

ACTIVITY A.T3.6

DELIVERABLE D.T3.6.3

PP6 - Monitoring of the air quality in
brownfields subject to remediation

*Design and implementation of the monitoring
system*

IT

Version 1

12 2017





GREENER SITES - WP3 - AZIONE A.T3.6 “Monitoraggio della qualità dell’aria in aree dismesse”

Deliverable DT 3.6.3: progettazione e implementazione di nuovi dispositivi di monitoraggio

INDICE

ABSTRACT	2
1 INTRODUZIONE	3
2 ABBREVIAZIONI	3
3 APPROCCIO BASATO SU MOLTEPLICI LINEE DI EVIDENZA	3
4 INDIVIDUAZIONE DEI SITI PER L’INSTALLAZIONE DEI CAMPI PROVA	4
5 STIMA DELLA VARIABILITÀ TEMPORALE DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELLE MATRICI AERIFORMI	4
6 LINEE DI EVIDENZA CONSIDERATE PER LA VALUTAZIONE DEL PERCORSO DI VOLATILIZZAZIONE	4
6.1 SOIL GAS	4
6.2 CAMERE DI FLUSSO	6
6.3 ARIA AMBIENTE	8
7 TECNICHE DI MONITORAGGIO DELLE MATRICI AERIFORMI	9
7.1 RILEVAZIONE DEI PARAMETRI AMBIENTALI	9
7.2 METODI DA CAMPO	9
7.3. METODI ANALITICI DA CAMPO - GC/MS PORTATILE	11
7.4 METODI DI CAMPIONAMENTO DIRETTO - CANISTER IN ACCIAIO E VETRO	11
7.5 METODI DI CAMPIONAMENTO INDIRETTO	12
8 ANALISI DI LABORATORIO	13
8.1 LISTA DEI CONTAMINANTI DA RICERCARE	13
8.2 LIMITI DI RILEVABILITÀ	13
8.3 METODI ANALITICI	14
BIBLIOGRAFIA	16
ALLEGATO 1: valori di concentrazione massimi accettabili come limiti di rilevabilità	18
ALLEGATO 2: metodi di campionamento ed analisi	19



ABSTRACT

Veneto Region contributes to the WP T3 (Planning, Implementing and evaluating Pilot Actions for a more sustainable environmental regeneration & reactivation of brownfields), implementing, with ARPAV support, the A.T3.6-PP6 Activity: “Monitoring of the air quality in brownfields subject to remediation”.

One of the main objective of the A.T3.6-PP6 Activity consists in the identification different sources of chemicals in indoor air and to distinguish the contribution to air pollution related to VOC migration from the soil subsurface. This report describes the monitoring procedure proposed to achieve the aforementioned goals. In particular ARPAV will realize field tests based on a multiple line of evidence (MLE) approach with the aim to evaluate the risk associated to volatilization from soil and groundwater to indoor/outdoor air.

An assessment of risk posed by VOC presence in the subsurface is necessary to support remedial decision and to calibrate site-specific target concentrations for various environmental media. Risk analysis usually implements transport models that consider soil or groundwater data to estimate indoor/outdoor air concentrations. The most common models may overestimate air concentrations because, for example, they implement simple and deterministic transport equations and do not consider biodegradation processes.

On the other hand, in the MLE approach the decision making process is based on the investigation of different environmental media to obtain a direct characterization of the VOC migration process. The lines of evidence may include: groundwater spatial data, soil gas concentrations, indoor-outdoor air data, flux chamber monitoring data, chemical concentration ratios.

Soil gas samples will be collected using glass canister, after a low-flow purging of the sampling system, through probes installed in boreholes. Measurements of total VOCs and light gases concentrations will be performed before and after sampling, using field instruments, in order to estimate temporal variability of soil gas chemical composition and to check ambient air intrusion. In case of superficial water bearing units a dynamic flux chamber will be used to obtain a direct measurement of the gas flux from soil to atmosphere. Comparison between indoor-outdoor air data, collected using stainless steel canister, and the results of predictive modelling applied to subsurface media concentrations, is useful to reduce the uncertainties of the single investigative approach. A mobile GC/MS will be used as a support to the above mentioned sampling techniques.

Weather field conditions, such as rainfall, temperature or barometric pressure, and hydrogeological variables such as shallow groundwater, may affect the results of soil gas monitoring. During field tests therefore, soil gas and air sampling will be repeated in order to estimate short and long term concentration variability of pollutants.



1 INTRODUZIONE

La Regione del Veneto, nell'ambito del WP 3 - *“Pianificazione, implementazione e valutazione delle azioni pilota per una riqualificazione ambientale più sostenibile e la riattivazione delle aree industriali dismesse”* - ha il compito di progettare e implementare l'Attività A.T3.6 - PP6 - Monitoraggio della qualità dell'aria in aree dismesse soggette a bonifica.

L'azione AT3.6 di GreenerSites si propone in particolare *“di valutare i contributi in base alle fonti di contaminazione, attraverso l'individuazione e la differenziazione della possibile presenza di inquinanti provenienti da fonti diverse dal terreno insaturo e/o dalla falda, permettendo di pianificare in dettaglio i processi di bonifica dei siti contaminati”*.

La presente relazione, nell'ambito della sottoazione DT 3.6.3, descrive le procedure di monitoraggio sviluppate al fine di realizzare gli obiettivi generali sopra riportati. A tal fine è prevista l'implementazione di attività sperimentali volte a valutare l'effettivo contributo della contaminazione del sottosuolo all'inquinamento dell'aria attraverso un sistema basato su molteplici linee di evidenza.

Nell'ottica della riqualificazione dei siti industriali dismessi è necessario, infatti, comprendere se e in quali misura la contaminazione presente nel sottosuolo può rappresentare un rischio per le persone che frequentano tali aree. Il rischio è in genere stimato mediante modelli di trasporto che valutano la migrazione dei contaminanti dalle sorgenti di contaminazione presenti nei suoli e nelle acque sotterranee fino a raggiungere i recettori finali, rappresentati dai fruitori delle aree. I modelli più utilizzati, quale ad esempio quello di Johnsonn Ettinger, spesso risultano estremamente cautelativi, sovrastimando il rischio associato al percorso volatilizzazione. L'approccio prescelto prevede, invece, di effettuare misure di diverse matrici aeriformi, quali ad esempio soil gas ed aria ambiente, al fine di verificare sperimentalmente l'attenuazione subita dai contaminanti durante la loro migrazione attraverso il terreno insaturo fino l'ambiente outdoor/indoor. Tale approccio dovrebbe inoltre consentire di discriminare, per quanto possibile, il contributo all'inquinamento dell'aria riconducibile alla contaminazione del sottosuolo rispetto ai contributi derivanti da sorgenti diffuse e dalle attività produttive.

2 ABBREVIAZIONI

VOC: Volatile Organic Compound (composto organico volatile)

GC/MS: Gas Chromatography / Mass Spettrography (gascromatografia-spettrometria di massa)

SIN: Sito di Interesse Nazionale di Venezia - Porto Marghera

MLE : Multiple Line of Evidence (linee di evidenza multiple)

PID : detector a fotoionizzazione

3 APPROCCIO BASATO SU MOLTEPLICI LINEE DI EVIDENZA

Al fine di valutare correttamente il rischio associato all'inalazione di vapori provenienti dal sottosuolo sarà adottato, nell'ambito di campi prova opportunamente predisposti all'interno del SIN, un approccio basato su linee di evidenza multiple, anche detto approccio MLE (acronimo corrispondente all'espressione inglese Multiple Lines of Evidence). Tale approccio prevede la caratterizzazione contemporanea delle diverse matrici ambientali interessate dalla migrazione del contaminante,





durante il suo percorso dalla sorgente al recettore finale. Lo studio del fenomeno dell'intrusione di vapori può, in particolare, prevedere la definizione delle caratteristiche chimico-fisiche delle seguenti matrici: terreno, acqua sotterranea, soil gas, vapori presenti nelle fondazioni degli edifici, aria indoor, aria outdoor, materiali utilizzati per le costruzioni.

Nell'approccio MLE la stima del rischio deriva dalla valutazione congiunta delle risultanze delle diverse tipologie di indagini (linee di evidenza), ciascuna delle quali è caratterizzata da un diverso grado di incertezza e di rilevanza ai fini della stima dell'esposizione alle sostanze tossiche. Il confronto fra le concentrazioni misurate nell'aria ambiente e le concentrazioni stimate per la stessa matrice a partire dalle concentrazioni rilevate nel sottosuolo mediante l'applicazione di modelli di trasporto, consente, inoltre, di valutare l'adeguatezza dei modelli stessi.

4 INDIVIDUAZIONE DEI SITI PER L'INSTALLAZIONE DEI CAMPI PROVA

Le procedure di monitoraggio proposte saranno sperimentate nell'ambito di uno o più campi prova, ubicati all'interno di siti contaminati, che presentino le seguenti caratteristiche:

- ubicazione all'interno del SIN, in aree potenzialmente interessate da progetti di riqualificazione;
- soggiacenza della falda superiore a 1,50 m, al fine di consentire l'installazione di sonde di soil gas con tratto fenestrato nel terreno insaturo non eccessivamente prossimo al piano campagna;
- contaminazione significativa dei suoli e delle acque sotterranee a carico di composti volatili.

5 STIMA DELLA VARIABILITÀ TEMPORALE DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELLE MATRICI AERIFORMI

Il flusso dei vapori attraverso il terreno insaturo può essere influenzato da variabili meteorologiche, quali piovosità, temperatura e pressione atmosferica e ed idrogeologiche, quali ad esempio il livello della falda freatica. L'influenza che queste variabili esercitano sulle caratteristiche chimico-fisiche dei gas può essere diretta o mediata da altri fattori ambientali, quali ad esempio la percentuale di ossigeno e di umidità del terreno ed il tasso di biodegradazione. Nei campi prova di cui al paragrafo precedente saranno quindi effettuate misure ripetute nel tempo, al fine di verificare la variabilità temporale nel breve (variabilità oraria) e nel medio periodo (variabilità stagionale) delle concentrazioni dei COV nelle diverse matrici aeriformi.

6 LINEE DI EVIDENZA CONSIDERATE PER LA VALUTAZIONE DEL PERCORSO DI VOLATILIZZAZIONE

6.1 SOIL GAS

I gas interstiziali del terreno (soil gas) sono i gas presenti nei pori del terreno insaturo. Il soil gas può essere composto da gas atmosferici, vapori d'acqua, gas naturalmente presenti nel sottosuolo (CH₄, radon), COV prodotti da biodegradazione, COV di origine antropica.

La misura del gas interstiziale, in quanto linea di evidenza, presenta numerosi vantaggi: innanzitutto fornisce una quantificazione complessiva dei vapori di sostanze contaminanti provenienti tanto dal suolo che dalle falde contaminate. Tale quantificazione è, inoltre, scarsamente influenzata dalla



contaminazione diffusa o derivante da altre fonti antropiche presente nell'aria ambiente. Per contro si tratta di una procedura di monitoraggio relativamente recente e caratterizzata quindi da un grado di incertezza abbastanza elevato, in parte imputabile alla mancanza di studi sulla sua variabilità temporale.

Il campionamento del soil gas necessita dell'installazione di sonde di monitoraggio, costituite essenzialmente da un tubo inserito nel terreno, la cui estremità inferiore è aperta o fessurata per consentire l'aspirazione ed il trasporto dei vapori fino alla superficie del terreno.

Le sonde, installate all'interno di fori di sondaggio, sono realizzate con modalità analoghe a quelle di un piezometro. Il diametro del tubo-filtro utilizzato per il campionamento dei soil gas dovrebbe essere il più possibile ridotto al fine di limitare i volumi di spurgo, compreso fra 12,5 e 25mm (fra 1/2 di pollice ed 1 pollice), mentre per il collettamento dei gas dalla sonda al campionatore si utilizzeranno tubi flessibili con diametro compreso fra 3 e 6mm (1/8 ÷ 1/4 di pollice). Il tratto filtrante della sonda sarà di ridotte dimensioni rispetto a quelli utilizzati nei piezometri, solitamente qualche decina di centimetri. La limitata estensione del filtro consente di associare i risultati del monitoraggio ad una ben determinata profondità di prelievo, oltre a contribuire a ridurre i volumi di spurgo. I fori di sondaggio possono essere realizzati con diverse tecniche di perforazione a rotazione o a percussione. Il fondo del foro sarà cementato con bentonite al fine di isolare il tratto fenestrato dai livelli sottostanti. Successivamente l'intercapedine fra la parete del foro ed il tubo filtro è riempita, in corrispondenza del tratto fenestrato, con materiale drenante, inerte, quale sabbia grossolana o ghiaia fine. Lo spessore del dreno dovrebbe essere maggiore dello spessore del filtro al fine di evitare che l'eventuale percolazione della bentonite idrata possa ostruire il filtro. Per lo stesso scopo il documento dell' EPA Californiana "Advisory - Active Soil Gas Investigation", propone invece l'interposizione di uno strato di 30cm di bentonite asciutta fra il materiale drenante ed il tappo di bentonite idrata. La restante parte dell'intercapedine, al di sopra del dreno, deve essere sigillata con bentonite idrata fino a raggiungere il piano campagna. In superficie il foro è, infine, sigillato con cemento, per evitare l'infiltrazione di acque meteoriche. La testa della sonda deve essere chiusa con un tappo dotato di lucchetto e coperta da un pozzetto di protezione.

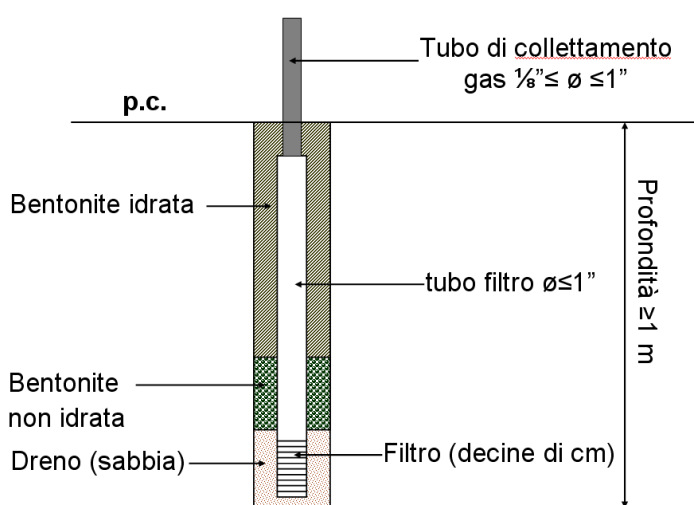


Figura 1 installazione sonde di monitoraggio soil gas



Poiché l'installazione delle sonde altera le condizioni chimico-fisiche del sottosuolo e favorisce l'interscambio di gas con l'atmosfera, prima di iniziare la procedura di campionamento bisognerà attendere 48 ore che i gas interstiziali ritornino in una condizione di equilibrio.

I gas saranno quindi prelevati secondo la seguente procedura di campionamento attivo articolata in 5 fasi:

- 1 spurgo a basso flusso ($0,1 \div 0,2 \text{ lmin}^{-1}$);
- 2 rilevazione concentrazione totale COV mediante PID, rilevazione della concentrazione di $\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{S}$ utilizzando strumenti automatici da campo;
- 3 attesa di 2 minuti per ogni litro aspirato;
- 4 campionamento mediante canister in vetro;
- 5 rilevazione concentrazione totale COV mediante PID, rilevazione della concentrazione di $\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{S}$ utilizzando strumenti automatici da campo;

Il campionamento attivo potrà essere affiancato o sostituito, soprattutto in presenza di terreni poco permeabili ai gas, da campionamento passivo realizzato attraverso l'installazione di idonei sistemi adsorbenti all'interno delle sonde di campionamento.

6.2 CAMERE DI FLUSSO

Quando la soggiacenza della falda freatica è limitata e tale da impedire o rendere scarsamente rappresentativo il campionamento del soil gas, il rischio associato all'inalazione di vapori potrà essere valutato con camere di flusso (flux chambre) statiche o dinamiche. Le tecniche di misura diretta del flusso di vapori proveniente dal suolo sono state utilizzate in molte discipline afferenti alle scienze della terra (vulcanologia, esplorazione petrolifera, etc.) e più recentemente applicate nel campo ambientale, ad esempio nel controllo di discariche (Cardelini 2003, Hartman 2003, CalEpa 2011).

Il campionamento dell'aria ambiente con camera di flusso, in quanto linea di evidenza, presenta alcuni vantaggi: innanzitutto, analogamente al soil gas, fornisce una quantificazione complessiva dei vapori di sostanze contaminanti provenienti tanto dal suolo che dalle falde contaminate. Tale quantificazione è, inoltre, scarsamente influenzata dalla contaminazione diffusa o derivante da altre fonti antropiche presente nell'aria ambiente. Per contro si tratta di una procedura di monitoraggio piuttosto complessa, che richiede quindi un'attenta calibrazione. Risulta inoltre poco adatta al monitoraggio di superfici pavimentate.

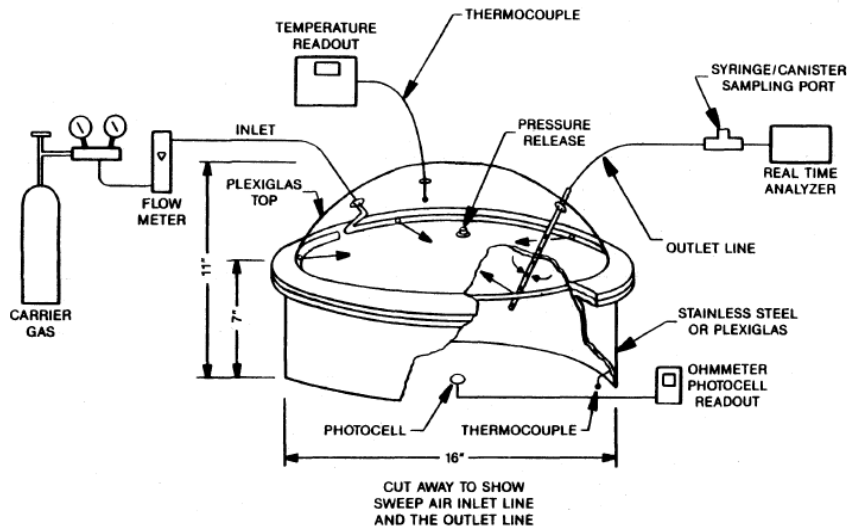


Figura 2: modalità funzionamento flux chamber



Le camere dinamiche prevedono l'utilizzo di un gas carrier che viene fatto fluire costantemente nella camera. Dopo lo "spurgo" iniziale, viene raggiunto lo stato stazionario in cui la concentrazione dei contaminanti nella miscela in uscita si assume sia uguale alla concentrazione che si trova nella camera. Grazie al continuo fluire del carrier, vi sono minime possibilità che la concentrazione all'interno della camera raggiunga valori tali da poter rallentare il flusso del soil gas dal suolo verso la camera stessa. Per ciascun punto di misura il flusso emesso da suolo è dato da:

$$J = \frac{C_{in} \cdot Q_{in}}{A}$$

- C_{in} = concentrazione di inquinante in camera;
- Q_{in} = portata di gas vettore introdotto in camera;
- A = area emittente coperta dalla camera;

Nel caso ambiente outdoor completamente miscelato la concentrazione del contaminante può essere determinata mediante la seguente equazione:

$$C_{outdoor} = \frac{J \cdot L_{wind}}{v_{wind} \cdot \delta_{air}}$$

- $C_{outdoor}$ = concentrazione di inquinante in aria ambiente outdoor;
- L_{wind} = lunghezza della sorgente rispetto alla direzione del vento;
- v_{wind} = velocità del vento;
- δ_{air} = altezza dello strato di miscelazione outdoor;

6.3 ARIA AMBIENTE

Le procedure di campionamento dell'aria ambiente sono ampiamente consolidate e standardizzate e quindi caratterizzate da un minor grado di incertezza. Inoltre il monitoraggio della qualità dell'aria rappresenta una misura sperimentale diretta dell'esposizione dei fruitori delle aree alle sostanze contaminanti. Il campionamento dell'aria ambiente, come linea di evidenza presenta, tuttavia, alcuni svantaggi: innanzitutto è fortemente condizionato dalle condizioni meteorologiche e di utilizzo del sito e quindi caratterizzato da una elevata variabilità temporale. Inoltre è influenzato dalla contaminazione diffusa o derivante da altre fonti.

Dalle considerazioni sopra esposte discende l'importanza di adottare un approccio MLE per lo studio della migrazione dei contaminanti volatili da sottosuolo fino agli ambienti indoor/outdoor. La valutazione congiunta delle risultanze delle diverse tipologie di indagini (linee di evidenza), ciascuna delle quali è caratterizzata da un diverso grado di incertezza e di rilevanza ai fini della stima



dell'esposizione alle sostanze tossiche, consente infatti di giungere ad una valutazione del rischio più robusta.

7 TECNICHE DI MONITORAGGIO DELLE MATRICI AERIFORMI

I metodi per la caratterizzazione degli aeriformi possono essere distinti in funzione della complessità e sensibilità degli stessi, in due macrocategorie: i metodi da campo, che possono fornire una quantificazione in tempo reale dei COV presenti, ed i metodi che prevedono la cattura dei composti, in appositi contenitori (campionamento diretto) o in un sistema ad- o as-sorbente (campionamento indiretto), e la successiva analisi in laboratorio.

7.1 RILEVAZIONE DEI PARAMETRI AMBIENTALI

Le concentrazioni dei contaminanti nei gas interstiziali del terreno possono essere influenzate da variabili meteorologiche, quali piovosità, temperatura e pressione atmosferica ed idrogeologiche, quali ad esempio il livello della falda freatica. Saranno quindi registrate nel verbale di campionamento o nel quaderno di campo, le condizioni ambientali in cui avviene il monitoraggio, ed in particolare i valori di temperatura, umidità e pressione atmosferica, ricavati mediante strumentazione portatile o sulla base dei dati raccolti dalla più vicina stazione meteorologica.

7.2 METODI DA CAMPO

Durante le attività sperimentali saranno utilizzati gli strumenti automatici da campo di seguito elencati, in grado di fornire una misura istantanea di alcune caratteristiche chimiche o fisiche delle matrici aeriformi indagate.

7.2.2 Detector a foto ionizzatore (PID)

Il detector a fotoionizzazione (PID) ionizza i composti organici tramite la radiazione UV prodotta da una lampada. Questo tipo di strumentazione, non possedendo sistemi separativi tra le varie sostanze, fornisce una risposta del tutto a-specifica. Il PID potrà essere utilizzato per misure in continuo al fine di verificare la variazione della concentrazione dei COV sul breve periodo in funzione della variazione dei parametri meteorologici. Potrà essere inoltre utilizzato in caso di campionamenti mediati nel tempo, per verificare che la concentrazione totale dei COV sia rimasta costante, e quindi l'assenza di significative alterazioni degli equilibri fra le fasi nel sottosuolo, imputabili al campionamento stesso.

7.2.3 Misuratore di gas leggeri

Sarà utilizzato uno strumento automatico attrezzato con i seguenti sensori: ossigeno, anidride carbonica, metano, acido solforico.

I sensori dovranno avere le seguenti o migliori caratteristiche:

- ossigeno elettrochimico: range minimo 0-21% V/V, precisione $<0.3\%$;



- anidride carbonica NDIR: range minimo 0-40% V/V, precisione $<0.6\%$;
- metano NDIR: 0-100% V/V, precisione $<0.5\%$;
- acido solfidrico elettrochimico: 0-100 ppm o superiore;

Le concentrazioni dei suddetti gas leggeri saranno misurate prima del campionamento ed al termine dello stesso, al fine di ottenere una stima della variabilità temporale delle caratteristiche del soil gas. Inoltre la rilevazione nel tempo della concentrazione di O_2 , CO_2 , ed eventualmente di CH_4 e H_2S , può rappresentare un metodo indiretto per valutare la tenuta della linea di campionamento ed ottenere indicazioni sulla degradazione dei COV ad opera dei microrganismi.



7.2.4 Misuratore differenziale di pressione.

Saranno effettuate misure in continuo della pressione differenziale fra suolo e atmosfera, al fine di definire in quali condizioni ambientali è più probabile un flusso di soil gas che fuoriesce dal suolo per mescolarsi con l'aria ambiente o viceversa, quando è più probabile che si verifichi un'intrusione di gas atmosferici nel sottosuolo.

7.3. METODI ANALITICI DA CAMPO - GC/MS PORTATILE

Nell'ambito delle sperimentazione sulle procedure di campionamento sarà utilizzato un gascromatografo-spettrometro di massa (GC/MS) portatile. Tale strumento, caratterizzato da tempi di risposta relativamente brevi, consente di ottenere, direttamente in campo, un'analisi quantitativa dei COV presenti nelle matrici aeriformi.

Il gascromatografo utilizza azoto come gas di trasporto contenuto in bombola inserita all'interno dello strumento od esterna. Preleva direttamente i campioni gassosi grazie alla pompa incorporata attraverso una sonda riscaldata elettricamente per evitare la condensazione dei gas umidi e con le pareti interne rivestite in PEEK per garantire l'inerzia chimica. Il campione può essere iniettato direttamente attraverso il loop oppure utilizzando un preconcentratore. Vengono utilizzati 2 standard interni rispettivamente 1,3,5-Tris (trifluorometil)benzene e bromopentafluorobenzene al fine di verificare la performance del gascromatografo e il tuning e la sensibilità dello spettrometro di massa. La colonna è generica, visto l'utilizzo sul campo, nelle più disparate situazioni, ed è lunga 30 metri. Il vuoto è inizialmente realizzato con la pompa turbomolecolare e con quella a membrana, successivamente, durante le operazioni di analisi, viene mantenuto dalla pompa non-evaporate getter (NEG) e da una pompa ionica. La calibrazione dello spettrometro viene effettuata grazie ai due standard interni contenuti in una bomboletta monouso e mediante iniezioni di standard gassosi appositamente preparati in laboratorio.

7.4 METODI DI CAMPIONAMENTO DIRETTO - CANISTER IN ACCIAIO E VETRO

Il campionamento diretto prevede che l'aria sia immagazzinata in contenitori, opportunamente predisposti, senza subire alcun trattamento. Nell'ambito di questo progetto saranno utilizzati canister in acciaio e vetro. I canister in acciaio inox sono sottoposti a processo di elettropassivazione, per ridurre la presenza di siti polari attivi e successivamente ulteriormente inertizzati mediante il ricoprimento della superficie interna del contenitore con uno strato sottile, chimicamente legato, di silice. I canister prima di ogni campagna di monitoraggio devono essere puliti mediante cicli di riempimento a caldo con azoto od aria ultrapura e svuotamento tramite pompa turbomolecolare. Ciascun canister prima dello svuotamento finale è testato per verificare che non vi siano presenti analiti di interesse, in concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Il canister, posto sottovuoto a pressioni inferiori a 100mtorr, è pronto per il campionamento. Il campionamento del soil gas deve essere mediato nel tempo per mantenere l'equilibrio tra il gas interstiziale del terreno ed il gas all'interno della sonda di prelievo, si realizza applicando in corrispondenza dell'apertura del canister un orifizio tarato. La durata del campionamento può variare in funzione della sezione dell'orifizio e al volume del canister, ma è consigliabile mantenere il flusso di campionamento a circa 50 ml/min. Gli orifizi tarati devono essere controllati mediante *mass flow meter* prima di ogni campionamento, il flusso dichiarato dal costruttore è infatti del tutto indicativo.



I campioni contenenti i più comuni COV possono essere conservati per più giorni, senza significative perdite nei recuperi. Prove sperimentali portano a ritenere che non vi sia una significativa diminuzione delle concentrazioni sino a circa 30 giorni dal campionamento. Molto più breve deve essere il tempo di conservazione per composti labili quali l'acido solfidrico ed i tioli o le ammine.

Il prelievo di campioni di soil gas contenenti elevate concentrazioni di COV può rendere laboriosa e complessa la successiva fase di pulizia del canister. Per questo motivo i canister in acciaio saranno utilizzati per il monitoraggio dell'aria ambiente, mentre per il campionamento del soil gas saranno utilizzati canister in vetro.

7.5 METODI DI CAMPIONAMENTO INDIRETTO

I metodi di campionamento indiretto prevedono la cattura delle sostanze volatili o semivolatili in un sistema ad- o as-sorbente. Il mezzo ad- o as-sorbente può essere costituito da un supporto solido o liquido o da un supporto solido impregnato di reagente. In alcuni casi il campionamento indiretto è preferibile, per economicità nell'intervento e per praticità nella conservazione del campione, al campionamento diretto.

7.6.1. Campionamento attivo mediante tubi adsorbenti.

Al fine di abbreviare il tempo di campionamento il passaggio dell'aria attraverso il sistema ad-assorbente è regolato attraverso l'utilizzo di una pompa. I sistemi ad- o as-sorbenti sono in genere costituiti da tubi riempiti di materiale adsorbente affine alle sostanze oggetto di indagine. Il flusso di campionamento deve essere definito in funzione del tipo di supporto utilizzato ed in particolare del tempo di contatto tra l'aria e l'adsorbente, e varia solitamente tra i 0.1 l/min e 0.5 l/min. In generale la sensibilità del metodo aumenta all'aumentare del volume campionato, facendo attenzione a non superare il volume di saturazione o volume di "breakthrough". Il volume di "breakthrough" è definito come "il volume di un'atmosfera nota che può essere fatto passare attraverso l'adsorbente, prima che la concentrazione nel vapore che eluisce dall'adsorbente raggiunga il 5% della concentrazione di prova applicata." (UNI EN 1076). Un esempio di breakthrough si ha quando il sistema ad-assorbente viene saturato dai COV, per cui ulteriori quantità di sostanze volatili che attraversano il mezzo di campionamento non possono essere catturate. Il volume da campionare deve essere, dunque, accuratamente stabilito sulla base della concentrazione di contaminanti attesa nel soil gas, della capacità di assorbimento del campionatore e del limite di rilevabilità richiesto. Al termine del campionamento i campioni sono trasportati in laboratorio per il desorbimento dei COV dal supporto e la successiva analisi in GC. Nella scelta dei supporti da usare è opportuno tenere in considerazione, oltre alle caratteristiche chimico fisiche dei composti da ricercare, anche i metodi scelti per il desorbimento e per l'analisi dei composti stessi. In particolare, prima dell'analisi si può procedere al trattamento del campione mediante desorbimento chimico, ossia attraverso l'uso di solventi come solfuro di carbonio, metanolo, cloruro di metilene, oppure mediante desorbimento termico. Per la cattura di composti affini al carbone, ad esempio, si utilizzerà il carbone attivo se si intende procedere al desorbimento chimico ed il carbone grafitato se si intende procedere al desorbimento termico.

Il campionamento indiretto prevede che il sistema adsorbente sia differenziato in due settori, denominati settore di testa e settore di coda. Per la verifica di un corretto campionamento, è opportuno analizzare entrambi i settori: se il settore di coda contiene un quantitativo del composto



ricercato superiore al 5% di quanto ritrovato nel settore di testa, si è verificato un fenomeno di breakthrough.

7.6.2. Campionamento passivo.

L'utilizzo di sistemi adsorbenti passivi risulta idoneo al prelievo di campioni di aeriformi mediati su tempi lunghi (giorni o settimane). I campionatori passivi potranno essere utilizzati, inoltre, per il monitoraggio dei gas interstiziali in terreni poco permeabili, in quanto costituiti da litologie fini o a causa dell'elevato tasso di umidità. Nel campionamento passivo le sostanze sono catturate per diffusione molecolare dell'aria all'interno del campionatore (legge di Fick). Ogni produttore definisce una portata nominale di campionamento per ciascun composto campionabile, necessaria per esprimere il risultato in concentrazione, che in genere è funzione della temperatura atmosferica. Qualora non fosse definito tale parametro per particolari composti, si può utilizzare quello di sostanze analoghe. Campionatori di forma diversa sono caratterizzati da portate differenti, in commercio esistono campionatori a simmetria anulare, radiale, planare ed assiale. Tale metodologia si ritiene, in generale, applicabile a campionamenti ambientali.

8 ANALISI DI LABORATORIO

8.1 LISTA DEI CONTAMINANTI DA RICERCARE

La lista dei contaminanti da ricercare nell'ambito del monitoraggio delle matrici aeriformi comprenderà tutte le sostanze volatili rilevate in fase di caratterizzazione in altre matrici ambientali, quali terreno, acque di falda. Si terrà conto anche delle sostanze utilizzate in passato nei cicli produttivi o, più in generale, nell'ambito delle attività svolte nel sito, e dei relativi prodotti di degradazione.

8.2 LIMITI DI RILEVABILITÀ

I limiti di rilevabilità delle metodiche analitiche scelte per la determinazione delle concentrazioni presenti nel soil gas devono essere adeguati allo scopo del campionamento. Un monitoraggio finalizzato a valutare l'efficacia di determinate tecnologie di bonifica, potrà, ad esempio, richiedere l'applicazione di tecniche di misura più precise ed accurate rispetto a quelle utilizzate in un'indagine preliminare, volta a definire l'estensione di un pennacchio di contaminazione. Nel caso specifico di un monitoraggio finalizzato alla verifica dei risultati dell'applicazione dell'analisi di rischio, i limiti di rilevabilità dovrebbero essere almeno pari agli obiettivi di qualità per le matrici aeriformi, definibili come le massime concentrazioni dei contaminanti che non determinano un rischio per inalazione in ambienti aperti o confinati. Ai fini dei monitoraggi sperimentali in oggetto i valori obiettivo per l'aria ambiente sono stati calcolati applicando in modalità inversa le equazioni proposte da ISS nel "Protocollo per il monitoraggio dell'aria indoor/outdoor ai fini della valutazione dell'esposizione inalatoria nei siti contaminati", considerando i limiti di accettabilità del rischio di cui all'allegato 1 alla parte IV, titolo V del D.Lgs. I limiti di rilevabilità per il soil gas saranno calcolati moltiplicando gli obiettivi di qualità dell'aria per un fattore di attenuazione sito-generico pari a 100. In allegato 1 si riportano i valori di concentrazione massimi accettabili come limiti di rilevabilità.



8.3 METODI ANALITICI

8.3.1 Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento diretto.

Le analisi dei campioni d'aria condotte per iniezione diretta, tramite loop in gascromatografia, sono caratterizzate da un limite di rilevabilità, per i singoli composti, superiore alle ppm. Utilizzando sistemi di preconcentrazione, come il microscale purge & trap, descritto nelle metodiche EPA TO 14 ed EPA TO 15, si possono raggiungere limiti di rilevabilità inferiori a 0.1 ppb.

Il detector maggiormente utilizzato per le analisi è lo spettrometro di massa, anche se per particolari esigenze (analisi dei composti alogenati) possono essere utili detector a cattura di elettroni, o per l'analisi di composti fosforati od azotati il rilevatore termoionico NPD.

Nel caso in cui il campionamento sia effettuato tramite sacche in tedlar o in bottiglie o pipettoni l'analisi anche per composti sufficientemente stabili deve essere eseguita entro le 24 ore successive, l'alternativa è quella di trasferire il contenuto d'aria all'interno di un canister in acciaio elettrolucidato o inertizzato tramite silica. I canister consentono di conservare il campione per un tempo più prolungato, senza diminuzione nel recupero, campioni con elevata umidità possono comunque deteriorarsi in tempi più brevi, è quindi consigliabile eseguire l'analisi del campione nei tempi tecnicamente più brevi dal momento del campionamento.

8.3.2 Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento indiretto.

E' essenziale, prima di procedere al campionamento, individuare i composti da ricercare e la successiva tecnica analitica. Ad esempio per i composti organici volatili il supporto abitualmente più utilizzato è il carbone, nel caso l'analisi avvenga per desorbimento chimico si utilizzerà carbone attivo, nel caso si usi la tecnica a desorbimento termico si impiegherà carbone grafitato.

Nella tabella seguente sono riportate le tecniche di campionamento ed analisi per una ampia serie di composti.

La tecnica gascromatografica è quella più largamente utilizzata soprattutto per i COV e prevede un abbinamento con differenti tipi di detector, quello che offre maggiori garanzie di selettività è il detector di massa, tuttavia in alcuni casi è preferibile utilizzare altri tipi di detector, soprattutto quando le sostanze oggetto di indagine sono già state discriminate.

Per altre tipologie di sostanze possono essere usate tecniche di cromatografia liquida o tecniche colorimetriche.

All'inizio di ogni campagna di controllo, nel caso non sia noto il pattern della contaminazione, è auspicabile utilizzare i metodi più selettivi per la caratterizzazione del gas interstiziale, ad esempio è possibile effettuare il prelievo tramite canister ed utilizzare il detector di massa. In presenza di composti basso bollenti e con una tensione di vapore elevate è necessario fare attenzione al mezzo di captazione, sia per la difficoltà di trattenerne la sostanza, sia perché il solvente di estrazione può interferire con gli analiti. Nel caso di idrocarburi alifatici C5-C8, C9-C12, idrocarburi aromatici C9-C10 una volta identificati qualitativamente mediante spettrometria di massa, si potranno quantificare secondo il metodo MADEP APH dicembre 2009.



In allegato 2 si riportano una lista dei metodi di campionamento ed analisi in funzione dell'analita di interesse.



BIBLIOGRAFIA

1. ARPAV, 2011: *Linee Guida per il Monitoraggio Attivo dei Gas Interstiziali del Terreno (Soil Gas)*.
2. ARPAV, 2014: *Campionamento del soil gas con canister e bottle-vac nell'ambito della caratterizzazione e bonifica dei siti contaminati ai sensi del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. Procedura di campionamento CSC002DT*.
3. Cal/EPA, 2005: California Environmental Protection Agency, Department of Toxic Substance Control, State of California, *Vapor Intrusion Guidance Document - Final Interim. Guidance for the Evaluation and Mitigation of Subsurface Vapor Intrusion to Indoor Air*, 15 dicembre 2004 (Revisione febbraio 2005).
4. Cal/EPA, 2015: California Environmental Protection Agency, *Advisory - Active Soil Gas Investigations*, Department of Toxic Substances Control.
5. CRWQCB, 1997: California Regional Water Quality Control Board, Los Angeles Region, *Interim Guidance for Active Soil Gas Investigation*, 25 febbraio 1997.
6. DiGiulio, D.; R. Cody. 2006, "Evaluation of the Unconstrained Version of the J&E Model and Comparison of Soil-Gas and Sub-Slab Air Concentrations at the Raymark Superfund Site", *AEHS Vapor Intrusion Work Shop*, San Diego, 16 marzo 2006.
7. Hers, I., H. Dawson, R. Truesdale. 2006, "Testing Exterior Tier 3 Screening with Site Data", *AEHS Vapor Intrusion Work Shop*, San Diego, 16 marzo 2006.
8. Hers, I., 2010, "Prediction, Measurement and Mitigation of Soil Vapour Intrusion at Contaminated Sites", *Workshop ISPRA*, Roma, 27 luglio 2010.
9. ISPRA, Marzo 2008: *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati*, Rev.2.
10. ISPRA, 2014: *Criteri e Metodologie Applicative per la Misura del Soil Gas - Sito di Interesse Nazionale di Venezia*, Gruppo di lavoro ISPRA, CNR, ARPAV, INAIL
11. ISS, 2014: *Protocollo per il monitoraggio dell'aria indoor/outdoor ai fini della valutazione dell'esposizione inalatoria nei siti contaminati - Sito di Interesse Nazionale di Venezia*, Gruppo di lavoro ISS, ULSS3, ARPAV, INAIL
12. ITRC, 2007: ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), *Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline*, Washington D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Vapor Intrusion Team.
13. McAlary, T.A. P. Nicholson, H. Groenevelt, D. Bertrand, 2009, "A Case Study of Soil-Gas Sampling in Silt and Clay-Rich (Low Permeability) Soils", *Ground Water Monitoring & Remediation*, 29, No. 1, p 144-152.
14. New Jersey Department of Environmental Protection, 2005, *Vapor Intrusion Guidance*. October.
15. New York Department of Health, 2006, *Final Guidance for Evaluating Soil Vapor Intrusion in the State of New York*, October.



16. Saponaro, S., 2015, “Sistemi di monitoraggio di emissioni di vapori contaminanti”, *Workshop: La Flux Chamber dinamica per il monitoraggio dei siti contaminati*, Politecnico di Milano 26 novembre 2015.
17. Science Advisory Board for Contaminated Sites in British Columbia, 2006, *Guidance on site characterization for evaluation of soil vapour intrusion into buildings*; prepared by Golder Associates and submitted to British Columbia Ministry Of Environment.
18. Tillman et al., 2005: *Review of Recent Research on Vapor Intrusion*, United States Environmental Protection Agency - Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/R-05/106.
19. US EPA, Feb 1986: *Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber: user's guide*.
20. USEPA, 1996: United States Environmental Protection Agency. *Soil Gas Sampling, SOP#: 2042*, 1 giugno 1996.
21. USEPA, 2007 : United States Environmental Protection Agency, *Final Project Report for the Development of an Active Soil Gas Method*; preparato da TETRATECH per USEPA Office of Research and Development; EPA/600/R-077076.



ALLEGATO 1: valori di concentrazione massimi accettabili come limiti di rilevabilità

PARAMETRO	RESIDENZIALE	INDUSTRIALE
Cianuri	0.83	2.50
Mercurio elementare	0.31	0.94
Benzene	0.39	1.17
Etilbenzene	1.22	3.65
Stirene	1042.86	3128.57
Toluene	5214.29	15642.86
Xileni	104.29	312.86
Naftalene	0.09	0.27
1,1,2-Tricloroetano	0.19	0.57
1,1-Dicloroetilene	208.57	625.71
1,2,3-Tricloropropano	0.31	0.94
1,2-Dicloroetano	0.12	0.35
Clorometano	1.69	5.07
Cloruro di vinile	0.69	2.07
Diclorometano	304.17	912.50
Tetracloroetilene (PCE)	11.70	35.10
Tricloroetilene	0.74	2.23
Triclorometano	0.13	0.40
1,1,2,2-Tetracloroetano	0.05	0.16
1,1,1-Tricloroetano	5214.29	15642.86
1,1-Dicloroetano	7.30	21.90
1,2-Dicloropropano	0.30	0.91
1,2-cis-Dicloroetilene	62.57	187.71
1,2-trans-Dicloroetilene	62.57	187.71
Esaclorobutadiene	3.65	10.95
1,2-Dibromoetano	0.01	0.02
Bromodiclorometano	0.08	0.25
Dibromoclorometano	73.00	219.00
Tribromometano (Bromoformio)	73.00	219.00



Nitrobenzene	0.08	0.23
1,2,4-Triclorobenzene	2.09	6.26
1,2-Diclorobenzene	208.57	625.71
1,4-Diclorobenzene	0.28	0.83
Monoclorobenzene	52.14	156.43
Fenolo	208.57	625.71
m-Metilfenolo	625.71	1877.14
o-Metilfenolo	625.71	1877.14
p-Metilfenolo	625.71	1877.14
Metilfenoli	625.71	1877.14
2,4-Diclorofenolo	10.95	32.85
2-Clorofenolo	52.14	156.43
Anilina	1.04	3.13
p-Toluidina	0.06	0.18
Alifatici >C8-C10	521.43	1564.29
Alifatici >C10-C12	521.43	1564.29
Aromatici >C7-C8	1981.43	5944.29
Aromatici >C8-C10	208.57	625.71
Aromatici >C10-C12	208.57	625.71
Alifatici C5-C8	208.05	624.15
Alifatici C9-C18	208.05	624.15
Aromatici C9-C10	52.14	156.43
MTBE	3128.57	9385.71
ETBE	312.86	938.57
Piombo Tetraetile	0.08	0.23

ALLEGATO 2: metodi di campionamento ed analisi

Sostanza	Tecnica campionamento	Metodo di campionamento	Tecnica Analisi	Metodo di analisi
Aromatici	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
	Fiala carbone	UNI EN	GC-MS; GC-FID	UNI EN



		13649;2002		13649;2002
Alifatici Clorurati	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS, GC-FID, GC- ECD	UNI EN 13649;2002
Alifatici Alogenati	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS, GC-FID, GC- ECD	UNI EN 13649;2002
Nitrobenzeni	Fiala in gel di silice	NIOSH 2017	GC-FID	NIOSH 2014
	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
Clorobenzeni	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS, GC-FID, GC- ECD	UNI EN 13649;2002
Idrocarburi leggeri C2-C12	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002
Idrocarburi alifatici C5-C8	Canister	Method APH MaDEP	GC-MS	Method APH MaDEP
Idrocarburi Alifatici C9-C12	Canister	Method APH MaDEP	GC-MS	Method APH MaDEP
Idrocarburi Aromatici C9-C10	Canister	Method APH MaDEP	GC-MS	Method APH MaDEP
Fenoli	Fiala XAD 7	OSHA 32	HPLC-UV o Fluorescenza	EPA TO 8
	Soluzione NaOH 0.1M	EPATO 8	HPLC-UV o Fluorescenza	EPA TO 8
	Fiala XAD 7	NIOSH 2546	GC-FID	NIOSH 2546
Fenoli clorurati	Fiala in gel di silice	NIOSH 2014	HPLC UV	NIOSH 2014
Ammine aromatiche	Fiala in gel di silice	NIOSH 2017	GC-FID	NIOSH 2017
Chetoni	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999



	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002
Esteri	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002
Alcoli	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002
Acido solfidrico	Soluzione acetato di zinco	UNICHIM 634 1984	Spettrofotometria	Nota H Fondazione Maugeri
	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999
Mercurio	Gorgogliatori	UNI EN 13211;2003	Vapori freddi AAS	UNI EN 13211;2003
	Strumentazione portatile		Vapori freddi AAS	