



Agenzia Regionale per la Prevenzione  
e Protezione Ambientale del Veneto

# LINEE GUIDA PER IL MONITORAGGIO ATTIVO DEI GAS INTERSTIZIALI DEL TERRENO (SOIL GAS)

**Dipartimento Provinciale di Venezia (\*)**

**Servizio Rischio industriale e Bonifiche**

Via Lissa, 6

30171 Venezia Mestre Italy

Tel. +39 041 5445511 - Fax +39 041 5445500

e-mail: [dapve@arpa.veneto.it](mailto:dapve@arpa.veneto.it)

**Dipartimento Laboratori (\*\*)**

**Unità Operativa Aria**

Via Ospedale Civile, 22

35121 Padova Italy

Tel. 049-8227841 Fax 049-8227940

e-mail: [dlpd@arpa.veneto.it](mailto:dlpd@arpa.veneto.it)

**Redazione**

dott. Federico Fuin (\*), dott. GianMaria Formenton (\*\*), dott. Carlo Moretto (\*)

LINEE GUIDA PER IL MONITORAGGIO ATTIVO DEI GAS INTERSTIZIALI DEL TERRENO (SOIL GAS).....	3
1 INTRODUZIONE.....	3
2 VARIABILI AMBIENTALI E VARIABILI ASSOCIATE ALLE TECNICHE DI MONITORAGGIO .....	3
3 POSIZIONAMENTO DELLE SONDE DI MONITORAGGIO DEL SOIL GAS.....	4
3.2 PROFONDITÀ DI CAMPIONAMENTO.....	4
4 INSTALLAZIONE DELLE SONDE DI MONITORAGGIO .....	5
4.1 TECNICHE DI INSTALLAZIONE .....	5
4.1.1. Sonde installate all'interno di fori di sondaggio. ....	5
4.1.2 Sonde infisse direttamente nel terreno. ....	6
4.2. MATERIALI COSTRUTTIVI DELLE SONDE DI CAMPIONAMENTO.....	7
4.3 TEMPI DI RIEQUILIBRIO .....	7
5 CONDIZIONI AMBIENTALI .....	7
5.1 FREQUENZA DELLE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO .....	7
5.2 EFFETTO DELLE PRECIPITAZIONI E DELLE VARIAZIONI DELLA PRESSIONE ATMOSFERICA .....	8
6 VARIABILI ASSOCIATE AL CAMPIONAMENTO .....	8
6.1 PORTATA DI SPURGO E CAMPIONAMENTO .....	8
6.2 VOLUME DI SPURGO.....	9
6.2.1 Determinazione del volume di spurgo. ....	9
6.3 VOLUME DI CAMPIONAMENTO .....	10
6.4 TEST DI TENUTA .....	10
6.4.1 Monitoraggio delle concentrazioni di ossigeno ed anidride carbonica.....	10
6.4.2. Test di mantenimento del vuoto.....	10
6.4.3 Test di tenuta con traccianti. ....	11
7 TECNICHE DI MISURA DEI GAS INTERSTIZIALI .....	11
7.1 RILEVAZIONE DEI PARAMETRI AMBIENTALI .....	11
7.2 METODI DA CAMPO .....	12
7.2.1 Metodi di screening.....	12
7.2.2. Metodi analitici da campo.....	13
7.3 METODI DI CAMPIONAMENTO DIRETTO .....	14
7.3.1. Campionamento mediante pipettoni a due vie, bottiglie e sacche.....	14
7.3.1. Campionamento mediante canister. ....	15
7.4 METODI DI CAMPIONAMENTO INDIRETTO.....	15
7.4.1. Campionamento attivo mediante tubi adsorbenti.....	16
8 ANALISI DI LABORATORIO.....	17
8.1 LISTA DEI CONTAMINANTI DA RICERCARE NEL SOIL GAS.....	17
8.2 LIMITI DI RILEVABILITÀ .....	17
8.3 METODI ANALITICI.....	18
8.3.1 Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento diretto. ....	18
8.3.3 Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento indiretto. ....	18
8.4 CONTROLLO DI QUALITÀ DEL DATO .....	20
8.4.1 Qualità nel campionamento. ....	20
8.4.2 Qualità nell'analisi. ....	21
BIBLIOGRAFIA .....	23

# LINEE GUIDA PER IL MONITORAGGIO ATTIVO DEI GAS INTERSTIZIALI DEL TERRENO (SOIL GAS)

## 1 INTRODUZIONE

Lo studio della distribuzione delle concentrazioni delle sostanze contaminanti nei gas interstiziali del terreno (soil gas), e della loro variabilità temporale, può costituire un valido supporto alle attività di bonifica dei siti contaminati. In particolare, il monitoraggio del soil gas può essere previsto in fase di caratterizzazione, al fine di delimitare l'estensione della sorgente di contaminazione ed al fine di supportare l'individuazione dei punti di campionamento dei terreni e delle acque sotterranee. La misura delle concentrazioni dei contaminanti presenti nei gas interstiziali può essere utile, inoltre, al fine di verificare il rischio potenziale associato all'inalazione, in ambienti aperti o confinati, di vapori provenienti dal terreno o dalla falda. Infine il campionamento attivo del soil gas può essere condotto al fine di monitorare l'efficacia di determinate tecnologie di bonifica (ad esempio Soil Vapor Extraction).

I limiti di rilevabilità delle metodiche analitiche scelte per la determinazione delle concentrazioni presenti nel soil gas dovranno essere adeguati allo scopo del monitoraggio.

## 2 VARIABILI AMBIENTALI E VARIABILI ASSOCIATE ALLE TECNICHE DI MONITORAGGIO

Al fine di ottenere dei campioni di soil gas effettivamente rappresentativi di condizioni sufficientemente conservative è necessario considerare alcune variabili associate alle condizioni meteorologiche, alle caratteristiche litostratigrafiche ed idrogeologiche del sottosuolo, alle proprietà chimico fisiche dei contaminanti ed alle tecniche di monitoraggio. Le caratteristiche della zona vadosa che maggiormente influenzano il monitoraggio dei gas interstiziali sono la granulometria del terreno, il tasso di umidità, il contenuto di carbonio organico, l'attività microbica. In particolare, elevate percentuali di argilla ed elevati tassi di umidità riducono il numero di pori interconnessi disponibili al trasferimento di vapori del terreno, la presenza di carbonio organico aumenta la capacità del terreno di trattenere i composti organici volatili (COV), mentre l'attività microbica può degradare i composti organici, modificando la composizione chimica del soil gas. Le variabili associate al campionamento che maggiormente possono influenzarne i risultati sono: l'ubicazione e la profondità delle sonde di monitoraggio, la portata ed i volumi utilizzati per lo spurgo ed il campionamento, la tipologia di campionatore e la tecnica analitica prescelte.

### 3 POSIZIONAMENTO DELLE SONDE DI MONITORAGGIO DEL SOIL GAS

L'ubicazione ed il numero delle sonde di monitoraggio dipendono dall'estensione e dalla tipologia della sorgente di contaminazione. In generale, siti caratterizzati da un'elevata variabilità spaziale dell'assetto litostratigrafico del terreno e del grado di contaminazione richiedono un maggior numero di punti di indagine, al fine di individuare tutte le sorgenti inquinanti presenti nel sottosuolo. Se lo scopo del monitoraggio dei gas interstiziali è verificare il rischio associato all'intrusione in ambiente indoor di vapori provenienti da una sorgente posta lateralmente ad un edificio, è opportuno posizionare le sonde di monitoraggio lungo un transetto che colleghi la sorgente con l'edificio stesso. Un profilo verticale delle concentrazioni di soil gas può essere utile, invece, per verificare l'influenza di tutti i fenomeni che interessano l'interfaccia suolo-atmosfera ed in particolare l'effetto della biodegradazione dei composti organici volatili.

#### 3.2 PROFONDITÀ DI CAMPIONAMENTO

La sonda per il campionamento dei gas interstiziali deve essere posizionata fra la sorgente di contaminazione ed il piano campagna, e sopra al livello della frangia capillare, poiché elevati tassi di umidità riducono la permeabilità ai vapori del terreno. La profondità di campionamento deve, inoltre, essere scelta in modo da minimizzare il rischio di richiamare gas atmosferici attraverso la superficie del terreno durante il campionamento.

E' possibile suddividere i campioni di soil gas, in funzione della profondità di campionamento, in due categorie: campioni superficiali, e campioni profondi.

##### 3.2.1 Campioni superficiali.

I campioni di soil gas prelevati con sonde posizionate in prossimità del piano campagna sono maggiormente influenzati dai fenomeni che interessano l'interfaccia suolo-atmosfera, quali le variazioni di temperatura e pressione atmosferica. Ne consegue una maggiore variabilità temporale delle caratteristiche chimico-fisiche dei gas interstiziali presenti negli strati più superficiali del suolo, rispetto a quelle del soil gas presenti negli strati profondi. Inoltre negli strati superficiali di terreno concentrazioni più elevate di ossigeno e sostanza organica possono favorire processi di biodegradazione, che possono modificare la composizione chimica del soil gas, determinando una riduzione delle concentrazioni dei COV.

I valori di concentrazione dei COV misurati nei campioni superficiali risultano, dunque, inferiori a valori misurati nei campioni profondi, poiché i vapori, giunti in prossimità della superficie del terreno, hanno già subito, durante il loro percorso attraverso la zona vadosa, processi diffusivi e di biodegradazione. Per questo motivo la stima dell'intrusione di vapori in ambienti confinati,

condotta sulla base dei risultati del campionamento di soil gas superficiali, può risultare scarsamente cautelativa, se il tasso di biodegradazione al di sotto degli edifici è ridotto a causa, ad esempio, della scarsità di ossigeno.

La sonda per il monitoraggio del soil gas deve essere posta a profondità maggiori di 1m dal p.c., al fine di minimizzare il rischio di richiamare aria durante il campionamento. In caso di campionamento superficiale si consiglia di effettuare un test di tenuta della linea di campionamento (leak test), al fine di verificare l'eventuale diluizione del campione con gas atmosferici.

### 3.2.2 Campioni profondi.

Si tratta di campioni di soil gas prelevati a profondità tale da risultare scarsamente influenzati dai processi che interessano l'interfaccia suolo-atmosfera. Le concentrazioni di COV presenti nei gas interstiziali dei terreni più profondi risultano più elevate e meno soggette alle fluttuazioni stagionali delle variabili meteorologiche. Per questo stime dell'intrusione di vapori basate sui risultati del monitoraggio di gas interstiziali profondi risultano più conservative.

## 4 INSTALLAZIONE DELLE SONDE DI MONITORAGGIO

### 4.1 TECNICHE DI INSTALLAZIONE

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

Le sonde di monitoraggio possono essere infisse direttamente nel terreno o inserite all'interno di fori di sondaggio.

#### 4.1.1. Sonde installate all'interno di fori di sondaggio.

Le caratteristiche costruttive delle sonde posizionate all'interno di fori di sondaggio sono analoghe a quelle di un piezometro. Il diametro del tubo-filtro utilizzato per il campionamento dei soil gas dovrebbe essere il più possibile ridotto al fine di limitare i volumi di spurgo, si consiglia, pertanto, l'utilizzo di sonde con diametro compreso fra 3 e 25mm (fra 1/8 di pollice ed 1 pollice). Il tratto filtrante della sonda è in genere di ridotte dimensioni rispetto a quelli utilizzati nei piezometri, solitamente qualche decina di centimetri. La limitata estensione del filtro consente di associare i risultati del monitoraggio ad una ben determinata profondità di prelievo, oltre a contribuire a ridurre i volumi di spurgo.

I fori di sondaggio possono essere realizzati con diverse tecniche di perforazione a rotazione o a percussione. Il fondo del foro è dunque, solitamente, cementato con bentonite al fine di isolare il tratto fenestrato dai livelli sottostanti. Successivamente l'intercapedine fra la parete del foro ed il tubo filtro è riempita, in corrispondenza del tratto fenestrato, con materiale drenante, inerte, quale

sabbia grossolana o ghiaia fine. Lo spessore del dreno dovrebbe essere maggiore dello spessore del filtro al fine di evitare che l'eventuale percolazione della bentonite idrata possa ostruire il filtro. Per lo stesso scopo il documento dell' EPA Californiana "Advisory - Active Soil Gas Investigation" (4), propone invece l'interposizione di uno strato di 30cm di bentonite asciutta fra il materiale drenante ed il tappo di bentonite idrata. La restante parte dell'intercapedine, al di sopra del dreno, deve essere sigillata con bentonite idrata fino a raggiungere il piano campagna. In superficie il foro è, infine, sigillato con cemento, per evitare l'infiltrazione di acque meteoriche. La testa della sonda deve essere chiusa con un tappo dotato di lucchetto e coperta da un pozzetto di protezione.

#### 4.1.1.2 Sonde in fori creati con la tecnologia direct push.

Il sistema di perforazione del tipo "direct push" prevede che il foro sia realizzato mediante infissione nel terreno di un'asta cava, dotata di punta del diametro interno massimo di 3,5". Successivamente il tubo-filtro è inserito all'interno dell'asta ed agganciato alla punta. L'asta cava è dunque rimossa e l'intercapedine fra il foro ed il tubo filtro è riempita da un dreno costituito da materiali di granulometria sabbiosa e da un tappo di bentonite.

I vantaggi delle sonde realizzate mediante tecnologia direct push sono la rapidità e la facilità di esecuzione e l'impatto limitato sul terreno. Le ridotte dimensioni del foro di sondaggio, tuttavia, rendono difficile sigillare correttamente l'intercapedine fra il foro ed il tubo filtro, con il conseguente rischio di richiamare gas atmosferici durante il campionamento.

#### 4.1.2 Sonde infisse direttamente nel terreno.

Le sonde per il campionamento del soil gas possono essere infisse direttamente nel terreno, anziché essere posizionate in un foro eseguito in precedenza. Si tratta in genere di tubi di acciaio con un tratto cieco e un tratto fessurato, la cui estremità inferiore è dotata di una punta, per facilitare la penetrazione nel terreno. Le sonde sono spinte fino alla profondità desiderata manualmente o utilizzando mezzi meccanici, quali ad esempio quelli dotati di tecnologia "direct push". La difficoltà di sigillare lo spazio esistente fra la parete esterna della sonda e le formazioni geologiche attraversate dalla stessa, determina un elevato rischio di richiamare gas atmosferici durante il campionamento, l'utilizzo di questa tipologia di sonde è dunque sconsigliato per tutte le applicazioni che richiedono una quantificazione precisa dei contaminanti presenti nel soil gas, quali ad esempio la verifica dell'intrusione di vapori nell'ambito di un'analisi di rischio o il monitoraggio dei risultati di un intervento di bonifica. Le sonde infisse direttamente nel terreno possono invece essere installazioni temporanee, utilizzate in fase di indagine preliminare al fine di delimitare l'estensione del plume di contaminazione.

## 4.2. MATERIALI COSTRUTTIVI DELLE SONDE DI CAMPIONAMENTO

I tubi filtri che costituiscono le sonde devono essere realizzati con materiali non porosi e che non reagiscono con i contaminanti oggetto del monitoraggio. Il materiale più utilizzato è l'acciaio inossidabile, anche se tubi metallici non sono adatti al campionamento di acido solfidrico. Per quanto riguarda i materiali con cui realizzare la linea di campionamento, si raccomanda l'utilizzo di tubi in Teflon, polietereeterchetone (PEEK) o Nylaflo, anche se campioni prelevati utilizzando tubi in Nylaflo hanno evidenziato scarsa capacità di recupero del naftalene. E' in generale sconsigliato, invece, l'uso di silicone e LDPE, a causa della maggiore permeabilità e del rischio di contaminare il campione con composti rilasciati da tali materiali.

## 4.3 TEMPI DI RIEQUILIBRIO

L'installazione delle sonde altera le condizioni chimico-fisiche del sottosuolo e favorisce l'interscambio di gas con l'atmosfera. Prima di iniziare la procedura di campionamento è necessario attendere che i gas interstiziali ritornino in una condizione di equilibrio. Il tempo di riequilibrio dipende dal grado di alterazione indotto dalle operazioni di installazione ed in particolare dalle tecniche di perforazione utilizzate e può variare da alcune ore, nel caso di perforazioni eseguite manualmente o con il metodo a percussione (tecnologia direct push), fino a 48 ore, nel caso di perforazioni a rotazione. Le tecniche di carotaggio a rotazione che utilizzano l'aria compressa come fluido di perforazione sono sconsigliate perché inducono forti alterazioni delle caratteristiche del soil gas e richiedono tempi lunghi per il riequilibrio delle caratteristiche del sottosuolo (alcune settimane).

## 5 CONDIZIONI AMBIENTALI

### 5.1 FREQUENZA DELLE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO

Le concentrazioni dei contaminanti nei gas interstiziali del terreno possono essere influenzate da variabili meteorologiche, quali piovosità, temperatura e pressione atmosferica e ed idrogeologiche, quali ad esempio il livello della falda freatica. L'influenza che queste variabili esercitano sulle caratteristiche chimico-fisiche del soil gas può essere diretta o mediata da altri fattori ambientali, quali ad esempio la percentuale di ossigeno e di umidità del terreno ed il tasso di biodegradazione. Al fine di ottenere una stima della variabilità temporale delle concentrazioni delle sostanze inquinanti nei gas interstiziali è, dunque, necessario ripetere il campionamento nel corso del tempo. Sulla base delle suddette considerazioni si consiglia di effettuare almeno quattro campagne di misura nel corso dell'anno, una per ogni stagione meteorologica/idrogeologica. In particolare una

campagna deve essere condotta durante la stagione secca, a distanza di almeno 5 giorni da una precipitazione significativa (20mm di pioggia o più).

Nel caso l'influenza delle suddette variabili ambientali sia trascurabile, situazione che si verifica più frequentemente nel caso le sonde siano posizionate ad una certa profondità nel sottosuolo (vedi par 3.2), il piano di monitoraggio potrà prevedere due sole campagne di misura, di cui almeno una nella stagione secca, aspettando almeno 5 giorni dopo una precipitazione significativa (20mm di pioggia o più).

## 5.2 EFFETTO DELLE PRECIPITAZIONI E DELLE VARIAZIONI DELLA PRESSIONE ATMOSFERICA

In seguito ad una precipitazione atmosferica le concentrazioni delle sostanze di interesse nel soil gas possono diminuire, in quanto diminuisce, nei pori del terreno, lo spazio disponibile al trasferimento dei vapori. I modelli di drenaggio del terreno mostrano che il tasso di umidità del suolo si riduce drasticamente a distanza di due giorni da un evento meteorico significativo per poi tornare lentamente al livello precedente all'evento stesso entro 5-6 giorni. Si ritiene dunque opportuno aspettare almeno 2 giorni prima di condurre una campagna di monitoraggio del soil gas, in seguito ad una precipitazione significativa (20mm di pioggia).

L'incremento della pressione atmosferica associato al passaggio di un sistema frontale può favorire l'ingresso di aria nel sottosuolo. In particolare, nel caso di terreni molto permeabili, i gas atmosferici possono essere spinti per alcuni metri in profondità all'interno della zona vadosa, alterando la composizione del soil gas e determinando una diminuzione delle concentrazioni degli inquinanti in esso presenti. Si consiglia, pertanto, di non prelevare campioni di soil gas superficiali durante il passaggio di un sistema frontale associato ad un aumento significativo della pressione atmosferica, ma, viceversa di attendere condizioni di pressione stazionarie o in diminuzione.

## 6 VARIABILI ASSOCIATE AL CAMPIONAMENTO

### 6.1 PORTATA DI SPURGO E CAMPIONAMENTO

La portata di spurgo e campionamento dovrebbe essere quanto più possibile contenuta al fine di ridurre il rischio di richiamare gas atmosferici attraverso la superficie del terreno ed al fine di evitare di forzare il desorbimento dei contaminati dalla fase solida o liquida ed il loro passaggio alla fase di vapore. Si raccomanda, dunque, di spurgare e campionare a basso flusso, con portate di aspirazione preferibilmente comprese fra 100-200ml·min<sup>-1</sup>. La portata di campionamento deve essere costantemente misurata mediante un flussimetro calibrato e collegato alla linea di campionamento.



In terreni poco permeabili il desorbimento forzato può essere associato alla creazione del vuoto durante la fase di aspirazione dei gas. Si ritiene dunque opportuno misurare il vuoto creato durante lo spurgo ed il campionamento, utilizzando un vacuometro posto fra la sonda di monitoraggio e la pompa di aspirazione. Al fine di ottenere un campione rappresentativo della effettiva composizione chimica del soil gas, la pressione parziale del vuoto non dovrebbe superare i 100mm di mercurio.

## 6.2 VOLUME DI SPURGO

Lo spurgo serve a rimuovere i gas stagnanti all'interno della linea di campionamento prima di iniziare il monitoraggio. In linea generale il volume di spurgo deve essere quanto più possibile ridotto al fine di ridurre il rischio di richiamare gas atmosferici attraverso la superficie del terreno. Uno spurgo eccessivo inoltre aumenta il raggio di influenza del campionamento, incrementando il rischio di esaurire la riserva di contaminante nell'intorno del punto di misura. Il volume di spurgo può essere ridotto, innanzitutto, attraverso un'adeguata progettazione del sistema di campionamento, che consenta di minimizzare il volume della linea di campionamento (VLC). Il volume della linea di campionamento è, infatti, calcolabile come somma del volume interno della tubazione usata per il campionamento e del volume dei pori del dreno e della bentonite non idratata, che riempiono lo spazio anulare. Il campionamento condotto utilizzando tubi-filtro di diametro ridotto (ad esempio tubi da ¼ di pollice), inoltre, minimizza il rimescolamento dell'aria all'interno della linea di campionamento riducendo ulteriormente il volume che è necessario aspirare per completare lo spurgo. In assenza di rimescolamento l'aspirazione di un volume di gas pari a 1VLC è, infatti, teoricamente sufficiente a rimuovere l'aria stagnante presente all'interno della linea stessa. Viceversa in regime di rimescolamento completo l'aspirazione di un volume d'aria pari a 3 VLC rimuove soltanto l'87% dell'aria inizialmente presente all'interno della sonda.

### 6.2.1 Determinazione del volume di spurgo.

Sulla base delle considerazioni di cui al capitolo precedente, in caso la sonda sia costituita da tubi di piccolo diametro (1/8 - 1/4 di pollice), si ritiene opportuno rimuovere un volume pari a 2 VLC, altrimenti, per tubi-filtro di diametro maggiore si ritiene opportuno spurgare 3 VLC. In accordo con l'ente di controllo è possibile determinare il volume di spurgo sulla base dei risultati di un test di spurgo preliminare condotto in uno dei punti di monitoraggio a disposizione. Il test deve essere condotto per fasi successive, ciascuna delle quali consiste nella misura della concentrazione dei contaminanti in seguito alla rimozione di un determinato volume di gas dalla linea di campionamento. Il documento EPA Californiana "Advisory - Active Soil Gas Investigation", prevede di effettuare le misure in seguito alla rimozione di 1, 3 e 10 VLC. Il volume di spurgo è

quello associato alla fase in cui si è riscontrata la più alta concentrazione dei contaminanti di interesse.

### 6.3 VOLUME DI CAMPIONAMENTO

La definizione del volume di campionamento deve innanzitutto tenere conto del volume minimo necessario a raggiungere il limite di rilevabilità previsto dal piano di indagine. Stabilito, dunque, il limite di rilevabilità in funzione delle finalità del monitoraggio, il volume di campionamento dipende dalla tipologia di campionatore e dalla metodica analitica prescelti. Il prelievo di grandi volumi di soil gas, se da un lato consente di abbassare il limite di rilevabilità, dall'altro aumenta il rischio di richiamare gas atmosferici attraverso la superficie del terreno. Nel caso il piano di monitoraggio preveda il campionamento di grandi quantitativi di soil gas in prossimità della superficie del terreno è, dunque, opportuno prevedere un test di tenuta al fine di verificare l'eventuale diluizione del campione con gas provenienti dall'atmosfera.

### 6.4 TEST DI TENUTA

Il test di tenuta è definibile come una procedura atta a verificare l'impermeabilità ai gas della linea di campionamento. Alcuni test di tenuta di seguito descritti possiedono, tuttavia, una finalità più generale, ossia quella di verificare se il campione di soil gas ha subito una diluizione ad opera dei gas atmosferici, che possono penetrare attraverso le giunture della linea di campionamento oppure essere richiamati attraverso la superficie del terreno durante il prelievo.

#### 6.4.1 Monitoraggio delle concentrazioni di ossigeno ed anidride carbonica.

Il monitoraggio delle concentrazioni di ossigeno ed anidride carbonica presenti nei gas interstiziali del terreno possono rappresentare un metodo indiretto per valutare la tenuta della linea di campionamento. Le misure devono essere effettuate prima di iniziare lo spurgo e devono essere ripetute prima di iniziare il campionamento ed al termine dello stesso. Una concentrazione di ossigeno prossima a quella atmosferica o un incremento della concentrazione di ossigeno (e una diminuzione dell'anidride carbonica), durante le attività di spurgo e campionamento, possono costituire un indizio della avvenuta diluizione del campione con gas atmosferici; in tali casi è consigliabile effettuare un test di tenuta con traccianti.

#### 6.4.2. Test di mantenimento del vuoto.

Il test di mantenimento del vuoto serve a verificare la tenuta ai gas della porzione superficiale della linea di campionamento, che collega la pompa di aspirazione al tubo-filtro. Il test consiste nell'assemblare la porzione superficiale della linea di campionamento, che sarà successivamente collegata al tubo-filtro, chiuderne un'estremità, collegare l'altra estremità ad una pompa ed iniziare

ad aspirare l'aria contenuta nella linea di campionamento fino a creare una depressione pari a 200mm di mercurio. Si chiude, dunque, anche l'altra estremità e si inizia a monitorare la pressione parziale del vuoto all'interno della linea di campionamento mediante un vacuometro. Se non si registrano variazioni significative di pressione per almeno un minuto il sistema può essere considerato sufficientemente a tenuta.

#### 6.4.3 Test di tenuta con traccianti.

I test con traccianti consentono di verificare se il campione di soil gas ha subito una diluizione ad opera dei gas atmosferici. In genere il test consiste nel disporre dei panni imbevuti con un tracciante liquido intorno alle giunture della linea di campionamento ed intorno alla sonda stessa in corrispondenza della superficie del terreno. Il tracciante scelto deve possedere caratteristiche tali da non interferire con la determinazione analitica dei parametri di interesse presenti nel soil gas. La presenza nel campione di soil gas del composto chimico utilizzato come tracciante rivela la avvenuta diluizione con aria ambiente. In tale caso è necessario verificare la tenuta della linea di campionamento e più in generale rivalutare la procedura di monitoraggio, al fine di individuare la causa della presenza del tracciante e dunque anche di gas atmosferici all'interno del campione e, se possibile, porvi rimedio.

Il test di tenuta può essere condotto utilizzando un tracciante gassoso anziché liquido. In tal caso il tracciante è introdotto all'interno di una calotta che copre la porzione superficiale della linea di campionamento. Tale tipologia di test, più complesso dal punto di vista della realizzazione pratica, consente, tuttavia, di ottenere una valutazione quantitativa della diluizione che il campione subisce ad opera dei gas atmosferici.

## 7 TECNICHE DI MISURA DEI GAS INTERSTIZIALI

### 7.1 RILEVAZIONE DEI PARAMETRI AMBIENTALI

Le concentrazioni dei contaminanti nei gas interstiziali del terreno possono essere influenzate da variabili meteorologiche, quali piovosità, temperatura e pressione atmosferica ed idrogeologiche, quali ad esempio il livello della falda freatica (vedi Cap.5). E' dunque opportuno registrare nel verbale di campionamento o nel quaderno di campo, le condizioni ambientali in cui avviene il monitoraggio, ed in particolare annotare i valori di temperatura, umidità e pressione atmosferica, ricavati mediante strumentazione portatile o sulla base dei valori misurati nella più vicina stazione meteorologica; è, inoltre, necessario riportare nei verbali di campionamento la temperatura dei gas interstiziali. Infine, è consigliabile misurare le concentrazioni di ossigeno, anidride carbonica e metano, presenti nei gas interstiziali del terreno. Tali misure possono rappresentare un metodo

indiretto per valutare la degradazione dei composti organici ad opera dei microrganismi e la tenuta della linea di campionamento (vedi par 6.4.1).

## 7.2 METODI DA CAMPO

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

### 7.2.1 Metodi di screening.

I metodi di screening prevedono l'utilizzo di strumenti automatici da campo, in grado di fornire una quantificazione dei COV in tempi rapidi, attraverso misure istantanee, o mediate nel breve periodo, mediante l'applicazione di algoritmi. Tali strumenti possono essere utilizzati per indagini preliminari (indagini di screening) volte ad individuare hot spots di contaminazione, oppure, nell'ambito di indagini più approfondite, possono fornire indicazioni utili a definire in campo le modalità ed i tempi del campionamento. A causa del limite di rilevabilità elevato non possono essere utilizzati, invece, per escludere la presenza di contaminazione in un determinato ambiente. Gli strumenti con lettura diretta sono costituiti essenzialmente da una pompa di aspirazione dell'aria, da un sistema di ionizzazione e da un sensore elettrico, che misura la corrente ionica. Gli strumenti più utilizzati sono i seguenti:

- Detector a ionizzazione di fiamma (FID): una fiamma bruciando i composti presenti nell'aria sviluppa una corrente ionica, sono chiamati genericamente Analizzatori di Vapori Organici;
- Detector a fotoionizzazione (PID): i composti organici sono ionizzati tramite la radiazione UV prodotta da una lampada.

Questo tipo di strumentazione, non possedendo sistemi separativi tra le varie sostanze, fornisce una risposta del tutto a-specifica. Non possono essere utilizzati, dunque, né per discriminare la presenza di una singola sostanza, né per stilare una lista dei contaminanti da ricercare nell'ambito di successivi approfondimenti. I limiti di rilevabilità sono generalmente dell'ordine delle parti per milione (ppm), ma possono raggiungere anche qualche unità di ppb. La precisione delle misure effettuate con il PID può essere influenzata dall'elevato tasso di umidità che caratterizza, in genere, il soil gas.

Fra i metodi di screening si possono annoverare anche metodi indiretti da campo, quali le fiale colorimetriche (ad esempio la fiala Draeger). Ciascuna fiala è costruita per rilevare la presenza, in elevate concentrazioni, di un composto specifico. L'aria è campionata mediante una siringa

manuale a volume noto, compreso tra i 50 e i 100 ml e la presenza del composto è rivelata dal cambiamento di colorazione del substrato adsorbente. La concentrazione dei composti ritrovati si legge solitamente su di una scala riportata sulla fiala. Questi strumenti trovano un miglior uso nell'igiene industriale, piuttosto che in monitoraggi di contaminazione ambientale, a causa dell'estrema specificità e dell'elevato limite di rilevabilità.

#### 7.2.2. Metodi analitici da campo.

I metodi analitici da campo prevedono l'utilizzo di un sistema separativo cromatografico portatile, associato a strumenti di rilevazione automatica quali il PID o il FID. Tali metodi consentono dunque di discriminare la presenza dei singoli contaminanti senza ricorrere ad analisi di laboratorio. Come sistemi separativi possono essere utilizzati micro-gascromatografi ( $\mu$ GC) trasportabili che consentono di eseguire analisi in pochi minuti, ottenendo nel contempo una buona separazione fra i COV. Fra i detector, il più utilizzato è il rivelatore a termoconducibilità (TCD), che come il PID, non necessita di gas ausiliari per il suo funzionamento, e presenta inoltre una maggiore universalità di risposta. In alternativa è possibile utilizzare il detector a cattura di elettroni (ECD), caratterizzato da un'elevata sensibilità per le sostanze alogenate, il cui trasporto necessita però dell'autorizzazione del Prefetto, in quanto contiene una sorgente radioattiva.

Tutti i gascromatografi (GC) hanno la necessità di un gas di trasporto (carrier), che permetta la separazione, a tal fine si utilizzano elio o azoto, trasportati in piccole bombole.

Il limite di rilevabilità associato a questi metodi, nel caso d'introduzione diretta dell'aria, è dell'ordine del ppm. Al fine di raggiungere limiti più bassi è possibile inserire, a monte dell'iniettore, un sistema di preconcentrazione che consenta, attraverso il passaggio di un più alto volume di aria, la cattura di un più elevato quantitativo di COV. Il sistema di preconcentrazione consente di abbassare i limiti di rilevabilità di tre quattro ordini di grandezza. L'analisi quantitativa richiede un'accurata taratura, utilizzando atmosfere a titolo noto dei diversi composti.

L'analisi mediante strumenti analitici da campo, nonostante l'elevata sensibilità, è in genere considerata una misura di screening, in quanto non è possibile ottenere la conferma definitiva della presenza di un composto mediante spettrometria di massa, né è possibile garantire un controllo di qualità delle procedure seguite, di livello paragonabile a quello di un laboratorio di analisi.

Per evitare questi inconvenienti si possono utilizzare GC con abbinato, come detector, un sistema di analisi di massa, che consenta tramite la frammentazione del composto di ottenere un' "impronta digitale" dello stesso (spettro di massa).

### 7.3 METODI DI CAMPIONAMENTO DIRETTO

Il campionamento diretto prevede che l'aria sia immagazzinata in contenitori, opportunamente predisposti, senza subire alcun trattamento.

Tra i contenitori nei quali immagazzinare l'aria si possono annoverare: pipettoni in vetro a due vie, bottiglie in vetro, sacche in differenti materiali plastici (tedlar, nalofan, etc.), canister.

Il costo dei metodi di campionamento diretto, eccezione fatta per i canister, è, in genere, contenuto.

#### 7.3.1. Campionamento mediante pipettoni a due vie, bottiglie e sacche.

Il campionamento con pipettoni a due vie e bottiglie in vetro consiste semplicemente nell'aprire il contenitore, lasciandolo in contatto con l'atmosfera da campionare, per pochi minuti, si avrà una diffusione dell'aria oggetto di campionamento all'interno del contenitore. E' possibile eseguire anche campionamenti mediati nel tempo, riempiendo la bottiglia di elio ed inserendo un capillare tarato all'ingresso della stessa; l'elio più leggero dell'aria lascerà posto a quest'ultima all'interno della bottiglia in un tempo ben definito, che è funzione del diametro del capillare. Pipettoni a due vie e bottiglie, dopo la pulizia, sono abitualmente conservati, chiusi, in atmosfera inerte.

Altri contenitori per il campionamento diretto dell'aria sono le sacche in materiale plastico. Le sacche possono avere una capacità variabile da poche centinaia di millilitri fino a qualche decina di litri. Il campionamento mediante sacche richiede l'utilizzo di pompe (campionamento attivo). E' buona abitudine non riutilizzare le sacche per evitare qualsiasi possibilità che i contaminanti assorbiti alla parete della sacca durante un primo campionamento, vengano rilasciati, contaminando campioni prelevati successivamente (effetto memoria). L'effetto memoria tuttavia può riguardare anche il passaggio dell'aria attraverso il sistema di pompaggio. Per evitare questo inconveniente si possono utilizzare polmoni rigidi a due vie: ad una via è applicato l'ingresso della sacca in plastica, all'altra via è applicata la pompa; quest'ultima tenderà a formare il vuoto all'interno del polmone e quindi a richiamare l'aria all'interno della sacca; in questo modo si evita il passaggio dell'aria da campionare attraverso la pompa. Sistemi simili sono utilizzati per il campionamento dell'aria da sottoporre all'analisi olfattometrica.

I metodi di campionamento sino ad ora esaminati presentano inconvenienti legati alla non perfetta tenuta delle valvole o dei rubinetti di chiusura, alla parziale permeabilità dei contenitori in materiale plastico, alla presenza di siti chimicamente attivi. Tali contenitori risultano dunque scarsamente affidabili se si vuole conservare il campione per tempi medio-lunghi (giorni o settimane), o se si ricercano sostanze in basse concentrazioni o che presentano un'elevata reattività, come tioli ed ammine. Il campionamento mediante canister ha parzialmente risolto alcuni dei problemi sopra elencati.

### 7.3.1. Campionamento mediante canister.

I canister sono contenitori in acciaio inox con volume variabile da 400ml a 30l, sottoposti a processo di elettropassivazione, per ridurre la presenza di siti polari attivi e successivamente ulteriormente inertizzati mediante il ricoprimento della superficie interna del contenitore con uno strato sottile, chimicamente legato, di silice. I canister prima di ogni campagna di monitoraggio devono essere puliti mediante cicli di riempimento a caldo con azoto od aria ultrapura e svuotamento tramite pompa turbomolecolare. Ciascun canister prima dello svuotamento finale è testato per verificare che non vi siano presenti analiti di interesse, in concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Il canister, posto sottovuoto a pressioni inferiori a 100mtorr, è pronto per il campionamento. Il campionamento del soil gas deve essere mediato nel tempo per mantenere l'equilibrio tra il gas interstiziale del terreno ed il gas all'interno della sonda di prelievo, si realizza applicando in corrispondenza dell'apertura del canister un orifizio tarato. La durata del campionamento può variare in funzione della sezione dell'orifizio e al volume del canister, ma è consigliabile mantenere il flusso di campionamento a circa 50 ml/min. Gli orifizi tarati devono essere controllati mediante mass flow meter prima di ogni campionamento, il flusso dichiarato dal costruttore è infatti del tutto indicativo.

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

Il prelievo di campioni di soil gas contenenti elevate concentrazioni di COV può rendere laboriosa e complessa la successiva fase di pulizia del canister. Per questo motivo molti laboratori non consentono di utilizzare i canister per il campionamento del soil gas, se le concentrazioni attese sono superiori ad 1÷5ppm.

## 7.4 METODI DI CAMPIONAMENTO INDIRETTO

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

#### 7.4.1. Campionamento attivo mediante tubi adsorbenti.

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

Il campionamento indiretto prevede che il sistema adsorbente sia differenziato in due settori,  
denominati settore di testa e settore di coda. Per la verifica di un corretto campionamento, è  
opportuno analizzare entrambi i settori: se il settore di coda contiene un quantitativo del composto  
ricercato superiore al 5% di quanto ritrovato nel settore di testa, si è verificato un fenomeno di  
breakthrough.



## 8 ANALISI DI LABORATORIO

### 8.1 LISTA DEI CONTAMINANTI DA RICERCARE NEL SOIL GAS

La lista dei contaminanti da ricercare nell'ambito del monitoraggio dovrebbe includere tutte le sostanze volatili o semivolatili utilizzate nei cicli produttivi o, più in generale, nell'ambito delle attività svolte nel sito, oltre alle sostanze rilevate in fase di caratterizzazione in altre matrici ambientali, quali terreno, acque di falda, aria ambiente. Inoltre dovrebbero essere inclusi fra i contaminanti da ricercare nel soil gas i prodotti della degradazione delle sostanze suddette.

### 8.2 LIMITI DI RILEVABILITÀ

I limiti di rilevabilità delle metodiche analitiche scelte per la determinazione delle concentrazioni presenti nel soil gas devono essere adeguati allo scopo del campionamento. Un monitoraggio finalizzato a valutare l'efficacia di determinate tecnologie di bonifica, potrà, ad esempio, richiedere l'applicazione di tecniche di misura più precise ed accurate rispetto a quelle utilizzate in un'indagine preliminare, volta a definire l'estensione di un pennacchio di contaminazione. Nel caso specifico di un monitoraggio finalizzato alla verifica dei risultati dell'applicazione dell'analisi di rischio, i limiti di rilevabilità dovrebbero essere determinati in funzione degli obiettivi di qualità del soil gas, definibili come le massime concentrazioni dei contaminanti che non determinano un rischio per inalazione in ambienti aperti o confinati. I valori obiettivo per il soil gas possono essere ricavati a partire dai valori obiettivo per l'aria ambiente, a loro volta calcolabili, per la maggior parte delle sostanze contaminanti di cui all'allegato 5 alla parte IV, titolo V del D.Lgs. 152/2006, mediante l'applicazione della procedura di analisi di rischio in modalità inversa (9). I valori obiettivo per il soil gas si ottengono, dunque, dividendo gli obiettivi di qualità dell'aria per un fattore di attenuazione sito-generico, ossia ricavato da fonti bibliografiche, o sito-specifico, calcolato mediante l'applicazione della procedura di analisi di rischio. E' possibile calcolare, in prima approssimazione, i limiti di rilevabilità da considerare nel monitoraggio del soil gas, applicando un fattore di attenuazione sito-generico e cautelativo, pari a 0.01, agli obiettivi di qualità dell'aria riportati nel "Protocollo ISPRA-INAIL per la valutazione del rischio associato all'inalazione di vapori e polveri, in ambienti aperti e confinati nei siti di bonifica".

## 8.3 METODI ANALITICI

### 8.3.1 Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento diretto.

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

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

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

### 8.3.3 Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento indiretto.

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

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

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

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

All'inizio di ogni campagna di controllo, nel caso non sia noto il pattern della contaminazione, è auspicabile utilizzare i metodi più selettivi per la caratterizzazione del gas interstiziale, ad esempio è possibile effettuare il prelievo tramite canister ed utilizzare il detector di massa. In presenza di composti basso bollenti e con una tensione di vapore elevate è necessario fare attenzione al mezzo di captazione, sia per la difficoltà di trattenere la sostanza, sia perché il solvente di estrazione può

interferire con gli analiti. Nel caso di idrocarburi alifatici C5-C8, C9-C12, idrocarburi aromatici C9-C10 una volta identificati qualitativamente mediante spettrometria di massa, si potranno quantificare secondo il metodo MADEP APH dicembre 2009.

sostanza	Tecnica campionamento	Metodo di campionamento	Tecnica Analisi	Metodo di analisi	LDQ
Aromatici	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002	
Alifatici Clorurati	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS, GC-FID, GC-ECD	UNI EN 13649;2002	
Alifatici Alogenati	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS, GC-FID, GC-ECD	UNI EN 13649;2002	
Nitrobenzeni	Fiala in gel di silice	NIOSH 2017	GC-FID	NIOSH 2014	
	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
Clorobenzeni	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS, GC-FID, GC-ECD	UNI EN 13649;2002	
Idrocarburi leggeri C2-C12	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002	
Idrocarburi alifatici C5-C8	Canister	Method APH MaDEP	GC-MS	Method APH MaDEP	
Idrocarburi Alifatici C9-C12	Canister	Method APH MaDEP	GC-MS	Method APH MaDEP	
Idrocarburi Aromatici C9-C10	Canister	Method APH MaDEP	GC-MS	Method APH MaDEP	
Fenoli	Fiala XAD 7	OSHA 32	HPLC-UV o Fluorescenza	EPA TO 8	
	Soluzione NaOH 0.1M	EPATO 8	HPLC-UV o Fluorescenza	EPA TO 8	
	Fiala XAD 7	NIOSH 2546	GC-FID	NIOSH 2546	
Fenoli clorurati	Fiala in gel di silice	NIOSH 2014	HPLC UV	NIOSH 2014	
Ammine aromatiche	Fiala in gel di silice	NIOSH 2017	GC-FID	NIOSH 2017	
Chetoni	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002	
Esteri	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002	
Alcoli	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
	Fiala carbone	UNI EN 13649;2002	GC-MS; GC-FID	UNI EN 13649;2002	
Acido solfidrico	Soluzione acetato di zinco	UNICHIM 634 1984	Spettrofotometria	Nota H Fondazione Maugeri	
	Canister	EPA TO15-1999	GC-MS	EPA TO15-1999	
Mercurio	Gorgogliatori	UNI EN 13211:2003	Vapori freddi AAS	UNI EN 13211:2003	
	Strumentazione portatile		Vapori freddi AAS		

## 8.4 CONTROLLO DI QUALITA' DEL DATO

### 8.4.1 Qualità nel campionamento.

**Bianco reagenti, bianco container:** prima del campionamento sarà cura del prelevatore conservare un mezzo di captazione diretto (sacca plastica, bottiglia, pipettone) od indiretto (fiala adsorbente, 60 ml di soluzione di adsorbimento), dello stesso lotto o partita utilizzati per il campionamento da far pervenire al laboratorio di analisi. Il valore assoluto di analita ritrovato nel bianco reagenti e/o nel bianco container sarà sottratto al valore ritrovato nei campioni. Il mezzo di captazione è considerato non idoneo ed eventualmente il campionamento sarà invalidato se nel bianco reagenti il valore degli analiti ricercati superano di tre volte il limite di quantificazione del metodo. Se nel campionamento è utilizzato un canister, secondo il metodo EPA TO15, non è necessario far pervenire al laboratorio un bianco container.

Se si utilizzano valvole, riduttori di flusso pompe è comunque importante valutare la contaminazione incrociata che potrebbe comportare un loro riutilizzo, è quindi buona norma verificare la presenza di inquinanti eventualmente campionando aria o azoto cromatografico.

Tutti gli strumenti e i tubi di raccordo utilizzati, prima di un loro riutilizzo devono essere bonificati.

**Bianco di campo:** prima di iniziare il campionamento si provvederà ad aprire una fiala o ad introdurre un'aliquota di soluzione di adsorbimento nei gorgogliatori, i mezzi di captazione saranno quindi risigillati e le soluzioni confezionate senza che vi sia passaggio di aria e conservati nei contenitori o nel luogo dove poi saranno conservati i campioni; una unità dei mezzi di captazione diretti, con esclusione dei canister, sarà riempita con dell'aria o azoto cromatografico e seguirà lo stesso iter dei campioni. Il laboratorio analizzerà il bianco di campo per verificare eventuali contaminazioni avvenute in fase di campionamento e/o di trasporto, il valore degli analiti ritrovati sarà espresso nella medesima unità di misura dei campioni, nel caso di campionamento indiretto si considererà come volume di campionamento il volume medio dei campioni a cui si riferisce il bianco di campo.

**Campioni Duplicati:** almeno ogni 9 campioni o ogni tornata di campionamento si dovrà eseguire un duplicato. Per duplicato si intende un campione prelevato contemporaneamente ad un altro, la duplicazione avverrà dividendo il flusso di campionamento in due parti a valle della sonda di monitoraggio. Questo campionamento è necessario per valutare la ripetibilità nel processo di prelievo. Si riterrà che i due campioni non sono distinguibili se il valore di analita ritrovato non differisce per più del 25 %, al netto dell'incertezza analitica.

$$DPD = \frac{|D_1 - D_2|}{(D_1 + D_2)/2} \cdot 100$$

Dove DPD è la differenza percentuale dei duplicati e  $D_1$  e  $D_2$  i valori di analita nei due campionamenti eseguiti contemporaneamente.

Perché i due campioni non siano distinguibili:

$$DPD < 25 + I\%$$

Dove I è l'incertezza di misura associata all'analita espressa in percento.

#### 8.4.2 Qualità nell'analisi.

Per garantire la correttezza nelle analisi è necessario seguire le norme associate a ciascun analita, (tabella), nel caso per necessità si debbano eseguire analisi con metodi alternativi a quelli riportati in tabella, si dovrà eseguire una verifica della compatibilità tra i metodi, in particolare si dovrà eseguire un test t accoppiato su almeno 7 prove eseguite con il metodo proposto in tabella ed il metodo candidato, il valore di t dovrà essere inferiore od uguale al t di student critico.

**Campioni Replicati:** almeno ogni 10 campioni o per tornata analitica si dovrà eseguire una replica nell'analisi di un campione. Si riterrà che il laboratorio esegue correttamente l'analisi quando la differenza percentuale della replica è inferiore al limite di ripetibilità per l'analita ricercato

$$DPR = \frac{|R_1 - R_2|}{(R_1 + R_2)/2} \cdot 100$$

Dove DPR è la differenza percentuale delle repliche e  $R_1$  e  $R_2$  i valori di analita nelle due repliche.

Perché le due analisi siano non distinguibili:

$$DPR < r$$

dove r è il limite di ripetibilità della misura associata all'analita espressa in percento, il limite di ripetibilità (UNI ISO 3534-1:2000, 3.18 e 3.23) è il valore al di sotto (o in corrispondenza) del quale dovrebbe cadere, con la probabilità del 95%, la differenza fra due risultati di prova ottenuti, in condizioni di ripetibilità.

#### Espressione del dato

I risultati dovranno essere espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e riportati alla temperatura di riferimento di  $20^\circ\text{C}$  e alla pressione di 101325 Pa equivalente ad 1 atmosfera, nel caso il risultato sia espresso ad un'altra temperatura, si dovrà indicare nel rapporto di prova la temperatura alla quale il risultato si riferisce. E' possibile che il dato sia espresso in ppbv, parti per miliardo volume, il risultato potrà essere riportato in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mediante un semplice algoritmo:

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \frac{\text{ppbv} \cdot \text{MW}}{RT} \cdot P$$

Dove MW è il peso molecolare della sostanza; R è la costante dei gas che è pari a 0.0825 L\*atm\*mole<sup>-1</sup>\*°K<sup>-1</sup>, P è la pressione espressa in atmosfere.

Si riporta di seguito l'esempio per il benzene:

1ppbv di benzene è pari a 3.23 μg/m<sup>3</sup> a 20°C (293°K)

MW benzene=78.11g

T= 293°K

P= 1 atm

1L= 10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>

$$\frac{1\text{ppbv} \cdot 78.11\text{g}}{0.0825\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{°K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot 293} \cdot 1\text{atm} = 3.23 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

## BIBLIOGRAFIA

1. API, 2005: American Petroleum Institute, *Collecting and Interpreting Soil Gas Samples from the Vadose Zone: A Practical Strategy for Assessing the Subsurface-to-Indoor Air Migration Pathway at Petroleum Hydrocarbon Site*, Publication #4741. Washington, D.C.: API.
2. Cal/EPA, 2003: California Environmental Protection Agency, *Advisory – Active Soil Gas Investigations*, Department of Toxic Substances Control & California Regional Water Quality Control Board, Los Angeles Region.
3. Cal/EPA, 2005: California Environmental Protection Agency, Department of Toxic Substance Control, State of California, *Vapor Intrusion Guidance Document – Final Interim. Guidance for the Evaluation and Mitigation of Subsurface Vapor Intrusion to Indoor Air*, 15 dicembre 2004 (Revisione febbraio 2005).
4. Cal/EPA, 2010: California Environmental Protection Agency, *Advisory – Active Soil Gas Investigations - Draft for Review*, Department of Toxic Substances Control & California Regional Water Quality Control Board, Los Angeles Region.
5. CRWQCB, 1997: California Regional Water Quality Control Board, Los Angeles Region, *Interim Guidance for Active Soil Gas Investigation*, 25 febbraio 1997.
6. DiGiulio, D.; R. Cody. 2006, “Evaluation of the Unconstrained Version of the J&E Model and Comparison of Soil-Gas and Sub-Slab Air Concentrations at the Raymark Superfund Site”, *AEHS Vapor Intrusion Work Shop*, San Diego, 16 marzo 2006.
7. Hers, I., H. Dawson, R. Truesdale. 2006, “Testing Exterior Tier 3 Screening with Site Data”, *AEHS Vapor Intrusion Work Shop*, San Diego, 16 marzo 2006.
8. Hers, I., 2010, “Prediction, Measurement and Mitigation of Soil Vapour Intrusion at Contaminated Sites”, *Workshop ISPRA*, Roma, 27 luglio 2010.
9. ISPRA-INAIL, 2010, *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*, rev.0, ISPRA, ottobre 2010.
10. ITRC, 2007: ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), *Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline*, Washington D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Vapor Intrusion Team.
11. McAlary, T.A. P. Nicholson, H. Groenevelt, D. Bertrand, 2009, “A Case Study of Soil-Gas Sampling in Silt and Clay-Rich (Low Permeability) Soils”, *Ground Water Monitoring & Remediation*, 29, No. 1, p 144-152.
12. New Jersey Department of Environmental Protection, 2005, *Vapor Intrusion Guidance*. October.
13. New York Department of Health, 2006, *Final Guidance for Evaluating Soil Vapor Intrusion in the State of New York*, October.
14. Science Advisory Board for Contaminated Sites in British Columbia, 2006, *Guidance on site characterization for evaluation of soil vapour intrusion into buildings*; prepared by Golder Associates and submitted to British Columbia Ministry Of Environment.
15. USEPA, 1996: United States Environmental Protection Agency. *Soil Gas Sampling, SOP#: 2042*, 1 giugno 1996.
16. USEPA, 2007 : United States Environmental Protection Agency, *Final Project Report for the Development of an Active Soil Gas Method*; preparato da TETRATECH per USEPA Office of Research and Development; EPA/600/R-077076.