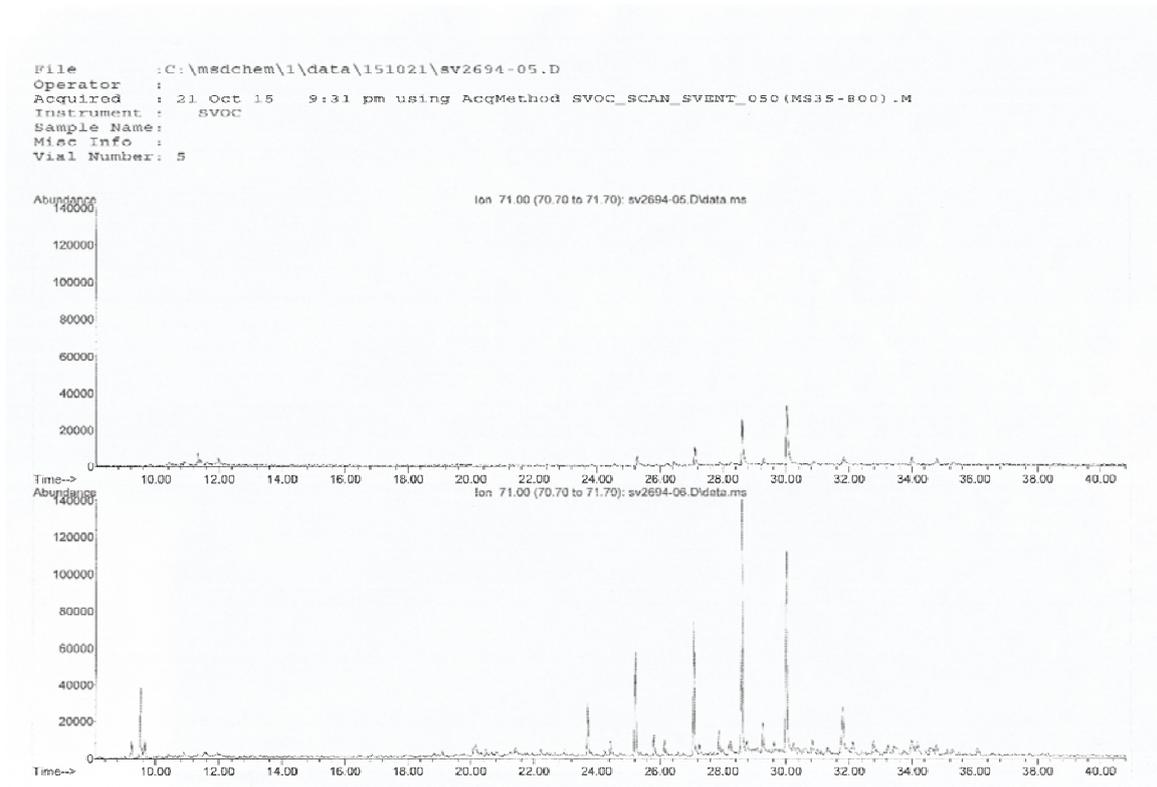
**Figura 29.** – Composizione del greggio della Val d’Agri. Lo stacco degli *n*-Alcani è netto come si vede osservando la “palizzata” regolare che inizia con l’Ottano (C8), **raggiunge il massimo con l’Undecano (C11) e va a finire col Pentacosano (C25), poco prima di 32 minuti.** Ci sono tutti PARI e DISPARI e, oltre C25, ve ne sono altri che giocano un ruolo molto, molto minore. La zona degli *n*-Alcani delle Cere è indicata dalla freccia. La ricerca è stata effettuata al Dipartimento di Chimica dell’Università della Basilicata (vedi nota fondo pagina).

Il più abbondante: *n*-Undecano (C11). L’ultimo visibile: l’*n*-Pentacosano (C25), che in realtà non è l’ultimo degli Alcani lineari ma se si pone in rapporto agli altri, molto più abbondanti, scompare dalla vista nel tracciato GC-MS. Tracciato eseguito in modalità SIM-SCAN, non selettiva per i soli *n*-Alcani, ma in grado di tracciare tutti i composti presenti con rapporto massa/carica (*m/z*) tra 15 e 800 u.m.a.<sup>30</sup>

<sup>30</sup> D’Auria M., L. Emanuele, R. Racioppi, V. Velluzzi (2008) Synchronous fluorescence spectroscopy and gas chromatography to determine the effect of UV irradiation on crude oil. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198: 146-161.

## Gli *n*-Alcani come soli idrocarburi delle cere vegetali

Il campione n. 4 di Pergola 1 è, come gli altri, stato estratto sia con n-esano che con Diclorometano, con il risultato che si vede in Figura 30.



**Figura 30.** – Tracciato GC MS, in modalità SIM per  $m/z$  71 (*n*-Alcani) nel campione n. 4 di Pergola (Cantiere Pergola 1). A 29 minuti, il picco più alto nel tracciato in basso: C29. Nel tracciato sopra il picco più alto è C31.

Come si vede, l'esano non estrae completamente le cere vegetali. Pertanto occorre osservare il tracciato in basso: a 24 minuti C23, seguito dalle cuspidi di C25, C27, il massimo con C29, poi C31 e C33. I picchi estremi di questo piccolo "Duomo di Milano" richiedono attenzione per la loro conferma, conferma che invece è schiacciante per i picchi più importanti **C27, C29 e C31 che sono i marcatori delle cere vegetali: solo questi congeneri con numero di C dispari ed assenza degli *n*-Alcani con  $C < 25$ .**

Come si vede Cere e Petrolio non hanno granché in comune. Anche in Val d'Agri.

## Necessità di intervenire sulla procedura analitica degli Idrocarburi pesanti (con C>12)

Da quanto sopra illustrato e discusso emerge la necessità di introdurre una modifica nella metodica di misura della concentrazione degli Idrocarburi pesanti nel suolo, nel sottosuolo e nei sedimenti (anche marini).

Il metodo correntemente impiegato, che fa riferimento alla norma tecnica ISO 16703:2004 deve essere utilizzato come strumento di *screening*. Se l'esito è negativo, ovvero la concentrazioni di idrocarburi non è misurabile oltre il limite di quantificazione, tipicamente 10 mg/kg secco, al netto dello scheletro, ovvero limitatamente alla componente passante ai 2 mm, ci si può fermare.

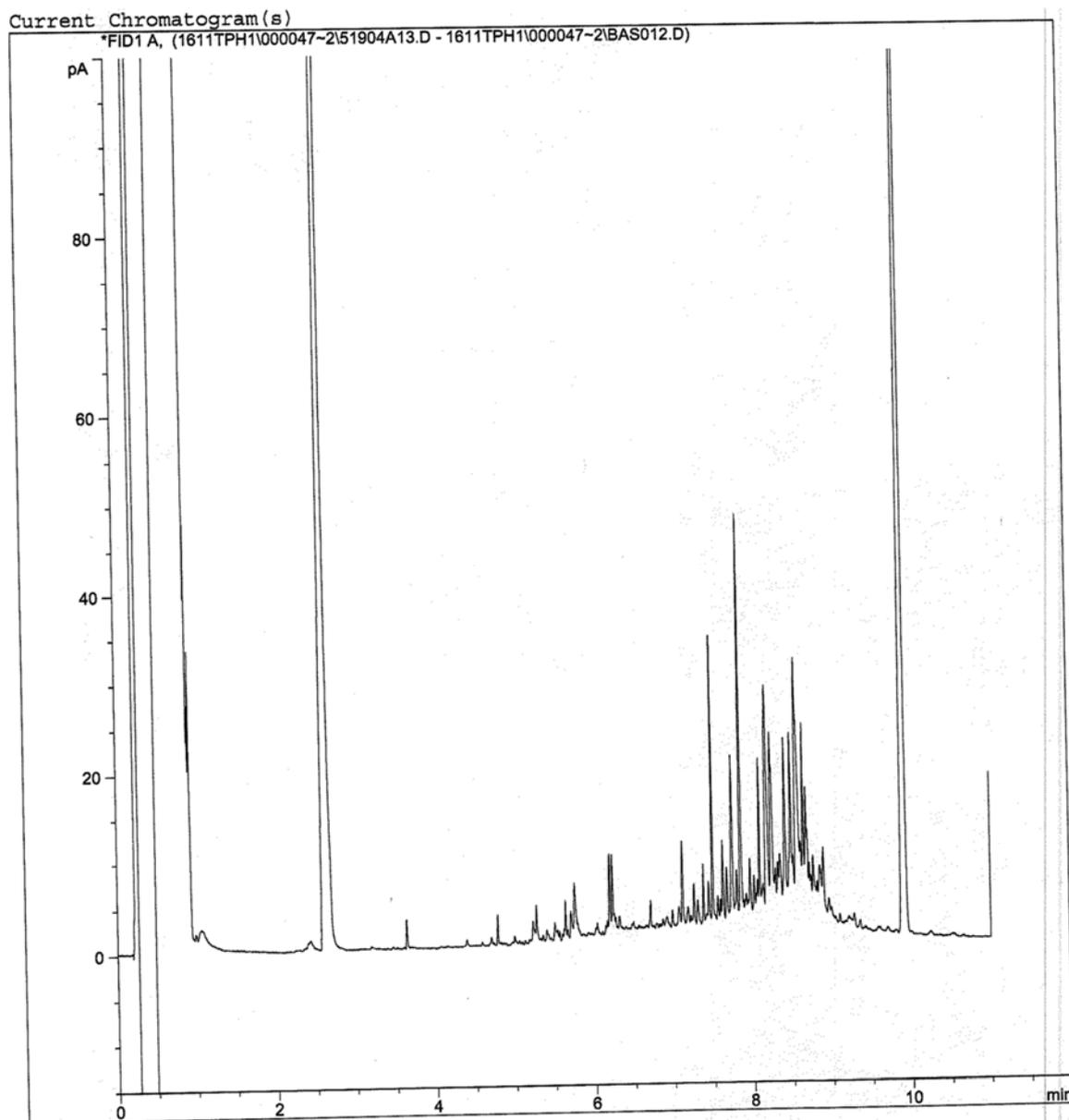
In caso di reperto positivo, bisognerà procedere come segue:

- a) Ripetere l'estrazione in Diclorometano, perché elimina la variabile derivante da una estrazione parziale, poco riproducibile e mal controllabile;
- b) Purificare su Florisil, come da procedura corrente, dopo essere ritornati in n-Esano (il cambio di solvente è necessario per poter procedere alla purificazione dell'estratto);
- c) Passare il campione all'analisi GC-FID per una quantificazione approssimata per eccesso, di tipo convenzionale;
- d) Passare il campione su GC-MS in modalità SIM, per m/z 71 (*n*-Alcani) per tracciare e quantificare gli *n*-Alcani presenti nel campione, mostrandone l'assetto, la composizione.

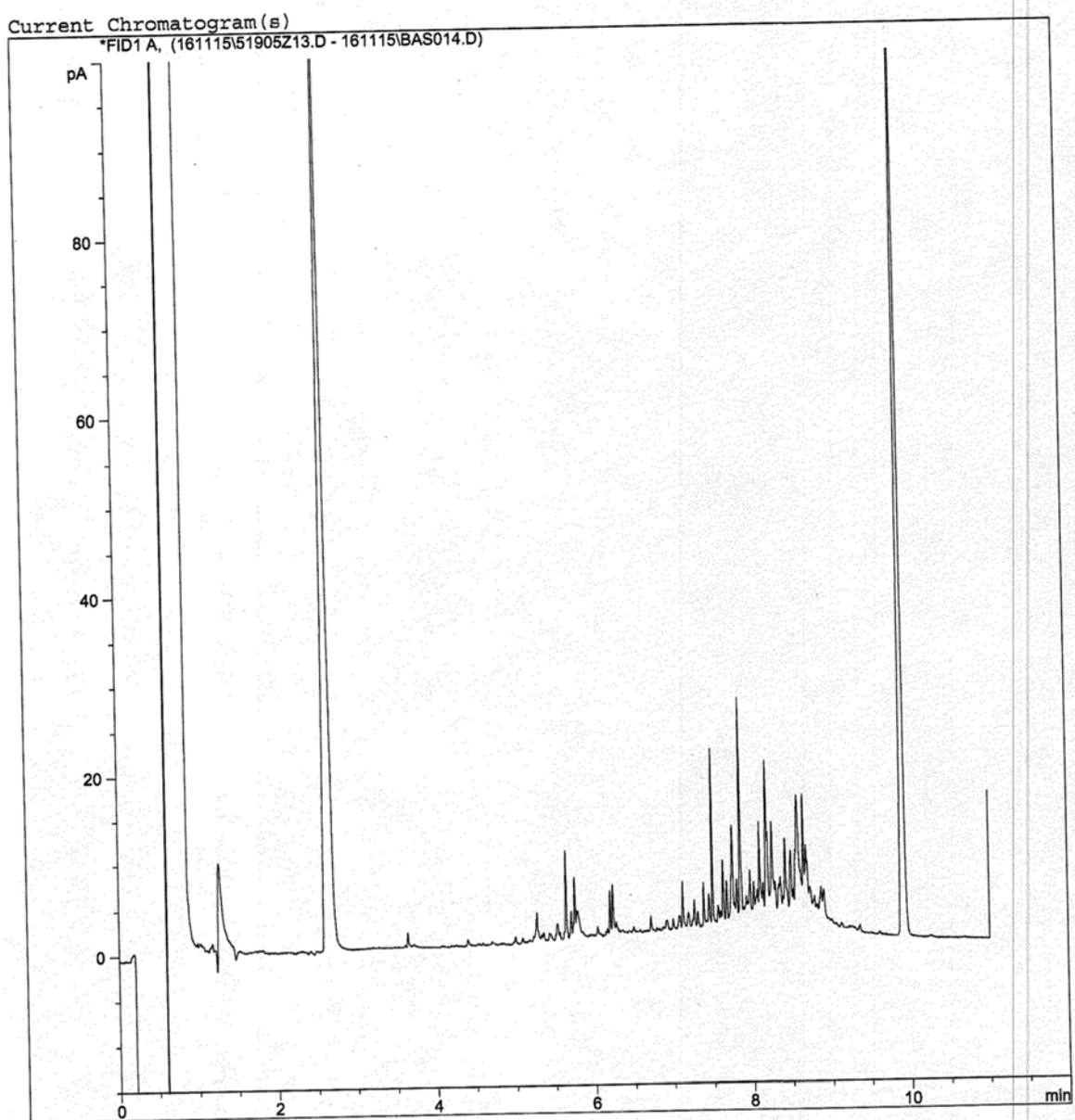
Il Rapporto di Prova riporterà la concentrazione dell'estratto in n-Esano misurata col metodo tradizionale, con allegato il suo tracciato GC-FID, quella dell'estratto in DCM quantificato sia con CG-FID (con tracciato), sia quantificato con GC-MS SIM m/z 71 (con tracciato).

In questo modo si potrà capire se si è in presenza esclusivamente di *n*-Alcani derivanti dalla scomposizione delle Cere vegetali o da idrocarburi originati dal Petrolio. I tracciati saranno indispensabili per arrivare ad una identificazione della sorgente che ha prodotto gli idrocarburi incontrati nei campioni esaminati.

Nelle Figure 31, 32 e 33 il tracciato GC-FID ottenuti dai sedimenti del Pertusillo estratto in n-Esano, in concentrazione 3x, il tracciato GC-FID dei medesimi sedimenti estratti in DCM (sembra uguale al precedente, ma qui non è stata effettuata la concentrazione 3x: è tre volte più intenso a pari concentrazione) e infine il tracciato GC-MS in modalità SIM con selezione dello ione con massa su carica (m/z) 71, specifico per le paraffine lineari (Figura 33) che dirime, nel caso, specifico ogni dubbio sull'origine degli Idrocarburi (perché SONO Idrocarburi!) presenti nel campione.

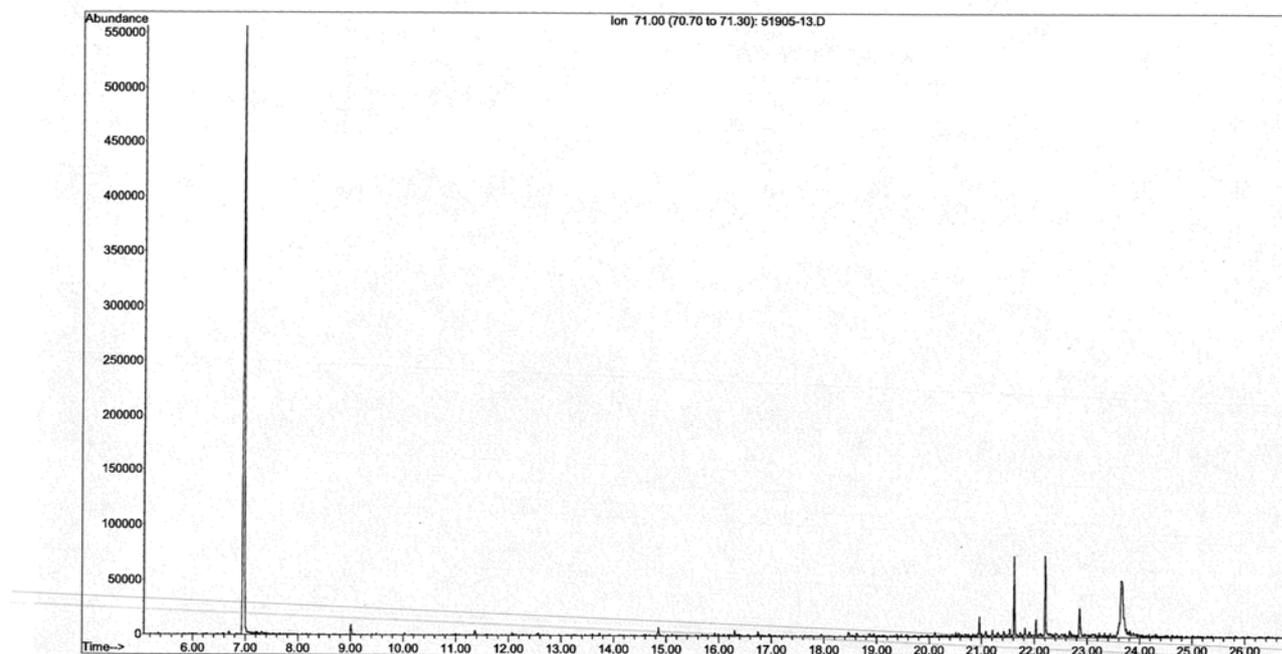


**Figura 31.** – Sedimenti del Pertusillo: tracciato GC-FID dopo concentrazione 3x dell'estratto in n-Esano.



**Figura 32.** – Sedimenti del Pertusillo: tracciato GC-FID dell'estratto in n-Esano, senza ulteriore concentrazione.

File :C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-13.D  
 Operator : LIMS import  
 Acquired : 17 Nov 2015 10:50 using AcqMethod RICERCA.M  
 Instrument : GCMS-IPA9  
 Sample Name : estr.DCM  
 Misc Info :  
 Vial Number: 81



**Figura 33.** – Sedimenti del Pertusillo: tracciato GC-MS in modalità Selected Ion Monitoring (SIM) per  $m/z$  71 (*n*-Alcani). L'ultimo picco non è una paraffina. I quattro che staccano sono C25, C27, C29 e C31.

Dall'analisi sul campione di sedimento argilloso condotta per questa ricerca, la concentrazione di Idrocarburi con  $C > 12$ , come riportato in Tabella 3, risulta apparire 238 mg/kg secco con l'estratto in *n*-Esano, sale a 496 con l'estratto in DCM. Ma è noto che, derivando da una analisi GC-FID su un campione reale, include sostanze che non sono composte esclusivamente da Idrogeno e Carbonio (gli Idrocarburi non contengono altri elementi), ma include tutto ciò che il rivelatore riesce a rivelare, appunto. Sostanze ossigenate, come alcoli, chetoni, grassi vegetali e animali, etc.. Quindi la metodica corrente rischia di produrre FALSI POSIVI.

Il tracciato GC-MS rivela che Idrocarburi nel campione ci sono, per ben 216 mg/kg calcolati con la zavorra dello scheletro (cosa scientificamente inaccettabile) che sano, in realtà 227 se riferiti, come si dovrebbe sempre fare, alla frazione passante i 2 mm, quella di fatto analizzata.

Qui l'esito positivo, non per 496 mg/kg, ma per 227 mg/kg è dimostrato. Come è dimostrato che mancano le paraffine lineari leggere, sempre presenti nel greggio di tutto il mondo e, in modo speciale, come si è visto sopra, anche nel greggio della Val d'Agri. Questo PROVA che  $522^{31}-227 = 295$  mg/kg su 522 (più del 55 %) NON sono idrocarburi né di origine petrolifera, né biogenica.

<sup>31</sup> Ricalcolati SENZA scheletro.

Semplicemente NON CI SONO, come hanno dimostrato le ripetute analisi sui sedimenti del Pertusillo, come sui suoli e sul sottosuolo della Val d'Agri ripetute in più occasioni, nell'ambito di programmi di monitoraggio e caratterizzazione.

Quindi la positività agli Idrocarburi del Pertusillo, come degli altri campioni esaminati, è dimostrata. Ma non deve essere attribuita, falsamente, al petrolio greggio.

Al COVA non si effettua alcuna operazione di raffinazione (non è una raffineria di petrolio), ma solo la stabilizzazione per renderlo trasportabile in sicurezza alla raffineria di Taranto. Dai pozzi si estrae il greggio e nell'acqua di reiniezione vi sono vistose tracce del greggio, dopo ripartizione in acqua, secondo la Legge di Raoult.

Nei sedimenti, come nei terreni, se vi fossero dispersioni accidentali o trasudazioni dal giacimento, che si trova oltre 4000 metri sotto i nostri piedi, non sfuggirebbero agli strumenti analitici di un Laboratorio del III Millennio.

Come non sfuggono le Cere epicutcolari delle foglie delle piante, con i loro Alcani dispari (nessuno sa perché, ma è così!) che, talvolta, vengono impiegate per creare nebbie che dobbiamo dissipare in via definitiva.

## Conclusioni

Nei terreni, nel sottosuolo, come nei sedimenti dei corsi d'acqua della Val d'Agri, come nei sedimenti del Pertusillo, vi è una diffusione regolare di *Idrocarburi pesanti* in concentrazioni ben misurabili che, salvo dimostrazione del contrario, altro non è che l'impronta di residui derivanti dalla disgregazione di materiali vegetali, per lo più foglie delle Piante superiori, non necessariamente attuali. Pertanto, nella ricerca di queste sostanze, è necessario aggiornare le tecniche di analisi per evitare di incorrere in imperdonabili errori.

# Allegati

a) RdP Chelab-Silliker

Berignone – La Farneta

## RAPPORTO DI PROVA 15/000427286

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0009  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da BOSCO DI BERIGNONE - LOC. FARNETA - CASOLE D'ELSA (SI)  
Descrizione campione STAZIONE C - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 02/11/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 02/11/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	16,25±0,69	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						02
IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	135±20	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

**Informazioni aggluntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 55 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

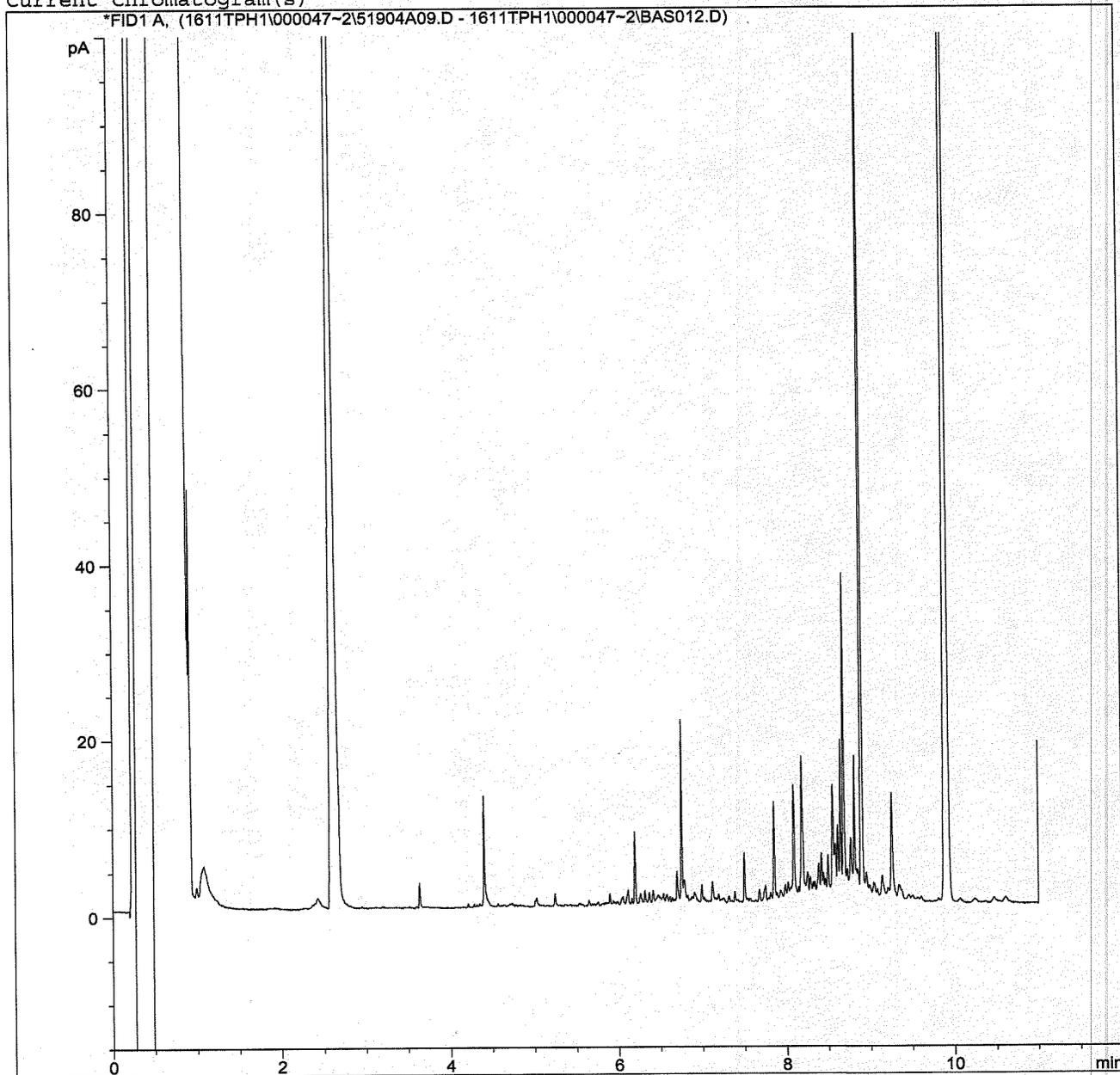


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

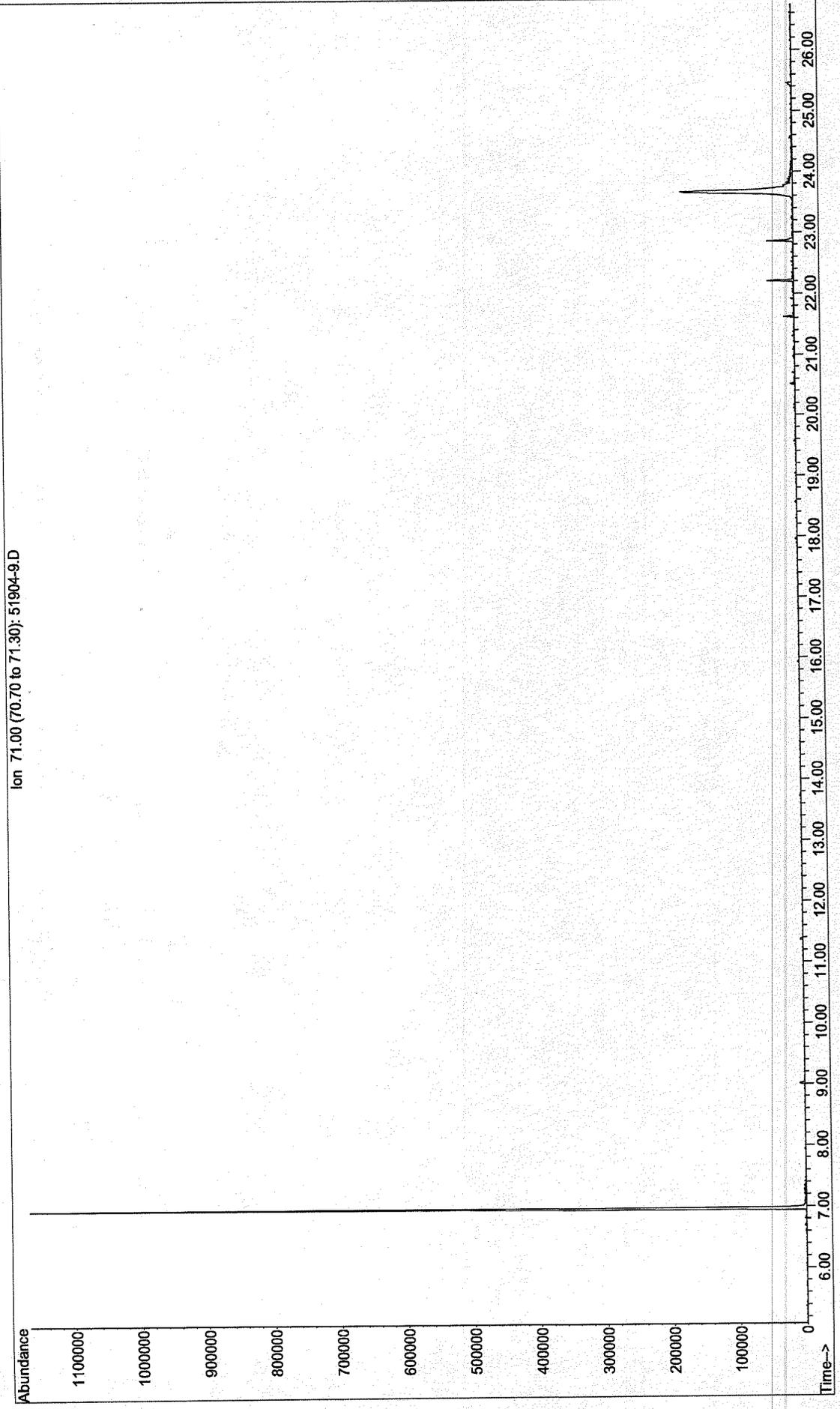
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047-2\51904A09.D - 1611TPH1\000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-9.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 22:06 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 61



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429364

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0009  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da BOSCO DI BERIGNONE - LOC. FARNETA - CASOLE D'ELSA (SI)  
Descrizione campione STAZIONE C BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 02/11/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 02/11/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	0,1 ]0 , 0,2]	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	16,18±0,68	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

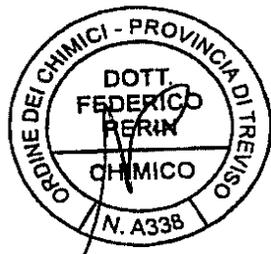
Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 224 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 74 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

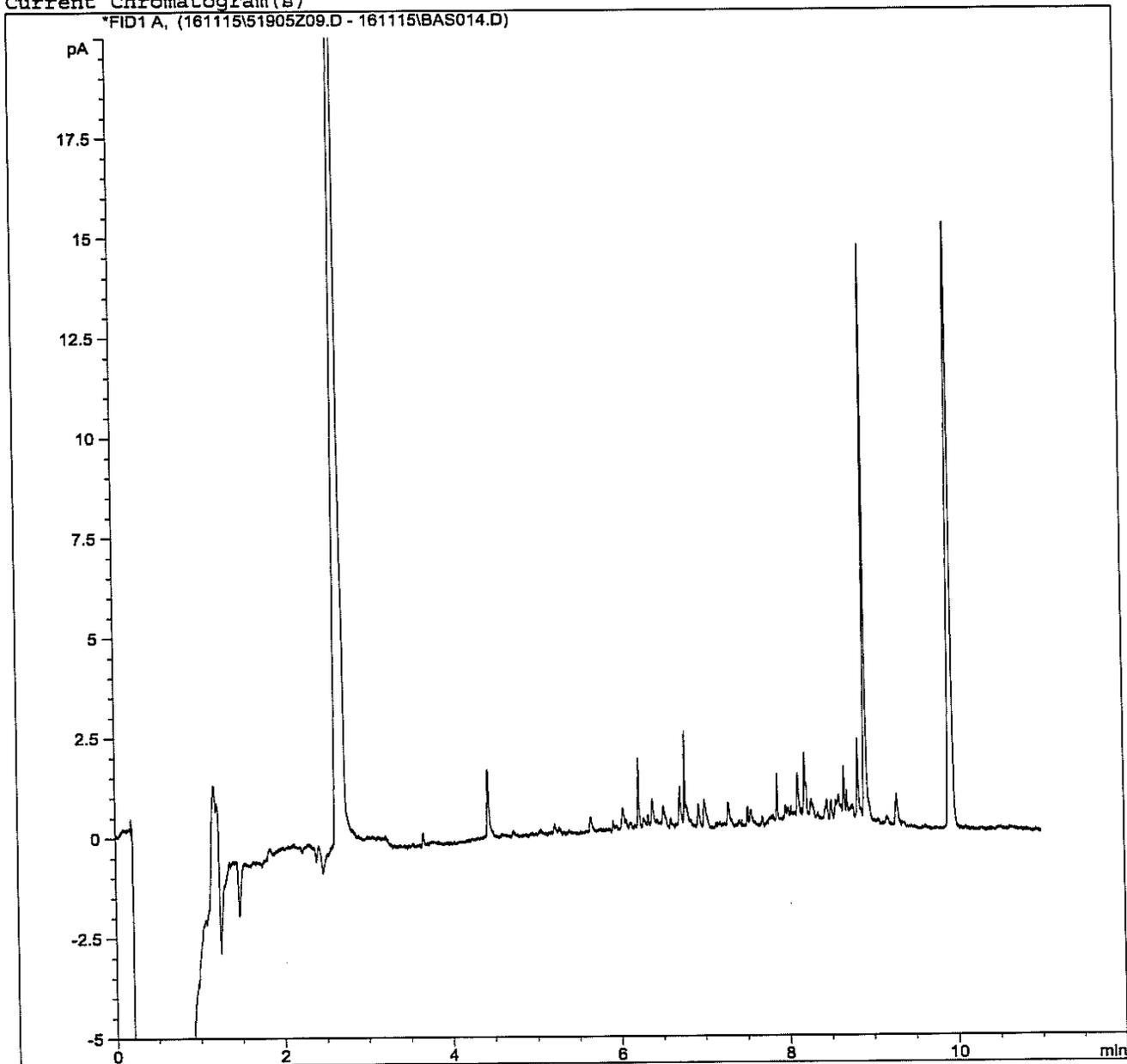


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

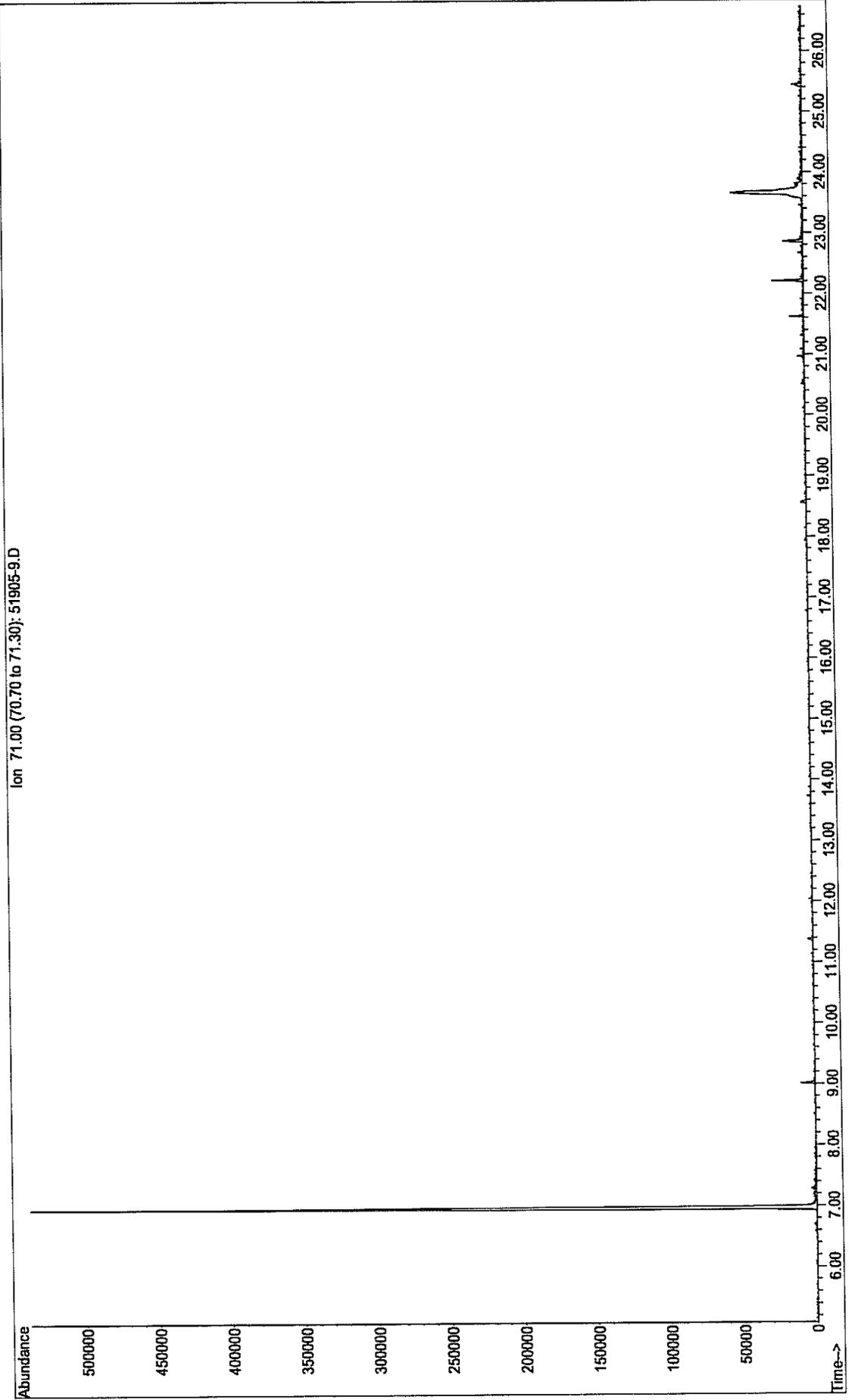
\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è esesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z09.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-9.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 8:21 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 77



Pergola 1

## RAPPORTO DI PROVA 15/000427274

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0001  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 1 - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	8,5±0,3	% p/p	0,10	11/11/2015-13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	22,39±0,94	% p/p	0,050	11/11/2015-12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015-17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
IDROCARBURI > C12 Met: ISO 16703:2004	25,3±7,5	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015-18/11/2015	02	6

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

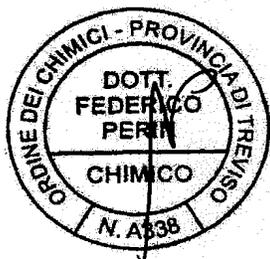
**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 9 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove chimiche

Direttore laboratorio

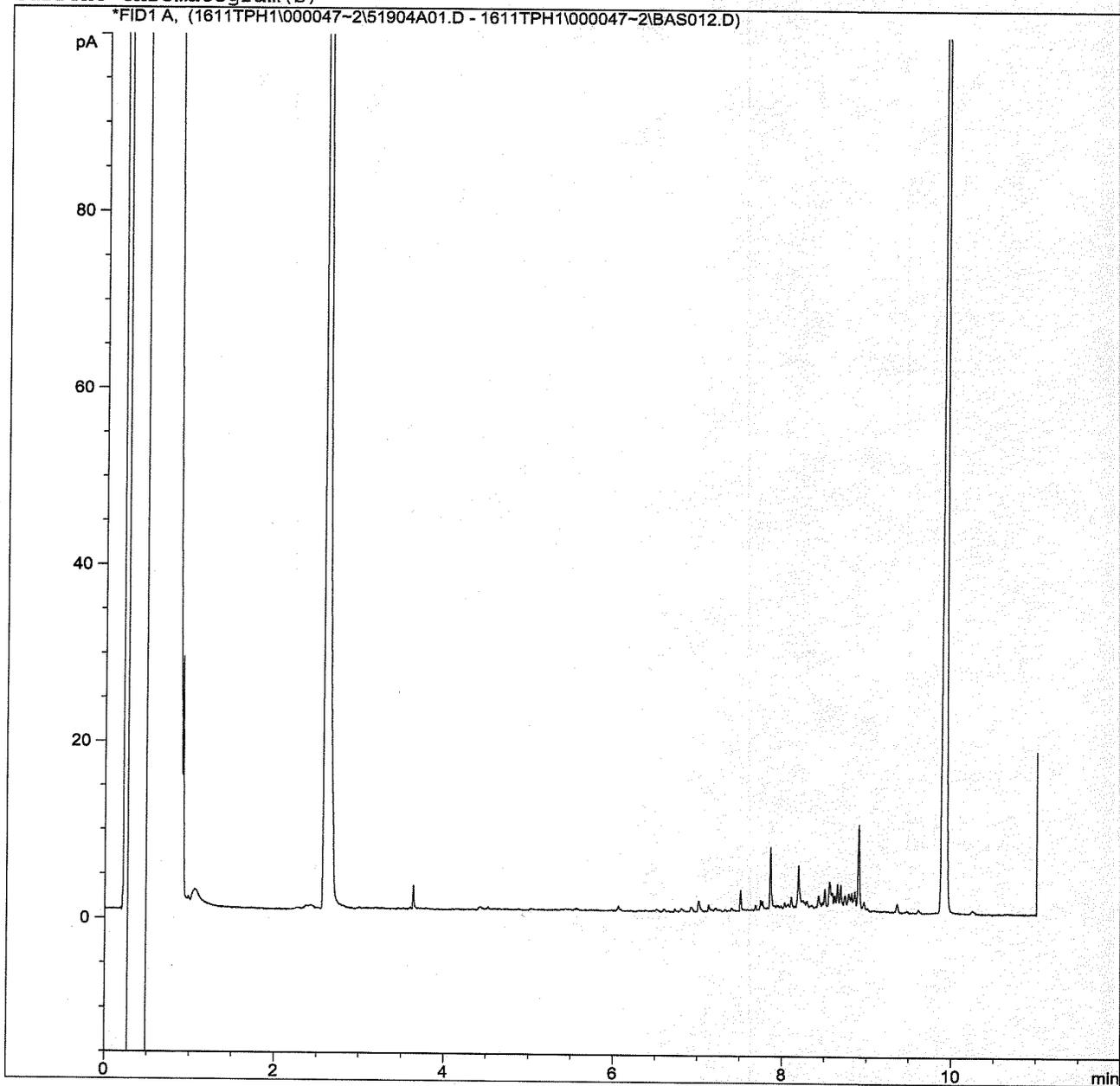


CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

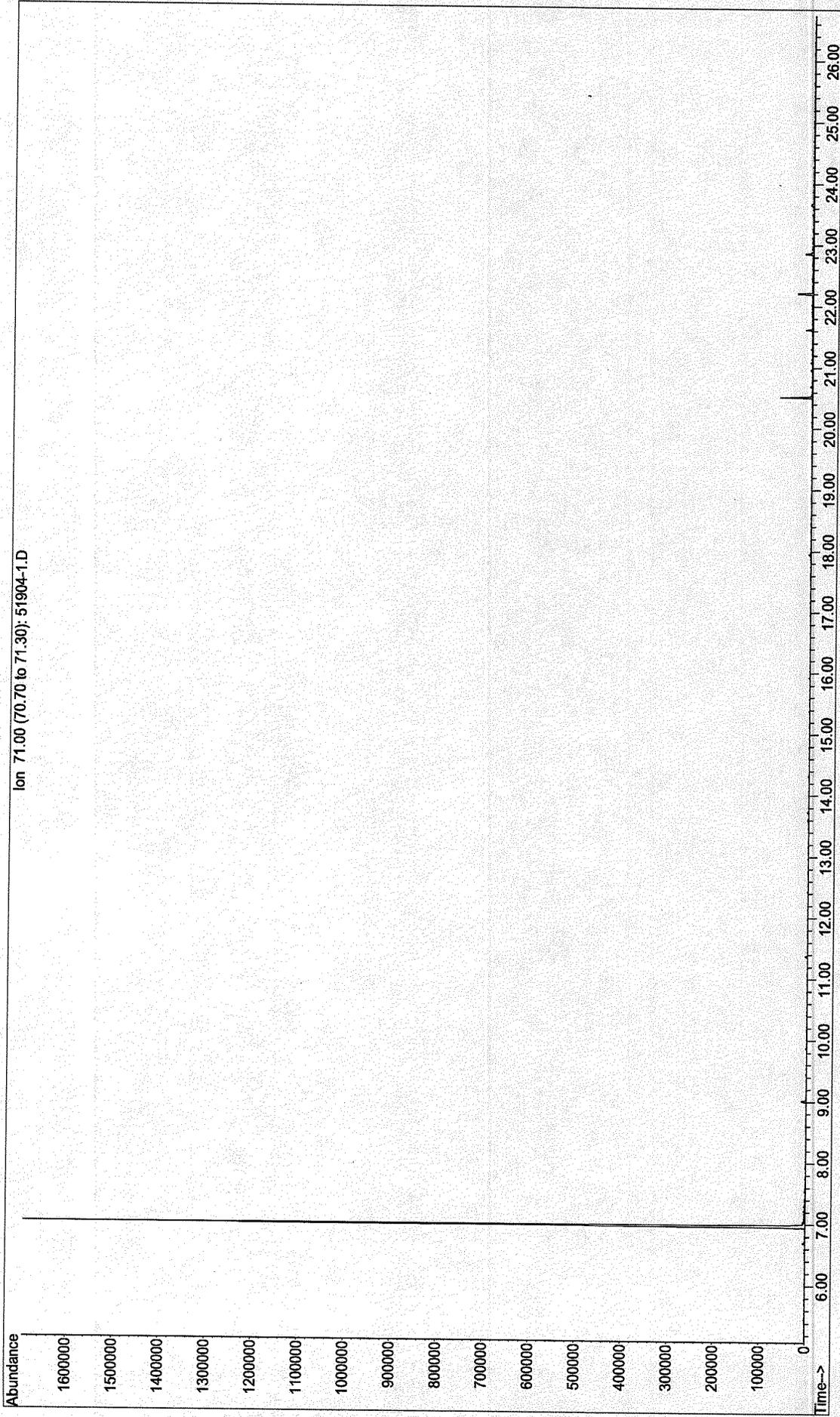
\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del D.D.R. n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047-2\51904A01.D - 1611TPH1\000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-1.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 16:57 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name : estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 53



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427277

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0002  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 2 - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	7,1±0,3	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	23,02±0,97	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	58±11	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 24 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

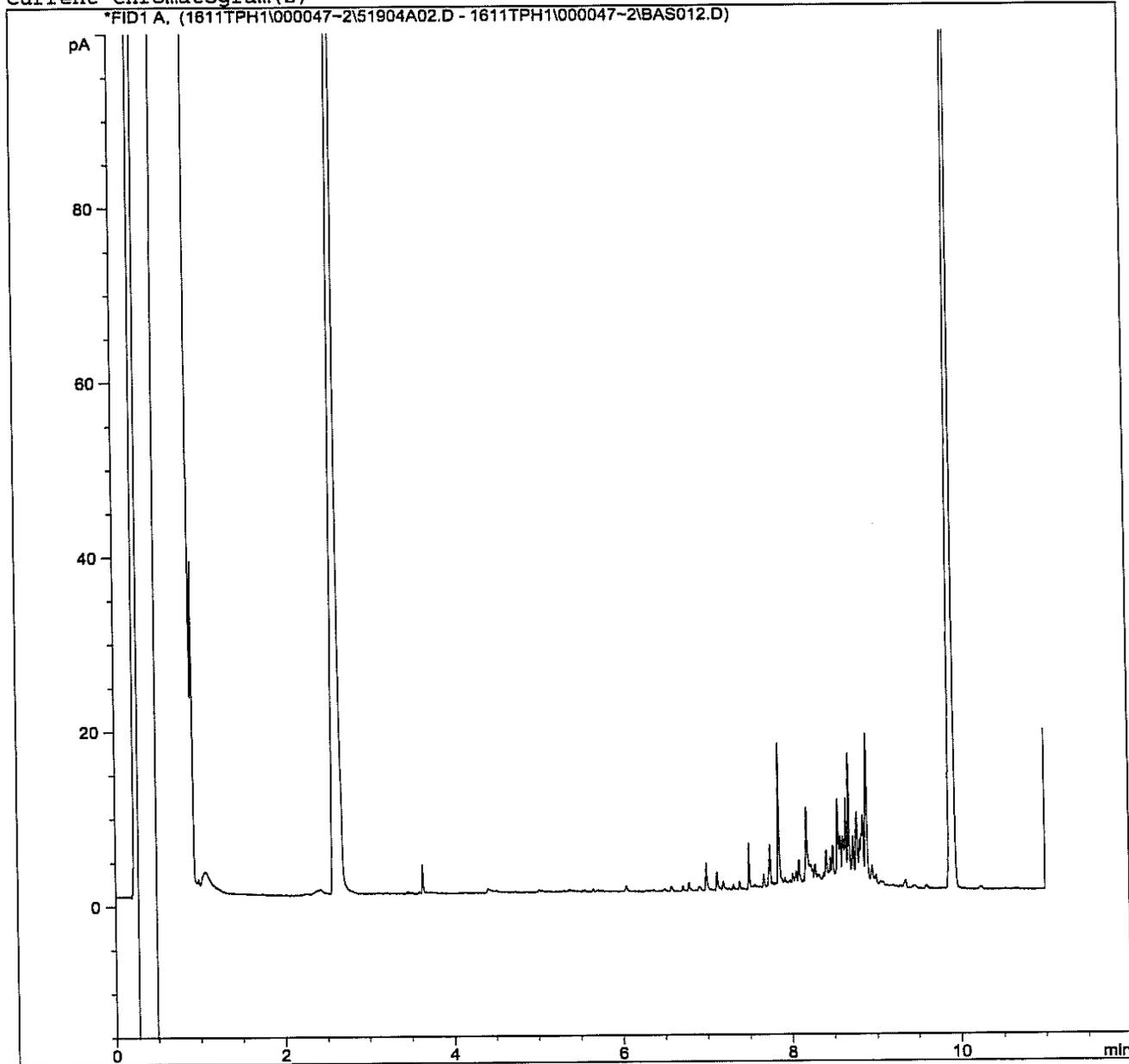
Direttore laboratorio



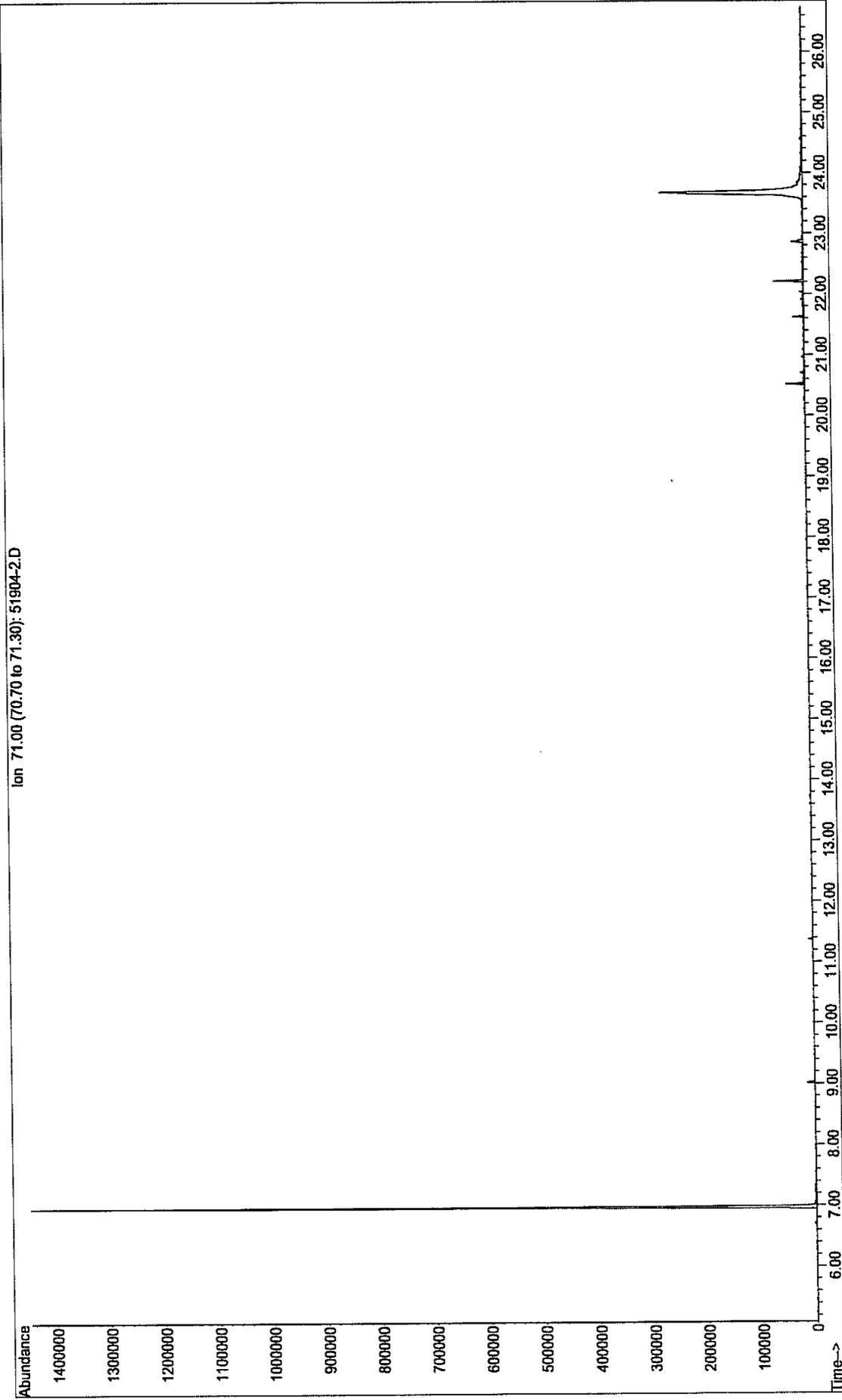
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-2.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 17:36 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 54



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427279

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0003  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 3 - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga	
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>							
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	2,9±0,1	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2	
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	24,03±1,01	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3	
RELAZIONE Met.:	vedasi commento					02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>							
Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1					02	5	
IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	51,1±9,7	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6	

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 26 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

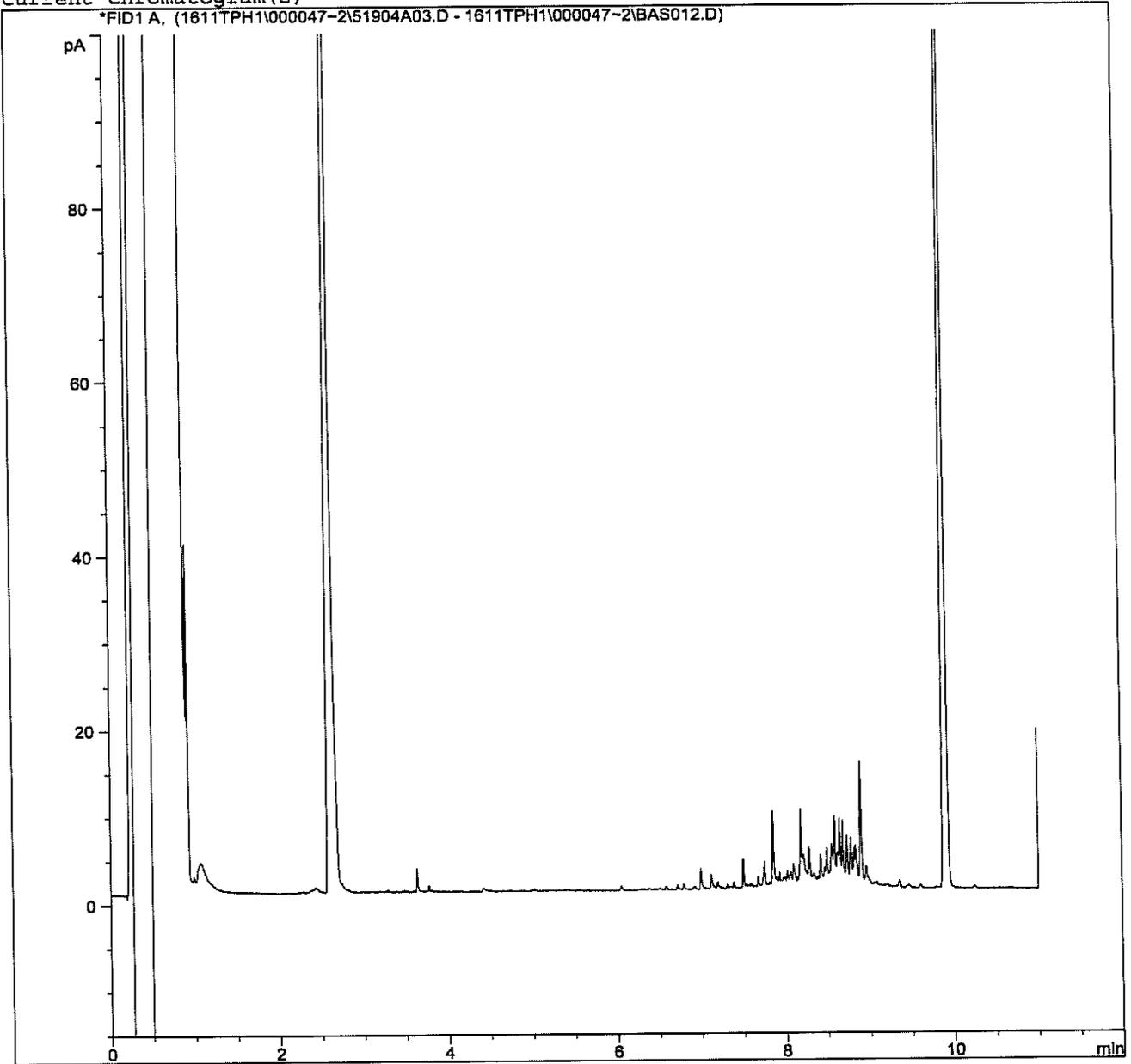


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

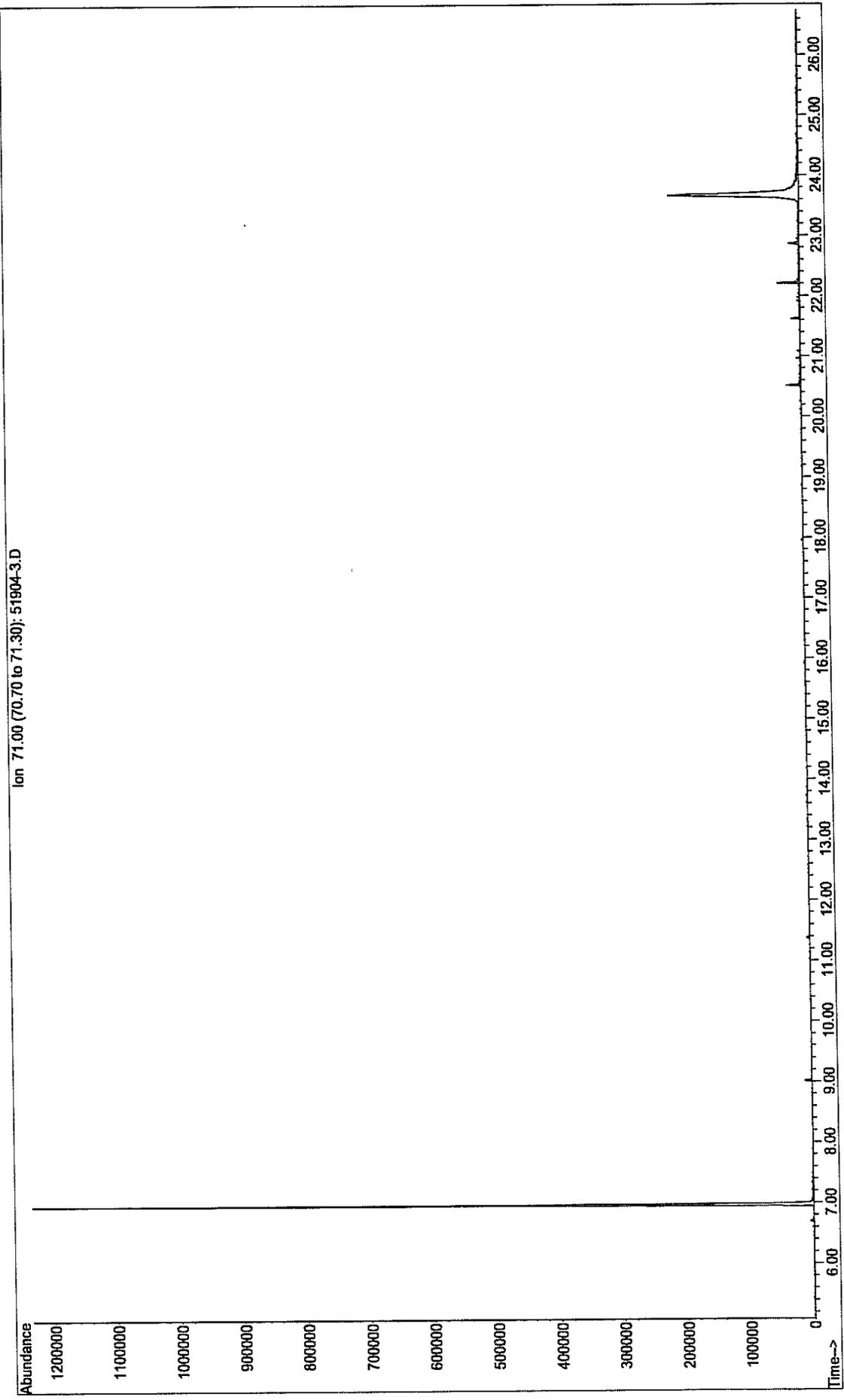
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047-2\51904A03.D - 1611TPH1\000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-3.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 18:15 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr. Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 55



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427280

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0004  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 4 - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	5,3±0,2	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	23,50±0,99	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
						5
Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1 IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	70±12	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

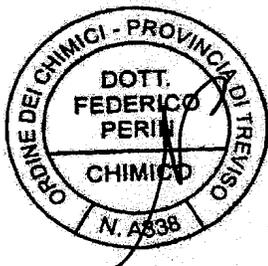
**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 31 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i traccati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i traccati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

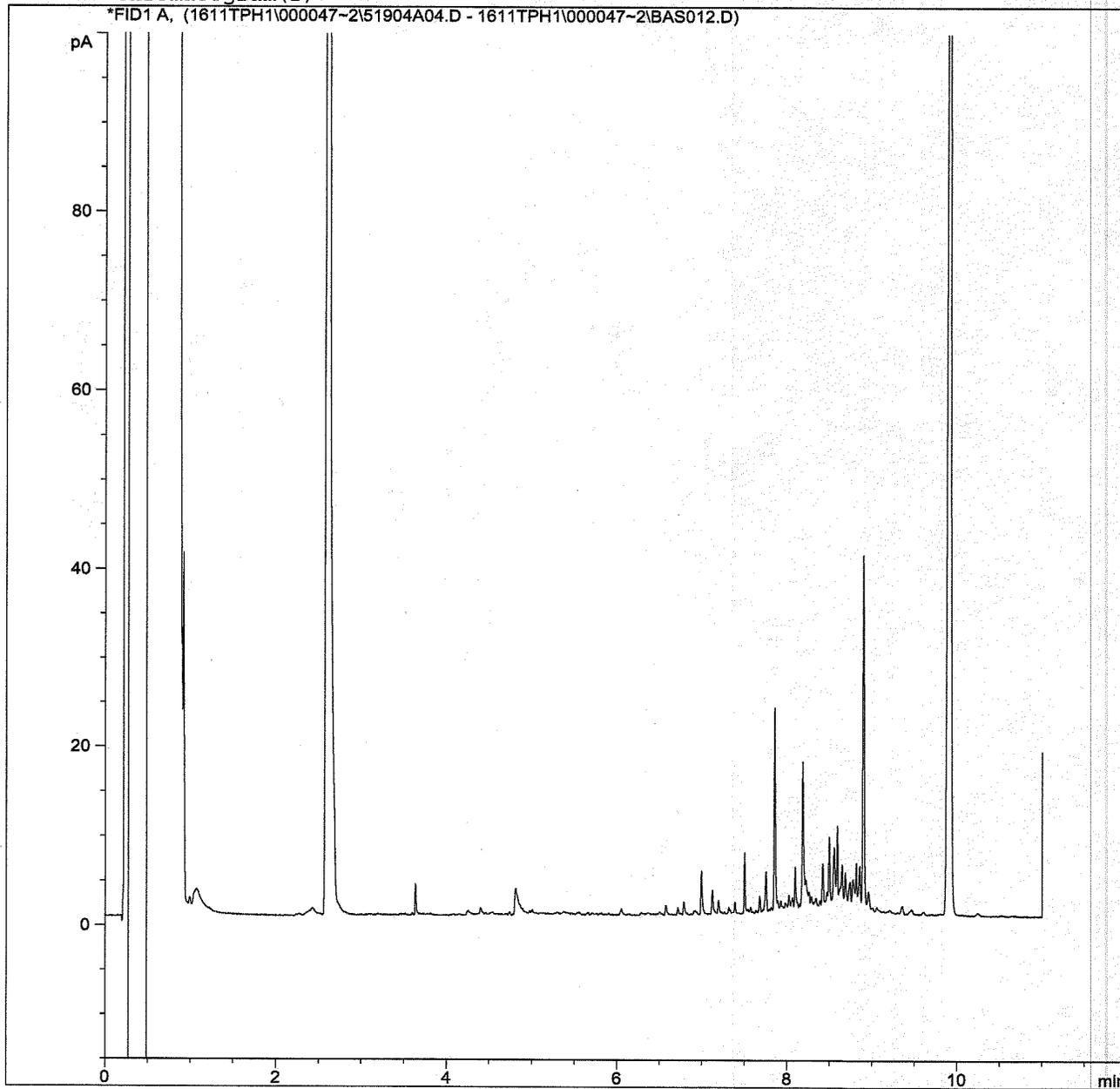
Direttore laboratorio



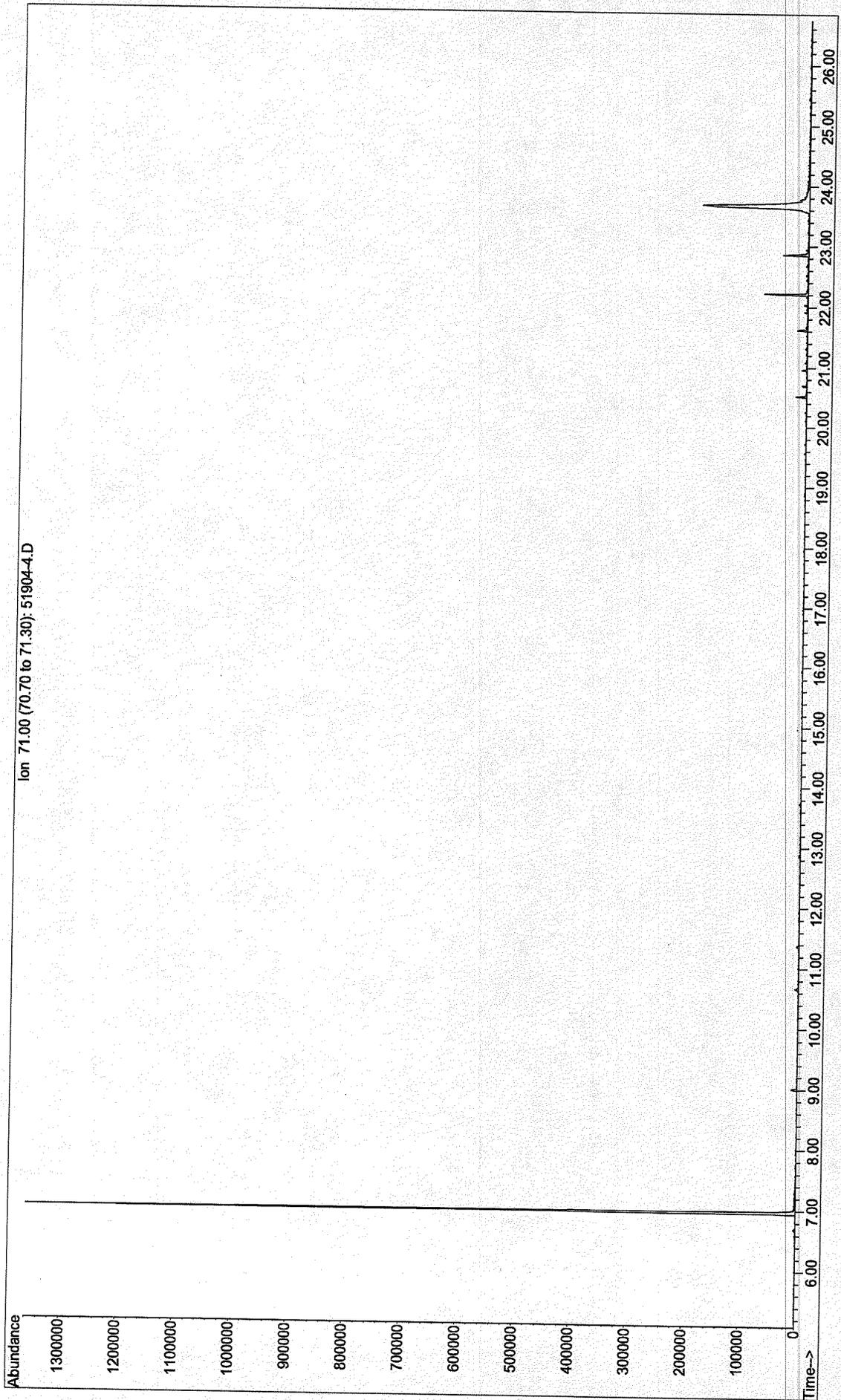
  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastian Charles Moulard

La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DPR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-4.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 18:55 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name : estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 56



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427282

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0005  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 5 - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	6,3±0,2	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	27,86±1,17	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						02
Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1 IDROCARBURI > C12 Met: ISO 18703:2004	70±12	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 18703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 28 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

 Responsabile prove  
chimiche

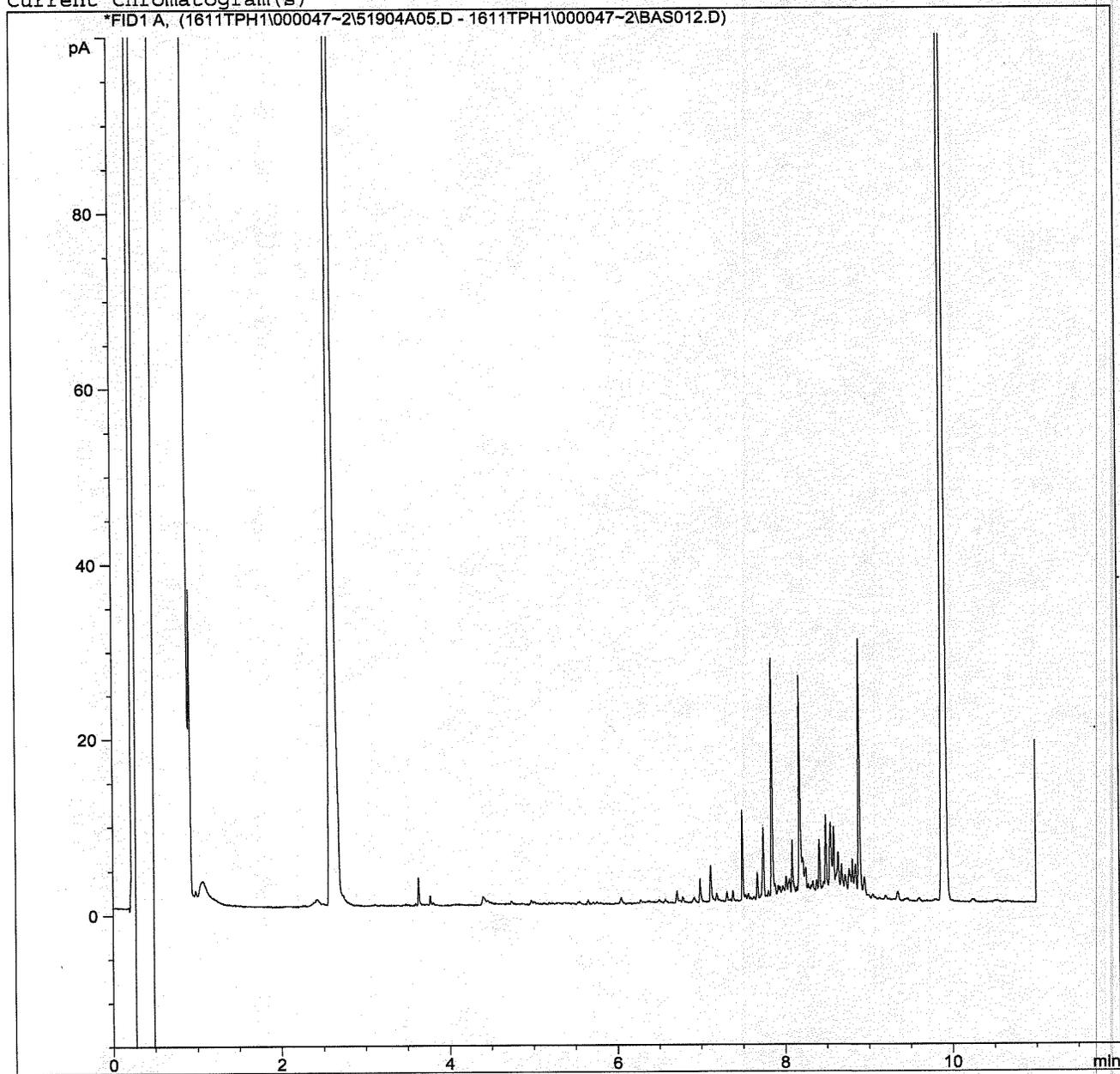
Direttore laboratorio


  
**CHELAB S.R.L.**  
 a Mérieux NutriSciences Company  
 Dr. Sebastien Charles Moulard

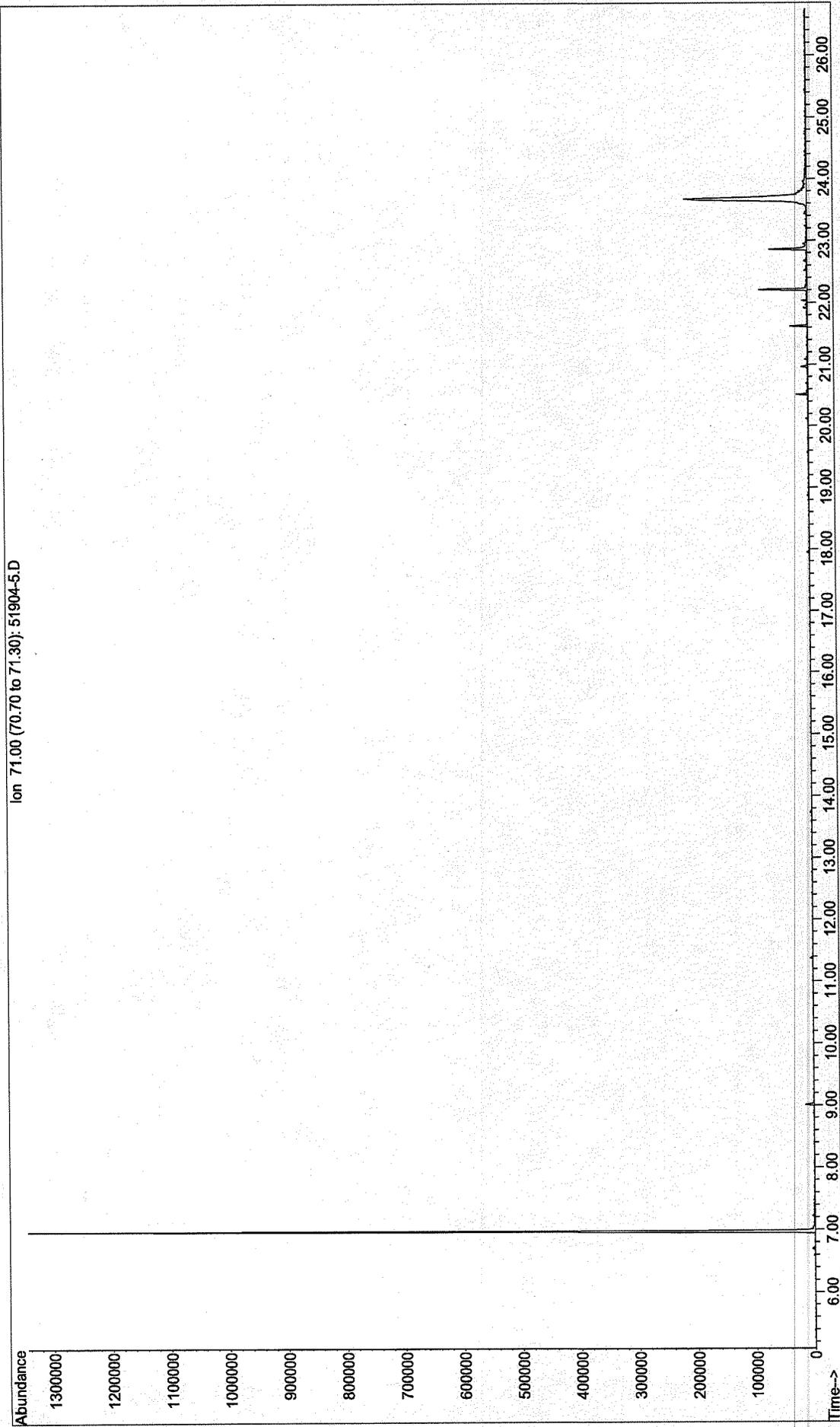
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047-2\51904A05.D - 1611TPH1\000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-5.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 19:34 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name : estr. Esano  
Misc Info :  
Vial Number : 57



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427283

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0006  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 6 - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	7,4±0,3	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	28,71±1,21	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						02
Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1 IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	80±13	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 34 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche



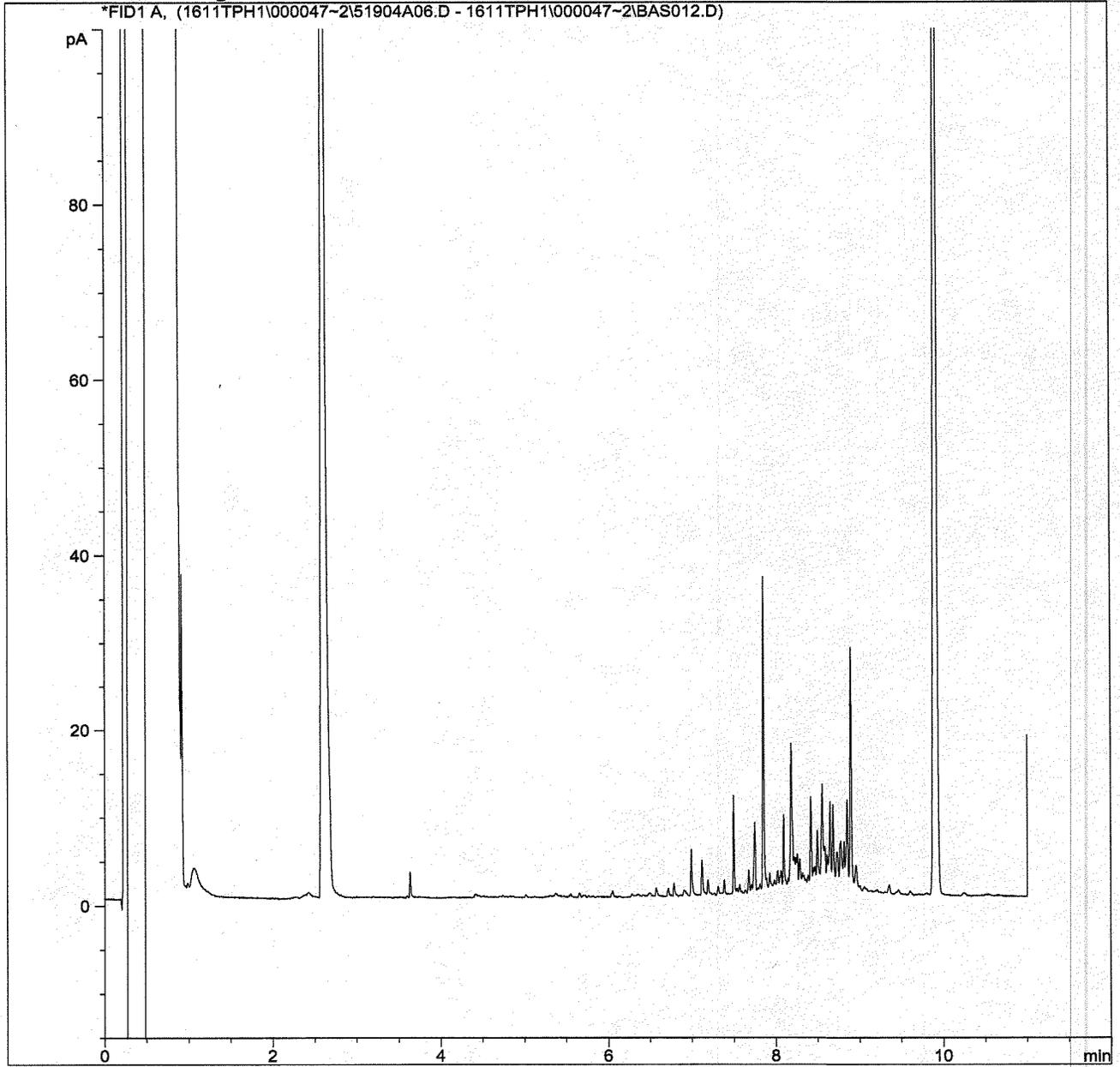
Direttore laboratorio

  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastian Charles Moulard

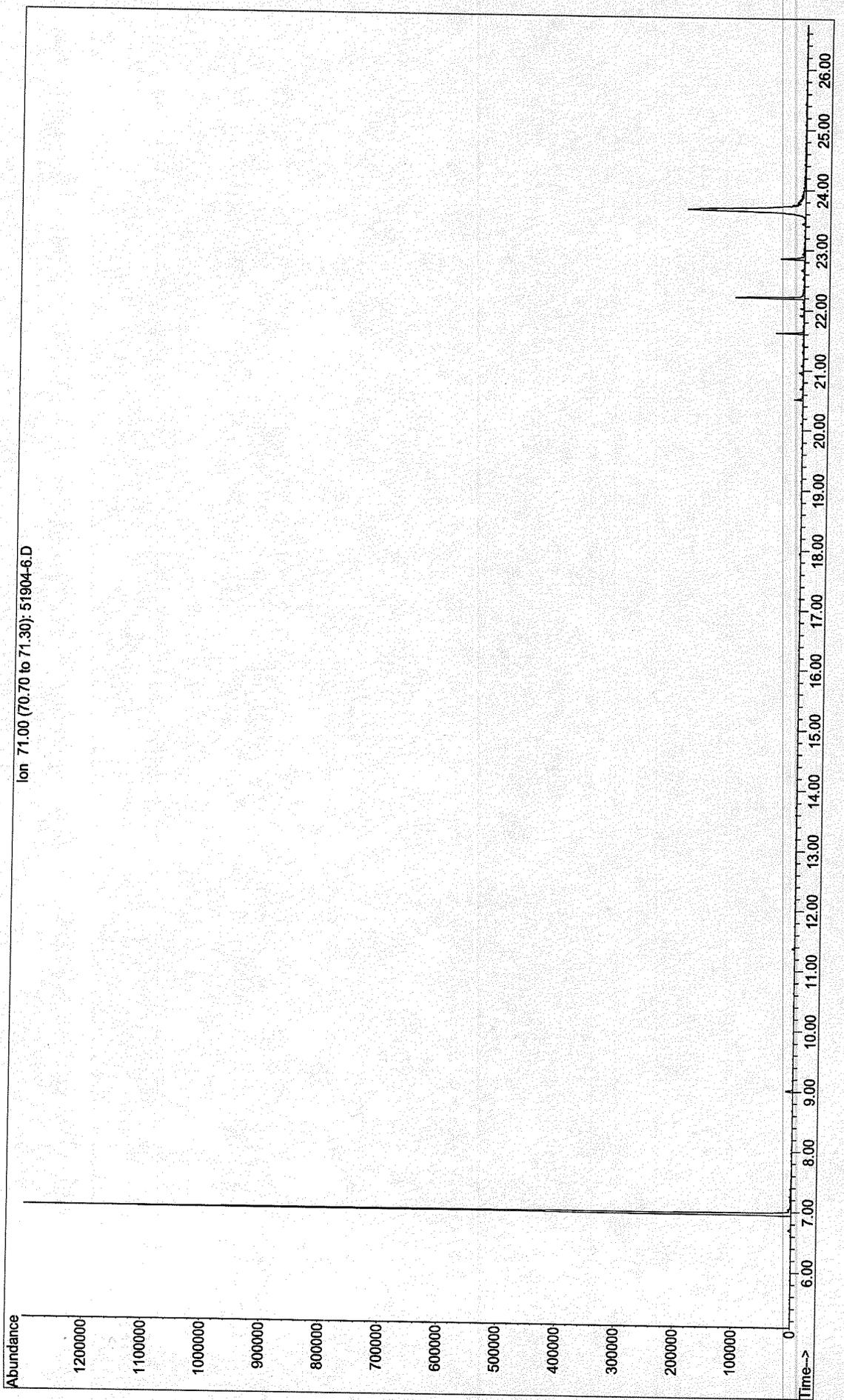
\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047~2\51904A06.D - 1611TPH1\000047~2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-6.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 NOV 2015 20:13 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 58



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427549

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0001  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 1 BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	9,2±0,3	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	22,62±0,95	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Il valore analitico di IDROCARBURI &gt; C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 46 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 21 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

 Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

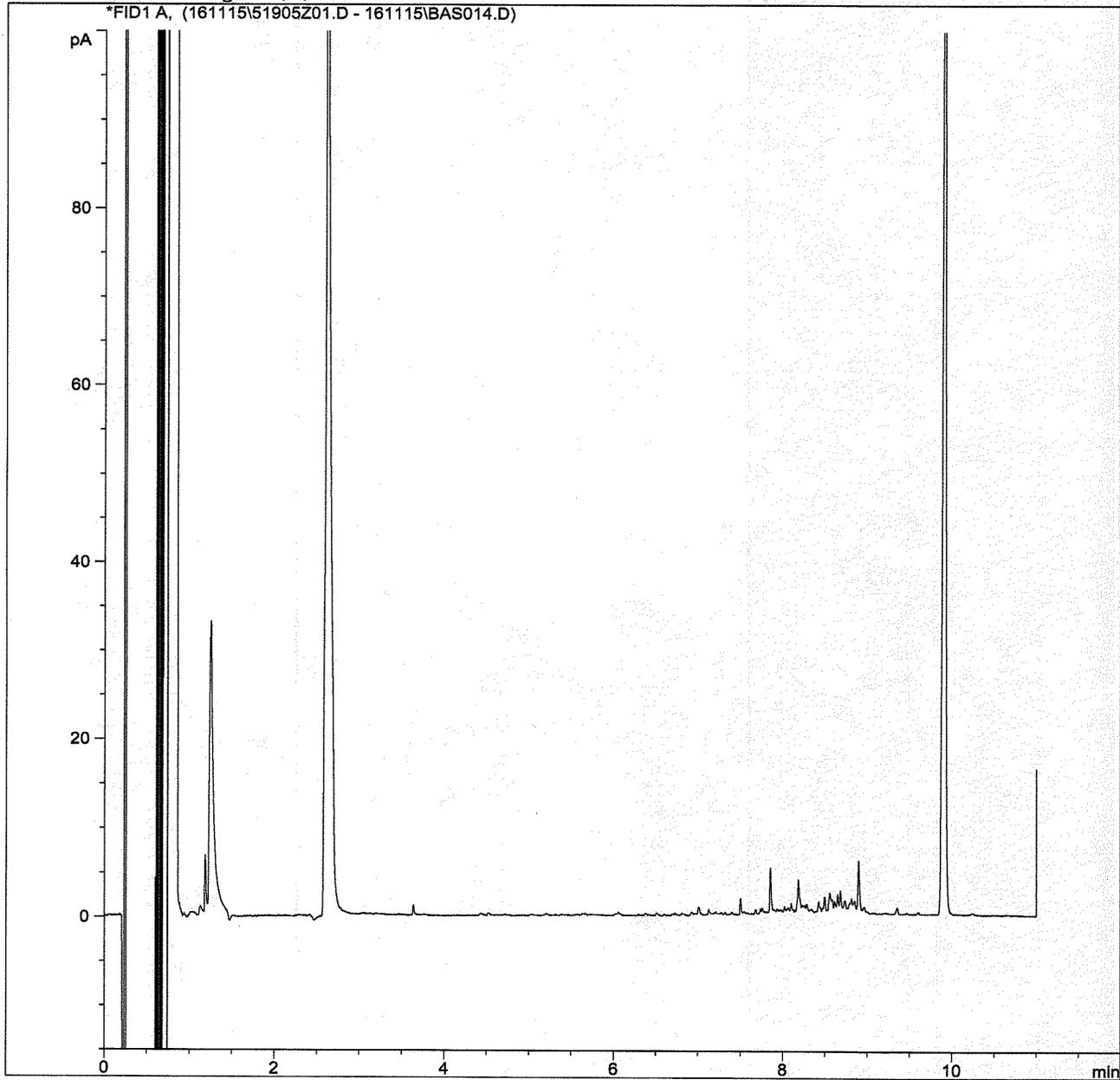


**CHELAB S.R.L.**  
 a Mérieux NutriSciences Company  
 Dr. Sebastien Charles Moulard

- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

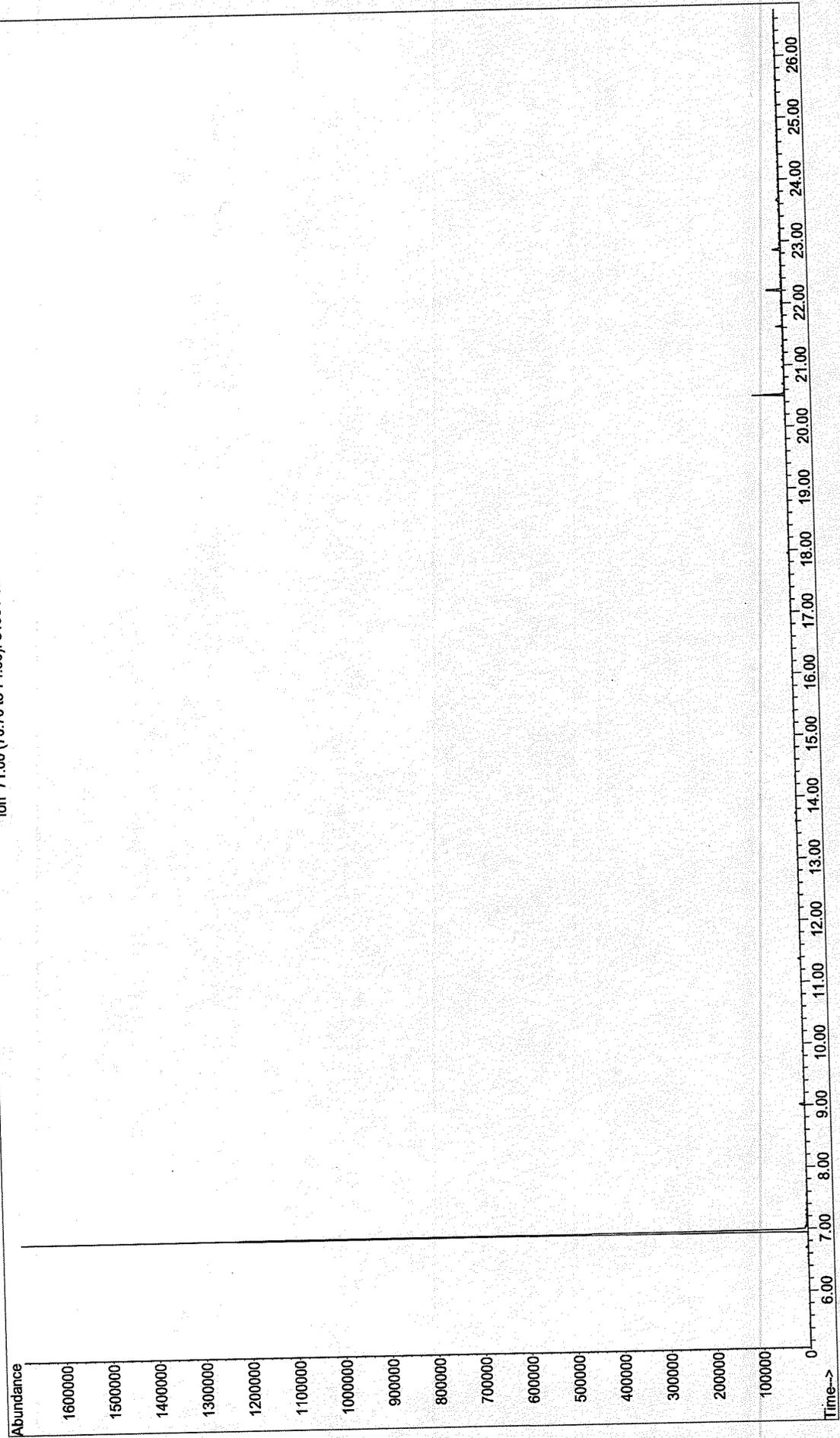
Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z01.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-1.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 16:57 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 53

Ion 71.00 (70.70 to 71.30): 51904-1.D



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429354

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0002  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 2 BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	8,6±0,3	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	21,50±0,91	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 101 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 39 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

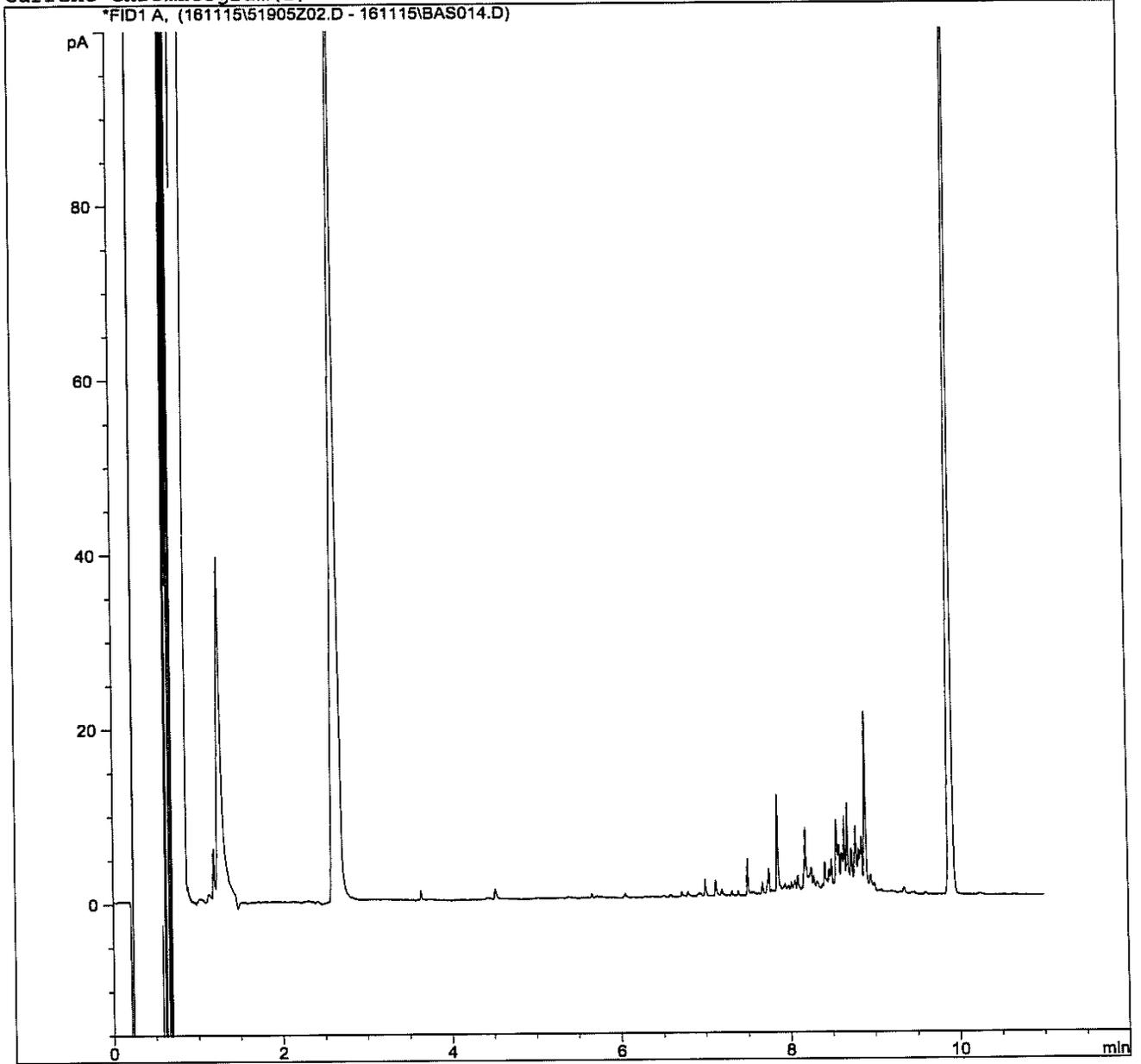


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastian Charles Moulard

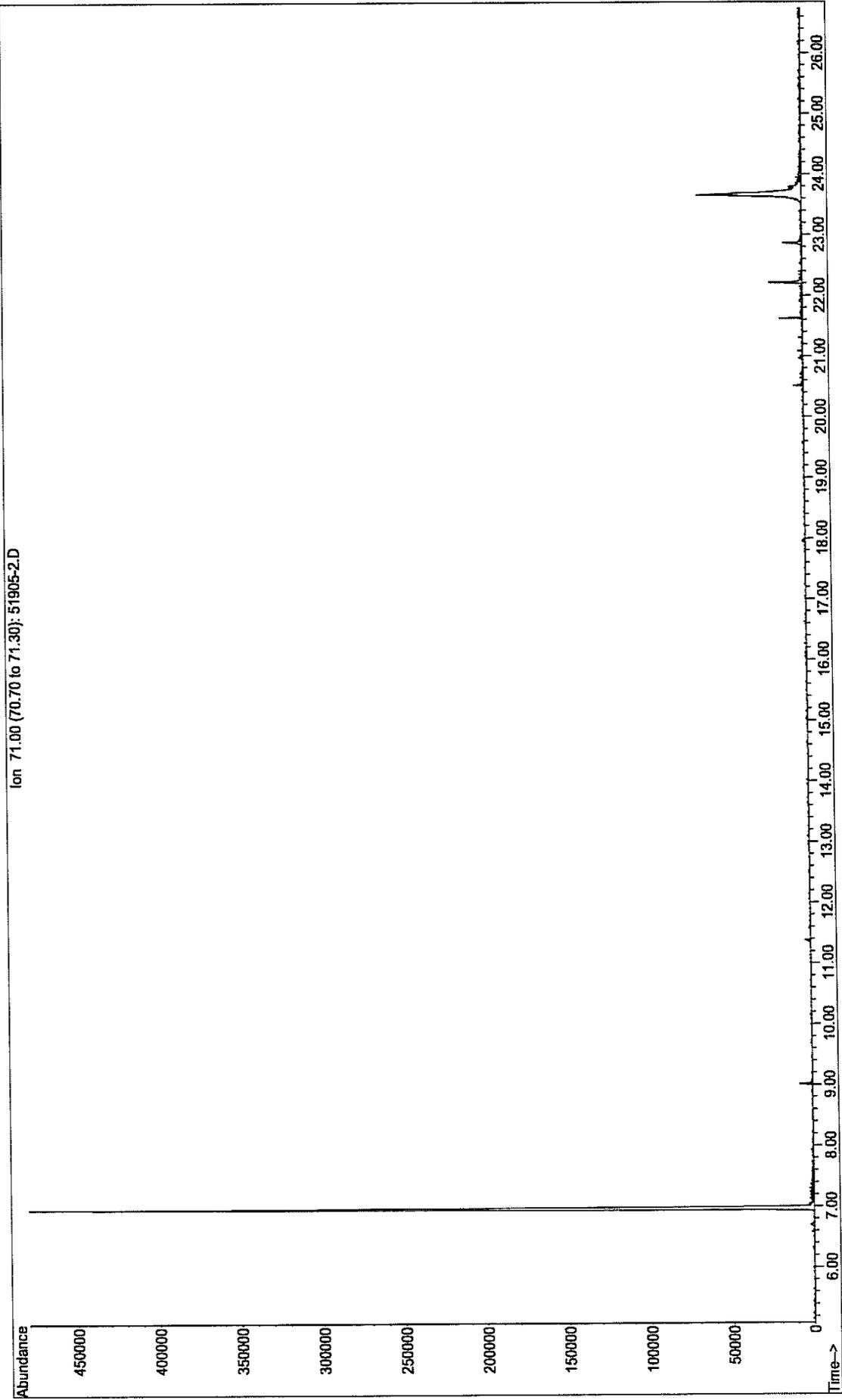
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z02.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-2.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 4:00 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 70



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429356

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0003  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 3 BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	24,05±1,01	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

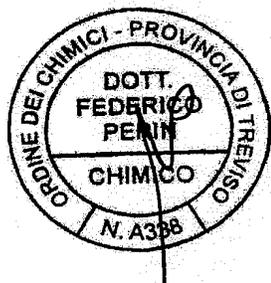
Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 94 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 41 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

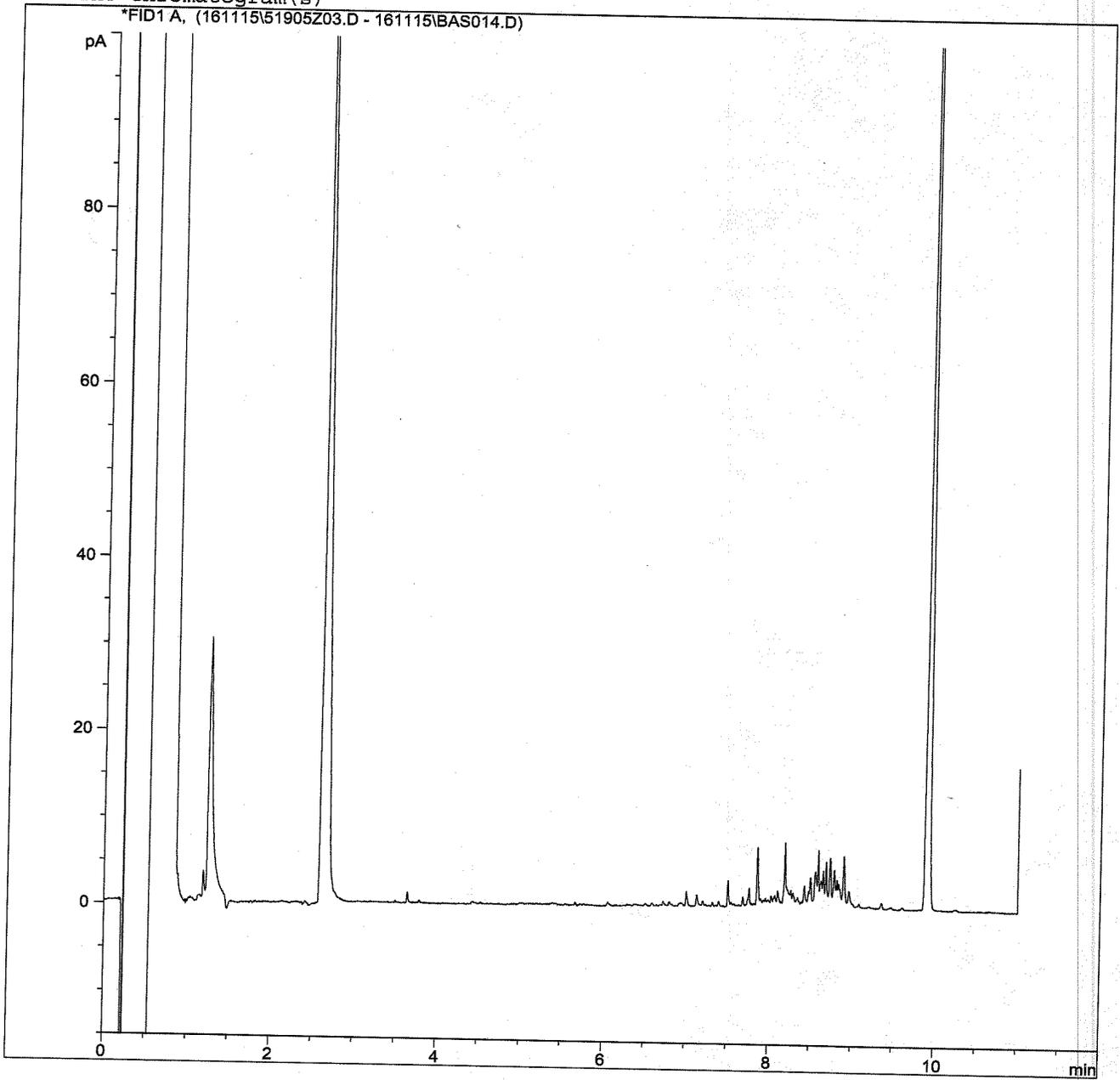


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sébastien Charles Moulard

- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del D.D.R. n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

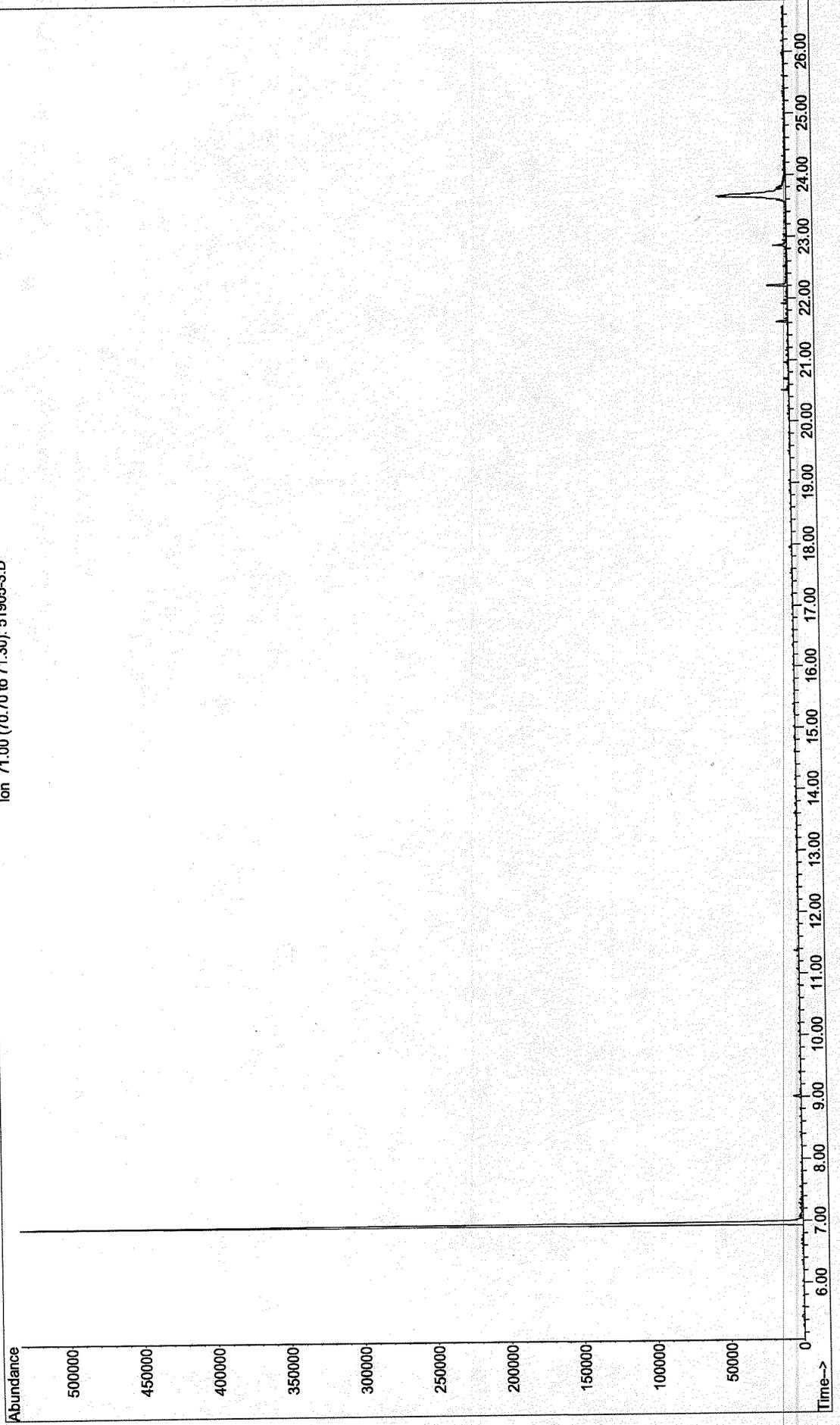
Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z03.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-3.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 4:37 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 71

Ion 71.00 (70.70 to 71.30): 51905-3.D



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429357

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0004  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 4 BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	24,56±1,03	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 147 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcanti (m/z 71). Il valore riscontrato di 53 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcanti principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcanti (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

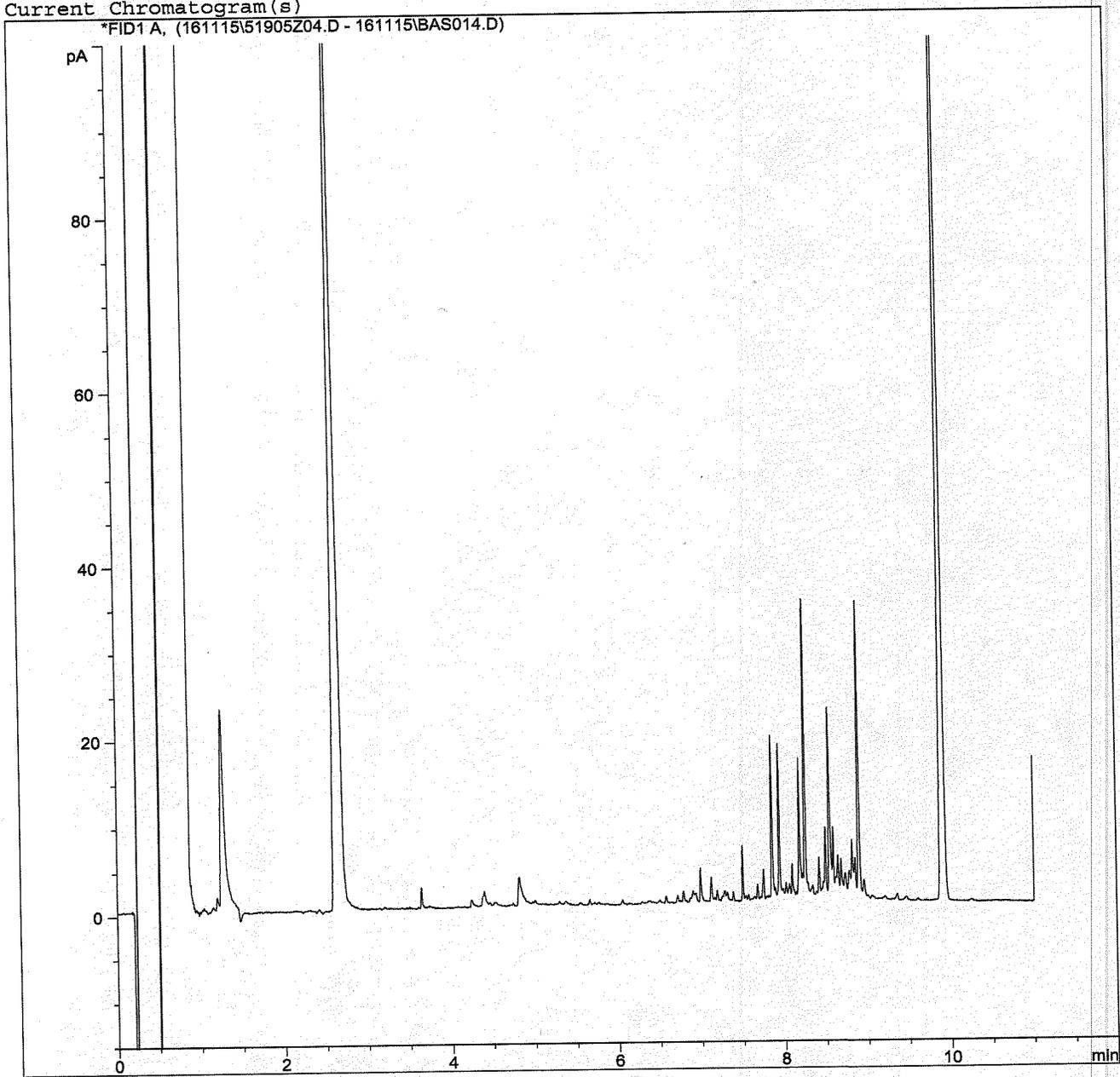


CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastian Charles Moulard

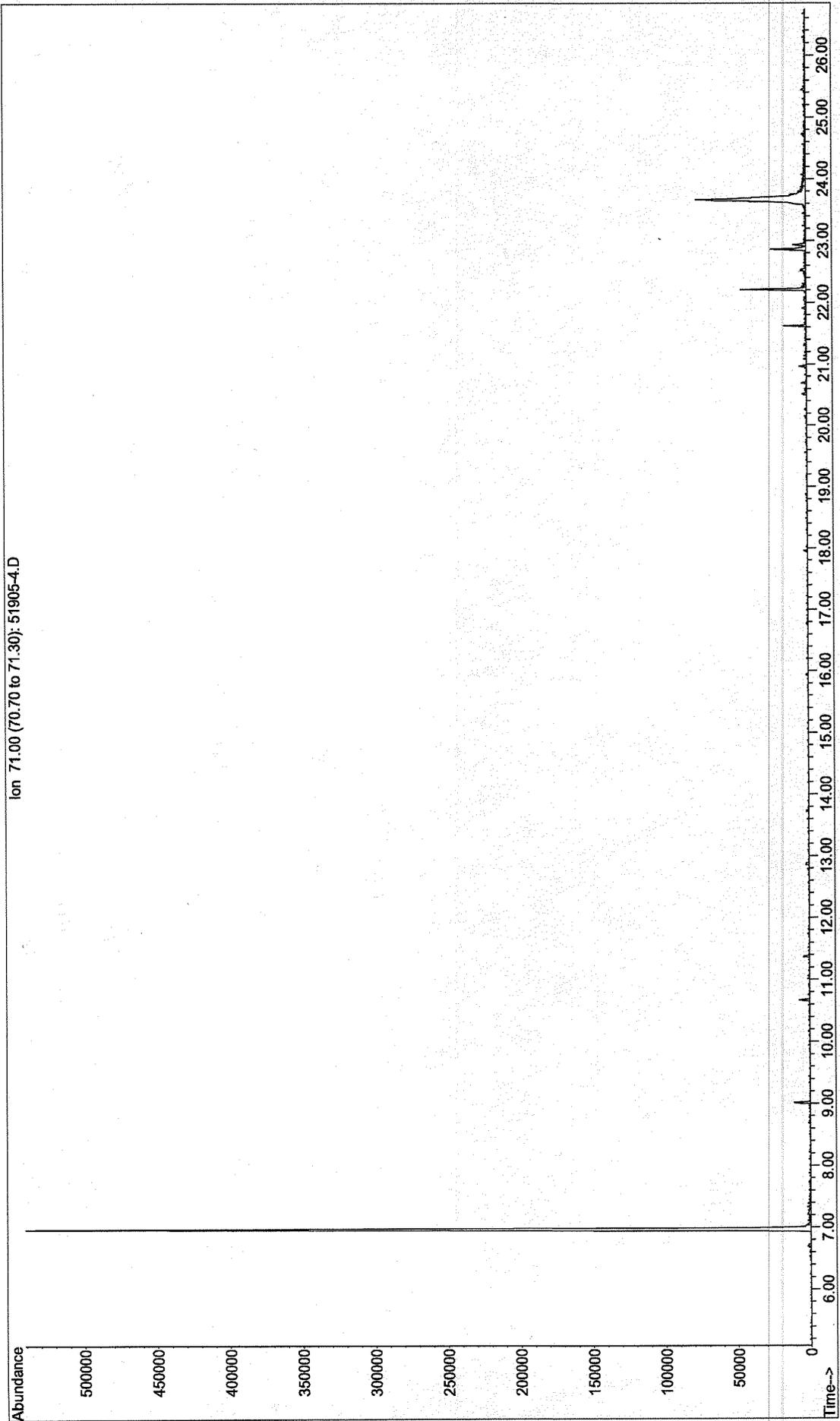
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come Intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del D.D.R. n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z04.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-4.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 5:14 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IP9A  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 72



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429358

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0005  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 5 BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

## RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	0,6±0,1	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	24,54±1,03	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

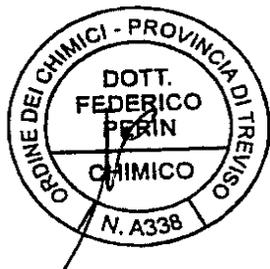
Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 131 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 43 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevata, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

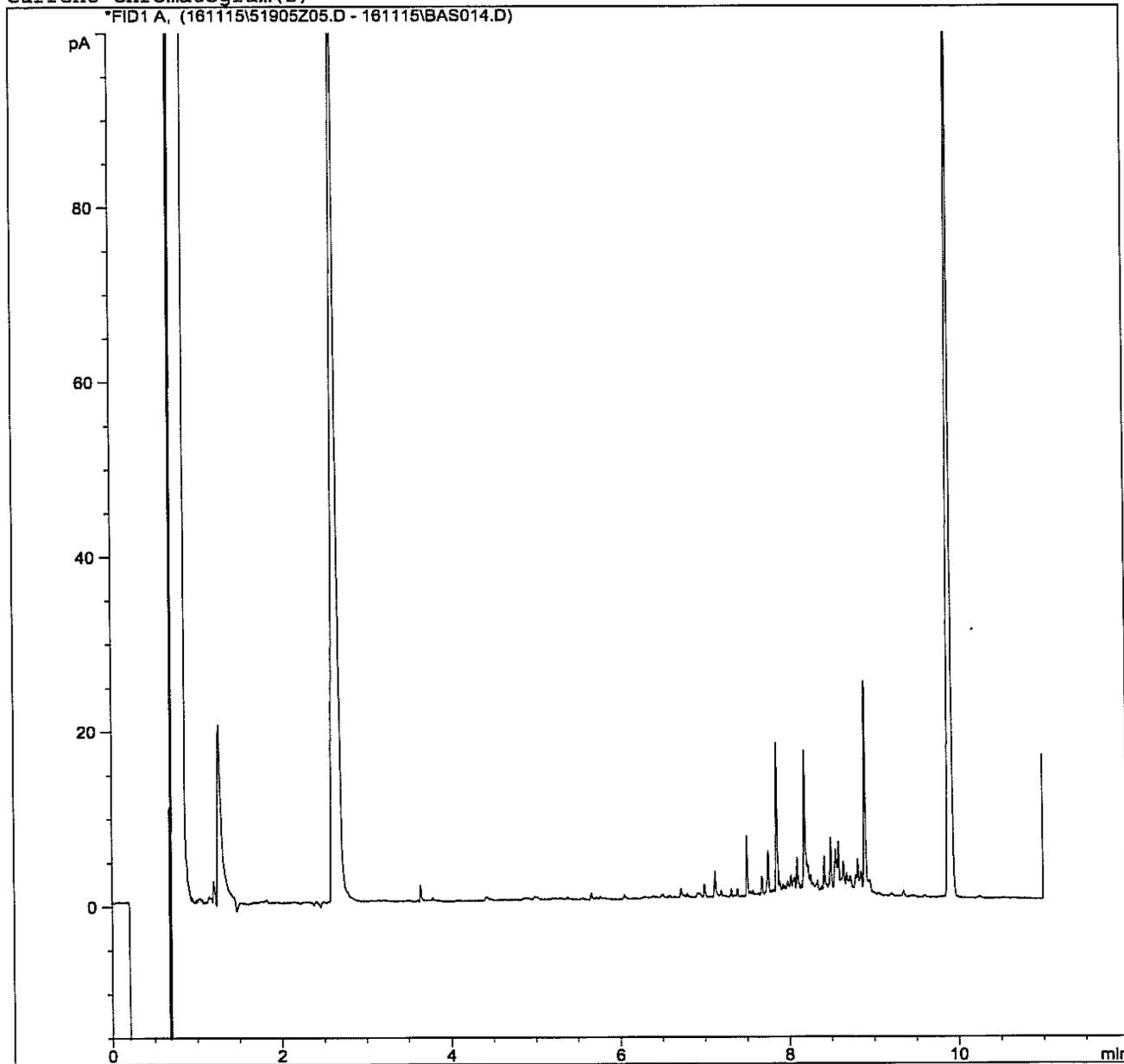
Direttore laboratorio



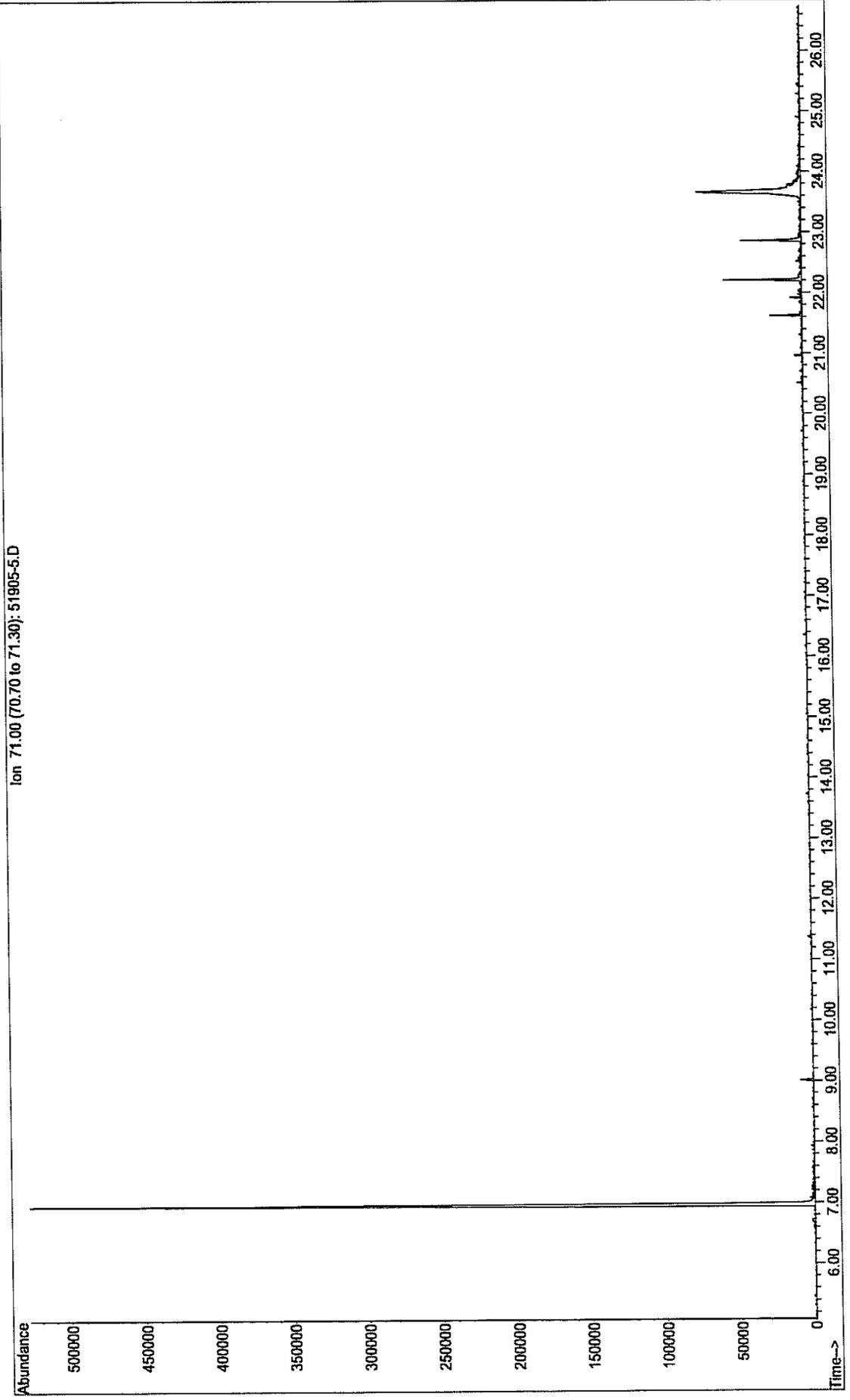
  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-5.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 5:51 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 73



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429360

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0006  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 6 BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	27,12±1,14	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 163 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 65 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

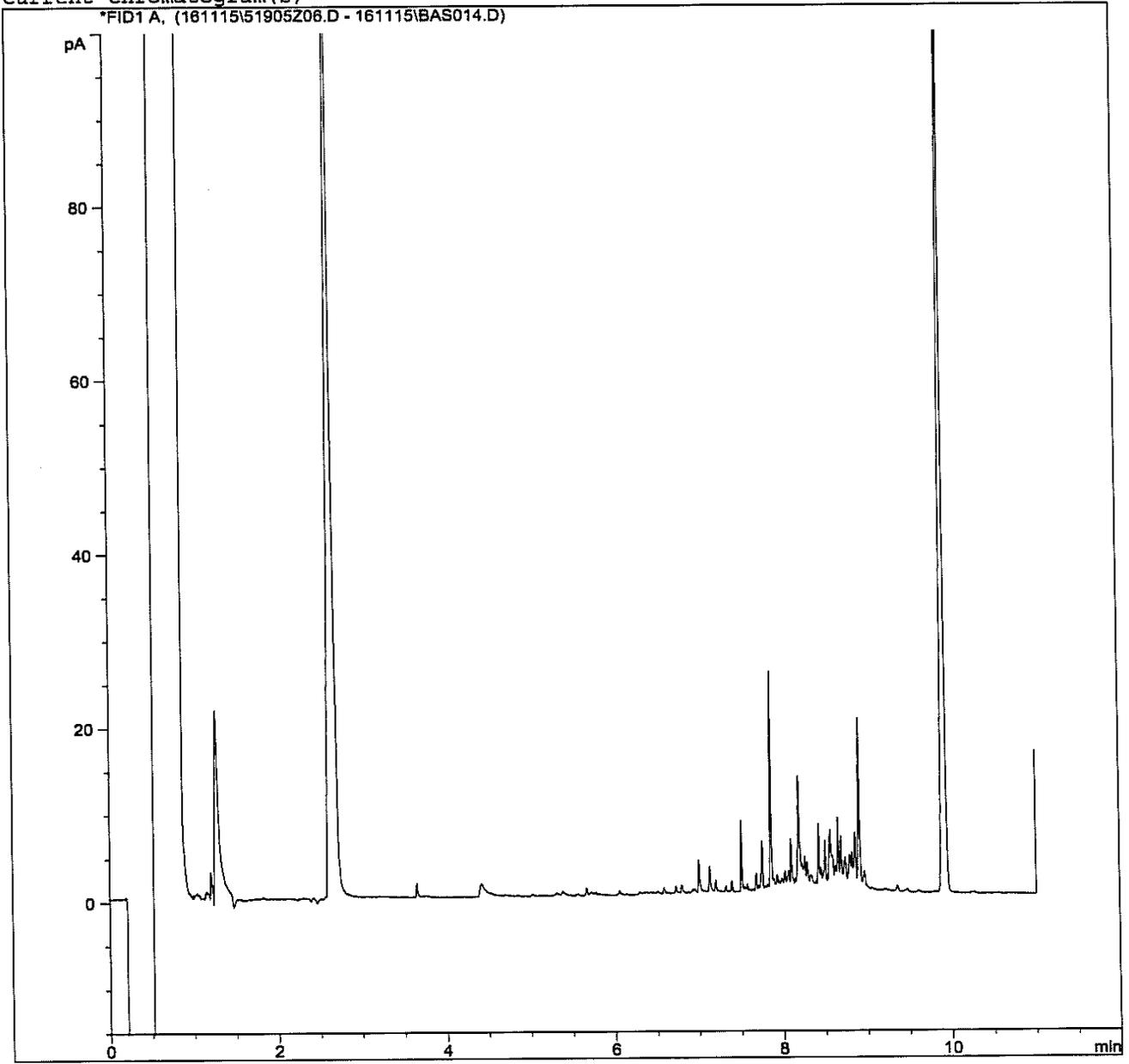


  
CHELAB S.r.l.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

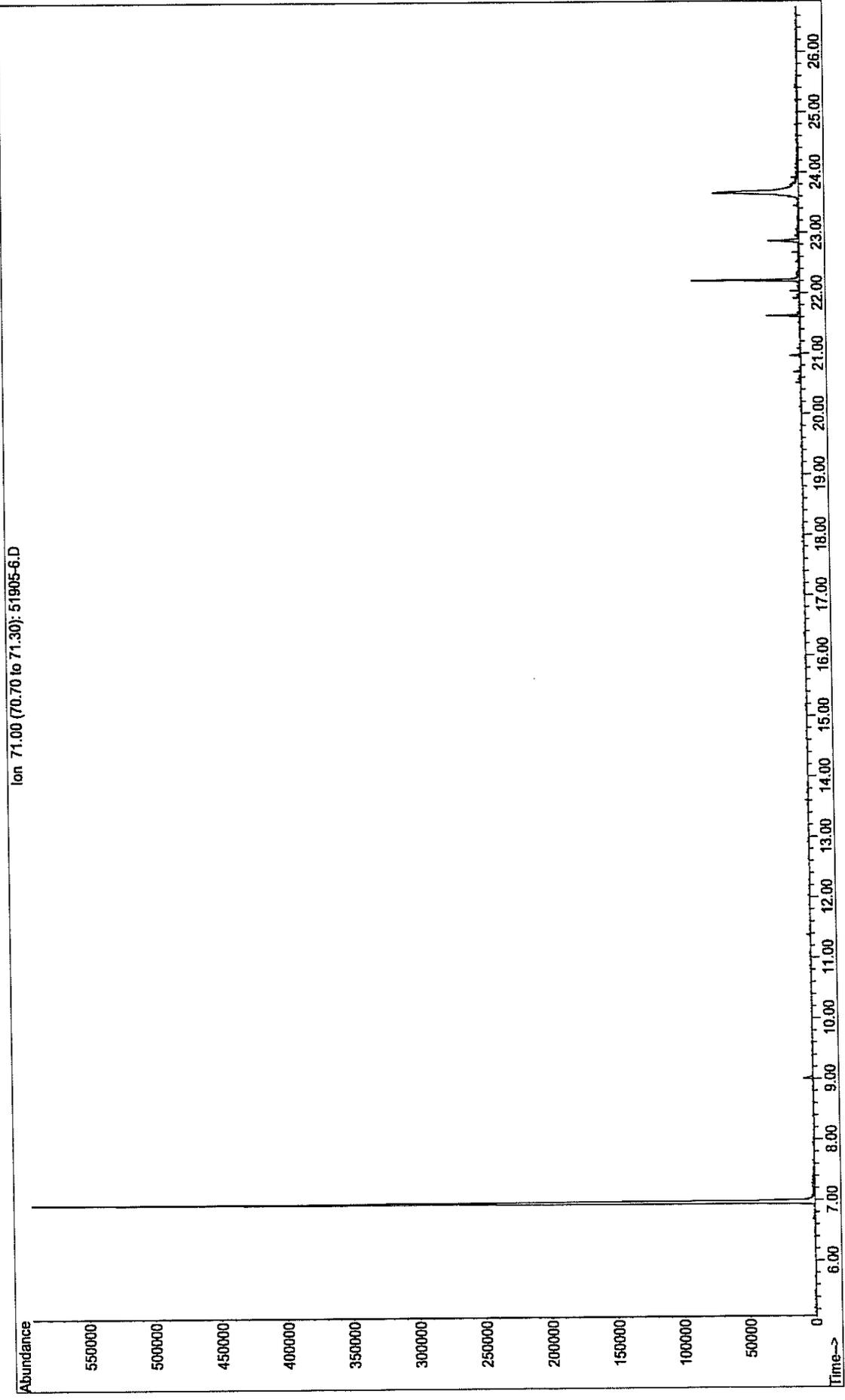
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z06.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-6.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 6:29 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name : estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 74



Pertusillo

## RAPPORTO DI PROVA 15/000427291

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0013  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da LAGO PERTUSILLO  
Descrizione campione SED. LAGO PERTUSILLO - SEDIMENTO ARGILLOSO - PRELIEVO DEL 28/10/2015 -  
VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	4,6±0,2	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	43,42±1,83	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
IDROCARBURI > C12 Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	238±34	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	5
Met: ISO 16703:2004						6

#### Informazioni aggluntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorsil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 78 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche



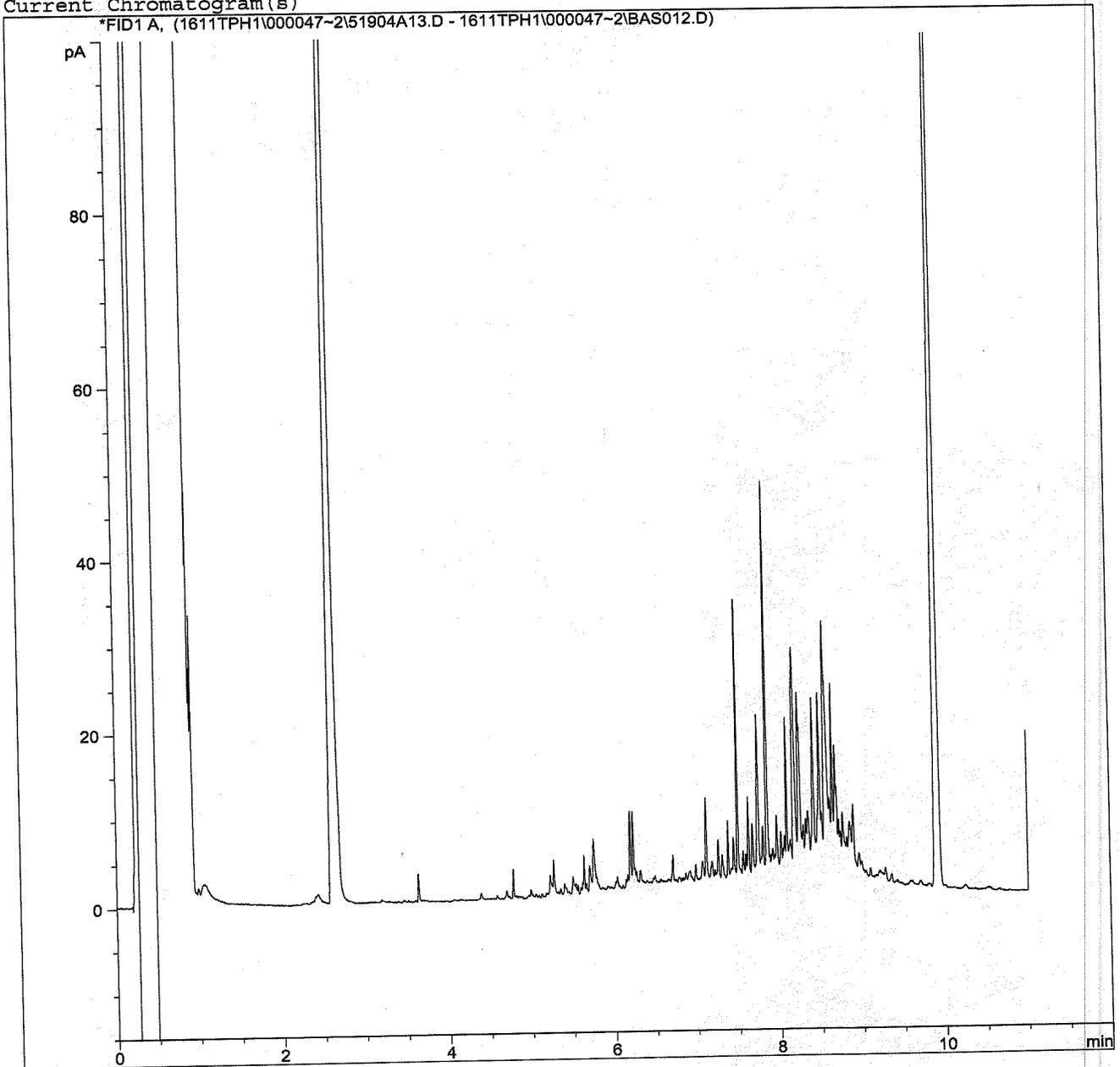
Direttore laboratorio

  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

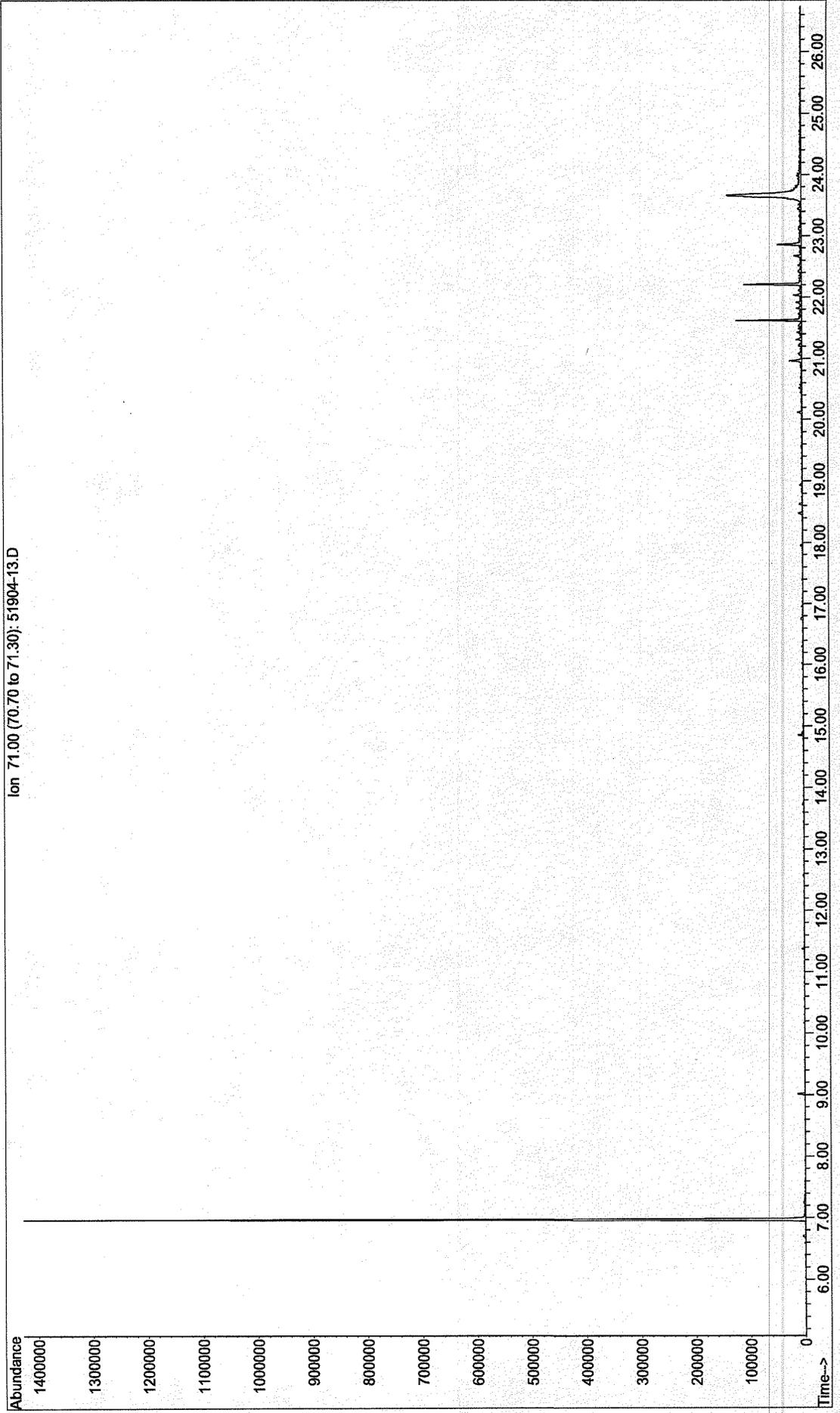
\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<" o ">" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047-2\51904A13.D - 1611TPH1\000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-13.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 00:37 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 65



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429369

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0013  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione SED. LAGO PERTUSILLO BIS - SEDIMENTO ARGILLOSO - PRELIEVO DEL 28/10/2015 -  
VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	4,9±0,2	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	43,31±1,82	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

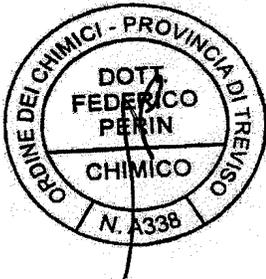
Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 496 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 216 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

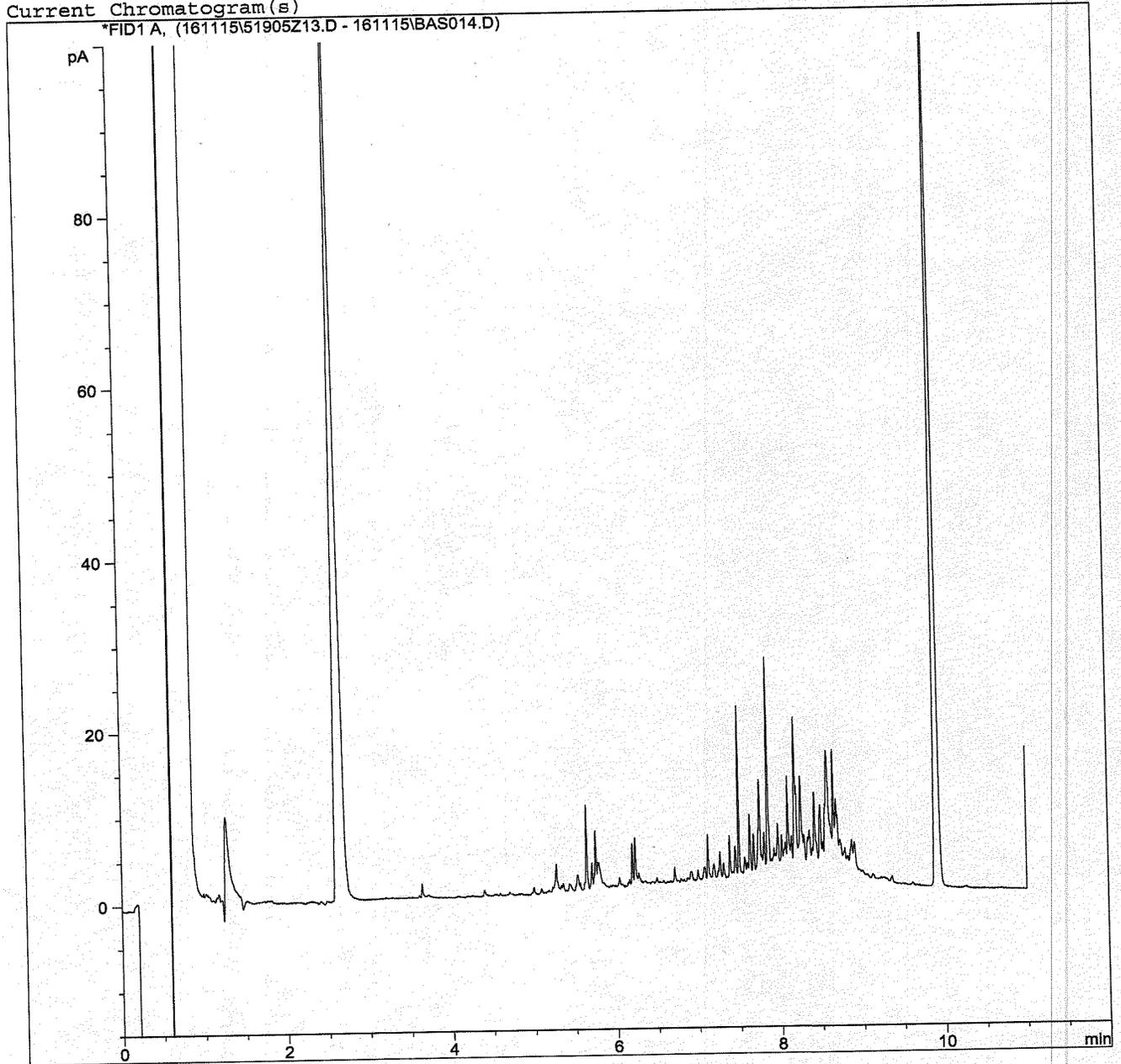


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sébastien Charles Mouriard

\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommarie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

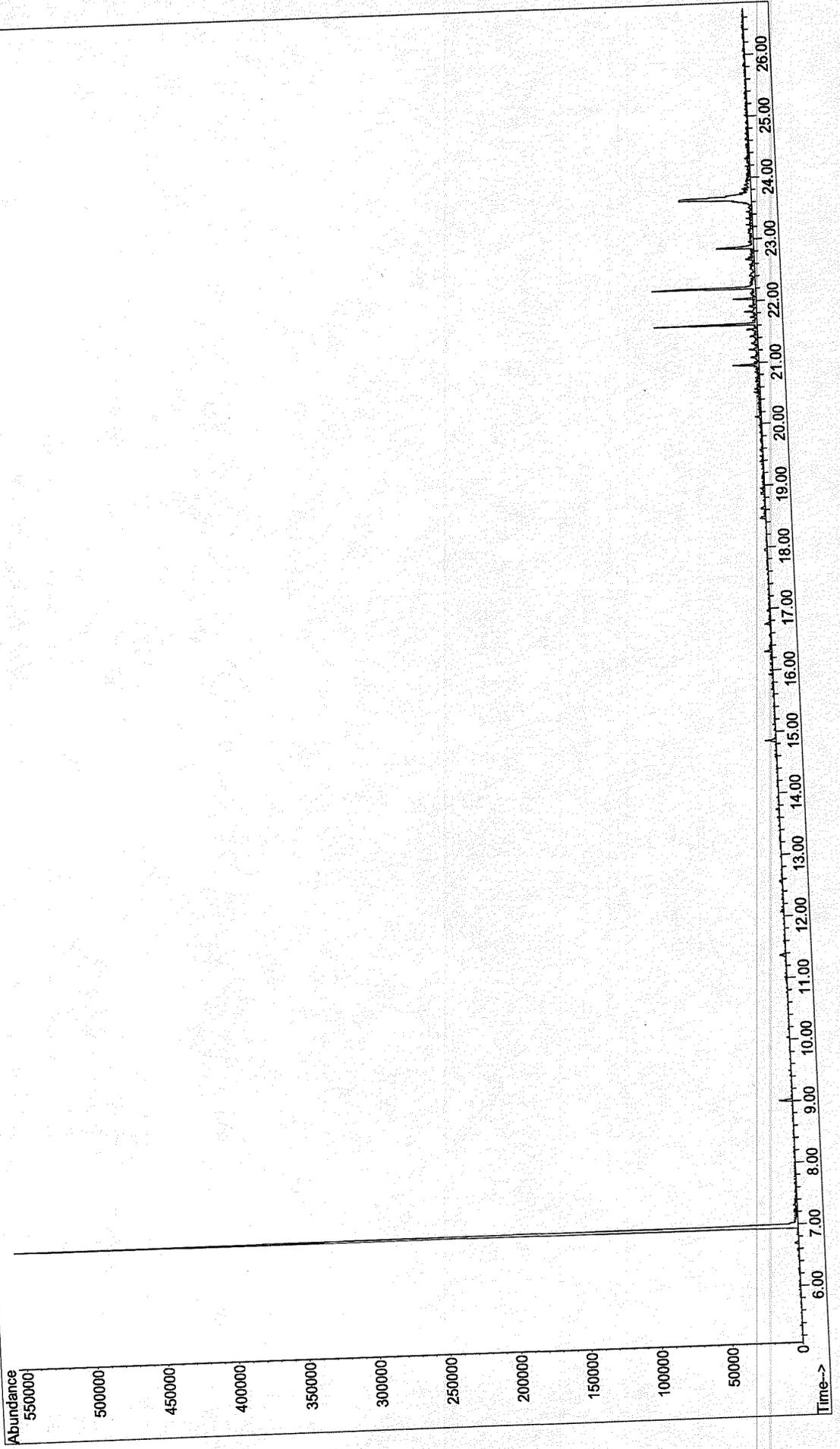
Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z13.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-13.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 10:50 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 81

Ion 71.00 (70.70 to 71.30): 51905-13.D



Poggio a Caio

## RAPPORTO DI PROVA 15/000427285

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0008  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da BOSCO POGGIO A CAIO- CASOLE D'ELSA (SI)  
Descrizione campione STAZIONE B - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 02/11/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 02/11/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
						1
<b>FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm</b>	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015-	02	2
Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1				-13/11/2015		
<b>UMIDITA'</b>	20,36±0,86	% p/p	0,050	11/11/2015-	02	3
Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2				-12/11/2015		
<b>RELAZIONE</b>	vedasi commento			11/11/2015-	02	4*
Met:				-17/11/2015		
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
					02	5
Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1						
<b>IDROCARBURI &gt; C12</b>	147±22	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015-	02	6
Met: ISO 16703:2004				-17/11/2015		

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 59 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

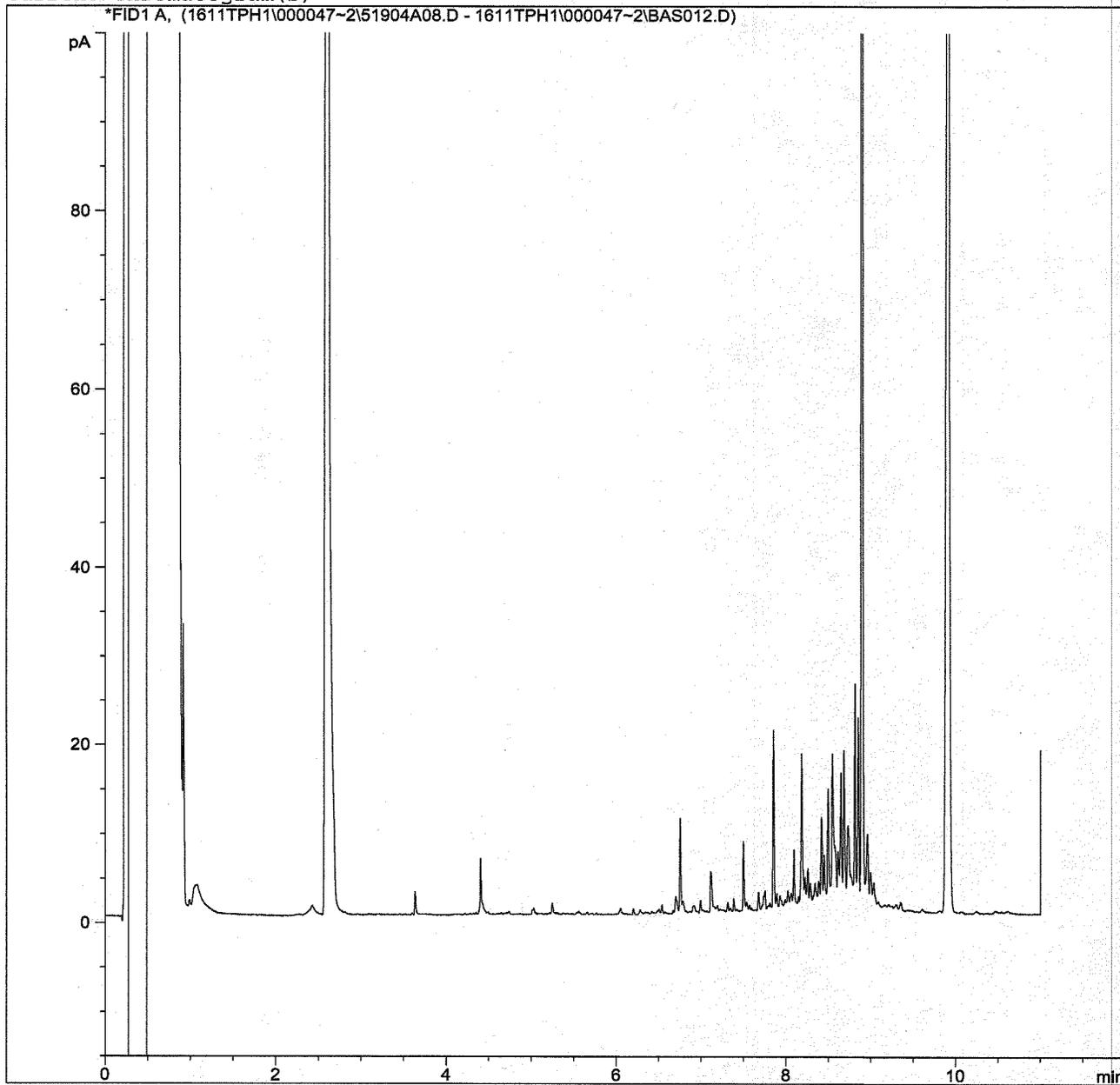


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sébastien Charles Moulard

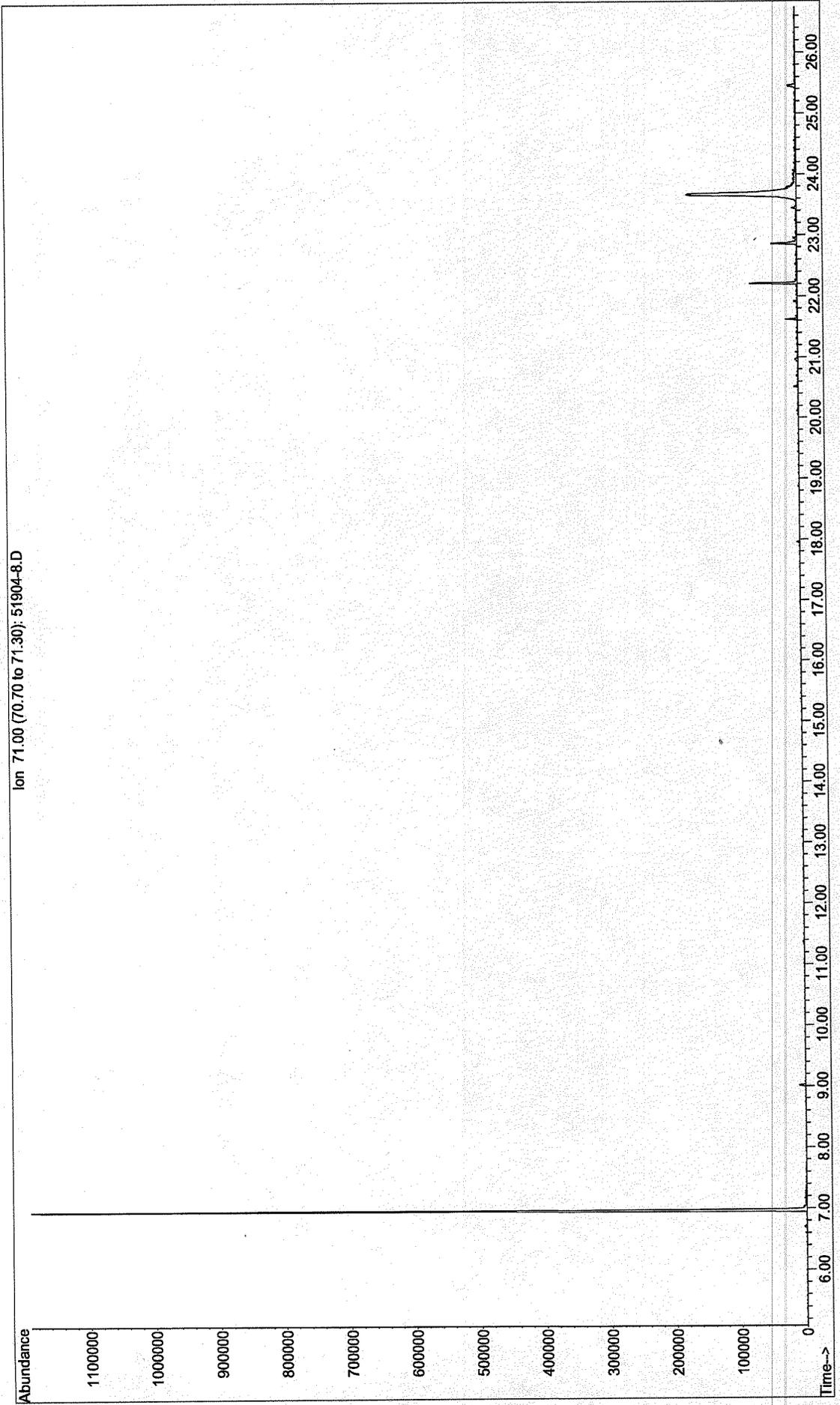
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047-2\51904A08.D - 1611TPH1\000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-8.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 21:29 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 60



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429362

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0008  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da BOSCO POGGIO A CAIO- CASOLE D'ELSA (SI)  
Descrizione campione STAZIONE B BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 02/11/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 02/11/2015

## RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	20,52±0,86	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 232 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 98 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

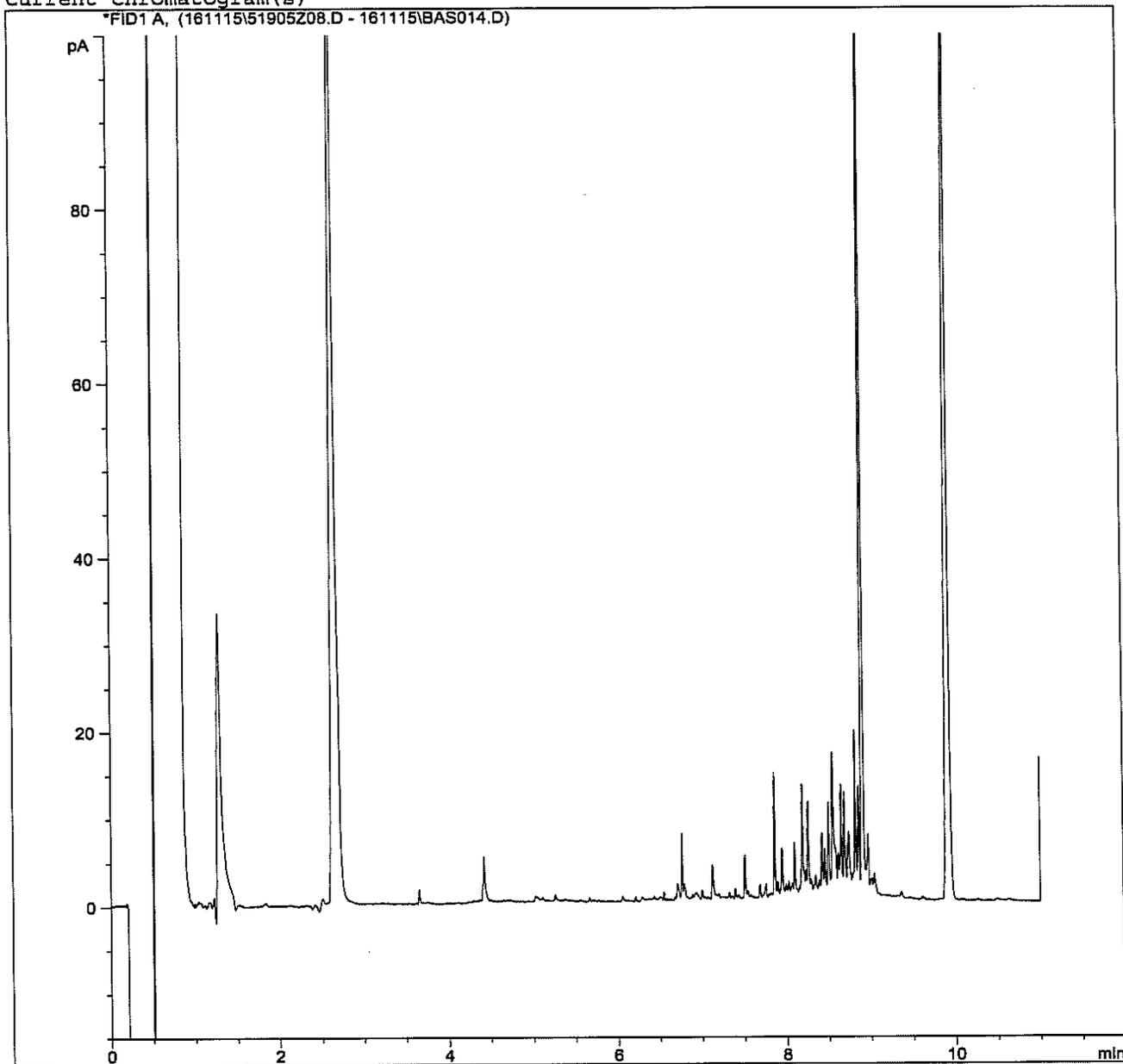


  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Mouriard

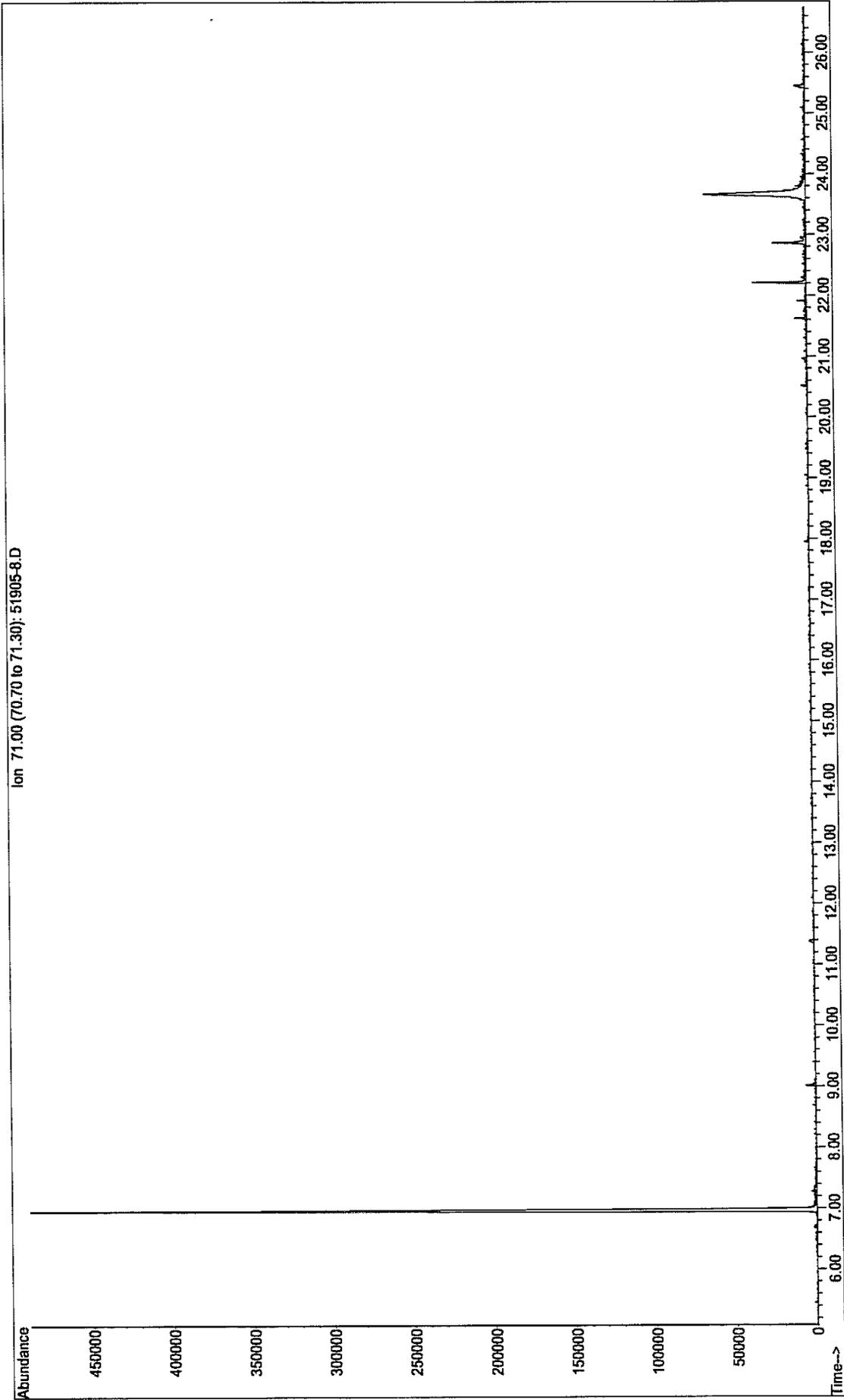
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; " $<x$ " o " $>x$ " indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905208.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-8.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 7:44 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 76



Roccia macinata

## RAPPORTO DI PROVA 15/000427591

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051906.0001  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 1 - ROCCIA MACINATA 100 MESH - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -18/11/2015	02	2
Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1						
UMIDITA'	< RL	% p/p	0,050	11/11/2015- -18/11/2015	02	3
Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2						
RELAZIONE	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
Met.:						
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
IDROCARBURI > C12	< RL	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6
Met.: ISO 16703:2004						

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2  
 Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di <3 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

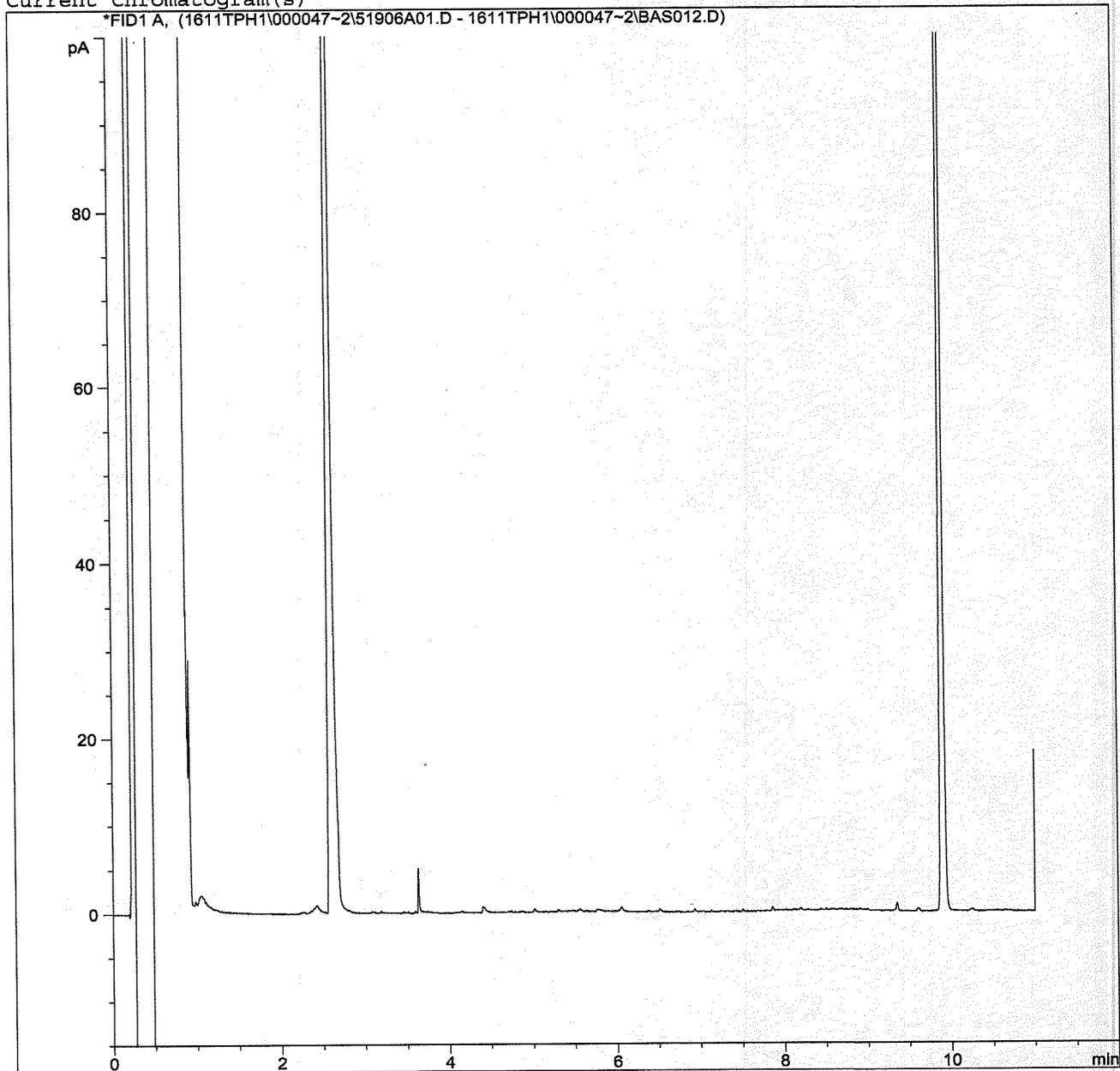


CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

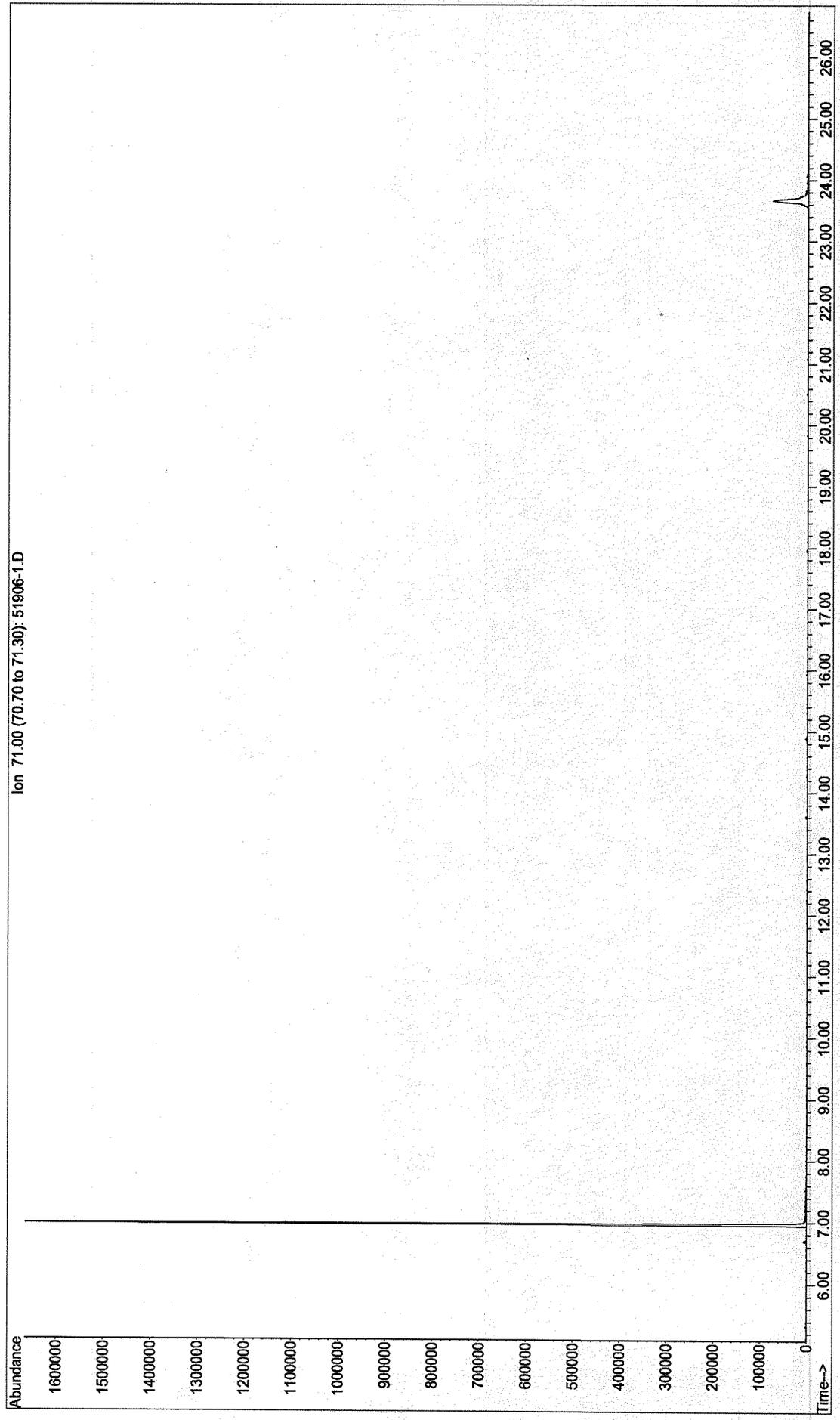
La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "-x" o "+x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047-2\51906A01.D - 1611TPH1\000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51906-1.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 1:20 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name:  
Misc Info :  
Vial Number: 66



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427592

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051906.0002  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 2 - ROCCIA MACINATA 100 MESH - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -16/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	< RL	% p/p	0,050	11/11/2015- -16/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	< RL	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcanti (m/z 71). Il valore riscontrato di <3 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcanti principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcanti (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

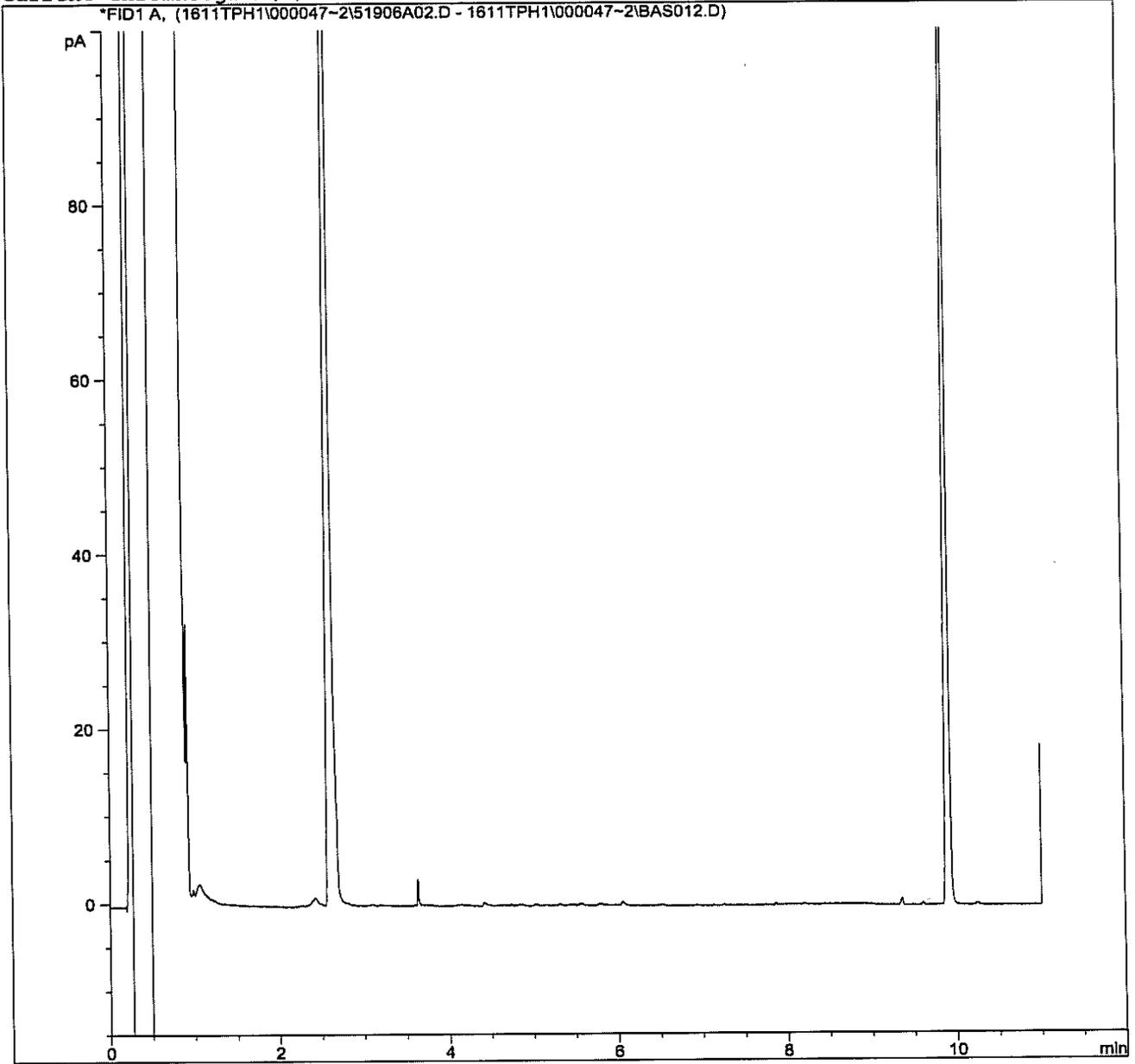


  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

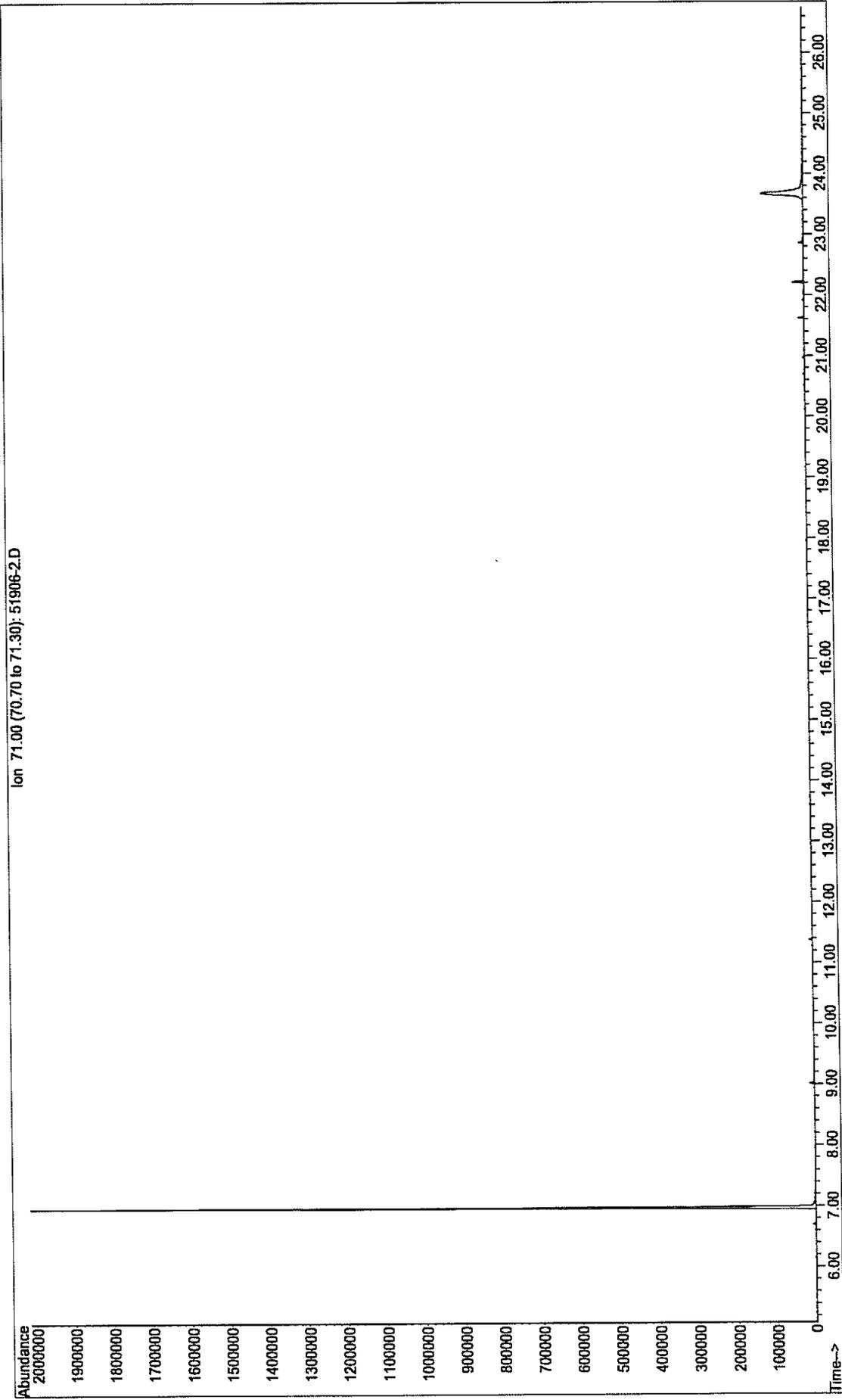
\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047~2\51906A02.D - 1611TPH1\000047~2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51906-2.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 1:50 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name :  
Misc Info :  
Vial Number: 67



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427593

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051906.0003  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 3 - ROCCIA MACINATA 100 MESH - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -16/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	< RL	% p/p	0,050	11/11/2015- -16/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1					02	5
IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	< RL	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fuorisl, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di <3 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

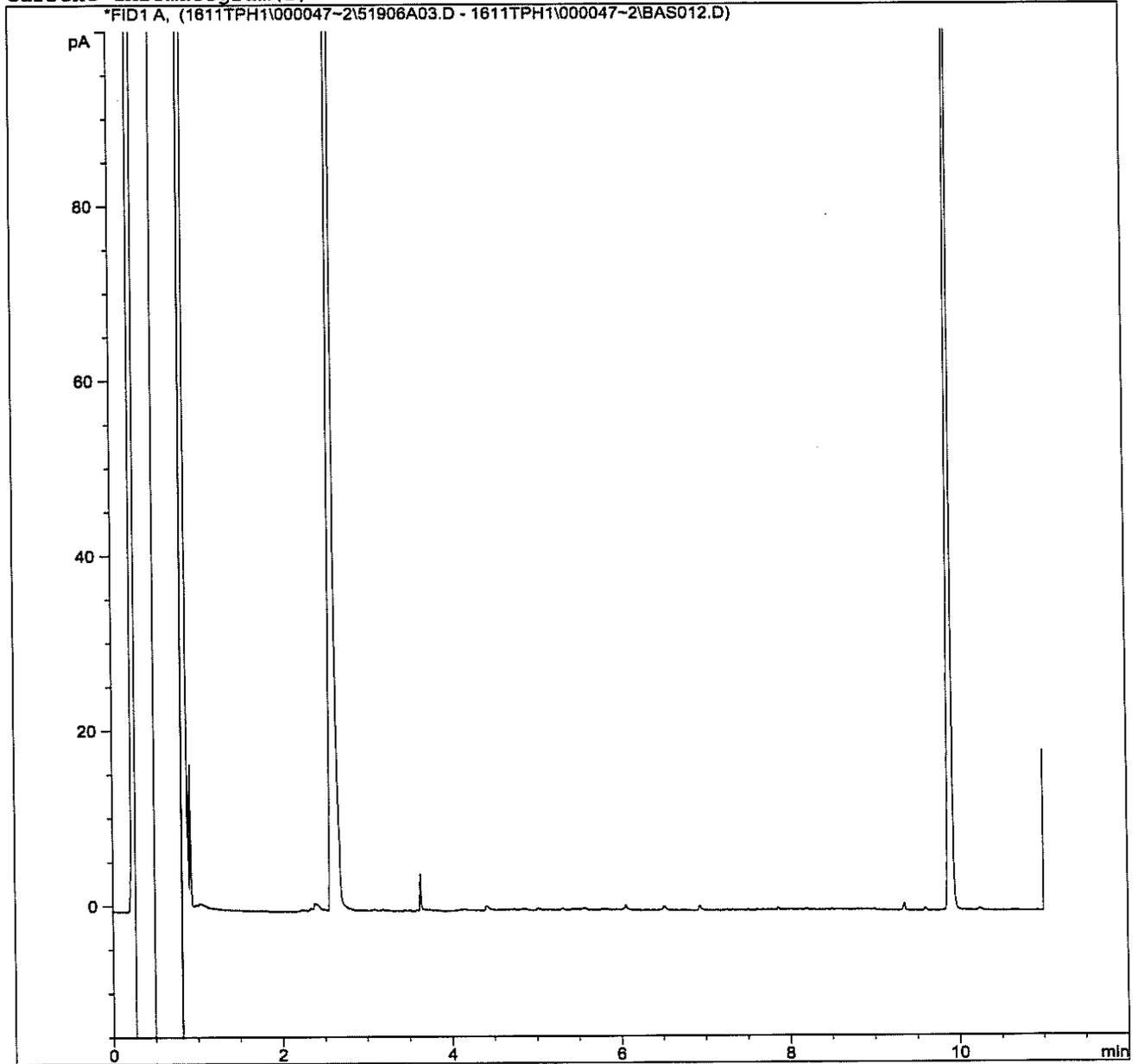
Direttore laboratorio



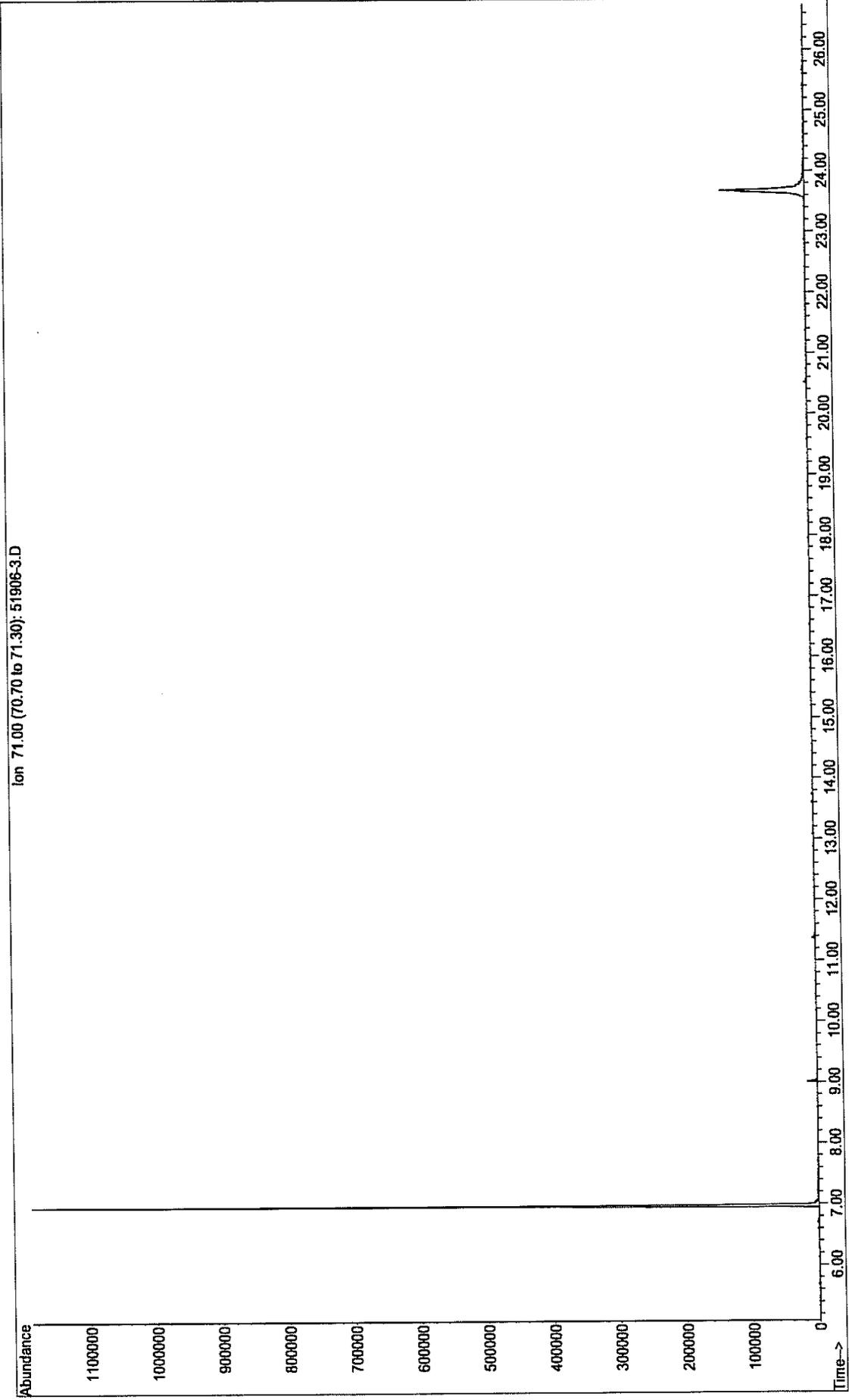
**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51906-3.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 2:32 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr. Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 68



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427645

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051907.0001  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 1 BIS - ROCCIA MACINATA 100 MESH - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE  
DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
RELAZIONE	vedasi commento			17/11/2015- -17/11/2015	02	2
Met:						
RELAZIONE	vedasi commento			17/11/2015- -17/11/2015	02	3
Met:						

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

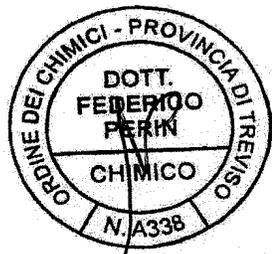
Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere < 10 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di <3 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i traccati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i traccati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

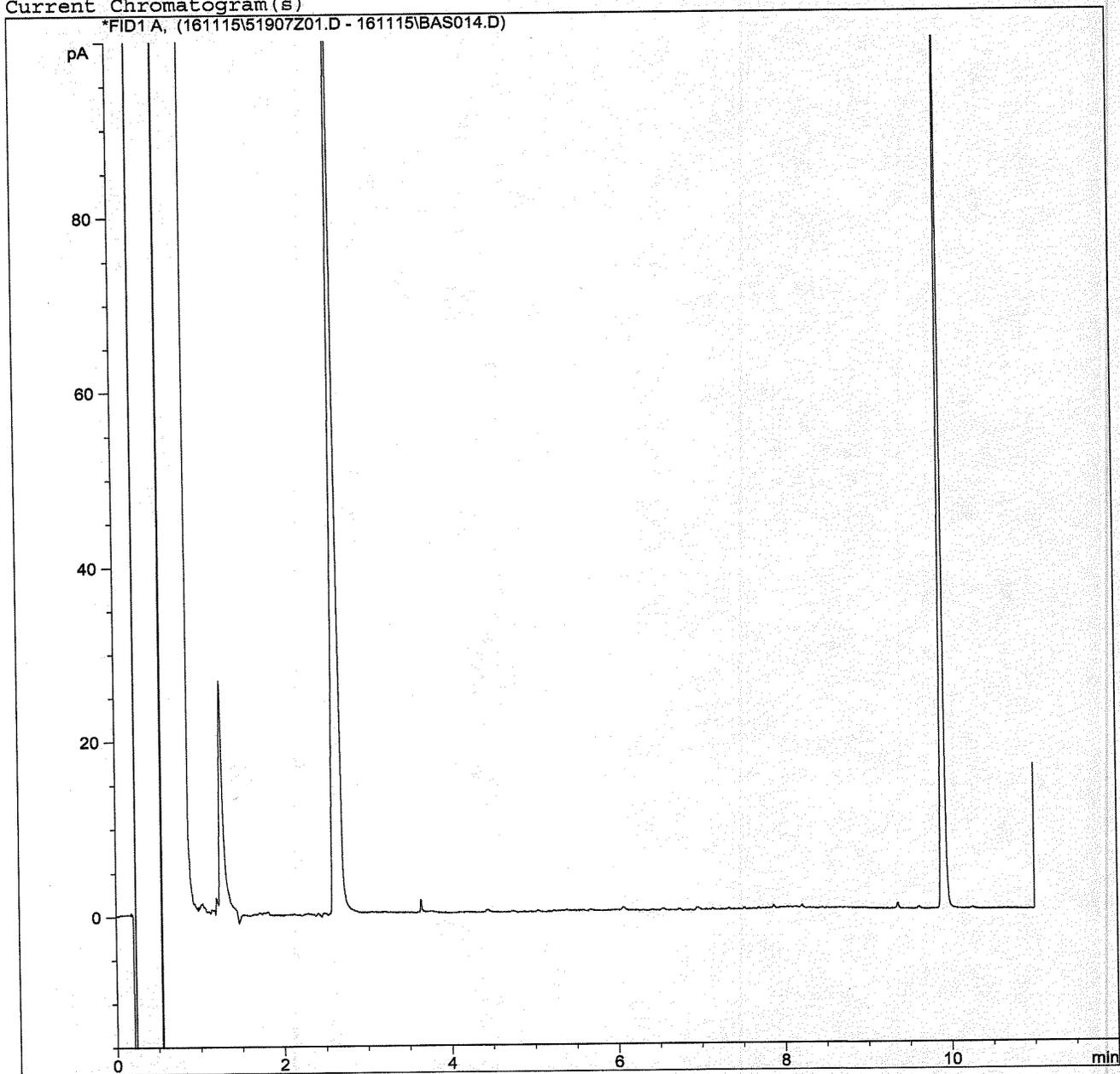
Direttore laboratorio

**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

- Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione: "<" o ">" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatrici sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

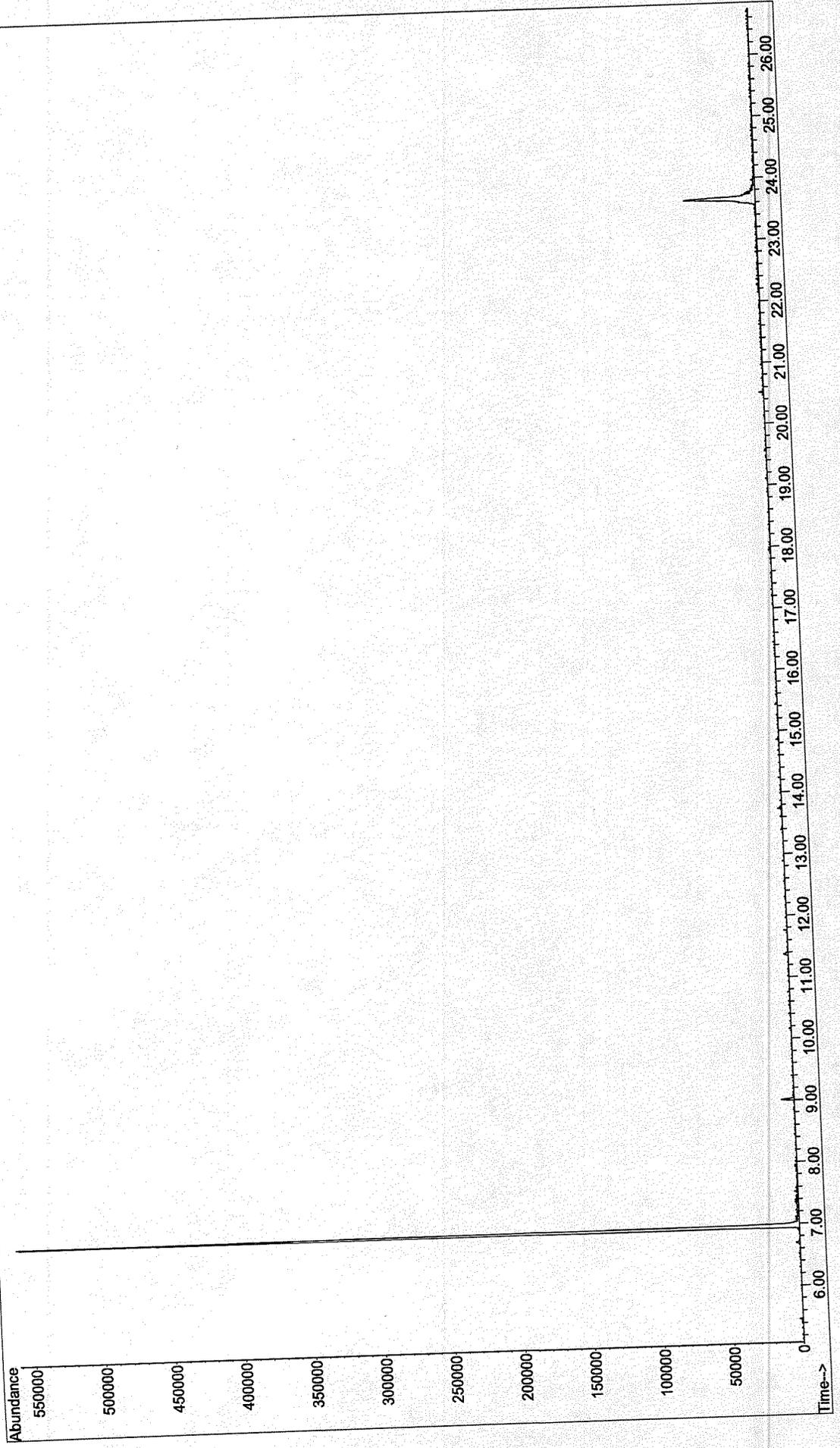
\*FID1 A, (161115\51907Z01.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51907-1.D

Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 11:28 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPAS  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 82

Ion 71.00 (70.70 to 71.30): 51907-1.D



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427647

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051907.0002  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 2 BIS - ROCCIA MACINATA 100 MESH - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
RELAZIONE	vedasi commento			17/11/2015-	02	1
Met:				-17/11/2015		2
RELAZIONE	vedasi commento			17/11/2015-	02	3
Met:				-17/11/2015		

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere < 10 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di < 3 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciatii gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciatii gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

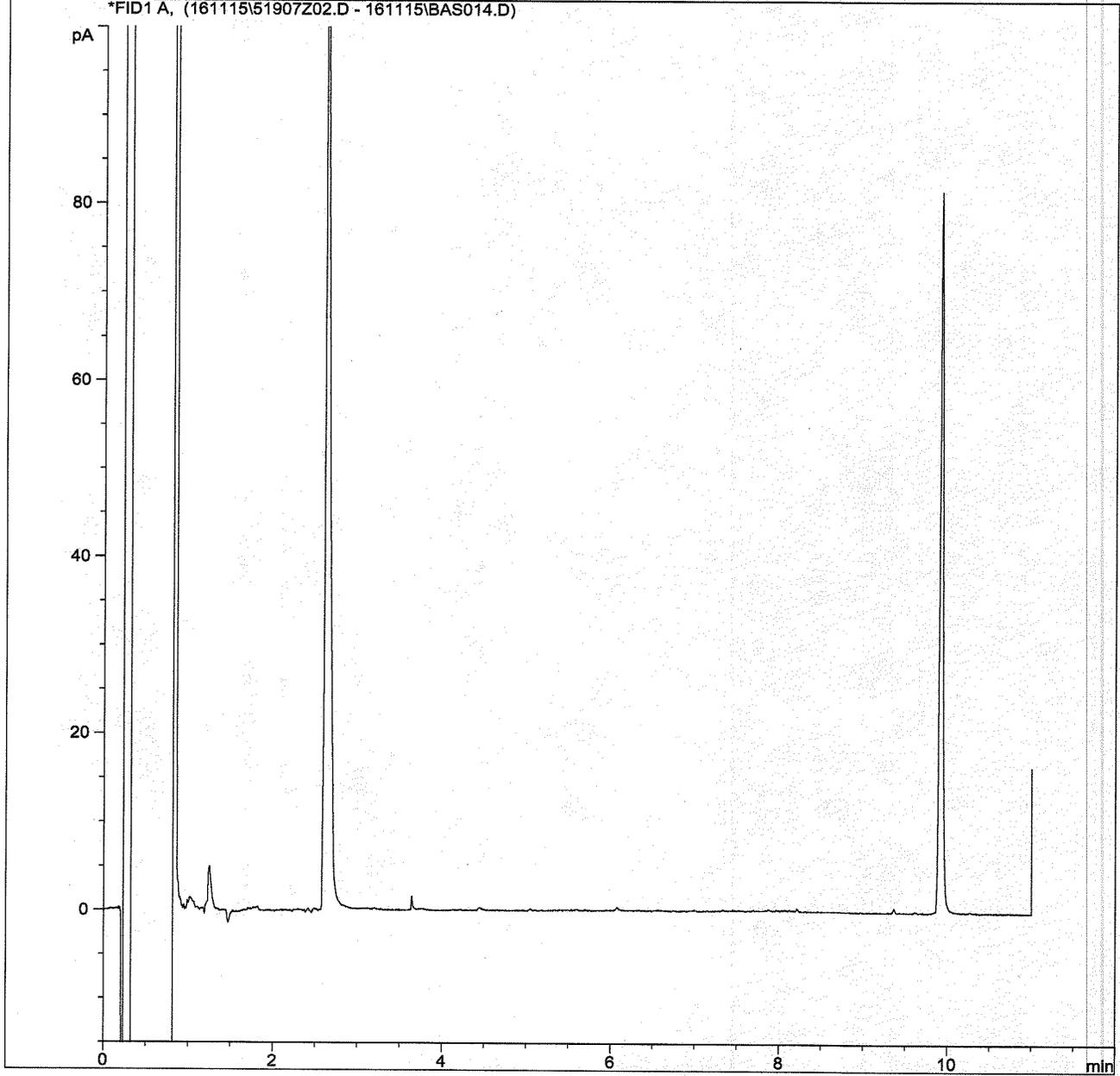
Direttore laboratorio

  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastian Charles Moulard

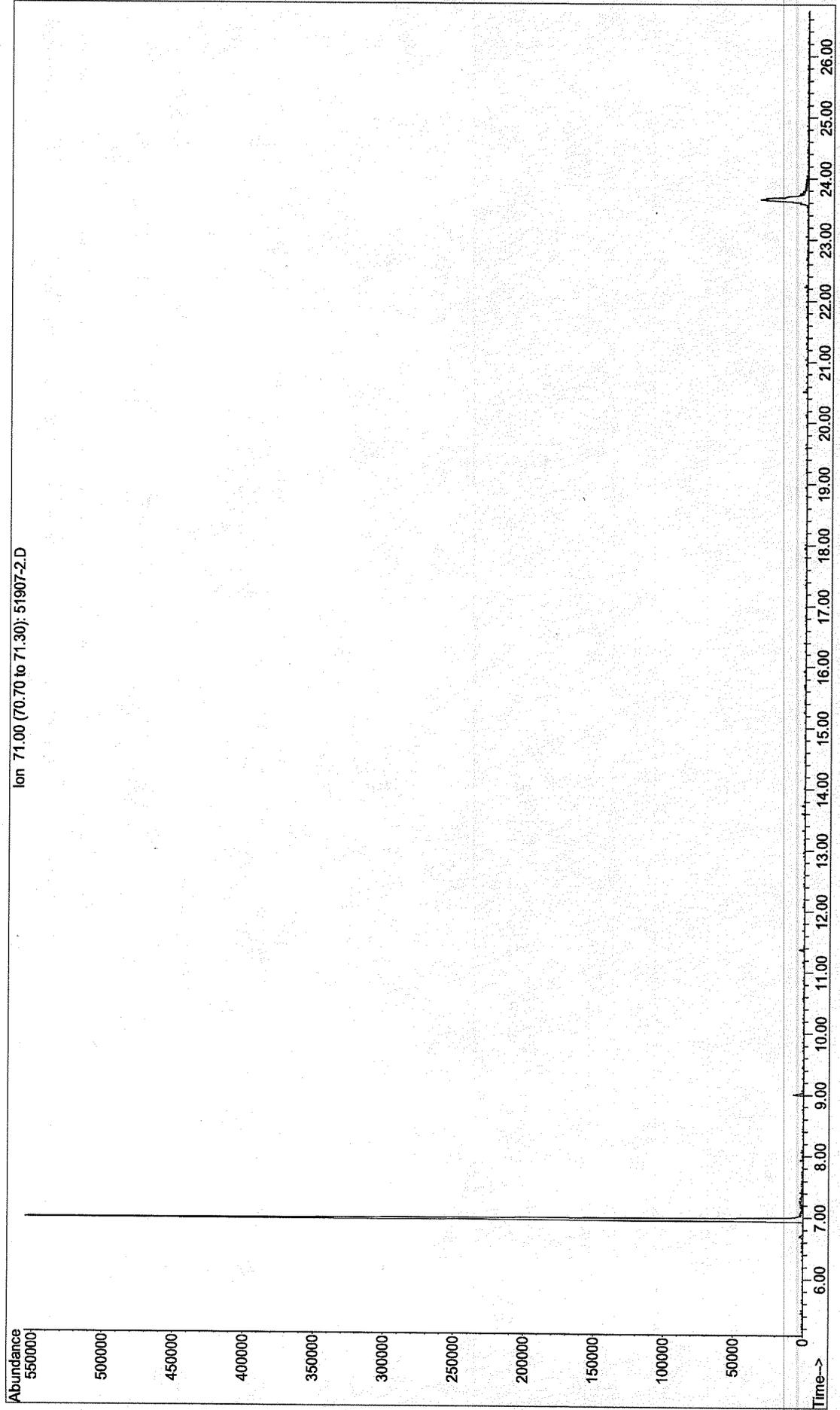
- Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione: "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51907Z02.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51907-2.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 12:05 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPAG  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 83



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427652

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051907.0003  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da PERGOLA - COMUNE DI MARSICO NUOVO (PZ)  
Descrizione campione STAZIONE 3 BIS - ROCCIA MACINATA 100 MESH - PRELIEVO DEL 24/09/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 24/09/2015

## RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						<b>1</b>
RELAZIONE	vedasi commento			17/11/2015-	02	2
Met:				-17/11/2015		
RELAZIONE	vedasi commento			17/11/2015-	02	3
Met:				-17/11/2015		

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere < 10 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di <3 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i traccati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i traccati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

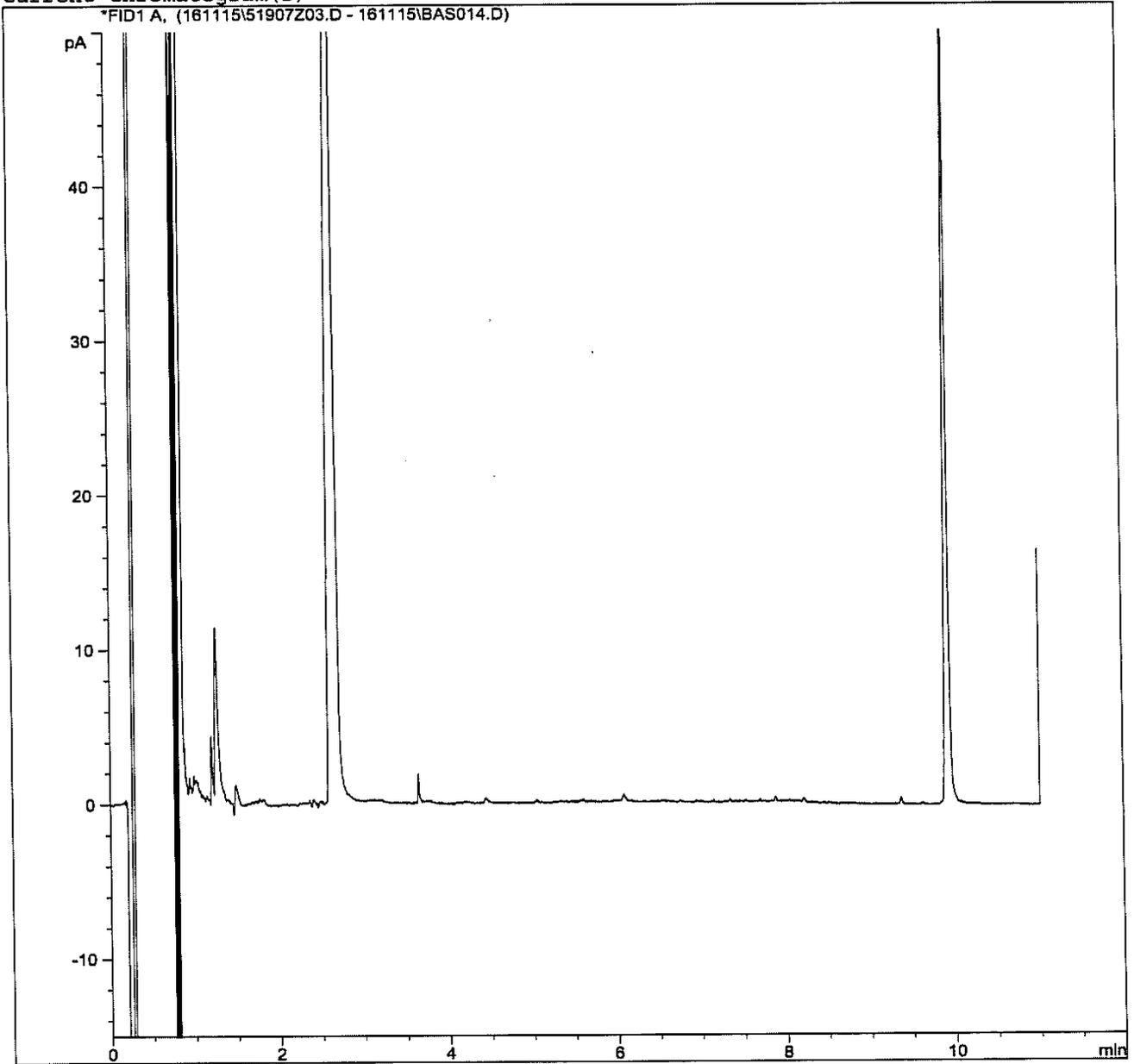


  
**CHELAB S.R.L.**  
 a Mérieux NutriSciences Company  
 Dr. Sebastien Charles Moulard

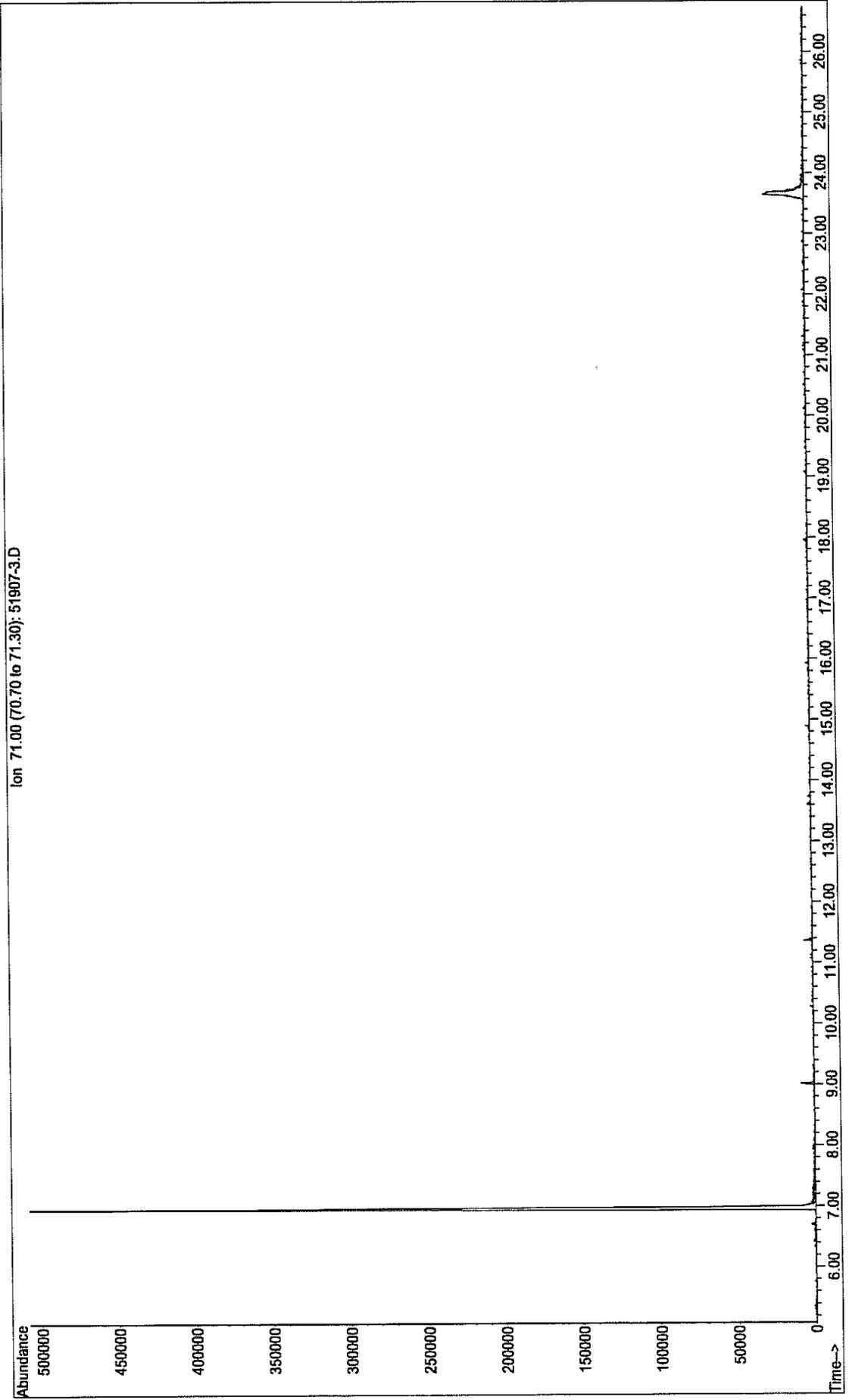
- Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del D.D.R. n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51907Z03.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51907-3.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 12:43 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 84



Sant'Elia

## RAPPORTO DI PROVA 15/000427287

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0010  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da LOCALITA' SANT'ELIA - VAL D'AGRI  
Descrizione campione STAZIONE D - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 28/10/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga	
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>							
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	0,6±0,1	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2	
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	19,05±0,80	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3	
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*	
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						02	5
IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	103±16	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6	

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 41 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

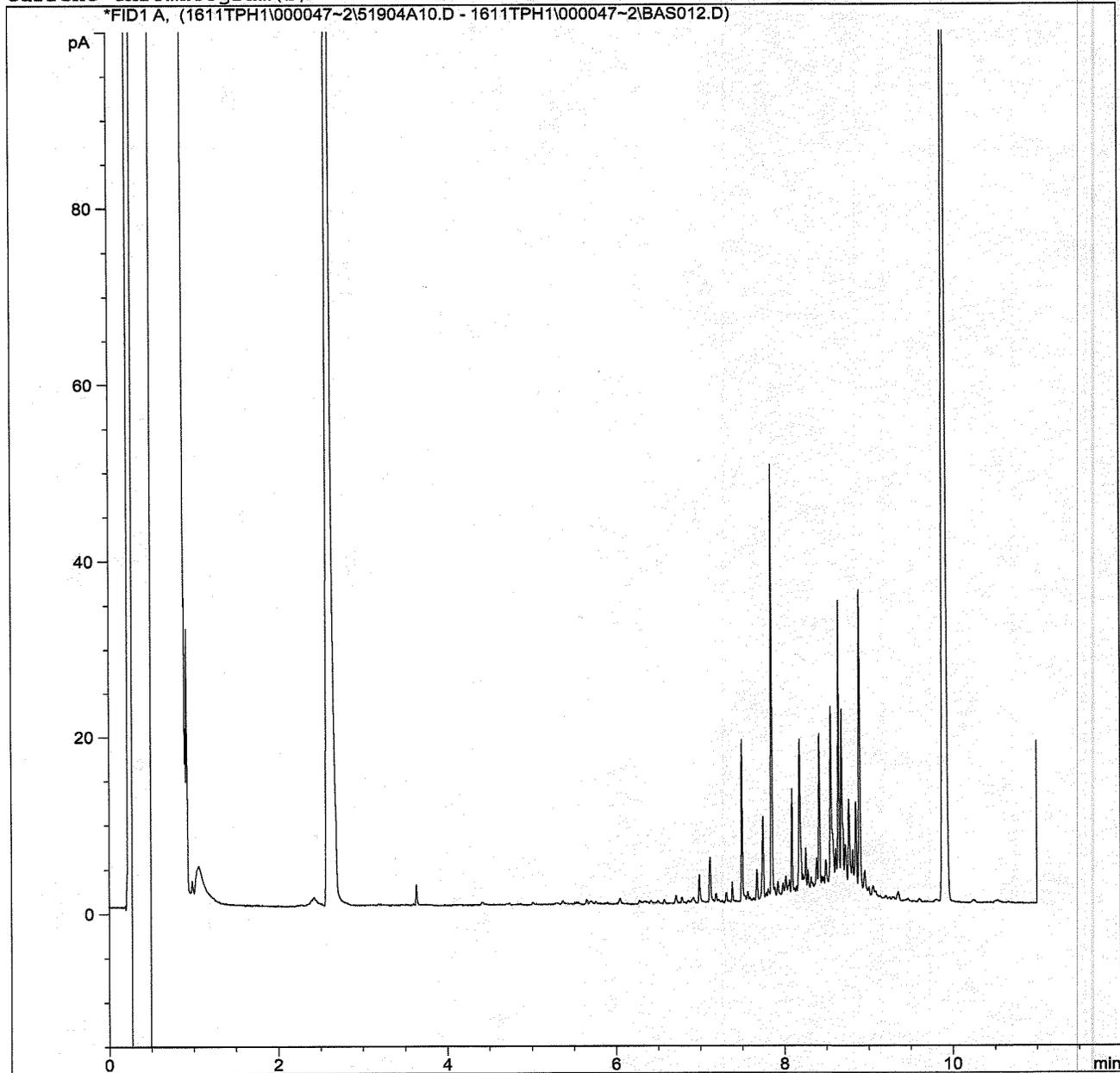


CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sébastien Charles Moulard

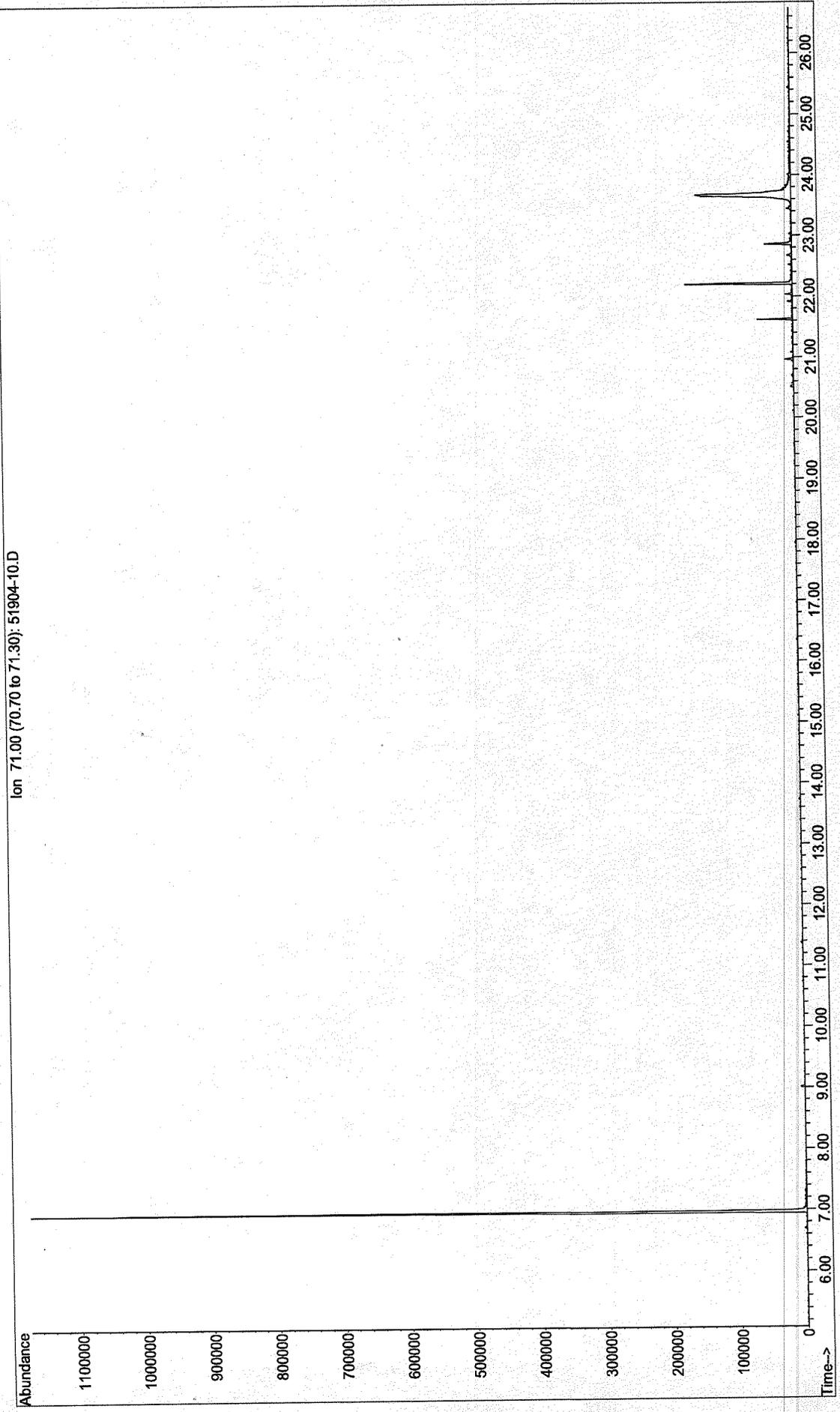
\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del D.D.R. n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limite di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1000047-2\51904A10.D - 1611TPH1000047-2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-10.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 22:43 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPAS9  
Sample Name : estr. Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 62



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427288

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0011  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da LOCALITA' SANT'ELIA - VAL D'AGRI  
Descrizione campione STAZIONE E - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 28/10/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	9,0±0,3	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	18,54±0,78	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						02
Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1						5
IDROCARBURI > C12 Met: ISO 16703:2004	22,9±7,3	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 6 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

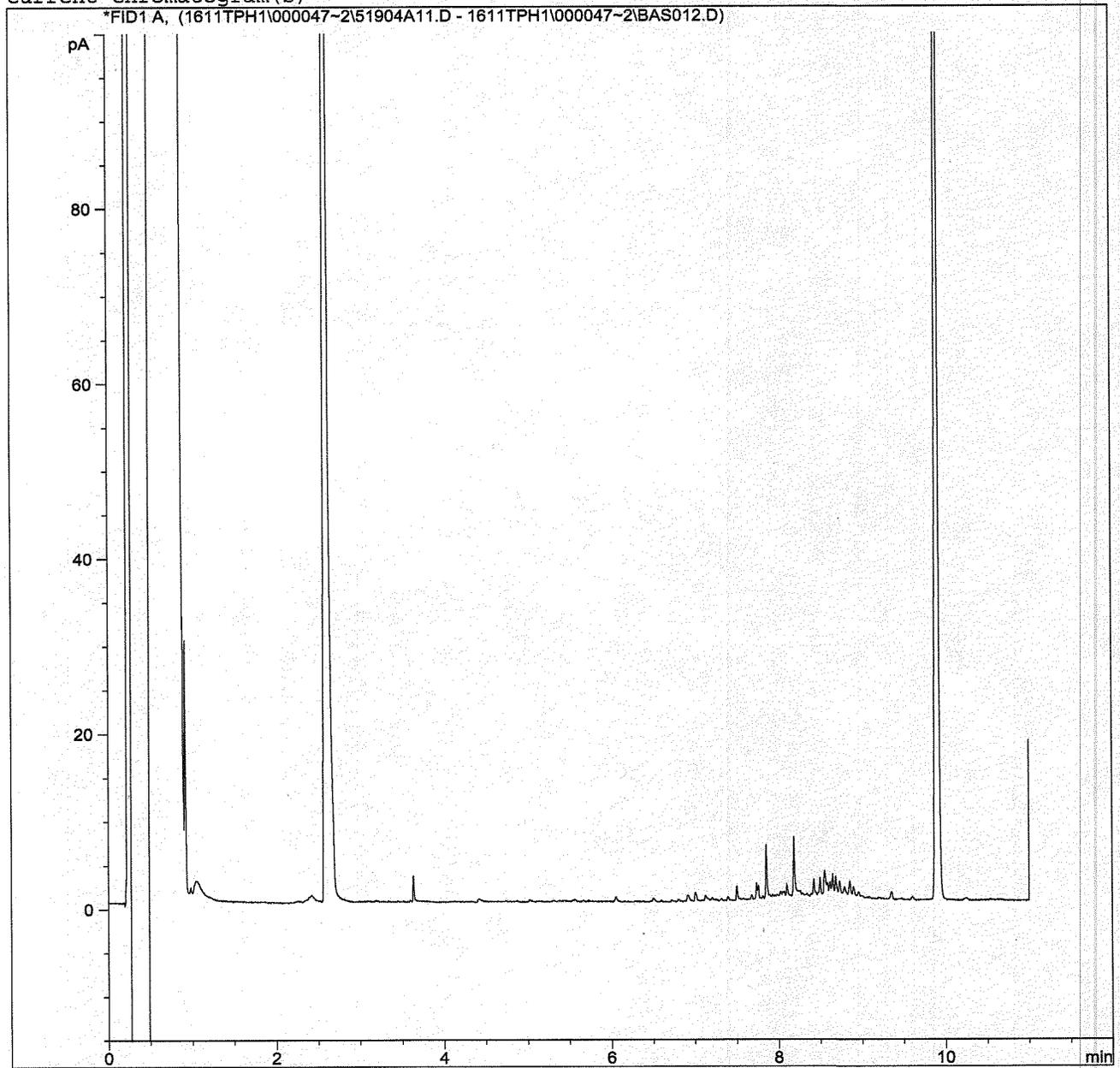
Direttore laboratorio



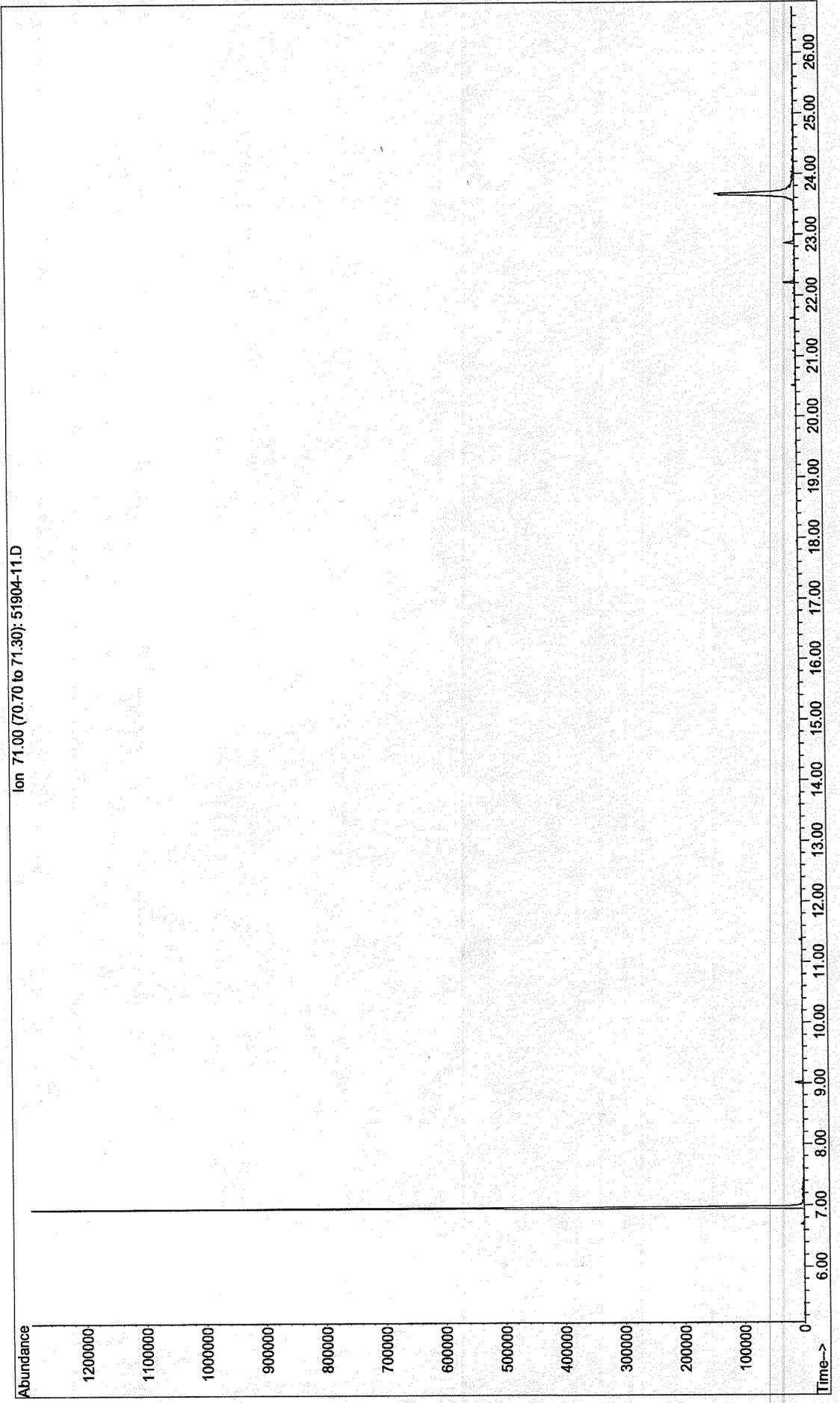
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastian Charles Mouliard

- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram (s)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-11.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 23:20 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 63



## RAPPORTO DI PROVA 15/000427289

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0012  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da LOCALITA' SANTELIA - VAL D'AGRI  
Descrizione campione STAZIONE F - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 28/10/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	21,9±0,8	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	16,94±0,72	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						02
IDROCARBURI > C12 Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	22,2±7,3	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6
Met: ISO 16703:2004						

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 7 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

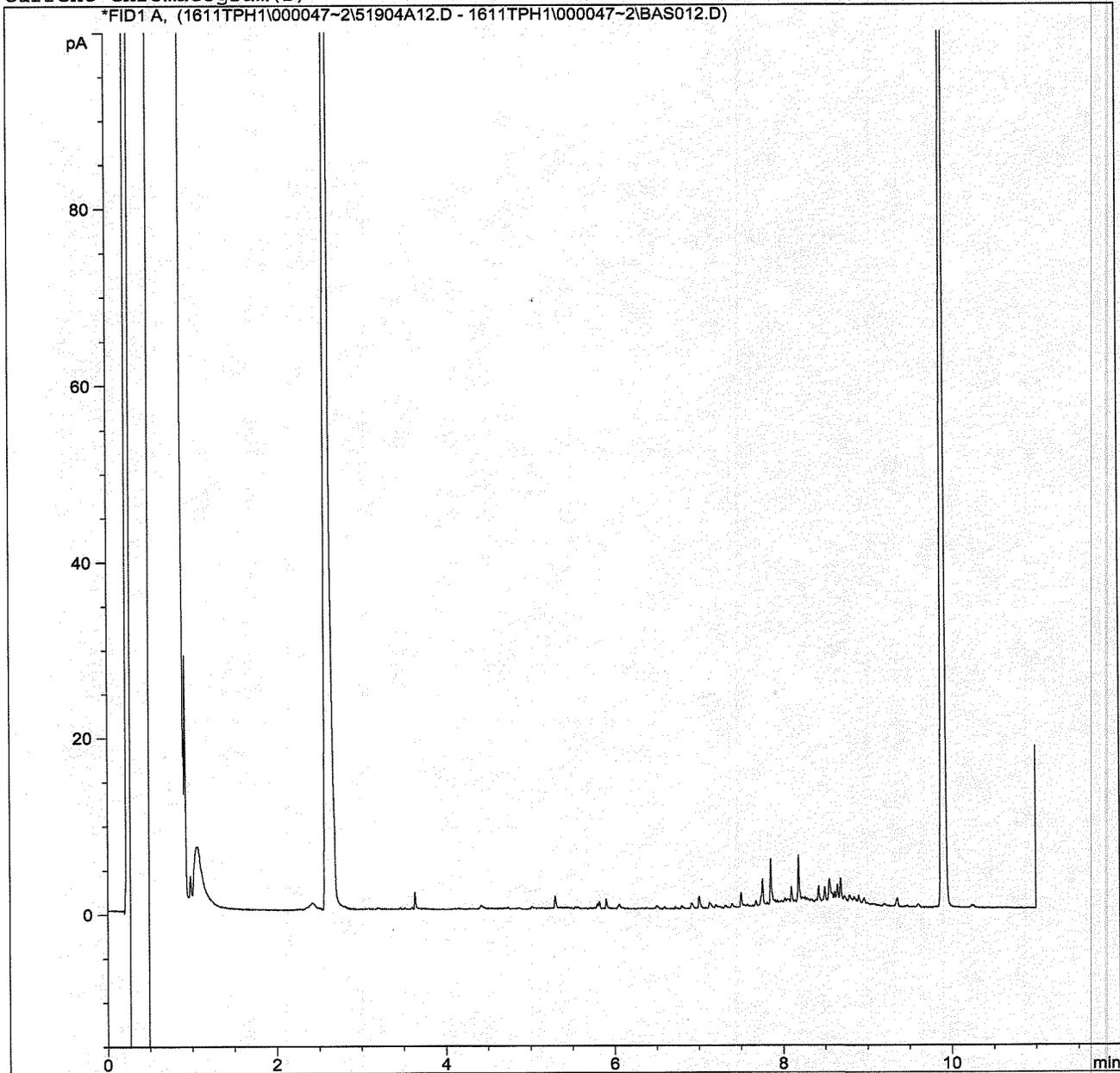


  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

\* La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

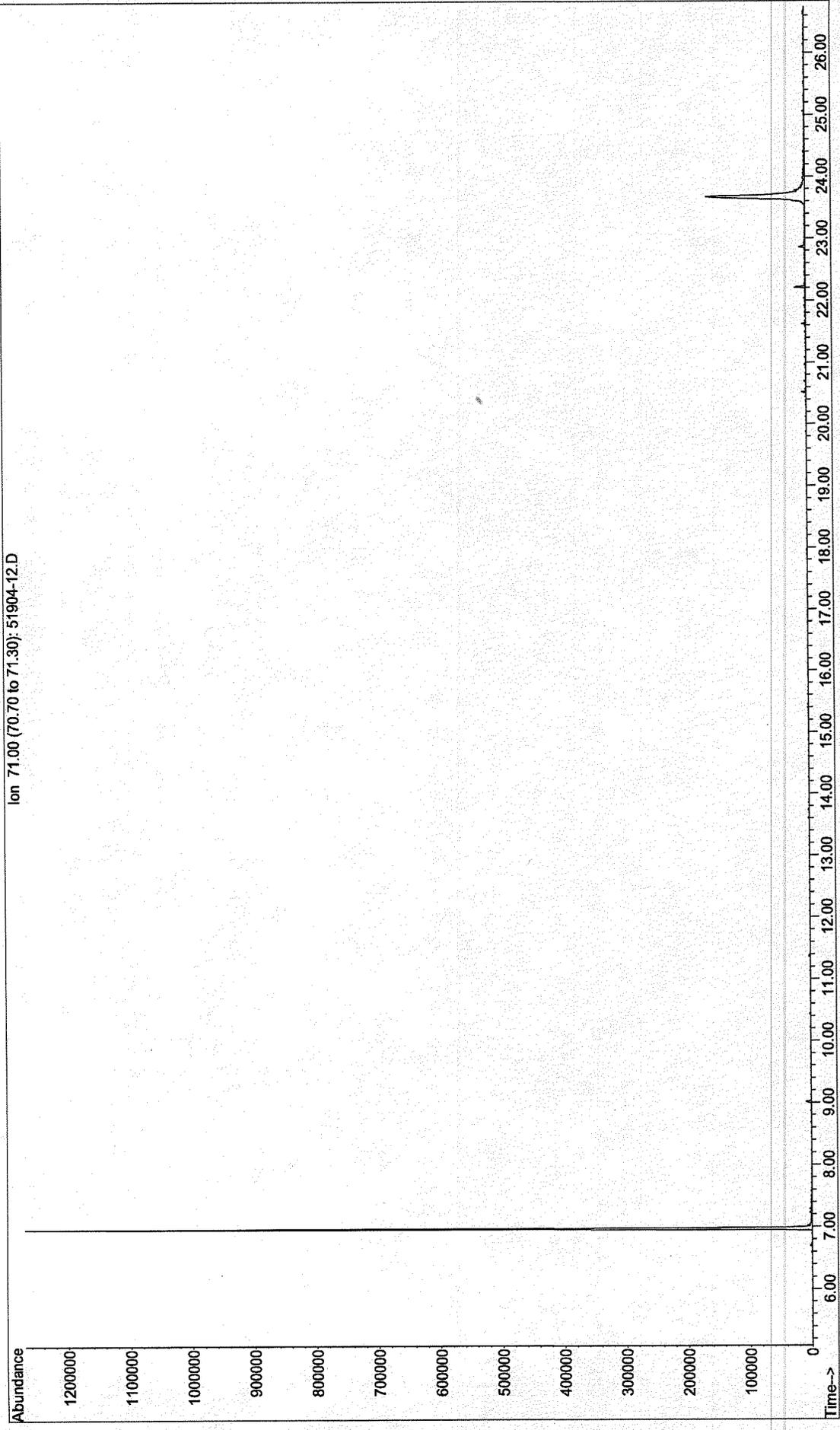
Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (1611TPH1\000047~2\51904A12.D - 1611TPH1\000047~2\BAS012.D)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-12.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 23:59 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name : estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 64

Ion 71.00 (70.70 to 71.30): 51904-12.D



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429365

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0010  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da LOCALITA' SANT'ELIA - VAL D'AGRI  
Descrizione campione STAZIONE D BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 28/10/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	12,2±0,5	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	1 2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	19,61±0,83	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

**Informazioni aggiuntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 167 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 71 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

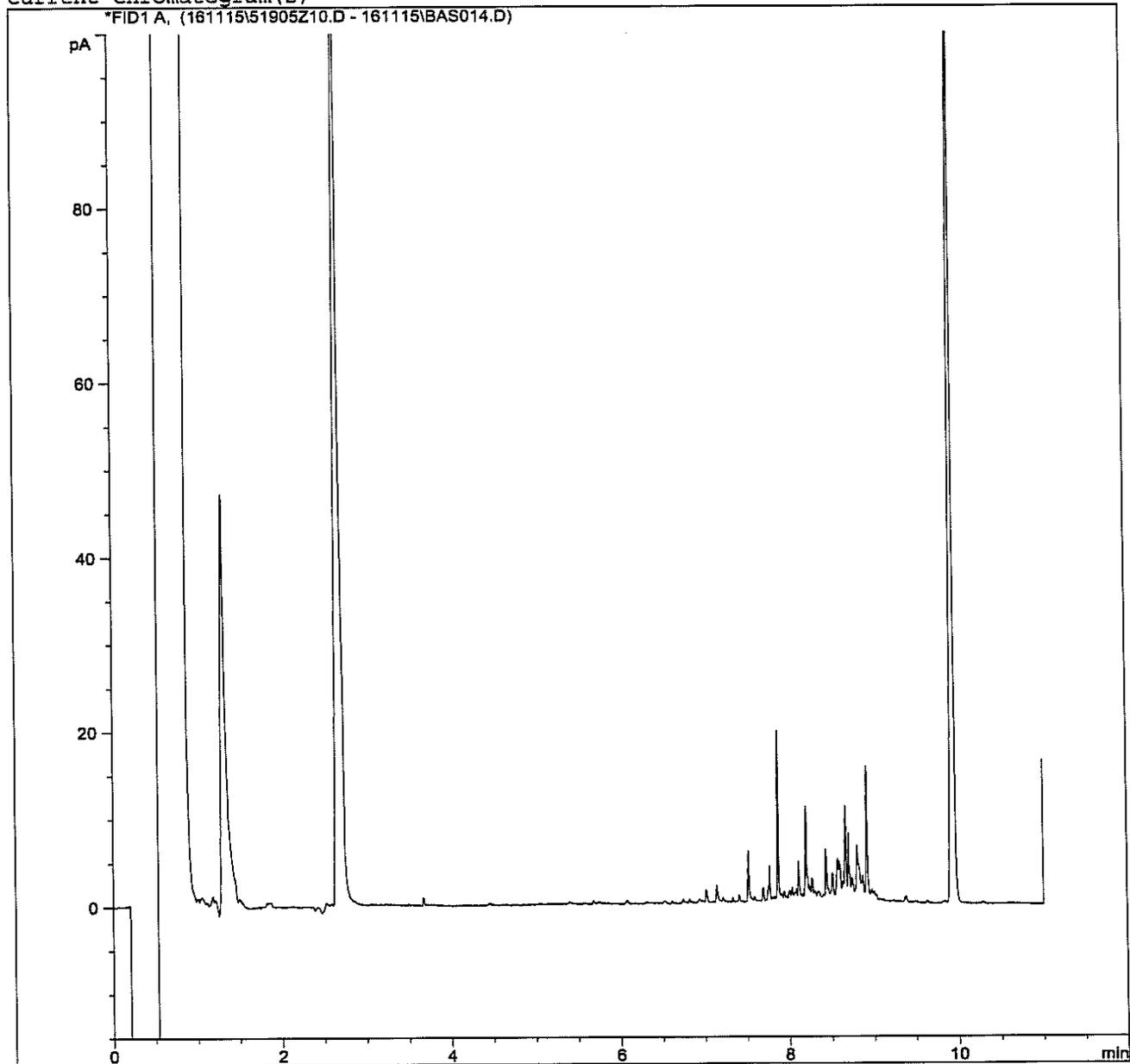
Direttore laboratorio



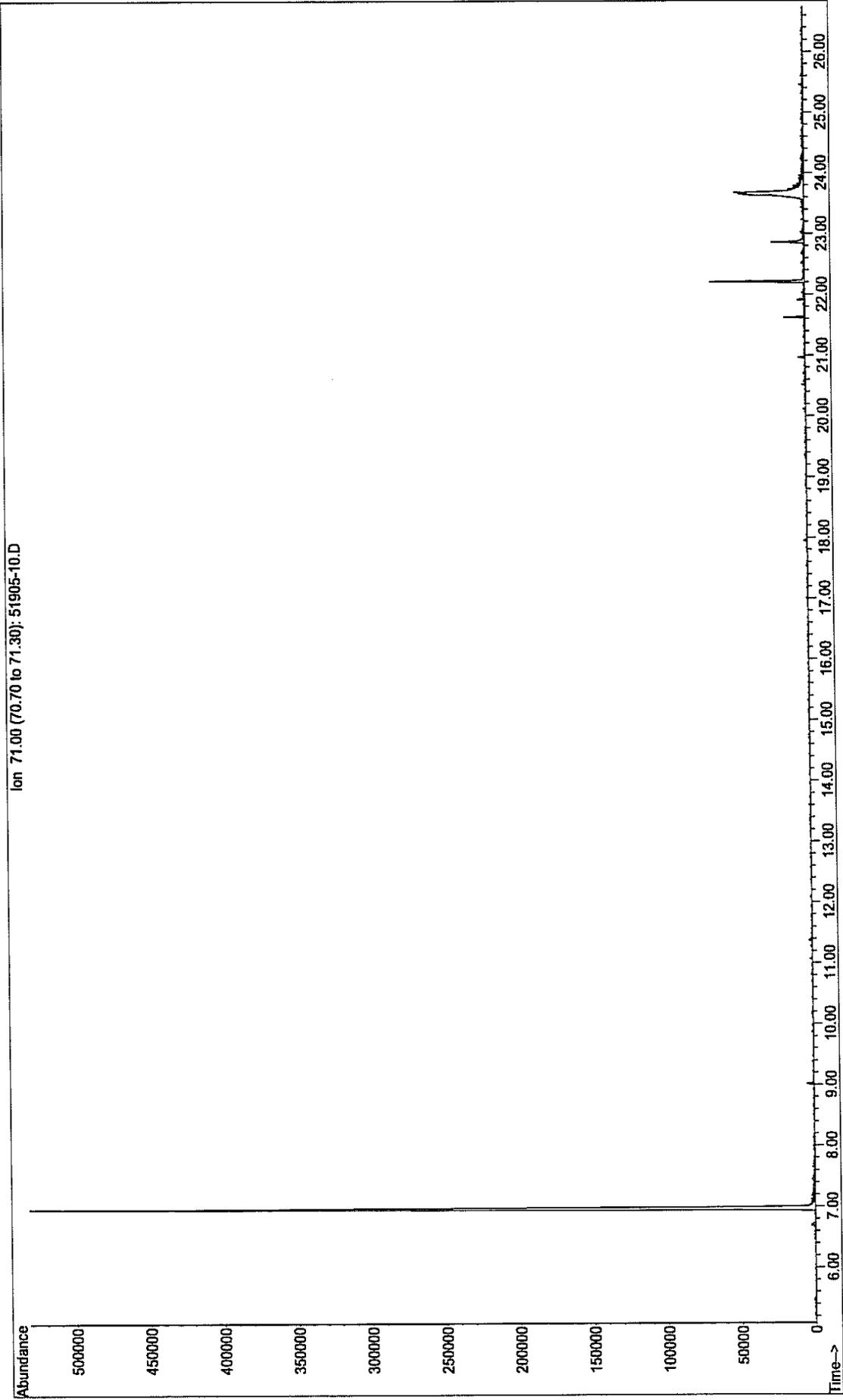
**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; " $<x$ " o " $>x$ " indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram (s)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-10.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 8:58 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPAS  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 78



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429366

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0011  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da LOCALITA' SANT'ELIA - VAL D'AGRI  
Descrizione campione STAZIONE E BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 28/10/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						1
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	6,4±0,2	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	17,56±0,74	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

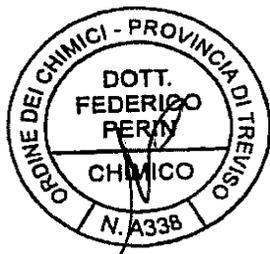
Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 39 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 14 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

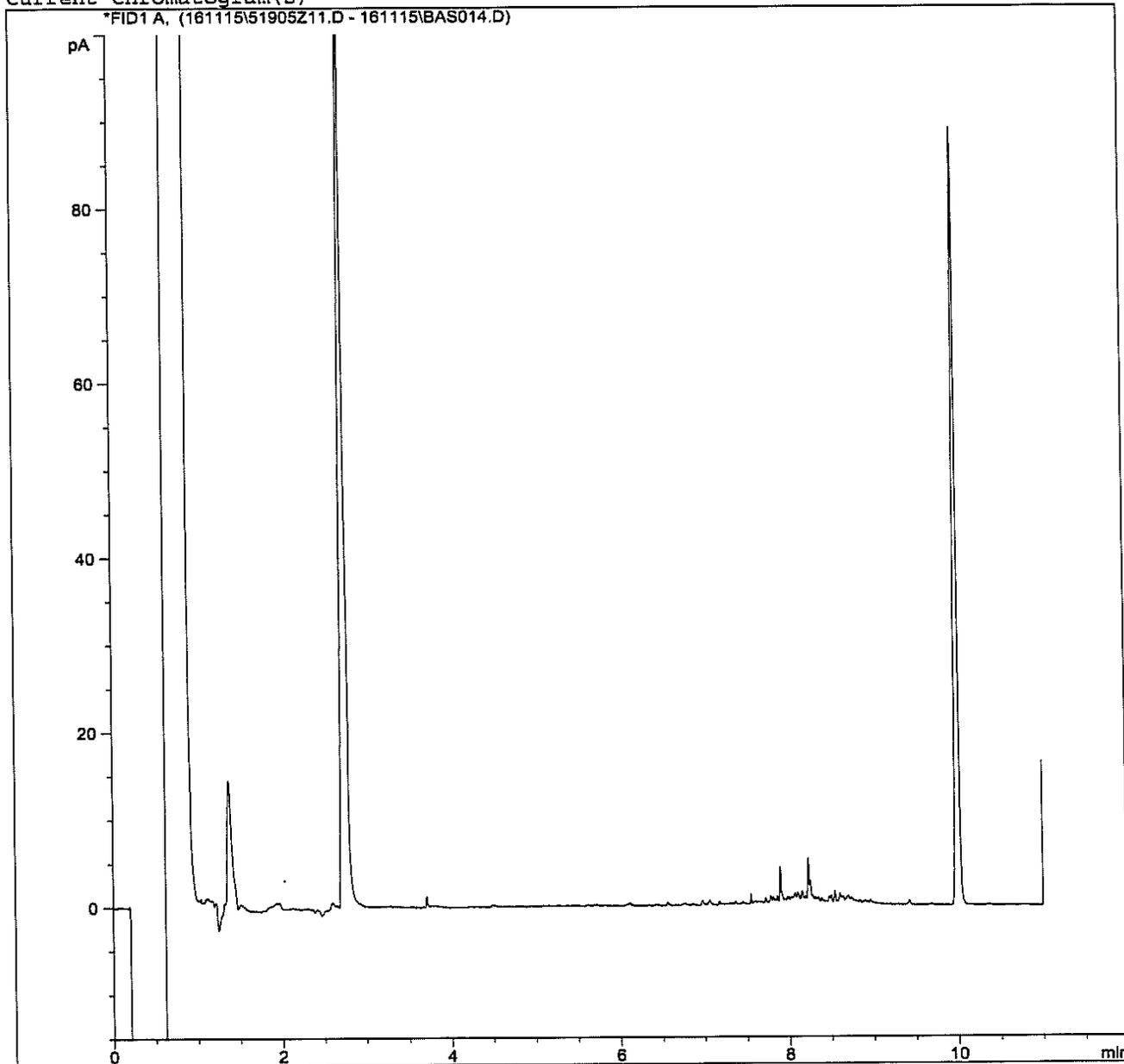


  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

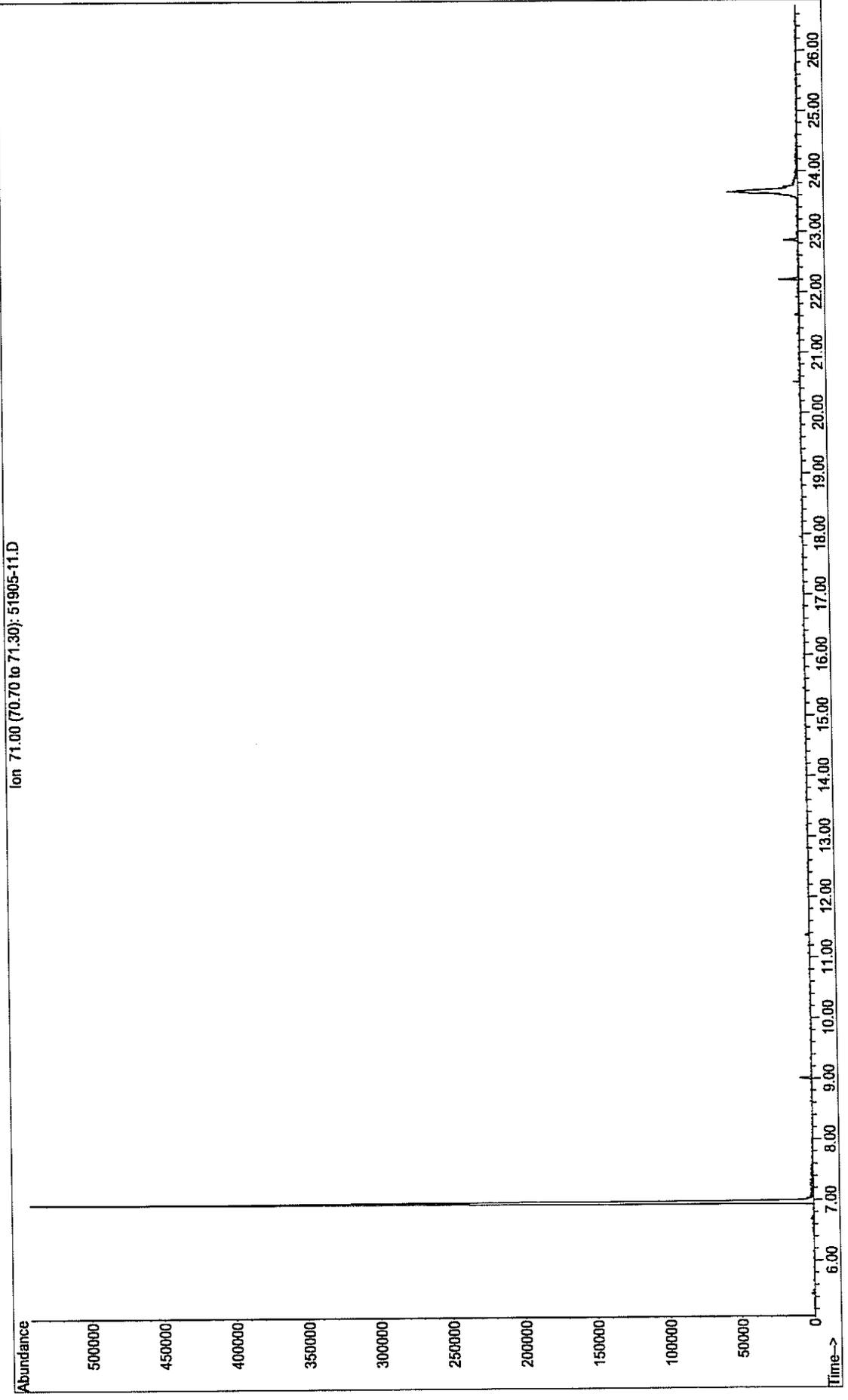
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z11.D - 161115\BAS014.D)



File :C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-11.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 9:35 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 79



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429368

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0012  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da LOCALITA' SANT'ELIA - VAL D'AGRI  
Descrizione campione STAZIONE F BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 28/10/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 28/10/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	15,6±0,6	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	18,50±0,78	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracciato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 52 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 12 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

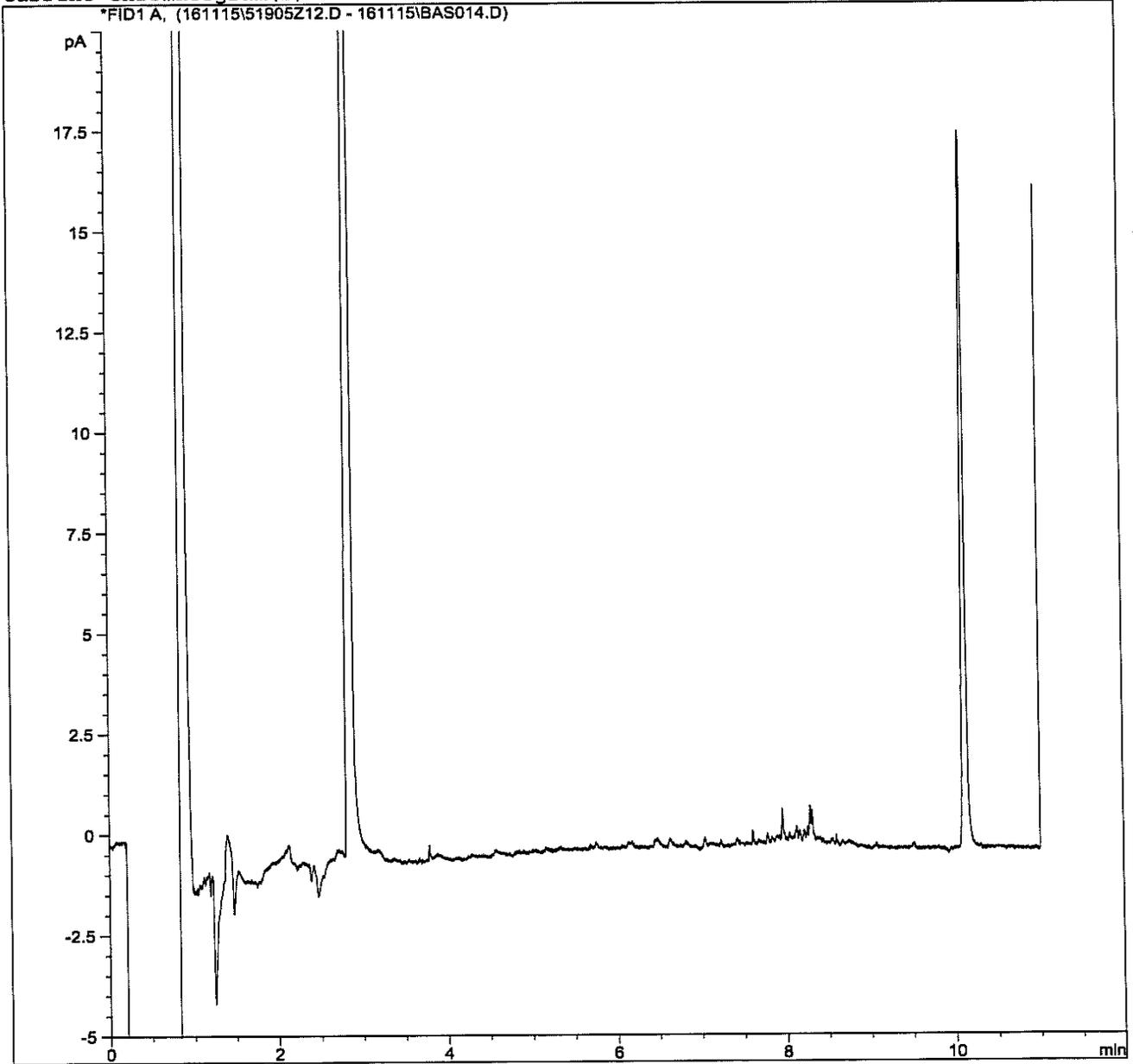


**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

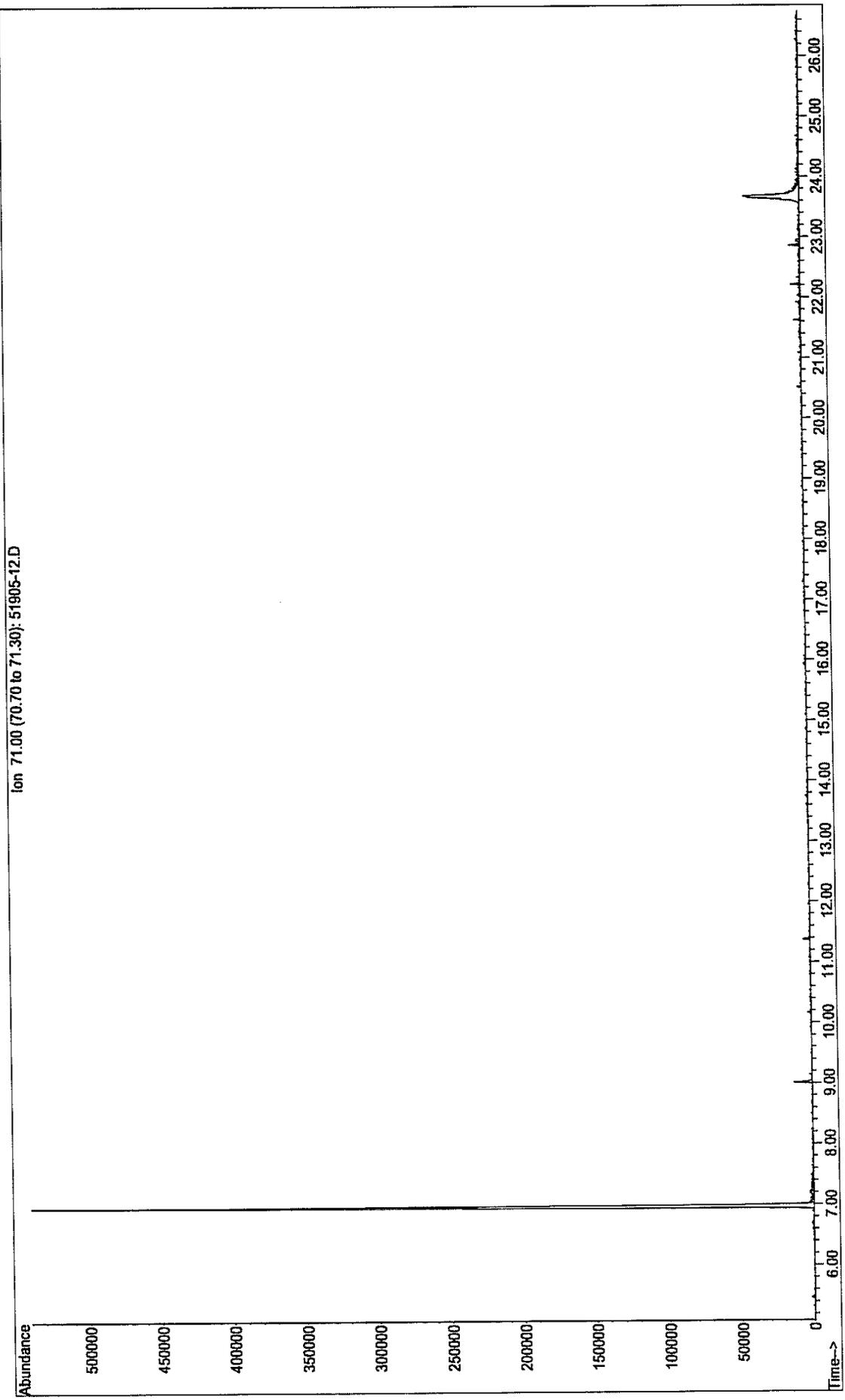
- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)

\*FID1 A, (161115\51905Z12.D - 161115\BAS014.D)



File : C:\DATA\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-12.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 10:13 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name: estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 80



Sasseta

## RAPPORTO DI PROVA 15/000427284

data di emissione 27/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051904.0007  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da BOSCO SASSETA - COLLE DI VAL D'ELSA (SI)  
Descrizione campione STAZIONE A - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 02/11/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 02/11/2015

**RISULTATI ANALITICI**

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	24,06±1,01	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
<b>ANALISI ESEGUITE SULLA FRAZIONE GRANULOMETRICA &lt; 2 mm ED ESPRESSE SULLA TOTALITÀ DEI MATERIALI SECCHI</b>						
IDROCARBURI > C12 Met: ISO 16703:2004	135±20	mg/kg (su s.s.)	10	11/11/2015- -17/11/2015	02	6

**Informazioni aggluntive**

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

Riga (6) - Metodo: ISO 16703:2004 = I controlli qualità applicabili risultano all'interno dei parametri statistici calcolati.

**Unità Operative**

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

**Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche**

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'aliquota dell'estratto in n-esano, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcani (m/z 71). Il valore riscontrato di 63 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcani principali.

Si allegano sia i tracciati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in n-esano operando una post-concentrazione di 3 volte) che i tracciati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcani (m/z 71).

Responsabile prove  
chimiche

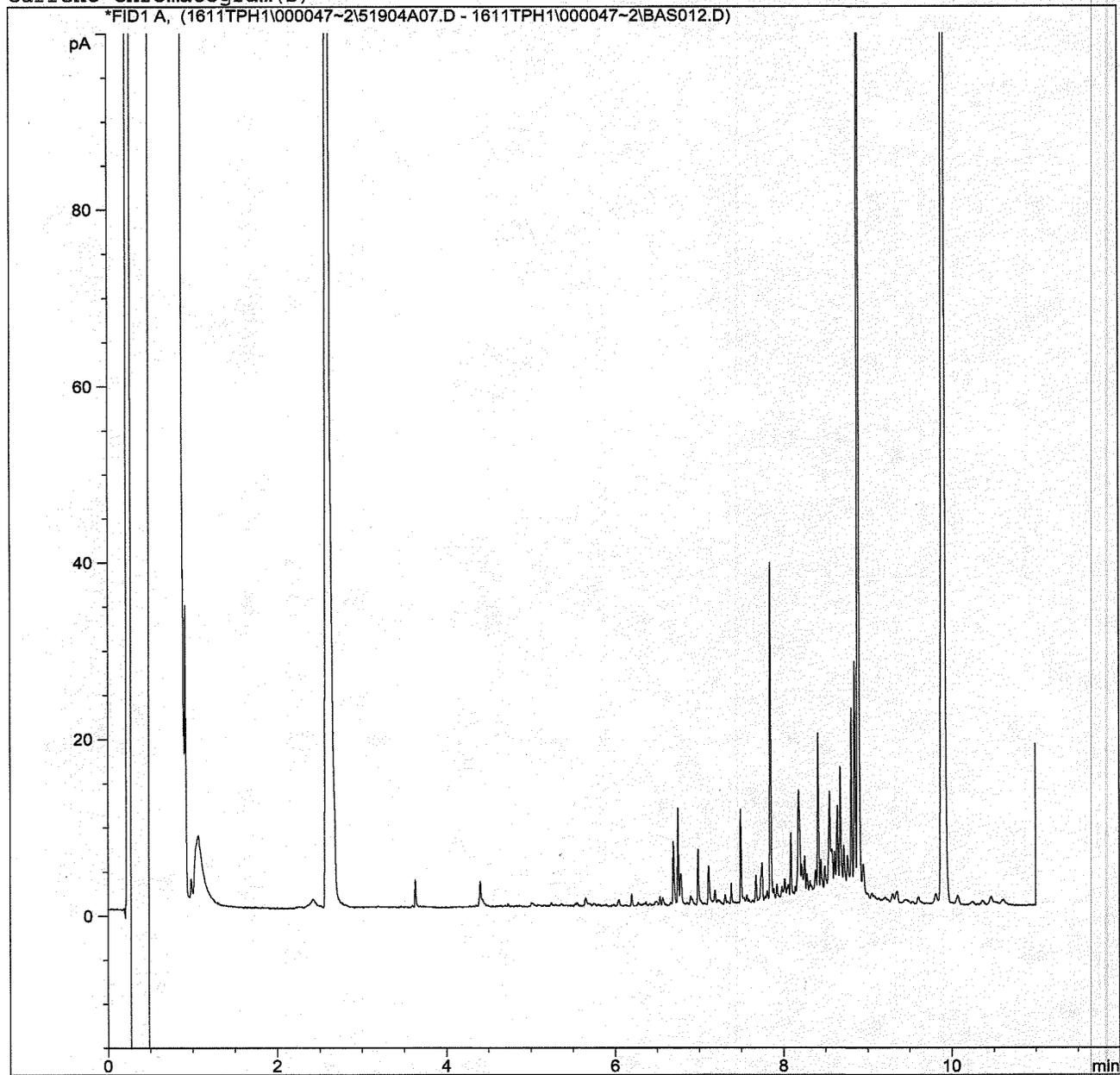
Direttore laboratorio



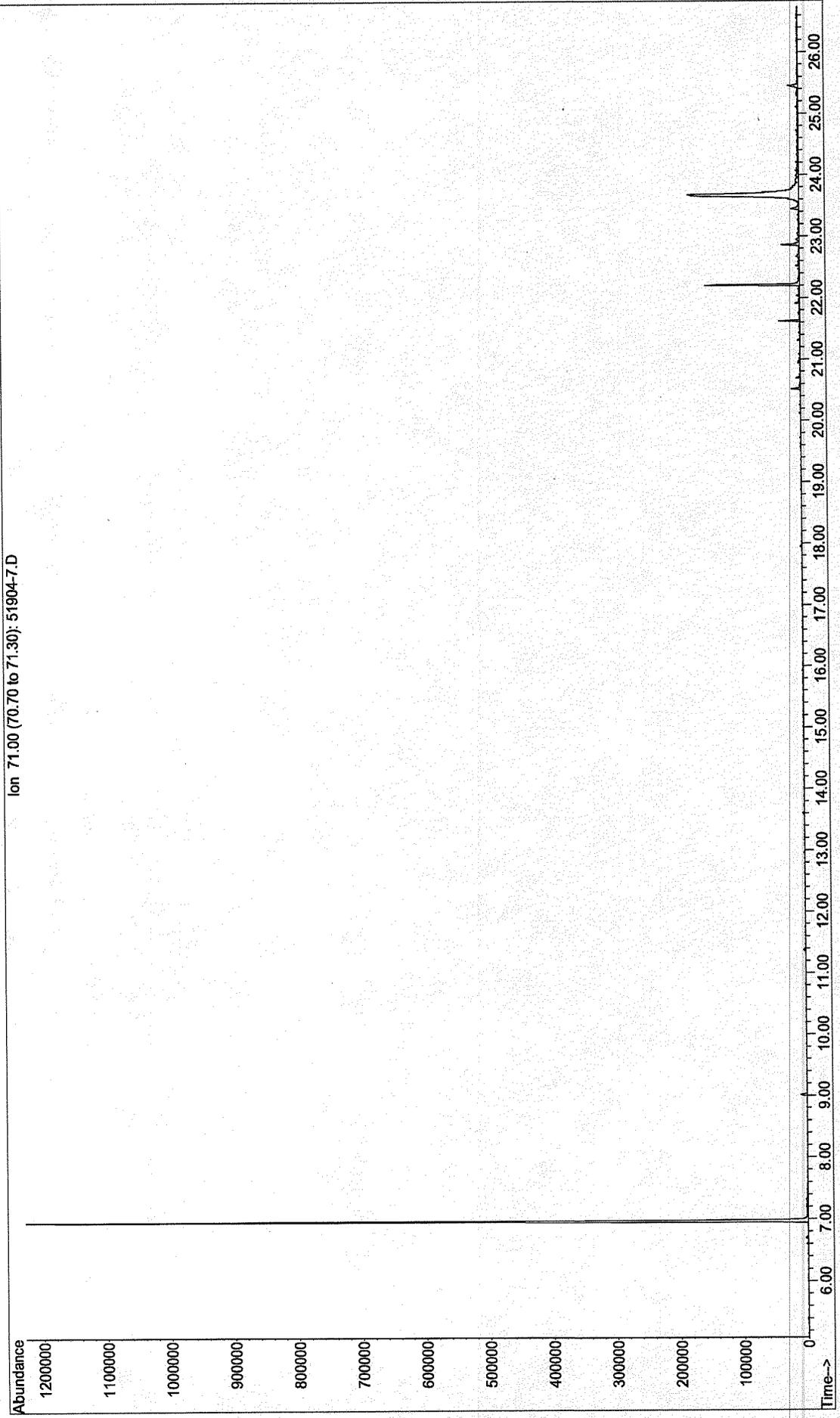
**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2 corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.

Current Chromatogram(s)



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51904-7.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 16 Nov 2015 20:51 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IEA9  
Sample Name : estr.Esano  
Misc Info :  
Vial Number: 59



## RAPPORTO DI PROVA 15/000429361

data di emissione 30/11/2015



Codice intestatario 0022947/019

Spett.le  
ENI SPA UPSTREAM -  
DISTRETTO MERIDIONALE  
VIA DEL CONVENTO, 14  
85059 VIGGIANO (PZ)  
IT

### Dati campione

Numero di accettazione 15.051905.0007  
Consegnato da Personale Esterno il 04/11/2015  
Data ricevimento 04/11/2015  
Proveniente da BOSCO SASSETA - COLLE DI VAL D'ELSA (SI)  
Descrizione campione STAZIONE A BIS - SUOLO ( 0.0 - 10.0 cm) - PRELIEVO DEL 02/11/2015 - VERBALE DI RITIRO N° 076/15

### Dati campionamento

Campionato da Personale esterno DOTT. EROS BACCI il 02/11/2015

### RISULTATI ANALITICI

	Valore/ Incertezza	U.M.	RL	Data inizio fine analisi	Unità op.	Riga
<b>SUL CAMPIONE TAL QUALE</b>						
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm Met.: DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1	< RL	% p/p	0,10	11/11/2015- -13/11/2015	02	2
UMIDITA' Met.: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2	23,75±1,00	% p/p	0,050	11/11/2015- -12/11/2015	02	3
RELAZIONE Met.: RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	4*
RELAZIONE Met.:	vedasi commento			11/11/2015- -17/11/2015	02	5*

#### Informazioni aggiuntive

Riga (3) - Metodo: DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2 = DM 13/09/1999 GU N° 248 21/10/1999 ALL II PARTE 2

#### Unità Operative

Unità 02 : Via Castellana Resana (TV)

#### Conformità/non conformità ai requisiti e alle specifiche

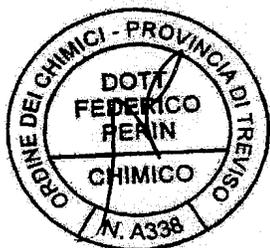
Il valore analitico di IDROCARBURI > C12 rielaborato dal tracclato gas-cromatografico GC-FID, utilizzando come solvente estraente il cloruro di metilene previa purificazione in fluorisil, risulta essere 195 mg/Kg s.s.

Su richiesta del Cliente è stata rianalizzata un'alliquota dell'estratto in cloruro di metilene, previa purificazione con fluorisil, mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS) in modalità SIM per n-alcane (m/z 71). Il valore riscontrato di 84 mg/Kg s.s. relativo alla somma delle n-paraffine rilevate, dopo sottrazione del Method Blank (MB), è stato calcolato con il fattore di risposta strumentale degli n-alcane principali.

Si allegano sia i traccati gas-cromatografici GC-FID (estrazione in cloruro di metilene) che i traccati gas-cromatografici GC-MS modalità SIM per n-alcane (m/z 71).

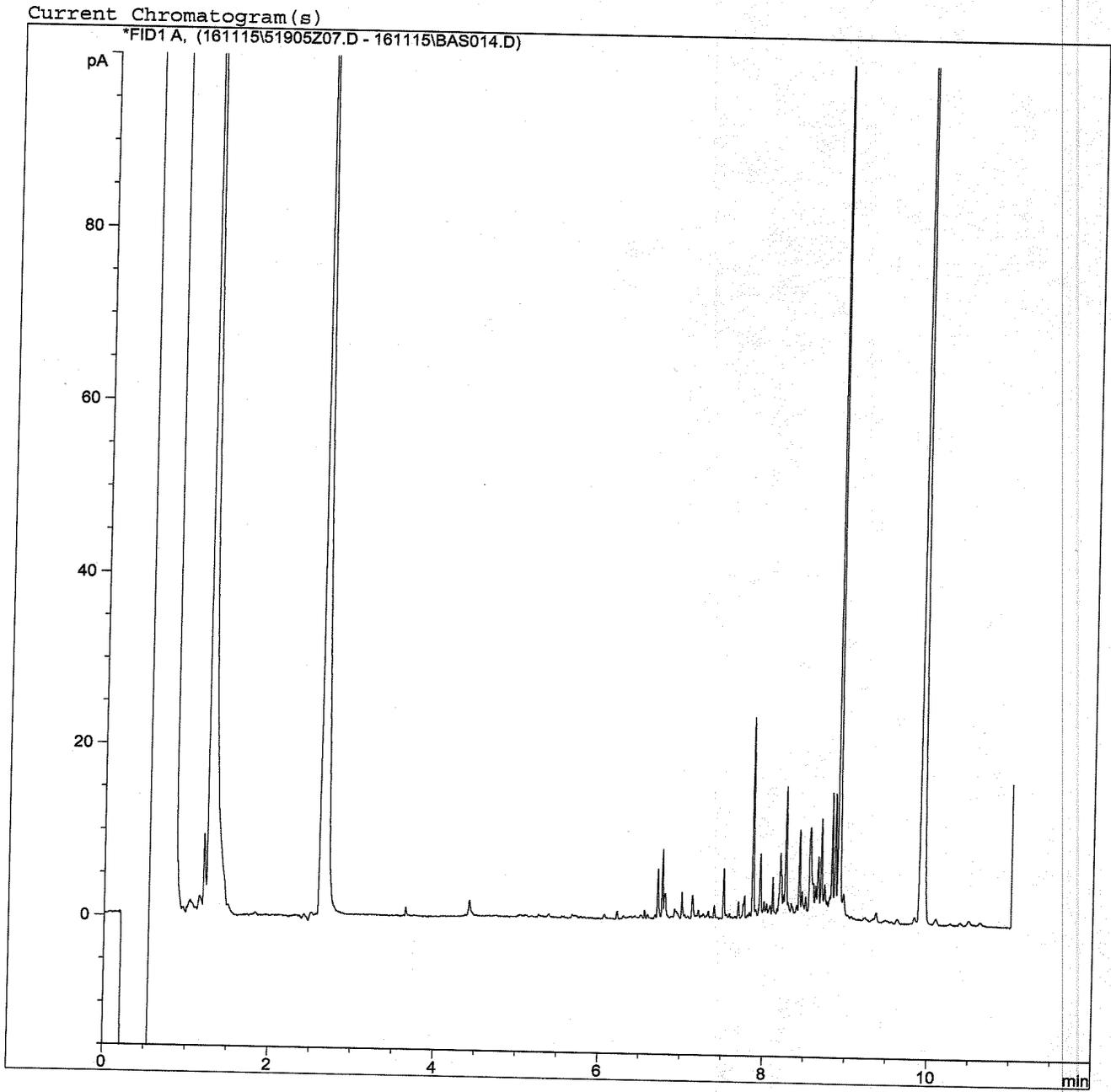
Responsabile prove  
chimiche

Direttore laboratorio

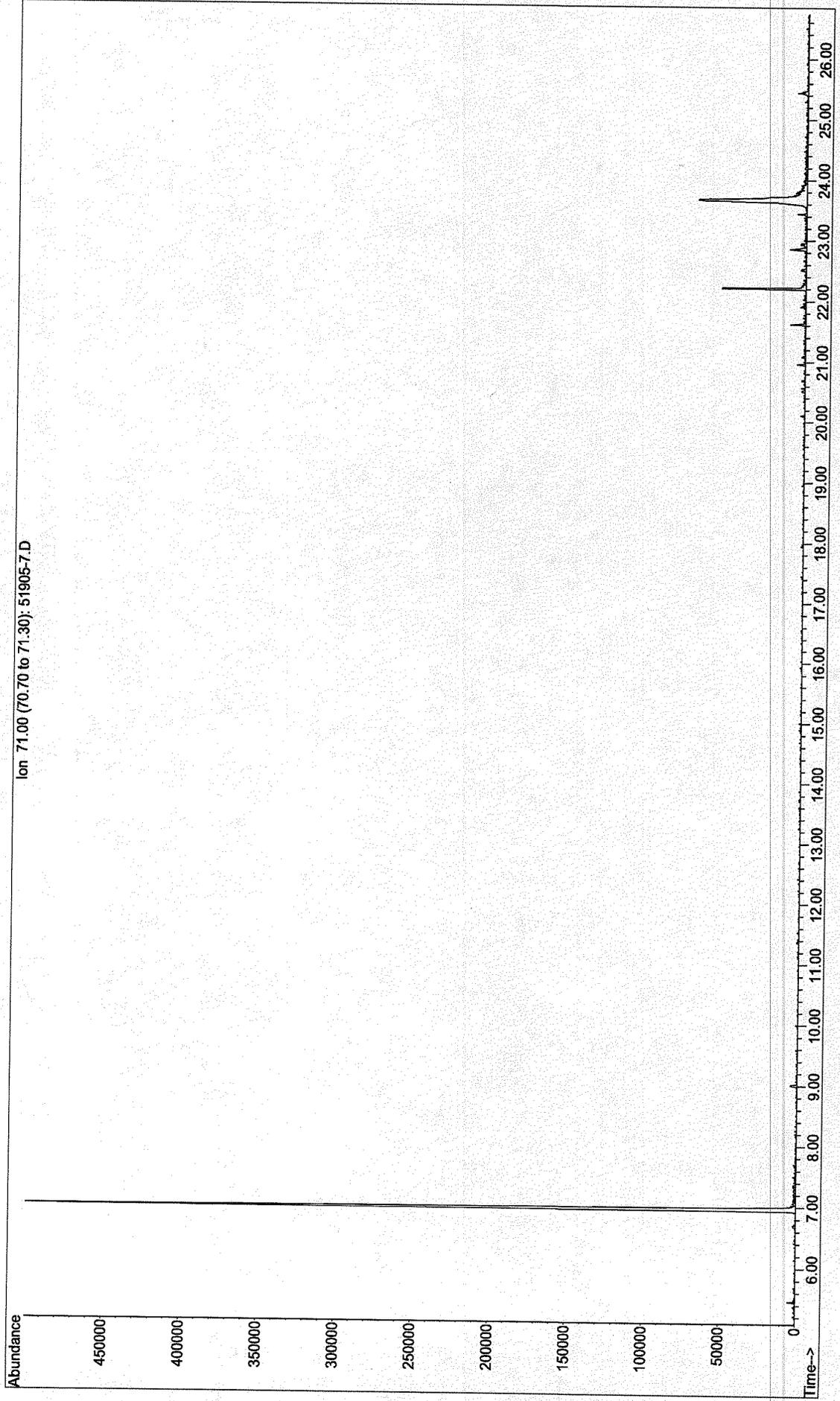


  
CHELAB S.R.L.  
a Mérieux NutriSciences Company  
Dr. Sebastien Charles Moulard

- La riga contrassegnata da asterisco (\*) indica che la prova non è accreditata da Accredia. - Se non diversamente specificato, l'incertezza è estesa ed è stata calcolata con un fattore di copertura k=2, corrispondente ad un livello di probabilità di circa il 95% o come intervallo di confidenza calcolato ad un livello di probabilità di circa il 95%. - RL: limite di quantificazione; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.) - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito della procedura di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Qualora sia presente una specifica (limiti di legge o specifiche cliente) con cui sono stati confrontati i risultati analitici, i valori esposti in grassetto indicano un risultato fuori da tale specifica. - Se non diversamente specificato i pareri ed interpretazioni eventualmente riportati si riferiscono ai parametri analizzati e si basano sul confronto del valore con i valori di riferimento senza considerare l'intervallo di confidenza della misura.



File : C:\DATI\2015\NOVEMBRE-15\000222-16112015\51905-7.D  
Operator : LIMS import  
Acquired : 17 Nov 2015 7:06 using AcqMethod RICERCA.M  
Instrument : GCMS-IPA9  
Sample Name : estr.DCM  
Misc Info :  
Vial Number: 75



# Allegati

b) Relazione tecnica NSA

Robassomero, 22 novembre 2015

Spett./le **Bacci Dott. Eros**

*Analisi in gascromatografia con rivelatore di massa di  
campioni di terreno.*

**Commesse n° 15MM2694**

*La presente relazione tecnica è composta da n°13(tredici) pagine compresi gli allegati.*

*Riproduzione vietata – Diritti riservati alla Nuovi Servizi Ambientali S.r.l.*

**Nuovi Servizi Ambientali s.r.l.**

viale f.lli Kennedy, 10  
10070 Robassomero (TO)  
tel. 0119219793  
fax 0119236624

staff@nserviziambientali.com

sede legale:  
c.so Re Umberto, 12 - 10121 Torino  
cap. sociale 10.000,00 €  
p.iva e c.f. 08013820017  
R.E.A. TO-939025

## INDICE

1.	Introduzione.....	3
2.	Tecnica strumentale.....	4
3.	Risultati.....	5
4.	Conclusioni.....	6
5.	Allegati.....	7

## *Relazione Tecnica-versione preliminare*

### 1. Introduzione

Nel mese di ottobre 2015 sono pervenuti al Laboratorio scrivente n°6 campioni di terreno con granulometria inferiore ai 2mm e un campione di natura rocciosa, macinato a 0.15mm. I campioni sono stati identificati come riportato in tabella 1. Il Committente ha indicato come sito di prelievo, un sito naturale non sottoposto ad attività antropiche ed ha richiesto che si procedesse ad un' estrazione in esano ed una in diclorometano per valutare le differenti capacità estrattive sulle componenti organiche presenti. Le attività analitiche, condotte mediante la gascromatografia con rivelatore di massa, sono state finalizzate alla valutazione del contenuto idrocarburico di origine naturale nei campioni.

Tabella 1

<i>Identificativo NSA</i>	<i>Identificativo Cliente</i>	<i>Indicazioni analitiche</i>
15MM2694-001	Terreno numero 1	Estrazione in esano
15MM2694-002	Terreno numero 1	Estrazione in diclorometano
15MM2694-003	Terreno numero 2	Estrazione in esano
15MM2694-004	Terreno numero 2	Estrazione in diclorometano
15MM2694-005	Terreno numero 3	Estrazione in esano
15MM2694-006	Terreno numero 3	Estrazione in diclorometano
15MM2694-007	Terreno numero 4	Estrazione in esano
15MM2694-008	Terreno numero 4	Estrazione in diclorometano
15MM2694-009	Terreno numero 5	Estrazione in esano
15MM2694-010	Terreno numero 5	Estrazione in diclorometano
15MM2694-011	Terreno numero 6	Estrazione in esano
15MM2694-012	Terreno numero 6	Estrazione in diclorometano
15MM2694-013	Frazione rocciosa macinata numero 4	Estrazione in esano
15MM2694-014	Frazione rocciosa macinata numero 4	Estrazione in diclorometano

## 2. Tecnica strumentale

### 2.1 GC/MS - Gascromatografia con rivelatore di massa

La metodologia analitica della gascromatografia abbinata a rivelatore di massa (GC/MS) combina la tecnica gas-cromatografica (GC) con le potenzialità della spettrometria di massa (MS) per la determinazione qualitativa e quantitativa di una ampia gamma di sostanze, prevalentemente organiche.

I principali vantaggi che si ottengono utilizzando lo spettrometro di massa come rivelatore dopo la separazione cromatografia dei componenti, consistono in una sensibilità maggiore rispetto ai detectors comunemente usati dai GC e nella possibilità di identificare la sostanza analizzata.

La GC sfrutta le differenti proprietà delle varie specie chimiche presenti in una miscela gassosa per la loro separazione. Una volta che i singoli componenti la miscela sono stati separati, questi passano all'interno del rivelatore di massa dove vengono sottoposti a ionizzazione e conseguente frammentazione. La temperatura della colonna e del rivelatore, l'energia di ionizzazione della sorgente di elettroni, i potenziali applicati alle lenti e le impostazioni del quadrupolo forniscono gli spettri dei frammenti ionici molecolari che vengono acquisiti.

L'identificazione degli analiti viene eseguita per confronto dei tempi di ritenzione relativi con quelli degli analiti da determinare e mediante la comparazione degli spettri prodotti dalla frammentazione delle molecole con spettri noti contenuti in appositi database ("library") pubblicati dal NIST (National Institute of Standards and Technology).

L'analisi quantitativa viene effettuata integrando il picco risultante dalla corrente ionica totale di ogni analita identificato. Il valore di area ottenuto viene confrontato con il valore dell'area del picco relativo allo standard interno oppure posto su una curva di taratura ottenuta dall'analisi di miscele a concentrazione nota.

## 3. Analisi

### 3.1 Preparazione del campione e criterio di quantificazione

Per l'analisi in gascromatografia con rivelatore di massa si è ricorso all'estrazione con due solventi con differente capacità estrattiva, esano e diclorometano.

I campioni, addizionati del solvente, sono stati posti in bagno ad ultrasuoni per un tempo stabilito al fine di estrarre la componente solubile. Si è poi proceduto all'identificazione, mediante estrazione del frammento caratterizzato da  $m/z=71$ , come da richiesta del Committente, degli idrocarburi alifatici di origine naturale e alla stima della loro quantificazione. Integrando l'area del tracciato cromatografico caratterizzata da presenza di picchi cromatografici nell'intervallo C10-C40 si è poi stimata la quantità di idrocarburi totali. Gli estratti così ottenuti non sono stati purificati.

## 4. Risultati

I risultati delle estrazioni sono sintetizzati in tabella 2.

Tabella 2

<i>Identificativo NSA</i>	<i>Identificativo Cliente</i>	<i>Indicazioni analitiche</i>	<i>Concentrazione stimata di idrocarburi totali mg/kg</i>	<i>Concentrazione stimata di idrocarburi alifatici (m/z=71) mg/kg</i>
15MM2694-001	Terreno numero 1	Estrazione in esano	27	<4.7
15MM2694-002	Terreno numero 1	Estrazione in diclorometano	27	11
15MM2694-003	Terreno numero 2	Estrazione in esano	53	18.5
15MM2694-004	Terreno numero 2	Estrazione in diclorometano	34	13
15MM2694-005	Terreno numero 3	Estrazione in esano	17	11
15MM2694-006	Terreno numero 3	Estrazione in diclorometano	58	18
15MM2694-007	Terreno numero 4	Estrazione in esano	25	7
15MM2694-008	Terreno numero 4	Estrazione in diclorometano	50	16
15MM2694-009	Terreno numero 5	Estrazione in esano	16	7
15MM2694-010	Terreno numero 5	Estrazione in diclorometano	70	22
15MM2694-011	Terreno numero 6	Estrazione in esano	39	17
15MM2694-012	Terreno numero 6	Estrazione in diclorometano	118	41
15MM2694-013	Frazione rocciosa macinata numero 4	Estrazione in esano	<3.9	<3.9
15MM2694-014	Frazione rocciosa macinata numero 4	Estrazione in diclorometano	35	15

I tracciati gascromatografici dei campioni sono inseriti nell'allegato 1.

## 5. Conclusioni

Dall'analisi eseguita in gascromatografia con rivelatore di massa si evidenzia la presenza di composti estraibili di natura idrocarburica, caratterizzati da frammenti  $m/z=71$ , nelle matrici analizzate.

L'estrazione con diclorometano evidenzia maggiormente i composti aventi lunghezze di catena comprese tra circa 20 e 30 atomi di carbonio. Unendo tali informazioni con quelle fornite dal Committente si può supporre l'origine naturale della componente idrocarburica presente nei terreni. Nel materiale lapideo frantumato si evidenzia un profilo gascromatografico comprendente frazioni più leggere (da C=15) che non permettono di escludere una contaminazione legata ad attività antropica, degli idrocarburi presenti.



### **Nuovi Servizi Ambientali s.r.l.**

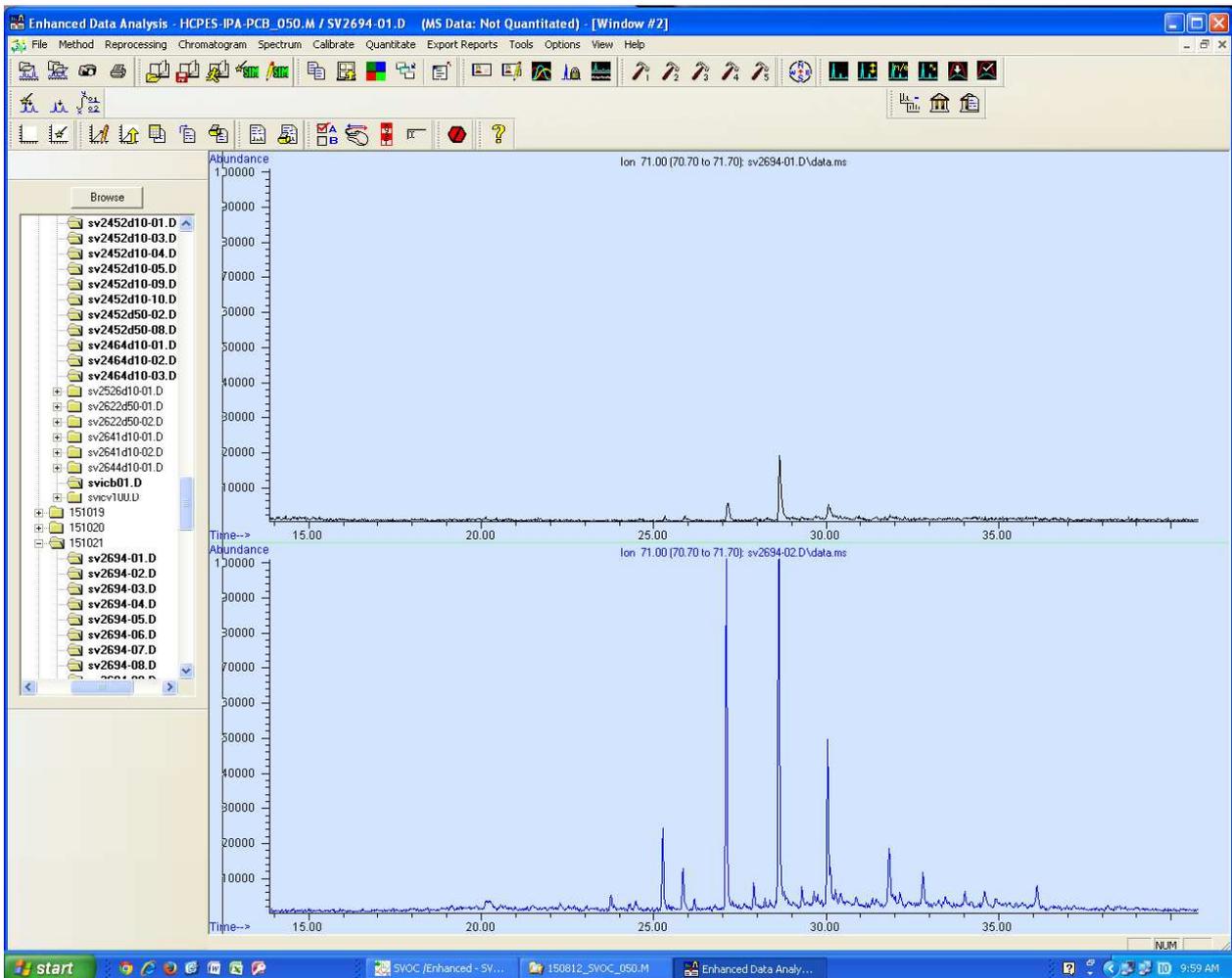
viale f.lli Kennedy, 10  
10070 Robassomero (TO)  
tel. 0119219793  
fax 0119236624

staff@nsviziambientali.com

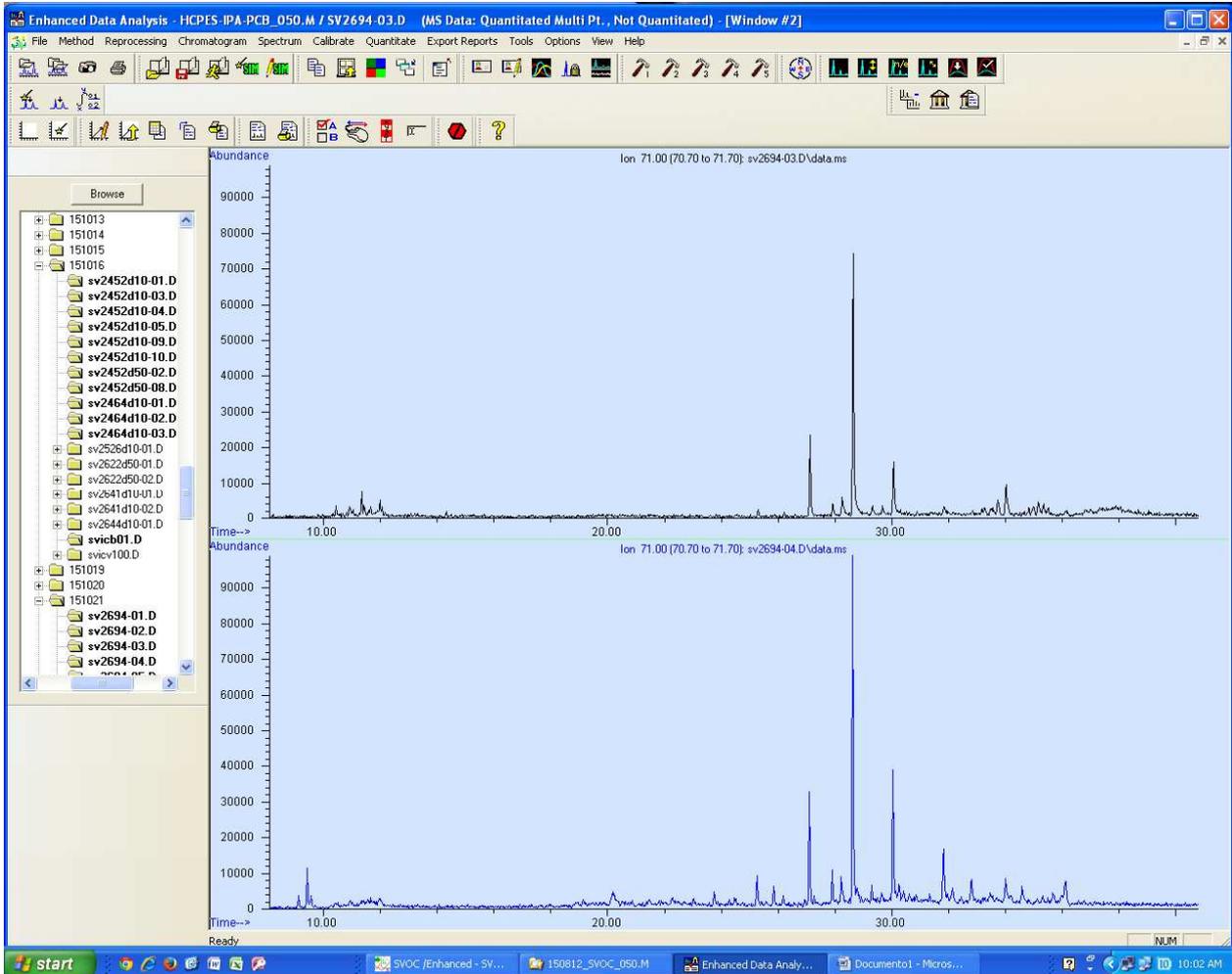
sede legale:  
c.so Re Umberto, 12 - 10121 Torino  
cap. sociale 10.000,00 €  
p.iva e c.f. 08013820017  
R.E.A. TO-939025

## 6. Allegati

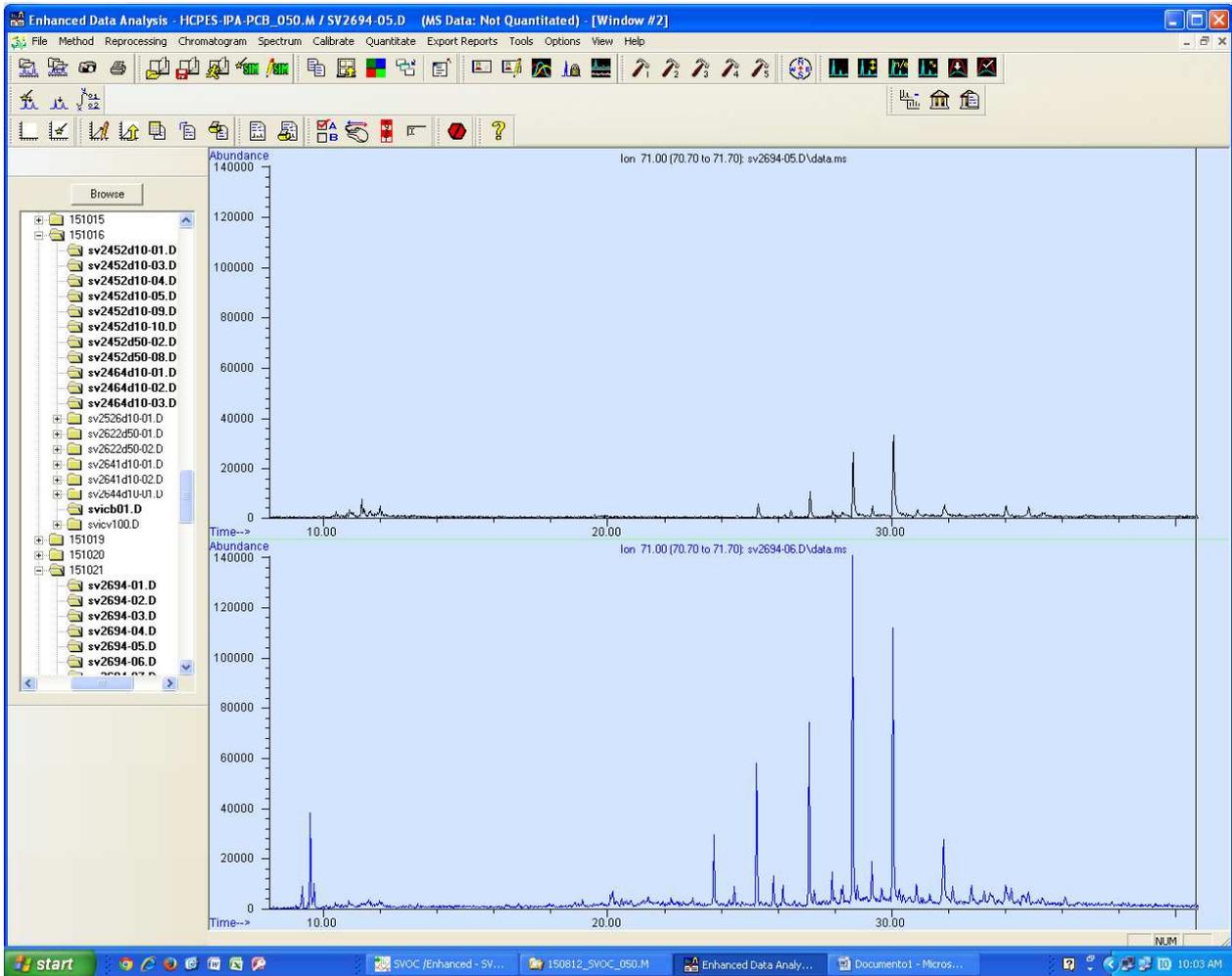
### 6.1 Allegato 1: Spettri MS del frammento m/z 71 dei campioni 2694-001 e 2694-002.



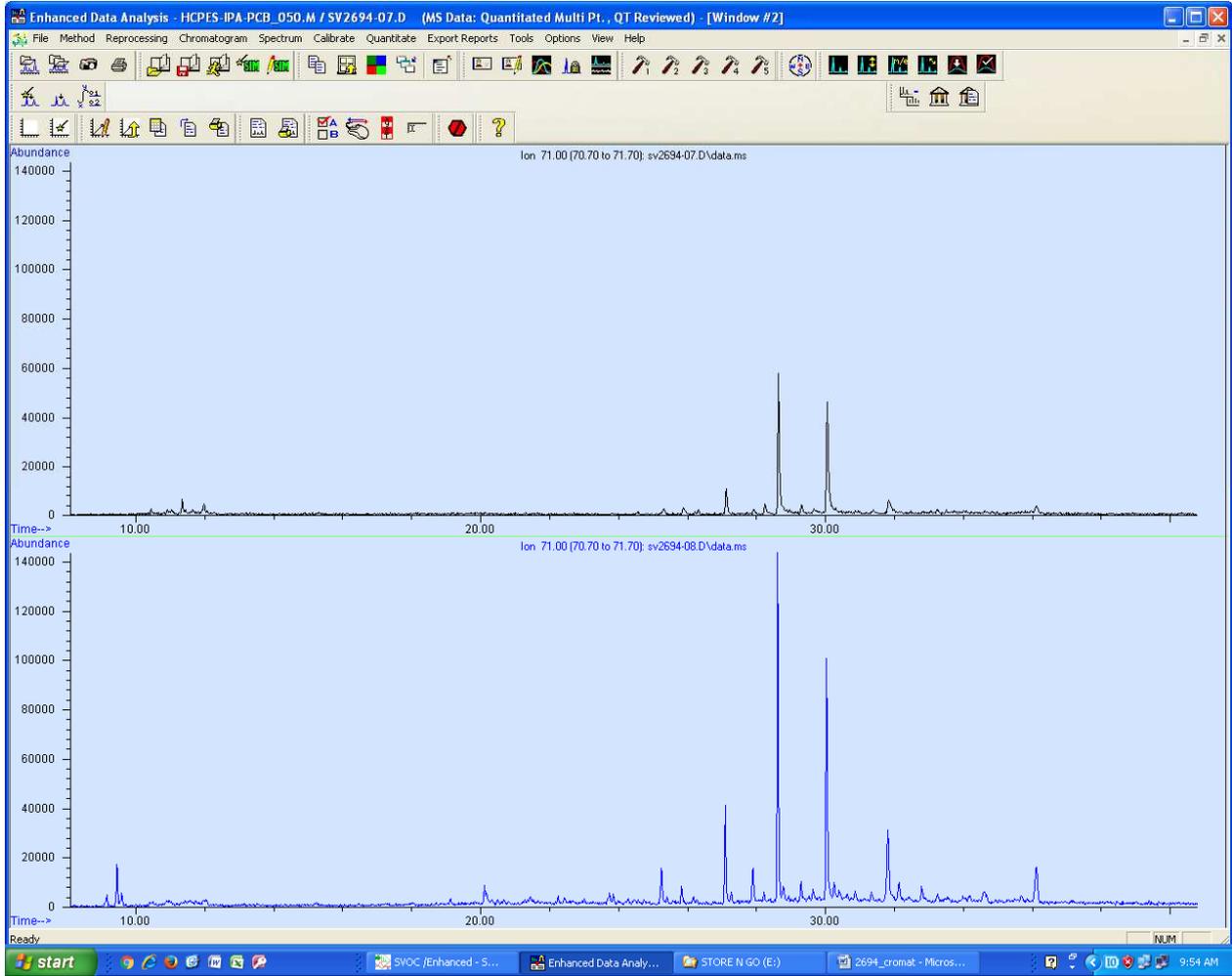
Spettri MS del frammento m/z 71 dei campioni 2694-003e 2694-004



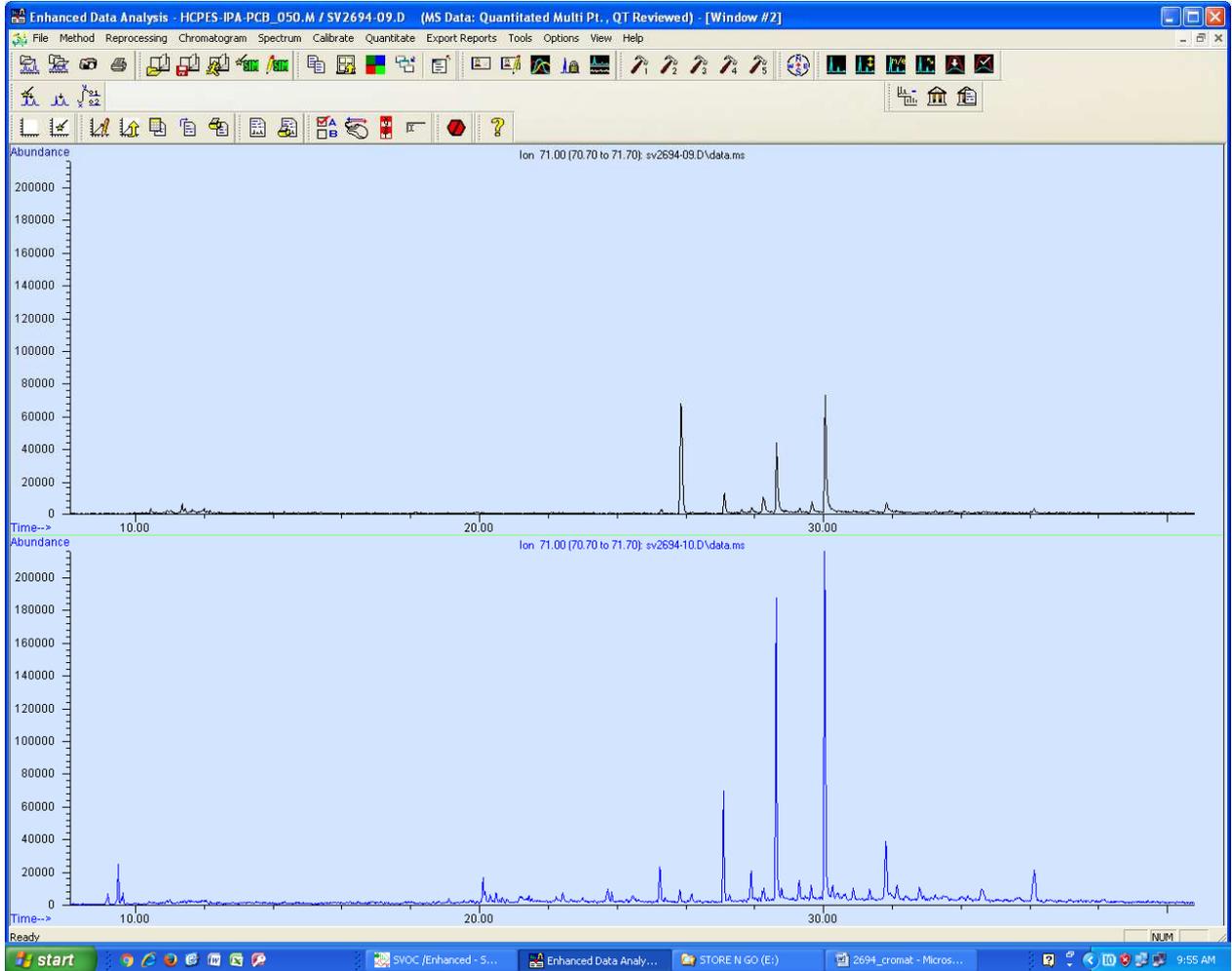
Spettri MS del frammento m/z 71 dei campioni 2694-005 e 2694-006



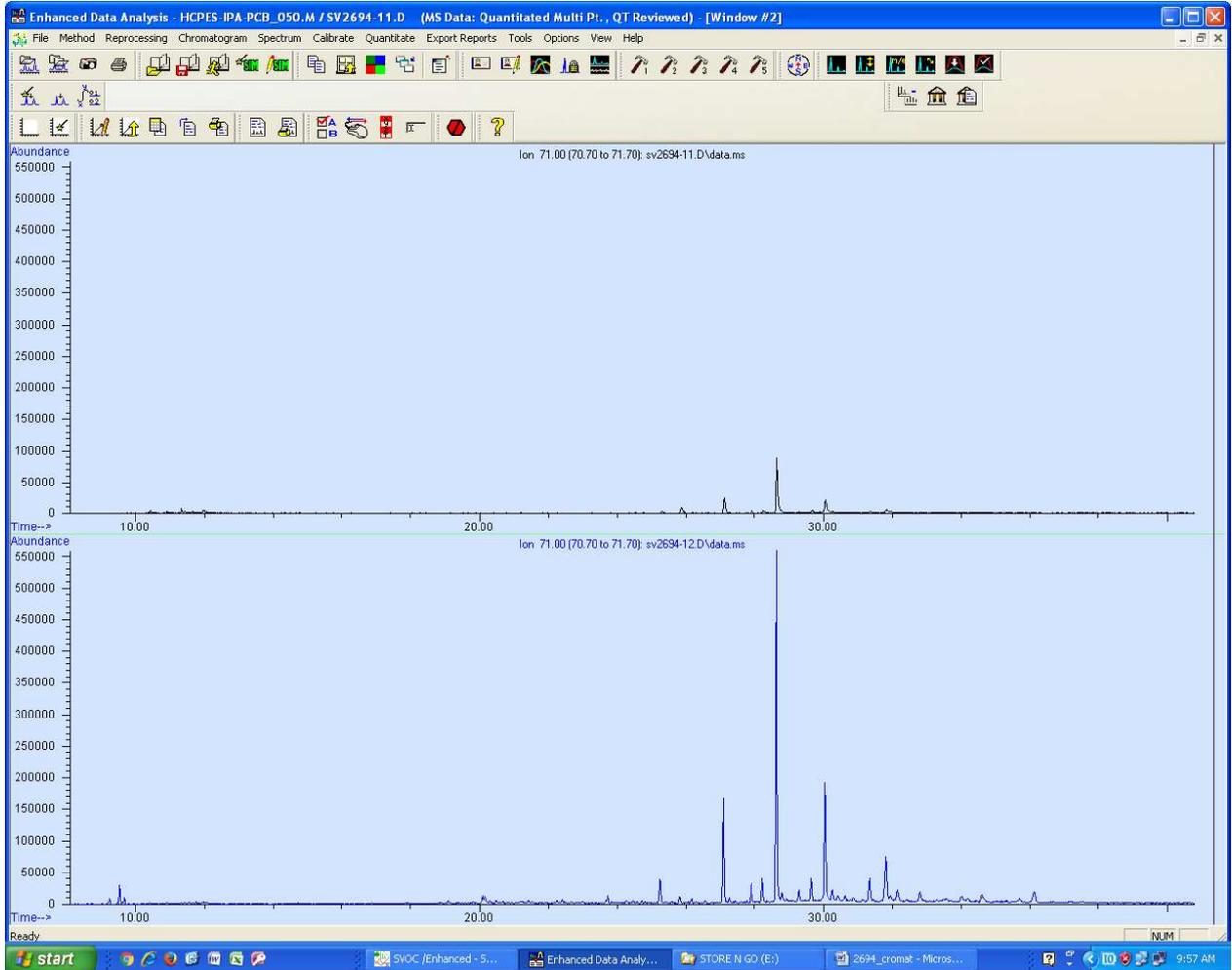
Spettri MS del frammento m/z 71 dei campioni 2694-007 e 2694-008



Spettri MS del frammento m/z 71 dei campioni 2694-009 e 2694-010



Spettri MS del frammento  $m/z$  71 dei campioni 2694-011 e 2694-012



Spettri MS del frammento m/z 71 dei campioni 2694-013 e 2694-014

