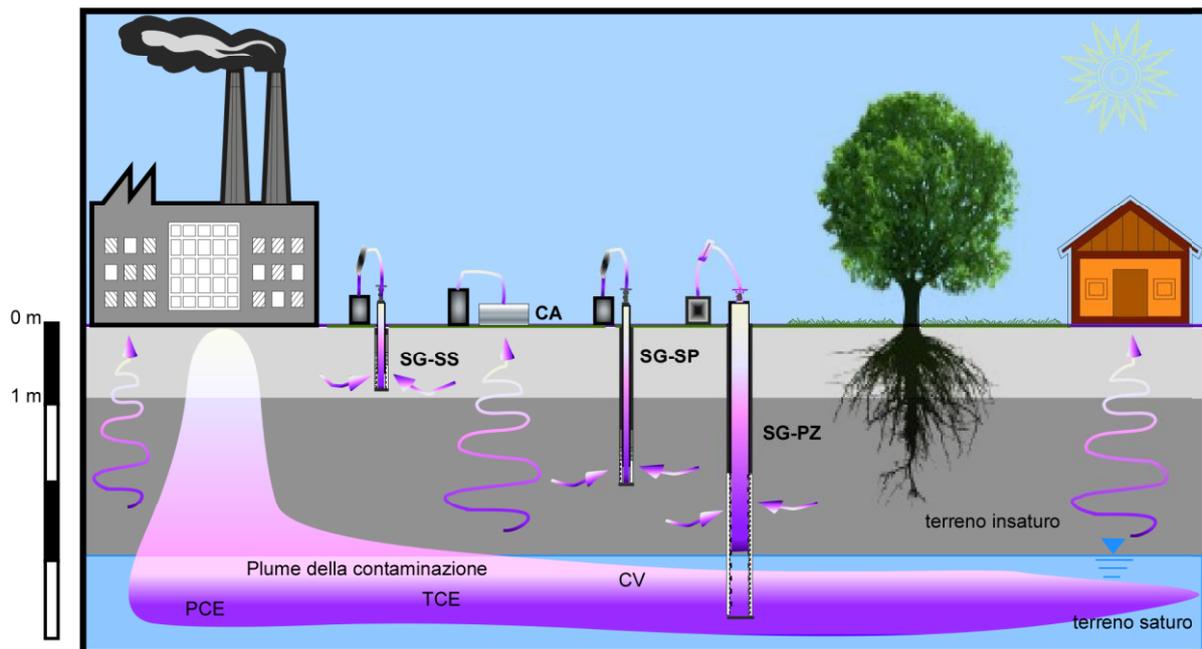


PROTOCOLLO TECNICO PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI DEI SOIL-GAS



Redatto da:

Lucina Luchetti Responsabile U.O. Siti contaminati, Materiale da scavo e Discariche

con la collaborazione di

Antonio Diligenti U.O. Siti contaminati, Materiale da scavo e Discariche

Roberto Mancini U.O. Emissioni in atmosfera

ottobre 2014

Sommario	
1 INTRODUZIONE	3
2. UTILIZZO DEI DATI DI SOIL GAS	6
3. MODALITA' DI CAMPIONAMENTO	11
3.1 CONDIZIONI METEO-CLIMATICHE E IDROGEOLOGICHE	13
3.1.a Pressione atmosferica, temperatura e venti	13
3.1.b Precipitazioni	14
3.1.c Caratteristiche Idrogeologiche	15
3.2 PROGETTAZIONE DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO	16
3.3 CARATTERISTICHE DEI DISPOSITIVI DI CAMPIONAMENTO	20
3.3a Sonde permanenti e piezometri	20
3.3b Sonde temporanee nel terreno superficiale (<1m da p.c)	23
3.3c Camera di accumulo e di flusso	23
3.4 FASE DI SVILUPPO E SPURGO	26
3.5 STRUMENTAZIONE PORTATILE E FIALE COLORIMETRICHE	28
3.5a Specifiche della strumentazione	29
3.5b Campionamento e misura con Fotoionizzatore portatile PID	30
3.5b 1 Procedura di campionamento	32
3.5c Campionamento ed analisi con fiale colorimetriche	45
3.5c 1 Modalità di campionamento con fiale colorimetriche	46
3.5c2 Tempo di campionamento delle fiale colorimetriche	47
4 CRITERI PER LA VALUTAZIONE DELLA PERFORMANCE DELLE ANALISI CON PID IN RAPPORTO ALLE ANALISI DI LABORATORIO	50
BIBLIOGRAFIA	52
ALLEGATO A - METODI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	54
ALLEGATO B - PRINCIPALI FATTORI DI CONVERSIONE	56
ALLEGATO C –ELENCO DEI PARAMETRI	57
ALLEGATO D – VERBALE DI CAMPIONAMENTO	59

1 INTRODUZIONE

I composti organici volatili (COV), come definito dal D.Lgs. 152/06 alla Parte V, all'art. 268 "Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera", sono quei composti organici che a 293,15 K hanno una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore, oppure che abbiano una volatilità corrispondente in condizioni particolari di uso. I COV (es. BTEX, idrocarburi clorurati e il metano) derivanti da rifiuti interrati, terreno o falda contaminati possono migrare attraverso il suolo insaturo in ambiente confinato (indoor) e aperto (outdoor), e produrre rischio per la salute e l'ambiente (Fig. 1).

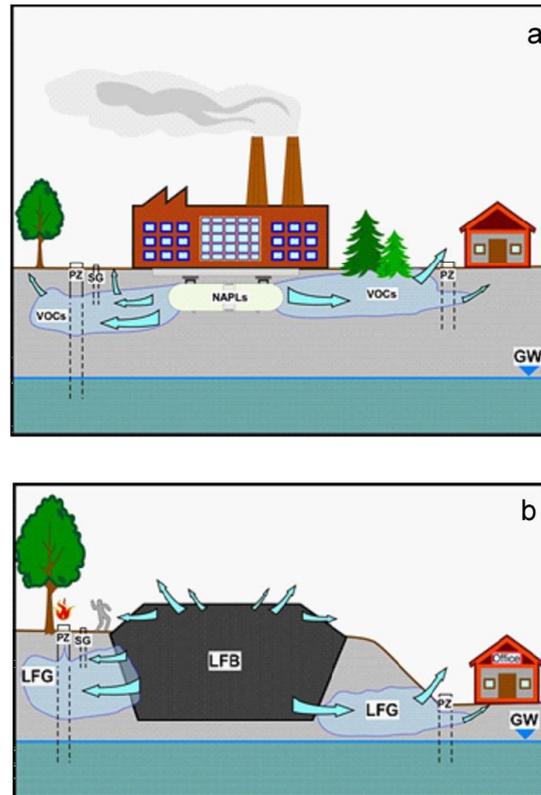


Figura 1 Esempi di misura dei VOC in siti contaminati (a) e discariche (b)

Il riferimento normativo nella Parte Quarta titolo V "Bonifica dei siti contaminati" del D.lgs. 152/06 e ss.mm.ii, che prevede la misura delle concentrazioni dei gas interstiziali (soil gas) a causa del rischio prodotto per le caratteristiche fisiche o chimiche, è individuato:

- A. nell'art. 240 comma t, tra le condizioni d'emergenza, per la presenza di concentrazioni dei vapori in spazi confinati prossime ai livelli di esplosività o idonee a causare effetti nocivi acuti alla salute, che comportino l'attivazione di interventi di emergenza (MISE);
- B. negli Allegati 2 e 4, che suggeriscono di utilizzare i dati di soil gas per ottimizzare l'ubicazione dei punti d'indagine nella predisposizione del Piano di caratterizzazione;
- C. nell'Allegato 1, nella procedura di Analisi assoluta di Rischio di secondo livello, nella valutazione del percorso di volatilizzazione ed esposizione inalazione vapori (Fig.2).

Pertanto verranno descritte modalità operative di pratico utilizzo sulla scorta del Metodo EMTIC M-21 Method 21 "Determination of Volatile Organic Compound Leaks" - USEPA (02/09/93), che possano fornire misure significative dei soil-gas attraverso le analisi di campo. Tali procedure, che prevedono l'utilizzo di strumenti portatili di nuova generazione più affidabili e raffinati e fiale colorimetriche, consentono il passaggio dalla stima qualitativa alla quantificazione dei COV, che permettono in tempo reale di:

- Controllare le sostanze pericolose per le caratteristiche fisiche
- Verificare la correttezza della procedura di spurgo e di campionamento
- Monitorare i soil gas, l'aria ambiente, l'interfaccia aria/terreno e le matrici vegetali (Protocollo Phytoscreening ARTA, 2014)

2. UTILIZZO DEI DATI DI SOIL GAS

L'utilizzo dei dati di soil gas ci consente di valutare le attività di:

- **MISE**
- **Caratterizzazione**
- **AdR rischio sanitario**
- **Collaudo Bonifica/MISO/MISP**

Tra i composti che si possono originare nella miscela gassosa dei contaminati, pericolosi per le caratteristiche fisiche, è indispensabile in fase di pre-campionamento e di screening verificare se gli stessi rientrano nei livelli di guardia necessari a garantire la sicurezza quali il:

1. LIMITE INFERIORE DI ESPLOSIVITÀ (LEL) del metano pari, in condizioni di pressione 1 atm e temperatura 20°C, a 4,4% vol. generalmente arrotondato al 5%. **LEL=5% di CH₄**
2. LIVELLO DI GUARDIA (LG) del metano, pari al 20% del LEL, ovvero 10.000 ppmv pari all'1%.

LG =1 % di CH₄

Qualora si riscontrassero valori superiori a LG o LEL dovrà essere predisposto un piano d'intervento da realizzare ed attivare contestualmente alla comunicazione dei risultati agli Enti preposti alle attività di controllo ambientale e di sicurezza. Le misure per la verifica dei Livelli di guardia (Fig.5) possono essere eseguite come specificato nei paragrafi successivi.

Screening metano

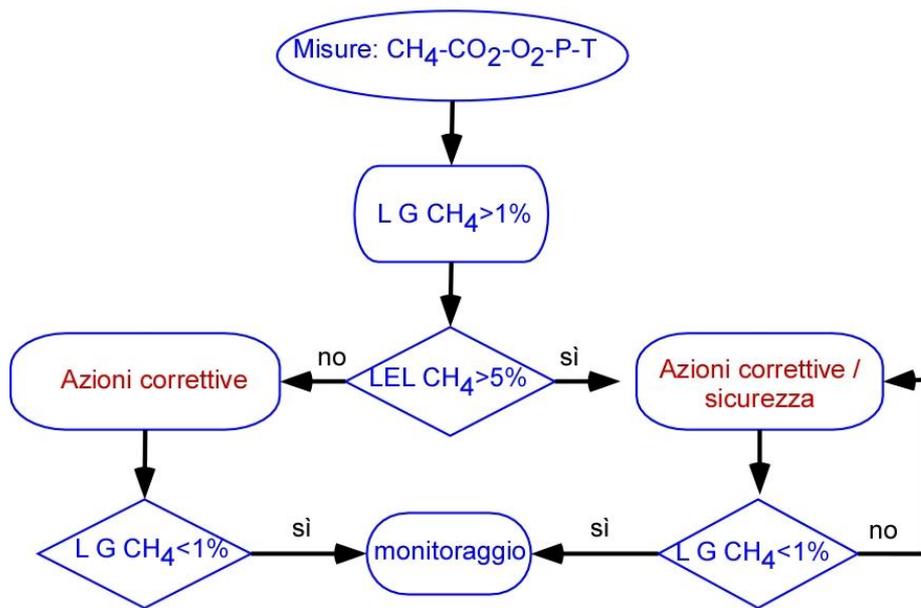


Figura 5 Schema di flusso della procedura di screening.

I dati dei soil gas ottenuti dalla fase di indagine eseguita nel corso delle attività di MISE e/o per la predisposizione del Piano delle indagini della caratterizzazione consentono di effettuare una valutazione dell'estensione della sorgente della contaminazione, permettendo una migliore ubicazione dei sondaggi/piezometri e delle trincee, e la possibilità di valutare sin dalle prime fasi la concentrazione dei COV presenti nei soil gas (Fig. 6)

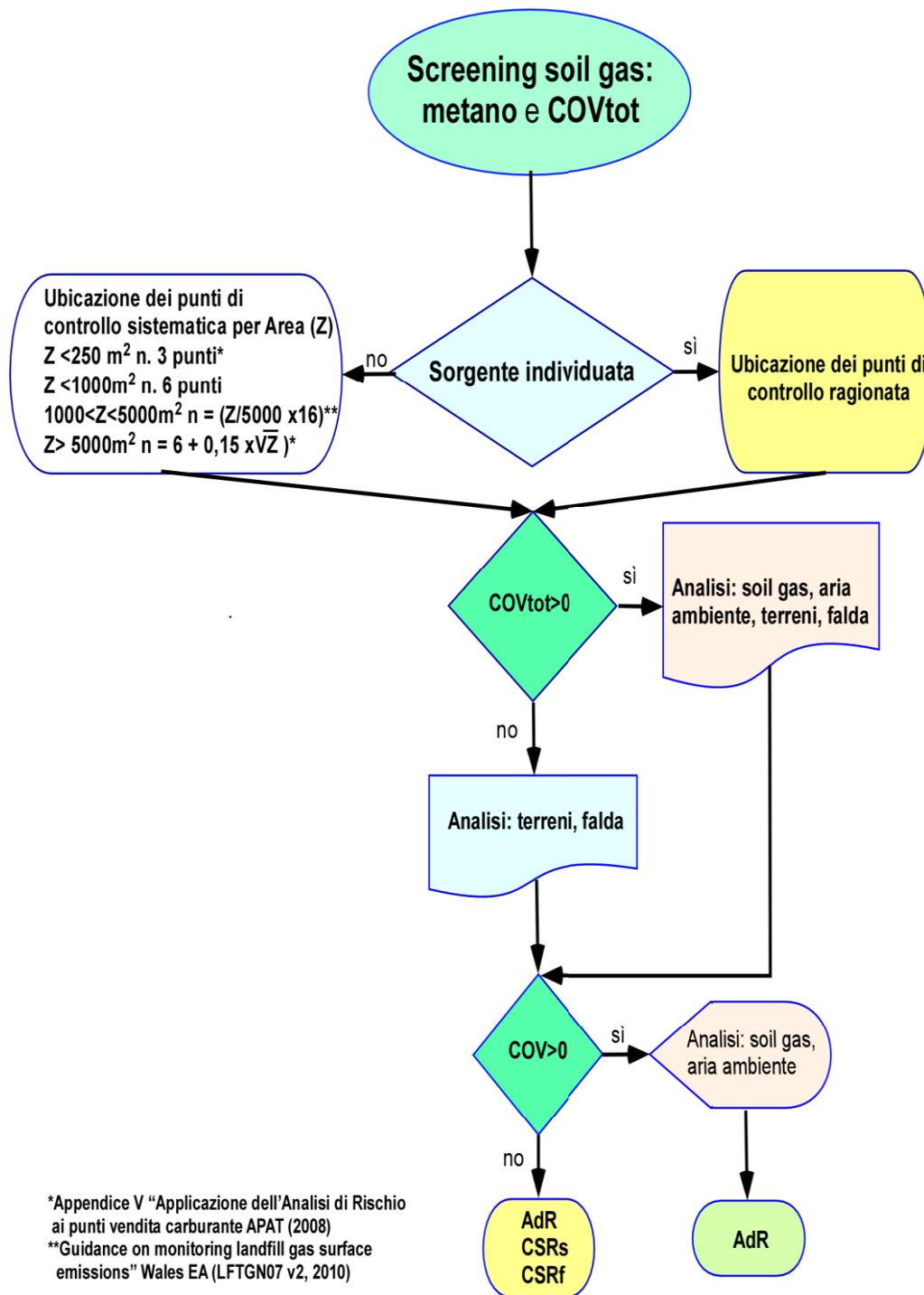


Figura 6 Schema procedura attività di MISE e/o Caratterizzazione

Per consentire il rispetto delle procedure e dei tempi definiti dall'art.242 del D.lgs 152/06, si propone di effettuare l'elaborazione dell'analisi di rischio in modalità inversa e diretta, utilizzando i dati preliminari di soil gas acquisiti nel corso delle indagini di caratterizzazione e quando possibile anche di quelle precedenti.

L'elaborazione dell'AdR in modalità indiretta e diretta definirà la CSR delle matrici falda e terreno e valuterà il rischio derivante dai soil gas (Fig. 7).

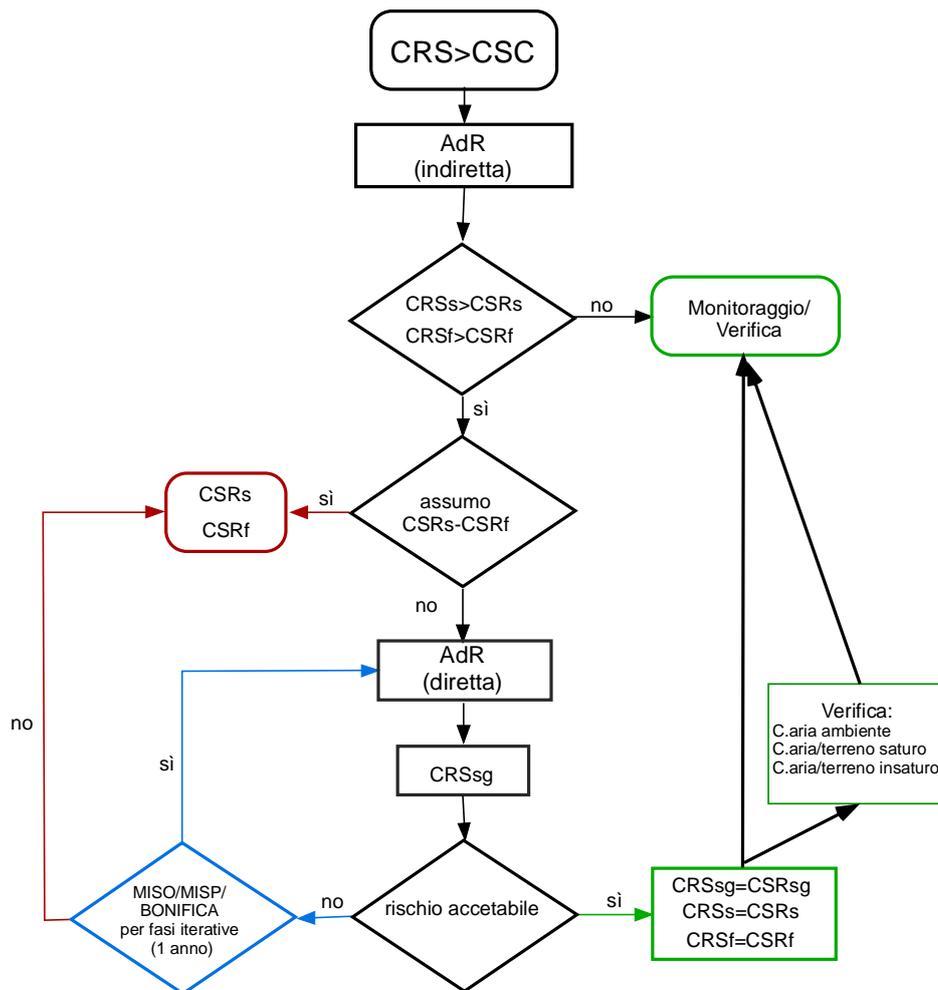


Figura 7 Schema procedura AdR con l'utilizzo dei dati di soil gas

L'elaborazione della procedura in modalità indiretta può fornire, per il percorso di volatilizzazione, CSR per falda e suolo sensibilmente inferiori alle concentrazioni misurate e rappresentative delle sorgenti (CRS_f) falda o (CRS_t) terreno mentre l'elaborazione in modalità diretta delle CRS soil gas (CRS_{sg}) può stimare un rischio sanitario accettabile o non accettabile.

Nel primo caso di rischio accettabile; si potrà:

1. ritenere che la concentrazione della matrice falda o suolo (CRS) non produce rischio e quindi le stesse possono essere assunte quali CSR;
2. prevedere un monitoraggio dei "parametri indice" del soil gas (ai sensi dell'art. 242 comma 5) concordato con ARTA e Autorità competenti, la cui durata sia di almeno un anno. I parametri indice sono rappresentati dai composti volatili e semivolatili, individuati nel terreno/falda e nel soil gas in fase di caratterizzazione, per i quali si è elaborata l'analisi di rischio e dei potenziali composti di degradazione non rinvenuti.
3. La validità delle CRS soil gas dei parametri indice dovrà essere confermata anche tramite controlli, in ambiente aperto e confinato, eseguiti su più linee di evidenza (aria ambiente, interfaccia aria/terreno saturo, interfaccia aria/terreno insaturo).
4. Qualora il monitoraggio individui valori superiori alle CRS soil gas dei parametri indice sarà necessario effettuare una nuova verifica del rischio sanitario per tutti i composti individuati.

Resta inteso che se interverrà un cambiamento delle condizioni che definiscono gli scenari espositivi dovrà essere ripetuto un monitoraggio e la valutazione del rischio.

Nel secondo caso di rischio non accettabile; il proponente potrà scegliere se:

1. predisporre un progetto di Bonifica/MISO/MISP per ricondurre le Concentrazioni delle matrici contaminate alle CSR o presentare un progetto che preveda l'esecuzione d'interventi, da realizzarsi nei tempi previsti dalla normativa, per fasi progressive di riduzione della contaminazione utilizzando i dati di soil gas per la verifica (in modalità diretta) del rischio sanitario.
2. Al termine degli interventi si effettuerà un monitoraggio di collaudo per verificare il rispetto delle CRS soil gas dei composti indice. La validità delle CRS soil gas dei parametri indice dovrà essere confermata anche tramite controlli, in ambiente aperto e confinato, eseguiti su più linee di evidenza (aria ambiente, interfaccia aria/terreno saturo, interfaccia aria/terreno insaturo).
3. Qualora si individuino valori superiori alle CRS soil gas dei parametri indice sarà necessario effettuare una nuova valutazione del rischio e rimodulare il progetto di Bonifica /MISO/MISP.

Resta inteso che se interverrà un cambiamento delle condizioni che definiscono gli scenari espositivi dovrà essere ripetuto un monitoraggio e la valutazione del rischio.

Il monitoraggio delle sostanze volatili in aria potrà essere attuato secondo le indicazioni fornite dal Protocollo del SIN di Venezia, Porto Marghera“ Protocollo per la verifica delle concentrazioni in aria di Sostanze Volatili nei siti contaminati”2013, e da ulteriori prescrizioni dell'Ente di controllo, confrontando le concentrazioni misurate con i valori di riferimento (VR) riconosciuti a livello europeo riportante in tabella

SPECIE CHIMICA	Valore obiettivo o limite o guida di qualità dell'aria per la protezione della salute umana (1) [µg/m ³]	Riferimenti valori
Composti Inorganici		
Monossido di carbonio (2)	1,00E+04	D.Lgs. 155/2010 (direttiva 2008/50/CE) - il biossido di azoto ed il PM ₁₀ hanno anche un valore giornaliero e il biossido di zolfo un valore orario riportati tra parentesi
Biossido di azoto	4,00E+01 (2,00E+02)	
Biossido di zolfo (2)	1,25E+02 (3,50E+02)	
PM ₁₀	4,00E+01 (5,00E+01)	
PM _{2,5}	2,50E+01	
Disolfuro di carbonio (3)	1,00E+02	WHO, 2000
Solfuro d'idrogeno (4)	7,00E+00	
Ozono	1,20E+02	
Aromatici		
Benzene	5,00E+00	D.Lgs. 155/2010 (direttiva 2008/50/CE)
Stirene (4)	7,00E+01	WHO, 2000
Toluene (5)	2,60E+02	
Alifatici clorurati cancerogeni		
1,2-Dicloroetano (3,6)	7,00E+02	WHO, 2000 (1a)
Cloruro di vinile	1,00E+00	
Diclorometano (5,6)	4,50E+02	
Tetracloroetilene (6)	2,50E+02	
Tricloroetilene	2,30E+00	
Altri composti organici		
Formaldeide (4)	1,00E-01	WHO, 2000
Acronitrile (7)	1,00E+00	
(1) Ove il riferimento è normativo il valore è riferito alla media annuale.		
(1a) per i composti cancerogeni si è riportato il valore associato ad un Target Risk = 1E-06		
(2) Il valore guida è riferito alla media oraria su 8 h.		
(3) Il valore guida è riferito alla media giornaliera.		
(4) Il valore guida è riferito alla media semioraria (per il solfuro di idrogeno e lo stirene è basato sulla soglia olfattiva)		
(5) Il valore guida è riferito alla media settimanale.		
(6) Si tratta di un valore basato sugli effetti non cancerogeni.		
(7) La WHO, trattandosi di un cancerogeno, non propone un valore guida ma fornisce il valore di concentrazione per cui TR = 2,0E-05		

Tabella 1 Valori di riferimento (VR) riconosciuti a livello europeo (INAIL)

o in caso di assenza con:

- Valore di riferimento calcolato AdR
- Valore di fondo (bianco);

Altri valori di riferimento(es. DN(M)EL, REACH).

3. MODALITA' DI CAMPIONAMENTO

Il passaggio dei gas attraverso gli strati del terreno verso l'atmosfera o gli edifici può realizzarsi per un flusso diffusivo e convettivo. Il flusso diffusivo si basa sul fenomeno descritto dalle leggi di Fick.

Il flusso convettivo si basa sulla differenza di pressione tra il suolo e l'aria atmosferica o l'interno dell'edificio, ed è dato dal movimento convettivo dell'aria che causa un passaggio verso l'alto dei soil gas.

I soil gas vengono pertanto aspirati verso l'esterno o l'interno dell'edificio e in questi ultimi vi rimarranno intrappolati a seconda della frequenza dei ricambi d'aria.

Il passaggio dei soil gas può essere misurato tramite tre diverse tecniche:

1. misure del gradiente di concentrazione;
2. misure dinamiche;
3. misure statiche.

Le misure del gradiente di concentrazione si effettuano tramite sonde/piezometri installati a diverse profondità nel terreno e consentono, tramite l'aspirazione con pompe a basso flusso (100-250 ml/min), il campionamento di un limitato volume di gas.

Il valore del gradiente è attendibile quando il meccanismo è solo diffusivo, ed inoltre varia in ogni punto di misura in funzione del coefficiente di diffusione [D], che è dipendente dalle caratteristiche del sito (porosità, permeabilità del mezzo) e dalla temperatura.

Le misure dinamiche permettono di determinare in continuo l'incremento di concentrazione dei gas in un flusso d'aria passante attraverso un contenitore (camera o scatola) di forma generalmente cilindrica o conica, posto capovolto sul terreno (camera di flusso). Il limite fondamentale di questa tecnica è che il flusso di gas dipende dal flusso d'aria imposto dall'operatore attraverso la camera, e per portate elevate può produrre un disequilibrio di pressione con conseguente variazione del flusso naturale. Questa metodologia viene di norma utilizzata nelle discariche per la misura delle emissioni diffuse di metano dal corpo dei rifiuti e per superare le problematiche sopra esposte si utilizza della strumentazione con portate di aspirazione a basso flusso

Le misure statiche vengono condotte a pressione costante, ciò significa che la quantità di materia (numero totale di moli) entro la camera è costante, mentre nel tempo cambia la composizione. Ciò implica inoltre che i flussi di gas in ingresso e in uscita siano uguali.

Questo approccio metodologico definito della camera di accumulo (statico–non stazionario) consente di fornire misure di gas dai suoli a prescindere dalla conoscenza del regime di flusso e delle caratteristiche dei suoli e pertanto non necessita di alcun coefficiente empirico per trasformare il gradiente di concentrazione misurato in flusso. Il gas nella camera viene miscelato generalmente per mezzo di una ventola e mantenuto in equilibrio con la pressione esterna tramite un capillare posto nella parte superiore della camera.

Questo metodo è stato utilizzato per misurare il flusso di CO₂ ed il tasso di respirazione del suolo in ambito agrario per poi essere applicato a partire dagli anni 90 nelle misure dei flussi di N₂O (Kizing and Socolow, 1994) e per valutare l'output totale di CO₂ diffuso da aree geotermiche e vulcaniche (Tonani and Miele, 1991; Chiodini et al., 1996; 1998).

Attualmente, questo metodo viene applicato con successo per le misure di emissioni diffuse di CH₄ in discariche (West Systems, 2005), associato allo sviluppo di software di acquisizione ed elaborazione che, in tempo reale, visualizzano l'andamento della concentrazione dei COV in funzione del tempo.

I metodi di monitoraggio dei soil gas e dell'aria in siti contaminati (Fig.8) possono prevedere attività con analisi in campo, eseguite tramite strumentazione portatile (GA, PID, FID) di nuova generazione e su laboratori mobili (GC/MS), unitamente a campionamenti per le analisi di laboratorio (Tabella 1).

ANALISI IN CAMPO		ANALISI IN LABORATORIO	
DISPOSITIVI DI CAMPIONAMENTO		DISPOSITIVI DI CAMPIONAMENTO	
SONDE installate nel terreno superficiale <1m SONDE installate nel terreno profondo >1m PIEZOMETRI CAMERA DI ACCUMULO CAMERA DI FLUSSO		SONDE installate nel terreno superficiale <1m SONDE installate nel terreno profondo >1m PIEZOMETRI CAMERA DI ACCUMULO CAMERA DI FLUSSO	
CAMPIONATORI		CAMPIONATORI	
<u>INDIRETTO ATTIVO: FIALE COLORIMETRICHE</u> <u>DIRETTO: GA, PID, FID</u>		<u>INDIRETTO ATTIVO: FIALE ADSORBENTI PER DES. CHIMICO E TERMICO</u> <u>INDIRETTO PASSIVO: RADIELLI</u> <u>DIRETTO: SIRINGHE, PIPETTONI, CANISTER, TEDLAR BAG, BOTTIGLIE</u>	
ANALITI INDICE	STRUMENTAZIONE	ANALITI INDICE	STRUMENTAZIONE
CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ S COV (escluso CH ₄) CH ₄ /COV tot	GA (IR E CELLE ELETTROCHIMICHE) FIALE COLORIMETRICHE-PID FID	COV	GC/MS e GC/FID

Figura 8 Dispositivi di campionamento e strumentazione per l'esecuzione di analisi di campo e di laboratorio.

Metodo analisi	Supporto	Strumentazione	Limite di rilevabilità
EPA TO-15 1999	Canister	GC/MS	1 a 10 mg/m ³
EPA TO 17-1999 UNI ISO16017 -1 2002 UNI ISO16017 -2 2004	Radielli/Fiale adsorbenti per desorbimento termico	GC/MS	0,5 a 25 ppb
UNI EN 13649-2002	Fiale adsorbenti per desorbimento chimico	GC/MS e CG/FID	0,1 a 0,5 mg/m ³

Tabella 2 Metodi analitici per la determinazione dei COV

3.1 CONDIZIONI METEO-CLIMATICHE E IDROGEOLOGICHE

Le principali caratteristiche che determinano il flusso dei soil-gas sono le condizioni climatiche, lo stato e la permeabilità del suolo.

Le condizioni meteorologiche alterano o mitigano il flusso dei gas, il vento diluisce la concentrazione mentre la temperatura dell'aria e la pressione atmosferica possono modificarne alcune proprietà di diffusione. Le condizioni climatiche sono descritte dai parametri: temperatura, pressione atmosferica, venti e precipitazioni ed è indispensabile il loro monitoraggio sia nella fase che precede sia durante il campionamento per valutare in modo corretto i risultati delle misure effettuate.

3.1.a Pressione atmosferica, temperatura e venti

La variazione della pressione atmosferica è strettamente connessa a quella della temperatura. A condizioni di maggiore temperatura corrisponde una pressione più bassa e ciò provoca il cosiddetto "effetto camino". In presenza di edifici tale situazione si realizza durante quasi tutto l'anno, ad eccezione dei due mesi centrali della stagione estiva, e consiste nell'aspirazione dei soil-gas verso l'atmosfera; maggiore sarà la differenza di temperatura, maggiore sarà la quantità di aria che sarà richiamata verso l'esterno e a concentrarsi nell'edificio.

Pertanto, se con **Te** e **Ti** definiamo rispettivamente la temperatura esterna ed interna e con **Pe** e **Pi** la pressione esterna ed interna ed infine con **Tsoil-gas** e **Psoil-gas** la temperatura e la pressione dei soil gas nel terreno si verificherà che

$T_i > T_e > T_{\text{soil-gas}} = P_i < P_e < P_{\text{soil-gas}}$

Quindi nei mesi invernali nei quali la temperatura interna è maggiore di quella esterna si produrrà un incremento di concentrazione dei soil gas nell'atmosfera ed entro gli edifici.

L'effetto vento si verifica a causa della differenza di velocità tra l'aria esterna più elevata e quella interna agli edifici, ciò produce una riduzione della pressione entro l'ambiente confinato e il fenomeno dell'aspirazione dei soil-gas. Per cui se con V_i e V_e definiamo la velocità del vento esterna ed interna avremo

$V_i < V_e = P_i < P_e$

Studi evidenziano che differenze di temperatura tra interno ed esterno di 10 °C con una velocità del vento di 5m/s producono un variazione di pressione pari a -5Pa. Questa differenza di pressione, è sufficiente a richiamare i soil gas all'interno. Da ciò deriva che in siti con forti venti dominanti, e comunque con valori di velocità superiori a 3 m/s, ed escursioni termiche, gli edifici sono sottoposti ad un maggiore ingresso dei soil-gas. Tale depressione può essere inoltre accentuata anche da macchinari o dispositivi che producono un aumento della temperatura o aspirazione.

La differenza di pressione ΔP che ne deriva è data dall'equazione,

$$\Delta P = \alpha \left(\frac{1}{t_i + 273} - \frac{1}{t_e + 273} \right)$$

dove t_e e t_i sono rispettivamente la temperatura esterna ed interna (°C) e α una costante pari a 3462 Pa*°K.

I dati sull'andamento di pressione e temperatura durante i campionamenti, e se possibile nella settimana in cui gli stessi sono stati condotti, possono essere acquisiti dalla stazione meteo più prossima al sito e confrontati con quelli misurati in campo tramite strumentazione portatile (GA).

Le condizioni ottimali per effettuare la misura dei soil-gas devono presentare temperature comprese tra i 0° ed i 30°C, sia per evitare al possibile condensamento del vapore acqueo, che può causare la diluizione del contaminante, che il non corretto funzionamento della strumentazione portatile.

Qualora si operasse in condizioni superiori ai 25° si dovrà proteggere la strumentazione della linea di campionamento ponendola sotto opportuna copertura, che consenta di ottenere temperature ottimali.

3.1.b Precipitazioni

Il terreno umido riduce notevolmente la capacità di risalita dei gas interstiziali a causa della presenza nei pori tra le particelle del suolo dell'acqua e del vapore acqueo. Il suolo secco favorisce il movimento verticale dei gas non solo perché ne aumenta la permeabilità ma anche perché si creano crepe nel terreno che costituiscono vie preferenziali. E' necessario un periodo di tempo variabile in funzione della tessitura del terreno affinché l'acqua contenuta nei pori possa percolare verso il basso e consentire l'ingresso di aria o gas. Il tempo che è necessario attendere dopo le precipitazioni piovose e prima di effettuare il campionamento dei soil gas, affinché il drenaggio si realizzi, è stato stimato in poche ore nei

terreni a tessitura grossolana (es. sabbie) mentre nei terreni a tessitura sottile (es. argille) il drenaggio può richiedere alcuni giorni (2-3).

3.1.c Caratteristiche Idrogeologiche

La pianificazione delle attività d'indagine per la misura dei soil gas deve essere effettuata sulla scorta di uno studio delle caratteristiche geologiche (s.l.) del sito elaborato in fase di predisposizione del PdC.

La grandezza dei pori nei terreni con alta permeabilità favorisce l'ascesa dei soil gas. Per le misure in ambiente aperto è importante definire lo stato del terreno affiorante, vale a dire:

1. *naturale;*
2. *di riporto;*
3. *pavimentato.*

Poiché la valutazione dei soil gas può essere effettuata nel terreno insaturo è indispensabile acquisire i dati sulle principali caratteristiche idrogeologiche del sito, come permeabilità dell'acquifero e presenza o meno di falda, della sua soggiacenza e direzione del flusso. In presenza di falda affiorante, che non consente una valutazione della diffusione della componente volatile dei contaminanti nel terreno, si potrà procedere ad una misura dei gas emessi dalla falda contaminata direttamente sul terreno. Nella ricostruzione geologica del sito deve essere valutata la presenza di corpi naturali o antropici che possono produrre difformità nella permeabilità del mezzo e determinare la realizzazione di vie di migrazione preferenziali dei soil gas e circuitazione di aria ambiente in fase di campionamento. La presenza di terreni eterogenei possono portare infatti ad una scarsa definizione o ad una erronea interpretazione della distribuzione dei contaminanti presenti nel sito. Poiché la permeabilità della zona vadosa influenza il flusso dei gas interstiziali, aree a bassa permeabilità orizzontale possono essere interpretate erroneamente come zone con ridotta contaminazione e viceversa. E' pertanto indispensabile effettuare un'accurata mappatura dei riporti, la cui presenza si riscontra frequentemente a causa della rimozione dei serbatoi interrati; di sorgenti nel terreno; o di rifiuti interrati, ma anche di dreni in prossimità di muri o edifici. La permeabilità del terreno al gas può essere ottenuta generalmente da prove pilota, o stimata indirettamente in quanto la diffusività del gas nel terreno è di circa 3 ordini di grandezza superiore a quello dei liquidi, questa proprietà consente di effettuare misure di soil gas anche in litologie con bassa permeabilità idraulica (limi-argille).

Pertanto, è importante definire in modo preciso lo spessore:

- ✓ della zona vadosa (insatura);
- ✓ dello strato di terreno compreso entro i due limiti stagionali di massima e minima escursione della falda;
- ✓ della frangia capillare.

Lo spessore della frangia capillare è importante in quanto le misure eseguite subito sopra tale livello ci consentono di valutare, tramite software dedicati, il rischio sanitario derivante dalla falda.

TESSITURA	SPESSORE FRANGIA CAPILLARE (m)
SAND	0,1
LOAMY SAND	0,188
SANDY LOAM	0,25
SANDY CLAY LOAM	0,29
LOAM	0,375
SILT LOAM	0,682
CLAY LOAM	0,469
SILTY CLAY LOAM	1,339
SILTY CLAY	1,92
SILT	1,63
SANDY CLAY	0,3
CLAY	0,815

Tabella 3 Spessore della frangia capillare in relazione alla tessitura del sito.

Le caratteristiche meteo-ambientali evidenziano che per ottenere delle misure dei soil gas rappresentative della reale concentrazione degli inquinanti sia necessario effettuare accurate campagne di monitoraggio. Tali campagne dovranno consentire di verificare la concentrazione dei composti nelle diverse condizioni ambientali dei cicli stagionali e nel tempo per individuare le condizioni maggiormente cautelative.

Pertanto, è opportuno effettuare i campionamenti dei soil gas contestualmente a quelli di terreno e acque sotterranee. Le campagne di monitoraggio dei soil gas devono essere condotte per almeno un anno e contestualmente a quelle sulle acque sotterranee.

3.2 PROGETTAZIONE DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO

La progettazione del piano di campionamento (PC) deve basarsi su un consistente modello concettuale preliminare relativo alla possibile distribuzione della contaminazione nel suolo/sottosuolo e nella falda secondo un approccio del tipo:

Sorgente → **Percorsi** → **Bersagli**

e può subire continue revisioni e integrazioni in funzione dei dati progressivamente acquisiti.

L'elaborazione del PC è in primo luogo funzione della presenza o meno di spazi confinati ed aperti e può prevedere la necessità di eseguire indagini:

in ambiente aperto (outdoor)

- a. sopra il terreno;
- b. nel terreno superficiale;
- c. nel terreno profondo,

in ambiente confinato (indoor)

- a. *sotto la soletta di fondazione;*
- b. *in prossimità dell'edificio e tale da intercettare i soil gas sotto la soletta di fondazione.*

L'adeguata ubicazione è condizione indispensabile per individuare le possibili vie di migrazione degli inquinanti dalle sorgenti verso i potenziali recettori. Quindi il numero dei punti da sottoporre a misura dei soil gas è funzione del grado di contaminazione, dell'estensione del sito e della sensibilità e ubicazione dei possibili bersagli.

Nell'Appendice V "Applicazione dell'Analisi di Rischio ai punti vendita carburante APAT (2008) nei siti con dimensioni 50x50m è prevista la possibilità di effettuare il controllo dei soil gas su almeno 3 punti posti sulla verticale della sorgente considerata, la cui ubicazione sulla cartografia dovrà essere concordata con gli Enti di controllo.

Pertanto i punti di campionamento e controllo, qualora si conosca l'andamento del plume della contaminazione, dovranno essere posti a partire dai punti di massima concentrazione rilevata (CRS) e fino alla perimetrazione del sito. In presenza di più aree sorgenti dovranno essere previsti almeno tre punti di controllo per ognuna delle sorgenti individuate.

I criteri per definire il numero dei punti di indagine per valutare tutte le potenziali sorgenti presenti nei siti in procedura di AdR possono essere desunti dal manuale «Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati». Tale documento è stato elaborato dal gruppo di lavoro APAT/ARPA-ISS-ISPEL, e consente di considerare come rappresentativo il valore di concentrazione massimo riscontrato nel sito nel caso in cui il numero di punti in cui sono state effettuate le misure sia inferiore a 10 e di considerare, invece, l'UPPER CONFIDENTIAL LIMIT 95% (UCL 95%), qualora il numero è superiore a 10. Nei controlli indoor il campionamento può essere integrato con quelli effettuati in prossimità dell'edificio, al fine di campionare i soil gas sotto la soletta di fondazione.

Nelle indagini di intrusione di vapore indoor, il campionamento dei soil gas sub-fondazione viene generalmente preferito ai campioni prelevati in prossimità della fondazione, che andrebbero comunque effettuati entro una distanza di 10 metri dalla fondazione dell'edificio.

Nel valutare l'intrusione di vapore, la profondità di campionamento dei soil gas dipende dalla profondità alla quale si trovano i contaminanti e dalle caratteristiche verticali degli edifici, compresi scantinati e vani ascensore. I campioni devono essere ottenuti a profondità tali che il rischio di esposizione umana possa essere adeguatamente stimato.

Nei casi in cui non sia possibile mappare l'area sorgente, in siti con dimensioni di circa 250 m² si potrà effettuare un controllo su 3 punti mentre per siti con dimensioni maggiori potrà essere effettuato suddividendo l'area del sito in una griglia regolare predefinita o casuale, mutuando i criteri stabiliti dalla Linea guida dell'Agenzia per la protezione dell'Ambiente Inglese - Wales EA, denominata "GUIDANCE ON MONITORINGLANDFILL GAS SURFACE EMISSIONS"(LFTGN07 v2, 2010). Tale documento nasce dall'esigenza di valutare le emissioni diffuse di metano provenienti dalla superficie delle discariche e stabilisce un numero di punti di controllo in funzione delle dimensioni del corpo dei rifiuti.

Per effettuare tale controllo si potrà suddividere la superficie da indagare, su idonea base cartografica, in:

- *aree edificate;*
- *aree pavimentate (asfalto, cemento, etc...);*
- *aree a verde;*
- *aree con terreno di riporto;*

con caratteristiche omogenee per:

- *porosità e permeabilità del terreno;*
- *tipologia del contaminate;*
- *soggiacenza della falda.*

Ad esempio A1: aree con pavimentazione industriale di spessore uniforme, A2: viabilità interna, A3: aree destinate a verde, etc..., con $Z=A1+A2+A3+\dots+Ai$.

Pertanto, in ciascuna area A_i del sito dovrà ricadere un numero di punti N_i proporzionale all'estensione dell'area al fine di avere una densità dei punti di monitoraggio omogenea nelle diverse A_i . Il numero dei punti di campionamento andrà calcolato in relazione alla superficie del sito da indagare mediante le seguenti formule:

per siti di superficie $Z > 5.000 \text{ m}^2$

Il numero di punti di controllo n è dato da $n = 6 + 0,15 * \sqrt{Z}$

per siti con superfici $Z < 5.000 \text{ m}^2$

Il numero di punti di controllo n è dato da $n = (Z/5000 * 16)$

Per aree comprese tra i 1000 m^2 ed $1.000.000 \text{ m}^2$ la Linea Guida inglese fornisce le indicazioni riportate in tabella 1.

In generale il numero minimo dei punti di controllo per siti con dimensioni $<1000\text{m}^2$ è comunque posto pari a 6.

Area -Z (m²)	Numero dei punti di misura -n-	Distanza tra i punti (m)
1000	6	13
2000	6	18,2
3000	10	17,3
4000	13	17,5
5.000	16	18
10.000	21	22
50.000	40	35
100.000	53	43
200.000	73	52
1.000.000	156	80

Tabella 4 Area del sito, numero e distanza dei punti di campionamento.

Per il calcolo del numero dei punti di misura e delle distanze tra i punti .si riporta un esempio esplicativo

$$\text{Area della zona (Z)}= 205\text{m} \times 135 \text{ m}= 27.675 \text{ m}^2$$

$$\text{Numero dei punti di misura (n)}= 6+0,15 \sqrt{27.675} =31$$

$$\text{Distanza tra i punti di misura}= \sqrt{(27.675/31)}= 29,9 \text{ m}$$

Va evidenziato che la distanza e l'ubicazione dei punti di misura sono strettamente connesse alla efficienza e alle caratteristiche degli stessi, tale distanza può essere definita per mezzo della misura del raggio di influenza e del test di sviluppo.

Il raggio di influenza dipende dai seguenti fattori:

- *permeabilità al gas dei terreni;*
- *caratteristiche geologiche dei terreni;*
- *portata di estrazione dell'aria;*
- *presenza di barriere superficiali o verticali.*

La stima del raggio di influenza richiede prove in situ, in quanto sito specifico e può essere effettuato valutando la variazioni di pressione o di ossigeno attraverso una sonda di estrazione e sonde di monitoraggio poste a diverse distanze dalla prima.

Questo può essere determinato per mezzo delle prove di permeabilità o ricavato a partire dalla portata, ipotizzando che questa si distribuisca su un volume di forma cilindrica avente asse coincidente con la sonda si ha:

$$V = \pi h Ri^2$$

dove *h* è la lunghezza del tratto fenestrato della sonda da cui

$$Ri = \sqrt{\frac{Q(20,9\% - 5\%)}{\pi h K_o \theta_g}}$$

con:

Ri Raggio di influenza (m),

Q portata di aspirazione (m³/h),

K_o domanda di ossigeno (% ora),

θ_g porosità all'aria.

In genere la distanza alla quale ubicare le sonde è di almeno 1,2-1,5 volte il raggio di influenza.

Un'altra regola generale a cui si fa riferimento è che il logaritmo naturale del rapporto tra il raggio d'influenza e il raggio del pozzo possa variare tra 2 e 7.

Per effettuare una misura cautelativa della componente gassosa derivante da falda contaminata è possibile utilizzare anche i piezometri. Per stimare la ripartizione dei contaminati tra le fasi liquida e gassosa è opportuno eseguire la misura dei gas nei piezometri successivamente a quella di spurgo e campionamento delle acque sotterranee.

Nel caso di falda sub-affiorante sarà opportuno eseguire il campionamento del top della colonna d'acqua nonché misure del gas sul terreno circostante con camera di flusso o di accumulo.

3.3 CARATTERISTICHE DEI DISPOSITIVI DI CAMPIONAMENTO

A seguito della progettazione del piano di campionamento dei soil gas potranno realizzarsi sonde nel terreno superficiale e profondo e/o effettuare misure dirette sul suolo tramite camere di accumulo (CA) o di flusso (CF). Queste ultimi dispositivi (CA e CF) consentono di catturare il gas emesso dal terreno e pertanto sono particolarmente utili nel caso di falda sub affiorante (soggiacenza < 1 m). Le camere possono avere volumi e forme diverse in funzione delle finalità di misura a cui sono destinate.

Inoltre potranno essere utilizzati anche i piezometri esistenti, purché presentino caratteristiche costruttive idonee all'ingresso dei soil gas.

3.3a Sonde permanenti e piezometri

Le sonde per il campionamento dei soil gas possono essere permanenti o provvisorie (Fig. 9);

le sonde permanenti possono essere installate a varie quote nel suolo superficiale (< 1 m) e nel profondo (≥ 1 m);

le sonde provvisorie possono essere installate nel suolo a varie quote ma entro il primo metro (suolo superficiale).

Pertanto, qualora sia necessario effettuare monitoraggi frequenti e campionamenti dei soil gas a profondità superiori al metro la realizzazione delle sonde permanenti è da preferire rispetto alle provvisorie.

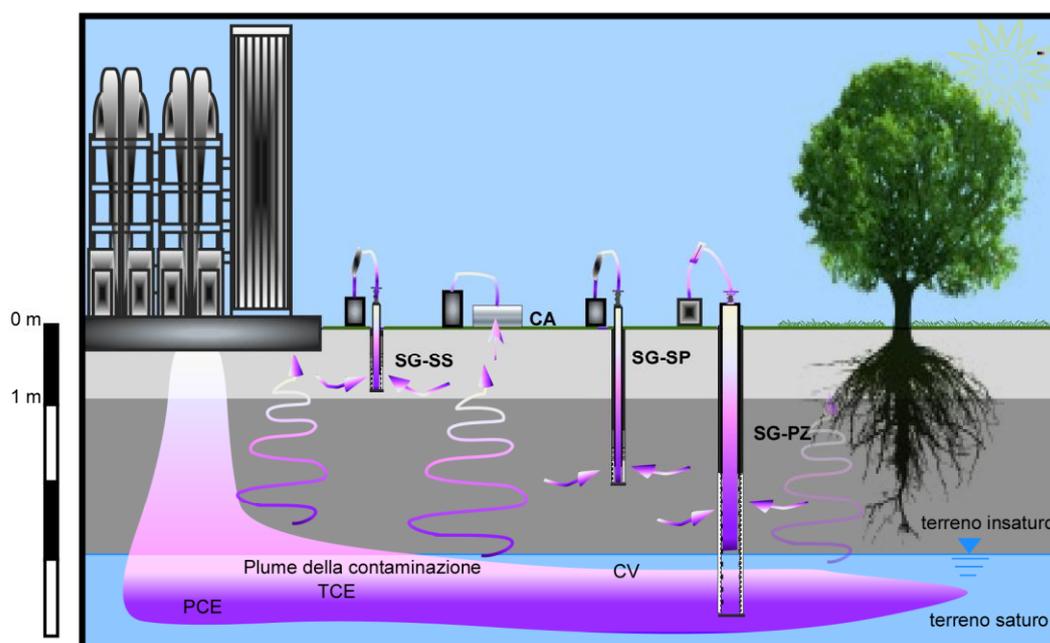


Figura 9 Schema di verifica dei soil gas tramite sonde nel suolo insaturo superficiale e profondo, nei piezometri e con la camera di flusso/accumulo

I materiali con cui possono essere realizzate le sonde sono: acciaio inossidabile, PVC e comunque in materiali inerti. Mentre per le tubazioni delle linee di campionamento sono prevalentemente utilizzati: TeflonTM, nylon (NylaFlowTM) e polietereeterchetone (PEEK).

Non sono idonee tubazioni in polietilene (LDPE e HDPE) o in silicone, ed in metallo solo qualora la sostanza da ricercare sia l'acido solfidrico.

L'installazione delle sonde permanenti in foro dovrà prevedere le seguenti indicazioni operative:

- posa in opera sul fondo del foro di un sottile strato di sabbia (spessore 2,5-5 cm), per evitare il contatto diretto della sonda con il terreno e la conseguente potenziale ostruzione della sonda, inserimento della sonda nel foro libero o all'interno delle aste di perforazione;
- posa in opera intorno alla sonda del pacco filtrante costituito da sabbia grossolana o ghiaia fine, estendendo il pacco filtrante al di sopra della sonda per circa 10 cm, con la contemporanea estrazione delle aste di perforazione, se presenti;
- strato di bentonite (non idrata) di circa 20cm, al fine di evitare che l'eventuale percolazione della bentonite idrata possa ostruire il filtro (ponendo alla base uno strato di tessuto non tessuto,
- sigillatura con bentonite, posata in opera asciutta in 2-3 strati consecutivi, spessi ognuno pochi centimetri, idratati con acqua pulita, fino a creare uno spessore minimo pari a 30 cm;
- sigillatura dello spessore rimanente fino alla superficie con boiaccia di cemento e bentonite in polvere.

Le caratteristiche costruttive più idonee a verificare i soil gas presenti a profondità minori e maggiori di 1 m da piano campagna sono schematizzati in figura 10 mentre in figura 11 sono illustrati alcuni esempi di sonde e sistemi di chiusura per il prelievo dei soil gas, con diametro da 2,5cm (Fig.11a) ed con diametro da 6mm (Fig.11b).

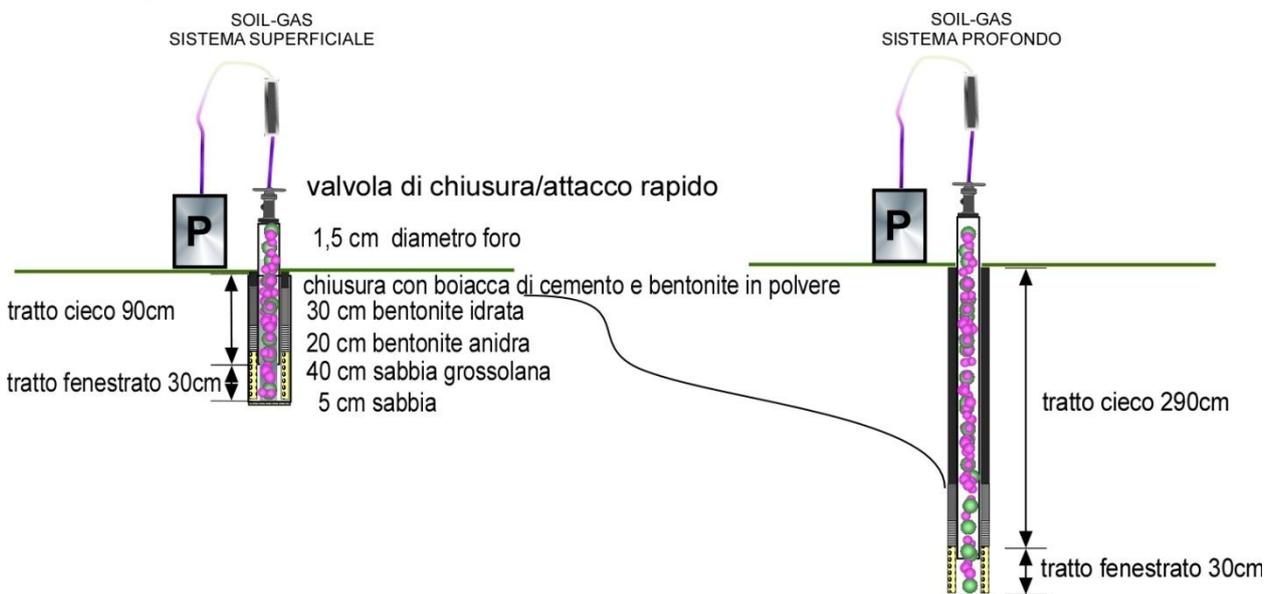


Figura 10 Caratteristiche costruttive dei sistemi di prelievo dei soil gas installati nel terreno superficiale (<1m) e nel terreno profondo (>1m)



Figura 11 Tipologie di sonde e sistemi di chiusura per il prelievo dei soil gas in PVC con diametro da 2,5 cm (a) in PVC con diametro di 12 mm (b) ed in acciaio con diametro da 6mm (c).

L'utilità dei **piezometri esistenti**, in presenza di idonea chiusura a tenuta, è confermato anche dall'esperienza maturata dall'ARTA nelle attività di caratterizzazione dei soil gas. I piezometri consentono di effettuare, con semplici e poco costosi accorgimenti, la misura della concentrazione dei gas prodotti dai contaminati volatili presenti in falda e la misura dei soil gas nel terreno.

La profondità d'inizio del tratto filtrante del tubo piezometrico consentirà di discriminare tra una misura di soil gas nel terreno superficiale o profondo. Inoltre, nel caso in cui la soggiacenza superi il tratto fenestrato, il contributo dei vapori deriverà esclusivamente dalla falda.

La chiusura del piezometro, affinché sia adeguata allo spurgo e al prelievo dei gas, dovrà essere dotata dei seguenti congegni:

- sistema composto da: un manicotto in polietilene (filettato femmina -F), raccordato, tramite un numero opportuno di riduzioni e un nipples (filettato maschio), ad una saracinesca/valvola (filettata FF) e beccuccio (diametro 6mm) (Fig.12a);
- chiusura dotata di valvole, beccuccio e/o attacco "rapido" (diametro 6mm (Fig.12 b, c).

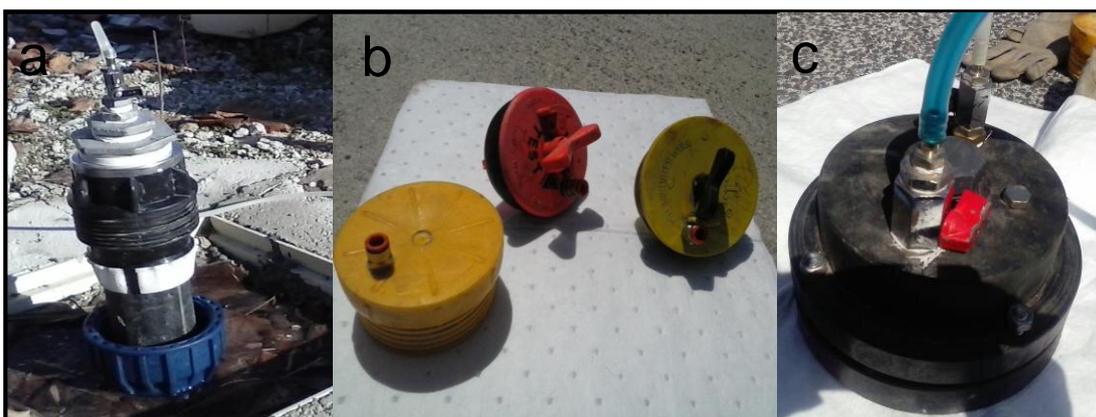


Figura 12 Piezometri adattati a sonde per il prelievo dei soil gas tramite: sistema di chiusura con manicotto e saracinesca (a) chiusura con tappo e valvola (b) esempi di tappi a tenuta con "attacco rapido" (c).

3.3b Sonde temporanee nel terreno superficiale (<1m da p.c)

Nel suolo superficiale è possibile effettuare misure e campionamenti anche tramite dispositivi temporanei. I dispositivi per eseguire un campionamento temporaneo si compongono di un'asta di perforazione a percussione con massa battente, che consente la realizzazione dei fori nel terreno, e di una sonda di aspirazione (Fig.13).

- La sonda perforatrice è un'asta di acciaio di 86 cm lunghezza, con diametro di 1cm, che presenta una punta avente lunghezza di circa 3 cm e diametro 1,5 cm, sormontata da una massa battente.
- La sonda campionatrice è composta da un'asta cava di acciaio aperta nella parte inferiore con diametro di circa 6mm e lunghezza di 77 cm.

Prima di procedere all'inserimento dell'asta nel foro, è opportuno porre in opera sul fondo del foro un sottile strato di ghiaietto (spessore 2,5-5 cm), per evitare il contatto diretto della sonda con il terreno e la conseguente potenziale ostruzione della sonda. Una volta inserita l'asta, l'estremità superiore del foro dovrà essere chiusa tramite una guarnizione a tenuta.



Figura 13 Sonda perforatrice e campionatrice temporanea

3.3c Camera di accumulo e di flusso

La **camera di accumulo-CA** (Fig. 14 a).

Una volta che la camera è stata posta sul suolo, dopo averne curato la perfetta adesione del bordo, per ridurre al minimo gli scambi con l'atmosfera esterna, è possibile procedere alla misura.

Il metodo della camera di accumulo prevede che i gas aspirati siano ricircolati all'interno della camera, la stessa può essere utilizzata:

- inserendo nella linea di campionamento i campionatori (fiale adsorbenti per desorbimento chimico o termico, siringhe, pipettoni, canister, tedlar bag, bottiglie),
- con strumentazione portatile, PID- IR per i COV e metano, FID per metano e Carbonio organico totale (COT), che consentono di effettuare anche misure in continuo.

Quando le misure sono effettuate tramite strumentazione (FID, PID) che consente l'acquisizione dei dati in continuo, la misura iniziale corrisponderà alla concentrazione (ppm) dei gas nell'aria contenuta all'interno della camera e, dopo un intervallo di tempo, nel corso del quale il gas circola tra la camera di accumulo e lo strumento, la misura del flusso del gas (ppm/s). La variazione di concentrazione del gas nel tempo (dc/dt) è proporzionale al volume complessivo della camera e della linea di campionamento.

Pertanto, la misura del flusso potrà essere eseguita tanto più rapidamente tanto più la camera di accumulo presenta altezza e area ridotta. La misura della concentrazione dei gas (metano, anidride carbonica e solventi) all'interno della camera si esegue in condizioni isoterme, a brevi intervalli (1 sec) e durante un periodo di tempo variabile tra 1 ora e qualche minuto.

La concentrazione dei gas (mg/m^3) è tracciata rispetto al tempo (dt) in un grafico che fornisce una retta di regressione, che approssima i dati di concentrazione misurati. La retta è del tipo:

$$y = \alpha \cdot x + b.$$

Una volta fissata l'altezza della camera di accumulo (per una camera cilindrica) possiamo ottenere direttamente il flusso di gas dal suolo ($mg/m^2/sec$), essendo quest'ultimo il prodotto della altezza della camera per la pendenza della retta (per bassi valori di flusso) o della parte iniziale della curva (per alti valori di flusso) di incremento della concentrazione del gas nel tempo all'interno della stessa.

Infatti il calcolo del flusso del gas $Q_{soil-gas}$ è ottenuto moltiplicando la velocità di variazione della concentrazione (dc/dt) per il volume interno della camera (V), e diviso per l'area della base (A).

$$Q_{soil-gas} = dc/dt \cdot V/A \text{ (mg/m}^2\text{/sec)} \quad \text{o} \quad Q_{soil-gas} = \alpha \cdot Hc \text{ (mg/m}^2\text{/sec)}$$

con Hc altezza della camera cilindrica.

Nel caso di utilizzo di PID e IR ad elevata sensibilità (ppb) è possibile valutare la distribuzione di COV rispetto a quella di CO₂ derivante dai terreni.

Poiché la degradazione dei contaminanti produce la formazione di anidride carbonica e monossido di carbonio, il valore del flusso della CO₂ risulterà superiore nei terreni contaminati insaturi e saturi rispetto al valore di bianco (che da dati bibliografici è indicato come variabile tra 0,2 a 0,9 ppm/s).

La CO₂ può quindi fungere da gas di trasporto (carrier) dei composti volatili pericolosi, e analogamente a quanto avviene per il metano nel biogas di discarica, è possibile confrontare la distribuzione del flusso della CO₂ rispetto a quello dei COV.

Qualora le misure eseguite con strumentazione ad elevata sensibilità non rilevino alcun cambiamento di concentrazione positivo dopo 3, 15 e 30 minuti, si potrà acquisire questo dato, in analogia con quanto proposto nel documento LFTGN07 v2, 2010, come meno del "valore limite di rilevazione più basso", vale a dire $5 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^2\text{/sec}$ per una camera di dimensioni paragonabili a quella sopra descritta.

Volume della camera	Durata del campionamento con PID-IR
20-30 l	30 minuti
3 l	3 minuti

Tabella 5 Tempo di campionamento con Camera di accumulo

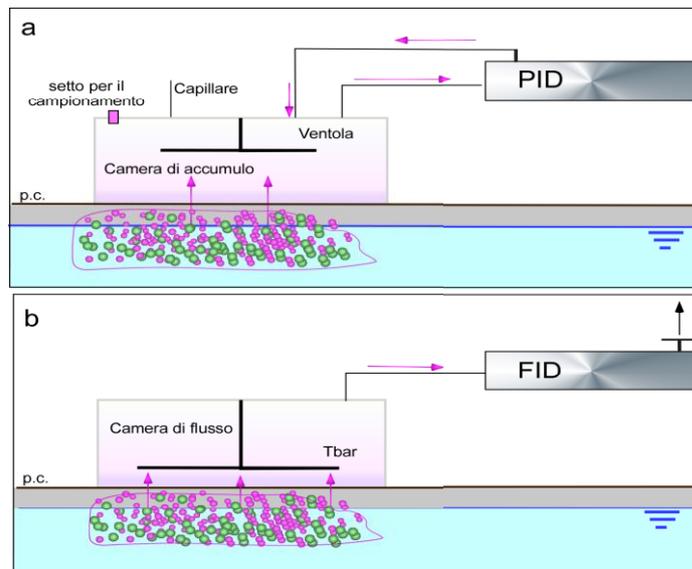


Figura 14 Schemi della Camera di Accumulo (a) e della Camera di Flusso (b)

Al fine della valutazione dei livelli di concentrazione di anidride carbonica è opportuno ricordare che la concentrazione media di CO₂ nell'aria atmosferica è di circa 700 mg/m³ (390 ppmv) (NOAA Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division, 2011) mentre il valore standard adottato in diversi paesi della UE ed extra UE per gli ambienti indoor-residenziali è pari a 1.800 mg/m³ (1.000 ppmv).

Nella **camera di flusso-CF** (Fig.14 b) il gas aspirato non viene ricircolato all'interno della stessa, la strumentazione utilizzata può essere una pompa a basso flusso, un Plo o un FID.

Questa metodica di campionamento è largamente utilizzata, in associazione ad un FID, per la valutazione delle emissioni diffuse di metano nelle discariche.

La camera di flusso può essere dotata di ventola per omogeneizzare i gas o può utilizzare con la stessa funzione un gas carrier (azoto).

La camera potrà essere utilizzata analogamente ad una sonda posta sopra il terreno prevedendo:

- una fase di spurgo dell'aria contenuta nella stessa,
- un tempo di riequilibrio per consentire al gas che fluisce dal terreno di entrare
- il campionamento tramite campionatori indiretti o diretti con analisi di laboratorio e misure di campo.

Per una camera con Volume di 24,48 L , Area di base di 0,074 m, Altezza di 0,33m e considerando una portata di spurgo di 0,25 L/min (Pompa ,FID, PID), il Tempo di spurgo dell'aria ambiente presente nella camera è di circa 96 minuti.

In presenza di terreni poco permeabili o compattati, che non producono una variazione della pressione, potrà essere valutata la possibilità di aumentare la portata a 0,5 L/min (GA).

3.4 FASE DI SVILUPPO E SPURGO

Lo **Sviluppo** della linea di campionamento viene eseguito per rimuovere aria ambiente ed eventuali particelle derivanti dalla fase di installazione dei dispositivi di campionamento nonché per valutare la tenuta del sistema.

Lo sviluppo sul punto di controllo viene eseguita con l'aspirazione di almeno 3 volte il volume del sistema, tramite strumentazione portatile: pompe a basso flusso (0,05-0,25 L/min) o Gas analyzer.

La **portata di spurgo**, potrà essere verificata tramite flussimetro e se necessario con vacuometro, e viene stabilita in funzione della:

- I. porosità del terreno;
- II. profondità alla quale è posizionato il tratto fessurato;
- III. caratteristiche dello strato più superficiale (20 cm) del punto di campionamento (terreno naturale, pavimentazione stradale, platea in cemento etc.).

<i>Porosità Terreno</i>	<i>Profondità Tratto fenestrato (m)</i>	<i>Pavimentazione</i>	<i>Portata spurgo(L/min)</i>	<i>Strumentazione</i>
<i>Media</i>	<i><1</i>	<i>no</i>	<i>0,2/0,25</i>	<i>Pompa/PID</i>
<i>Medio/bassa</i>	<i><1</i>	<i>sì</i>	<i>0,5</i>	<i>Pompa/GA</i>
<i>Medio/bassa</i>	<i>>1</i>	<i>no/sì</i>	<i>0,5</i>	<i>Pompa/GA</i>
<i>Medio/bassa</i>	<i>>10</i>	<i>no/sì</i>	<i>1</i>	<i>Pompa</i>
<i>Alta</i>	<i><1</i>	<i>no</i>	<i>0,1</i>	<i>Pompa</i>
<i>Alta</i>	<i><1</i>	<i>sì</i>	<i>0,2/0,25</i>	<i>Pompa/PID</i>
<i>Alta</i>	<i>>1</i>	<i>no</i>	<i>0,2/0,25</i>	<i>Pompa/PID</i>
<i>Alta</i>	<i>>1 / >10</i>	<i>sì</i>	<i>0,5</i>	<i>Pompa/GA</i>

Tabella 6 Portata di spurgo e strumentazione, in funzione della porosità del terreno, della profondità del punto di aspirazione del soil-gas e della pavimentazione del sito.

Nella fase di spurgo è necessario verificare i parametri (espressi in %) CH₄, CO₂, O₂, T (°C) e P (mbar) dei gas aspirati prima e dopo la fase di sviluppo. I parametri di cui sopra possono essere misurati tramite strumentazione portatile di tipo Gas analyzer. Tale strumentazione ha in genere una portata di 0,5 L/min, quindi qualora sia necessario ottenere una portata inferiore, la stessa dovrà essere associata all'utilizzo di un contenitore, da interporre tra la pompa a basso flusso ed il GA, nel quale convogliare i gas estratti per la successiva misura. L'eventuale intasamento della sonda può essere identificato utilizzando un vacuometro in linea. Un altro parametro importate da monitorare è la concentrazione nell'ambiente e nel suolo dell'ossigeno, infatti un'attenta valutazione dello stesso consente di valutare la presenza di circuitazioni d'aria ambiente nelle sonde. Il tasso di diffusione di ossigeno attraverso una sezione nel terreno varia in funzione della profondità e della porosità secondo il diagramma riportato in figura 15.

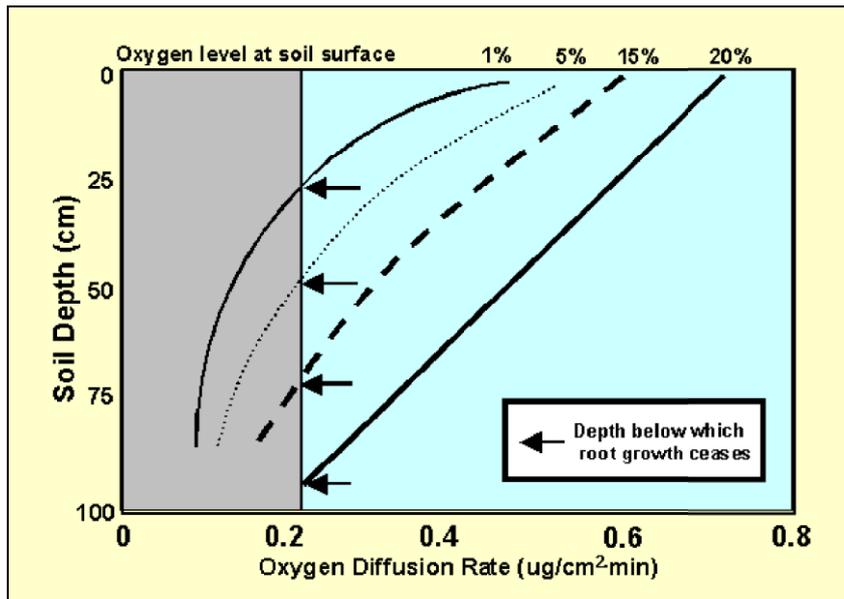


Figura 15 Diagramma di distribuzione del grado di diffusione dell'ossigeno nel suolo.

E' corretto effettuare anche la valutazione della pressione e dell'eventuale vuoto indotto dalla fase di campionamento. Il valore della pressione e le conversioni tra vuoto relativo e pressione sono indicate nella figura 16.

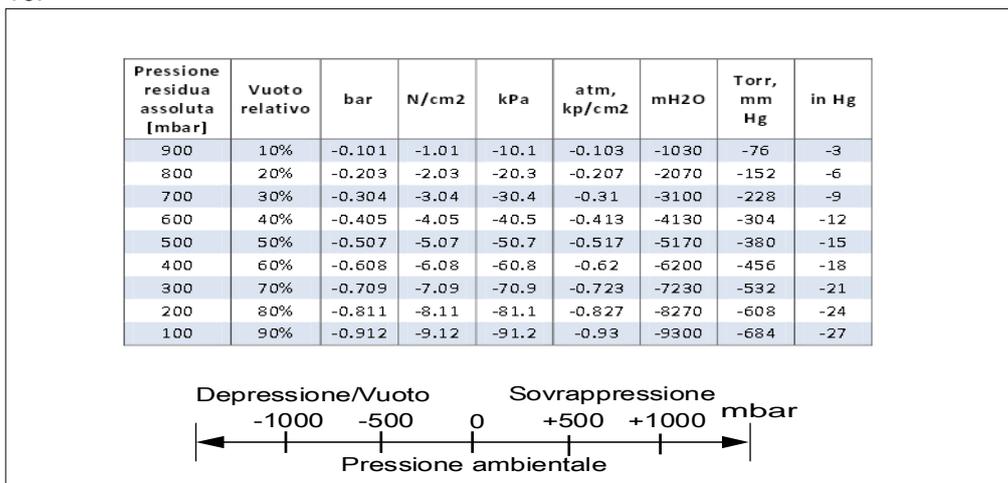


Figura 16 Valori di conversione del vuoto/pressione.

Nella fase di spurgo, che precedere il campionamento, si utilizza la stessa procedura descritta per lo sviluppo. La fase di spurgo può essere eseguita anche tramite PID come descritto nel paragrafo successivo.

3.5 STRUMENTAZIONE PORTATILE E FIALE COLORIMETRICHE

La strumentazione portatile, di norma impiegata nelle analisi di campo in siti contaminati e in discariche, ha recentemente raggiunto una elevata affidabilità. Ciò ha consentito di superare numerosi inconvenienti responsabili in passato di misure poco significative.

La strumentazione di più ampio utilizzo (Fig.17) include rilevatori a ionizzazione di fiamma (fig.16°, Flame Ionization Detector, FID), a fotoionizzazione (Fig.17b, Photo Ionization Detector, PID) ed a infrarosso (IR) ed elettrochimici (Fig.17c, Analizzatore portatile per gas, GA).



Figura 17 Strumentazione portatile a) FID, b) PID, c) GA

Le metodologie per la realizzazione della campagna di misura dei gas tramite strumentazione portatile hanno come riferimento le seguenti normative:

- Metodo EMTIC M-21 “Determination of Volatile Organic Compound Leaks” – US EPA (1993).
- Protocollo EPA-453/R-095-017 “Protocol for Equipment Leak Emission Estimates” (1995);
- MDHS 96 “Volatile Organic Compounds in air”(2000)
- UNI EN 15446“Emissioni da fughe e diffuse relative ai settori industriali - Misurazione delle emissioni da fughe di composti gassosi provenienti da perdite da attrezzature e tubazioni” (2008);

- Protocollo ISPRA Nr 0018712 (2011).

3.5a Specifiche della strumentazione

Di seguito sono descritte le caratteristiche più salienti di FID, PID e GA.

Detector a Ionizzazione di Fiamma FID, è uno strumento portatile utilizzato prevalentemente per la rilevazione di emissioni fuggitive di Metano e per la determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC). Opera con una velocità di rilevamento inferiore a 2 sec ed in un intervallo di concentrazione compreso tra 0 e 10.000ppm (1% in vol). Lo strumento presenta una pompa interna con velocità di flusso di 250 mL/min. L'analizzatore FID rileva le sostanze organiche che possono essere ionizzate mediante una micro fiamma alimentata da idrogeno e aria. Quando un composto organico passa nel detector la ionizzazione aumenta notevolmente e quindi aumenta l'intensità della corrente elettrica prodotta dal rivelatore. Tale intensità sarà proporzionale alla concentrazione delle sostanze organiche presenti nel gas analizzato, che viene distrutto in fase di misurazione. Lo strumento rileva il metano e trasforma tutti i gli altri composti in anidride carbonica non rilevabile dallo strumento.

Fotoionizzatore portatile con tecnologia PID, è uno strumento non-distruttivo per la rilevazione dei composti organici volatili (COV). La misura viene effettuata nel momento in cui il gas fluisce nella camera del detector che lo ionizza attraverso una radiazione ultravioletta proveniente da una lampada con una specifica energia; gli ioni, attirati ad un elettrodo, producono una corrente proporzionale alla concentrazione del gas.

La possibilità del PID di individuare o meno un gas dipende dall'energia della lampada e dall'energia richiesta per rimuovere un elettrone dal gas (Potenziale di Ionizzazione). Poiché potranno essere rilevati solo i composti che hanno un Potenziale di Ionizzazione (PI) inferiore all'energia della lampada del PID, nello strumento dovrà essere installata una lampada con PI maggiore rispetto a quello dei composti da ricercare. Il PI che risulta adeguato per la ricerca dei principali composti è quello della lampada 10.6 eV, che di norma è la lampada standard. Per la ricerca di particolari composti il detector può essere anche allestito con lampade con diverso potenziale di ionizzazione (8.4eV, 10.2eV e di 11.7eV). Lo strumento è in genere calibrato in fabbrica rispetto ad un gas di riferimento (isobutilene), pertanto le letture dei gas devono essere adeguate utilizzando un fattore di correzione definito Fattore di Risposta (FR).

Il Fattore di Risposta viene calcolato dividendo la concentrazione del gas (C) per la concentrazione rilevata dallo strumento riferita all'Isobutilene (C_{PID}).

$$FR = \frac{C}{C_{PID}}$$

Per esempio, se 100ppm di un gas producono una misura del PID pari a 50ppm, allora FR per il gas è pari a 2 (100/50). Quindi per ottenere la concentrazione del gas partendo dalla concentrazione misurata con PID dovremo moltiplicare quest'ultima per il relativo FR (fornito in genere dalla ditta costruttrice). Il campo di misura del PID è compreso tra 1 ppb e 20.000 ppm. Le misure possono essere effettuate con intervalli >1 sec, e registrate in continuo. Il fotoionizzatore è dotato di una pompa di aspirazione interna con flusso di campionamento di 220-250 ml/min.

Analizzatore portatile per gas GA, è uno strumento non-distruttivo per la rilevazione di CO₂, CH₄ e CO, con sensore infrarosso (IR) e di O₂, H₂S e NH₃, con sensori elettrochimici, consente inoltre di rilevare Temperatura (°C) e Pressione (mbar).

Il campo di misura del GA varia in funzione dei composti ed in particolare per:

- CO₂ e CH₄, è compreso tra 0 e 100% vol, con un limite di quantificazione pari a 1%;
- O₂ è tra 0 e 25% vol, con una precisione della risoluzione pari a 0,02%;
- CO è tra 0 e 10000 ppm, con una precisione della risoluzione pari a 30 ppm;
- H₂S è tra 0 e 300 ppm, con una precisione della risoluzione pari a 1 ppm;
- NH₃ è tra 0 e 1000 ppm, con una precisione della risoluzione pari a 1 ppm,

Il GA è dotato di pompa aspirante interna, ad elevata prevalenza, con portata di 500 mL/min.

I campi di risoluzione della strumentazione portatile sopradescritta (FID, PID, GA) sono confrontati in figura 18.

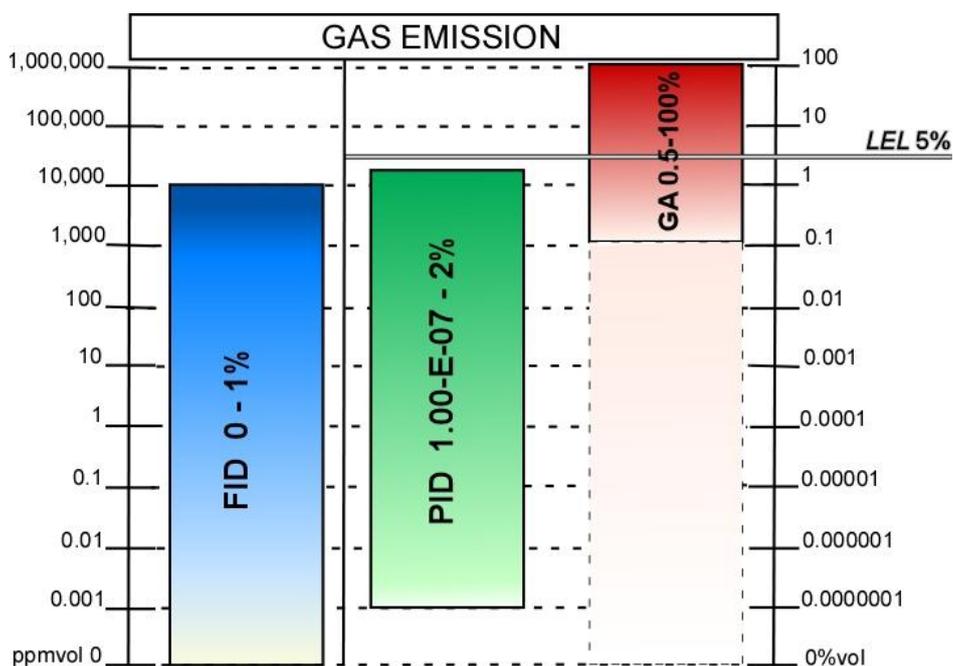


Figura 18 Schema comparativo della risoluzione della strumentazione portatile

3.5b Campionamento e misura con Fotoionizzatore portatile PID

Il campionamento e la misura tramite PID richiede che siano realizzati e/o individuati i punti di controllo e verificate le condizioni descritte nei precedenti paragrafi, riassumibili nei seguenti punti:

- **condizioni meteo-climatiche;**
- **caratteristiche costruttive dei dispositivi di campionamento e tipologia della pavimentazione;**
- **soggiacenza delle acque sotterranee,**
- **spurgo e campionamento delle acque in caso di utilizzo dei piezometri;**
- **contaminanti significativi e loro PI, lampada idonea per il PID.**

Le fasi di campionamento e misura possono essere schematizzate secondo gli STEPs mostrati in tabella.

<p style="text-align: center;">STEP1 <u>TEST DI SICUREZZA E DI PRE-SPURGO con GA</u></p> <p style="text-align: center;">ARIA: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA SOIL GAS: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA</p> <p style="text-align: center;">CH₄>1% ATTUARE UN ADEGUATO INTERVALLO TEMPORALE DI MONITORAGGIO CH₄>5% ATTIVARE MISE PER PERICOLO DI ESPLOSIONE E INCENDIO E MONITORAGGIO</p>
<p style="text-align: center;">STEP2 <u>SPURGO con POMPA/GA O PID</u></p> <p style="text-align: center;">RIMOZIONE DI 3/5 VOLTE IL VOLUME DELLA LINEA DI CAMPIONAMENTO</p>
<p style="text-align: center;">STEP3 <u>TEST DI TENUTA con GAe/o PID</u></p> <p style="text-align: center;">ARIA: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA SOIL GAS: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA</p> <p style="text-align: center;">VERIFICA TREND Conc. con PID</p>
<p style="text-align: center;">STEP4 <u>RIEQUILIBRIO DEL SISTEMA</u></p> <p style="text-align: center;">ATTENDERE ALMENO 2 MIN PER OGNI LITRO DI GAS SPURGATO</p>
<p style="text-align: center;">STEP5 <u>TEST DI TENUTA con GA e/o PID</u></p> <p style="text-align: center;">ARIA: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA SOIL GAS: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA</p> <p style="text-align: center;">VERIFICA TREND Conc. con PID</p>
<p style="text-align: center;">STEP6 <u>MISURA con PID e FIALE COLORIMETRICHE</u> <u>CAMPIONAMENTO con FIALE ADSORBENTI</u></p> <p style="text-align: center;">VERIFICA TREND Conc. con PID</p>
<p style="text-align: center;">STEP7 <u>TEST DI TENUTA con GA</u></p> <p style="text-align: center;">ARIA: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA SOIL GAS: CH₄, O₂, CO₂, PRESSIONE E TEMPERATURA</p>

Tabella 7 Fasi del campionamento

3.5b 1 Procedura di campionamento

Il PID risulta particolarmente versatile in quanto può essere utilizzato per la misura dell'aria ambiente (STEL/TLV, TWA ...) e in tutti i dispositivi di campionamento (SSGs, SSGp, Piezometri, Camera di Flusso CF, Camera di Accumulo CA) per la misura dei soil gas.

La linea di campionamento per il soil gas più frequentemente utilizzata si compone di una sonda connessa tramite una valvola (V), un beccuccio e tubazione in teflon al campionatore indiretto attivo (fiala adsorbente-f) inserito verticalmente. Il flusso del gas è indotto da una pompa (P) a basso flusso (50-500mL/min) è controllato con un flussimetro (F) come riportato nello schema di figura 19.

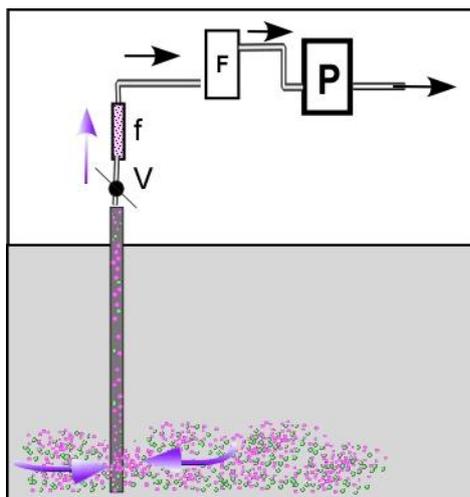


Figura 19 Esempio di schema di campionamento con fiale. Legenda :sonda SGS, valvola chiusura (V), fiala per desorbimento termico o chimico (f), flussimetro (F) e pompa a basso flusso (P). Tubazione di connessione della strumentazione in teflon.

Il PID ha la possibilità di acquisire le misure in tempo reale, con intervallo temporale tra le letture a partire da un secondo, e di trasferirle ad un personal computer. Quindi tramite l'utilizzo di software specifici è possibile eseguire una rappresentazione grafica della concentrazione dei soil gas in funzione del tempo, che consente di valutare:

1. la concentrazione dei gas presenti nella miscela gassosa;
2. la verifica dello spurgo, della tenuta del sistema (circuitazione di aria ambiente) e del tempo di campionamento;
3. la verifica della adeguatezza della capacità adsorbente delle Fiale (per desorbimento chimico o termico).

La misura dei soil gas con PID può essere eseguita anche contestualmente al campionamento, in quanto il PID non modifica la composizione dei soil gas (Fig. 20).

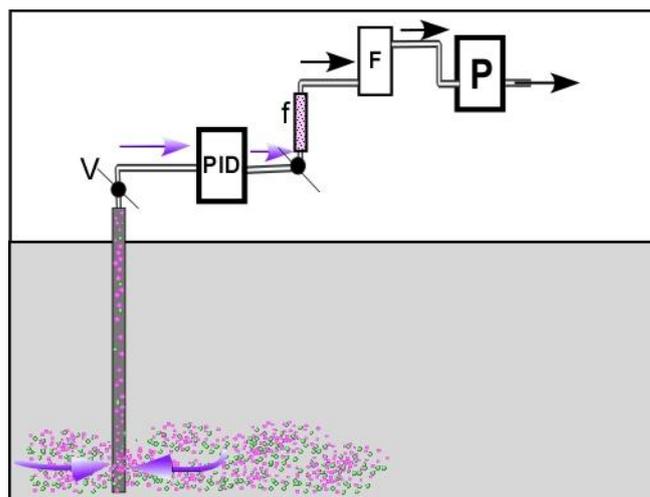


Figura 20 Esempio di schema di campionamento con PID e fiale. Legenda : sonda SGS, valvola chiusura (V), fiala per desorbimento termico o chimico /colorimetrica (f), flussimetro (F) e pompa a basso flusso (P). Tubazione di connessione della strumentazione in teflon.

3.5 b 1a Procedura per la misura della concentrazione dei gas

Determinazione delle concentrazioni

La speciazione dei singoli composti volatili può essere determinata in funzione del potenziale di ionizzazione ed i valori di ciascuno rappresentano la sommatoria dei gas a PI inferiore. Quindi considerando i composti volatili in relazione ai contaminanti presenti nel sito è necessario conoscerne il potenziale di ionizzazione (PI), in modo da definire un ordine dello stesso, secondo il quale dovrà essere effettuata la misura della concentrazione.

La concentrazione del composto, inoltre, è funzione di un fattore di risposta dello strumento rispetto al gas di riferimento (isobutilene), pertanto per determinarla nella miscela si dovrà operare effettuando:

- a) lo zero ambiente;
- b) la misura del composto con PI più basso;
- c) la misura del composto con PI più alto;
- d) la misura degli altri gas significativi;
- e) la misura dei COV totali.

Misure di screening

E' opportuno che sia effettuata preliminarmente al campionamento una misura speditiva dei COV totali e dei composti presenti nella miscela gassosa, al fine di individuare i campionatori più idonei per le analisi di laboratorio e per stabilire il tempo di campionamento di questi ultimi.

La misura di screening potrà consistere in una lettura delle concentrazioni della durata di almeno un minuto.

La scelta del campionatore è comunque strettamente correlata alla metodica di riferimento utilizzata nonché alla concentrazione del contaminante da ricercare.

Quest'ultimo dato rappresenta uno dei principali problemi nella selezione delle fiale adsorbenti in quanto è supposto, sulla base delle concentrazioni riscontrate in falda o nel suolo. Da ciò l'importanza di eseguire una misura nella fase preliminare, che consentirà di valutare la concentrazione approssimativa del composto ed indirizzare la scelta della fiala adsorbente più idonea.

Inoltre, poiché in alcune linee guida viene fornita la seguente equazione per determinare il tempo di campionamento (t):

$$t \text{ (min)} = \frac{1000 \left(\frac{L}{m^3}\right) Lq(\mu g)}{LR \left(\frac{\mu g}{m^3}\right) Q \left(\frac{L}{min}\right)}$$

è stato confrontato il tempo determinato con questa equazione, quando nei termini in essa riportata sono inseriti i dati relativi al PID e quelli che si otterrebbero con un campionamento con fiala a carboni attivi per desorbimento chimico. Nel caso specifico sono stati inseriti i dati relativi alla strumentazione utilizzata da ARTA Abruzzo, che sono:

- Lq dato dalla massa minima quantificabile, pari a 1 µg;
- LR limite di riferimento, che corrisponde, nel caso di misure dirette, alla concentrazione del contaminante misurata con il PID (C_{PID});
- Q portata di campionamento, che per il PID è pari a 0,25 L/min.

Con i dati ottenuti è stata elaborata una tabella che, in funzione della concentrazione rilevata con PID, confronta il tempo di campionamento ottenuto per la misura tramite PID (**t1**) con quelli ottenuti in due casi con differente Lq. In particolare nel caso in cui la massa minima quantificabile stabilita sia pari a 0,1µg (es. per fiala a carboni attivi) **t2**, e nel caso in cui Lq sia pari a 0,004 (es. per fiala a desorbimento chimico) **t3**. Inoltre è stato valutato il volume di gas aspirati per le prime due condizioni.

$t \text{ 1(min)} = 1000 (L/m^3) * 1(\mu g) / [C_{PID} (\mu g/m^3) * 0,25 (L/min)]$
$t \text{ 2(min)} = 1000 (L/m^3) * 0,1(\mu g) / [C_{PID} (\mu g/m^3) * 0,25 (L/min)]$
$t \text{ 3(min)} = 1000 (L/m^3) * 0,004(\mu g) / [C_{PID} (\mu g/m^3) * 0,25 (L/min)]$

$LR=C_{PID}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$t_1(\text{min})$ $Lq1\mu\text{g}$	$Lq\ 0,1\mu\text{g}$ $t_2(\text{min})$	$Lq\ 0,004\mu\text{g}$ $t_3(\text{min})$	$L\ \text{aspirati}$
>2000	2	0,2	0,008	0,5-0,05
1000	4	0,4	0,016	1-0,1
500	8	0,8	0,032	2-0,2
250	16	1,6	0,064	4-0,4
200	20	2	0,08	5-0,5
150	27	2,7	0,1	7-0,7
100	40	4	0,16	10-1
50	80	8	0,32	20-2
25	160	16	0,64	40-4
20	200	20	0,8	50-5
15	267	27	1	66,7-6,7
10	400	40	1,6	100-10
5	800	80	3,2	200-20
1	4000	400	16	400-40

Tabella 8 Stima del tempo di campionamento e dei litri di gas aspirato per misure eseguite con PID e Fiale

La tabella evidenzia che nelle misure eseguite con PID, qualora siano riscontrate concentrazioni inferiori a $500\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, sono necessari tempi di campionamento superiori a 8 minuti mentre il campionamento eseguito con fiala a carboni attivi, per composti con $Lq= 0,1$, necessita di solo di 0,8 minuti. I tempi individuati dalla formula per il campionamento con fiale per desorbimento sollevano delle perplessità, poiché il tempo minimo di campionamento previsto dalle specifiche metodiche varia da 1,3, 8 o 24 ore.

Le stesse metodiche evidenziano inoltre ulteriori elementi utili per la scelta delle fiale adsorbenti che di seguito descritti.

Un primo elemento da verificare è l'affinità del sorbente presente nella fiala rispetto ai composti ricercati. Un'ulteriore elemento è il volume delle fiale. Infatti fiale con maggiori volumi rendono più elevata la probabilità di rilevare la maggior parte o tutti i composti presenti nella miscela. Il volume della fiala influenza la capacità adsorbente poiché questa è correlata alla superficie ed alla quantità di adsorbente presente nella stessa.

Descrizione Fiale desorbimento chimico	Assorbente (mg)
<i>Fiale a carboni attivo Standard</i>	50/100
<i>Fiale a carboni attivo Large</i>	200/400
<i>Fiale a carboni attivo Jumbo</i>	200/800

La capacità adsorbente può però essere ridotta dalla presenza di altri composti e da vapore acqueo. Nelle fiale per desorbimento termico infatti si inserisce nella linea di campionamento con tale funzione. In genere si valuta in modo speditivo la capacità adsorbente come pari al 25% in peso del sorbente contenuto. Ad esempio per una fiala Large con peso dell'adsorbente pari a 200 mg la massima concentrazione che può essere adsorbita è di 50 mg.

Infine la velocità del flusso del gas nella fiala influenza la capacità adsorbente. Per fiale Standard la velocità teorica del flusso ottimale è 50 mL/min. Tuttavia, si osservano variazioni trascurabili per portate delle pompe comprese tra 5 a 200 mL/min. Alte portate di campionamento possono essere utilizzate per composti con alto punto di ebollizione come PCB e idrocarburi policiclici aromatici (IPA) in aria.

Di seguito si riportano alcuni esempi di tempi, volumi e portate di campionamento indicati dalle metodiche analitiche MDHS, EPA, UNI EN.

<i>METODICA MDHS N.96</i>					
<i>PER FIALE A CARBONI ADSORBENTI PER DESORBIMENTO CHIMICO</i>					
<i>Sostanza</i>	<i>Conc.</i>	<i>vol L</i>			
<i>VOC</i>	<i>1-1000 mg/m3</i>	<i>10</i>			
<i>Fiala (standard)</i>					
<i>Sostanza</i>	<i>Conc. TWA</i>	<i>Vol L</i>	<i>portata ml/min</i>	<i>tempo di campionamento (h)</i>	<i>analisi</i>
<i>C. vinile</i>	<i>3 ppm</i>	<i>5</i>	<i>50</i>	<i>1,6</i>	<i>GCFID</i>
<i>Fiala (standard)</i>					
<i>Sostanza</i>	<i>Conc. TWA</i>	<i>Vol L</i>	<i>portata ml/min</i>	<i>tempo di campionamento (h)</i>	<i>analisi</i>
<i>TCE</i>	<i>100 ppm 550mg/m3</i>	<i>3</i>	<i>200</i>	<i>3,3</i>	<i>GCFID</i>

Tabella 9 METODICA MDHS N.96

UNI EN 13649 (2002)					
Sostanza (TCE,PCE BTEX...)					
<i>range della concentrazione 0,5-2000 mg/m³</i>					
PER FIALE A DESORBIMENTO CHIMICO					
<i>Conc. carboni</i>	<i>volume L</i>	<i>Q mL/min</i>	<i>TEMPO DI CAMPIONAMENTO (minuti)</i>	<i>Lq mg/m³</i>	<i>analisi</i>
<i>>100mg (carboni attivi)</i>	15	500	10-30 comunque >5	0,1	<i>Gas cromatografia FID</i>
<i>>1000mg (carboni attivi)</i>	30	1000	30	0,001	<i>CGM</i>

Tabella 10 Metodica UNI EN 13649 (2002)

EPA TO 17r (1999)						
Sostanza (TCE,PCE BTEX...)						
PER FIALE A DESORBIMENTO TERMICO						
<i>Conc.</i>	<i>volume L</i>	<i>Q mL/min</i>	<i>volume L</i>	<i>Q mL/min</i>	<i>tempo di campionamento (h)</i>	<i>analisi</i>
<i>0,5-25 ppb</i>	1	16,7	4	66,7	1	<i>Gas cromatografia FID</i>

Tabella 11 Metodica EPA TO 17r (1999)

Misure complete

Il primo controllo dei soil gas con PID ed il confronto con le analisi di laboratorio consentirà di verificare se i composti sono stati tutti individuati. Inoltre, sarà possibile valutare la rappresentatività delle misure effettuate tramite PID nelle campagne di misura successive indirizzando quelle di laboratorio, secondo i criteri indicati nel paragrafo 4.

Le concentrazioni così calcolate possono essere ulteriormente verificate in campo tramite idonee fiale colorimetriche, secondo la procedura riportata nel paragrafo 3.5b.

La durata della misura acquisita in continuo dovrà essere comunque superiore a 2 minuti (per consentire di acquisire almeno 60-120 letture) e tale da individuare la concentrazione alla quale il dato tende a stabilizzarsi.

Stabilizzazione del dato

La stabilizzazione del dato si ha in genere quando lo scostamento percentuale dall'ultima misura non eccede il 5%. Le misure potranno comunque essere valutate in modo adeguato solo con la retta di regressione così come definito nel paragrafo 3.5 b 2.

Procedura di calcolo della concentrazione

Il calcolo della concentrazione può essere eseguito secondo la metodica UNI EN 15446:2008 (AIB) e la nota tecnica TN-106 Rae Systems (2010), che prevedono la procedura di seguito illustrata.

La metodica UNI EN 15446:2008: Se è presente **un solo** composto la concentrazione (C_{FR}) si ottiene moltiplicando la concentrazione misurata con il PID (C_{PID}) per il fattore di correzione (FR), fornito dalla casa costruttrice del detector **$C_{FR} = C_{PID} \times FR$**

La Nota tecnica TN-106 Rae Systems (2010): Per una miscela di gas *invece* prevede la seguente formula $\sum C_i = FR_m \times \sum C_i PID$

Dove FR_m è il Fattore di correzione per una miscela di gas, e si determina dalla somma delle frazioni molari di ogni composto X_i diviso per il rispettivo fattore di correzione FR_i :

$$FR_m = \frac{1}{\frac{X_1}{FR_1} + \frac{X_2}{FR_2} + \frac{X_i}{FR_i}}$$

La frazione molare (X_i) di ogni singolo composto si ottiene dividendo la $C_i PID$ per la $C_{tot} PID$.

$$\sum C_i PID = C_1 PID + C_2 PID + C_3 PID + C_4 PID + C_i PID$$

$$X_1 = \frac{C_1 PID}{C_{tot} PID} \quad X_2 = \frac{C_2 PID}{C_{tot} PID} \quad X_3 = \frac{C_3 PID}{C_{tot} PID} \quad X_4 = \frac{C_4 PID}{C_{tot} PID} \quad X_i = \frac{C_i PID}{C_{tot} PID}$$

Nella FR_m ottenuto dovrà essere moltiplicato per la $\sum C_i PID$ per individuare le singole concentrazioni dei composti (C_i).

$$\sum C_i = FR_m \times \sum C_i tPID$$

$$C_1 = X_1 \times C_{tot}, \quad C_2 = X_2 \times C_{tot}, \quad C_3 = X_3 \times C_{tot}, \quad C_4 = X_4 \times C_{tot},$$

$$C_i = X_i \times C_{tot}$$

Pertanto se i composti, ipotizzati quali componenti della miscela gassosa, sono stati tutti individuati i valori misurati coincideranno o saranno molto prossimi a quello dei COV totali.

$$C_{\text{COV Totali}} = \sum C_i$$

Se $C_{\text{COV Totali}} \neq \sum C_i$

L'eventuale difformità dei valori di COV totali rispetto a quello della somma dei singoli composti:

- a) $C_{\text{COV Totali}} > \sum C_i$, potrebbe essere dovuta alla presenza di altri composti che non sono stati misurati
- b) $C_{\text{COV Totali}} < \sum C_i$, potrebbe derivare dalla presenza di sostanze con energia di ionizzazione molto simili ($\Delta PI < 0,4\text{eV}$), che determinano un segnale amplificato.

La metodica non prevede tali condizioni.

Per ovviare alla situazione descritta nel caso b, in cui la somma delle concentrazioni dei composti forniscono un valore superiore a quello dei COV totali, vien proposto il **metodo interno** di seguito descritto.

Metodo interno per il calcolo della concentrazione C*

1. individuare un ordine delle sostanze in funzione del potenziale di ionizzazione (PI) decrescente
2. sottrarre alla concentrazione (C) del composto misurato con PI più elevato, opportunamente corretta con FR, quella del composto misurato con PI immediatamente più basso (individuato sperimentalmente entro un intervallo minore di 0,4eV) per ottenere la Concentrazione (C*) del primo composto

$$C^*_1 = \text{CPID}_{1(\text{PI}>)} * \text{FR}_1 - \text{CPID}_{2(\text{PI}<)} * \text{FR}_2$$

$$C^*_2 = \text{CPID}_{2(\text{PI}>)} * \text{FR}_2 - \text{CPID}_{3(\text{PI}<)} * \text{FR}_3$$

$$C^*_3 = \text{CPID}_{3(\text{PI}>)} * \text{FR}_3 - \text{CPID}_{4(\text{PI}<)} * \text{FR}_4$$

Le concentrazioni riscontrate potranno essere ulteriormente verificate in campo tramite fiale colorimetriche e con i dati di laboratorio.

Esempio di misura con PID

Nella tabella 10 sono riepilogate le procedure di calcolo delle concentrazioni eseguite tramite PID secondo la metodica UNI EN 15446:2008 e le indicazioni fornite dalla nota tecnica RAE Systems-TN - 106 2010, e nella tabella 11 quelle effettuate con il metodo interno in un sito contaminato da: Tetracloroetilene, Tricloroetilene e 1,2 Dicloroetilene.

Metodo: UNI EN 15446:2008 e RAE Systems-TN -106 2010

$$C_{tot} PID = C_{cvPID} + C_{1.2DCEPID} + C_{TCEPID} + C_{PCEPID}$$

$$X1 = \frac{C_{cvPID}}{C_{tot} PID}$$

$$X2 = \frac{C_{1.2DCEPID}}{C_{tot} PID}$$

$$X3 = \frac{C_{TCEPID}}{C_{tot} PID}$$

$$X4 = \frac{C_{PCEPID}}{C_{tot} PID}$$

Sostanza	CPID	PI	X	FR	X/FR	FRm	C** (µg/m ³)
1,2Dicloroetilene(1,2 DCE)	33300	9,65	0,332667333	0,75	0,44	0,695	23150,95
Tricloroetilene (TCE)	37800	9,45	0,377622378	0,65	0,58		26279,46
Tetracloroetilene(PCE)	29000	9,33	0,28971029	0,7	0,41		20161,49

Tabella 12 Dati significativi relativi alla procedura di misura tramite PID in un sito contaminato da solventi clorurati.

$$CTVOC PID = 36000 \mu g/m^3 (PI10,FR1)$$

$$\Sigma C^{**} = 69591,90 mg/m^3 \text{ (sostanze } \Delta PI < 0,4 eV)$$

$$\Sigma C PID = 33300 + 37800 + 29000 = 100100 \mu g/m^3$$

$$FRm = \frac{1}{\frac{0,33}{0,751} + \frac{0,37}{0,65} + \frac{0,29}{0,70}} = 0,7$$

$$C_{1.2 DCE} = 0,33 * C_{tot} = 23150,95 \mu g/m^3$$

$$C_{TCE} = 0,38 * C_{tot} = 26279,46 \mu g/m^3$$

$$C_{PCE} = 0,29 * C_{tot} = 20161,49 \mu g/m^3$$

Il confronto tra la misura dei COV totali (36000 µg/m³) e quella dei singoli composti (69591,90 µg/m³), derivate dalla applicazione della metodica di calcolo UNI EN 15446:2008 e RAE Systems-TN -106 2010, evidenzia una difformità tra i due risultati. In particolare evidenzia valori in eccesso del dato acquisito dalle singole misure corrette rispetto alla misura diretta dei COV

Applicando il Metodo Interno, che prevede di individuare un ordine delle sostanze in funzione del potenziale di ionizzazione (PI) decrescente ed effettuare le successive misure come riportato in tabella 12.

Sostanza	PI	FR	CPID $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CFR (FR*CPID) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C* $\mu\text{g}/\text{m}^3$
COV totali	10	1,00	36000	36000	3600
1,2Dicloroetilene(1,2 DCE)	9,65	0,75	33300	24975	405
Tricloroetilene (TCE)	9,45	0,65	37800	24570	4270
Tetracloroetilene(PCE)	9,33	0,70	29000	20300	20300

Tabella 13 Dati significativi relativi alla procedura di misura tramite PID in un sito contaminato da solventi clorurati e calcolo delle concentrazioni (C*) con metodo interno.

Quindi la concentrazione (C*) del composto con PI più elevato si ottiene sottraendogli la concentrazione del composto con PI più basso

$$C_{1,2\text{DCE}} = \text{CPID}_{1,2\text{DCE}} \cdot \text{FR} - \text{CPID}_{\text{TCE}} \cdot \text{FR} \quad C^*_{1,2\text{DCE}} = 24975 - 24570 = 405 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$C_{\text{TCE}} = \text{CPID}_{\text{TCE}} \cdot \text{FR} - \text{CPID}_{\text{PCE}} \cdot \text{FR} \quad C^*_{\text{TCE}} = 24570 - 20300 = 4270 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$C_{\text{PCE}} = \text{CPID}_{\text{PCE}} \cdot \text{FR} \quad C^*_{\text{PCE}} = 20300 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\Sigma C_i = C_{1,2\text{DCE}} + C_{\text{TCE}} + C_{\text{PCE}} \quad \Sigma C^* = 405 + 4270 + 20300 \quad \Sigma C^* = 24975 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Con l'applicazione del metodo interno la concentrazione dei COV totali ($36000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) è congruente con il dato ottenuto per i singoli composti in quanto risulta più elevata di quella ottenuta dalla somma dei singoli composti ($24975 \mu\text{g}/\text{m}^3$),

Per ulteriore conferma dei calcoli del metodo interno è stato effettuato anche il controllo in campo con fiale colorimetriche. La verifica effettuata con le fiale colorimetriche ha evidenziato la presenza di Tetracloroetilene in concentrazioni pari a 3 ppm.

$$C_{\text{PCE}} = 165,80 / 0,0224 \cdot 3 \text{ (ppm)} = 22205 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

GASTEC 133LL Contaminante PCE	Volume di campionamento (mL)	Tempo di campionamento (sec)		F _c	C _f conc. misurata sulla fiala (ppm)	FC (ppm)	C = C _f * F _c C	
		T. aspirazione	T. reazione				(ppm)	(µg/m ³)
1° campionamento	50	15						
1° lettura			45	3	1	3	3	20020

Tabella 14 Esempio di misura con fiala colorimetrica utilizzando una pompa con portata di 200mL/min

Indefinitiva il confronto dei risultati ottenuti applicando le due metodiche evidenziano

$$\Sigma C^*_i = 24975 \mu\text{g}/\text{m}^3 \quad \Sigma C^{**}_i = 69591,9 \text{mg}/\text{m}^3$$

Sostanza	PI	FR	CPID µg/m ³	CFR (FR * C _{PID}) µg/m ³	C * µg/m ³	C fiala colorimetrica µg/m ³	C ** µg/m ³
COV totali	10	1,00	36000	36000	36000	-	-
1, 2Dicloroetilene (1,2 DCE)	9,65	0,75	33300	24975	405	n.r.	23150,95
Tricloroetilene (TCE)	9,45	0,65	37800	24570	4270	n.r.	26279,46
Tetracloroetilene(PCE)	9,33	0,70	29000	20300	20300	20020	20161,49

Tabella 15

Il Metodo interno ha individuato $C_{COV\ Totali} > \Sigma C^*_i$

Il metodo TN-106 Rae Systems (2010) ha individuato $C_{COV\ Totali} < \Sigma C^{**}_i$

La fiala colorimetrica (UNI EN 1231-1999) ha fornito un dato utile solo per PCE.

Utilizzo dei dati acquisiti in continuo con PID

Le misure in continuo con PID, consentono di verificare:

- la correttezza dello spurgo,
- la tenuta del sistema
- il tempo di campionamento.

Per tale finalità i dati acquisiti in continuo possono essere scaricati su personal computer e plottati per ottenere la retta di regressione lineare. La retta che "interpola" meglio la nuvola di punti è definita dalla distribuzione congiunta delle due variabili tempo e concentrazione, avente equazione $y = \alpha + \beta x$

dove

α : intercetta, il punto in cui la retta incrocia l'asse delle ordinate (altezza della linea e corrisponde al valore atteso di Y quando X= 0);

β : inclinazione della retta di regressione di Y su X e indica di quante unità cambia Y per una variazione unitaria che si verifica nella X, corrisponde al tasso di variazione della concentrazione del gas nel tempo (dc/dt).

Il Coefficiente di determinazione R^2 , misura la variabilità di Y rispetto a X e può assumere valori compresi fra 0 e 1, il valore 0 indica assenza di correlazione e quindi una misura non significativa mentre valori superiori a 0,8 indicano una correlazione positiva e significativa.

Il coefficiente R^2 della curva viene computato con una complessa formula e riscontrato graficamente mediante una funzione di Excel® Microsoft. Le possibili situazioni individuate dall'andamento della curva sono riepilogate in figura 21.

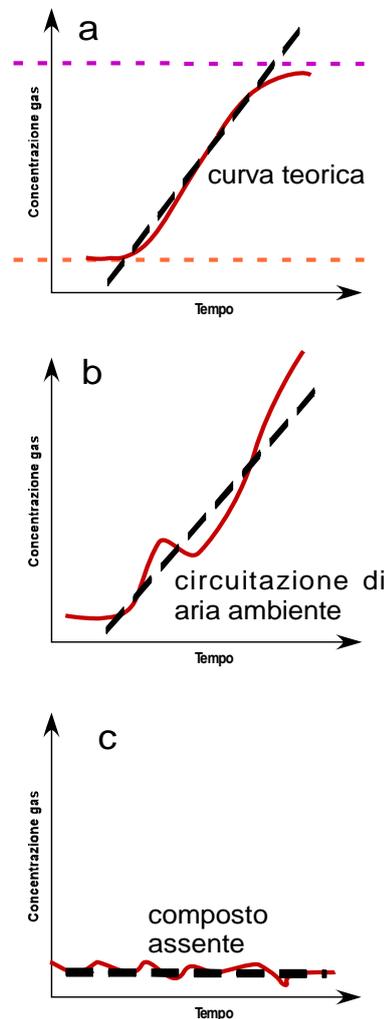


Figura 21 *Rappresentazione della distribuzione della concentrazione del gas nel tempo. a) curva teorica per un campionamento significativo, b) curva in presenza di ingresso di aria nella linea di campionamento, c) assenza di flusso del contaminate.*

Un andamento della curva simile a quello di figura 20a rappresenta la distribuzione teorica dei dati, quello descritto nella figura 20b può essere riconducibile ad una diluizione del gas, connessa a circuitazione d'aria mentre nel caso riportato in figura 20c all'assenza del composto.

3.5b 2 Verifica dello spurgo, della tenuta del sistema (circuitazione di aria ambiente) e del tempo di campionamento

Qualora nella fase iniziale del campionamento, completata la fase di spurgo con GA e atteso il tempo di riequilibrio, si osservino concentrazioni molto basse (Fig. 22) e che si discostano nettamente dalla retta (circondate in rosso) tale distribuzione può essere riconducibile ad una diluizione del gas, connessa a circuitazione d'aria o ad una durata della fase di spurgo non adeguata a rimuovere tutta l'aria ambiente presente nella linea. Il campionamento potrà essere ritenuto significativo se la retta di regressione presenta un $R^2 > 0,8$.

Qualora si ottenga la regressione lineare con $R^2 < 0,8$ l'operatore dovrà selezionare l'intervallo temporale tale che il calcolo della regressione della retta abbia un $R^2 > 0,8$, tuttavia la misura dovrà essere ritenuta non valida se non sarà possibile effettuare alcuna correzione. .

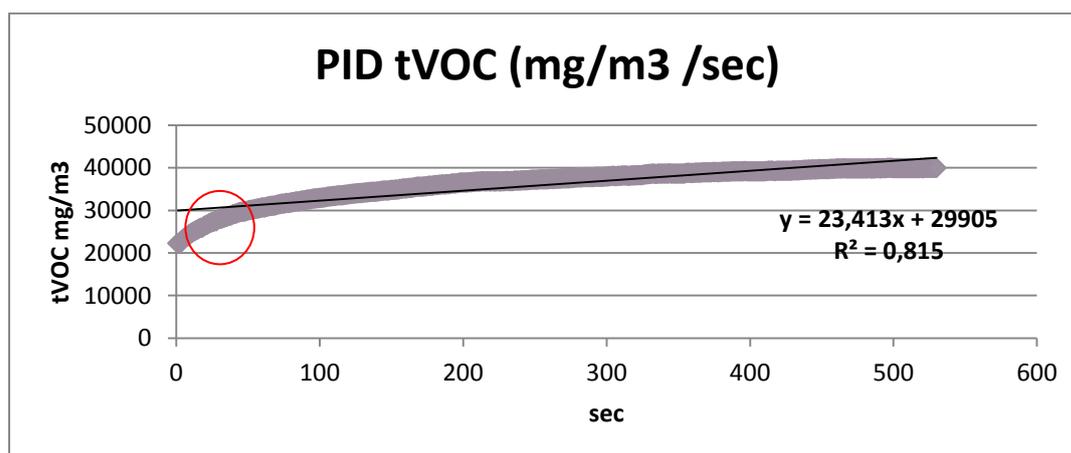


Figura 22 Esempio di retta di regressione per COV totali.

Per ottenere una distribuzione dei dati che si avvicini a quella della retta teorica si dovrà avere $R^2 > 0,9$ (Fig. 22).

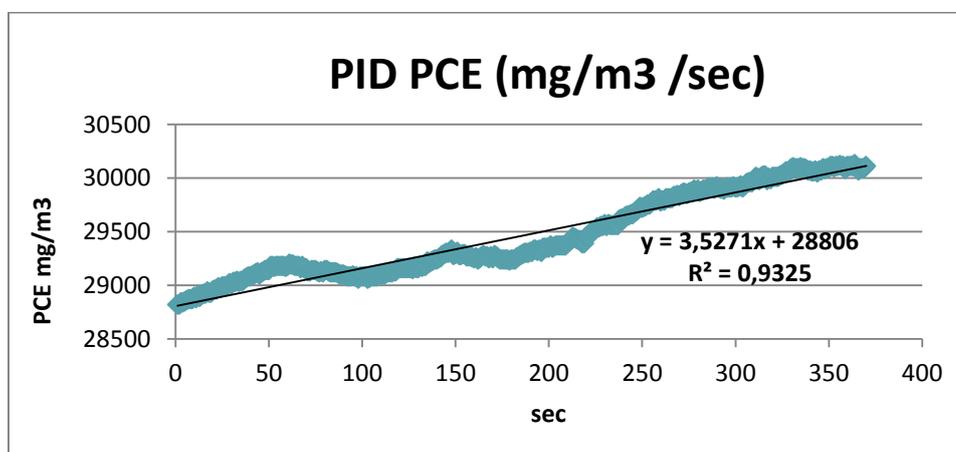


Figura 23 Esempio di retta di regressione per PCE.

L'analisi della retta può inoltre evidenziare la presenza di brusche variazioni della distribuzione dei dati per brevi intervalli temporali, che possono essere imputate a momentanei ingressi di aria, per mancanza di tenuta della linea di campionamento, circuitazione d'aria ambiente o variazioni delle portate di aspirazione (Fig. 23).

La registrazione dei dati in continuo e la possibilità di verificare in tempo reale l'andamento delle concentrazioni ci permettono di ottimizzare le modalità di campionamento e di individuare, in funzione dei campionatori, il tempo di campionamento, la loro tipologia e capacità.

3.5 b 3 Verifica della adeguatezza della capacità adsorbente delle Fiale (per desorbimento chimico o termico)

Il controllo della corretta capacità della fiala adsorbente di norma si esegue in laboratorio analizzando lo strato di backup delle fiale (OSHA T-005/2010, EPATO17/1999), tale verifica può essere attuata direttamente in campo tramite PID effettuando la prima misura con il dispositivo e successivamente posizionando il PID a valle della fiala.

La concentrazione dei singoli composti e dei COV tot., misurati con PID a valle della fiala, devono risultare assenti o essere inferiore al 5% della concentrazione rinvenuta nella prima misura.

Valori superiori al 5% indicano una situazione di rilascio e di perdita del campione (breakthrough); sarà quindi necessario ripetere il campionamento prevedendo l'utilizzo di fiale con una maggiore capacità adsorbente e/o inserire nella linea di campionamento un numero adeguato di fiale.

3.5c Campionamento ed analisi con fiale colorimetriche

Le fiale colorimetriche sono conformi alla norma UNI EN 1231-1999 e consentono di discriminare molti composti chimici fornendo una stima della concentrazione del gas ricercato in tempo reale, dopo l'aspirazione di un volume noto di gas con una pompa.

Le fiale, in vetro (chiuso alle estremità), contengono una matrice solida, che, per mezzo di un reagente (sostanza rilevatrice), dopo il passaggio dei gas e in presenza del composto da ricercare, varia di colore. La linea di demarcazione ottenuta consente la lettura diretta (in ppm) delle concentrazioni dei Cov sulla scala di calibrazione stampata sulla superficie (Fig. 24). La concentrazione misurata, che si consiglia di marcare con un pennarello indelebile poiché con il passare del tempo il colore si altera, in alcuni casi dovrà essere corretta per un fattore (indicato nelle schede tecniche) legato alla concentrazione misurata. Alcune fiale inoltre richiedono anche la correzione in temperatura e pressione.

Nelle tabelle 2 e 3 sono mostrati i fattori di correzione relativi ad una fiala per la misura del Tetracloroetilene (PCE).

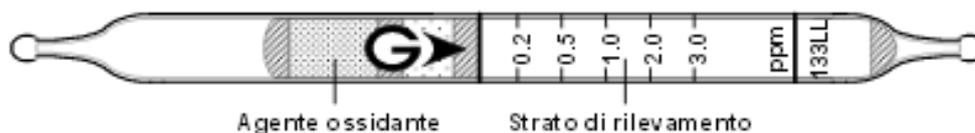


Figura 24 Fiala colorimetrica 133LL per PCE della GASTEC.

Temperatura misurata °C	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°
<i>F_{Ct}</i>								
fattori di correzione per la t °C	1,5	1,35	1,2	1,1	1	0,95	0,88	0,85

Tabella 16 Esempio di determinazione del fattore di correzione per la Temperatura *F_{Ct}* per il composto PCE

<i>F_{Cp}</i> fattore correzione per la pressione (hPa=1mmbar)
$F_{Cp} = 1013 * \text{Concentrazione misurata in fiala} / P \text{ misurata}$

Tabella 17 Determinazione del fattore di correzione per la pressione

3.5c 1 Modalità di campionamento con fiale colorimetriche

Per uniformare le modalità di campionamento con le analisi di laboratorio, si consiglia di effettuare la misura inserendo la fiala nella linea di campionamento delle sonde permanenti (Fig. 25), temporanee e nelle camere di flusso/accumulo, aspirando con una pompa a basso flusso con portata di 200-250mL/min.

In figura 26 sono illustrati esempi di utilizzo delle fiale nelle linee di campionamento; a) con sonde/piezometro, b) con sonde e PID posto prima della fiala, per ottenere un doppio riscontro analitico, c) e d) con camera di accumulo e di flusso e PID.

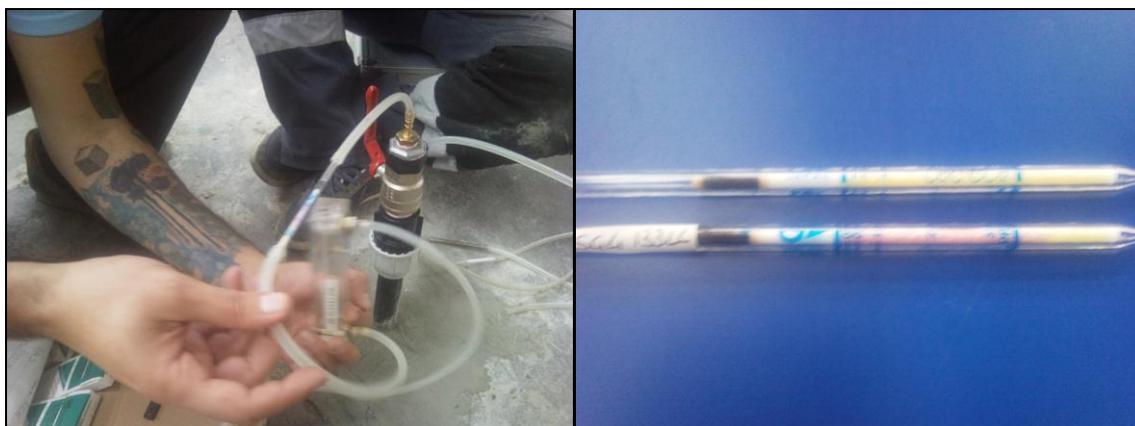


Figura 25 Fase del campionamento con fiale colorimetriche a) e esempio di confronto tra la fiala risultata positiva per TCE in viola e una fiala integra.

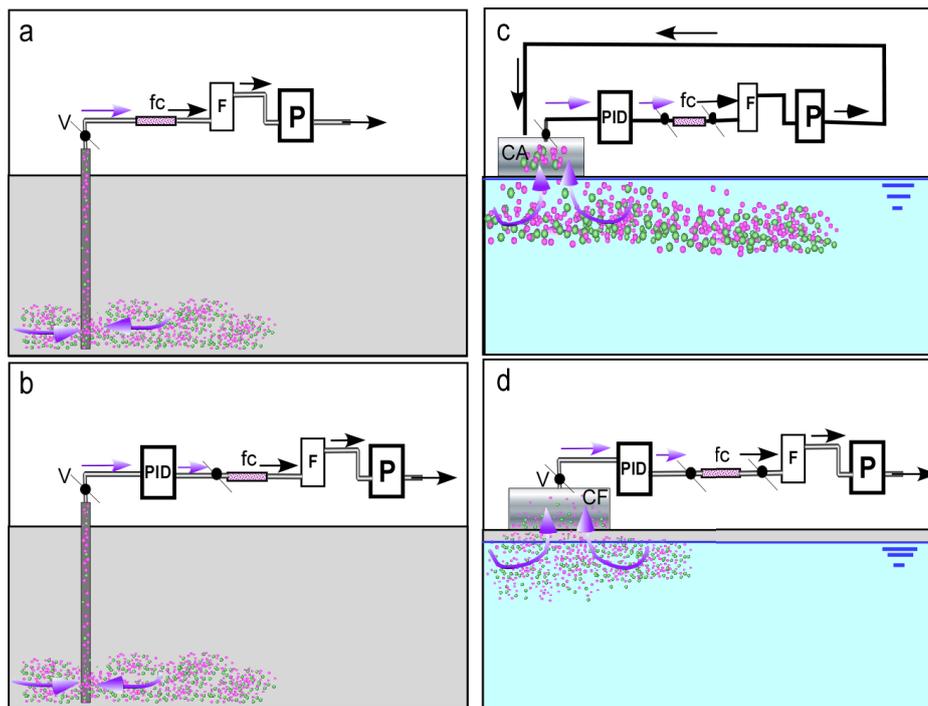


Figura 26 Esempio di schema di campionamento con fiale colorimetriche. Legenda :camera di flusso CV, camera di accumulo CA o sonda SGS, valvola chiusura (V), strumentazione portatile PID, fiala colorimetrica (fc), flussimetro (F) e pompa a basso flusso (P), tubazione di connessione della strumentazione in teflon

3.5c2 Tempo di campionamento delle fiale colorimetriche

Il tempo di campionamento è definito sulla base del volume di gas che deve essere aspirato per l'intervallo di misura di ogni singolo composto ed è dato dalla somma del tempo di aspirazione più il tempo di reazione. Di seguito sono riportati due esempi relativi al Tetracloroetilene (PCE) e al Tricloroetilene (TCE) per le fiale GASTEC 133LL e 132LL.

Ad esempio, per verificare la presenza e la concentrazione di Tetracloroetilene, sarà necessario aspirare un volume di 50 mL di soil gas per 15 sec ed attendere ulteriori 45 sec al fine di verificare l'avvenuta reazione, che potrebbe individuare la massima concentrazione. Tale reazione sarà evidenziata dal marcato cambiamento della colorazione del reagente da giallo a viola, il viraggio può indicare una concentrazione compresa tra 1 e 3 ppm di PCE sulla fiala, che andrà opportunamente corretta con un fattore pari a 3 ed individuerà pertanto una concentrazione in un range di 3-9 ppm. Qualora non si verifichi alcuna reazione, sarà necessario proseguire con un secondo campionamento di ulteriori 50 mL di soil gas, aspirando per ulteriori 15 secondi ed attendendo 45 secondi per la verifica del viraggio, se si verifica il cambiamento di colore questo individuerà un range di concentrazione tra 0,2-3 ppm. Infine, se la fiala non ha subito alcun cambiamento nella colorazione, la concentrazione del composto sarà inferiore a 0,2 ppm. Pertanto, sarà necessario effettuare il terzo ed ultimo campionamento aspirando per ulteriori 30 secondi ed attendendo per 90 secondi, per verificare l'eventuale presenza del contaminato in concentrazione compresa tra 0,1-0,2 ppm sulla fiala, tale concentrazione dovrà essere corretta dal fattore di correzione per la concentrazione misurata pari a $\frac{1}{2}$, che equivale ad una concentrazione compresa tra 0,005-0,1ppm di PCE. Utilizzando la fiala colorimetrica relativa al TCE ed applicando un procedimento

analogo secondo i volumi ed i tempi indicati nella tabella, si andranno a verificare se nei soil gas è presente il TCE in concentrazioni comprese tra 0,375-8,8 ppm. Poiché la stessa fiala del TCE individua anche 1,2-Dicloroetilene, per discriminare i diversi composti è importante annotare oltre alla concentrazione rilevata anche il tempo di reazione necessario perché si verifichi la colorazione del substrato assorbente.

GASTEC range concentrazione 0,1-9 ppm Contaminante PCE	Volume di campionamento (mL)	Tempo di campionamento (sec)		Fc	Cf conc. misurata sulla fiala (ppm)	C= Cf* Fc (ppm)
		Q 0,2 (L/min)				
		T. aspirazione	T. reazione			
1° campionamento	50	15				
1° lettura			45	3	1-3	3-9
2° campionamento	50	15				
2° lettura			45	1	0,2-3	0,2-3
3° campionamento	100	30				
3° lettura			90	1/2	0,1-0,4	0,1-0,2

Tabella 18 Esempio di schema di campionamento con fiale colorimetriche per PCE e pompa a basso flusso

GASTEC range concentrazione 0,125 - 8,8 ppm Contaminante TCE	Volume di campionamento (mL)	Tempo di campionamento (sec)		Fc	Cf conc. misurata sulla fiala (ppm)	C= Cf* Fc (ppm)
		Q 0,2 (L/min)				
		T. aspirazione	T. reazione			
1° campionamento	50	15				
1° lettura			45	2,2	1,8-4	4-8,8
2° campionamento	50	15				
2° lettura			90	1	0,25-4	0,25-4
3° campionamento	100	60				
3° lettura			180	1/2	0,25-0,5	0,125-0,25
Contaminante secondario 1,2DCE						
evidenziato nella lettura del 2° campionamento avendo aspirato 100 mL						
2° lettura			<90	1,5	0,25-4	0,375-6

Tabella 19 Esempio di schema di campionamento con fiale colorimetriche per TCE e 1,2 DCE e pompa a basso flusso.

La formula di conversione da ppmv a mg/m³ (2) consente di ottenere le concentrazioni rilevate con le fiale in termini di µg/L.

$$(2) \text{ mg/m}^3 = \text{ppm} \times M/22.4 \times 273/(273 + t) \times P/1013$$

Dove M è il peso molecolare della sostanza, 22.4 (L) è il peso di 1 mol a 0°C ad una pressione atmosferica pari a 1, t è la temperatura ambientale misurata, 273°K rappresenta la temperatura assoluta,

1013 (hPa) corrisponde ad 1 atmosfera di pressione espressa in Ettopascal e P è la pressione atmosferica misurata espressa in Ettopascal.

Di seguito sono riportate le principali caratteristiche delle fiale più utilizzate per il controllo nei siti contaminati.

Contaminante	fiala GASTEC	Range conc. (ppm)	Sostanze coesistenti
TCE	132LL	0,125-8,8	PCE
1.2 DCE	132LL	0,375-6	
TCE	132L	1-70	Tetracloruro di carbonio, Idroc. Alogenati
<i>Benzyl chloride</i>	132L	1,6-20	
PCE	133LL	0,1-9	1.2 DCE
PCE	133L	1-75	
Pentacloroetano	133L	40-500	
PCE	133M	2-250	
PCE	133H	7-900	TCE
CV	131L	0,1-6,6	
toluene	122	5-690	Xylene - Benzene
toluene	122L	1-100	Etylene - Idroc. Aromatici
Xylene	122L	2-200	
Etylbenzene	122L	1-70	
vapor acqueo	6	0,5-32 mg/L	

Tabella 20 Tipologie delle fiale colorimetriche della GASTEC utili nei siti contaminati

Contaminante	Sigla fiala UNIPHOS	Range conc. (ppm)	Sostanze coesistenti
1.2 DCE	SDH - 4M	20 - 400	TCE
TCE	SCE - 2M	0,5 - 32	Idroc. alogenati
TCE	SCE - 4L	20 - 250	1.2 DCE
PCE	STE - 3	2,5 - 200	1.2 DCE
Ethyl Benzene	SEB - 4M	30-400	
Gasoline	SGA - 6L	300 - 6000	
BENZENE	SBE - 2	1,25 - 100	H2S
CV	SVC - 2M	0-20	TCE-PCE
TOLUENE	STO - 4M	10 - 300	H2S, CO, n - Hexane, Xylene
TOLUENE	STO - 2	1 - 100	Stirene, isobutilene, xilene
Xilene	SXY - 4	25-2000	Benzene, Toluene

Mercury Va	SHG- 1L	0.1 – 2 mg/m3	H2S
Hydro Carbons (PID tubes for VOC's)	SHE – 5L		

Tabella 21 Tipologie delle fiale colorimetriche della UNIPHOS utili nei siti contaminati

Contaminante	fiala Kitagawa	Range conc. (ppm)	Sostanze coesistenti
TCE	134SA	5-300	
TCE	134SB	0,2-36,8	
PCE	135SA	5-300	
PCE	135SB	0,2-10	
PCE	135SG	40-500	
CV	132SC	0,1-12	
1,3- Dichloropropane	194S	10-500	
CV	132SB	5-500	
toluene	124SB	2-100	
Trichloromethane	152S	23-500	
Xylene	143SA	5-1000	
Etylbenzene			
Benzene	118SB	5-200	
Benzene	118SE	1-80 0,2-1	

Tabella 22 Tipologie delle fiale colorimetriche della Kitagawa utili nei siti contaminati

4 CRITERI PER LA VALUTAZIONE DELLA PERFORMANCE DELLE ANALISI CON PID IN RAPPORTO ALLE ANALISI DI LABORATORIO

La significatività del dato analitico acquisito tramite PID rispetto a quello di laboratorio dovrà essere testata tenendo conto dei seguenti criteri:

1. Concentrazione dei composti ricercati compresa entro il range di rilevabilità del PID (>1 ppb fino a 20.000 ppm);
2. Strumentazione calibrata, e qualora si eseguano misure in contraddittorio con il proponente, verifica preliminare dell'allineamento della strumentazione;
3. Scostamento percentuale delle misure effettuate con PID in ogni set di campionamento inferiore al 25%;

4. Scostamento percentuale delle concentrazioni determinate con PID e in Laboratorio inferiore al 30%.

1-Quando la concentrazione dei composti è inferiore al range di rilevabilità del PID, è opportuno verificare la presenza dei composti utilizzando campionatori quali Fiale per desorbimento termico, Canister o Sacche Tedlar che consentono di prelevare e concentrare i composti.

2-La calibrazione dello strumento è indispensabile per l'attendibilità del dato, qualora si eseguano misure in contraddittorio con il proponente è opportuno verificare preliminarmente l'allineamento delle misure della strumentazione di parte e di ARTA.

3- Lo Scostamento percentuale delle misure effettuate è una misura della precisione relativa dell'intera procedura di campionamento. Esso viene verificato per lo stesso composto e per due campionamenti condotti con le stesse modalità e tempi, attraverso la seguente formula:

$$\text{Precisione analitica \%} = \left[\left(\frac{X1-X2}{X} \right) \right] \times 100$$

X1 = media del primo set di misure

X2 = media del secondo o set di misure

X = media di X1 e X2.

4- Lo Scostamento percentuale delle concentrazioni determinate con PID e in Laboratorio (EPA To 17r) dovrà essere inferiore al 30% potrà essere così valutato.

$$\text{Audit \%} = \left[\left(\frac{C_{\text{Laboratorio standard}} - C_{\text{misurata PID}}}{C_{\text{Laboratorio standard}}} \right) \right] \times 100$$

C laboratorio = concentrazione del composto determinata in laboratorio

C misurata PID= concentrazione del composto determinata dalle misure opportunamente corrette del PID.

BIBLIOGRAFIA

Parte Quarta titolo V “Bonifica dei siti contaminati” del D.lgs. 152 (2006) e ss.mm.ii

Parte V “Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera” D.Lgs. 152/06

Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati (revisione 2), APAT (2008)

Guidance for the evaluation and mitigation of subsurface vapour intrusion to indoor air, Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency, USA. EPA (2005)

Proposta integrativa del “Protocollo operativo” per il campionamento e l'analisi dei siti contaminati Fondo scavo e pareti APAT (2006)

“Performance-based measurement systems (PBMS)”, EPA Federal Register/Vol. 62, No. 193 (1997)

“Guidance on monitoring landfill gas surface emissions” Wales EA (LFTGN07 v2, 2010).

“Protocollo per la verifica delle concentrazioni in aria di Sostanze Volatili nei siti contaminati” Protocollo SIN di Venezia, Porto Marghera ISS, INAIL, ARPAV (2013)

“Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati”, revisione 2 APAT (2008)

Appendice V “Applicazione dell'Analisi di Rischio ai punti vendita carburante APAT (2008)

Bozza di “Protocollo ISPRA-INAIL (ex-ISPEL) per la valutazione del rischio associato all'inalazione di vapori e polveri, in ambienti aperti e confinati nei siti di bonifica” (2010)

Presenza di CO₂ e H₂S in ambienti indoor-residenziali: analisi critica delle conoscenze di letteratura Gaetano Settimo(a), Silvia Brini(b), Luigi Turrio Baldassarri(a), Annamaria De Martino(c), Arianna Lepore(b), Federica Moricci(b)

“Applicazione dell'analisi di rischio alla bonifica dei siti contaminati: sviluppi tecnici e normativi” SiCO (2013) “

“Criteri e metodologie applicative per la misura del soil gas” Protocollo SIN di Venezia, Porto Marghera (ISPRA 2014)

“Protocollo per la verifica delle concentrazioni in aria di Sostanze Volatili nei siti contaminati” SIN di Venezia, Porto Marghera“ (INAIL, ISPRA, ISS, ARPAV 2013)

“Linee guida per il monitoraggio attivo dei gas interstiziali del terreno (soil gas)”, ARPA Veneto

“Campionamento dei gas interstiziali e rilievo delle emissioni di vapori dal terreno in corrispondenza dei siti contaminati”, ARPA Piemonte

“Criteri per campionamento e analisi di gas interstiziali”, ARPA Liguria

“Indicazioni tecniche per il campionamento attivo e analisi dei soil gas”, ARPA Lombardia

“Performance-based measurement systems (PBMS)” USEPA (1999)

“Determination of Volatile Organic Compound Leaks” Metodo EMTIC 21-USEPA (1993)

Definizione di modalità per l’attuazione dei piani di monitoraggio e controllo (PMC)-seconda emanazione – Allegato H «Modalità attuative di un programma LDAR per raffinerie e impianti chimici.» Protocollo ISPRA Nr 0018712 (2011)

“Methods for measuring flow of carbon dioxide through soils in the volcanic setting” Napoli '91. International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation. Tonani and Miele, (1991)

“Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas” Chiodini et al., (1998)

West Systems Portable diffuse flux meter Carbon dioxide, Methane & Hydrogen sulfide (2007)

Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (EPA/625/R-96/010b), Metodo EPA To 17r (1999)

“Correction Factors, Ionization Energies, and Calibration Characteristics” Technical note TN-106 Rae Systems Inc.(2010)

“Protocollo Phytoscreening” ARTA, SIN Bussi sul Tirino (2014).

ALLEGATO A - METODI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

Tratto dal Protocollo del SIN di Venezia, Porto Marghera“ Protocollo per la verifica delle concentrazioni in aria di Sostanze Volatili nei siti contaminati” 2013

Elenco indicativo dei metodi adeguati all'applicazione della procedura; l'eventuale adozione di metodi alternativi a quelli sotto elencati dovrà garantire gli stessi, o superiori, livelli prestazionali.

Analita	Metodo di campionamento	Metodo di analisi	Limite di quantificazione
Inorganici gassosi			
Mercurio	UNI EN 15852:2010 NIOSH 6009, OSHA 140	UNI EN 15852:2010	10 ng/m ³
Aromatici			
Benzene	EPA TO15 1999 UNI EN 14662-2:2005 UNI EN 14662-4:2005 Unichim MU 1576: 2001 EPA TO17: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007 UNI EN 14662 parti 1, 2, 3, 4, 5-2005	EPA TO15: 1999 UNI EN 14662-2:2005 UNI EN 14662-4:2005 Unichim 1576: 2001 EPA TO17: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004 UNI EN 14662 parti 1, 2, 3, 4, 5-2005	0,5 µg/m ³
Stirene	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	0,5 µg/m ³
Toluene	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 UNI EN ISO 16000-5:2007	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	0,5 µg/m ³

Per le sostanze oggetto del protocollo, ad eccezione per il campionamento del Mercurio gassoso totale, non sono riportati i metodi NIOSH – OSHA perché nati per l'applicazione in ambito lavorativo/industriale.

Analita	Metodo di campionamento	Metodo di analisi	Limite di quantificazione
Alifatici clorurati (**)			
Cloruro di vinile	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004	0,3 µg/m ³
Tricloroetilene	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	0,3 µg/m ³
Alifatici clorurati cancerogeni (**)			
1,2 Dicloroetano	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 199 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 199 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	0,1 µg/m ³
Diclorometano	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	0,1 µg/m ³
Tetracloroetilene	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007	EPA TO15: 1999 EPA TO17: 1999 Unichim MU 1576: 2001 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	0,1 µg/m ³
Idrocarburi alifatici (**)			
ΣC5-C8	EPA TO15: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007	MassDEP APH 2009 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	50 µg/m ³
ΣC9-C12	EPA TO15: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007	MassDEP APH 2009 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004	50 µg/m ³
ΣC9-C10	UNI EN 15549:2008 EPA TO15: 1999 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 UNI EN ISO 16000-5:2007 UNI EN ISO 16000-12:2008	UNI EN 15549:2008 MassDEP APH 2009 UNI EN ISO 16017-1:2002 UNI EN ISO 16017-2:2004 ISO 16000-6:2004 UNI EN ISO 16000-12:2008	30 µg/m ³

ALLEGATO B - PRINCIPALI FATTORI DI CONVERSIONE

<i>Per convertire da</i>	<i>a</i>	<i>Moltiplica per</i> <i>(M = Peso Molecolare)</i>
<i>mg/m³</i>	<i>μg/m³</i>	<i>1000</i>
	<i>μg/l</i>	<i>1</i>
	<i>ppm in volume (20°C)</i>	<i>24,04/M</i>
	<i>ppm in peso</i>	<i>0,8347</i>
<i>μg/m³</i>	<i>mg/m³</i>	<i>0,001</i>
	<i>μg/l</i>	<i>0,001</i>
	<i>ppm in volume (20°C)</i>	<i>0,02404/M</i>
	<i>ppm in peso</i>	<i>834,7 x 10⁻⁶</i>
<i>μg/l</i>	<i>mg/m³</i>	<i>1</i>
	<i>μg/m³</i>	<i>1000</i>
	<i>ppm in volume (20°C)</i>	<i>24,04/M</i>
	<i>ppm in peso</i>	<i>0,8347</i>
<i>ppm in volume (20°C)</i>	<i>mg/m³</i>	<i>M/24,04</i>
	<i>μg/m³</i>	<i>M/0,02404</i>
	<i>μg/l</i>	<i>M/24,04</i>
	<i>ppm in peso</i>	<i>M/28,8</i>
<i>ppm in peso</i>	<i>mg/m³</i>	<i>1,198</i>
	<i>μg/m³</i>	<i>1,198 x 10³</i>
	<i>μg/l</i>	<i>1,198</i>
	<i>ppm in volume (20°C)</i>	<i>28,8/M</i>

ALLEGATO C - ELENCO DEI PARAMETRI

PARAMETRI AMBIENTE	METODO ANALISI		PARAMETRI SOIL GAS	METODO ANALISI	
T° C	2		T° C	2	
P mbar	2		P mbar	2	
O2 %	2		O2 %	2	
CO2 %	2		CO2 %	2	
CH4 %	2		CH4 %	2	
NH3 ppm	2		NH3 ppm	2	
H2S ppm	2		H2S ppm	2	
CO ppm	2		CO ppm	2	
SOIL GAS ED EMISSIONI IN ARIA DAL SUOLO					
PARAMETRI	CAMPIONATORI	METODO ANALISI	PARAMETRI	CAMPIONATORI	METODO ANALISI
COV TOTALI	-	2			
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI			ALIFATICI ALOGENATI		
			CANCEROGENI		
Benzene	CA	1-2	Tribromometano	CA	1
Etilbenzene	CA	1-2	1,2 dibromoetano	CA	1
Stirene	CA		Dibromoclorometano	CA	1
Toluene	CA	1-2	Bromodiclorometano	CA	1
p-Xilene	CA	1-2			
ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI					
Clorometano	CA	1	CLOROBENZENI		
Triclorometano	CA	1	Monoclorobenzene	CA	1
Cloruro di Vinile	CA	1-2	1,2 diclorobenzene	CA	1
1,2-Dicloroetano	CA	1	1,4 diclorobenzene	CA	1
1,1 Dicloroetilene	CA	1	1,2,4, - Triclorobenzene	CA	1
Tricloroetilene	CA	1-2	1,2,4,5- Tetraclorobenzene	CA	1
Tetracloroetilene	CA	1-2	Pentaclorobenzene	CA	1
Esaclorobutadiene	CA		Esaclorobenzene	CA	1

ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI			IDROCARBURI		
1,1 – Dicloroetano	CA	1	Alifatici C5-C8	CA	1
Cis 1,2 – Dicloroetilene	CA	1-2	Alifatici C9-C12	CA	1
Trans 1,2 - Dicloroetilene	CA	1-2	Aromatici C9-C10	CA	1
1,2 – Dicloropropano	CA	1	Aromatici C11-C12	CA	1
1,1,2 - Tricloroetano	CA	1			
1,2,3 Tricloropropano	CA	1	ALTRO		
1,1,2,2, - Tetracloroetano	CA	1	MTBE	CA	1-2
1,1,1 – Tricloroetano	CA	1	ETBE	CA	1

CA: Fiala a Carboni Attivi per desorbimento chimico o termico ed analisi GC/MS,

1 Analisi di laboratorio **2** Misure di campo



VERBALE RILEVAZIONE SOIL GAS

Verbale n° _____ del _____

pag. 1 di _____

<p>ALTRE INFORMAZIONI:</p> <p>Ente richiedente _____</p> <p>Protocollo della richiesta n° _____ del _____ Tecnici ARTA del Distretto di Chieti, LUOGO DI PRELIEVO: _____</p> <p>Comune: _____</p> <p>Il responsabile, data conoscenza del motivo della visita, ha invitato la persona reperita al momento dell'accesso a presenziare al controllo.</p>	<p>Attività esercitata _____ Ragione sociale: _____ Responsabile legale _____ Cognome _____ Nato _____ Nome _____ residente a _____ Via _____ Qualifica _____</p> <p>Presente all'ispezione _____ Cognome: _____ Nome: _____ nato a _____ residente a _____ Qualifica: _____</p>
--	--

CONDIZIONI METEO-AMBIENTALI:

Data		O ₂ %	
Meteo		CO ₂ %	
Vento		H ₂ s	
Pressione barometrica		NH ₃	
Data ultima pioggia		CH ₄ %	
Temp°C			

TIPOLOGIA E UBICAZIONE DEI PUNTI DI CONTROLLO

Tipo di sonda (acciaio, PVC...)			n. _____ piezometri utilizzati/ quali punti di prelievo per il soil gas profondo	Interni (I) N. _____ D/m. Ed. m ²	Esterni (E) N. _____ D/m. sito m ²
	standard	installata			
Profondità (m) da p.c.			Dotati di valvole di chiusura ed idoneo attacco portagomma da 6mm	<input type="checkbox"/> si	<input type="checkbox"/> no
Lunghezza (m)					
Diametro (mm)			n. _____ Sistemi per il monitoraggio dei Soil Gas superficiale (SGSS)	Interni (I) N. _____ D/m. Ed. m ²	Esterni (E) N. _____ D/m. sito m ²
Spessore fenestrato (cm)					
Diametro fori fenestratura (mm)			Dotati di valvole di chiusura ed idoneo attacco portagomma da 6mm	<input type="checkbox"/> si	<input type="checkbox"/> no

Presente al controllo il Responsabile del laboratorio _____ incaricato dalla Ditta per le seguenti attività:

- Spurgo con Test di tenuta per perdite e corto-circuitazione tramite verifica di O₂
- Prelievo con Test di tenuta per perdite e corto-circuitazione tramite verifica di O₂

NOTE _____

LA DITTA

I VERBALIZZANTI

Ver.0.1/13



Distretto Provinciale di Chieti - Via Speziali, 52 - 66100 Chieti
 Tel.: 0871/42321 Fax: 0871/405267 e-mail: dist.chieti@artabruzzo.it
 Cod. Fisc. 91059730852 - P. I.V.A. 0152230852

Verbale n° ___ del _____

pag. di ___

Fase di spurgo aspirazione di 3 volte il volume del sistema tramite strumentazione portatile-
 mod. _____

flussimetro , vacuometro e controllo dei parametri del soil gas aspirato

PIEZ./SGSS		PIEZ. Soglia m dal b. p.	PS	Diametro Dispositivo	Volume spurgo (L) (Sogg. Falda / prof fenestrato(m) Diametro (m) $V=nRZ^2h \cdot 1000$)	Portata (ml)	tempo di spurgo (min)	Tempo di requilibrio (in h) 2m H ₂ O
L Sigla	ubicazione							

P) Area pavimentata- S)area non pavimentata

Misure di campo con Test di tenuta strumento _____

PIEZ./ SGSS	Indicazioni di con- circazione	l'ave spurgo							l'out spurgo					l'pressione BAROMETRICA mbar	
		O ₂ A	l eMI* °C	bal	H ₂	CH ₄ %	CO ₂ %	O ₂ %	O ₂ A	CH ₄ %	bal	CO ₂ %	O ₂ %		

Note _____

LA DITTA

I VERBALIZZANTI



