



**APAT**

Agenzia per la protezione  
dell'ambiente e per i servizi tecnici

# Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati

## **Informazioni legali**

L'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici o le persone che agiscono per conto dell'Agenzia stessa non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questa pubblicazione

**Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici**  
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma  
[www.apat.gov.it](http://www.apat.gov.it)

*Dipartimento Difesa del Suolo  
Servizio Tecnologie del Sito e Siti Contaminati*

© APAT, Manuali e linee guida 43/2006

ISBN 88-448-0234-1

Riproduzione autorizzata citando la fonte

### **Elaborazione grafica**

APAT  
Grafica di copertina: Franco Iozzoli  
Fotografie di copertina: Fabio Pascarella

### **Coordinamento tipografico e distribuzione**

Olimpia Girolamo, Simonetta Turco  
APAT - Servizio Stampa ed Editoria  
Ufficio Pubblicazioni

### **Stampa**

I.G.E.R. srl  
Viale C.T. Odescalchi, 67/A - 00147 Roma

Stampato su carta TCF

Finito di stampare nel mese di marzo 2007

## **Autori**

Nicoletta Calace, Michele Fratini, Maurizio Guerra, Fabio Pascarella, Francesco Zampetti

Responsabile del Servizio Tecnologie del sito e siti contaminati: Luciano Bonci

Si ringrazia Federico Araneo per il contributo alla stesura finale e Domenico Ligato per i preziosi suggerimenti.

Si ringraziano per le immagini fornite:

Pierangelo Alesina, Giancarlo Ciotoli, Matteo Cobuccio, Giuseppe Etiope, Piera Gambino, Roberto Mazzitelli, Valeria Sassanelli, Maurizio Scarapazzi.



# Presentazione

Questa pubblicazione arricchisce la già numerosa collana dei "Manuali e linee-guida" con un volume che per la prima volta tratta i temi legati ai siti contaminati, in particolare le indagini da condurre per la determinazione delle caratteristiche delle matrici ambientali, con particolare riguardo al suolo, sottosuolo e alle acque sotterranee.

La pubblicazione della direttiva europea sulle acque sotterranee e la presentazione della proposta di direttiva europea per la protezione del suolo fanno da sfondo temporale e tematico a questo manuale evidenziando l'attualità dei temi trattati.

Il "Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati" coniuga i compiti istituzionali propri dell'Agenzia in materia di redazione di linee guida, con le esperienze maturate dall'Agenzia stessa anche nel corso della collaborazione con il Ministero dell'Ambiente, della Tutela del Territorio e del Mare e con le ARPA. L'obiettivo è quello di illustrare lo stato dell'arte delle attività per la caratterizzazione di un sito potenzialmente contaminato, fungendo anche da base per la redazione di linee guida da sviluppare con il sistema agenziale.

Mi piace infine sottolineare come la pubblicazione, rivolgendosi a tutti gli enti e professionalità coinvolti nel tema dei siti contaminati, favorisce la diffusione dell'informazione in campo ambientale, mettendo in pratica un altro dei principali compiti istituzionali dell'Agenzia.

Giancarlo Viglione  
Commissario Straordinario





---

# Premessa

La pubblicazione del "Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati" nasce dalle esperienze maturate dall'Agenzia nel corso delle proprie attività istituzionali nel campo di siti contaminati, condotte anche in collaborazione con il Ministero dell'Ambiente, della Tutela del Territorio e del Mare e con le Agenzie regionali.

L'utilizzo di numerose illustrazioni, diagrammi, tabelle e fotografie, segue l'impostazione delle precedenti linee guida realizzate dal Dipartimento Difesa del Suolo. Questo allo scopo di meglio illustrare i concetti espressi nel testo ed anche di rendere gradevole la lettura. Tale impostazione, insieme all'esperienza di campo degli Autori, dà un taglio molto pratico al testo, fornendogli le caratteristiche vere e proprie di "manuale" da utilizzare sia per quanto riguarda gli aspetti teorici sia per quelli pratici che si incontrano nella gestione dei siti contaminati.

Un secondo aspetto che accomuna questo manuale con quelli già editi dal Dipartimento Difesa del Suolo è lo spettro di persone alle quali ci si rivolge; la pubblicazione, infatti, è indirizzata ai Professionisti, alle Società di consulenza ed ai Funzionari dei numerosi enti tra cui, in primis, quelli del Sistema Agenziale (APAT - ARPA - APPA) coinvolti nella tematica dei siti contaminati.

Il terzo punto che mi preme evidenziare è che il "Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati" tratta un'attività ritenuta spesso come meramente introduttiva alla bonifica di un sito, mentre le indagini ambientali relative alle matrici suolo, sottosuolo, acque sotterranee e superficiali e sedimenti, costituiscono il primo e basilare tassello per lo sviluppo del modello concettuale e quindi dell'iter progettuale di bonifica. Tale contributo, quindi, non poteva venire che dal Dipartimento che ho l'onore di dirigere.

Leonello Serva  
Direttore del Dipartimento Difesa del Suolo  
(Servizio Geologico d'Italia)

---

# Indice

<b>1. GAS DEL SUOLO</b>	11
1.1 Caratteristiche della matrice	11
1.2 Criteri di indagine	12
1.3 Tecniche di campionamento	13
1.3.1 <i>Campionamento passivo</i>	13
1.3.2 <i>Campionamento attivo</i>	15
1.3.3 <i>Installazione dei punti di monitoraggio</i>	18
1.3.4 <i>Prelievo dei campioni di gas del suolo</i>	20
<b>2. SUOLO</b>	25
2.1 Caratteristiche della matrice	25
2.2 Criteri di indagine	26
2.2.1 <i>Scelta dei composti da ricercare</i>	26
2.2.2 <i>Scelta dei punti di campionamento</i>	28
2.2.3 <i>Scelta della profondità di campionamento</i>	29
2.2.4 <i>Scelta del metodo di scavo o perforazione</i>	30
2.2.5 <i>Rilievi e analisi di campo</i>	40
2.2.6 <i>Prelievo dei campioni per analisi granulometrica</i>	48
2.3 Tecniche di campionamento	51
2.4 Chiusura delle attività di cantiere	54
<b>3. ACQUE SOTTERRANEE</b>	55
3.1 Caratteristiche della matrice	55
3.2 Criteri d'indagine	57
3.2.1 <i>Piezometri di monitoraggio</i>	58
3.2.2 <i>Installazione del piezometro</i>	59
3.2.3 <i>Rilievi di campo</i>	75
3.3 Tecniche di campionamento	79
<b>4. ACQUE SUPERFICIALI</b>	87
4.1 Caratteristiche della matrice	87
4.2 Criteri d'indagine	88
4.2.1 <i>Laghi</i>	88
4.2.2 <i>Fiumi</i>	90
4.3 Tecniche di campionamento	92
<b>5. SEDIMENTI FLUVIALI E LACUSTRI</b>	95
5.1 Caratteristiche della matrice	95
5.2 Criteri d'indagine	97
5.3 Tecniche di campionamento	98
5.3.1 <i>Campionamento con benna</i>	98
5.3.2 <i>Campionamento con box corer</i>	100
5.3.3 <i>Campionamento con carotiere a gravità</i>	102
5.3.4 <i>Campionamento manuale</i>	103



<b>6. RILIEVO TOPOGRAFICO</b>	105
<b>7. IL SISTEMA DELLA QUALITÀ</b>	109
7.1 Introduzione	109
7.2 Il piano della qualità	110
7.3 Concetti base dei controlli di qualità	112
7.4 Controlli di qualità in campo	113
7.4.1 <i>Manutenzione e calibrazione degli strumenti</i>	113
7.4.2 <i>Decontaminazione dell'attrezzatura</i>	115
7.4.3 <i>Campioni di controllo</i>	117
7.4.4 <i>Conservazione e gestione dei campioni</i>	120
7.5 Elementi di controllo qualità in laboratorio	124
<b>8. CARATTERISTICHE DEI CONTAMINANTI</b>	129
8.1 Introduzione	129
8.2 I contaminanti	131
8.2.1 <i>Metalli</i>	131
8.2.2 <i>Boro</i>	135
8.2.3 <i>Cianuri</i>	136
8.2.4 <i>Anioni</i>	137
8.2.5 <i>Amianto</i>	140
8.2.6 <i>Idrocarburi aromatici</i>	144
8.2.7 <i>Idrocarburi policiclici aromatici</i>	148
8.2.8 <i>Alifatici clorurati cancerogeni e non cancerogeni</i>	150
8.2.9 <i>Alifatici alogenati cancerogeni</i>	152
8.2.10 <i>Nitrobenzeni</i>	154
8.2.11 <i>Clorobenzeni</i>	155
8.2.12 <i>Fenoli non clorurati</i>	156
8.2.13 <i>Fenoli clorurati</i>	158
8.2.14 <i>Ammine aromatiche</i>	159
8.2.15 <i>Fitofarmaci</i>	161
8.2.16 <i>Policlorobifenili</i>	163
8.2.17 <i>Diossine e furani</i>	165
8.2.18 <i>Idrocarburi</i>	167
<b>9. IL PIANO DI CARATTERIZZAZIONE</b>	173
9.1 Introduzione	173
9.2 Raccolta e sistematizzazione dati esistenti	175
9.3 Caratterizzazione del sito	181
9.4 Piano d'investigazione iniziale	182
9.5 Modello concettuale definitivo del sito	192
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	195
<b>GLOSSARIO</b>	199



## 1.1 Caratteristiche della matrice

La struttura elementare del terreno è quella di un aggregato di particelle solide tra le quali esistono dei vuoti. In una situazione naturale tali vuoti sono riempiti di aria e/o acqua. Il termine gas del suolo si riferisce all'aria presente nei vuoti del terreno. Quando nel terreno o nella falda è presente un contaminante volatile questo tende a generare una fase gassosa che va ad occupare una parte o la totalità dei vuoti del terreno. La tendenza del contaminante ad evaporare è misurata dalla ten-

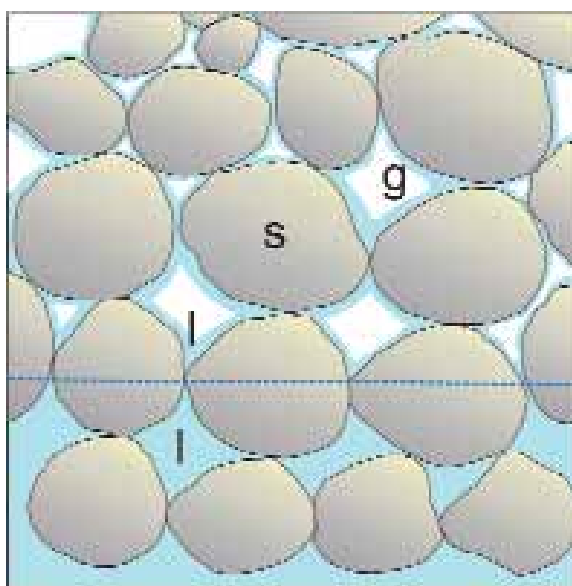


Figura 1.1 - La struttura fisica del suolo. Le particelle solide (s) costituite da minerali o sostanza organica formano una "intelaiatura" porosa. I pori possono essere totalmente, parzialmente o non riempiti dall'acqua (l). I volumi non saturati di acqua contengono una fase gassosa (g) la cui composizione è legata a numerosi fattori, sia naturali (es. attività biologica, gas di origine profonda) che antropici (es. a seguito di sversamento accidentale di sostanze volatili o di inquinamento della falda). Il riscontro di specie gassose non prodotte naturalmente (se non in casi eccezionali) può costituire un buon punto di partenza per identificare delle aree su cui concentrare l'attenzione con indagini più accurate (campionamento del suolo e dell'acqua di falda)

sione di vapore, cioè dalla pressione che il vapore esercita quando è in equilibrio con la sua fase liquida o solida. Maggiore è la tensione di vapore, più forte risulta la tendenza del costituente ad evaporare. Se il contaminante è disciolto nell'acqua di falda o nell'umidità del terreno si deve anche tenere conto della costante della legge di Henry che misura il modo in cui un composto si ripartisce tra la fase acquosa e quella vapore. La costante di Henry per un qualunque composto, a pressione atmosferica e temperatura nota, è data dal rapporto all'equilibrio tra l'abbondanza nella fase vapore e l'abbondanza in acqua. I composti con una maggiore tendenza ad esistere nella fase vapore hanno un valore della costante di Henry  $>1$ , quelli con tendenza ad esistere in fase acquosa hanno costante di Henry  $<1$ .

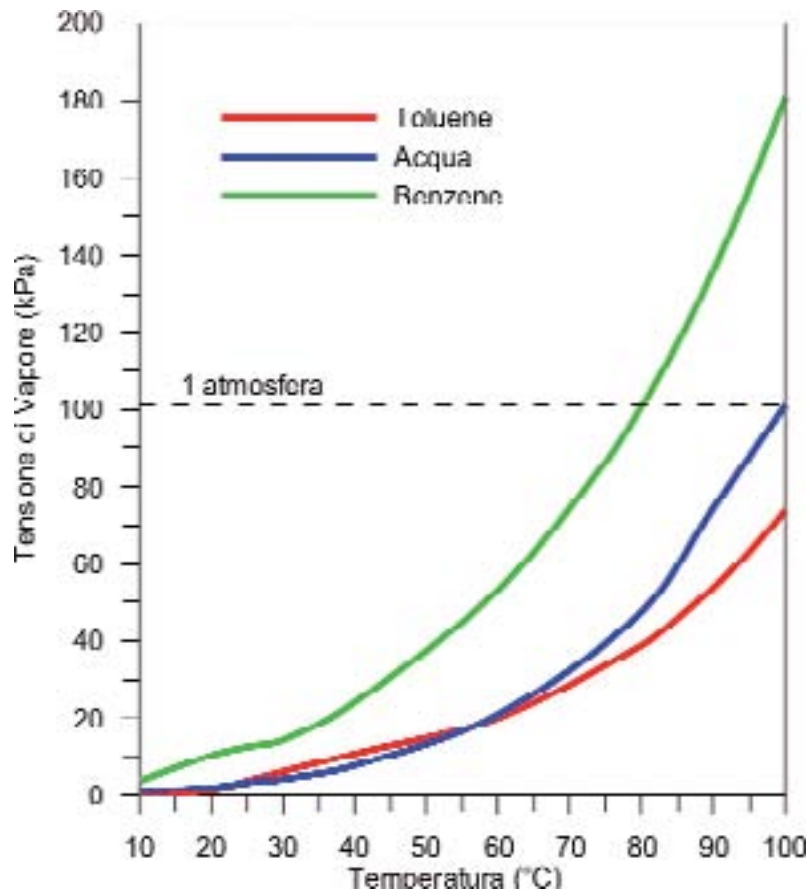
Il principale fattore di regolazione del moto dei gas nei vuoti del terreno è la permeabilità, misura della propensione di una roccia, suolo o sedimento ad essere attraversata da un fluido. Essa è direttamente collegata alla dimensione dei granuli (e quindi dei vuoti intergranulari) ed all'umidità del terreno. Minore è la dimensione dei granuli, minore risulta la permeabilità; le argille, avendo granulometria finissima, ostacola-

Gas	%
Azoto	75-80
Ossigeno	16-20
Argon	0,8-1
CO <sub>2</sub>	0,03-4
Metano	1-2 ppm

Tabella 1.1 - Composizione indicativa di gas del suolo in condizioni naturali. Per il metano i valori sono espressi in parti per milione (ppm)

Figura 1.2 - La tensione di vapore delle sostanze liquide è un'indice della loro tendenza ad evaporare. Maggiore è la tensione di vapore (misurata in unità di pressione: millibar, mmHg o più propriamente Pa) maggiore è la tendenza ad evaporare. Solitamente la tensione di vapore è fortemente dipendente dalla temperatura. Nel grafico sono riportate a titolo di esempio le tensioni di vapore di due sostanze altamente volatili quali toluene e benzene confrontate con quella dell'acqua. Quando la tensione di vapore supera 1 atmosfera (101 kPa) il liquido entra in ebollizione (e infatti la linea dell'acqua raggiunge questo valore a 100°C).

Le sostanze organiche che a temperatura ambiente presentano elevata tensione di vapore e bassa solubilità in acqua sono comunemente dette "composti organici volatili" (COV)



no fortemente la migrazione dei gas del suolo e, laddove non risultino fratturate o rimaneggiate, sono virtualmente impermeabili.

L'umidità del terreno diminuisce la permeabilità alla fase gassosa poiché l'acqua pellicolare che aderisce alle particelle solide e quella intrappolata nei vuoti può impedire il flusso del gas.

Molti altri fattori possono interferire con la migrazione dei gas nel suolo. Fungono da percorsi preferenziali per la migrazione dei gas i sistemi di fratture di origine carsica o tettonica, gli apparati radicali degli alberi, i sottoservizi, i terreni abbancati, mentre rappresentano un ostacolo gli orizzonti argillosi, le fondazioni, le pavimentazioni, gli acquiferi sospesi.

### 1.2 Criteri di indagine

Non essendo, ad oggi, definite da alcuna normativa le concentrazioni limite di contaminanti nel gas interstiziale, il campionamento dei gas del suolo (*soil gas survey*) è generalmente utilizzato come metodo per la mappatura preliminare della contaminazione nel terreno e nelle acque sotterranee e per il monitoraggio della tenuta di serbatoi sotterranei. Infatti, rispetto ai metodi di indagine invasiva tradizionali (carotaggi, pozzi di monitoraggio), il campionamento dei gas del suolo offre il vantaggio di un costo estremamente inferiore e di una grande rapidità di

esecuzione. Ciò si traduce, in pratica, nella possibilità di effettuare estese campagne di rilevamento all'interno dell'area di studio, i cui risultati consentono di selezionare i criteri per le successive, più impegnative, indagini su terreni e acque.

Tipici impieghi di tale metodo riguardano:

- l'identificazione dei composti volatili e semivolatili presenti in un sito
- l'individuazione delle sorgenti e dei pennacchi di contaminazione
- l'ubicazione di punti di campionamento delle matrici suolo e acqua (sondaggi, pozzi di monitoraggio)
- l'ubicazione di punti permanenti di monitoraggio.

Questi obiettivi sono raggiunti attraverso due tipi di campionamento:

- il campionamento passivo, in cui i campionatori vengono lasciati in sito per un periodo di tempo sufficientemente lungo (settimane), dopodiché il gas adsorbito al loro interno viene recuperato per desorbimento e analizzato in laboratorio
- il campionamento attivo, in cui il gas viene estratto dal terreno per mezzo di una pompa e quindi direttamente analizzato o conservato in idonei contenitori per successive analisi.

Il campionamento passivo è generalmente adatto a tutti i tipi di terreno; tuttavia, condizioni di scarsa permeabilità e forte umidità possono limitare la quantità di gas che entra in contatto col campionatore e la quantità di gas che viene adsorbito su di esso. Nonostante tali limitazioni il metodo risulta più efficace del campionamento attivo.

D'altra parte, il campionamento attivo, pur risultando più rapido, è inapplicabile in terreni argillosi compatti e nei terreni con umidità superiore all'80-90% a causa della mancanza di vuoti interconnessi in seno alla matrice solida del terreno.

La tabella sotto riportata indica le condizioni necessarie per un campionamento di tipo attivo.

Caratteristiche del contaminante	Caratteristiche geologiche
Pressione di vapore >0,5 mm Hg	Grado di saturazione <80%
Costante di Henry >0,1	Assenza di argilla nell'area

## 1.3 Tecniche di campionamento

### 1.3.1 Campionamento passivo

I campionatori passivi sono costituiti da un materiale adsorbente (resine polimeriche o carbonatiche) sigillato all'interno di una membrana di politetrafluoroetilene (PTFE) microporosa, idrofobica e chimicamente

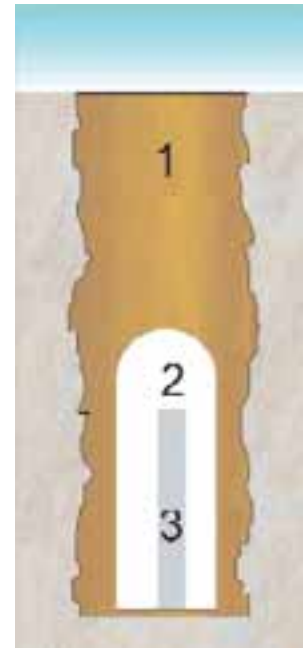


Figura 1.3 - Schema di campionamento passivo dei gas del suolo. Il dispositivo, costituito da un vial in vetro contenente il materiale adsorbente, è solitamente lasciato in situ da qualche giorno a qualche settimana, in funzione dei composti ricercati e della loro concentrazione nei pori del suolo.

1) materiale di riporto, 2) vial in vetro, 3) cartuccia adsorbente costituita da resine polimeriche o carboni attivi

Tabella 1.2 - Condizioni necessarie per l'utilizzazione del campionamento attivo dei gas del suolo

inerte. La struttura porosa del PTFE consente ai vapori del contaminante di migrare dagli interstizi del terreno al materiale adsorbente, bloccando al contempo le particelle di terreno e l'acqua eventualmente presente. La struttura descritta viene adagiata all'interno di fori praticati nel terreno mediante trivelle manuali fino alla profondità massima di 1 m circa e lasciata in posto per un periodo variabile da 3 a 21 giorni dopo aver sigillato il foro in superficie. Altri apparati sono costituiti da carboni attivi racchiusi entro celle di flusso che vengono adagiate sulla superficie del terreno e mantenute in posizione per il tempo necessario. Trascorso tale periodo, il campionatore viene rimosso e inviato al laboratorio per le analisi sui composti organici volatili (COV). I risultati vengono espressi come quantità di contaminante rilevato per ogni campionatore. Non è infatti possibile determinare la concentrazione di contaminante poiché non è nota la quantità di gas del suolo entrata in contatto con il materiale adsorbente. La concentrazione relativa dei vari composti rilevati è infatti più riconducibile all'affinità dei singoli composti per il materiale adsorbente e alla velocità di flusso del gas che alla concentrazione di ciascun composto nel gas del suolo. A tale limitazione si aggiunge il fatto che il campionamento passivo è una tecnica di rilevazione essenzialmente puntuale, non adatta all'interpretazione della distribuzione tridimensionale della contaminazione.

Figura 1.4 - La tecnica della "scatola inversa" consente di stimare il flusso delle specie gassose che sfuggono verso l'atmosfera. Noti i coefficienti di forma della scatola (area della superficie coperta, altezza) si misura l'aumento nel tempo della concentrazione all'interno della scatola poggiata sulla superficie e, attraverso semplici calcoli, si ottiene una stima del flusso di gas dal terreno in esame



I sistemi semi-passivi utilizzano la stessa tecnologia dei passivi ma il tempo di esposizione del materiale adsorbente in foro è molto più breve (da ore a giorni). Il materiale adsorbente può essere posto a varie profondità all'interno dello stesso foro.



Vantaggi	Svantaggi
Rilevazione di un gran numero di composti volatili e semivolatili	I dati non possono essere usati per stimare la massa di contaminante
Maggiore efficienza rispetto al campionamento attivo in terreni a bassa permeabilità e alto grado di umidità (>80%)	Non può essere ricostruita la distribuzione verticale della contaminazione
Velocità di installazione degli apparati (da 40 a 100 al giorno)	I tempi di campionamento e analisi vanno da 3 a 21 giorni
Limitato disturbo del sottosuolo e alle operazioni in sito	L'estrazione dei contaminanti (desorbimento) può distruggere alcuni composti
Maggiore sensibilità di rilevazione grazie alla durata di esposizione	Le misure dipendono dal tempo di esposizione e non sono direttamente confrontabili con i metodi di laboratorio per i terreni e le acque
Usati in modo semi-passivo a varie profondità, i materiali adsorbenti migliorano la sensibilità generalmente ottenuta con i metodi attivi	Gli strati impermeabili e le loro variazioni di spessore possono generare risultati fuorvianti

### 1.3.2 Campionamento attivo

Nel campionamento attivo i gas interstiziali vengono prelevati inserendo il campionatore nel foro tramite un carotiere manuale o un sistema "direct push" (vedi Cap. Suolo, par. 3). La maggior parte dei campionatori consiste in tubi fessurati infissi nel terreno o direttamente o all'interno di aste cave che vengono successivamente rimosse. I gas del suolo vengono aspirati attraverso le fessure mediante una pompa da vuoto e, risalendo lungo tubazioni in plastica (polietilene o teflon), vengono convogliati in recipienti di raccolta o direttamente agli strumenti di misura. Uno dei vantaggi principali del campionamento attivo è la possibilità di acquisire i dati a diverse profondità per ottenere un profilo verticale della contaminazione. Il metodo è usato generalmente per la ricerca di COV e garantisce una rapida acquisizione del campione dalla profondità desiderata.

Tabella 1.3 - Vantaggi e svantaggi dell'applicazione del metodo di campionamento passivo



Figura 1.5 - Una semplice pompa a mano consente di far fluire una quantità nota di gas campione attraverso una fiala colorimetrica (vedi figura 1.14). Ognuna di queste fiale è specifica per un parametro in un determinato range. L'esito dell'analisi è immediatamente leggibile sulla scala graduata della fiala

In generale, è possibile rilevare composti con costante di Henry  $>0,1$  se anche la pressione di vapore è sufficientemente elevata e le condizioni geologiche a contorno sono favorevoli. Composti con valori di poco inferiori sono rilevabili solo se le concentrazioni iniziali sono elevate. Benché si possa affermare che i metodi di campionamento passivi sono in grado di rilevare composti con costante di Henry più bassa, risulta impossibile fissare un limite di rilevabilità tra le due tecniche a causa delle condizioni specifiche del sito e dei tempi di esposizione.

Per procedere con il campionamento attivo dei gas del suolo è necessario seguire scrupolosamente alcune regole per assicurare che i campioni siano rappresentativi delle condizioni del sottosuolo. Tra queste citiamo:

- tutte le indagini sui gas del suolo in un sito devono seguire identiche procedure
- il campionamento deve essere completato nel minor tempo possibile (ore, giorni) per minimizzare l'influenza delle variazioni climatiche (temperatura, umidità, pressione atmosferica, pioggia) sulla concentrazione dei gas nel suolo
- si devono attuare procedure di decontaminazione del materiale di campionamento
- la tubazione entro cui fluisce il gas dal terreno al contenitore o allo strumento di misura deve essere priva di umidità e di aria, cosa che si ottiene mediante spurgo prima del campionamento
- se si campiona direttamente dalle aste cave di perforazione assicurarsi della tenuta dei giunti
- lo spazio anulare tra il foro e l'equipaggiamento di perforazione deve essere sigillato in superficie con bentonite o materiali simili
- è richiesto il prelievo di campioni di bianco per valutare la bontà delle procedure di decontaminazione e di campioni in doppio per valutare la riproducibilità del dato.

Tabella 1.4 - Vantaggi e svantaggi dell'applicazione del metodo di campionamento attivo

Vantaggi	Svantaggi
I campioni possono essere analizzati in sito per risposte in tempo reale	Non efficace per misurare composti semivolatili o a bassa volatilità
Rapidità di campionamento (da 10 a 30 campioni al giorno)	Sono richieste attente procedure di qualità
Possibilità di individuare le aree sorgente e i pennacchi di inquinamento	Non può essere usato in terreni a permeabilità molto basse o nel mezzo saturo
Composti semivolatili e idrocarburi pesanti possono essere stimati indirettamente misurando i loro prodotti di degradazione	L'equipaggiamento analitico prescelto può non essere in grado di rilevare tutti i composti presenti



Il prelievo di campioni da più punti lungo la stessa verticale consente di ricostruire un modello tridimensionale della contaminazione.

Per la grande varietà di vantaggi e limiti che ciascun equipaggiamento presenta, è bene che nella scelta del più adatto siano chiari i fini dell'analisi. L'installazione di un punto di monitoraggio può essere eseguita a mano o con l'ausilio di mezzi meccanici.

Nel primo caso, un'asta metallica cava viene infissa a percussione nel terreno utilizzando una massa battente (martello) coassiale all'asta stessa. L'estremità inferiore dell'asta è dotata di una punta e, poco al di sopra di questa, di alcuni fori praticati nel corpo dell'asta che consentono l'ingresso del gas interstiziale. Una valvola con tappo in gomma a tenuta posta sull'estremità superiore dell'asta consente di prelevare il gas mediante una siringa o, in alternativa, un raccordo consente di collegare all'asta lo strumento di misura tramite un tubicino in plastica. Per la modalità di infissione nel terreno, l'equipaggiamento descritto risulta



Figura 1.6 - Sistema manuale di infissione per il prelievo dei gas del suolo. Questo metodo estremamente rapido ed economico può essere utilizzato solo in presenza di terreni non litoidi e per profondità inferiore a 1,5 m. I gas del suolo vengono aspirati attraverso le fessure mediante una pompa da vuoto collegata all'asta da una tubazione in plastica (polietilene o teflon) e vengono poi convogliati in recipienti di raccolta o direttamente agli strumenti di misura

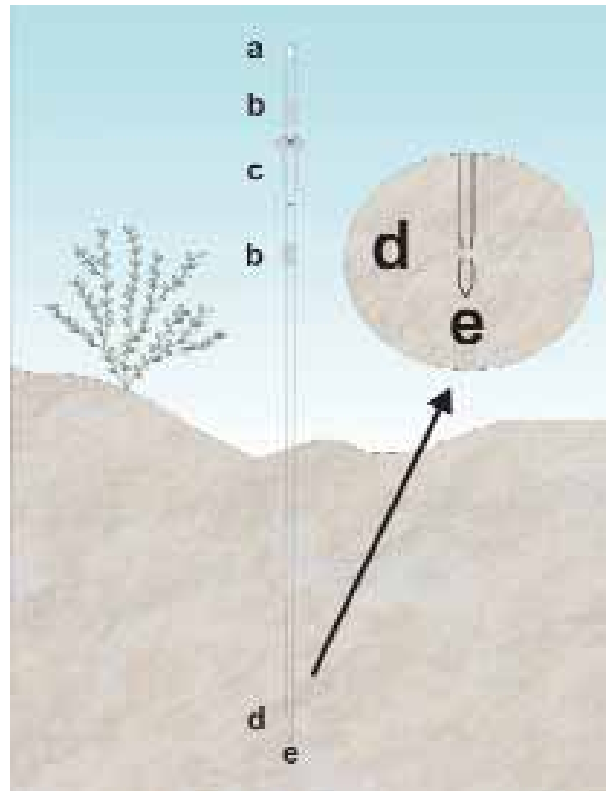


Figura 1.7 - Schema costruttivo di una sonda manuale per il campionamento dei gas del suolo:

a) asta metallica cava; b) punti di contrasto della massa battente; c) massa battente o "martello", coassiale all'asta e azionato a mano; d) fori o fessure per l'ingresso del gas nella sonda; e) punta metallica per l'infissione nel terreno

utilizzabile solo in terreni privi di ciottoli o materiali duri e consente una profondità massima di investigazione di 1,5-2 m. D'altro canto la facilità di trasporto e leggerezza di tutta l'attrezzatura consentono una grandissima produttività giornaliera anche con un solo operatore in campo. In aree pavimentate o asfaltate è necessario praticare un preforo fino alla superficie del terreno.

Nel secondo caso, le aste cave vengono infisse a spinta o percussione mediante mezzi meccanici (sistemi *direct push*). Dopo aver infisso la batteria di aste cave dotata di punta fino alla profondità d'investigazione si inserisce al suo interno un tubo in materiale plastico sufficientemente lungo da giungere in superficie e consentire comodamente le attività di prelievo del gas.

Figura 1.8 - Sistema meccanizzato di infissione dell'apparecchiatura per il prelievo di gas del suolo. In funzione delle caratteristiche litologiche del terreno, si possono raggiungere i 5-6 m di profondità



### 1.3.3 Installazione dei punti di monitoraggio

Nel caso che il punto di monitoraggio sia temporaneo, ossia debba durare il tempo del campionamento, tutta l'attrezzatura viene sfilata dal foro nel terreno e questo viene sigillato con bentonite e cementato in superficie o, in aree non pavimentate, richiuso col terreno estratto. Se invece l'installazione è di tipo permanente, rimane cioè disponibile per future campagne di monitoraggio dei gas, si deve provvedere al suo completamento e alla rimozione della batteria d'aste. Lo spazio anulare tra le pareti del foro e il tubo finestrato viene riempito con materiale drenante (ghiaietto, palline di vetro) in corrispondenza della finestratu-

ra in modo da realizzare una zona di richiamo dei gas che al tempo stesso impedisca alle particelle di terreno di intasare le fessure; al di sopra di questo dreno viene invece realizzata una sigillatura con bentonite. La parte sommitale viene cementata e protetta da un pozzetto.

Comunque sia avvenuta l'installazione del punto di monitoraggio, prima di dare inizio al campionamento è necessario eseguire lo spurgo delle tubazioni per eliminare l'aria che vi è contenuta. Nell'effettuare lo spurgo, volume e portata d'aria dovrebbero essere scelte in funzione delle caratteristiche di permeabilità del terreno. A tale scopo sarebbe bene eseguire delle prove per ottimizzare il volume di spurgo e la portata, variando questi parametri mentre si monitorano i campioni via via raccolti. Le condizioni ottimali per lo spurgo e il campionamento si ottengono quando le concentrazioni di contaminanti si stabilizzano. Da questi controlli è anche possibile determinare quali portate non inneschino nel sottosuolo fenomeni di "corto circuito" con l'atmosfera (quando ciò accade si hanno rapide diminuzioni delle concentrazioni di contaminante e aumenti delle concentrazioni di gas atmosferici, specialmente ossigeno).

Lo spurgo può avvenire con pompe da vuoto manuali o meccaniche o anche sfruttando le pompe interne degli strumenti analitici. In quest'ultimo caso, però, non è possibile scegliere una specifica portata operativa e l'unico parametro che può essere variato è il volume totale estratto, funzione del tempo di pompaggio.

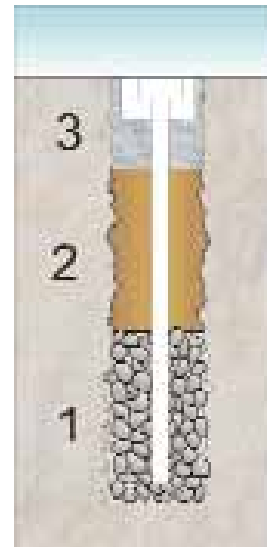
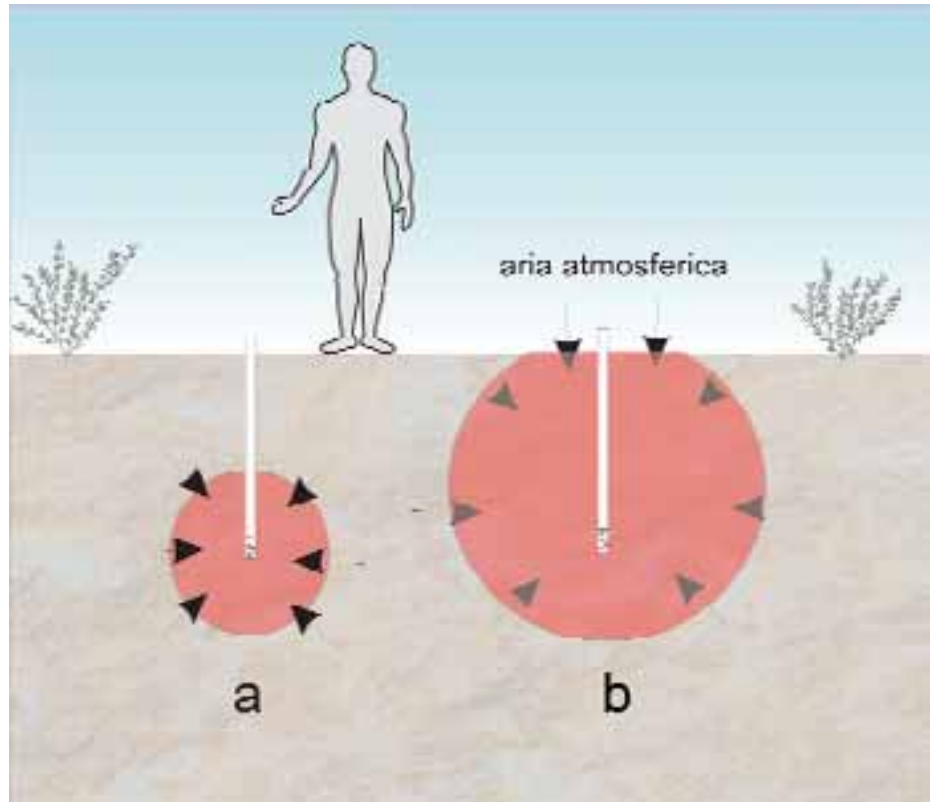


Figura 1.9 - Schema di un punto di monitoraggio permanente. Lo spazio anulare tra le pareti del foro e il tubo finestrato viene riempito con materiale drenante quale ghiaietto o palline di vetro (1) in corrispondenza della finestratura in modo da realizzare una zona di richiamo dei gas che al tempo stesso impedisca alle particelle di terreno di intasare le fessure; al di sopra di questo dreno viene invece realizzata una sigillatura con bentonite (2). La parte sommitale viene cementata e protetta da un pozzetto (3)



Figura 1.10 - Pozzetto di protezione per punto di prelievo permanente

Figura 1.11 - In funzione della portata della pompa e della permeabilità del suolo, si instaura una zona di richiamo verso la parte finestrata della sonda (a). Per portate troppo elevate, ovvero in caso di elevata permeabilità dei livelli di terreno più superficiali, l'aria atmosferica può essere richiamata verso la zona di pompaggio, determinando una sorta di cortocircuito (b). In questo caso i valori di  $O_2$ , ovvero il rapporto  $O_2/N_2$  tendono ad approssimarsi a quelli atmosferici



#### 1.3.4 Prelievo dei campioni di gas del suolo

Il campionamento dei gas del suolo può essere eseguito con la stessa apparecchiatura usata per lo spurgo. I campioni prelevati possono essere analizzati sul posto mediante apparecchi portatili di facile utilizzo come i rivelatori di vapori organici totali (fotoionizzatori o ionizzatori a fiamma o a infrarossi), le fiale colorimetriche, oppure mediante più sofisticati gascromatografi portatili, di utilizzo meno immediato ma che forniscono determinazioni analitiche molto più precise anche su singoli composti. Se l'analisi deve essere svolta in laboratorio i campioni di gas vengono conservati in contenitori appositi (in acciaio, vetro o Tedlar) oppure adsorbiti su carboni attivi entro fiale di vetro.

L'applicazione di sistemi meccanizzati tipo *direct push* per la realizzazione del foro di sondaggio ha reso assai rapida la fase di installazione dell'apparato di campionamento, rendendo possibile l'acquisizione di numerosi campioni al giorno. Come conseguenza di questa migliorata efficienza operativa, si è diffusa la pratica di analizzare i campioni direttamente sul campo con il duplice scopo di eliminare i problemi dovuti allo stoccaggio e conservazione dei campioni e di avere un ritorno immediato sulla distribuzione dei contaminanti nell'aria interstiziale.

L'analisi chimica dei gas direttamente in campo è possibile grazie a laboratori mobili equipaggiati di gascromatografi da banco attrezzati all'interno di furgoni o grazie all'uso di strumentazione portatile.





Figura 1.12 - Valvola per campionamento gas del suolo

I dati analitici ottenuti dall'indagine sui gas del suolo possono essere utilmente riportati in mappa mediante programmi di calcolo in grado di mostrare la distribuzione areale della contaminazione mediante linee di isoconcentrazione (*contouring*) che evidenziano le aree di maggior presenza di contaminante da cui trarre indicazioni per il posizionamento di punti di prelievo di terreni e acqua di falda.

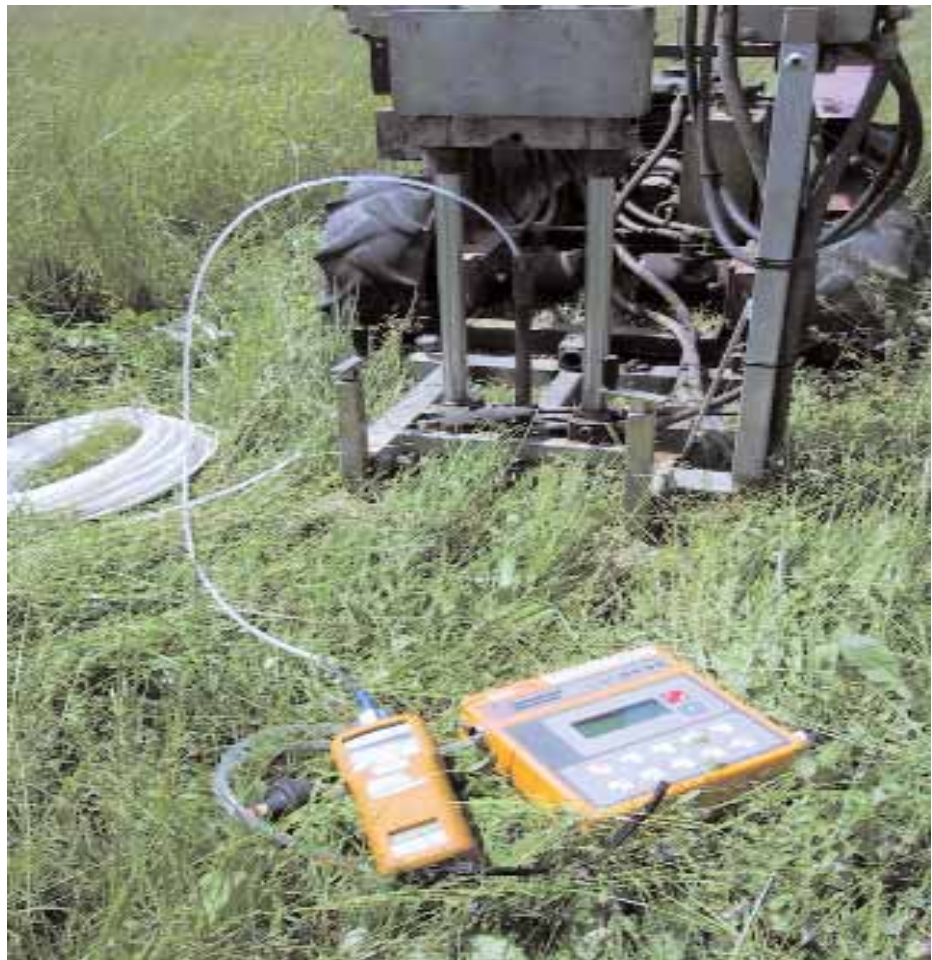


Figura 1.13 - Campionamento attivo dei gas. Alcuni strumenti portatili di misura sono dotati di una pompa interna per l'aspirazione dei gas del suolo; in tal caso lo strumento (nella foto un analizzatore per CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) si collega direttamente all'asta cava mediante una tubazione in PE o Teflon

Figura 1.14 - Fiale colorimetriche per la misura in campo delle concentrazioni di determinati composti volatili



Figura 1.15 - Misura in campo dei gas interstiziali mediante collegamento diretto dello strumento portatile alla sonda precedentemente infissa mediante sistema meccanico





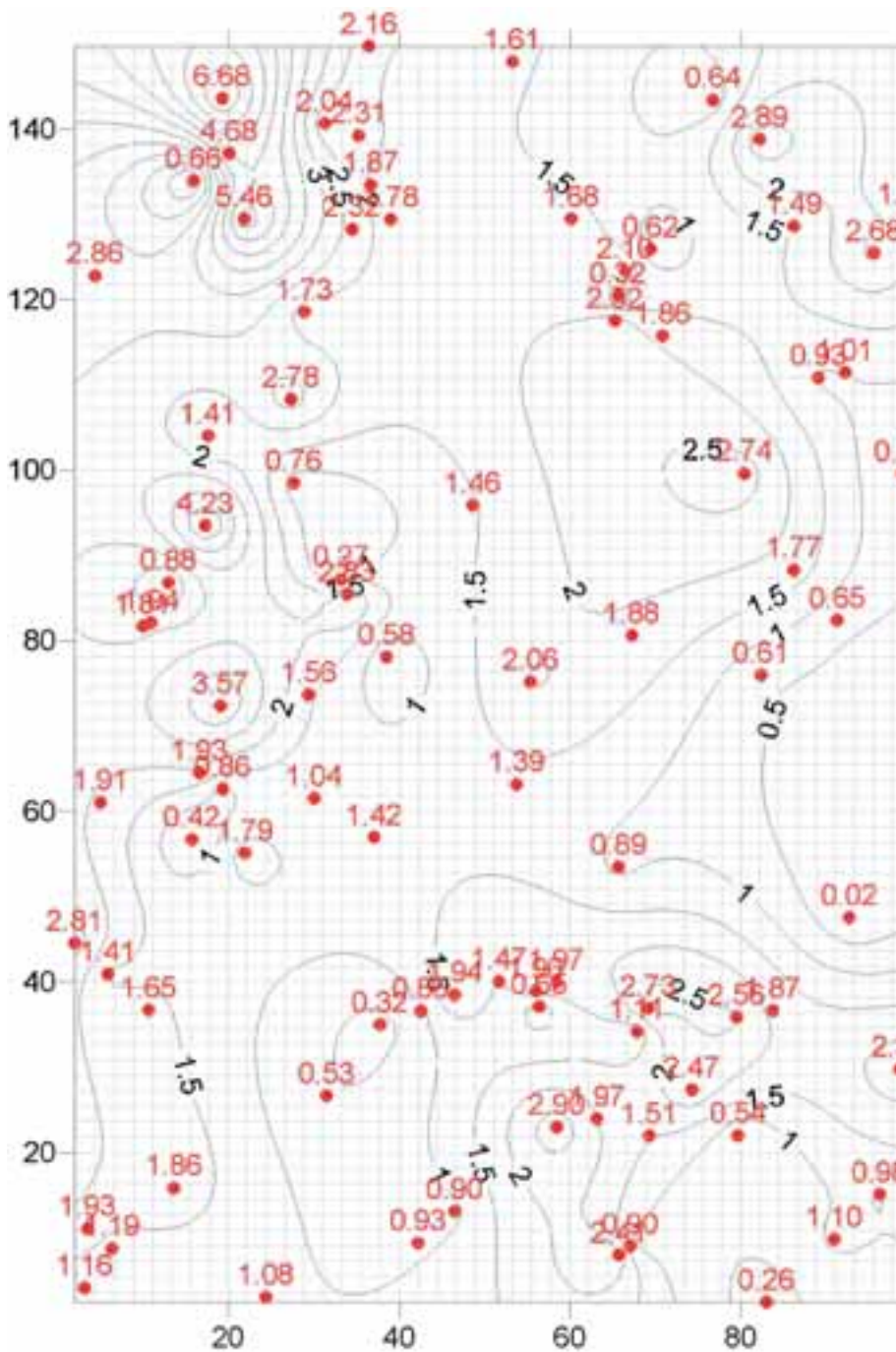


Figura 1.16 - Il processo di contouring. A partire dal set originale dei dati, caratterizzati dalle coordinate latitudinali, longitudinali e valore misurato (in rosso nella figura), viene ricostruita una griglia (gridding) ad ogni nodo della quale è assegnato un valore secondo algoritmi matematici (es. inverso della distanza, inverso del quadrato della distanza, kriging). A partire dai nuovi valori di griglia sono costruite le contour lines, che costituiscono un'andamento ipotetico del parametro in esame. Tale rappresentazione infatti è ovviamente in funzione della densità di campionamento e soprattutto del "comportamento" spaziale del parametro ricercato. Se un parametro varia molto anche in punti di campionamento molto vicini, se non adiacenti (effetto nugget o pepita) sarà molto difficile avere una rappresentazione sufficientemente affidabile della distribuzione spaziale di quel parametro. Analogamente, ai bordi dell'area indagata i valori assegnati alla griglia "soffrono" della mancanza di dati esterni all'area stessa; in tale situazione si possono determinare distorsioni delle isolinee poco rappresentative della distribuzione spaziale del parametro in studio





## 2.1 Caratteristiche della matrice

Con il termine suolo si definisce lo strato superiore della crosta terrestre formato da particelle minerali, materia organica, acqua, aria e organismi viventi. (*Comunicazione della Commissione al Consiglio e al Parlamento Europeo, al Comitato Economico e Sociale e al Comitato delle Regioni: Verso una strategia tematica per la protezione del suolo. Bruxelles, 16.4.2002*).

Capace di sostenere la vita delle piante, il suolo è caratterizzato da una atmosfera interna, da una flora e da una fauna determinate e da una particolare economia dell'acqua. Rappresenta il mezzo di interazione dinamica tra atmosfera, litosfera, idrosfera e biosfera. Si suddivide in orizzonti aventi caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche proprie.



Figura 2.1 - Evoluzione di un suolo. La progressiva rimozione dei minerali solubili, la disgregazione della roccia, l'accumulo di sostanza organica, la riorganizzazione delle particelle in aggregati e la redistribuzione dei prodotti grazie all'incessante azione dell'acqua portano alla formazione degli orizzonti e del profilo. (da Lippi D. e De Polis M.R., Modulo 6: Aspetti chimico-fisici e biologici dell'ambiente suolo, modificata)

I processi che portano alla formazione del suolo hanno origine con la degradazione della roccia affiorante. La degradazione meteorica delle rocce rappresenta il fattore principale del primo stadio di formazione di un suolo: essa raggruppa tutti i processi di degradazione chimico-fisica cui sono soggette normalmente le rocce in affioramento e che, come è noto, variano al variare del clima e della composizione della roccia stessa. La temperatura gioca un ruolo fondamentale nei processi di alterazione fisica attraverso i fenomeni di termoclastismo e di crioclastismo, quest'ultimo più accentuato nelle rocce argillose o a cemento argilloso per la loro facilità ad assorbire e trattenere acqua.

Con il termine sottosuolo si intende comunemente la porzione di terreno posta al di sotto della "pellicola che risente più direttamente dei processi di pedogenesi". Da questa definizione scaturisce che non sempre è possibile individuare un limite netto fra suolo e sottosuolo. Ai fini della presente trattazione i due termini non sono differenziati e generalmente ci si riferisce al complesso suolo/sottosuolo.

## 2.2 Criteri di indagine

L'indagine ambientale sul suolo e sottosuolo è mirata alla conoscenza diretta del loro stato qualitativo tramite l'analisi chimica di campioni appositamente raccolti.

Il raggiungimento di tale scopo avviene attraverso una serie di passaggi che possono essere riassunti, in estrema sintesi, come segue:

- acquisizione della migliore conoscenza possibile del sito indagato tramite la raccolta di tutte le informazioni disponibili sulle attività presenti e passate in esso svolte, sul tipo e quantità delle sostanze chimiche che tali attività hanno coinvolto e di tutti gli studi riguardanti la geologia e l'idrogeologia dell'area indagata
- sintesi dei dati raccolti per la migliore comprensione del possibile stato di contaminazione e per la pianificazione della attività di verifica in campo
- scelte operative per giungere ad un esito positivo dell'indagine ottimizzando tempi e costi
- studio dei risultati ottenuti e conseguenti decisioni.

Nel presente capitolo saranno illustrati i criteri tramite cui selezionare la migliore modalità operativa tra quelle possibili relativamente alle varie fasi d'indagine in campo, mentre si rimanda al capitolo sul Piano di caratterizzazione (Cap. 9) per un maggior dettaglio sugli altri punti.

Le scelte che sarà necessario fare sulla base delle conoscenze del sito da indagare riguardano essenzialmente:

- i composti da ricercare
- i punti di campionamento
- la profondità di campionamento
- il metodo di scavo/perforazione

### 2.2.1 Scelta dei composti da ricercare

Basandosi sulle informazioni raccolte circa l'uso del sito da indagare, si deve operare una prima scelta di quali composti chimici ricercare nel gran numero di quelli esistenti. A secondo dei casi tale scelta può essere semplice o estremamente complicata. Se, per esempio, l'indagine si svolge su un sito adibito a discarica di RSU, si dovranno ovviamente ricercare tutti quei composti che tipicamente sono presenti nel percolato di discariche di questo tipo.

Se il sito ospita o ha ospitato un'attività industriale, i composti da ricercare saranno quelli contenuti nelle materie prime di lavorazione e gli



Figura 2.2 - I composti da cercare nelle diverse matrici sono tutti quelli correlati alla fonte di contaminazione ipotizzata o accertata. Se, per esempio, il sito ospita o ha ospitato un'attività industriale, i composti da ricercare saranno tutte le sostanze appartenenti a quel ciclo produttivo (materie prime, prodotti, sottoprodotti, scarti) e agli impianti accessori (trattamento acque, cabine elettriche, serbatoi combustibili)

eventuali sottoprodotti che da esse si generano, ma anche le sostanze che possono accidentalmente fuoriuscire da apparecchiature e impianti non direttamente coinvolti nella produzione (trattamento acque, cabine elettriche, parchi serbatoi, aree di stoccaggio materie prime, aree di stoccaggio prodotti finiti, officine di manutenzione mezzi movimentazione merci, ecc.).

Tanto più dettagliate saranno le informazioni sulle attività condotte in sito e le notizie su eventuali incidenti che abbiano disperso sostanze chimiche nelle matrici ambientali, tanto più sarà possibile restringere il campo dei composti da ricercare, tenendo presente che, quasi sempre, il costo delle analisi chimiche rappresenta la voce di spesa più consistente in un'indagine ambientale.

A parte casi specifici in cui può essere necessario ricercare una sostanza in particolare, nella maggior parte dei casi la scelta deve essere fatta su famiglie di composti (metalli, idrocarburi totali, idrocarburi policiclici aromatici, alifatici clorurati, fitofarmaci, ecc.) alle quali quasi sempre corrisponde un "pacchetto" analitico offerto dai laboratori chimici.

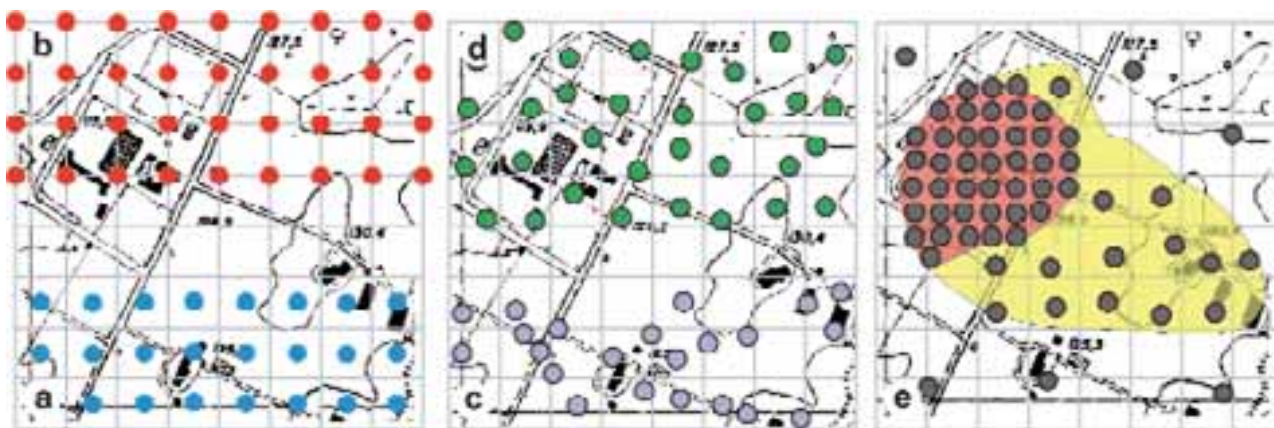


Figura 2.3 - Esempi di ubicazione di punti di campionamento:

**a) e b)** Sistematica o a griglia: i punti di campionamento sono ubicati al centro o ai vertici di una maglia ideale e risultano equispaziati; la densità di campionamento è di 1 campione /cella su tutta l'area;

**c)** Casuale: i punti di campionamento sono distribuiti a caso e/o in funzione dell'accessibilità dei siti e la distanza fra due punti è variabile;

**d)** Sistematico-casuale: in ogni cella della maglia è ubicato un punto di campionamento in posizione casuale: i punti non sono più equispaziati ma la densità di campionamento (campioni/cella) è uniforme su tutta l'area indagata;

**e)** Stratificato: l'area è suddivisa orizzontalmente e/o verticalmente in sub-aree sulla base di un determinato criterio o caratteristica (per es: litologia, grado di permeabilità, presenza di pavimentazione, tipologia di contaminanti, operatività dell'area) e ad ogni sub-area viene applicato il criterio di ubicazione dei punti di campionamento più opportuno

### 2.2.2 Scelta dei punti di campionamento

Risulta indispensabile in fase di pianificazione della campagna di campionamento avere chiaro il quadro della situazione del sottosuolo per ubicare sondaggi e campioni laddove si sospetta che un eventuale rilascio di contaminante possa trovare condizioni favorevoli al suo passaggio o accumulo.

L'ubicazione dei sondaggi nell'area di studio deve basarsi sulla conoscenza di dati riguardanti:

- l'assetto morfologico, geologico, idrogeologico
- la presenza, sia attuale, sia nel passato, di opere, impianti e installazioni, il loro utilizzo e i loro possibili impatti sull'ambiente
- la presenza di percorsi favorevoli alla migrazione dei contaminanti
- la presenza di potenziali bersagli della contaminazione.

La conoscenza degli elementi suddetti serve a costruire il cosiddetto modello concettuale preliminare del sito, ossia la raccolta organizzata delle informazioni che consente una più efficace previsione e localizzazione delle aree di possibile pericolo, con conseguente ottimizzazione dei tempi e delle risorse impiegate per l'indagine diretta.

Qualora tali informazioni non siano disponibili o sufficienti a pianificare un campionamento specifico per un determinato sito, si usa distribuire i punti di campionamento in modo tale da coprire tutta l'area di studio, focalizzando in un secondo momento l'attenzione laddove i risultati evidenziano la presenza di aree contaminate. La distribuzione preliminare dei punti può avvenire seguendo diversi criteri:

- sistematico o a griglia, in cui i punti ricadono sui vertici o all'interno delle celle di un reticolo immaginario a maglia quadrata o triangolare, risultando quindi equispaziati
- casuale, in cui i punti sono disposti liberamente nell'area da investigare



- sistematico-casuale, in cui all'interno di una maglia quadrata o triangolare le singole celle contengono ciascuna un punto ma in posizione variabile da cella a cella
- stratificato, in cui i punti vengono distribuiti casualmente all'interno di sub-aree individuate col criterio della maggiore omogeneità rispetto ad un parametro prescelto (ad esempio, stessa litologia o stesso grado di umidità o stessa profondità o stessa sorgente inquinante, ecc.).

Giova ricordare che l'analisi dei gas del suolo (vedi Cap. 1) è un utile strumento conoscitivo in fase di pianificazione della campagna di campionamento.

### 2.2.3 Scelta della profondità di campionamento

La scelta della profondità di prelievo lungo la verticale del sondaggio rappresenta un altro punto cruciale nella strategia di campionamento. Infatti, in conseguenza dei fattori sopradetti, è facile riscontrare grosse differenze di concentrazione di contaminanti anche tra punti vicini posti a diverse profondità.

A titolo di esempio è possibile citare le seguenti frequenti situazioni in cui la contaminazione varia fortemente con la profondità:

- presenza di strati impermeabili (argilla, limo argilloso) che determinano l'accumulo dei contaminanti impedendone la percolazione verso il basso
- presenza di cavità sotterranee che rappresentano zone di richiamo e accumulo di contaminanti
- presenza di radici, trincee, canalette, tubazioni perdenti che fungono da percorsi preferenziali per la migrazione dei contaminanti
- presenza di barriere impermeabili interrate sia verticali (muri, fonda-

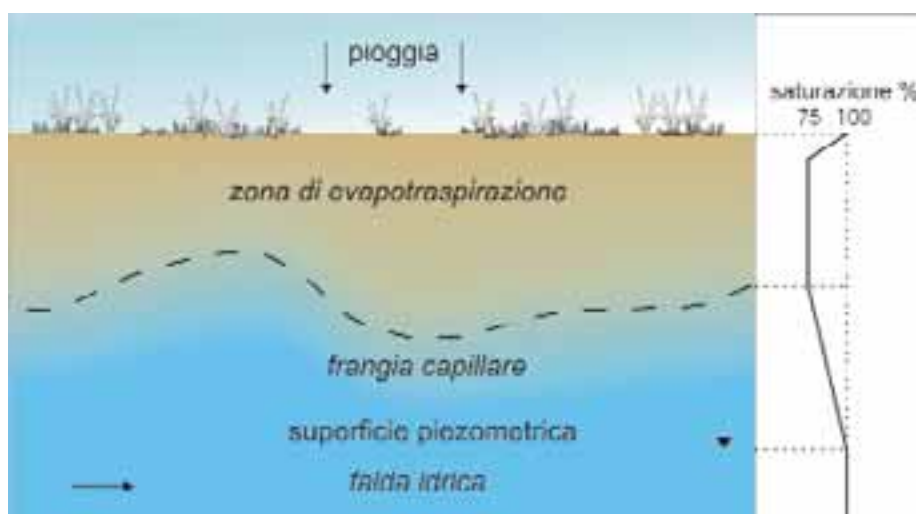


Figura 2.4 - Suddivisione del suolo in base al suo contenuto di acqua. Dall'alto è possibile distinguere una zona di evapotraspirazione, in cui il grado di umidità del terreno, assai variabile, è regolato dalle precipitazioni e dall'effetto congiunto dell'evaporazione e della traspirazione delle piante. Più in profondità (nella frangia capillare) il contenuto di acqua nei pori del suolo comincia a risentire della presenza della falda sottostante, attraverso i fenomeni di capillarità. La frangia capillare ha un andamento variabile nello spazio e nel tempo in funzione rispettivamente della granulometria e delle oscillazioni della falda. Sia nella zona di evapotraspirazione che nella frangia capillare il terreno è insaturo e il moto dell'acqua al suo interno è prevalentemente verticale (verso il basso per gravità, verso l'alto per risalita capillare). Al di sotto della superficie piezometrica l'acqua occupa completamente i pori del terreno; nella zona satura che costituisce la falda propriamente detta l'acqua si muove per lo più orizzontalmente

zioni a nastro) sia orizzontali (platee in cemento armato, pavimentazioni)

- presenza di serbatoi o cisterne interrati e relative tubazioni.

Il prelievo di più campioni lungo la stessa verticale consente di definire verticalmente l'estensione della contaminazione e di verificare quanto questa si sia avvicinata ad una eventuale falda acquifera superficiale. Va infatti tenuto conto della profondità a cui l'acqua è eventualmente presente nel sottosuolo. A questo riguardo, si usa comunemente suddividere concettualmente il sottosuolo in zone sovrapposte denominate, a partire dalla superficie:

- suolo superficiale (*top soil*)
- zona insatura
- frangia capillare
- zona satura.

Le prime tre sono oggetto di indagine mediante il prelievo di campioni di terreno, mentre nella quarta (vedi Cap. 3) si preferisce in genere prelevare campioni di acqua, essendo questa la matrice che conferisce alle sostanze contaminanti maggiore mobilità e, quindi, pericolosità nei confronti di recettori ambientali o umani.

#### *2.2.4 Scelta del metodo di scavo o perforazione*

Le indagini sul suolo e sottosuolo che mirano a definirne spazialmente lo stato di contaminazione mediante il prelievo di campioni di terreno sono dette di tipo diretto. Il prelievo dei campioni può riguardare tanto il suolo quanto il sottosuolo e richiede pertanto metodi che si adattino alle diverse esigenze dell'indagine.

Nel caso di campionamento di suolo superficiale o subsuperficiale si ricorre a metodi di scavo manuale o meccanizzato quali:

- scavo per mezzo di utensili manuali
- scavo per mezzo di trivella o carotatore manuale
- scavo per mezzo di pala meccanica

Nel caso in cui si debbano invece prelevare campioni in profondità si ricorre alla perforazione del terreno. Fra i numerosi metodi di perforazione esistenti, si usa fare una prima distinzione fra due grandi famiglie:

- sistemi di perforazione a rotazione
- sistemi di perforazione a percussione



Figura 2.5 - Scavo realizzato con pala meccanica. Consente di prelevare campioni fino a circa 3 m di profondità, di osservare la sequenza litologica sulle pareti dello scavo stesso e di verificare la presenza di una falda superficiale. Il terreno portato in superficie con la pala meccanica deve essere selezionato per eliminare tutti i corpi estranei alla matrice

Nei sistemi a rotazione la perforazione viene eseguita per mezzo di un utensile avvitato all'estremità inferiore della batteria di perforazione costituita da un certo numero di aste pesanti: l'utensile viene sottoposto ad una spinta adeguata e, ruotando sul fondo del foro, consente l'avanzamento del sondaggio. I detriti di scavo vengono portati alla superficie facendo circolare nel foro dei fluidi (acqua, miscela acqua-bentonite, aria).

Nei sistemi a percussione la perforazione è ottenuta infiggendo l'utensile di scavo nel terreno mediante una massa battente lasciata cadere sulla sommità della batteria d'aste oppure viene effettuata alzando e facendo cadere ripetutamente un attrezzo perforante pesante sul terreno.

Non tutti i metodi di perforazione comunemente utilizzati nei settori geotecnico, edile, di ricerca idrica o petrolifera sono adatti allo studio ambientale dei terreni e delle acque di falda. Infatti, come nel caso dello scavo superficiale, l'obiettivo principale della perforazione è quello di

ricostruire la stratigrafia locale e di prelevare campioni di terreno rappresentativi dello stato qualitativo di quella matrice.

Qualsiasi tecnica di perforazione adottata deve rispettare le seguenti condizioni:

- la perforazione deve essere eseguita in maniera tale da preservare le proprietà naturali del sottosuolo
- durante la perforazione devono essere evitate le contaminazioni delle acque e delle formazioni litologiche costituenti l'acquifero
- il metodo di perforazione utilizzato deve consentire la raccolta di campioni rappresentativi di roccia, materiali sciolti e suolo.

La scelta del metodo di perforazione da adottare nella realizzazione di sondaggi ambientali dipende sostanzialmente dai seguenti fattori:

- geologia ed idrogeologia del sito
- versatilità del metodo di perforazione
- costo della perforazione
- natura dei campioni da estrarre (suolo, materiali sciolti, roccia)
- disponibilità di attrezzatura necessaria per la perforazione
- accessibilità del sito su cui effettuare le perforazioni
- capacità della tecnologia di perforazione di preservare le condizioni naturali.

Ove possibile, le tecniche di perforazione utilizzate non dovrebbero richiedere l'utilizzo di acqua o di altri fluidi per evitare di introdurre nel



Figura 2.6 - Quando non è possibile operare a secco, la perforazione può essere agevolata mediante l'uso di acqua di qualità nota (meglio se potabile). Tutta l'acqua risultante dalle operazioni di perforazione e alesaggio del foro di sondaggio deve essere raccolta in apposite vasche, analizzata e, all'occorrenza, trattata adeguatamente prima dello scarico



foro sostanze estranee al terreno e/o di veicolare altrove l'eventuale contaminazione del terreno stesso (fenomeno spesso indicato col termine anglosassone di *cross-contamination*, ovvero contaminazione incrociata).

Tuttavia, quando l'utilizzo di fluidi di perforazione risulta inevitabile, come ad esempio nella perforazione di pavimentazioni in asfalto o cemento o di strati di roccia litoide, questi dovrebbero provocare il minor impatto possibile sulla qualità dei campioni successivamente prelevati. Quasi sempre si ricorre all'acqua, possibilmente potabile o di qualità nota, approvvigionata direttamente dalla rete o grazie a cisterne. A maggiore garanzia di qualità è buona regola far analizzare in laboratorio un campione dell'acqua che verrà usata durante il lavoro.

Tra i metodi di perforazione esistenti, quelli generalmente utilizzati nel campo della geologia ambientale sono:

- carotaggio continuo (rotazione)
- *direct push* (percussione).



Figura 2.7 - Carotiere semplice (a sinistra) e batteria di aste cave di perforazione

Quando l'esigenza primaria non sia quella del campionamento del terreno né della ricostruzione della stratigrafia, ma quella di installare pozzi di grande profondità e diametro o piezometri in grande quantità, ai metodi suddetti vengono preferiti metodi di perforazione che, sacrificando il materiale scavato, risultano più veloci nell'avanzamento del foro e sono chiamati per questo "a distruzione di nucleo".

Tra questi metodi, che come detto non si utilizzano a scopo di campionamento e possono fornire solo una sommaria ricostruzione della sequenza litologica attraversata, citiamo la:

- percussione a cavo.

Nel seguito vengono sinteticamente descritti i metodi e le operazioni da svolgere in cantiere durante le attività di perforazione.

#### *Sistemi a carotaggio continuo*

La perforazione a carotaggio continuo è un metodo di perforazione a rotazione di aste cave in cui l'utensile di scavo è un carotiere, ovvero un tubo munito al fondo di una scarpa tagliente (corona). Le dimensioni dei carotieri variano a seconda delle esigenze del lavoro ma normalmente il diametro è di 101 mm. Lo scavo realizzato ha sezione anulare e il cilindro centrale di terreno o roccia, detto carota, rimane intatta. Le corone possono essere di vario tipo: a diamante, al widia, a granaglia, a denti.

Come fluido di perforazione si può usare l'acqua o il fango, a seconda del tipo di terreno da attraversare e che si utilizzi o meno una tubazione di rivestimento provvisorio. In genere viene utilizzata acqua chiara ma, se il terreno è a granulometria fine, si può operare a secco.

Si possono utilizzare carotieri semplici o doppi: nel primo caso la carota di terreno viene dilavata dall'acqua di circolazione, nel secondo caso ciò non avviene perché l'acqua circola nell'intercapedine tra le pareti esterne ed interne del carotiere.

Se la perforazione avanza in terreni coerenti o lapidei è possibile operare senza rivestire il foro, ossia eseguendo la perforazione con il carotiere ed eventualmente allargando il foro (alesaggio) fino al diametro desiderato mediante tubazioni di diametro maggiore.



Figura 2.8 - Particolare di corona con denti al widia (carburo di tungsteno) montata su carotiere semplice dal diametro di 101 mm



Figura 2.9 - Estrazione a secco da un carotiere semplice. Una volta estratto dal foro di sondaggio, il carotiere viene percosso con un martello mentre è tenuto sospeso in verticale dalla fune di manovra della trivella e la carota, cadendo per effetto della gravità, viene raccolta in un alloggiamento concavo prima di essere adagiata nella cassetta catalogatrice

Se, al contrario, i terreni sono incoerenti, è necessario proteggere le pareti del foro da crolli utilizzando un rivestimento costituito da tubi in acciaio con estremità filettate da montare in sequenza fino alla profondità del fondo foro.

Tale metodo presenta i seguenti vantaggi:

- si estraggono campioni di terreno ben rappresentativi della stratigrafia locale
- si può localizzare con precisione la quota del livello d'acqua e le varie falde, ove presenti
- è possibile prelevare campioni d'acqua a diverse quote, poiché la tubazione di rivestimento sigilla le falde più superficiali
- se si opera a secco, il campione di terreno non viene alterato o dilavato dal fluido di perforazione
- alcuni operatori lavorano da anni solo nel settore delle perforazioni ambientali ed hanno acquisito una buona conoscenza delle criticità legate a questo tipo di lavorazioni.

Per contro, il metodo presenta anche i seguenti svantaggi:

- in presenza di inquinanti fortemente volatili e se si opera a grande velocità di rotazione, c'è il pericolo che questi volatilizzino a causa del surriscaldamento della carota di terreno
- non è possibile operare con grandi diametri (>178 mm)
- senza l'adozione di alcuni accorgimenti, non è possibile isolare idraulicamente gli strati superficiali

- non sempre, per inesperienza o esperienza troppo generica nel campo delle perforazioni, gli operatori hanno sviluppato sufficiente consapevolezza delle corrette modalità di lavoro in campo ambientale e richiedono perciò un attento e assiduo controllo in tutte le fasi del lavoro.

#### *Sistemi direct push*

Tali sistemi utilizzano una strumentazione a percussione in cui l'avanzamento avviene a secco e consente il campionamento di terreno, gas interstiziale e acqua di falda. Il principio di funzionamento consiste in un martello battente che spinge in profondità una batteria di aste recanti al fondo un campionatore per la matrice di interesse. Talvolta il martello battente è sostituito da un sistema oleodinamico che fornisce una spinta statica alla batteria di aste. Nel caso di terreni il recupero della carota dipende dal tipo di campionatore: in quelli di tipo chiuso la carota viene espulsa dalla base del campionatore tramite un pistone, in quelli di tipo aperto la carota viene estratta lateralmente attraverso una apertura longitudinale. Quando il diametro della perforazione è <2" (50,8 mm) è possibile utilizzare un carotiere al cui interno è posta una fustella in materiale plastico trasparente; in questo modo il campione, racchiuso entro la fustella, non entra in contatto con le pareti interne del campionatore né con l'atmosfera e può essere ispezionato visivamente. Inoltre, la fustella può essere sigillata alle estremità con tappi e trasferita ad un laboratorio analitico oppure essere tagliata per estrarre il campione alla profondità desiderata.

I vantaggi dei metodi *direct push* consistono in:

- qualità del campione prelevato



Figura 2.10 - Carotaggio mediante infissione a percussione di carotiere. Un allestimento come quello in figura consente di spostarsi facilmente da una postazione all'altra e di raggiungere postazioni in spazi molto ristretti o di difficile accessibilità (ad es. all'interno dei bacini di contenimento dei serbatoi o all'interno di edifici). Il carotiere utilizzato con questi sistemi può essere del tipo finestrato o con fustella





Figura 2.11 - I sistemi direct push, grazie alle ridotte dimensioni dell'apparecchiatura, possono operare agevolmente all'interno di edifici

- buona ricostruibilità della sequenza litologica
- rapidità di esecuzione del sondaggio
- costi ridotti
- facilità di raggiungere postazioni in aree ristrette grazie al modesto ingombro dei macchinari
- operatori qualificati, ben equipaggiati e con conoscenza diretta delle criticità ambientali legate alla perforazione ed al campionamento.

Gli svantaggi sono individuabili in:

- scarsa riproducibilità del campione
- impossibilità di perforare a profondità > 20-30 m
- impossibilità di perforare con diametri > 2"
- scarsa quantità di campione prelevabile dalla carota di terreno
- difficoltà ad operare in terreni molto consistenti o con presenza di ciottoli lapidei.

#### *Percussione a cavo*

Il sistema trova applicazione soprattutto per la costruzione di pozzi di un certo diametro (> 8") e a grande profondità. Un utensile tagliente di grosso peso viene sollevato mediante una fune d'acciaio manovrata da un argano a frizione e lasciato cadere ripetutamente nel punto da perforare. Ad intervalli regolari si provvede alla rimozione del materiale di scavo tramite un raccogliatore cilindrico dotato di una valvola di fondo, anch'esso manovrato dall'argano.



Figura 2.12 - Sistema di percussione a cavo. Nella foto è visibile la sonda all'atto dell'immissione nel tubo di rivestimento ( $L = 6 \text{ m}$ ,  $\Phi = 1 \text{ m}$ ). Quest'ultimo è manovrato da una gigantesca morsa detta giratubi che, con lenti movimenti semicircolari alternati, ne provoca l'avanzamento nel terreno di pari passo con l'azione di scavo della sonda



Figura 2.13 - Sonda a percussione

Alcuni utensili assolvono nel contempo alla funzione di scavo e raccolta dei detriti essendo muniti, all'estremità inferiore, di un sistema di lame mobili che sono in posizione di taglio durante la caduta libera dell'utensile mentre si richiudono durante la risalita per impedire il deflusso del materiale prima dello scarico. Anche in questo caso è possibile operare con o senza rivestimento, a seconda del tipo di materiali attraversati.

Tale metodo presenta i seguenti vantaggi:

- è possibile operare con grandi diametri ( $> 178 \text{ mm}$ ) e a grandi profondità
- è sempre possibile operare "a secco"
- si può localizzare con precisione la quota del livello d'acqua e le varie falde, ove presenti.

Per contro, il metodo presenta anche i seguenti svantaggi:

- non è possibile una ricostruzione esatta della stratigrafia a causa del rimescolamento del terreno estratto
- non è possibile prelevare campioni di terreno indisturbati e rappresentativi
- le macchine operatrici hanno un ingombro molto superiore alle trivelle a rotazione
- gli operatori provengono quasi sempre dal settore della ricerca idrica e non sono sufficientemente edotti sulle procedure di perforazione in campo ambientale.



Figura 2.14 - Trivella su gomma al lavoro al di sotto di un "rack" con servizi aerei



Figura 2.15 - Trivella montata su cingoli

### 2.2.5 Rilievi ed analisi di campo

Una volta che sia stata decisa l'ubicazione di massima dei sondaggi sulla base degli scopi dell'indagine e della conoscenza dell'area indagata, è necessario ispezionare in campo ogni singola postazione per verificare che sussistano le condizioni di agibilità in relazione al dispositivo di perforazione prescelto e di sicurezza degli operatori e degli impianti prima di procedere con le perforazioni.

Per prima cosa si dovrà controllare l'accessibilità delle postazioni: la macchina perforatrice, detta trivella, può avere ingombri anche considerevoli a seconda del tipo di perforazione che deve eseguire e della tipologia di terreni presenti. Tali macchine possono essere cingolate o gommate: le prime sono da preferire in aree non pavimentate o il cui fondo sia irregolare ed accidentato ma risultano lente negli spostamenti e rovinano il fondo su cui si muovono; le seconde, più agili e veloci negli spostamenti da una postazione all'altra, non rovinano le aree asfaltate o pavimentate (ad es. all'interno di stabilimenti) ma, non potendo ruotare su se stesse come le cingolate, necessitano di spazi di manovra più ampi. Oltre all'ingombro della trivella si deve poi considerare quello della attrezzatura di perforazione (batteria di aste, carotieri, cassette catalogatrici, ecc.) e lo spazio necessario agli operatori per effettuare le manovre di assemblaggio e disassemblaggio della batteria di aste e di estrazione della carota dal carotiere.



Figura 2.16 - Cercaservizi. Manovrato in superficie dall'operatore, consente di rilevare la presenza di condutture metalliche e cavi elettrici interrati

Una volta posizionata, la trivella in assetto da lavoro ha anche un ingombro verticale di cui si deve tener conto qualora nei pressi della postazione vi siano linee di servizi aeree. Le trivelle normalmente usate per perforazioni fino a 50-60 m di profondità con diametro di 152-168 mm hanno un'altezza di 4-6 m.

Stabilito che la postazione garantisce accessibilità e manovrabilità alla squadra di lavoro per operare in sicurezza, occorre assicurarsi che il sottosuolo lungo la verticale del punto prescelto sia libero da servizi interrati (linee elettriche, del gas, dell'acqua, fognature). Questo punto è cruciale per la sicurezza dei lavoratori e per non provocare danni alle linee e interruzioni nella fornitura dei servizi. Il primo passo da compiere è la consultazione, ove possibile, delle mappe dei sottoservizi, tenendo però conto che spesso queste non vengono aggiornate di pari passo con le modifiche apportate nel corso del tempo. Il grado di attendibilità delle mappe dovrebbe perciò sempre essere verificato con personale del sito in cui si svolge l'indagine durante una apposita ricognizione di tutte le postazioni. Infine, prima di stabilire con precisione il punto in cui operare, è assolutamente consigliabile un'indagine con cercaservizi.



Il cercaservizi è un apparecchio in grado di segnalare la presenza nel sottosuolo di cavi elettrici e tubazioni metalliche mediante allarmi sonori e visivi. Dotato di un apparato trasmittente e di uno ricevente, il cercaservizi può operare in maniera passiva, rilevando il campo elettromagnetico prodotto da un cavo elettrico in tensione, o in maniera attiva, fornendo tensione ad un cavo disalimentato o ad una tubazione metallica e rilevando il campo indotto. La massima profondità di investigazione consentita non supera i 2 m ed è poco influenzata dal tipo di terreni, mentre rappresentano fonte di disturbo del segnale le reti elettrosaldate, gli elettrodotti e le linee ad alta tensione.

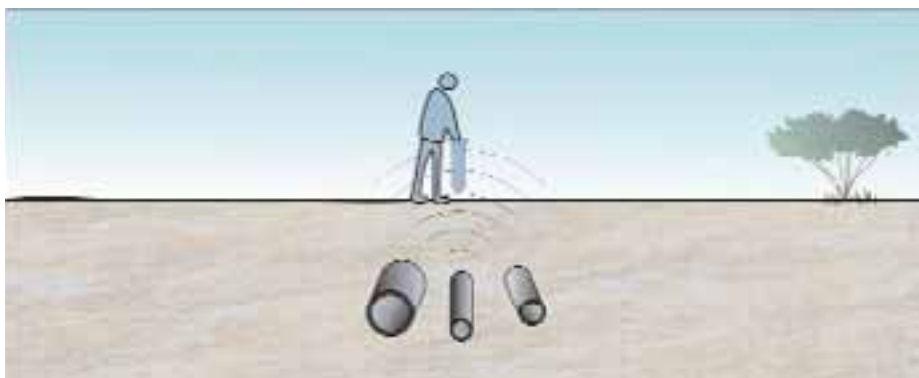


Figura 2.17 - Schema di utilizzo del cercaservizi. Ogni postazione va indagata effettuando un percorso che segua una ideale griglia

Quando all'incognita dei sottoservizi si aggiunge la possibile presenza di cavità sotterranee o di corpi interrati di dimensioni ignote, è opportuno affiancare al cercaservizi una indagine con il georadar, uno strumento che, attraverso l'utilizzo di onde elettromagnetiche, consente la definizione delle caratteristiche strutturali del mezzo indagato. In particola-



Figura 2.18 - Esecuzione di un'indagine del suolo tramite georadar. I dati acquisiti dall'antenna (in rosso) vengono trasmessi ad un computer che provvede all'elaborazione e alla restituzione grafica in forma di sezione verticale (profilo georadar)

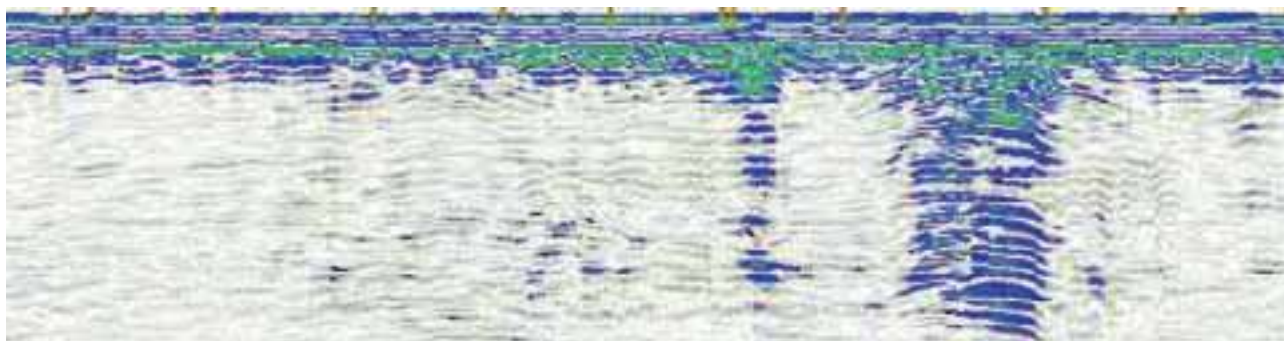


Figura 2.19 - Profilo georadar. Consente di individuare le caratteristiche del mezzo indagato tramite l'interpretazione del modo in cui vengono riflesse le onde elettromagnetiche generate da un'apposita antenna fatta avanzare sulla superficie del terreno lungo direzioni perpendicolari fra loro. E' possibile individuare passaggi litologici, presenza di acqua di falda, corpi metallici interrati o abbancamenti di materiali inerti di scarto

re, è possibile identificare interfacce tra diversi materiali, determinando anche variazioni dei parametri legati a fattori fisici quali grado di compattazione e umidità. L'apparecchiatura è composta di un'antenna che viene trascinata sul terreno lungo transetti fra loro perpendicolari che definiscono una griglia regolare e da un monitor che visualizza il profilo georadar lungo ciascun transetto.

Talvolta, quando non è possibile escludere con sufficiente sicurezza la presenza di sottoservizi o corpi interrati con l'ausilio di mappe o sistemi indiretti, si ricorre al prescavo manuale o, con le dovute cautele, ad un prescavo con l'ausilio di piccoli mezzi meccanici.



Figura 2.20 - Linee di servizi interrate. La loro presenza nel sottosuolo di siti industriali deve essere accertata prima che abbiano inizio le perforazioni. I sottoservizi più comuni sono rappresentati da cavidotti, oleodotti, gasdotti, acquedotti, reti fognarie

Durante lo svolgimento delle perforazioni necessarie per prelevare i campioni di terreno idonei alla definizione dello stato ambientale di quella matrice, è necessario svolgere una serie di attività parallele il cui scopo è quello di fornire conoscenze aggiuntive a quelle che verranno fornite dall'analisi chimica dei campioni stessi.

Tali attività sono essenzialmente:

- redazione di log stratigrafici
- *screening* dei composti volatili
- campionamento per analisi granulometrica
- rilievo topografico.

I log stratigrafici sono la registrazione su carta della successione litologica incontrata durante la perforazione. Essi vengono redatti di norma su appositi moduli in cui le informazioni vengono inserite dal geologo di campo. Trattandosi di un documento che costituisce la memoria visiva dell'intera attività di perforazione, esso deve contenere informazioni dettagliate e complete.

Le informazioni che non devono mancare per ciascuna perforazione sono:

- nome e/o codice del progetto/lavoro
- nome della ditta di perforazione
- ubicazione del sondaggio (coordinate o schema semplificato del luogo) con assegnazione di un nome o codice identificativo
- data di inizio e ultimazione
- metodo di perforazione e tipo di avanzamento (a secco, ad acqua, con fango, ecc.)
- profondità e diametro di perforazione, diametro finale del foro
- sequenza litologica incontrata con descrizione delle caratteristiche (granulometria, colore, umidità, presenza di materiale organico, ecc.)
- proprietà organolettiche del terreno e evidenze di sostanze inquinanti
- presenza e profondità della falda acquifera, rapporti idraulici tra le varie litologie e individuazione delle unità idrogeologiche
- profondità di esecuzione di prove idrauliche in foro
- profondità di ubicazione dei punti di *screening* sui gas interstiziali
- profondità di prelievo dei campioni per analisi granulometriche
- profondità di prelievo dei campioni per analisi chimiche di laboratorio.

A queste si aggiungono tutte le informazioni che caso per caso sono

Figura 2.21 - (Pagina successiva): Il log stratigrafico, o stratigrafia, consente di tenere traccia di tutte le attività e di tutte le informazioni importanti che riguardano una perforazione. Non segue uno schema rigido ma deve adattarsi alla tipologia di lavoro che si esegue di volta in volta. Nel caso in cui alla perforazione segua l'installazione di un pozzo o piezometro, una sezione deve essere dedicata alle informazioni riguardanti le caratteristiche tecniche di questi

# GEOAPAT

Via Vitaliano Brancati, 48  
00144 Roma

Committente : DRYWATER  
Cantiere : Via Curtatone, 3  
Località : Roma

1/2 MW1

Quota iniziale : 52 m s.l.m.  
inclinazione : 0°

data: 01/09/2003

cota	profondità		colonna stratigr.	descrizione dei terreni	N°	prova caricab. K (ton/seq)	V.D.L. p.s.m.	O <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	campioni	complet pezzo
	p.c.	Q.rel (m)									
		0.4		Terreno vegetale;	100						
1				Limo sabbioso di colore grigio scuro, da poco consistente a moderatamente consistente;	100		5.2	20.5	0.0		
2		2.1					8.2	20.5	0.0	⊕	1.7-1.8
3		2.5		Sabbia medio-grossolana di colore grigio scuro, sciolta, verso il basso aumento della frazione fine;	100		6.8	20.5	0.0		
4		3.5					3.0	20.5	0.0		
5		4.0		Alternanze di sabbia fine limosa, addensata, e limi sabbiosi, moderatamente consistenti, di colore grigio scuro;	100		4.2	20.5	0.0	⊕	
6		5.1					1.5	20.5	0.0		5.0-5.1
7		6.3					1.8	20.5	0.0		
8		1.7					2.5	20.5	0.0		
9		8.0		Limo con argilla, di colore marrone chiaro, con a luoghi sabbia fine calcarea; da poco a moderatamente consistente;	100		1.8	20.5	0.0		
10		2.0					2.3	20.5	0.0	⊕	8.5-8.6
11		10.0					2.4	20.5	0.0		
12							3.2	20.5	0.0		
13				Limo con argilla, con sabbia e ghiaia calcarea, di colore marrone chiaro; poco consistente;	100		3.5	20.5	0.0		
14		7.0					2.9	20.5	0.0		
15				Ghiaia calcarea in matrice sabbiosa-limosa, sciolta;	50						
16		1.5									
17		18.5		Calcare biancastro, a tratti vacuolare;	50						
18		19.0									
19		2.0		Limo con argilla di colore marrone chiaro, con inclusi clasti calcarei;	100		0.9	20.5	0.0		
20		21.0									
21		7.0		Calcare compatto di colore biancastro;	75						
22		23.0									
23											
24											
25											
26											
27											



ritenute utili per meglio descrivere le attività condotte. I log stratigrafici sono redatti via via che le carote di terreno vengono estratte dal carotiere e adagiate in apposite cassette catalogatrici rispettando la sequenza originaria. L'esame della carota deve avvenire in tempi brevi, affinché siano valutabili correttamente elementi di grande importanza come grado di umidità, presenza di odori sospetti, ecc. E' buona prassi corredare i log stratigrafici di fotografie delle carote di terreno.

Lo *screening* dei composti volatili viene eseguito dal geologo di campo su campioni di terreno estratti dalla carota ad intervalli regolari di profondità (in genere ogni 50-100 cm). In questa maniera è possibile ricostruire un profilo verticale della presenza di composti volatili la cui valutazione è, insieme ad altri, criterio di selezione dei punti da cui preleva-



Figura 2.22 - Casseta catalogatrice con carota di terreno. Può essere di legno o materiale plastico e serve a riporre la carota per tutto il tempo necessario al geologo di campo per effettuare il prelievo di campioni di terreno o gas interstiziali, l'analisi delle proprietà organolettiche, le valutazioni sul tipo di granulometria e grado di umidità e, da ultimo, le foto. Le cassette devono recare, oltre al codice del sondaggio di provenienza, l'indicazione dell'intervallo di profondità carotato (ad es. da 0 a 4 m) e, possibilmente, delle profondità parziali di ciascuno spezzone di carota contenuto. Nel caso non venga espressamente richiesto di conservare la carota, questa può essere impiegata per riempire il foro di sondaggio o smaltita secondo quanto previsto dalle norme

re i campioni destinati all'analisi chimica di laboratorio. Lo strumento comunemente utilizzato per lo *screening* di campo è un fotoionizzatore portatile (comunemente detto PID - *Photolonization Detector*) in grado di individuare un gran numero di composti organici volatili (COV).

Attraverso un tubicino posto sull'estremità dello strumento, una pompa aspira il gas e lo trasporta in una camera interna allo strumento nella quale è situata una lampada a raggi UV che emette fotoni. Questi colpiscono il gas provocando l'allontanamento di elettroni e trasformando così le molecole in ioni carichi positivamente. Gli ioni, immersi nel campo elettrico generato dagli elettrodi di una batteria, creano una corrente che viene misurata e rapportata alla concentrazione dell'inquinan-

Figura 2.23 - Fotoionizzatore portatile (PID). La dotazione dello strumento è composta da filtri per trattenere l'umidità e le polveri e da bomboletta di gas (in genere isobutilene) per la taratura dello strumento



te presente nell'aria aspirata. Sulla base del principio descritto, il PID riesce a rilevare solo le molecole di quei composti che hanno un potenziale di ionizzazione inferiore al valore della lampada montata sullo strumento. È per questo motivo che, in alcuni strumenti disponibili in commercio, è possibile montare lampade con differenti energie di ionizzazione (in genere 9,8-10,6-11,7 eV).

La calibrazione dello strumento viene effettuata fissando due concentrazioni note. Per l'utilizzo dello strumento nell'ambito di indagini ambientali, la calibrazione di "zero" viene fatta facendo aspirare aria atmosferica, avendo cura di posizionarsi lontano da potenziali centri di emissione di contaminanti. Per utilizzi che necessitano di una calibrazione di zero estremamente puro è possibile utilizzare un fiala a carboni attivi da montare in testa allo strumento in modo che l'aria possa essere depurata da eventuali contaminanti.

Una volta fissato lo zero, il secondo punto della retta di calibrazione si ottiene mediante un apposito standard detto *span gas* (generalmente isobutilene al 100%). La soluzione migliore per questa operazione prevede che il PID sia collegato ad un sacchetto in Tedlar riempito con il gas di calibrazione e lasciando che il gas venga aspirato direttamente dallo strumento.

Sebbene un PID non possa effettuare misure dirette nelle matrici suolo e acqua, può misurare indirettamente i vapori emessi da queste. E' infatti provato che esiste una correlazione lineare tra la risposta del PID e la concentrazione nel suolo di composti aromatici o clorurati.

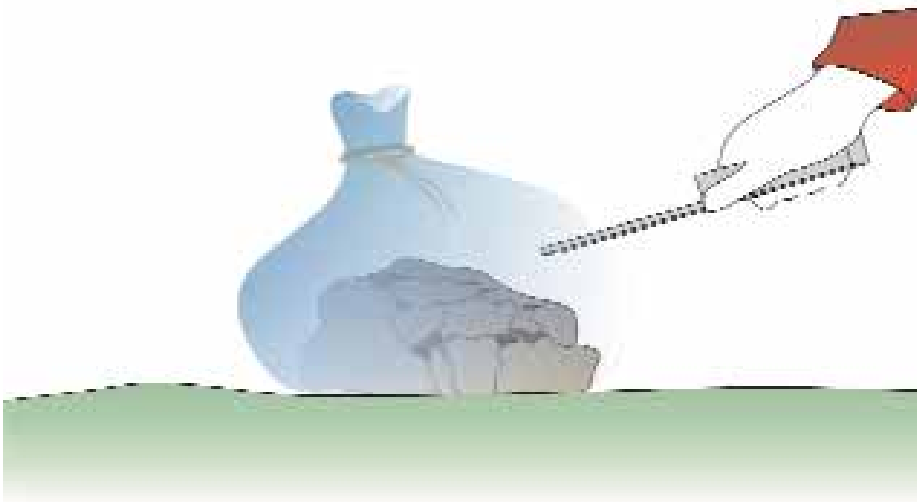


Figura 2.24 - Analisi dello spazio di testa in campo. Appena prelevato, il terreno è messo in una busta di plastica. Trascorso qualche minuto, la cannula di aspirazione del PID viene inserita nella busta consentendo di effettuare una misura "semiquantitativa" dei COV rilasciati dal terreno nello spazio di testa

La concentrazione in fase gassosa, misurata dal PID in parti per milione (ppm), non è uguale alla concentrazione nel terreno o in acqua misurata, rispettivamente, in mg/kg o mg/l. La concentrazione nella fase gassosa dipende da diversi fattori quali il rapporto volumetrico tra terreno e spazio occupato dalla fase gassosa, la permeabilità del suolo, la temperatura, il tempo necessario all'equilibrio tra le fasi e la diluizione operata durante la misura. E' perciò necessario che questi fattori siano strettamente controllati se si vuole ottenere una misura quantitativa della concentrazione di COV nel terreno o in acqua.

Il metodo utilizzato per eseguire la misura delle concentrazioni di COV è detto analisi dello spazio di testa (*head space analysis*). Esso prevede che un campione di terreno o acqua venga posto in un recipiente fino ad occuparne circa la metà del volume, lasciando sufficiente aria (lo spazio di testa) sopra al campione stesso. La bocca del recipiente viene chiusa con un foglio di alluminio tenuto fermo da un elastico. Il recipiente ed il suo contenuto vengono portati a temperatura ambiente ed agitati per mescolare il campione con l'aria dello spazio di testa. La cannula di aspirazione del PID viene quindi inserita nel recipiente attraverso il foglio di alluminio per consentire la misura dei COV nello spazio di testa.

Per facilitare le operazioni in campo, la stessa procedura può essere seguita usando una busta di plastica invece del recipiente ma in questo caso, essendo il volume dello spazio di testa meno riproducibile, i risultati ottenuti non sono altrettanto affidabili dal punto di vista quantitativo.

Un sistema più rapido, ma certamente meno rigoroso, consiste nella misura dei COV direttamente dalla carota di terreno dopo averne rimosso la parte esterna.

Figura 2.25 - Misura dei COV su una carota di terreno mediante PID.

La misura deve essere eseguita appena la carota viene estratta per limitare la perdita delle sostanze più volatili



Benché il PID sia in grado di rilevare la presenza di un gran numero di COV, esso non consente di determinare quali siano effettivamente presenti nel terreno ma fornisce una misura della concentrazione totale dei COV presenti.

### 2.2.6 Prelievo dei campioni per analisi granulometrica

L'analisi granulometrica determina la composizione dimensionale dei terreni campionati, con la ripartizione in peso dei granuli secondo determinate classi dimensionali. Viene eseguita mediante vagliatura o sedimentazione di un campione rappresentativo del terreno.

Il metodo della vagliatura consiste nella determinazione della distribuzione granulometrica di un campione di terreno trattenuto al setaccio ASTM n° 200. L'espressione in percentuale del peso delle singole frazioni trattenute dai diversi setacci rispetto al peso totale del campione vagliato consente di tracciare su un grafico la curva, detta **curva granulometrica**, che rappresenta la composizione granulometrica di ogni singolo aggregato. La forma della curva granulometrica riportata su opportuni diagrammi fornisce informazioni su classazione, uniformità e caratteristiche di permeabilità dei depositi analizzati.

Il metodo della sedimentazione consiste nella determinazione della distribuzione granulometrica della frazione di terreno passante al setaccio ASTM n° 200.

mm	Mash N.
5,600	3,5
4,000	5
2,000	10
1,700	12
1,400	14
1,180	16
1,000	18
0,850	20
0,600	30
0,425	40
0,300	50
0,212	70
0,150	100
0,106	140
0,075	200
0,063	230
0,045	325
0,038	400

Tabella 2.2 - Corrispondenza tra mesh (numero di maglie per pollice lineare nella codifica ASTM) e dimensione delle maglie espresse in mm (codifica ISO)





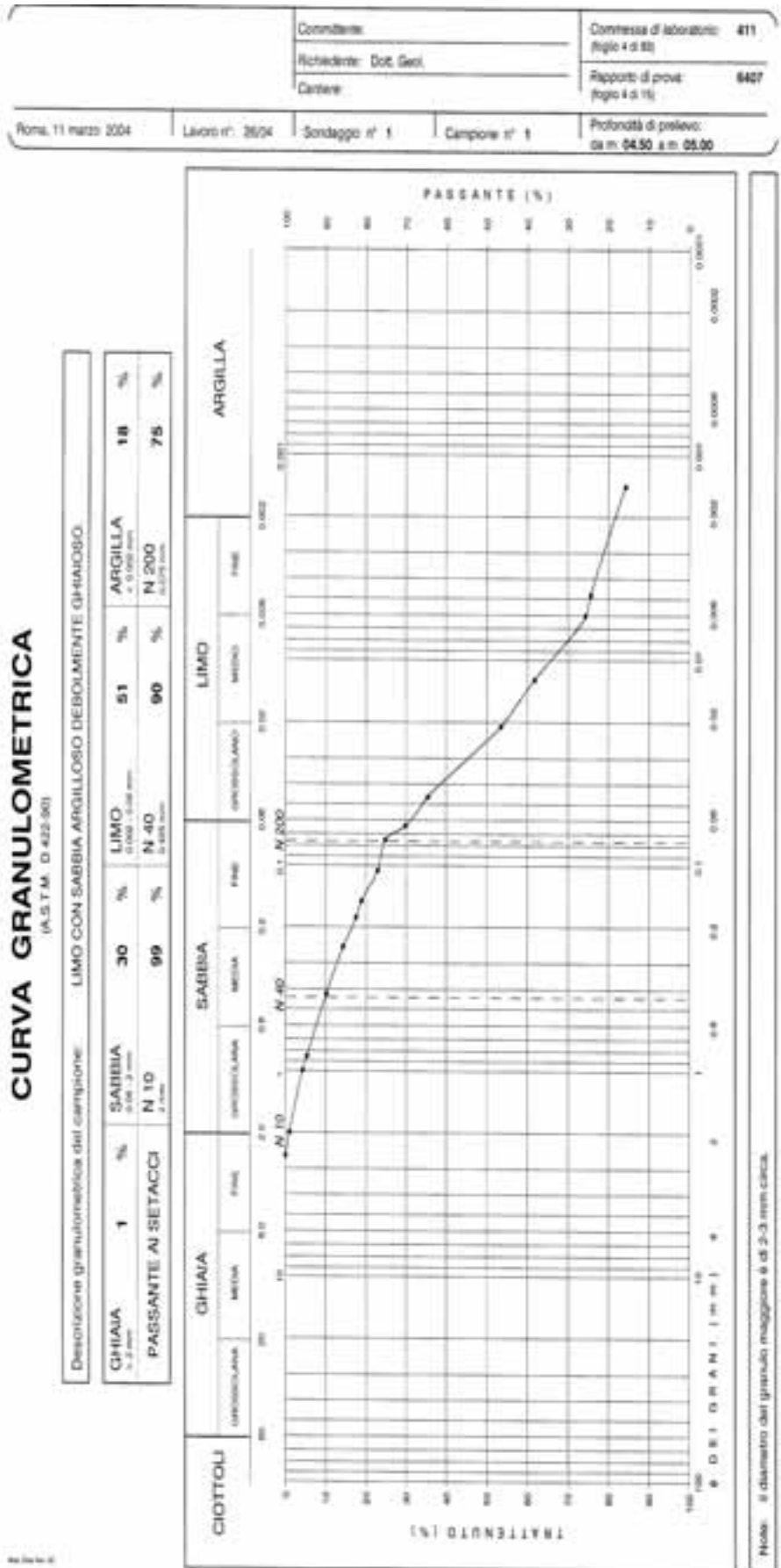
Figura 2.26 - Setacci utilizzati per la determinazione della curva granulometrica del campione. I setacci vengono impilati in ordine decrescente (le maglie più larghe sopra, quelle più strette verso il basso) e sistemate su una piastra vibrante. Il terreno viene quindi suddiviso nelle diverse frazioni e pesato. Il rapporto fra peso dell'aliquota di terreno trattenuto in ogni setaccio e il peso totale del campione, espresso in percentuale viene riportato sulla curva granulometrica

L'analisi granulometrica per sedimentazione dovrà essere condotta effettuando letture della densità e della temperatura di una sospensione, preparata con 50 g di materiale passante al setaccio ASTM n° 200, 125 ml di soluzione disperdente e acqua distillata fino ad ottenere un volume pari a 1000 ml, dopo 1', 2', 4', 8', 15', 30', 60', 120', 240', 480' e 1440' dal termine dell'agitazione preliminare; l'analisi potrà considerarsi conclusa solo quando le densità della sospensione sono prossime a quella dell'acqua pura (circa 48 ore per i terreni francamente argillosi). Le letture di densità saranno effettuate con densimetro calibrato.



Figura 2.27 - L'analisi granulometrica delle frazioni di terreno minori di 0,075 mm è effettuata per sedimentazione (metodo aerometrico). Il passante al setaccio più piccolo è mescolato in acqua, ottenendo una sospensione che viene lasciata decantare. Misurando di tanto in tanto la densità della sospensione (con l'aerometro, in figura) e nota la legge di Stokes che determina la velocità di sedimentazione in funzione del diametro della particella, si ottiene il diametro delle particelle ancora in sospensione e quindi la ricostruzione della curva granulometrica dei fini

Figura 2.28 - Esempio di curva granulometrica. Dalla curva si evince la percentuale delle componenti argillose, limose, sabbiose, ciottolose che costituiscono il campione di suolo o di sedimento. Questi parametri sono importanti perche sono indicatori di proprietà complessive del terreno quale permeabilità, compressibilità



I risultati delle analisi granulometriche sono utili per la taratura delle informazioni acquisite nel corso dei sondaggi e permettono di ricostruire con maggiore precisione il modello geologico e idrogeologico del sito.

### 2.3 Tecniche di campionamento

Il campione deve rappresentare la matrice da cui proviene in modo tale da poter offrire, mediante l'analisi chimica, un quadro esaustivo dello stato qualitativo di quest'ultima. Tuttavia, la natura prevalentemente non uniforme dei terreni rende difficile estendere le caratteristiche chimiche e fisiche di un singolo campione ad una porzione estesa della matrice di provenienza. Al contrario, ogni campione è rappresentativo esclusivamente di una porzione di terreno nell'intorno del punto di prelievo le cui dimensioni dipendono da molteplici fattori quali la dimensione dei granuli di terreno, la loro natura, le discontinuità stratigrafiche laterali e verticali, l'omogeneità e l'isotropia della matrice, la presenza di acqua (grado di saturazione), la natura e concentrazione di eventuali contaminanti, le discontinuità dovute a presenza di elementi estranei al terreno, sia naturali (resti vegetali, apparati radicali attivi) sia antropici (abbandamenti di materiali di riporto, interramenti di materiali di scarto o rifiuti, fondazioni, linee di servizio), ecc.

Da quanto detto appare chiaro che l'efficacia di un campionamento dipende strettamente dalla quantità di campioni prelevati: maggiore il numero dei campioni, maggiore la sua rappresentatività.

I campioni di terreno possono essere puntuali o compositi:

- i campioni puntuali provengono da singoli prelievi, ogni aliquota di terreno, cioè, rappresenta un campione
- i campioni compositi sono costituiti da due o più aliquote di terreno provenienti da punti diversi che vengono miscelate a formare un unico campione.

Affinché un campione, specialmente se composito, non presenti esso stesso una distribuzione non uniforme delle sue caratteristiche è necessario omogeneizzarlo. L'omogeneizzazione si realizza tramite rimescolamento, avendo cura di evitare che il campione entri in contatto con materiali contaminati.

L'omogeneizzazione si rende indispensabile quando da un determinato quantitativo di terreno si devono ricavare più campioni (duplicati di controllo, campioni per analisi in contraddittorio, campioni di riserva).

Figura 2.29 - Campionamento con utensili manuali. Il terreno superficiale, spesso indicato come *top soil*, viene prelevato mediante palette o spatole e posto nel campionario. Talvolta può essere necessario rimuovere lo strato più superficiale qualora questo sia costituito da elementi estranei alla matrice (vegetazione, sassi, materiali di scarto, ecc.)



Nel caso di campioni da prelevare in superficie si ricorre alla raccolta del terreno mediante spatola o palette metallica. Il campionamento superficiale si attua soprattutto quando si cercano sostanze poco miscibili in acqua (ad esempio diossine e PCB) che, se rilasciate sulla superficie del suolo, hanno scarsa tendenza a penetrarvi come soluzione acquosa. Anche la presenza di suolo argilloso favorisce il permanere dei contaminanti sulla superficie.

Nel caso di campioni profondi provenienti da carota si dovrà prima rimuovere la parte esterna della carota stessa, che è quella che ha subito le maggiori alterazioni dovute al contatto con il carotiere, quindi prelevarne il nucleo avendo cura di eliminare tutto il materiale estraneo al terreno e la sua parte più grossolana. L'operazione va eseguita con spatola metallica.

Discorso a parte meritano i composti volatili. Già in fase di esecuzione del sondaggio, come detto in precedenza, si deve prestare attenzione a non surriscaldare la carota di terreno per evitare che tali composti volatilizzino a causa dell'aumento di temperatura. In questo senso è preferibile adottare tecniche di perforazione tipo *direct push* piuttosto che il carotaggio a rotazione.

Anche in fase di campionamento i COV richiedono particolari attenzioni. Il campione dovrà essere prelevato immediatamente dopo l'estrazione della carota e non dovrà subire procedimenti di omogeneizzazione o quartatura, pena la dispersione dei composti volatili. Lo stesso prelie-





Figura 2.30 - Prelievo di terreno per analisi di COV. Si utilizza una “siringa” metallica che viene infissa nella carota di terreno per prelevare il campione. L’espulsione di quest’ultimo avviene per mezzo dello stantuffo della siringa direttamente nel contenitore di vetro (*vial*)

vo e conservazione richiedono particolare cura. Per il prelievo dalla carota si utilizzano degli appositi campionatori somiglianti ad una siringa: sono infatti costituiti da un cilindro metallico con un’estremità aperta che viene inserita nella carota di terreno e l’altra estremità dotata di uno stantuffo per l’estrazione del campione direttamente nel contenitore di conservazione. Questo è di regola costituito da una piccola fiala (*vial*) dotata di tappo ermetico da sigillare con apposita pinza.



Figura 2.31 - Chiusura di una vial con tappo ermetico. Il tappo è costituito da un setto in gomma che assicura la tenuta dei gas e da un corpo metallico che viene bloccato sulla testa della fiala. L’operazione viene eseguita per mezzo di un’apposita pinza



#### **2.4 Chiusura delle attività di cantiere**

Al termine delle operazioni di perforazione e campionamento sarà necessario ritombare i fori di sondaggio per garantire le condizioni di sicurezza del piano di calpestio e, soprattutto, per impedire che il foro possa costituire un accesso diretto al sottosuolo e alla falda acquifera per eventuali contaminanti superficiali o materiali estranei.

Per il ritombamento potrà essere utilizzato il terreno precedentemente scavato a patto che questo non abbia subito contaminazione durante le operazioni di perforazione o durante la sua permanenza in superficie. Nel caso contrario si dovrà provvedere con terreno non contaminato di provenienza nota.

L'ultimo tratto del foro sarà sigillato con bentonite mentre in superficie verrà ricostituita la pavimentazione originaria (asfalto, cemento, tappeto erboso o altro).

## 3.1 Caratteristiche della matrice

Si intende per acquifero una formazione o gruppo di formazioni costituite da roccia e/o terreno sciolto i cui vuoti all'interno della matrice solida sono saturati da acqua in grado di muoversi in funzione della permeabilità dell'acquifero stesso. Tale acqua costituisce la falda. Lo stato e la quantità dell'acqua contenuta nel terreno permettono di distinguere, lungo un profilo verticale, tre zone che sono, dall'alto verso il basso:

- zona insatura
- frangia capillare
- zona satura o acquifero.

La zona insatura è la porzione di sottosuolo subito al di sotto della superficie in cui le fessure della roccia o gli spazi vuoti compresi tra i granuli di terreno non sono completamente pieni d'acqua e questa è in grado di spostarsi verso il basso per effetto della gravità.

La frangia capillare costituisce una zona di passaggio tra la zona insatura e la falda; in essa i pori sono quasi interamente occupati dalla fase liquida, che qui è trattenuta per capillarità ad una pressione crescente con la profondità ma sempre inferiore a quella atmosferica. Il suo spessore varia notevolmente con la granulometria del terreno passando da qualche centimetro nella ghiaia fino a un paio di metri nell'argilla.

La zona satura o acquifero contiene la falda acquifera, il cui limite con la frangia capillare è la **superficie piezometrica**, definita come la superficie lungo la quale la pressione dell'acqua di falda è pari a quella atmosferica. All'interno della falda tutti i pori o le fessure sono saturi d'acqua e questa si muove in direzione prevalentemente orizzontale

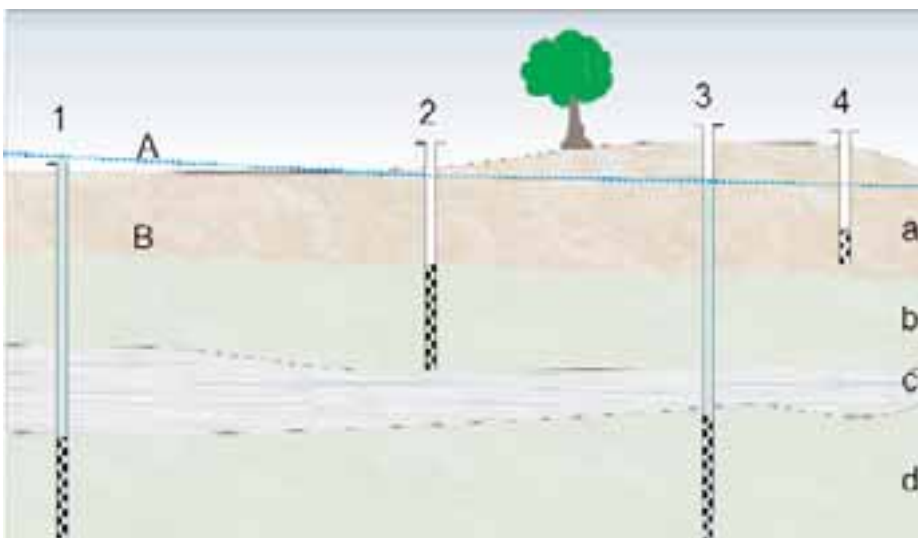


Figura 3.1 - Quando la superficie della falda non è vincolata fisicamente da livelli impermeabili si ha un acquifero libero (b), la cui superficie piezometrica coincide con la superficie libera dell'acqua (B).

Se uno strato impermeabile (c) chiude in alto l'acquifero, questo si dice confinato (d) e la sua superficie piezometrica (A) si trova ad una quota più alta della superficie della falda. Nella realizzazione di pozzi di monitoraggio di acquiferi confinati si dovrà attraversare completamente lo strato confinante impermeabile (pozzi 1 e 3); in caso contrario, sebbene la perforazione abbia raggiunto la superficie piezometrica, il pozzo non incontrerà l'acquifero (pozzo 4).

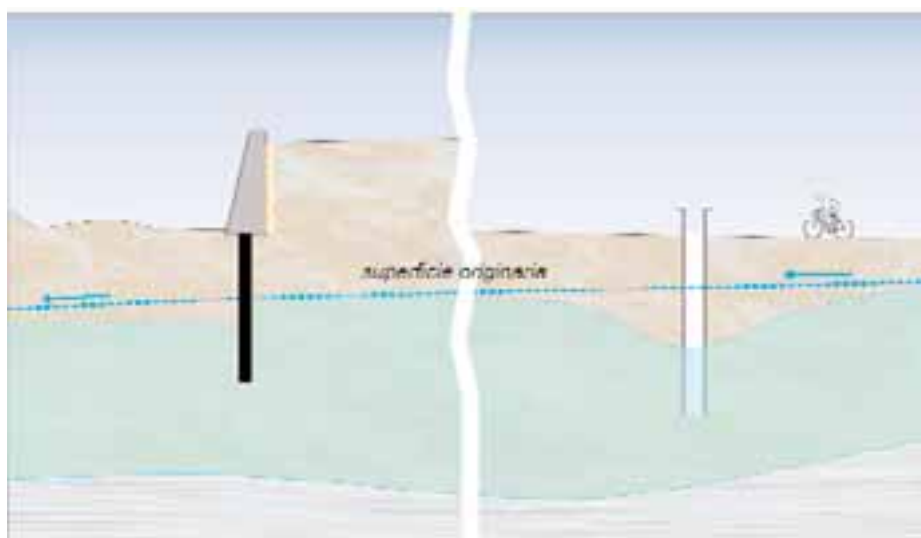
Se si intercetta un acquifero confinato la cui superficie piezometrica è più alta della superficie topografica, l'acqua comincerà a fluire spontaneamente (pozzo 1): in questo caso si dice che l'acquifero (e il pozzo) è artesiano, nome che deriva dalla regione francese dell'Artois in cui tale fenomeno è stato studiato la prima volta

per effetto di un gradiente di pressione. La porzione di terreno interessata dalle fluttuazioni della falda e che quindi si trova ad essere ora satura ora insatura è detta zona di oscillazione della falda (in termine anglosassone *smear zone*).

Alla base dell'acquifero è sempre presente un substrato impermeabile o a scarsa permeabilità che sostiene la falda e ne impedisce o limita il deflusso verso il basso. Si definisce acquifero non confinato o libero (in tal caso si preferisce usare il termine di falda freatica o libera) quello in cui la superficie piezometrica coincide con la superficie libera dell'acqua, detta superficie freatica, la quale può liberamente oscillare in funzione delle condizioni di alimentazione.

Si dice invece acquifero confinato quello che è limitato anche superiormente da una formazione con bassa permeabilità e in cui la superficie piezometrica si trova ad una quota superiore a quella della formazione confinante. In pratica, quando un piezometro viene realizzato in un tale acquifero, si assiste ad una risalita dell'acqua nel tubo piezometrico fino ad un livello superiore al tetto dell'acquifero stesso: ciò accade perché la pressione dell'acqua in ogni punto del corpo idrico è maggiore del valore della pressione atmosferica. Se la pressione dell'acqua è sufficiente ad ottenere una risalita nel piezometro al di sopra del piano campagna, l'acquifero confinato viene definito artesiano. La condizione di acquifero artesiano, tuttavia, può essere dipendente dal tempo, sia in funzione di assestamenti naturali del mezzo, sia in funzione del grado di sfruttamento idrico di cui l'acquifero è oggetto.

Figura 3.2 - Modifiche indotte da opere di captazione (es.: un campo pozzi) o da altri manufatti (palificate, fondazioni profonde, ecc.) sull'andamento della superficie piezometrica. La realizzazione di tali opere può in taluni casi incidere in maniera significativa sui livelli piezometrici e sulla direzione delle linee di flusso, alterando ad esempio le portate delle sorgenti o la capacità portante dei terreni



In un sito industriale o, più in generale, antropizzato si deve tener conto delle modificazioni che l'uomo ha introdotto nell'ambiente e delle interazioni che queste hanno con gli acquiferi. Ad esempio, la presenza di un

pozzo di approvvigionamento idrico ad uso sia industriale che civile abbassa notevolmente il livello della falda nei pressi del pozzo stesso creando una zona di richiamo (detta cono di emungimento) per eventuali contaminanti presenti in acqua sia in soluzione che in fase libera; le variazioni del regime di pompaggio, giornaliero o settimanali o occasionali in funzione del fabbisogno idrico che il pozzo deve soddisfare, creano inoltre condizioni di deflusso mutevoli e di difficile comprensione. Ulteriori complicazioni al modello di deflusso sono poi introdotte dalla possibile presenza di più pozzi nella stessa area con gli effetti cumulativi dovuti ai rispettivi coni di emungimento. Altre opere possono poi interferire col naturale deflusso di una falda acquifera. Basti pensare alla presenza di opere di fondazione che rappresentano veri e propri ostacoli o barriere al deflusso, o alla presenza di linee di servizi interraste (fognature, canalette per passaggio cavi, ecc.) che fungono da vie preferenziali per lo scorrimento delle acque fornendo alimentazione o drenaggio alla falda superficiale a seconda dei rapporti idraulici che si instaurano e che possono variare nel tempo.

### 3.2 Criteri di indagine

La prima fase dell'indagine ambientale è di carattere conoscitivo e serve a definire il modello idrogeologico dell'area in esame. Vi gioca quindi un ruolo preminente lo studio idrogeologico, il cui scopo è quello di fornire gli elementi indispensabili per la comprensione delle modalità di alimentazione e deflusso delle falde presenti nell'area di studio e delle modalità di migrazione degli inquinanti.

Esso prende avvio dall'acquisizione ed interpretazione dei dati esistenti e prevede l'identificazione, tramite prove dirette, dei parametri idrogeologici che regolano il flusso di falda. La tipologia e l'ubicazione delle prove da eseguire sono stabilite sulla base della ricostruzione della struttura e della geometria di livelli acquiferi e orizzonti impermeabili.

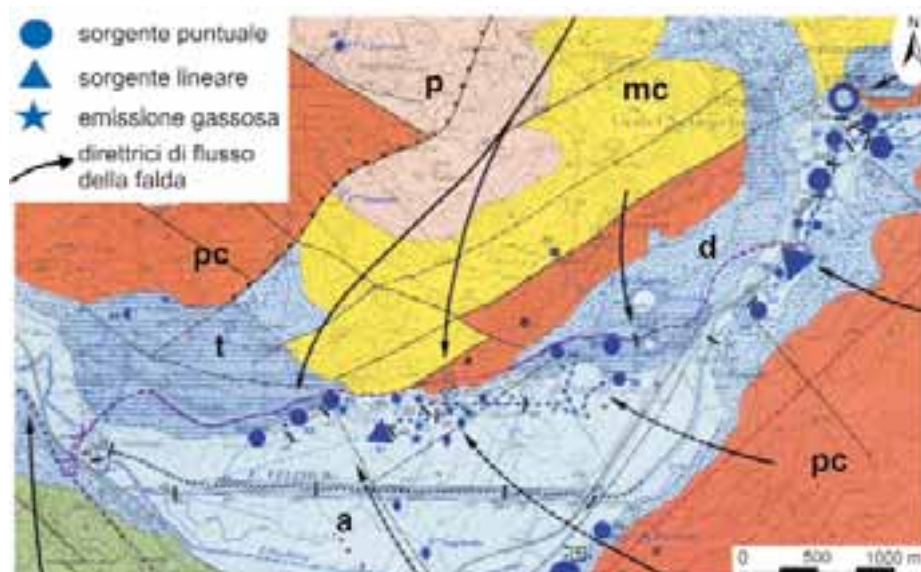


Figura 3.3 - Stralcio di una carta idrogeologica.

Questi elaborati hanno lo scopo di riassumere le caratteristiche geometriche e dinamiche degli acquiferi presenti nell'area indagata mediante apposito simbolismo (presenza di pozzi e sorgenti con le relative portate, individuazione delle unità idrogeologiche caratterizzate da parametri idrologici e idrogeologici omogenei, direzioni di flusso delle falde, linee isopieze).

Legenda: a) depositi alluvionali; d) complesso detritico; t) complesso dei travertini; mc) complesso marnoso-calcarenitico; p) dominio della sedimentazione pelagica; pc) dominio di piattaforma carbonatica.

(Tratto da "Carta idrogeologica dell'alta e media valle del fiume Velino", Boni *et al.* 1995)

I metodi di indagine sono quelli consueti dell'idrogeologia e consistono principalmente in rilievi piezometrici, prove idrauliche e prove di portata da pozzi. Il presente testo non ha lo scopo di illustrare tali metodi, ma vuole approfondire quei temi che maggiormente differenziano l'indagine idrogeologica tradizionale da quella inserita nel contesto di una indagine ambientale finalizzata alla caratterizzazione ambientale di un sito. Primo fra tutti la ridotta scala delle aree oggetto di studio, ben diversa da quella cui si è soliti riferirsi in idrogeologia, e la presenza di elementi antropici che complicano ulteriormente il quadro idrogeologico. In questa ottica, risulta indispensabile fornire informazioni a riguardo di quello che è lo strumento principale per il controllo della qualità delle acque sotterranee: il piezometro di monitoraggio.

### *3.2.1 Piezometri di monitoraggio*

Il termine piezometro, letteralmente "misuratore di pressione", nel campo dell'idrogeologia sta ad indicare un pozzo di osservazione avente lo scopo di misurare il carico idraulico di una falda ad una certa profondità. L'uso di piezometri consente di ricostruire la superficie piezometrica della falda, ossia la superficie lungo la quale la pressione dell'acqua è pari a quella atmosferica. In pratica, la superficie piezometrica viene ricostruita interpolando le misure effettuate in più piezometri presenti nell'area investigata. La ricostruzione della superficie piezometrica consente di definire la pendenza, detta gradiente idraulico, e la direzione del flusso di falda.

L'utilità dei piezometri nel campo della geologia ambientale è anche legata alla possibilità che essi offrono di effettuare misure e rilevazioni dirette della falda e di prelevarne campioni d'acqua a diverse profondità. Rispetto ai pozzi, i piezometri presentano diametri più piccoli e minore profondità e solo occasionalmente sono equipaggiati con una pompa per il prelievo dell'acqua di falda.

A seconda che il piezometro o la rete di piezometri installati servano al monitoraggio periodico o occasionale della falda, essi sono detti permanenti o temporanei: i primi sono costruiti con accorgimenti tali da garantire la loro durata nel tempo e impedire la loro interazione con gli equilibri chimici e idrologici propri della falda; i secondi vengono installati per il tempo necessario all'acquisizione dei parametri chimico-fisici, ambientali e idrogeologici e vengono poi abbandonati previa sigillatura della tubazione o estratti con ritombamento del foro. Per tale motivo essi sono quasi sempre di diametro assai piccolo (<2") e di rapida installazione.



### 3.2.2 Installazione del piezometro

Data la loro importanza ai fini di una corretta acquisizione dei dati idrogeologici e ambientali, la costruzione dei piezometri richiede una particolare cura in tutte le fasi del lavoro. Le competenze del personale che progetta, installa ed utilizza un piezometro o pozzo a fini ambientali sono differenti da quelle richieste per la costruzione di pozzi per acqua o per perforazioni geotecniche. L'ubicazione dei piezometri di monitoraggio e le loro caratteristiche costruttive devono tener conto tanto del modello idrogeologico (contesto geologico e morfologico dell'area, stratigrafia locale, parametri idrodinamici dell'acquifero e rapporti tra acquifero e reticolo idrografico), quanto delle caratteristiche della contaminazione (tipologia di contaminante, potenziali sorgenti attive o inattive, possibili percorsi di migrazione, presenza di potenziali bersagli).

Ove possibile, le tecniche di perforazione utilizzate non dovrebbero richiedere l'introduzione di acqua o di altri fluidi nel foro. Tuttavia, quando l'utilizzo di fluidi di perforazione risulta inevitabile, questi dovrebbero provocare il minor impatto possibile sui futuri campioni d'acqua ed essere comunque di qualità tale da non pregiudicarne la rappresentatività.

La scelta del metodo di perforazione da adottare nella realizzazione di pozzi di monitoraggio dipende sostanzialmente dai seguenti fattori:

- geologia ed idrogeologia del sito
- versatilità del metodo di perforazione
- costo relativo della perforazione
- disponibilità di attrezzatura necessaria per la perforazione
- accessibilità del sito su cui effettuare le perforazioni
- tempo necessario all'installazione ed allo sviluppo del pozzo
- capacità della tecnologia di perforazione nel preservare le condizioni naturali dell'acquifero
- capacità di installare pozzi del diametro e profondità prescelti.

In riferimento ai metodi brevemente illustrati nel capitolo riguardante i carotaggi del terreno, si tenga presente che, nella larga maggioranza dei casi, il metodo di perforazione utilizzato per l'installazione dei piezometri è quello a rotazione con carotaggio continuo. Come visto in precedenza (Cap. 2), tale metodo assicura la necessaria precisione nella ricostruzione della successione stratigrafica e consente il prelievo di campioni di gas del suolo e/o terreno.

Per la costruzione di pozzi con diametro maggiore di 6", invece, si ricorre a sistemi a distruzione di nucleo o a percussione.

Figura 3.4 - Esecuzione di un pozzo con avanzamento a distruzione di nucleo



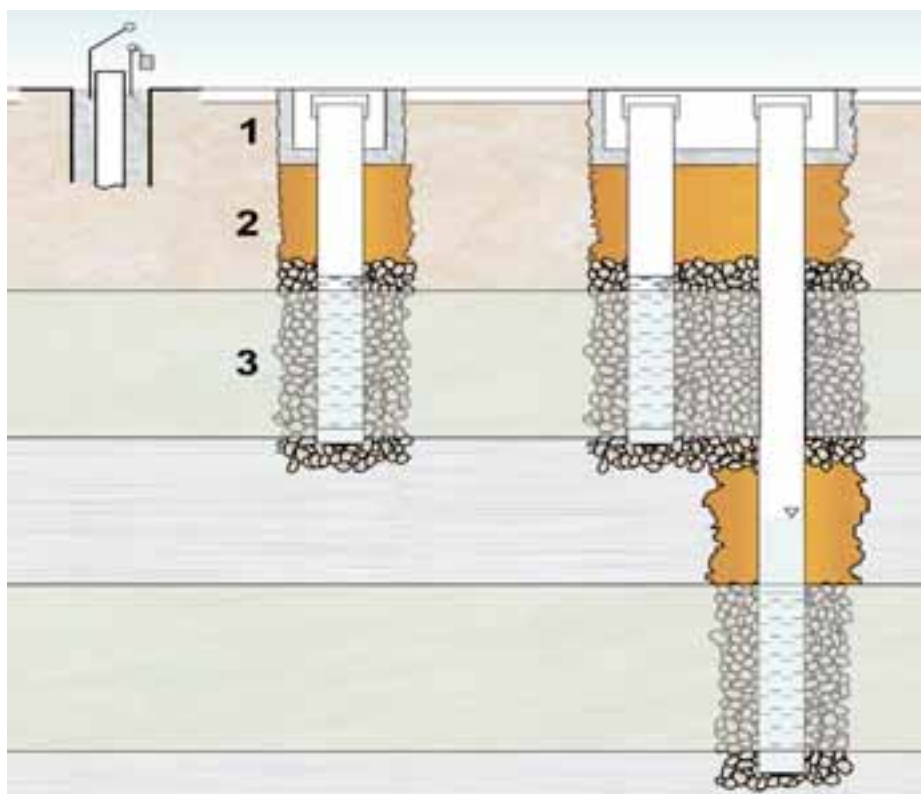
La struttura di un piezometro per il monitoraggio della falda è quella di un tubo, in parte cieco e in parte fessurato, con le estremità chiuse da tappi (quello superiore amovibile) che viene inserito in un foro di sondaggio precedentemente predisposto fino ad intercettare la falda o la porzione di falda che si vuole esaminare.

Nel caso in cui ci si trovi in presenza di un acquifero multifalda, ossia composto da falde acquifere sovrapposte, e si ritenga necessario acquisire informazioni da ciascun livello sarà possibile operare in uno dei seguenti modi:

- installare un gruppo di piezometri a distanza ravvicinata fra loro, uno per ogni falda che si intende indagare
- eseguire un unico foro di diametro tale da poter ospitare vari piezometri, ognuno finestrato in corrispondenza di una falda.

Figura 3.5 - Schema di piezometro in acquifero multifalda. Il dispositivo consente di verificare nello stesso punto il livello piezometrico della falda superficiale e di quella (o quelle) confinate da livelli impermeabili. Durante la realizzazione di questo tipo di piezometri ("nested wells" nella letteratura anglosassone) è importante garantire l'isolamento idraulico delle falde intercettate al fine di evitare possibili contaminazioni reciproche.

Legenda: 1) sigillatura con cemento; 2) sigillatura con bentonite; 3) dreno in ghiaietto calibrato



La seconda tipologia pone diversi problemi pratici, tra cui quello di una perforazione di grosso diametro fino alla base della prima falda e richiede la massima precisione nella messa in opera dei vari componenti del piezometro per evitare di mettere in comunicazione le diverse falde. Nella pratica risulta in genere più conveniente procedere con l'installazione di piezometri indipendenti per ciascuna falda presente.

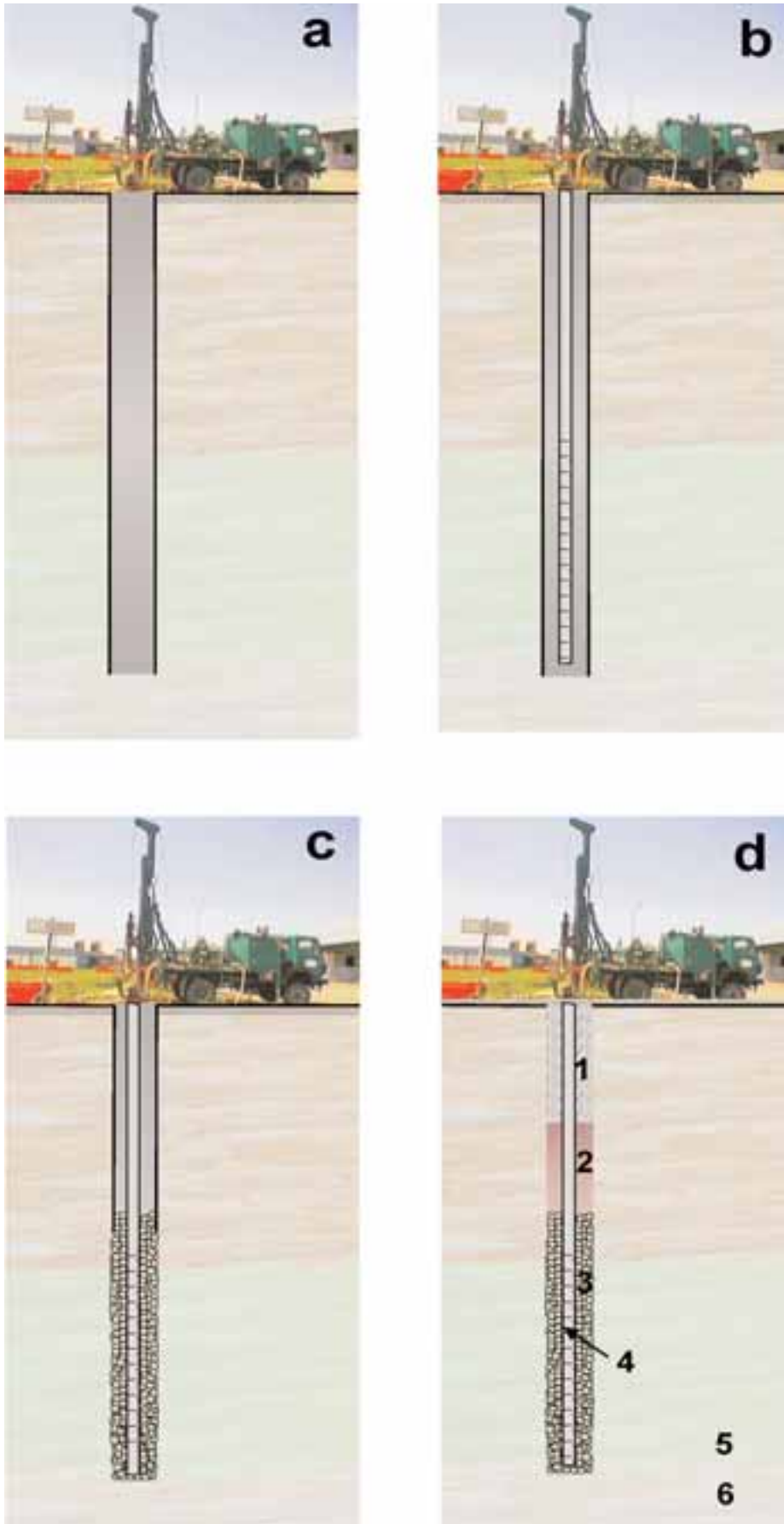


Figura 3.6 - Fasi della realizzazione di un piezometro.

a) realizzazione del foro;  
b) posa in opera del tubo di rivestimento, finestrato in corrispondenza della falda, cieco nei tratti rimanenti;  
c) realizzazione del dreno in corrispondenza del tratto finestrato;  
d) realizzazione del setto impermeabile e cementazione;

Legenda: 1) sigillatura con cemento; 2) sigillatura con bentonite; 3) dreno in ghiaietto calibrato; 4) tratto finestrato del piezometro 5) falda freatica; 6) letto impermeabile dell'acquifero

I principali elementi costituenti il piezometro sono:

- rivestimento (tubazione cieca)
- filtro (tubazione fessurata)
- fondello
- tappo di fondo
- dreno
- sigillatura
- cementazione
- pozzetto
- boccapozzo.

Grande importanza riveste la scelta del materiale da utilizzare per il completamento del pozzo o del piezometro, il cui scopo è di garantire la durata nei confronti di processi di attacco e degradazione chimico-fisica da parte dei contaminanti. Infatti, in presenza di soluzioni acquose chimicamente reattive, alcuni componenti potrebbero essere rilasciati nei campioni che vengono prelevati, i quali, pertanto, non sarebbero più rappresentativi. Quindi è necessario scegliere i materiali delle tubazioni tenendo presente le potenziali interazioni con le sostanze presenti in falda.

Le tubazioni comunemente utilizzate per il rivestimento possono essere schematicamente suddivise in tre tipologie:

Tab. 3.1 - Principali precauzioni da seguire nella scelta dei materiali dei tubi di rivestimento per pozzi di monitoraggio (da USEPA, 1991)

- in acciaio: al carbonio, inossidabile, galvanizzato
- a base di fluoropolimeri: politetrafluoroetilene (PTFE) o Teflon®,

Da non creare	Da creare
PTFE se la profondità del pozzo supera i 70-115 m	PVC, ABS, Acciaie inossidabile
PVC e ABS se la profondità del pozzo supera i 370-610 m	Acciaie inossidabile
Acciaie inossidabile se il pH < 7	PVC, ABS, PTFE
Acciaie inossidabile se O <sub>2</sub> disciolto > 2 ppm	PVC, ABS, PTFE
Acciaie inossidabile se H <sub>2</sub> S > 1 ppm	PVC, ABS, PTFE
Acciaie inossidabile se solidi disciolti totali (TDS) > 1000 ppm	PVC, ABS, PTFE
Acciaie inossidabile se Cl <sub>2</sub> > 50 ppm	PVC, ABS, PTFE
Acciaie inossidabile se Cl <sup>-</sup> > 500 ppm	PVC, ABS, PTFE
PVC in presenza di un agente puro solvente per il PVC, o se la sua concentrazione supera di 0,25 volte la sua solubilità in acqua	Acciaie inossidabile, PTFE
Solventi per unire i giunti dei tubi in PVC	Rivestimenti in PVC trattato
Giuntisaldati in acciaio inossidabile	Rivestimenti in acciaio inossidabile trattato
Qualsiasi tipo di tubi in PVC se non conformi alle norme ASTM-NST (D-1785 e T-48U)	Tubi approvati alle norme ASTM-NST (D-1785 e T-48U)
Qualsiasi tipo di tubi in acciaio inossidabile se non conforme alle norme ASTM(A 312)	Tubi in acciaio inossidabile 304 e 316, approvati dalle norme ASTM(A 312)
Qualsiasi tipo di tubi in ABS se non conforme alle norme ASTM	Tubi approvati dalle norme ASTM(F 480)

fluoroetilene (TFE), etilen propilene fluorato (FEP)

- in materiali termoplastici: cloruro di polivinile (PVC), acrilonitrile butadiene stirene (ABS), polipropilene (PP), polietilene ad alta densità (PEAD).

Il costo di ciascuna tipologia di materiale potrà essere anch'esso un criterio di scelta vincolante.

Le tubazioni in acciaio hanno grande resistenza meccanica: quelle al carbonio sono soggette a corrosione che può essere ritardata da una zincatura a caldo; l'acciaio inossidabile è più sicuro, ma anche più costoso e, in particolari condizioni, può liberare ioni di Ni e Cr provocando contaminazione delle acque.

Tab. 3.2 - Rivestimenti in PTFE, acciaio inossidabile e PVC: caratteristiche a confronto

Tipologia	Vantaggi	Svantaggi
Tubi in PTFE (Teflon®)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possono essere usati in un ampio range di temperature;</li> <li>- Inerti agli acidi e ai solventi;</li> <li>- Facili da costruire, installare ed estrarre;</li> <li>- Sono i più adatti per il monitoraggio dei metalli.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possono adsorbire/desorbire sostanze organiche dalla soluzione;</li> <li>- Possono avere un comportamento duttile in prossimità delle scanalature (per es. dei tubi finestrati);</li> <li>- L'estrema flessibilità del PTFE può causare la curvatura dei tubi e l'installazione di pozzi non verticali;</li> <li>- La non rigidità del PTFE può causare l'inefficienza della sigillatura dell'intercapillare;</li> <li>- Hanno un peso moderato ed una bassa resistenza per unità di lunghezza;</li> <li>- Hanno un costo relativo più alto dei tubi in acciaio inossidabile e in PVC.</li> </ul>
Tubi in acciaio inossidabile	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta resistenza in un ampio range di temperature;</li> <li>- Facilmente reperibili;</li> <li>- Disponibilità di finestature con ampie fessure (per tubi finestrati);</li> <li>- Adatti per pozzi battuti;</li> <li>- Non intaccabili da sostanze organiche;</li> <li>- Basso potenziale di assorbimento di sostanze organiche;</li> <li>- Sono i più adatti per il monitoraggio di sostanze organiche.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possono corrodere in particolari condizioni geochimiche e microbiologiche;</li> <li>- Possono adsorbire cationi ed anioni;</li> <li>- Possono rilasciare ioni metallici (ferro, cromo, nichel, manganese) nei campioni d'acqua;</li> <li>- Posseggono un elevato peso per unità di lunghezza;</li> <li>- Necessitano di saldatura in loco per la giunzione dei vari componenti (pezzi di tubo cieco, flange, fondelli);</li> <li>- L'acciaio inossidabile 304 e 316 non è adatto per il monitoraggio di sostanze inorganiche.</li> </ul>
Tubi in PVC	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistenti a corrosione galvanica ed elettrolitica;</li> <li>- Modesto peso che consente una facile installazione;</li> <li>- Alta resistenza all'abrasione;</li> <li>- Richiedono scarsa manutenzione;</li> <li>- Flessibilità e lavorabilità nell'essere tagliati e giuntati;</li> <li>- Alta resistenza e basso peso per unità di lunghezza;</li> <li>- Facilmente reperibili;</li> <li>- Costo più basso dei tubi in PTFE ed in acciaio;</li> <li>- Disponibilità di finestature con ampie fessure (per tubi finestrati);</li> <li>- Rappresentano una buona scelta nel monitoraggio di sostanze sia organiche che inorganiche in basse concentrazioni.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possono degradarsi in presenza di alcuni solventi organici, specialmente chetoni a basso peso molecolare, ammine, alcoli, alcheni clorurati ed alcani;</li> <li>- Possono perdere se soggetti ad elevate pressioni differenziali; infatti sono più fragili e meno rigidi dei tubi in acciaio;</li> <li>- Possono cedere se soggetti ad elevate temperature (ad es. durante la cementazione);</li> <li>- Una lunga esposizione di alcuni materiali termoplastici ai raggi ultra violetti delle radiazioni solari e/o alle basse temperature, può causare una loro fragilità ed una graduale perdita di resistenza all'impatto.</li> </ul>



I fluoropolimeri sono più inerti e stabili e sono inattaccabili anche dagli acidi più forti; per contro tali materiali, difficilmente reperibili in Italia, risultano molto costosi e presentano scarsa resistenza meccanica.

I materiali più versatili e maggiormente utilizzati sono i materiali termoplastici, che possiedono una buona resistenza meccanica, anche se minore degli acciai, e una buona resistenza all'attacco chimico, ad eccezione di alcuni solventi organici, quali chetoni, aldeidi, ammine, alcheni ed alcuni clorurati.

Nella quasi totalità dei casi in cui il piezometro debba avere diametro <5" si utilizzano piezometri in PVC alimentare. Questi, infatti, presentano le seguenti qualità che ne rendono diffuso l'impiego:

- facile reperibilità sul mercato
- costi contenuti
- grande versatilità legata alla disponibilità di numerose misure standard tanto per il diametro (1", 2", 3", 4", 6", 8") che per la lunghezza (0,5, 1, 2, 3 m)
- facilità di montaggio grazie alla leggerezza del materiale, alla presenza di filettature per la giunzione dei pezzi e dei tappi di testa e di fondo, alla possibilità di adattare la lunghezza totale del piezometro secondo necessità mediante semplici tagli a freddo.

Figura 3.7 - Rivestimento in PVC



La porzione di piezometro che consente all'acqua di falda di penetrare al suo interno è detta filtro. Esso è costituito da una serie di piccole aperture (finestratura) omogeneamente distribuite sulla superficie del tubo la cui funzione è quella di lasciar passare l'acqua trattenendo le particelle di terreno senza, nel contempo, indebolire la struttura del piezometro.

Benché esista una vasta gamma di filtri con finestratura di varia forma e dimensione, quelli più utilizzati sono i filtri Johnson in abbinamento a tubazioni in acciaio e filtri in PVC con tubi dello stesso materiale. Entrambi presentano una serie di finissime fessure (*slot*) praticate sulla parete del tubo la cui larghezza è variabile e deve essere stabilita sulla base della granulometria dell'acquifero.



Figura 3.8 - Particolare degli "slot" della parte finestrata di un piezometro



Figura 3.9 (a sinistra) - Tubi in PVC fessurati

Figura 3.10 (a destra) - Particolare di un filtro Johnson in acciaio

Il posizionamento del filtro rispetto all'acquifero è fattore essenziale affinché il piezometro assolva correttamente ai compiti per cui è stato installato. Vengono detti piezometri (o pozzi) completi quelli che attraversano l'intero spessore dell'acquifero fino ad intestarsi nel suo livello di base.

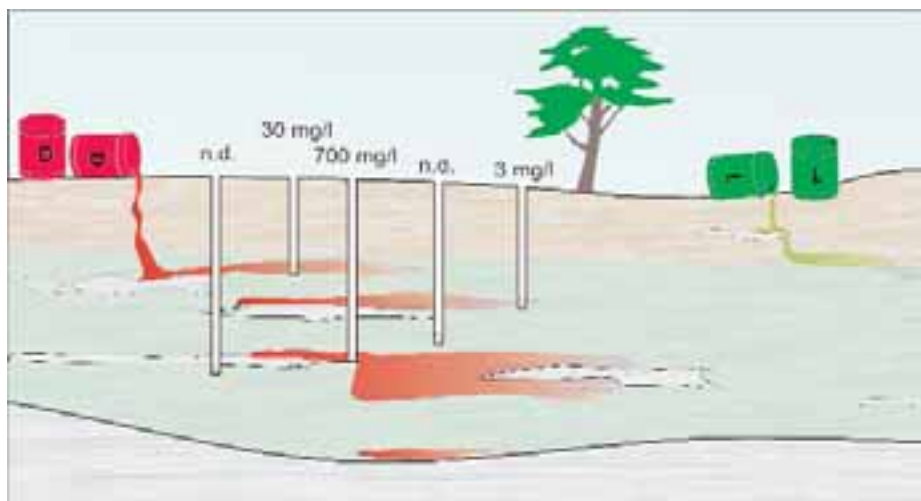
Viceversa, sono detti incompleti quei piezometri che intercettano solo una porzione dell'acquifero. L'esigenza di avere un piezometro completo o incompleto è strettamente legata al tipo di contaminanti da campionare. Le sostanze ad alta miscibilità in acqua tendono ad occupare tutto lo spessore dell'acquifero. Quelle immiscibili o poco miscibili, dopo aver saturato l'acqua della falda, tendono a formare fasi separate il cui posizionamento in seno all'acquifero dipende dalla loro densità. In via generale, dette sostanze (indicate in letteratura con l'acronimo NAPL, dall'inglese *Non-Aqueous Phase Liquids*, cioè liquidi in fase non acquosa) hanno valori della concentrazione a saturazione in acqua estremamente bassi, motivo per cui quantità anche esigue di contaminante satura-

no la fase acquosa (la falda) e cominciano a segregarsi da questa formando una fase propria o fase libera o separata. Quando la densità di tali sostanze è inferiore a quella dell'acqua (LNAPL, Light-NAPL, cioè NAPL leggeri) queste galleggiano sulla falda, se è maggiore (DNAPL, Dense-NAPL, ovvero NAPL densi) si adagiano al di sopra del letto impermeabile che sta alla base dell'acquifero.

Figura 3.11 - Comportamento in falda dei contaminanti in fase separata.

In caso di sversamento di composti immiscibili o poco miscibili, quelli a densità minore dell'acqua (LNAPL, light non aqueous phase liquid) tenderanno a galleggiare sulla superficie piezometrica formando un pennacchio (*plume*) nella direzione di scorrimento della falda (verde); viceversa, i composti a densità maggiore dell'acqua (DNAPL, dense non aqueous phase liquid) tenderanno a raggiungere la base dell'acquifero.

Se all'interno della falda esistono dei livelli a minore permeabilità, possono formarsi degli accumuli sospesi di DNAPL, spesso non facilmente rinvenibili durante il campionamento



Nel caso di presenza accertata di DNAPL in quantità significative è consigliabile installare piezometri completi, in modo da poterne verificare la presenza lungo la verticale dell'acquifero.

Nel caso più generale, la porzione filtrante deve interessare tutta la zona satura estendendosi parzialmente anche nella zona insatura per poter intercettare le fluttuazioni verso l'alto del livello piezometrico (fluttuazioni stagionali e giornaliere, tanto naturali quanto indotte da attività antropiche).

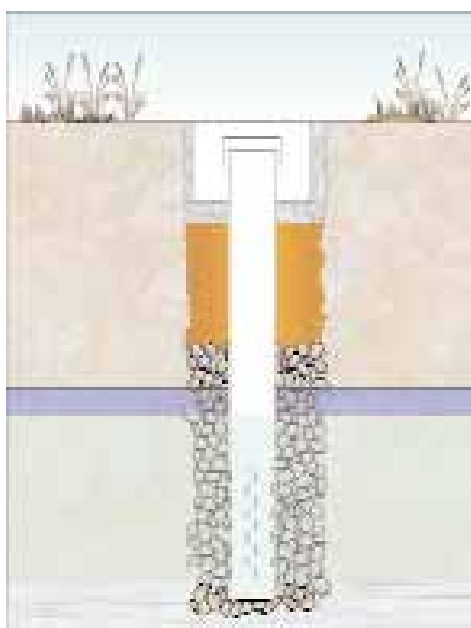


Figura 3.12 - Schema di piezometro con errato posizionamento del filtro: la fase in galleggiamento sulla falda (colore viola) non può essere individuata perché si trova in corrispondenza del tratto cieco del rivestimento

Un errato posizionamento del tratto filtrante, inoltre, può comportare l'impossibilità di rilevare la presenza di una eventuale fase separata.

Per consentire al filtro di svolgere efficacemente la sua funzione è necessario creare al suo intorno una zona che abbia la duplice funzione di far affluire l'acqua e di impedire ai granuli del terreno di addensarsi alla sua superficie intasandolo. Tale zona, rappresentata dall'intercapedine tra il foro di sondaggio e il filtro, viene riempita di materiale permeabile e prende il nome di dreno.

Nei pozzi perforati in roccia il dreno, e talvolta addirittura il filtro, non risultano necessari. Tuttavia, ciò rappresenta un'eccezione; nella maggior parte delle formazioni geologiche, il dreno risulta necessario ed in particolare quando:

- la formazione attraversata è poco gradata
- è necessario un filtro molto lungo e il pozzo passa attraverso formazioni stratificate con grani di svariate dimensioni
- la formazione attraversata è costituita da sabbia fine uniforme, limo o argilla
- la formazione attraversata è sottilmente stratificata
- la formazione attraversata è costituita da arenaria poco consolidata
- la formazione attraversata è molto fratturata ed attraversata da canalicoli di grandi dimensioni
- la formazione attraversata è formata da scisti o carbone, che possono provocare una costante torbidità dei campioni d'acqua.

Il dreno deve essere chimicamente inerte e pulito. Garanzie sull'assenza di contaminanti nel dreno possono ottenersi mediante analisi chimica. I migliori dreni sono costituiti da ghiaia silicea o sferette di vetro le cui dimensioni vanno scelte in base alla granulometria dell'acquifero e alla dimensione della finestratura del filtro. Secondo alcuni autori (Borniez, 1956) il diametro del materiale drenante dovrebbe essere



Figura 3.13 - Ghiaietto siliceo calibrato utilizzato per la realizzazione dei tratti drenanti di pozzi e piezometri

almeno 6 volte più grande dell'ampiezza delle fessure del filtro e comunque mai inferiore ai 2 mm. Nella pratica vengono utilizzati ghiaietti del diametro di 2,5 mm indipendentemente dalla granulometria dell'acquifero. E' importante che il materiale costituente il dreno riempi completamente l'intercapedine tra foro e piezometro al momento della sua immissione per evitare assestamenti successivi che potrebbero interrompere la continuità del dreno stesso.

Figura 3.14 (da F.G. Driscoll, *Groundwater and Wells*, 1986) - Immagine di un filtro installato all'interno di un pozzo. Il materiale più grossolano a ridosso delle pareti filtranti è il cosiddetto dreno, il materiale più fine è quello che causa i problemi di ostruzione dei filtri



Ogni tipo di pozzo o piezometro deve essere cementato nella sua parte superiore con prodotti sigillanti quali cemento puro, cemento mescolato con bentonite, argilla, affinché l'acqua o contaminanti superficiali non trovino una via preferenziale per infiltrarsi nel sottosuolo. I materiali sigillanti devono essere chimicamente inerti rispetto ai costituenti che ci si aspetta di trovare in falda; inoltre devono essere caratterizzati da un coefficiente di permeabilità di almeno due ordini di grandezza minore del materiale naturale a contatto.

Esistono due tipi di sigillatura: la sigillatura dell'intercapedine e quella della superficie.

La sigillatura dell'intercapedine forma un tappo di materiale denso sopra il dreno che impedisce l'infiltrazione verticale dell'acqua esterna nel sistema acquifero. In genere è costituita da materiali quali cemento o bentonite, che vengono pompati o colati nell'intercapedine andando a ricoprire il dreno per almeno 1-1,5 metri, in modo da garantire un'opportuna protezione del pozzo.

La bentonite, disponibile in commercio in forma di palline, granuli (*pellets*) e polvere, è un silicato idrato di alluminio, composto prevalentemente



mente da montmorillonite. Oltre ad essere chimicamente inerte rispetto al cemento, possiede due proprietà che la rendono adatta per la sigillatura:

- quando idratata, espande il suo volume di 10-15 volte;
- ha una bassa conducibilità idraulica (da  $1 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-9}$  cm/s).

Inoltre, essa è caratterizzata da un pH elevato (8,5-10,5) e da un'alta capacità di scambio di cationi. Per tale motivo potrebbe alterare le caratteristiche chimiche dell'acqua per rilascio di alluminio, sodio o manganese. Al fine di evitare qualunque interferenza di tale prodotto con la falda si ribadisce la necessità di prolungare il dreno al di sopra del tratto filtrante per non meno di 50 cm.



Figura 3.15 - Bentonite in pellets usata per realizzare riempimenti impermeabili nei pozzi (ed es. orizzonti tra acquiferi distinti, sigillatura superficiale)

La sigillatura superficiale evita l'infiltrazione dell'acqua meteorica che, dalla superficie del suolo, può giungere nell'intercapedine del pozzo. In genere viene realizzata con una leggera pendenza centrifuga rispetto al pozzo. Per la realizzazione della sigillatura superficiale si usa solitamente il cemento per la sua resistenza agli agenti esterni. La profondità di tale sigillatura può essere di qualche metro.

Ultima ad essere effettuata è la sistemazione della testa del piezometro, detta anche boccapozzo. Questa va protetta adeguatamente affinché non venga danneggiata né manomessa. Contro il danneggiamento si usa installare dei pozzetti di protezione, contro le manomissioni si dotano i boccapozzi di tappi con sistema di chiusura lucchettabile.

Una volta che sia predisposto il foro (vedi Cap. 2) può avere inizio l'installazione vera e propria del piezometro, detta anche condizionamento del foro.

Figura 3.16 - Sigillatura superficiale di un piezometro di monitoraggio: è visibile la sigillatura finale con cemento e la predisposizione dello scavo per il pozzetto carrabile prefabbricato



Figura 3.17 (a sinistra) - Testa pozzo racchiusa in chiusino carrabile e dotata di tappo lucchettabile a chiusura ermetica



Figura 3.18 (a destra) - Tappo lucchettabile a chiusura ermetica

E' buona prassi che a fondo foro si costruisca un tappo in bentonite per isolare il soprastante tratto finestrato dai livelli sottostanti. Su tale strato isolante poggerà il piezometro che viene calato assemblando via via tra loro i vari spezzoni di tubo a partire dal tappo di fondo e dal fondello. Prima di essere assemblati, tutti gli spezzoni di tubo, il filtro e i tappi devono essere decontaminati con getti di vapore bollente ad alta pressione, operazione facilmente eseguibile con le idropultrici in commercio, con motore elettrico o a scoppio. L'uso di queste ultime all'interno di alcuni stabilimenti industriali, per esempio le raffinerie, potrebbe essere interdetto o consentito solo in alcune aree e dopo l'installazione di opportuni dispositivi parafiamme. In ogni caso si dovrà fare attenzione durante le operazioni di rifornimento, sia perché il motore potrebbe essere caldo, sia per il pericolo di contaminare l'attrezzatura.

Poiché i rivestimenti in PVC e quelli in acciaio di piccolo diametro sono provvisti di filettature per l'accoppiamento delle parti, tale operazione

risulta semplice e veloce. Le uniche attenzioni vanno poste alla sequenza degli spezzoni di tubo che costituiranno il piezometro (in particolare per far sì che il filtro vada a posizionarsi in corrispondenza della intera falda o di parte di essa, come deciso in fase progettuale) ed al fatto che non vengano utilizzati lubrificanti per agevolare lo scorrimento delle filettature. Durante l'assemblaggio, la parte di tubazione già calata nel foro dovrà essere sostenuta con le morse della macchina perforatrice.

Man mano che vengono aggiunti i vari segmenti, la colonna viene calata con l'aiuto dell'argano. Non appena l'intera colonna del piezometro sia stata completata e poggiata sul fondo deve avere inizio il riempimento dell'intercapedine tra il rivestimento ed il foro. Di pari passo con la posa del dreno in ghiaia si deve provvedere alla rimozione della tubazione di rivestimento per evitare che questa resti bloccata nel foro: alternando le due operazioni si ha la possibilità di eseguire un corretto posizionamento del dreno.

Come visto in precedenza, attorno al filtro verrà creato un dreno costituito da materiale inerte e grossolano, in genere ghiaietto siliceo; in alternativa, quando l'approvvigionamento di ghiaia silicea induca costi o tempi d'attesa non sostenibili, si utilizza ghiaia di altra natura proveniente da cave situate nelle vicinanze di cui sia accertata, con apposita analisi chimica, la non contaminazione. Per minimizzare il rischio che il materiale drenante non occupi tutto lo spazio a disposizione si usa generalmente calarlo nel foro a poco a poco, scuotendo il rivestimento del piezometro fintanto che esso risulta libero di muoversi. Nei piezo-



Figura 3.19 (a sinistra) - Installazione del rivestimento in PVC di un piezometro verticale. Durante la fase di discesa in foro il rivestimento è trattenuto dalle ganasce della trivella

Figura 3.20 (a destra) - Installazione del rivestimento di un piezometro inclinato

metri di maggiori dimensioni, dove lo spessore dell'intercapedine lo consente, è buona pratica costituire il dreno a partire dal basso calando il materiale tramite tubi che vengono fatti risalire di pari passo con il

livello superiore del dreno. Un dreno efficace dovrà estendersi per tutta la lunghezza del filtro più almeno 50-100 cm al di sopra di esso per prevenire l'afflusso dall'alto del soprastante materiale di sigillatura. Risulta particolarmente importante che il dreno non sia mai a cavallo di livelli acquiferi differenti, onde evitare di metterli in comunicazione idraulica e di trasferire l'eventuale contaminazione da uno all'altro.

Al di sopra del dreno dovrà essere disposto uno strato sigillante costituito da materiale impermeabile. Una sigillatura ideale dovrebbe poter essere installata rapidamente, riempire perfettamente l'intercapedine tra il tubo di rivestimento e le pareti del foro, essere chimicamente inerte, duratura e resistente al deterioramento. Non è indicato utilizzare per la sigillatura i materiali di risulta della perforazione, i quali potrebbero essere contaminati o aver subito una contaminazione durante l'estrazione. Come detto, il materiale più utilizzato è la bentonite. Se in polvere, la si può pompare attraverso opportuni tubi posti nell'intercapedine dopo averla miscelata con acqua; se in granuli o palline, la si versa direttamente nell'intercapedine aggiungendo in seguito quel poco di acqua pulita sufficiente a provocarne il rigonfiamento. Il tappo di bentonite non dovrebbe mai avere una lunghezza <1 m.

La parte sommitale dello spazio anulare tra tubo di rivestimento e foro viene chiusa con una gettata di cemento che ingloba, in corrispondenza della superficie del suolo, il pozzetto posto a protezione del boccapozzo.

Figura 3.21 - Sigillatura superficiale e tubo protettivo di un pozzo di monitoraggio



Possono presentarsi due casi: boccapozzo interrato o fuori terra. Nel caso di boccapozzo interrato la parte sommitale del piezometro è ospitata in una cameretta o pozzetto di cemento, plastica o acciaio di dimensioni adeguate a garantire un comodo accesso e una facile operabilità sul piezometro. La cameretta viene collocata in posizione all'interno di uno scavo e cementata in maniera tale che la sua faccia supe-





Figura 3.22 - Esempio di protezione di testa pozzo fuori terra

riore risulti di 2-3 cm al di sopra della superficie del terreno; il dislivello così creato, necessario a minimizzare la raccolta di acqua all'interno della cameretta, viene quindi raccordato al terreno circostante col cemento. Sulla base della cameretta è opportuno praticare un foro per lo smaltimento di eventuale acqua raccolta. Il pozzetto è chiuso da un tappo in ghisa o plastica o acciaio a seconda del tipo.

L'uso di pozzetti in cemento con tappo in ghisa è necessario tutte le volte che il piezometro si trovi in aree carrabili mentre il pozzetto di plastica può essere utilizzato in aree pedonali o verdi.

In alternativa al pozzetto di cemento, qualora sia richiesto un pozzetto carrabile può esserne installato un tipo costituito da un cilindro con tappo, entrambi in acciaio, da annegare in una gettata di cemento al di sopra del boccapozzo.



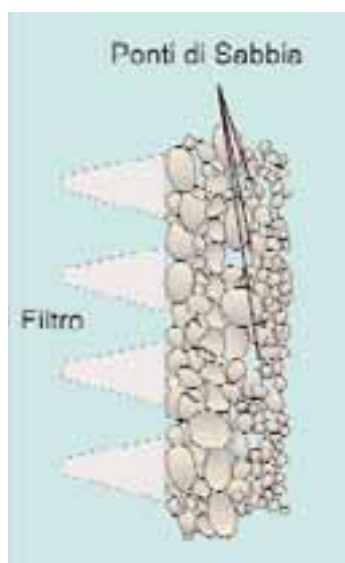
Figura 3.23 - Effetti di una cattiva sigillatura superficiale: la bentonite scollata dalla boccapozzo ha creato un vuoto attraverso il quale può infiltrarsi acqua piovana o altre sostanze



Nel caso di boccapozzo fuori terra, tipico ad esempio di aree coperte da vegetazione, il tratto sommitale del piezometro e il boccapozzo vengono racchiusi in un cilindro metallico reso solidale al terreno dalla cementazione superficiale e dotato di tappo lucchettabile. E' opportuno rendere ben visibile tale pozzetto verniciandolo con colori appariscenti e affiancandogli una palina sufficientemente alta che ne segnali la presenza.

Al termine della posa in opera e dell'esecuzione delle cementazioni sarà necessario effettuare il cosiddetto sviluppo del piezometro per assicurare una corretta connessione idraulica con l'acquifero. Durante l'installazione, infatti, potrebbero introdursi nell'acquifero circostante fluidi estranei (ad es. il fango durante una perforazione a rotazione). Pur con l'impiego di sistemi ad aste cave che non utilizzano fluidi di perforazione, la frazione argillosa degli strati attraversati potrebbe venir "spalmata" lungo le pareti del foro durante la perforazione. Anche un sottile strato di argilla spalmato lungo i filtri del piezometro diminuisce la permeabilità di quel tratto filtrante e altera la risposta idraulica del piezometro. Lo scopo dello sviluppo è di migliorare le caratteristiche fisiche dell'acquifero nell'intorno del piezometro così da permettere che l'acqua vi penetri più facilmente. Lo sviluppo rimuove i sedimenti fini lungo il contatto filtro-acquifero e per un certo tratto all'interno della formazione.

Figura 3.24 - I "ponti di sabbia" sono strutture instabili costituite dall'aggregazione delle particelle più fini che si dispongono fra i granuli di maggiori dimensioni fino ad ostacolare il passaggio dell'acqua. Tuttavia, al variare delle condizioni di deflusso dell'acqua queste strutture possono collassare trasportando all'interno del pozzo il materiale fine di cui sono costituite. (da F. G. Driscoll, Groundwater and Wells, 1986)



I metodi di sviluppo differiscono per il tipo di apparato utilizzato e per il tipo di movimento impresso all'acqua attraverso i filtri. In generale, un flusso alternato verso e dal pozzo è preferibile rispetto ad un flusso unidirezionale che porta alla creazione dei cosiddetti "ponti di sabbia".

I metodi di sviluppo, da scegliere in funzione della struttura del piezometro e delle caratteristiche dei terreni in cui esso è installato, sono:

- pompaggio
- pistonaggio
- spurgo con aria compressa (*air lift*).

Nel caso di superpompaggio si utilizza una normale elettropompa sommersa o una pompa ad asse verticale priva della valvola di fondo. Si opera avviando la pompa a bassa portata per una decina di minuti e poi operando una serie di fermi pompa. In tal modo l'acqua contenuta nella tubazione di mandata torna nel pozzo creando una contropressione nella falda ed il conseguente lavaggio controcorrente dei filtri e del dreno per prevenire la formazione dei ponti di sabbia. Dopo un certo numero di cicli di avvio e stop si mette in pompaggio continuo il pozzo a portata costante fino ad ottenere acqua limpida o comunque con una

torbidità accettabile e costante. Tutta l'operazione viene quindi ripetuta più volte con portate crescenti. La portata massima durante lo sviluppo deve essere maggiore della portata di normale funzionamento (di qui il termine superpompaggio con cui il metodo è a volte designato). Nel caso di piezometri di monitoraggio questa è la portata di campionamento, nel caso di pozzi di emungimento è la portata di esercizio.

Nello sviluppo mediante pistonaggio viene utilizzato un pistone costituito da un cilindro fornito di guarnizioni di gomma, il cui diametro deve essere un po' più piccolo del diametro interno della tubazione di rivestimento. Sul pistone viene avvitata un'asta pesante (20-300 kg) in modo da conferirgli maggiore peso. Calato il pistone qualche metro sopra il filtro, si imprime un movimento alternato di sali-scendi, creando così un flusso alternato dell'acqua attraverso il filtro. Tale operazione viene successivamente ripetuta a quote sempre più basse, fino all'estremità inferiore del filtro. È necessario porre molta attenzione nella fase iniziale del pistonaggio in quanto, se viene sollevato il pistone troppo rapidamente, si può causare lo schiacciamento del filtro ed il suo intasamento. Ad intervalli regolari si estrae il pistone dal pozzo e si provvede alla pulizia mediante una sonda. Nel caso in cui il pozzo sia munito del cosiddetto "fondello", cioè uno spezzone di tubo chiuso costituente la parte terminale del tubo di rivestimento, la pulizia può essere effettuata direttamente alla fine del pistonaggio. Questo tipo di sviluppo è indicato soprattutto in terreni sabbiosi che richiedono la formazione di un dreno artificiale.

Tra i metodi di sviluppo che utilizzano aria compressa (*air lift*) è spesso prescelto per la facilità e rapidità di attuazione il sistema a tubo aperto: un tubo acqua-aria viene calato fino alla base del filtro e un tubo dell'aria circa un metro più in alto. Tramite quest'ultimo si immette aria compressa nel pozzo la quale genera una miscela aria-acqua che durante la sua risalita trascina con sé le particelle solide presenti all'interno del pozzo. Iniziando con piccole portate d'aria ed aumentandole man mano che diminuisce la sabbia estratta con l'acqua si ottiene lo sviluppo desiderato.

Tutta l'acqua che deriva dalle operazioni di sviuppo di un pozzo o piezometro deve essere raccolta e smaltita in accordo con la vigente normativa sui rifiuti.

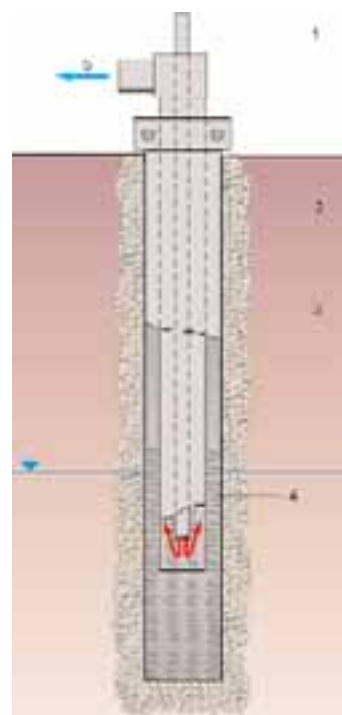
### 3.2.3 Rilievi di campo

Un piezometro permette di misurare la profondità della falda rispetto al piano di calpestio, di misurare alcuni parametri chimico-fisici dell'acqua di falda e di prelevare campioni di tale acqua, di monitorare il funziona-

Figura 3.25 - Schema di sviluppo mediante pistonaggio: 1) asta pesante; 2) rivestimento; 3) filtri; 4) pistone



Figura 3.26 - Impianto per lo spurgo ad aria compressa a pozzo aperto. 1: tubo dell'aria; 2: tubo aria-acqua; 3: rivestimento; 4: filtri; 5: uscita acqua di spurgo





Un suono, spesso abbinato all'accensione di un led, avverte dell'avvenuto contatto con l'acqua e che si può procedere con la lettura della profondità.

Una evoluzione del freatimetro, chiamata sonda d'interfaccia, è uno strumento del tutto simile a questo tranne per la capacità di segnalare l'attraversamento di due distinte interfacce utilizzando suoni diversi (in genere uno continuo, l'altro intermittente) e/o appositi led luminosi. In tal modo è possibile misurare la profondità di una eventuale interfaccia aria/olio in galleggiamento e della sottostante interfaccia olio/acqua. La differenza di profondità tra le due interfacce esprime lo spessore della fase in galleggiamento.



Figura 3.29 - Sonda d'interfaccia: consente la misura della profondità della falda e dello spessore di una eventuale fase liquida separata (NAPL)

Alcuni strumenti utilizzano l'azione combinata di due sensori posti sulla estremità della sonda per determinare la presenza di una interfaccia tra due diverse fasi: il primo, un emettitore/ricevitore IR, misura la rifrazione ottica, il secondo misura la conducibilità elettrica e permette la distinzione tra gli idrocarburi (non conduttivi) e l'acqua (conduttiva). Quando la sonda viene calata all'interno del pozzo e giunge all'interfaccia aria/prodotto, il sensore ottico rileva la presenza del liquido e lo strumento emette un segnale luminoso e acustico continuo.

Continuando a far scendere la sonda, il sensore elettrico raggiunge l'interfaccia prodotto/acqua e quando entra in contatto con il liquido conduttivo (cioè l'acqua), chiude un circuito elettrico che esclude il circuito dell'IR, e lo strumento emette una luce ed un segnale acustico intermittente. Utilizzando questo principio, lo stesso tipo di strumento è in grado di rilevare anche la presenza di fase separata pesante (DNAPL).

Pur essendo in genere più precisi, questi strumenti non consentono di operare in determinate condizioni. Un caso comune è quello di una falda molto superficiale, il cui pelo libero non può essere identificato se



nel piezometro entra luce dall'ambiente circostante. Un altro caso frequente è quello in cui un prodotto idrocarburico abbia una densità tale da rimanere adeso alle pareti della sonda impedendo a questa di rilevare il passaggio dall'olio all'acqua.

In determinate circostanze, ad esempio quando la rete di piezometri da monitorare sia molto estesa, oppure durante le prove di portata di un pozzo che richiedono frequenti misure freatiche nei piezometri di controllo, la misura della profondità di falda è affidata a piccole sonde con funzionamento automatico e dotate di memoria per l'immagazzinamento dei dati i quali possono essere poi scaricati su computer e diagrammati per l'interpretazione.

Figura 3.30 - Sonda per acquisizione in continuo dei dati freatiche collegata al pc per la programmazione del funzionamento. La sonda metallica a destra del computer viene calata nel piezometro al di sotto del livello statico dell'acqua e tenuta sospesa con una corda ad una profondità nota rispetto al punto di misura (in genere il boccapozzo). I dati vengono memorizzati nella sonda che, periodicamente, viene recuperata per lo scaricamento dati. La sonda contiene, oltre alla memoria per i dati e alla batteria per l'alimentazione, un trasduttore di pressione capace di misurare la pressione della colonna d'acqua sovrastante e convertirla in misura dell'altezza del pelo libero dell'acqua sopra la sonda



Figura 3.31 - Cella di flusso per la misura dei parametri chimico-fisici dell'acqua



I parametri chimico-fisici della falda richiedono una misura il più possibile rapida per evitare che essi subiscano variazioni in seguito al contatto con l'atmosfera. Ove possibile, è consigliabile la misura diretta nel piezometro mediante l'introduzione di sonde collegate a strumenti in grado di rilevare temperatura, pH, ossigeno disciolto, salinità, conducibilità elettrica, potenziale di ossidoriduzione. In alternativa, la misura dei suddetti parametri va effettuata durante lo spurgo con l'ausilio di una **cella di flusso**. Questa è costituita da un contenitore munito di un ingresso e una uscita per l'acqua e di alloggiamenti per i sensori degli strumenti di misurazione. Facendo fluire l'acqua di spurgo all'interno della cella questa viene a contatto degli elettrodi senza entrare in contatto con l'aria.

La misura dei parametri chimico-fisici viene effettuata mediante strumenti portatili di facile utilizzo quali termometri, pH-metri, conduttimetri,



misuratori di ossigeno disciolto. Alcuni strumenti, detti multiparametrici, consentono la misura simultanea di più parametri collegando vari elettrodi allo stesso strumento. Pur non avendo la stessa precisione e sensibilità di uno strumento da banco, gli strumenti portatili presentano il vantaggio di poter misurare le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua quasi in tempo reale. Come tutti gli apparecchi di misura, necessitano di una buona manutenzione degli elettrodi (pulizia dopo ogni impiego, conservazione con soluzioni adatte secondo quanto specificato dal costruttore) e di una periodica taratura che ne assicuri il corretto funzionamento. Alcuni strumenti attualmente in commercio sono dotati di un sistema di autodiagnosi che avverte l'utilizzatore della necessità di effettuare una nuova taratura.

### 3.3 Tecniche di campionamento

Con il termine campionamento si riassumono una serie di operazioni da condurre in campo.

Obiettivo del campionamento è quello di rendere disponibile per le analisi chimiche un'aliquota dell'acqua appartenente all'acquifero di cui si vuole conoscere lo stato chimico-fisico in un dato momento. Ciò è possibile a patto che tale aliquota, il campione, sia rappresentativo del sistema acquifero di provenienza o, almeno, di una sua porzione prossima al punto di prelievo.

E' quindi essenziale che le procedure di prelievo, conservazione, trasporto, preparazione e analisi del campione siano idonee a mantenere intatta la sua rappresentatività.

Prima di prelevare un campione di acqua è necessario assicurarsi che esso rappresenti effettivamente la falda nell'intorno del piezometro. Infatti, all'interno del piezometro l'acqua potrebbe rimanere intrappolata, specie quella che eventualmente dovesse trovarsi al di sopra del tratto filtrante, e quindi essere soggetta a fenomeni chimico-fisici che non riguardano invece l'acquifero. Inoltre, è possibile che si verifichino



Figura 3.32 - Misura dei parametri chimico-fisici della falda mediante cella di flusso durante le operazioni di spurgo

perdite di composti volatili dalla colonna d'acqua, o miscele con l'ossigeno atmosferico o adsorbimento di sostanze sulle pareti del piezometro o sul dreno, o interazioni chimiche con la bentonite o infiltrazioni dalla superficie. Per ovviare a questi inconvenienti, ogni operazione di campionamento deve essere preceduta da un corretto spurgo del piezometro che consiste nella rimozione di un adeguato volume di acqua e dell'eventuale materiale solido presente.

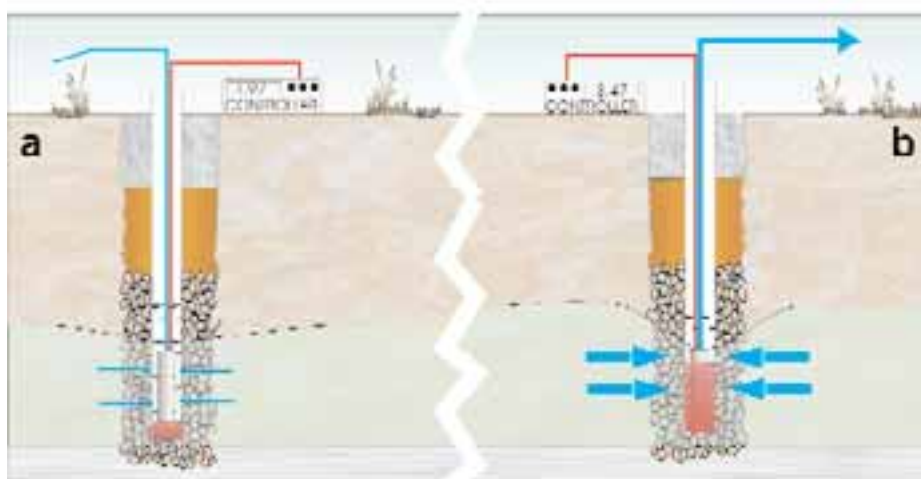
L'operazione di spurgo viene di regola svolta con pompe a bassa portata (qualche litro al minuto) che permettano di rimuovere l'acqua dal piezometro e dal suo intorno senza mobilizzare particelle di terreno che finirebbero nel campione rendendolo torbido.

Esistono diverse procedure di spurgo basate su criteri differenti.

Un primo criterio è quello del volume del piezometro: esso suggerisce di rimuovere una quantità di acqua compresa tra 3 e 5 volte il volume di acqua presente in condizioni statiche all'interno del piezometro. Questa procedura è quella in genere più seguita (vedi Cap. 9).

Figura 3.33 - Spurgo a basso flusso.

La tecnica consiste nell'effettuare lo spurgo riducendo al minimo il disturbo apportato al sistema. Ciò si realizza con portate d'esercizio che sono nell'ordine di 0,1-0,5 l/min e consentono di generare abbassamenti piezometrici minimi (<0,1 m), riuscendo così a prelevare l'acqua dalla falda senza il rischio di miscele con l'acqua stagnante all'interno del piezometro. La pompa deve essere posizionata a metà circa della lunghezza del filtro o poco al di sopra, comunque lontano dal fondo del piezometro in modo da evitare la rimozione delle particelle solide che vi si sono raccolte in seguito allo sviluppo del pozzo, ai precedenti spurghi e alla naturale deposizione colloidale (da Puls and Barcelona, "Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground-Water Sampling Procedures", USEPA 1995)



Un secondo criterio consiste nel monitorare alcuni parametri chimico-fisici dell'acqua di spurgo (ossigeno disciolto, conducibilità elettrica, pH, temperatura, Eh) fino ad osservare la loro stabilizzazione. Il monitoraggio deve avvenire mediante sonde multiparametriche inserite direttamente nel piezometro o abbinate all'uso di celle di flusso.

Altro criterio è quello detto low flow purging o spurgo a basso flusso, dove il termine basso flusso si riferisce alla velocità con cui l'acqua entra nella pompa, cioè la velocità che viene imposta all'acqua presente nei pori del terreno nelle immediate vicinanze del filtro, piuttosto che alla portata d'acqua in superficie.

L'applicazione di questo metodo consente di ridurre i volumi di spurgo,

le perturbazioni al sistema acquifero, la mobilitazione di particelle di terreno e lo strappaggio di sostanze contaminanti eventualmente presenti. In particolare, la riduzione dei volumi di acqua prodotta dallo spurgo riduce le problematiche connesse al suo smaltimento, essendo questo un tema che spesso crea non poche difficoltà durante il lavoro. Al termine dello spurgo può avere inizio il campionamento, che sarà anch'esso del tipo a basso flusso.

Per realizzare lo spurgo secondo i criteri suddetti si possono utilizzare pompe o bailer. Taluni costruttori di pompe, tuttavia, ne sconsigliano l'uso in fase di spurgo per evitare possibili danni meccanici (usura delle giranti, dei cuscinetti) o elettrici (surriscaldamento) dovuti alla presenza di sedimenti o corpi estranei nell'acqua del pozzo.



Figura 3.34 - Bailer monouso. E' visibile l'anello sommitale per il collegamento ad una corda, la sfera che funge da valvola, libera di scorrere nel corpo del bailer, e due tipi di raccordo per lo svuotamento del bailer: uno più grande per il riempimento di bottiglie di grande capacità e uno più piccolo per il riempimento di fiale di piccole dimensioni con minima esposizione del campione all'aria (da Waterra Pumps Ltd.)

Gli strumenti comunemente adoperati per prelevare campioni di acqua sotterranea sono i campionatori (*bailer*), le pompe sommerse, le pompe aspiranti, le pompe inerziali.

I bailer sono campionatori puntuali costituiti da un recipiente cilindrico che viene calato nel piezometro tramite un cavo o una corda. Il materiale di cui sono costituiti è per lo più acciaio inox, PEAD o PVC per la loro inerzia chimica. I bailer sono dotati di una valvola di fondo costituita da una sfera libera di scorrere all'interno del campionatore.

Questa consente l'ingresso dell'acqua dal basso in fase di immersione e garantisce la tenuta durante la fase di risalita. Inoltre, facilita le operazioni di svuotamento del bailer consentendo all'acqua di fuoriuscire dal basso per essere immessa nel recipiente di raccolta senza eccessiva aerazione. Il diametro del bailer deve essere tale da consentire la sua introduzione nel piezometro, mentre la lunghezza può essere qualunque. Da qualche anno si sono andati affermando sul mercato dei bailer monouso in PVC trasparente, PEAD o Teflon con lunghezza di 1 m e diametro di  $\frac{1}{2}$ " ,  $\frac{3}{4}$ " o 1,5" che, grazie al basso prezzo di acquisto, offrono il vantaggio di poter essere gettati dopo l'uso evitando le lunghe e complesse operazioni di decontaminazione prima del riutilizzo. L'uso dilagante di attrezzatura monouso, se da un lato offre maggiori garanzie di igiene, dall'altro pone un problema di gestione della ingente quantità di rifiuti prodotti, spesso contaminati. Nel caso di campagne di monitoraggio da ripetere nel tempo, ad esempio, si può valutare la possibilità di lasciare ciascun *bailer* nel pozzo in cui è stato impiegato per riutilizzarlo al successivo campionamento.

Figura 3.35 - Bailer appena estratto da un pozzo. E' visibile, nella parte inferiore, l'acqua di falda particolarmente torbida sovrastata da uno strato di prodotto idrocarburico in galleggiamento (NAPL)



Figura 3.36 - Pompa sommersa con alimentazione elettrica da batteria 12V



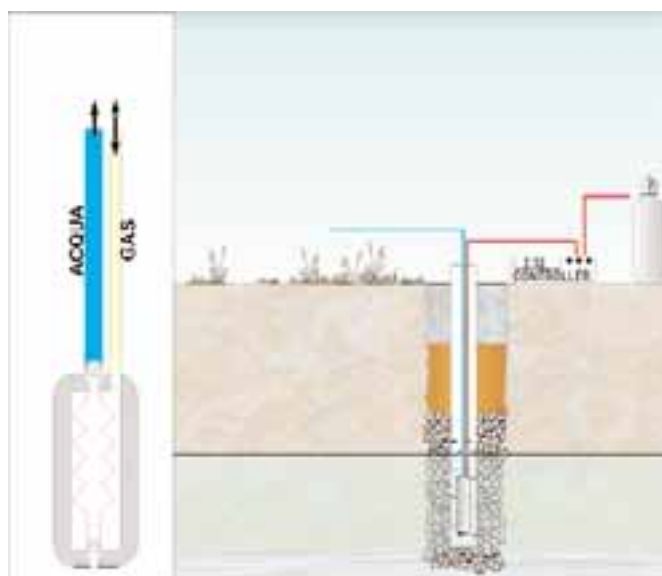
Figura 3.37 - Pompa a soffiato (*bladder pump*)

La foto mostra il soffiato interno al corpo pompa, azionato dal gas in pressione contenuto in una bombola

Nel campo delle pompe sommerse, ossia quelle il cui apparato di pompaggio dell'acqua è calato all'interno del pozzo, segnaliamo le pompe centrifughe poiché sono quelle più largamente diffuse. Queste sono costituite da un corpo cilindrico in acciaio al cui interno è alloggiata una serie di eliche (dette giranti) con il compito di sollevare l'acqua fino in superficie. Le più evolute fra queste sono dotate di dispositivi elettronici che consentono di regolare con precisione la portata agendo direttamente sulla velocità delle giranti e di ottenere portate estremamente basse, adatte al campionamento low flow. L'uso delle pompe centrifughe è possibile in piezometri di diametro >2" e con falda anche profonda (la profondità massima consentita per il campionamento dipende dalla prevalenza della pompa). Alcuni modelli più semplici ed economici hanno il corpo di plastica e sono alimentate da tensione a 12V anche dalla batteria dell'auto. Per aumentare la prevalenza, alcune di esse hanno la possibilità di essere collegate in serie, mentre rimane assente la regolazione della portata. Entrambi i tipi di pompe si prestano a campionamenti a fini ambientali, anche di composti volatili, e a brevi spurghi pre-campionamento ma non risultano adatte a spurghi di acque eccessivamente torbide a causa della tendenza ad intasarsi e alla delicatezza delle parti interne.

Tra le pompe sommerse si va diffondendo l'uso delle pompe a soffiato (*bladder pump*) perché facilmente trasportabili e particolarmente adatte al campionamento a bassa portata ed in piezometri di piccolo diametro (1"). Il corpo pompa contiene un soffiato (*bladder*) che, mediante una serie di cicli di compressione-decompressione generati da un flusso intermittente di aria o gas compressi, provoca una spinta verso l'alto dell'acqua. Regolando la pressione dell'aria (o gas) compressa è possibile ottenere portate anche estremamente basse; inoltre, l'acqua non entra mai in contatto con l'atmosfera e vengono evitati i problemi di degasaggio del campione.

Figura 3.38 - Schema di funzionamento di una bladder pump





Tra le pompe aspiranti si segnalano le peristaltiche, costituite da una tubazione di mandata in gomma calata nel piezometro e collegata ad un rotore che, mediante dei cilindretti, comprime la tubazione stessa creando una pressione negativa capace di richiamare acqua dal piezometro. Sistemi come quello descritto sono detti "a depressione" e hanno un limite fisico di funzionamento che è in teoria prossimo ai dieci metri di colonna d'acqua ma in pratica difficilmente superiore agli otto. I modelli più economici prevedono il funzionamento manuale del rotore tramite una manovella, mentre quelli più sofisticati posseggono un motore alimentato elettricamente (da rete o batteria) e dotato di potenziometro per la regolazione di fine della velocità di rotazione e, di conseguenza, della portata. L'uso di pompe peristaltiche consente il campionamento di acque superficiali (<8-9 m) da piezometri anche di piccolo diametro (2") ma, a causa del funzionamento a depressione, è sconsigliato nel campionamento di composti volatili poiché ne favorisce l'estrazione dall'acqua.



Figura 3.39 - Pompa peristaltica motorizzata con alimentazione elettrica da rete o da batteria 12V

La tipologia più semplice è la pompa inerziale. Costituita da una tubazione in polietilene ad alta o bassa densità (PEAD o PEBD) la cui estremità sommersa è fornita di una valvola di non ritorno, funziona imprimendo, di solito manualmente, movimenti alternati dal basso in alto e viceversa. Il sistema si dimostra assai economico e consente il campionamento a discrete profondità. Di contro, l'agitazione provocata dal funzionamento tende ad intorbidire l'acqua che risale. Per consentire maggiore prevalenza e costanza alla portata fornita, è possibile applicare a queste pompe un meccanismo manuale o a motore.



Figura 3.40 - Esempi di tubazioni e valvole per pompe inerziali (da Waterra Pumps Ltd)



La scelta del tipo di pompa da utilizzare deve basarsi sulla conoscenza della profondità della falda, del diametro del piezometro, del tipo di contaminazione esistente in falda (quando sia già noto).

Tabella 3.3 - Vantaggi e svantaggi dei vari tipi di pompe

La tabella seguente evidenzia vantaggi e svantaggi per i tipi di pompa più utilizzati nel campo della geologia ambientale.

Tipo di pompa	Vantaggi	Svantaggi
Pompe sommerse con alimentazione elettrica (da rete)	Robustezza e resistenza ad aggressioni chimiche. Possibilità di regolare la portata (su alcuni modelli agendo direttamente sulla velocità di rotazione delle giranti). Grande prevalenza e portata	Alto costo. Necessità di decontaminazione dopo ogni utilizzo. Il movimento delle giranti crea rimescolamento dell'acqua nel piezometro.
Pompe sommerse con alimentazione da batteria auto	Basso costo, facilità d'impiego anche dove non vi sia una rete elettrica. Modularità del corpo pompa per aumentare la prevalenza	Corpo pompa e giranti in ABS non sono adatti a certi contaminanti. Necessità di decontaminazione dopo ogni utilizzo. Il movimento delle giranti crea rimescolamento dell'acqua nel piezometro.
Pompe a sottietto	Consentono una portata d'esercizio estremamente ridotta (< 0,5 l/min) apportando scarso disturbo all'acqua nel piezometro. Grande prevalenza. Le più evolute consentono di sostituire il sottietto interno dopo ogni campionamento. Non necessitano di alimentazione elettrica. Adatte anche al campionamento di COV.	Il prezzo d'acquisto del sistema bombola di gas-centralina di controllo-pompa è in genere più alto che negli altri sistemi.
Pompe aspiranti	Ideali per campionamento loco loco e filtrazione in linea. Il campione non viene mai a contatto con parti meccaniche. Adatte anche a piezometri di piccolo diametro (< 2"). Tubazione monouso in teflon	Prevalenza massima < 10 m. Possibile perdita dei composti volatili
Pompe inerziali	Basso costo e facilità d'uso, a mano o motorizzate. Utilizzabili anche in micropiezometri ( $\varnothing < 2"$ ). Tubazione monouso	Il funzionamento tende a rimescolare l'acqua nel pozzo

Il numero dei campioni da prelevare in ciascuna campagna di indagine va stabilito di volta in volta in base alle esigenze del lavoro e alla disponibilità di una rete di monitoraggio. Affinché i dati di una campagna siano confrontabili con quelli delle precedenti e delle successive è preferibile che ciascuna campagna interessi gli stessi piezometri e che vengano seguite le medesime metodologie di campionamento.

Operata la scelta dei piezometri da campionare, si procede al prelievo dei campioni dopo aver concordato con il laboratorio di analisi la quantità di acqua necessaria a formare ciascun campione e la tipologia di contenitore da utilizzare per le varie analisi. E' prassi comune, a questo proposito, che la vetreria necessaria venga preparata ed inviata dal laboratorio incaricato delle analisi, il quale assicura anche la perfetta sterilità di tutto il materiale inviato. E' bene richiedere al laboratorio di inviare assieme alla vetreria un campione di controllo di natura nota denominato *trip blank* (bianco di trasporto) in contenitore sigillato sul

quale il laboratorio stesso eseguirà analisi di controllo per verificare che non vi sia stata contaminazione della vetreria durante il trasporto verso e dal sito d'indagine.

Prima di iniziare il riempimento del recipiente o dei recipienti destinati a ciascun campione, questi devono essere "avvinati", ossia sciacquati con l'acqua proveniente dal piezometro (in genere l'acqua di spurgo immediatamente prima del campionamento): questa operazione assicura che il campione non venga in contatto con sostanze estranee eventualmente presenti nel recipiente o non venga diluito dai liquidi di risciacquo utilizzati per la sua pulizia. L'avvinamento avviene di norma sciacquando energicamente il recipiente per tre volte. L'avvinamento non va operato nei contenitori che contengono conservanti per non perderne il contenuto.



Figura 3.41 - Diverse tipologie di contenitori per campionamento di matrici ambientali: fiala da 20 cc con setto silicico per il campionamento di terreno o acqua per analisi di composti volatili; bottiglia da 1 litro in vetro scuro per campionamento di acqua



## 4.1 Caratteristiche della matrice

Il campionamento delle acque superficiali interne (fluviali, lacustri, palustri, sorgive) ha assunto negli ultimi anni una rilevanza notevole anche in riferimento all'evoluzione normativa che ha imposto obiettivi di qualità dei corpi idrici superficiali.

Il campionamento delle acque superficiali ai fini ambientali può riguardare:

- i) la caratterizzazione della qualità del corpo idrico. I prelievi e le analisi sono protratte anche per un lungo periodo di tempo (minimo 1 anno) e interessano l'intero corpo idrico. L'obiettivo è di ottenere un quadro complessivo dello stato qualitativo dell'acqua e delle variazioni stagionali cui è soggetto
- ii) il monitoraggio dello stato qualitativo. Il campionamento, protratto nel tempo con cadenza da valutare nel singolo caso, interessa uno o più punti specifici del corpo idrico, specie in corrispondenza delle prese di utilizzo delle acque
- iii) problemi specifici; tra questi citiamo: valutazione dei carichi inquinanti anche in funzione delle variazioni stagionali di portata, valutazione dell'efficacia di lungo periodo degli interventi di risanamento effettuati, verifica del comportamento dei corpi idrici e più in generale del bacino in possibili situazioni anomale di contaminazione.



Figura 4.1 - Corso d'acqua contaminato da metalli

## 4.2 Criteri d'indagine

La strategia di campionamento delle acque superficiali è funzione di numerosi aspetti quali gli obiettivi della campagna, la conformazione fisica del corpo idrico in esame, la disponibilità di risorse economiche e di tempo.

Allo scopo di ottenere delle misurazioni rappresentative del corpo idrico in esame è necessario predisporre un campionamento che tenga conto delle possibili "stratificazioni", verticali e/o orizzontali, cui il corpo idrico può essere soggetto.

### 4.2.1 Laghi

Laghi e bacini artificiali sono solitamente caratterizzati da una stratificazione verticale legata a variazioni della densità dell'acqua che si registrano in presenza di gradienti di temperatura e salinità. Alle diverse masse d'acqua lungo la colonna corrispondono differenti caratteristiche chimico-fisiche e biologiche. Questo fenomeno è maggiormente evidente nei periodi estivi quando il gradiente di temperatura risulta più marcato mentre nei periodi invernali l'idrodinamica della colonna d'acqua porta ad un totale miscelamento. Per questo motivo è necessario prelevare più campioni lungo la verticale la cui profondità è funzione dello scopo e delle circostanze locali. Per una corretta valutazione delle profondità di campionamento è consigliabile utilizzare, in via preliminare, delle sonde multiparametriche per la misura in continuo dei principali parametri chimico-fisici (temperatura, ossigeno disciolto, pH, conducibilità, torbidità) che consentano di ricostruire dei profili su cui basare la scelta.

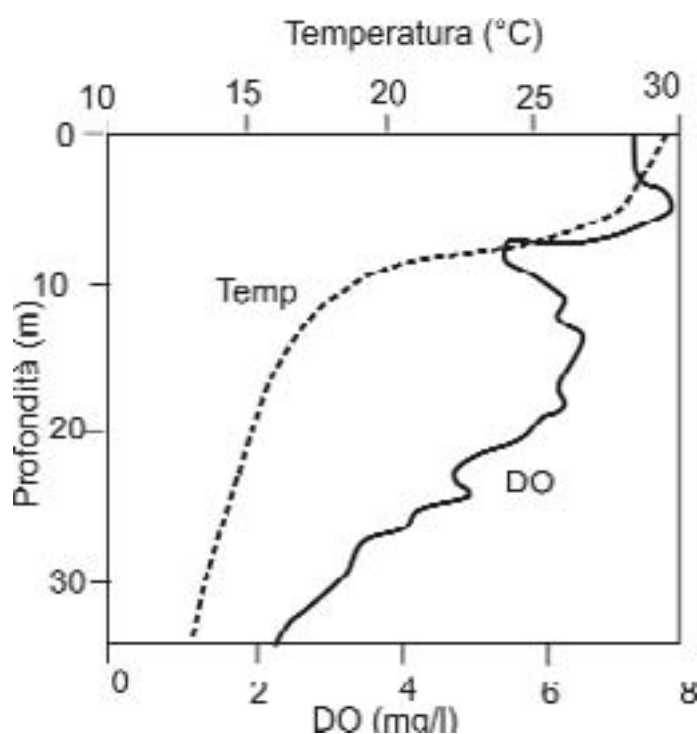


Figura 4.2 - Profilo verticale della temperatura e della domanda di ossigeno in un bacino lacustre



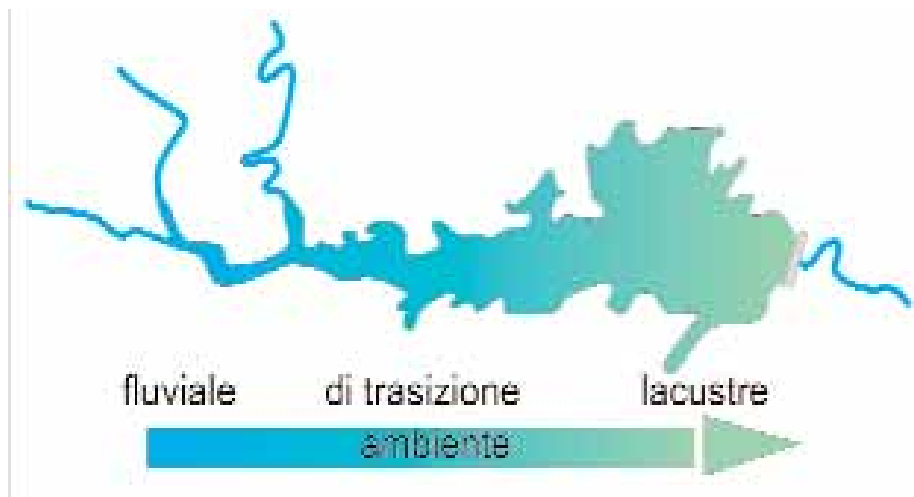


Figura 4.3 - Stratificazione longitudinale di un ipotetico bacino lacustre. Dall'ambiente fluviale, caratterizzato da un bacino stretto e canalizzato, da flusso relativamente elevato, da solidi sospesi e torbidità elevati e scarsità di luce si passa progressivamente, attraverso una zona di transizione, all'ambiente lacustre s.s. Questo è caratterizzato da un bacino ampio e profondo, da velocità e solidi sospesi ridotti e da maggiore limpidezza delle acque con conseguente aumento della luce disponibile

La presenza di una morfologia molto articolata dei fondali o delle coste può indurre notevoli eterogeneità dei parametri chimico-fisici anche all'interno dello stesso intervallo di profondità, per valutare le quali occorre effettuare una campagna preliminare con un numero adeguato di campioni. I punti di campionamento debbono essere ben marcati mediante boe o univocamente identificati mediante georeferenziazione.

Per le campagne di controllo qualità i campioni saranno prelevati in corrispondenza dei punti di presa per l'utilizzo delle acque o dei maggiori immissari del lago.

Per le campagne finalizzate a motivi specifici i campioni verranno prelevati in corrispondenza dei punti in cui si è registrato il fenomeno specifico e, se necessario, ripetuti nel tempo per monitorarne l'evoluzione. Per quanto riguarda la frequenza di campionamento non esiste una regola determinata per il campionamento delle acque di un lago; essa

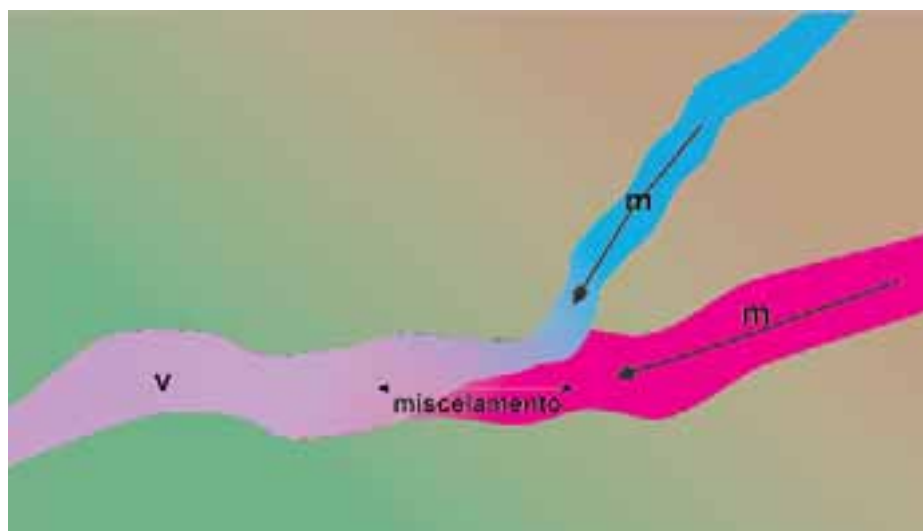


Figura 4.4 - Miscelamento delle acque di due aste fluviali. I campioni di acqua saranno prelevati immediatamente a monte della confluenza (punti m) e ad una certa distanza a valle della stessa (punto v) evitando un tratto in cui il miscelamento dei due corsi d'acqua è incompleto

infatti dipende dalle finalità dell'indagine e dal periodo dell'anno in cui essa si svolge.

#### 4.2.2 Fiumi

Normalmente in un fiume non è necessario effettuare profili verticali anche se, in condizioni di corrente estremamente debole, si possono verificare stratificazioni indotte da differenti valori di densità.

La scelta del punto di campionamento è strettamente vincolata all'obiettivo prefissato ed anche agli aspetti logistici e di accessibilità. Nel caso in cui l'obiettivo fosse quello di valutare la qualità dell'intero corso d'acqua, ad esempio, si può scegliere per comodità una sezione in prossimità di un ponte, sempre a patto che immediatamente a monte non vi sia una confluenza perchè si potrebbe non avere il necessario miscelamento.

Quando si voglia valutare gli effetti di un affluente sulla qualità delle acque di un fiume si effettueranno almeno 2 campioni uno immediatamente a monte della confluenza, una a valle della stessa ma ad una distanza tale da permettere il miscelamento delle acque. Le caratteristiche geometrico-fisiche dell'alveo e la velocità dell'acqua influiscono notevolmente sulle distanza richiesta per ottenere un tale miscelamento completo (verticale, laterale, longitudinale). Tecniche di tracciamento con traccianti, o più semplicemente le misura di conducibilità possono aiutare nel determinare la distanza minima. Generalmente entro un chilometro si ottiene un miscelamento verticale completo.

Figura 4.5 - Alla confluenza il miscelamento completo di acque con differenti caratteristiche chimico-fisiche può richiedere percorsi anche di diversi chilometri, in funzione delle caratteristiche geometriche, delle portate in gioco, ecc.





Figura 4.6 - L'immissione di traccianti colorati in un corpo idrico permette di determinarne facilmente le velocità di scorrimento. Questo dato può essere importante quando si ricercano dei composti instabili

La distanza per un miscelamento laterale completo dipende dalla presenza di curve relativamente strette e può richiedere anche diversi chilometri. Per ottenere campioni rappresentativi un corso d'acqua dovrebbe quindi essere campionato su due o più transetti a valle della confluenza. Indicativamente, la distanza per il miscelamento idoneo è data dalla relazione:

$$l = \frac{0,13b^2c(0,7c + 2\sqrt{g})}{gd}$$

in cui

$l$  è la lunghezza del tratto di miscelamento;

$b$  è la larghezza media del tratto di corso d'acqua a valle della confluenza;

$c$  è il coefficiente di Chezy, compreso fra 15 e 50;

$g$  è l'accelerazione di gravità, pari a  $9,8 \text{ m/s}^2$

$d$  è la profondità media del tratto di corso d'acqua a valle della confluenza.

Sperimentalmente si è osservato che la suddetta formula sottostima le lunghezze di miscelamento per corsi d'acqua larghi meno di 5 m e la sovrastima per i corsi d'acqua larghi più di 50 m.

In determinate circostanze può essere utile conoscere la velocità della corrente del fiume per predisporre il piano di campionamento (es. conoscere il *pattern* di trasporto di un contaminante rilasciato da una sorgente).



Figura 4.7 - Bottiglia Niskin per il campionamento in profondità delle acque di laghi, mari, lagune. Una volta posizionata la bottiglia alla profondità desiderata, si lascia partire dalla superficie un messaggero (un peso di qualche etto) che corre lungo il cavo cui è ancorato il corpo della bottiglia. Il messaggero, colpendolo, apre un anello liberando i tappi posti all'estremità della bottiglia che sono richiamati in posizione di chiusura da una molla (o elastico). Nella apertura dell'anello può anche essere liberato un secondo messaggero che può raggiungere un'altra bottiglia posta a maggiore profondità, determinandone la chiusura

te puntiforme oppure per determinare i tassi di abbattimento di contaminanti instabili); in questo caso possono essere utilizzati materiali galleggianti, traccianti colorati, misure di portata su sezioni fluviali.

Le tecniche di prelievo e di conservazione del campione fino al conferimento nei laboratori per le analisi devono garantirne la rappresentatività e l'integrità.

Le acque, sia superficiali che di falda, una volta prelevate possono essere soggette a reazioni fisiche, chimiche o biologiche che alterano, in alcuni casi in maniera determinante, le concentrazioni degli analiti. L'entità di queste variazioni dipende dalle caratteristiche chimiche e biologiche del campione, dalla temperatura, dall'esposizione alla luce e dal tempo di conservazione prima delle analisi.

Questi processi sono dati da:

- presenza di batteri alghe ad altri organismi che "consumano" alcuni costituenti nel campione producendone degli altri (specialmente parametri quali  $O_2$  disciolto,  $CO_2$ , composti di N, P, sostanza organica)
- reazioni di ossidazione del materiale organico, del ferro ridotto, dei solfuri, ecc. a carico dell'ossigeno disciolto
- reazioni di precipitazione sotto forma di carbonati, idrossidi di alcuni costituenti (es. metalli pesanti) e/o volatilizzazione (ossigeno, cianuri, mercurio)
- adsorbimento dei metalli in forma ionica o in forma colloidale o di alcuni composti organici sulle pareti del campionatore o sulle frazioni solide presenti nel campione
- scomposizione di alcuni composti polimerici e, viceversa, polimerizzazione di composti semplici.

#### 4.3 Tecniche di campionamento

Per il prelievo di campioni di acqua di superficie è sufficiente immergere il contenitore appena al di sotto della superficie dell'acqua.

A seconda delle condizioni in cui si effettua il prelievo, si può ricorrere all'ausilio di un "braccio" di adeguata lunghezza o di corde, ovvero la bottiglia per il campionamento può essere direttamente immersa nel corpo idrico. Prima di effettuare campionamento è buona norma "avvinare", cioè sciacquare 2-3 volte con l'acqua da analizzare il contenitore con cui si opera il prelievo. In determinate situazioni si deve evitare di immergere attrezzatura e/o campionatori se questo può influenzare analisi successive (ad es. analisi di olio e grassi o analisi batteriologiche in corpi idrici fermi).

Per il prelievo di campioni d'acqua in profondità i dispositivi di prelievo (es. bottiglia di Dussart) vengono immersi mediante cavo fino alla quota desiderata, quindi è fatto scattare il meccanismo di apertura con conseguente riempimento del contenitore. In alternativa possono essere utilizzati dei tubi aperti con due sistemi di chiusura a tenuta azionati dalla superficie attraverso un peso (messaggero) che, correndo sul cavo che tiene il tubo stesso (es. dispositivo Kemmerer, Van Dorn, bottiglia Niskin), attiva le molle di chiusura. Nei corpi d'acqua caratterizzati da elevati flussi può rendersi necessario uno zavorramento del sistema per consentire al dispositivo di campionamento di scendere verticalmente.

In alternativa, è possibile prelevare il campione attraverso pompe sommerse, pompe ad aspirazione o pompe peristaltiche. Le pompe sommerse generalmente sono le più indicate; qualora esistano problemi connessi alla contaminazione si possono utilizzare le pompe peristaltiche che utilizzano materiali plastici o silicone "inerti".

È importante annotare se il campione è stato soggetto a filtrazione o meno perché in fase analitica il risultato sarà pertinente, nel primo caso, alle sole forme solubili degli analiti, nel secondo caso sia alle forme solubili sia a quelle presenti in fase sospesa (solidi dispersi). Nel caso si debba procedere a filtrazione, questa viene generalmente eseguita in linea mediante filtri in polietere sulfone (PES) aventi diametro dei pori di  $0,45 \mu\text{m}$ .

Al fine di stabilizzare alcuni costituenti chimici si possono aggiungere al campione delle sostanze "conservanti": in alcuni casi, ad esempio, è necessario stabilizzare il campione procedendo tramite acidificazione per evitare l'adsorbimento dei metalli pesanti sulle pareti del contenitore e/o la precipitazione sotto forma di idrossidi.

È generalmente preferibile evitare la decantazione del campione quale alternativa alla filtrazione.

Il tipo di contenitore è funzione degli analiti di interesse e delle metodologie analitiche impiegate. È quindi necessario contattare il laboratorio incaricato delle analisi. In ogni caso i contenitori devono impedire qualsiasi fenomeno di adsorbimento sulle pareti, perdite di materiale, contaminazioni da sostanze esterne, esposizione alla luce. Altri fattori da considerare sono la resistenza alla rottura, la capacità di sostenere sbalzi termici, la trasportabilità (dimensioni, forma, materiale), la facilità di reperimento, riutilizzo ed i costi.

Nel caso il campionamento sia finalizzato ad analisi microbiologiche



Figura 4.8 - Filtro monouso con membrana in PES da  $0,45 \mu\text{m}$  per la filtrazione in linea dei campioni di acqua



i contenitori devono possedere gli stessi requisiti di quelli utilizzati per il campionamento delle acque potabili. Generalmente è lo stesso laboratorio di analisi che fornisce i contenitori adeguatamente preparati.

Nel Capitolo 7 sono sintetizzati, in funzione del parametro cercato, i materiali, le tecniche di preservazione dei campioni e l'intervallo di tempo entro cui devono essere analizzati.

### 5.1 Caratteristiche della matrice

Con il termine sedimento si indica il materiale proveniente dalla disgregazione di rocce e ridepositato dopo un trasporto più o meno lungo dal luogo di origine.

La disgregazione delle rocce affioranti sulla superficie terrestre è causata dall'alterazione delle sue caratteristiche originarie ad opera di fenomeni di tipo fisico (forti variazioni di temperatura, erosione eolica, glaciale), chimico (carsismo, lisciviazione) e biologico che agiscono per lo più in concomitanza fra loro. Come risultato di queste azioni si formano detriti solidi e materiale in soluzione nell'acqua.

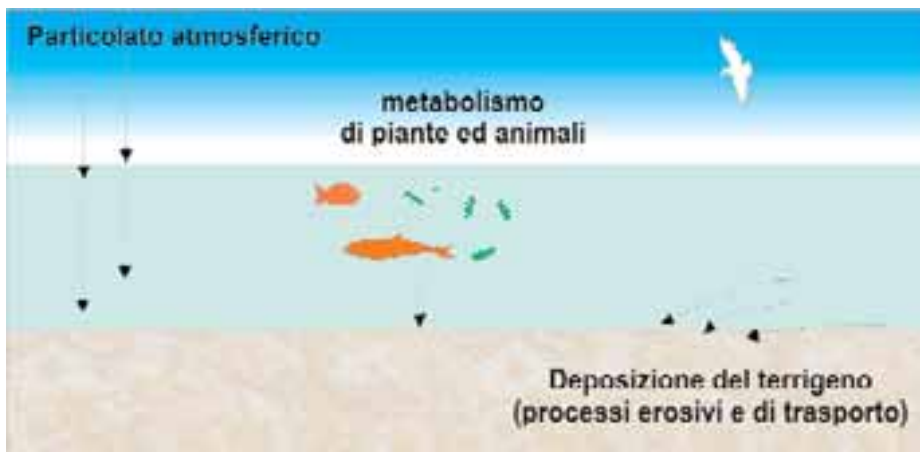


Figura 5.1 - I sedimenti sono generalmente costituiti da una componente inorganica ovvero da depositi clastici (es. sabbie e argille) derivanti dall'erosione e dal trasporto delle rocce, e da una componente organica costituita da materia organica legata alle attività metaboliche di animali e piante, e dai resti organici derivanti dalla decomposizione degli organismi morti. Una frazione secondaria sia della componente inorganica che organica può inoltre derivare dalla deposizione di particolato (polveri, pollini) di origine atmosferica. La composizione del sedimento è strettamente legata alle caratteristiche idrodinamiche, morfologiche e chimico-fisiche dell'ambiente di deposizione

Il materiale detritico così formato viene trasportato via per gravità o per azione dei ghiacciai, dei fiumi, dei venti.

Dal momento della deposizione il sedimento subisce una serie di processi chimici e fisici (compattazione, cementazione, dissoluzione, ecc.) noti come diagenesi che portano alla sua trasformazione in roccia (liti-ficazione).

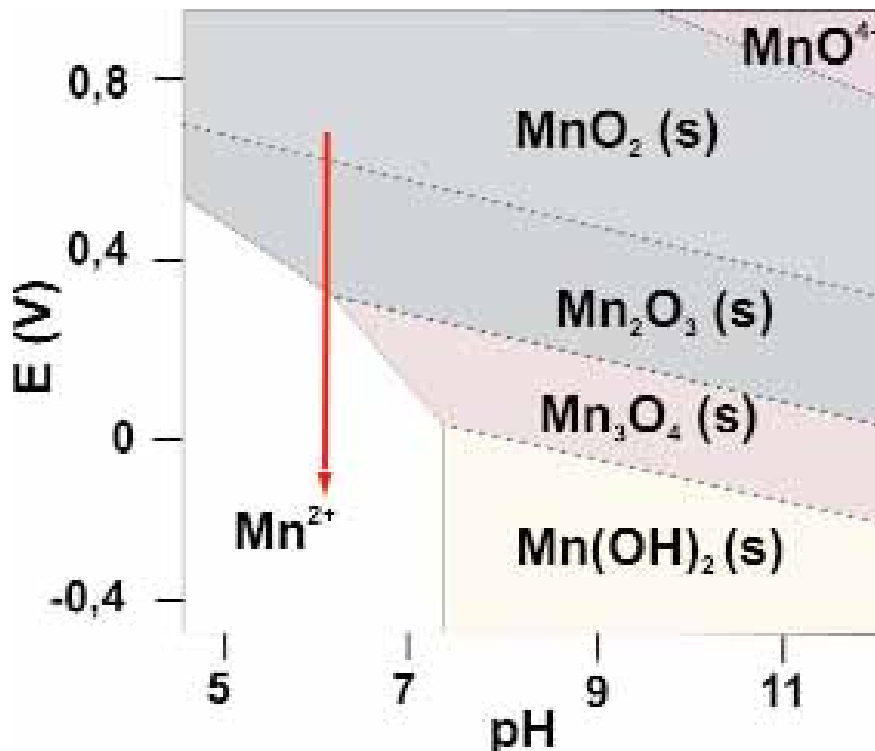
Gli ambienti sedimentari possono essere raggruppati in diversi tipi:

- marino (scarpata continentale, piana abissale, reef o scogliera)
- transizionale (spiaggia, delta, estuario, laguna costiera)
- continentale (fluviale, lacustre, palustre, desertico, glaciale).

I corsi d'acqua superficiali rappresentano il principale veicolo di trasporto e deposizione di sedimenti. Quando sulla superficie delle particelle di sedimento sono adsorbite sostanze chimiche inquinanti, ecco che queste possono essere trasportate per lunghe distanze ed accumulate insieme al sedimento stesso, andando a costituire una sorgente secondaria di inquinamento ed un pericolo per l'ambiente. Per tale ragione

l'interesse nei confronti dei sedimenti sia lacustri che fluviali è andato via via crescendo nel tempo. Gli inquinanti associati alla fase solida possono infatti essere sottratti ad essa in seguito a cambiamenti delle condizioni ambientali sia naturali (attività della biosfera, condizioni climatiche, risospensione del sedimento) che di origine antropica (attività di dragaggio, ecc.). Tali cambiamenti possono indurre una variazione dei parametri chimico fisici (pH, potenziale di ossido riduzione, salinità, temperatura, ecc.) provocando la mobilizzazione degli inquinanti.

Figura 5.2 - Diagramma di stabilità delle forme chimiche che può assumere il manganese in funzione del potenziale redox e del pH. In ambiente acquatico metalli pesanti come ad esempio manganese e ferro possono essere distribuiti tra le varie fasi (acqua, sedimento) in forme chimiche diverse all'equilibrio tra di loro in funzione di parametri chimico-fisici quali pH e Eh. Questi metalli possono essere presenti nei sedimenti come ossidi e/o idrossidi (ad esempio  $Mn_2O_3$ ,  $Mn(OH)_2$ ), ma al variare del pH o del potenziale redox possono solubilizzarsi come ioni  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  e quindi passare in soluzione. Nella figura l'ossido di manganese  $MnO_2$  presente nel sedimento è ridotto a  $Mn^{2+}$  solubile, in seguito ad una riduzione di potenziale redox (Eh) dovuta ad esempio ad una carenza di ossigeno durante il seppellimento del sedimento



La tendenza a passare da una fase immobile ad una mobile dipende dalla diversa affinità per le due fasi del contaminante. Inoltre la determinazione di parametri quali pH e potenziale redox mediante l'uso dei diagrammi Eh-pH possono rappresentare un punto di partenza per la valutazione dell'impatto che contaminanti presenti nel sedimento possono avere sull'ecosistema.

La determinazione di questi parametri rappresenta in molti casi un valore aggiunto alle classiche analisi che vengono eseguite durante il controllo ambientale (contenuto in metalli pesanti, IPA, PCB, idrocarburi alifatici, ecc.). D'altra parte i fenomeni chimici a cui sono soggetti i contaminanti nei sedimenti possono essere messi bene in evidenza anche dai profili di distribuzione dei vari analiti in funzione della profondità (generalmente la scelta dell'intervallo di profondità dipende dalle informazioni che si hanno del sito a monte dell'intervento, ad esempio ambiente di sedimentazione, velocità di sedimentazione, ecc.).

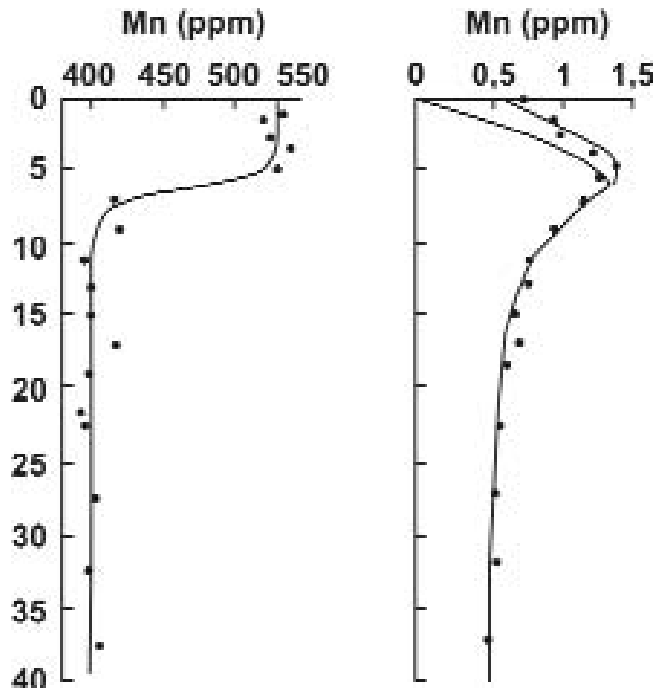


Figura 5.3 - Esempio di profilo relativo alla concentrazione di manganese in una carota di sedimento prelevata in ambiente non antropizzato. Si può notare come l'andamento sia differente tra la quantità presente nella fase solida (a sinistra) e quella relativa alla fase liquida (quantità di analita mobile, a destra)

## 5.2 Criteri d'indagine

Quando sia necessario un approfondimento dell'indagine ambientale può essere opportuno eseguire separatamente analisi delle due fasi, solida e liquida (acqua interstiziale), costituenti il sedimento. Infatti, le informazioni ricavabili dalle analisi sulla fase liquida possono essere utilizzate per prevedere fenomeni di rilascio del contaminante nell'acqua sovrastante il sedimento.

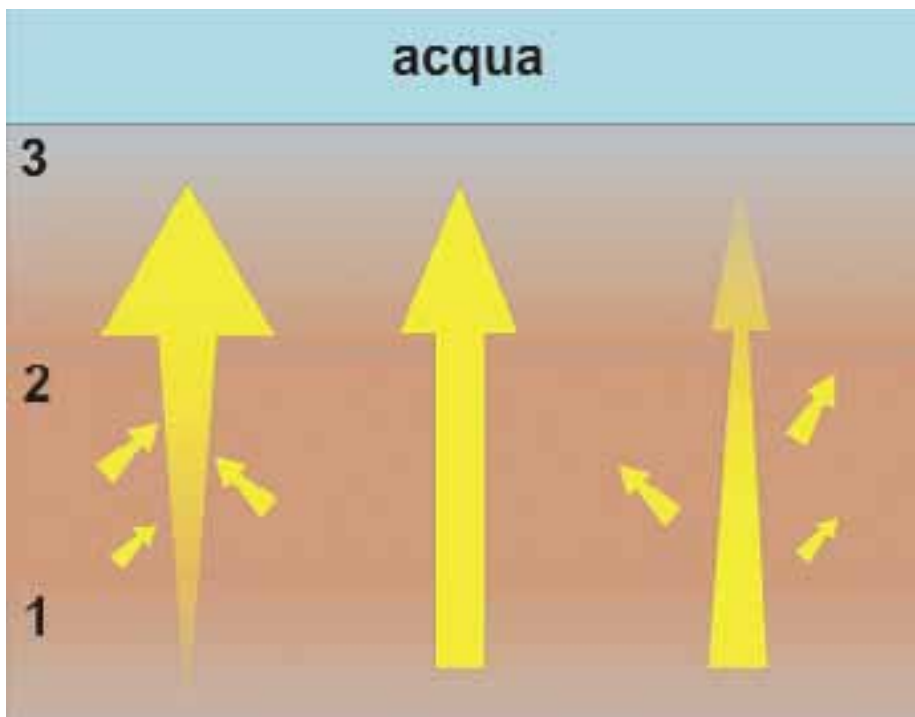


Figura 5.4 - La migrazione di un contaminante in un mezzo poroso (es. sedimento) è guidata da forze gravitative (dall'alto verso il basso) e da diffusione. In questo caso la migrazione del contaminante è legata a gradienti di concentrazioni che determinano la direzione del flusso.

In figura è schematizzato il processo secondo il quale un contaminante (frecche gialle) presente nello strato 1 migra per diffusione attraverso lo strato 2 verso lo strato 3.

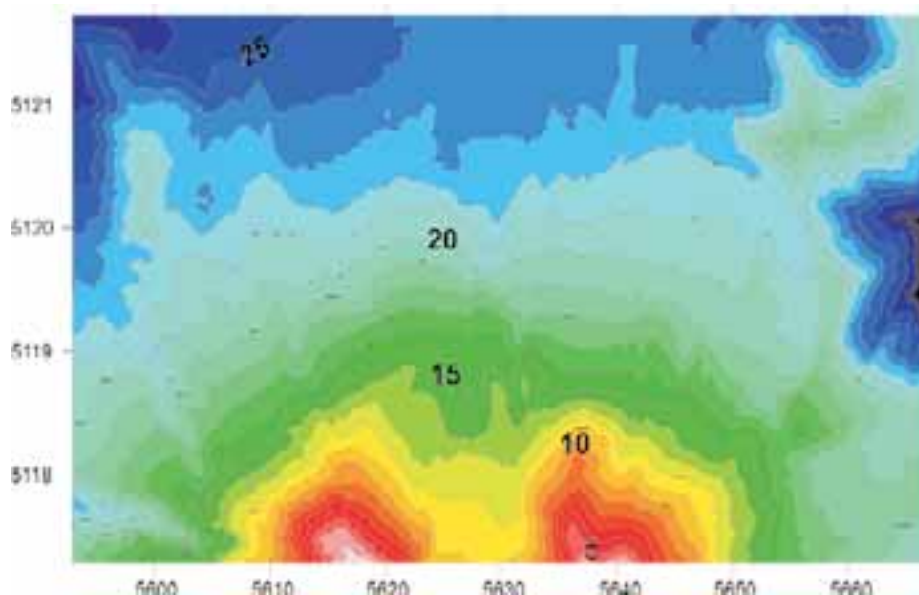
In funzione delle condizioni chimico-fisiche, nell'attraversare lo strato 2 la quantità di contaminante che giunge allo strato 3 può aumentare (caso a) rimanere inalterata (caso b) o diminuire (caso c). Questi meccanismi possono spiegare l'andamento verticale della concentrazione di un generico contaminante

Le informazioni riguardanti le caratteristiche litologiche e chimico-fisiche del sedimento sono fondamentali per avere un quadro esaustivo dell'ecosistema acquatico, tuttavia possono rivelarsi insufficienti quando non si abbia conoscenza della presenza di sorgenti di contaminazione puntuali. In questi casi risulta indispensabile conoscere la morfologia dei fondali (batimetria). Questa viene ricostruita mediante l'utilizzo di sonar più o meno sofisticati. Il metodo è basato sulla misura della distanza tra il trasmettitore di onde sonore ed il fondo ottenuta che permette di calcolare la profondità. Alla distanza misurata possono essere apportate, in tempo reale, anche le correzioni necessarie a compensare il movimento dell'imbarcazione e le variazioni della velocità del suono nell'acqua.

Alcuni sistemi di rilevazione sono caratterizzati dall'accoppiamento di un *Sonar* con un *Sub Bottom Profiler*. Quest'ultimo dispositivo consente di rilevare lo spessore del sedimento al di sopra della roccia madre, di investigarne la natura e la stratificazione e di individuare la presenza di sacche di gas ed altre proprietà di interesse.

Figura 5.5 - Carta batimetrica di un fondale lacustre.

I colori indicano la profondità dei fondali. Queste carte si ottengono utilizzando la strumentazione di bordo, anche in movimento. L'acquisizione della batimetria tramite l'utilizzo di un sonar è basata sull'emissione di fasci di onde acustiche che vengono riflesse dalla superficie del fondo; l'analisi dei tempi di ritorno delle onde riflesse permettono la ricostruzione della batimetria



### 5.3 Tecniche di campionamento

#### 5.3.1 Campionamento con benna

La benna è uno strumento di campionamento costituito da ganasce in acciaio inossidabile che consentono il prelievo di sedimenti dal fondo di laghi, fiumi ed altre acque aperte.

Il principio di funzionamento è semplice. In superficie le ganasce vengono mantenute aperte con un gancio, e vengono poi calate ad una velocità costante e non troppo alta. Le ganasce sono dotate di fori che permettono all'aria di fuoriuscire durante l'immersione. Una volta toccato il fondo, il gancio di tenuta si disinserisce e, all'atto del sollevamento, le ganasce fanno presa nel sedimento grazie al sistema di leveraggi.





Figura 5.6 - Esempio di benna utilizzata per il campionamento di sedimenti superficiali. La benna campiona del sedimento mescolato e quindi non permette l'analisi stratigrafica della matrice

Tale strumentazione deve essere calata nella stazione di campionamento mediante un verricello montato su una imbarcazione o su pontone. Nel momento in cui lo strumento arriva sul fondo l'operatore deve segnare le coordinate geografiche o chilometriche visualizzate sul monitor del DGPS.

#### Impiego

Questo metodo può essere impiegato per sedimenti a diverso grado di compattezza, ed è limitato al prelievo di sedimenti superficiali (0-30 cm). La benna più diffusa è la Benna Van Veen adatta a campionare qualsiasi tipo di sedimento mentre esclusivamente nel caso di sedimenti molli si può utilizzare la Benna Eckman-Birge. In commercio esistono varie dimensioni di benna, quindi la quantità di materiale prelevato dipenderà sia dalla compattezza del fondo e che dalla dimensione e peso del modello selezionato. Il campione prelevato mediante benna è un campione disturbato nel senso che non mantiene la stratigrafia del sedimento.

#### Procedura operativa

- 1) armare il sistema di campionamento secondo le istruzioni del fabbricante e ancorarlo al verricello (se di grandi dimensioni)
- 2) mettere in mare lo strumento e farlo scendere alla velocità adeguata (meccanicamente o manualmente)
- 3) arrivare al fondo e chiudere il sistema per raccogliere il campione
- 4) iniziare la risalita avendo l'accortezza di non impartire una velocità troppo elevata
- 5) una volta risalito in superficie aprire le ganasce e rovesciare il campione su di un piano precedentemente preparato e pulito
- 6) omogeneizzare il campione mescolando ripetutamente utilizzan-

- do un attrezzo pulito (cucchiaio, paletta o spatola)
- 7) raccogliere il campione travasandolo nell'appropriato contenitore e sigillarlo. Controllare che contenitore, tappo e sottotappo siano del materiale e del volume previsto per le determinazioni da eseguire
  - 8) identificare il contenitore del campione con l'apposita etichetta e sigla identificativa. Assicurarsi che l'etichetta sia scritta in maniera leggibile, indelebile e che sia saldamente fissata al contenitore. Completare tutte le trascrizioni di dati sui registri dei campioni e delle attività in campo
  - 9) decontaminare l'attrezzatura di prelievo secondo la procedura prescritta per la specifica attività, in funzione dei parametri da analizzare.

#### Interferenze

Il sistema è adatto per praticamente tutti i parametri da determinare e se correttamente impiegato non presenta interferenze significative. Una lunga esposizione all'aria del sedimento prima che sia richiuso nei contenitori può causare l'evaporazione dei costituenti volatili e/o l'ossidazione di composti presenti in forma ridotta.

#### *5.3.2 Campionamento con box corer*

Il box corer è una "scatola" a base quadrata o rettangolare, zavorrata e in grado di penetrare il fondale; il recupero del sedimento è assicurato da una chiusura basale. Tale strumentazione deve essere calata nella stazione di campionamento mediante un verricello montato su un'imbarcazione o su pontone. Nel momento in cui lo strumento arriva sul fondo l'operatore deve segnare le coordinate geografiche o chilometriche visualizzate sul monitor del DGPS.

#### Impiego

Il box corer permette di ottenere un ampio volume di sedimento con una profondità di penetrazione di circa 30 cm. Tale strumento consente sia il campionamento del livello superficiale (0-3 cm) sia quello di livelli più profondi e può essere impiegato per sedimenti a diverso grado di compattezza.

Date le modalità di campionamento e di recupero, il campione, ed in particolare la sua parte centrale, può essere considerato indisturbato. Permette quindi di effettuare una accurata descrizione del sedimento (variazioni fisiche e cromatiche laterali e verticali, strutture sedimentarie ecc.) lungo tutto lo spessore recuperato.



Figura 5.7 Esempio di box corer utilizzato per il campionamento di sedimenti profondi fino a 50-60 cm. Il box corer permette il campionamento di sedimento stratificato. Esso consiste in una scatola (figura a destra) di dimensioni variabili che viene montata sul supporto mostrato nella figura a sinistra

#### Procedura operativa

- 1) armare il sistema di campionamento secondo le istruzioni del fabbricante e ancorarlo al verricello
- 2) mettere in mare lo strumento e farlo scendere alla velocità adeguata (meccanicamente o manualmente)
- 3) arrivare al fondo e lanciare il messaggero in modo da farlo penetrare nel fondale
- 4) iniziare la risalita avendo l'accortezza di non impartire una velocità troppo elevata
- 5) una volta risalito in superficie aprire la scatola e subcampionare carote di sedimento dal diametro variabile. I liner utilizzati per tale operazione dovranno essere stati precedentemente lavati secondo le necessità richieste dalla determinazione
- 6) possibilmente tagliare la carota in diversi strati oppure conservarla intatta possibilmente in frigo
- 7) se si è effettuata l'operazione di taglio della carota, raccogliere i vari strati di campione nell'appropriato contenitore e sigillarlo. Controllare che contenitore, tappo e sottotappo siano del materiale e del volume previsto per le determinazioni da eseguire.
- 8) identificare il contenitore del campione con l'apposita etichetta e sigla identificativa. Assicurarci che l'etichetta sia scritta in maniera leggibile, indelebile e che sia saldamente fissata al contenitore. Completare tutte le trascrizioni di dati sui registri dei campioni e delle attività in campo.
- 9) decontaminare l'attrezzatura di prelievo secondo la procedura prescritta per la specifica attività, in funzione dei parametri da analizzare.

### Interferenze

Il sistema è adatto per praticamente tutti i parametri da determinare e se correttamente impiegato non presenta interferenze significative. Una lunga esposizione all'aria del sedimento prima che sia richiuso nei contenitori può causare l'evaporazione dei costituenti volatili.

### 5.3.3 Campionamento con carotiere a gravità

Il carotiere a gravità è ancorato ad un telaio in acciaio dotato di pesi che, in caduta libera, consentono la penetrazione negli strati sommersi. All'interno del tubo campionario può essere alloggiato un liner trasparente (policarbonato), che consente immediatamente una prima valutazione del materiale prelevato, oltre che della profondità raggiunta, oppure, un liner in polietilene (PLT) inerte. La testa del carotiere viene chiusa con un naso, termine con cui si intende il componente posto all'estremità inferiore del tubo carotiere che ha la funzione di agevolare l'ingresso del sedimento lungo il liner e trattenere il sedimento mediante lamelle convergenti verso l'interno del liner. I liner possono variare in lunghezza tra 1 e 4 metri i pesi possono variare fra 100 e 1000 kg. E' necessario segnalare che, nel corso del prelievo, i materiali possono venire compressi fino ad un fattore 2. Tale strumentazione deve essere calata nella stazione di campionamento mediante un verricello montato su una imbarcazione o su pontone. Nel momento in cui lo strumento arriva sul fondo l'operatore deve segnare le coordinate geografiche o chilometriche visualizzate sul monitor del DGPS.

### Impiego

Il carotiere a gravità consente il prelievo di strati superficiali di sedimenti sommersi, anche consolidati. La profondità di penetrazione dipende dalla natura del sedimento, passando dai 30 cm circa nei fondi sabbiosi agli 80 cm nei fondi più melmosi.

Date le modalità di campionamento e di recupero, il campione, ed in particolare la sua parte centrale, può essere considerato indisturbato. Permette quindi di effettuare una accurata descrizione del sedimento (variazioni fisiche e cromatiche laterali e verticali, strutture sedimentarie, ecc.) lungo tutto lo spessore recuperato.

### Procedura operativa

- 1) armare il sistema di campionamento secondo le istruzioni del fabbricante e ancorarlo al verricello
- 2) mettere in mare lo strumento e farlo scendere alla velocità adeguata (meccanicamente o manualmente)
- 3) una volta raggiunto il fondo iniziare la risalita avendo l'accortezza di non impartire una velocità troppo elevata
- 4) una volta risalito in superficie aprire la testa del carotiere e sfilare

Figura 5.8 - Discesa in acqua di un carotiere a gravità (in alto). Il carotiere è in grado di campionare anche diversi metri di sedimento non perturbato dal punto di vista stratigrafico



Figura 5.9 - Particolare del "naso" del carotiere ovvero del sistema di chiusura che assicura di non perdere durante la risalita del carotiere il sedimento campionato



- il liner in cui è contenuta la carota di sedimento
- 5) possibilmente tagliare la carota in diversi strati oppure conservarla intatta possibilmente in frigo
  - 6) se si è effettuata l'operazione di taglio della carota, raccogliere i vari strati di campione nell'appropriato contenitore e sigillarlo. Controllare che contenitore, tappo e sottotappo siano del materiale e del volume previsto per le determinazioni da eseguire
  - 7) identificare il contenitore del campione con l'apposita etichetta e sigla identificativa. Assicurarsi che l'etichetta sia scritta in maniera leggibile, indelebile e che sia saldamente fissata al contenitore. Completare tutte le trascrizioni di dati sui registri dei campioni e delle attività in campo
  - 8) decontaminare l'attrezzatura di prelievo secondo la procedura prescritta per la specifica attività, in funzione dei parametri da analizzare.



Figura 5.10 - Prelievo dei campioni da una carota di sedimento.

L'analisi delle carote di sedimento permette una ricostruzione di dettaglio della stratigrafia e della sequenza deposizionale dei contaminanti

#### Interferenze

Il sistema è adatto per praticamente tutti i parametri da determinare e se correttamente impiegato non presenta interferenze significative. Una lunga esposizione all'aria del sedimento prima che sia richiuso nei contenitori può causare l'evaporazione dei costituenti volatili.

#### 5.3.4 Campionamento manuale

Il campionamento con sessola o cucchiaio metallico può essere eseguito nel caso d'acqua poco profonda e spessore dei sedimenti modesto. L'utilizzo di prolunghe può permettere il prelievo di campioni anche nel caso di un maggior battente idrico.



Deve essere posta particolare cura nella fase di risalita della spatola/sessola per minimizzare la perdita della frazione fine del sedimento.

Nei casi in cui il battente d'acqua sia limitato a qualche decina di metri è possibile procedere al campionamento di sedimento con un carotiere manovrato manualmente da un subacqueo.

Figura 5.10 - Campionamento con cucchiaio metallico



Figura 5.11 - Qualora il battente d'acqua sia nell'ordine di qualche decina di metri il prelievo del sedimento può anche essere effettuato manualmente da subacqueo munito di carotiere



Il rilievo topografico è una attività finalizzata a stabilire l'esatta posizione spaziale delle informazioni ricavate dai sondaggi così da consentire la costruzione di profili interpretativi dell'assetto stratigrafico locale e della piezometria. Particolare cura va posta nella determinazione della posizione planimetrica e soprattutto della quota dei piezometri che deve rasentare una precisione centimetrica. Su tali dati, infatti, si basa la ricostruzione della superficie piezometrica che spesso è caratterizzata da gradienti molto bassi ed è variabile nel tempo. Per queste determinazioni nella pratica comune si sceglie il bordo del boccapozzo come punto di riferimento per l'attribuzione delle coordinate al piezometro. Tale scelta è consigliata dal fatto che è dal boccapozzo che normalmente vengono effettuate le misure di profondità della falda. Nel caso in cui il boccapozzo non sia perfettamente liscio e orizzontale è bene individuare e marcare (ad esempio con un pennarello indelebile) un punto su di esso da cui effettuare le successive misure, compreso il rilievo topografico.

Le coordinate possono essere assolute o relative in dipendenza del tipo di lavoro che si deve svolgere. Nella maggioranza dei casi è richiesto che le coordinate siano riferite ad un sistema cartografico nazionale (Roma 40 - Gauss Boaga, ED 50 - UTM) o globale (UTM-WGS 84) e la quota sia determinata rispetto al geode (quota ortometrica o s.l.m.m).

Il rilievo topografico può essere effettuato con sistemi ottici (stazione totale, livello) o mediante strumentazione satellitare (GPS) in funzione della precisione e della situazione logistica dei punti da rilevare.



Figura 6.1 - Il teodolite è uno strumento ottico a cannocchiale per la misurazione degli angoli azimutali (sul piano orizzontale) e zenitali (sul piano verticale) usato per rilievi geodetici e topografici. Attualmente sono stati quasi completamente sostituiti dalla stazione totale, in cui al teodolite è accoppiato un distanziometro; lo stesso distanziometro può essere del tipo tradizionale e cioè ha bisogno del prisma riflettente per effettuare la misura distanziometrica oppure del tipo laser e rileva la distanza senza l'ausilio del prisma, molto utile in caso di punti inaccessibili.

Figura 6.2 - Rilevamento mediante teodolite e palina.

Il rilievo topografico effettuato con tecniche classiche (stazione totale e palina con prisma riflettente, livellazione geometrica) è tuttora quello più utilizzato poiché offre una grande precisione dei risultati sia per quel che riguarda il posizionamento planare sia, in particolare, per l'attribuzione della quota. Necessita di una squadra di almeno due persone composta da un topografo, dalla cui esperienza dipendono fortemente i risultati ottenuti, ed un aiutante che sostiene la palina graduata.

Il metodo, pur richiedendo la intervisibilità tra strumento e punto da misurare, è, adottando specifiche tecniche di rilievo (es. poligonali, livellazione frazionata, ecc.) praticamente sempre applicabile, anche in siti estremamente articolati (presenza di edifici, strutture varie, aree indoor), ma è necessario che ci si possa appoggiare a capisaldi di coordinate note per inquadrare il rilievo nella cartografia nazionale.



Figura 6.3 - Stazione GPS. Sul treppiedi è innestata l'antenna che riceve i segnali dai satelliti e li invia ad una interfaccia

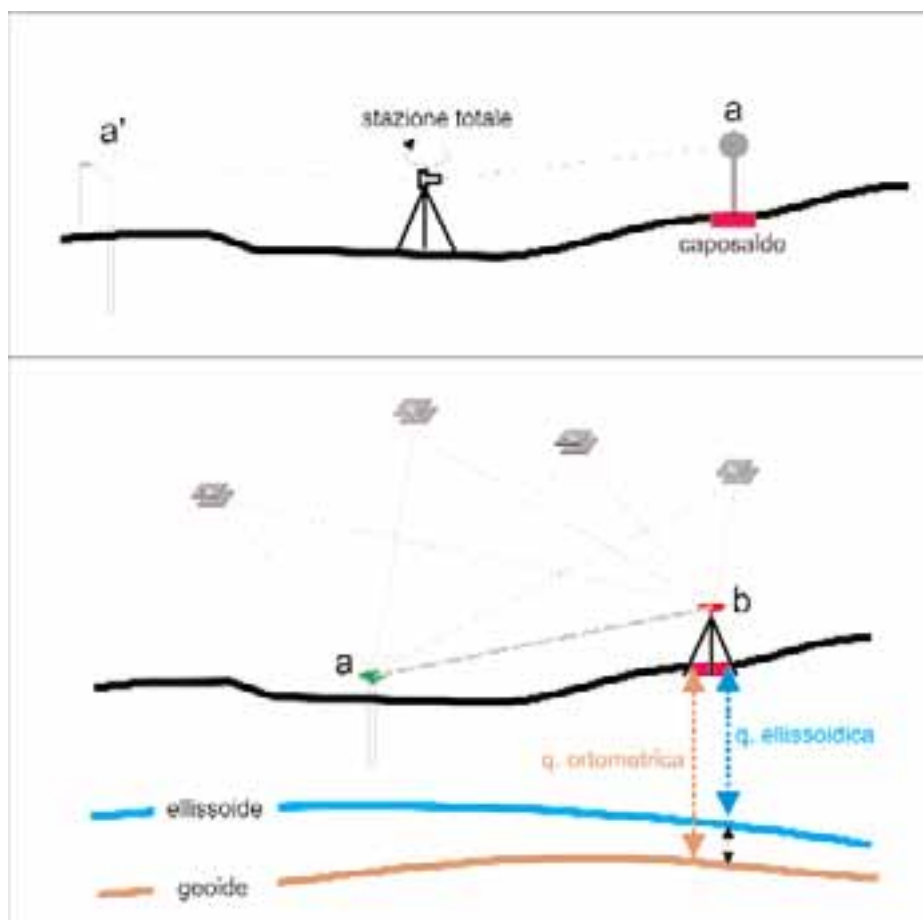


Figura 6.4. - Il rilievo topografico con sistemi ottici (sopra) consiste nella misurazione di angoli azimutali, zenitali e distanze (stazione totale) rispetto ad un caposaldo di coordinate note "ancorato" al sistema cartografico. Note le distanze e le quote rispetto al riferimento vengono determinate le coordinate e le quote dei punti "battuti".

Nel rilievo topografico tramite GPS (sotto), utilizzando un solo ricevitore vengono fornite le coordinate assolute (WGS84) calcolate rispetto ad una costellazione di satelliti (almeno 4) e con un errore dell'ordine dei metri.

Utilizzando contemporaneamente due ricevitori (un ricevitore base posizionato su un punto di coordinate note -b- e uno sul punto da misurare -a-) è possibile raggiungere precisioni planari di 5-20 mm. Ai fini delle indagini idrogeologiche è necessario determinare la quota ortometrica (quota s.l.m.) dei boccapozzo e della falda piuttosto che la quota ellissoidica, infatti è in base alla prima che si regola il flusso idrico sotterraneo.

Pertanto noto lo scostamento locale tra ellissoide e geoide così come modellizzato dall'IGM, si può correggere la quota fornita dal GPS, che è riferita alla superficie dell'ellissoide.

Anche applicando queste correzioni, la precisione ottenuta non sempre è accettabile ai fini della ricostruzione della superficie di falda

Per contro, il GPS (Global Positioning System) è una strumentazione ad elevata tecnologia che può essere utilizzato da un singolo operatore, non richiede l'intervisibilità tra i punti e può essere utilizzato in qualsiasi ora del giorno e della notte e con qualsiasi condizione atmosferica. Tuttavia non è utilizzabile al chiuso e in presenza di ostacoli che impediscono la visibilità dei satelliti.

Il campo di applicabilità del GPS in un'area come può essere un sito industriale risulta, quindi, limitato dalla presenza di tutti quei fattori che interferiscono con la comunicazione satellite/ricevitore, quali aree indoor, edifici molto alti, linee di alta tensione, rack aerei al di sopra del punto di misura.

Esso fornisce coordinate assolute (WGS84) calcolando la propria posizione rispetto ad una costellazione di satelliti dedicati senza il bisogno di un caposaldo di riferimento ma con precisione di alcuni metri, essendo le misure stesse influenzate da vari fattori quali il numero e dalla posizione dei satelliti (DOP), la precisione dell'orologio del ricevitore, il ritardo ionosferico e atmosferico, il multipath e l'A/S.

La precisione delle coordinate ottenibili con il GPS può, tuttavia, essere aumentata utilizzando tecniche di misura differenziali quali la

correzione differenziale di codice o di fase fino a raggiungere precisioni centimetriche o anche subcentimetriche. Queste tecniche richiedono però l'uso contemporaneo di due ricevitori (un ricevitore base posizionato su un punto di coordinate note che ed un ricevitore "rover" sul punto da misurare) o di un ricevitore capace di ricevere le correzioni differenziali trasmesse da apposite reti di riferimento GNSS che vari Enti stanno realizzando sul territorio nazionale. Con apparecchi del costo di alcune migliaia di euro e facilmente trasportabili a mano è possibile raggiungere precisioni planari di 5-20 mm a seconda del metodo impiegato, mentre la quota fornita dal GPS, detta quota ellissoidica, è riferita alla superficie geometrica dell'ellissoide e non è quindi immediatamente utilizzabile per gli scopi topografici.

Per poter calcolare la quota s.l.m. (quota ortometrica) occorre conoscere lo scostamento tra ellissoide e geoide. L'Istituto Geografico Militare (IGM) rende disponibile un modello dello scostamento tra geoide ed ellissoide calcolato insieme con il politecnico di Milano la cui precisione, tuttavia, difficilmente scende al di sotto della decina di centimetri. Valore non sempre accettabile quando si deve effettuare una ricostruzione della superficie di falda e misurare il gradiente idraulico in situazioni in cui l'ondulazione geoidica è più evidente e per le quali restano, quindi, ancora insostituibili le tecniche classiche di livellazione.

Per tali motivi, spesso può risultare necessario associare l'uso di strumentazione GPS per il calcolo delle coordinate planimetriche con metodologie topografiche classiche per il calcolo della quota.



## 7.1 Introduzione

I dati acquisiti nel corso di una campagna di caratterizzazione ambientale sono condizionati dagli errori o dalle imprecisioni che si commettono, volontariamente o accidentalmente, nelle diverse fasi dell'indagine (prelievo, conservazione e trasporto del campione, analisi in laboratorio, interpretazione dei dati e redazione dei rapporti tecnici).

La conoscenza della attendibilità dei risultati ottenuti può aiutare l'utilizzatore a prendere decisioni corrette, ad esempio nella valutazione della conformità a leggi, specifiche tecniche o norme.



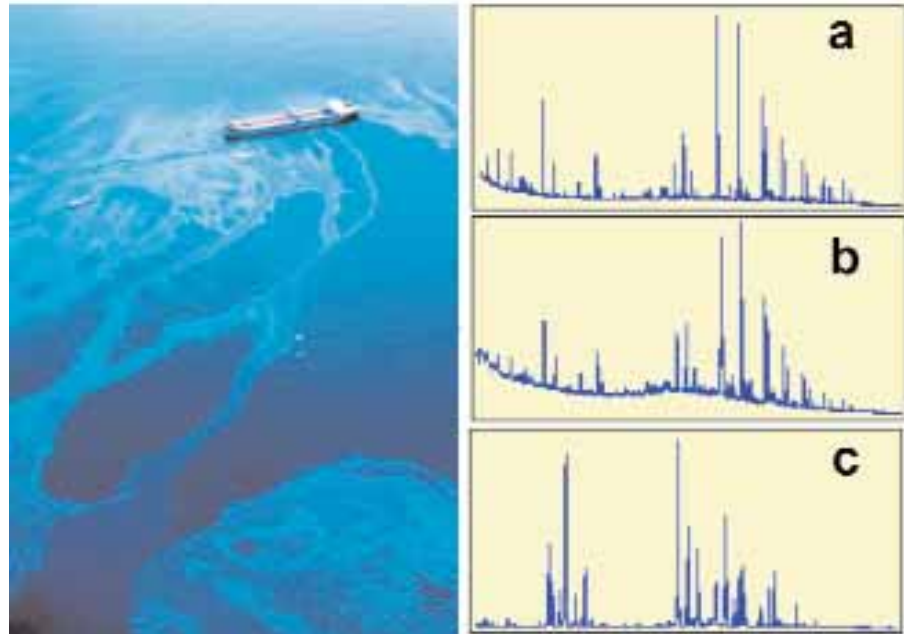
Figura 7.1 - Nella redazione di un piano qualità di una indagine ambientale, il grado di qualità del dato dipende anche dalla finalità ultima della campagna. Ad esempio, obiettivi più "severi", e quindi più costosi, potrebbero essere pertinenti ad un confronto con i limiti normativi di una matrice ambientale piuttosto che uno screening a larga scala o finalizzate alla certificazione ambientale

I controlli finalizzati a stimare l'affidabilità dei risultati possono essere più o meno approfonditi con un conseguente diverso impatto sui costi e sui tempi di realizzazione delle indagini. È proprio per questo motivo che il primo aspetto che occorre affrontare è la definizione di quale "grado di qualità" è necessario raggiungere, in altre parole, definire gli "obiettivi di qualità".

A titolo di esempio, una campagna di indagini ambientali finalizzate a confrontare con i limiti normativi la concentrazione di un inquinante misurata nel terreno, potrebbe richiedere una qualità differente rispetto a quella di dati da utilizzare nell'ambito di un processo di certificazione ambientale. Allo stesso modo, la qualità dei dati ambientali acquisiti con lo scopo di ottenere informazioni di *screening* sui livelli regionali di inquinamento, potrebbe essere differente da quella necessaria per dati da utilizzare a supporto di dispute legali.

In sintesi, è necessario definire in fase progettuale la qualità dei dati che si intende ottenere, tenendo presente gli obiettivi del progetto, le risorse economiche disponibili e le conseguenze che possono derivare dal prendere la decisione sbagliata utilizzando dati il cui margine di incertezza non è noto.

Figura 7.2 - Una tipica applicazione di indagini ambientali a supporto di dispute legali è quello della individuazione del responsabile di uno sversamento di petrolio in mare. Per confrontare la composizione del petrolio sversato con quella di idrocarburi presenti nei sedimenti e quindi stabilire un nesso fra sversamento e contaminazione dei sedimenti, sono richieste analisi estremamente dettagliate sulla tipologia degli idrocarburi (fingerprinting, biomarkers). L'utilizzo in uso forense dei cromatogrammi (a, petrolio sversato, b e c miscele di idrocarburi presenti nei sedimenti) deve essere sostenuto da controlli di qualità di estremo dettaglio, tali da escludere, ad esempio, contaminazioni esterne del campione e in grado di quantificare le incertezze del metodo analitico utilizzato



## 7.2 Il Piano della qualità

Uno degli "strumenti" che si utilizzano per far sì che un'indagine ambientale risponda ai requisiti di qualità è il "Piano della Qualità", definito con la terminologia anglosassone come Quality Assurance Project Plan (QAPP), documento da predisporre in fase di progettazione delle indagini, contenente le procedure di verifica e controllo della qualità (QA/QC).

L'Assicurazione di Qualità (o meglio, secondo la definizione anglosassone, Quality Assurance - QA) si riferisce alla gestione del progetto nel suo insieme, dalla pianificazione, al campionamento, all'analisi, al reporting. La QA assicura che i dati acquisiti siano conformi ai requisiti del progetto.

Gli obiettivi di qualità si raggiungono attraverso Controlli di Qualità (QC) aventi lo scopo di individuare gli eventuali errori che possono verificarsi durante le fasi di attuazione del progetto in modo da poter intraprendere le necessarie azioni correttive.

<b>GESTIONE DEL PROGETTO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Individuazione del project manager, dei responsabili del progetto, delle attività di campo, delle attività di laboratorio, della qualità, dell'ente di controllo</li> <li>● Redazione dell'indice del documento (comprensivo di allegati, figure, tabelle)</li> <li>● Redazione della lista di distribuzione</li> <li>● Descrizione del progetto (comprensiva di cronoprogramma)</li> <li>● Definizione degli obiettivi del progetto, quale sarà l'utilizzo dei dati e quale deve essere il grado di attendibilità dei dati in funzione della matrice e dei singoli parametri. Saranno altresì definiti altri attributi dei dati quali rappresentatività, comparabilità, completezza.</li> <li>● Indicazione dei corsi di formazione specifici a cui sottoporre il personale impiegato nel progetto; accreditamenti/certificazioni;</li> <li>● Elenco della documentazione prodotta nel corso del progetto (es. rapporti preliminari, rapporti finali, audit, strategie, certificati analitici, risultati delle calibrazioni e dei controlli di qualità ecc.)</li> </ul>
<b>CONTROLO ACQUISIZIONE DATI</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Descrizione dei criteri utilizzati per la scelta dei punti di prelievo</li> <li>● Descrizione di Campionamento (per ogni parametro ed in funzione della matrice saranno descritte le attrezzature utilizzate ed i metodi di prelievo)</li> <li>● Definizione delle procedure per la gestione il trasporto e la custodia dei campioni</li> <li>● Indicazione delle metodiche analitiche in funzione della matrice e degli analiti</li> <li>● Controlli di Qualità QA/QC</li> <li>● Descrizione delle procedure di manutenzione, ispezione e verifica degli strumenti</li> <li>● Descrizione delle procedure di Calibrazione degli Strumenti</li> <li>● Descrizione delle procedure per l'ispezione ed accettazione per forniture o materiali di consumo</li> <li>● Identificazione dei requisiti e della tipologia di dati che possono essere utilizzati nel progetto e che non derivano da misure dirette (dati bibliografici, risultati di campagne pregresse ecc.) soprattutto per quanto riguarda la qualità di tali dati e quindi le eventuali limitazioni all'utilizzo che può esserne fatto</li> </ul>
<b>REPORTING MANAGEMENT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Descrizione delle azioni di verifica da effettuare durante il progetto, specificando tipologia e frequenza (es. sorveglianza, audits della qualità del dato ecc.), e le modalità o i destinatari cui riportare i risultati dello verifica.</li> <li>● Definizione della lista di distribuzione e della frequenza dei rapporti rilasciati per informare il management sull'avanzamento del progetto</li> </ul>
<b>VALIDAZIONE DATI</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Definizione dei criteri per la revisione e la validazione dei Dati;</li> <li>● Descrizione dei processi di Validazione e Verifica, comprendendo la chain of custody dei dati durante tutto il progetto</li> <li>● Comparazione dei dati ottenuti con gli obiettivi di qualità, chiarire ai decisori quali sono i limiti dei dati</li> </ul>

Il Piano della Qualità non riguarda solo la qualità del dato analitico ma interessa tutti gli aspetti del progetto definendone obiettivi, responsabili, cronoprogramma, "tempestività" (cioè velocità con cui i dati sono disponibili) e accessibilità dei dati.

Figura 7.3 - Schema guida per la redazione di un Piano della qualità

Gli aspetti di cui si deve tener conto nella redazione di un piano di qualità associato ad indagini ambientali, riguardano solitamente:

- i) la gestione del progetto
- ii) il controllo su tutta la catena di acquisizione dei dati (dal campionamento alla analisi) comprendendo gli “strumenti di controllo” della qualità del dato
- iii) le procedure di reporting al management e di audit interni per verificare il rispetto delle procedure stabilite
- iv) la validazione dei dati.

Anche in questo caso, la completezza e il grado di dettaglio potranno essere differenziati in funzione dello scopo dell'indagine.

### 7.3 Concetti base dei controlli di qualità

Per definire la “qualità del dato” ovvero il suo grado di accettabilità si possono utilizzare alcuni indicatori quali: accuratezza, precisione, rappresentatività, completezza, comparabilità.

L'*accuratezza* rappresenta la differenza tra il valore della media dei risultati e il valore vero della quantità misurata. L'accuratezza è una misura dell'errore sistematico di una misura ed è legata a due fattori: il metodo di analisi e le modalità di utilizzo del metodo stesso nel laboratorio. L'accuratezza di un metodo di analisi può essere valutata con prove interlaboratorio e quella delle sue modalità di utilizzo con tecniche di controllo di qualità (ad esempio confrontando i risultati di analisi condotte sui campioni di indagine con quelli ottenuti dall'analisi di campioni della stessa matrice caratterizzati da un valore noto).

La *precisione* totale è la misurazione della variabilità della misura dovuta sia alle operazioni di campo (prelievo, conservazione, trasporto), sia alle operazioni di laboratorio (preparativa ed analisi). Il calcolo della precisione viene eseguito confrontando i risultati ottenuti da analisi di campioni “duplicati” generati al livello di interesse (campo, laboratorio, analisi).

La *rappresentatività* esprime il grado di accuratezza con cui un set di campioni rappresenta la matrice nell'area di campionamento; essa si ottiene sulla base di un appropriato programma di prelievo dei campioni, da realizzare con tecniche e procedure ben definite. La rappresentatività può essere influenzata dall'omogeneità del sito, dall'omogeneità del campione rispetto ad un punto preciso dell'area campionata e dalla completezza delle informazioni sulle quali è preparato il piano di campionamento stesso.

La *completezza* esprime il numero delle misure valide rispetto all'intero set di misure prodotte.



La *comparabilità* esprime la confidenza con la quale un set di dati può essere comparato con un altro set di dati. Due set di dati risulteranno confrontabili quando vengono standardizzate le procedure di campionamento, metodi analitici, unità di misura, ecc.



Figura 7.4 - Accuratezza e precisione nella misura di una grandezza.

Supponendo che il centro del bersaglio sia il valore vero, **a** indica una serie di misurazioni precise ma non accurate. Esse sono caratterizzate da un piccolo errore casuale (il braccio del tiratore era fermo) e da un apprezzabile errore sistematico (fonte di una bassa accuratezza (il mirino dell'arma funzionava male)). **b** al contrario rappresenta delle misure accurate (sono ben disposte attorno al valore vero) ma poco precise. In questo caso fattori casuali fanno disperdere i colpi intorno al centro del bersaglio. **c** ed **m** rappresentano rispettivamente misure accurate e precise e misure né accurate né precise

#### 7.4 Controlli di qualità in campo

Il numero e la tipologia dei controlli, così come il dettaglio nella definizione delle procedure, può essere più o meno articolato e completo, secondo gli scopi del progetto. In generale, gli aspetti da tener presenti ai fini della verifica di qualità nel corso di una indagine ambientale riguardano:

- manutenzione e calibrazione degli strumenti e delle apparecchiature
- procedure di decontaminazione dell'attrezzatura
- campioni di controllo
- norme di conservazione e trasporto dei campioni
- documentazione di campionamento.

Alcuni di questi aspetti sono stati descritti nei precedenti capitoli di questo manuale, nel seguito sono trattati gli aspetti più specificamente connessi ai controlli di qualità.

##### 7.4.1 Manutenzione e calibrazione degli strumenti

Nello svolgimento di una campagna di monitoraggio ambientale sono utilizzate attrezzature (sonde, campionatori, pompe, ecc.) per il prelie-



vo di campioni, e strumenti (fotoionizzatori, sonde multiparametriche, ecc.) per l'esecuzione di prove e test di campo.

In fase di pianificazione delle indagini è necessario individuare il numero e la tipologia di apparecchiature necessarie per gli scopi del progetto e accertarsi che tale attrezzatura sia disponibile ed efficiente.

Come suggerimento di carattere generale, può essere opportuno predisporre un programma di manutenzione periodica, da concordare con il fornitore al momento dell'acquisto, in modo che tutta la strumentazione sia sempre funzionante e in ordine.

Prima di iniziare la campagna di indagini, è poi importante verificare la taratura della strumentazione, con le modalità descritte nel libretto di istruzioni. È importante ricordare che la verifica della calibratura dovrà essere effettuata ogni qual volta sorgessero dubbi sulle prestazioni dello strumento utilizzato o, in ogni modo, nel caso in cui lo strumento fosse stato utilizzato in condizioni limite. Un tipico esempio è la verifica della calibratura del fotoionizzatore PID, dopo aver eseguito la misura su campioni molto contaminati.

Figura 7.5 - Kit di calibrazione del fotoionizzatore. Il kit è costituito da una bombola di isobutilene (100 ppm) e una Tedlar bag. Durante le fasi di acquisizione dati in campagna è molto importante verificare periodicamente la pulizia e la risposta dello strumento, specialmente se si sospetta l'inquinamento dello strumento con campioni molto contaminati che potrebbe alterare le misure successive



Ne consegue pertanto la necessità di avere sempre in campo un kit per la pulizia e la calibrazione di ciascuno strumento.

Per garantire l'efficienza dell'attrezzatura nel tempo e per ridurre i costi di manutenzione, è importante che le operazioni di pulizia e calibrazione della strumentazione siano ripetute al termine delle indagini, che qualsiasi guasto o malfunzionamento sia segnalato tempestivamente e che la stessa strumentazione sia riposta in conformità alle specifiche fornite dal fornitore.

Un'ulteriore verifica da effettuare in fase di progettazione delle indagini è quella della compatibilità dei materiali di cui è costituita l'attrezzatura di prelievo e conservazione dei campioni con i contaminanti ricercati (ad esempio tipologia dei campionatori, degli accessori, dei contenitori per la conservazione dei campioni eccetera).

Per questa verifica, oltre alle indicazioni fornite nelle tabelle presentate nel paragrafo 7.4.4, potrà essere di aiuto un confronto con i tecnici del laboratorio incaricato di effettuare le analisi e la consultazione delle schede contenenti le specifiche tecniche dei materiali che si intende utilizzare.

#### 7.4.2 Decontaminazione dell'attrezzatura

Nel corso delle attività di prelievo di campioni di terreno o acqua può accadere che, utilizzando attrezzatura non perfettamente decontaminata e seguendo procedure poco appropriate, si favorisca il trasferimento di sostanze inquinanti da un campione all'altro, dando luogo a fenomeni di contaminazione incrociata (*cross contamination*).

Per garantire la rappresentatività del campione ed evitare errori dovuti a contaminazioni indotte è possibile utilizzare attrezzatura monouso. Come spunto di riflessione, si fa notare che l'utilizzo di materiale usa e getta può comportare la produzione di quantitativi di rifiuti tali che, nel bilancio globale dei potenziali impatti associati all'attività di caratterizzazione e bonifica, i reali benefici all'ambiente indotti dalle attività di risanamento possono essere in qualche modo ridimensionati.

Per ciò che riguarda l'attrezzatura "non monouso" e per la strumentazione utilizzata, è necessario procedere ad una accurata pulizia, ogni volta che ci si sposta da un punto di prelievo al successivo. Anche in questo caso, la complessità delle procedure di decontaminazione può variare in funzione dello scopo dell'indagine, di condizioni sito specifiche, del tipo di attrezzatura utilizzata e del tipo di contaminanti potenzialmente presenti.

Per la pulizia dell'attrezzatura "pesante" (aste di perforazione, carotieri ecc.), è buona norma svolgere l'attività all'interno di un'area pavimentata in modo da poter raccogliere e smaltire in maniera adeguata le acque di lavaggio. La pulizia è in genere effettuata con acqua calda in pressione per mezzo di un'idropulitrice, utilizzando una spazzola per rimuovere residui di fango o sporcizia. Quando disponibile, sarà utilizzata acqua potabile o, nel caso in cui non ci fossero punti di approvvigionamento, saranno prelevati campioni dell'acqua utilizzata da sottoporre ad analisi di laboratorio (vedi campioni di controllo qualità).

Figura 7.6 - La scarsa manutenzione della sonda può provocare la perdita di olio dai circuiti idraulici che può compromettere il risultato finale del campionamento



Per il lavaggio dell'attrezzatura "leggera" (spatole, bailer, pompe, ecc.), una procedura sufficientemente rigorosa, che non comporti un eccessivo dispendio di tempo e di risorse e garantisca altresì risultati soddisfacenti, prevede i passaggi di seguito riportati:

- lavare con una soluzione detergente non fosfatica, strofinando con una spazzola
- risciacquare con acqua di rubinetto
- risciacquare con acqua deionizzata
- disporre l'attrezzatura in un contenitore inerte o in plastica pulita o in un foglio di alluminio per l'immagazzinamento ed il trasporto.

Nel caso in cui, per la presenza di elevate concentrazioni di contaminanti, la procedura descritta non garantisce un'adeguata pulizia, si potrà prevedere l'utilizzo di solventi, ponendo chiaramente la massima attenzione all'accurato risciacquo degli stessi per evitare contaminazioni indotte.

Questa attività sarà condotta in un luogo distante da sorgenti di contaminazione, in un'area appositamente attrezzata, se il caso posizionando un telo di plastica pulito per evitare il contatto con il terreno potenzialmente inquinato.

Un aspetto da tener presente in fase di progettazione, che andrà ad incidere soprattutto sui costi dell'indagine, è la raccolta e lo smaltimento dei reflui derivanti dalle operazioni di pulizia in accordo alle normative vigenti.

Da ricordare infine che, per limitare la possibilità di false contaminazioni dei campioni, è buona norma procedere al campionamento partendo dalle aree che si prevedono meno contaminate procedendo progressivamente verso quelle che si presume siano più contaminate.

#### 7.4.3 Campioni di controllo

La necessità di analizzare alcuni campioni di controllo nasce dalla possibilità che nel corso delle fasi di prelievo, conservazione e trasporto, si verifichi la contaminazione indotta dei campioni oppure la degradazione di alcuni composti, per eventi accidentali o per scarsa cura nell'esecuzione delle indagini.

Il numero e la tipologia dei campioni di controllo, definiti in fase di progettazione della campagna di prelievi, è funzione degli obiettivi del progetto, della fase di indagine (di *screening*, di dettaglio, di conferma dei dati) e delle risorse economiche disponibili.

Nei successivi paragrafi sono descritte alcune tipologie di campioni di controllo in campo della qualità, di più largo utilizzo nell'esecuzione delle indagini di caratterizzazione.

#### **Bianco ambientale (*ambient blank*)**

I campioni di controllo per l'ambiente di campionamento (in inglese, *ambient blank*) sono costituiti da una matrice pulita (acqua ultrapura per analisi di matrici acquose e sabbia di Ottawa per analisi di matrici solide), libera da analiti e travasata in un contenitore da campionamento nel punto di prelievo dei campioni di indagine. Devono essere analizzati nel caso di analisi di COV e di idrocarburi leggeri (C<12).

#### **Bianco di trasporto (*trip blank*)**

I campioni di controllo per il trasporto sono preparati e analizzati con l'obiettivo di misurare eventuali effetti di contaminazione indotta nelle fasi di trasporto come, ad esempio, nel caso di campioni non perfettamente sigillati, trasportati in ambienti in cui siano presenti contaminanti volatili (es.: vapori di benzina o gas di scarico del mezzo di trasporto).

Si tratta di fiale (in inglese *vials*) contenenti "acqua pura", confezionate dal laboratorio analitico, che vengono inserite all'interno dei contenitori utilizzati per il trasporto dei campioni (frigo box). Questi campioni di controllo sono spediti dal laboratorio sul luogo di campionamento insieme alla vetreria da utilizzare per la conservazione dei campioni di acqua/terreno e, senza essere aperti o maneggiati, sono nuovamente inviati al laboratorio al termine dei prelievi. Generalmente, i bianchi di trasporto sono utilizzati quando vengono prelevati campioni per l'analisi di COV e di idrocarburi leggeri.

Campioni di controllo	A cosa servono	Informazioni
Duplicati di campo	Controlli relativi alle procedure di campionamento (es. omogeneità del campione)	Precisione
Duplicati di Laboratorio	Controlli relativi alle procedure di laboratorio (es. procedura di estrazione)	
Repliche strumentali	Controlli relativi alle determinazioni strumentali (es. stabili di tensione)	
Verifica della calibrazione	Controllo degli errori sistematici legati allo strumento (es. soluzioni standard)	Bias (errore sistematico)
Matrix Spikes	Controllo degli errori sistematici legati alla procedura analitica (es. quantità di contaminante estratto)	
Materiali di Riferimento Certificati	Controllo degli errori sistematici legati alla procedura analitica (scostamento dal valore vero del contaminante ricercato)	
Bianchi strumentali	Controllo degli errori sistematici legati alle determinazioni strumentali (es. concentrazione del contaminante nei reagenti)	
Bianchi del metodo analitico	Controllo degli errori sistematici legati al materiale usato in laboratorio (vetri, reagenti, piccola strumentazione, ecc.)	
Bianchi di campo (ambient, trip, equipment blanks)	Controllo degli errori sistematici legati alle procedure di campionamento (es. lavaggio della strumentazione, contenitori, ecc.)	

Tabella 7.1 - Informazioni fornite dai campioni di controllo preparati in campo e in laboratorio

### Il bianco dell'attrezzatura (*equipment blank*)

Il bianco dell'attrezzatura serve a valutare l'efficacia delle procedure di decontaminazione dell'attrezzatura usata per il campionamento e l'eventuale rilascio di contaminanti da parte d'attrezzatura "usa e getta" utilizzata. L'*equipment blank* si ottiene facendo scorrere acqua, potabile o deionizzata, attraverso la strumentazione utilizzata per il prelievo e la conservazione dei campioni. Questi campioni di controllo devono essere preparati dopo aver eseguito il lavaggio e la decontaminazione dell'attrezzatura.

Nel caso d'indagini sui terreni, si può prevedere di preparare il campione di controllo facendo scorrere l'acqua attraverso il carotiere e raccogliendola dopo averla messa in contatto con tutta l'attrezzatura utilizzata (spatola, guanti, ecc.). Nel caso d'indagini sulle acque sotterranee, il campione di controllo potrà essere preparato facendo scorrere l'acqua attraverso il campionatore (pompa o bailer) e raccogliendola dopo averla messa in contatto con l'attrezzatura utilizzata durante il prelievo (guanti, cavetto di sospensione della pompa/bailer, ecc.).

Come detto in precedenza, il numero e la frequenza dei campioni di controllo da analizzare dipendono dagli obiettivi del lavoro e dalle risorse economiche disponibili. Generalmente, per contenere i costi analitici viene inserito un campione di controllo in ciascun frigo box ma viene analizzato solo quello contenuto nella spedizione finale. In caso d'incertezza dei risultati è possibile procedere all'analisi degli altri campioni in tempi successivi (compatibilmente con l'*holding time* dei composti ricercati).



Nel caso in cui un analita fosse rilevato nei campioni di controllo, la concentrazione rilevata deve essere riportata nei certificati analitici in modo che l'informazione possa essere utilizzata nella interpretazione dei risultati.

**Duplicato di campo (*field duplicate*)**

Si tratta di due campioni identici ottenuti, nel caso di terreni, con operazioni d'omogeneizzazione e quartatura da sottoporre allo stesso protocollo analitico con lo scopo di verificare la precisione dei risultati e le prestazioni di un laboratorio.

Particolare cura deve essere posta, soprattutto nel caso di campioni di terreno, nella preparazione dei due campioni, poiché eventuali disomogeneità in questa fase potrebbero indurre errate interpretazioni dei risultati.



Figura 7.7 - Procedure di omogeneizzazione dei campioni di terreno per la preparazione di duplicati

Si deve notare che, nel caso di campioni da sottoporre ad analisi per la determinazione di VOC, per i quali si dovrebbe evitare qualsiasi forma di omogeneizzazione, eventuali differenze dei risultati possono essere dovute anche a un'intrinseca disomogeneità del campione prelevato (N.B.: i campioni sarebbero da considerarsi a tutti gli effetti delle repliche e non dei duplicati).

Per la verifica della correttezza delle procedure analitiche utilizzate è possibile sottoporre uno o più campioni duplicati ad analisi presso un secondo laboratorio.

È questo il tipico esempio di verifica effettuato dagli enti preposti al controllo delle attività di caratterizzazione. Le indicazioni fornite in sede di conferenza di servizi dei siti di interesse nazionale prevedono che il 10% dei campioni analizzati nel corso delle indagini effettuate in un sito sia analizzato anche presso i laboratori dell'ente pubblico di controllo (ARPA, APPA, AUSL).

Dal confronto dei risultati analitici relativi a campioni duplicati, analizzati da due differenti laboratori possono emergere profonde difformità. Con lo scopo di chiarire e semplificare l'interpretazione dei risultati, l'Istituto Superiore di Sanità ha proposto un protocollo, acquisito dal Ministero per l'Ambiente e la Tutela del Territorio (prot. 5522/RIBO/B del 3 giugno 2003).

#### **Duplicato cieco (*blind duplicate*)**

Si tratta di una tipologia particolare di "duplicato", rappresentato da due campioni identici raccolti in due differenti contenitori, etichettati con due differenti identificativi senza che il laboratorio incaricato di effettuare le analisi ne sia a conoscenza. Tali campioni servono a verificare la precisione delle procedure analitiche adottate dal laboratorio.

#### **Campione d'acqua (*source water blank*)**

Si tratta di un campione dell'acqua utilizzata per le operazioni di pulizia dell'attrezzatura o eventualmente, utilizzata nel corso delle perforazioni. Nel caso d'utilizzo di differenti fonti d'approvvigionamento è opportuno prelevare un campione di controllo da ciascuna fonte.

A conclusione delle attività di laboratorio si procede ad una revisione dei dati in relazione a tutti i controlli qualità abbinati e una qualificazione di ciascun risultato analitico, che permette immediatamente di capire la bontà del risultato esaminato.

#### **7.4.4 Conservazione e gestione dei campioni**

Dopo il prelievo è necessario adottare tutte le precauzioni per evitare che le analisi vengano falsate dall'alterazione del campione. A questo proposito si rende necessario adottare specifiche procedure di conservazione dei campioni che devono essere riposti in contenitori di materiali adeguati alla matrice ambientale prelevata ed alla tipologia di contaminante da analizzare.

I campioni di terreno vengono generalmente conservati ad una temperatura di 4°C. Per quanto riguarda i campioni di acqua, vengono utilizzate tecniche di conservazione più sofisticate che comprendono:

- addizione di sostanze chimiche
- protezione dal contatto con l'atmosfera
- protezione dalla luce.

Le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua, infatti, cominciano a modificarsi subito dopo che il campione viene prelevato; i processi chimico-fisico-biologici che alterano la qualità e la rappresentatività del campione comprendono:

- adsorbimento e desorbimento
- formazione di complessi
- reazioni acido-base
- reazioni di ossidoriduzione
- precipitazione
- degradazione biologica
- fotodegradazione
- *stripping* e dissoluzione di gas.

L'idonea tecnica di preservazione per ciascun parametro e per ciascuna matrice ambientale deve essere identificata dal laboratorio di analisi. Nella tabella che segue vengono fornite alcune linee guida per la scelta del tipo di contenitore e della tecnica di preservazione per campioni di acqua e di terreno.

Ai fini della assicurazione della qualità dei dati acquisiti è molto importante che tutte le attività svolte in campo siano opportunamente annotate in modo da poter ricostruire tutte le fasi della campagna e avere elementi utili per la interpretazione di eventuali anomalie.

Nel corso delle attività di prelievo, per ciascun campione, può essere utile compilare una scheda di campionamento, comprendente una serie di informazioni tra cui la data e l'ora, le modalità di prelievo, eventuali problemi o anomalie riscontrate nel corso del campionamento e ogni altra informazione o indicazione che può risultare utile nella interpretazione dei risultati.

Tutti i campioni prelevati saranno identificati in modo chiaro e univoco dal personale in campo: l'etichetta conterrà i dati essenziali del campione, quali l'identificativo del campione e del sito, la data e l'ora del prelievo e la sigla del tecnico che ha effettuato il prelievo.

I campioni dovranno essere riposti all'interno di frigo box portatili, avendo cura di evitare l'esposizione a fonti di calore o a sorgenti di contaminazione (ad esempio i gas di scarico della sonda).

Tabella 7.2 (pagina seguente) - Tipo di contenitore, quantità di campione di acqua da prelevare, procedura di conservazione riferiti ad alcuni analiti di interesse ambientale. Prima di procedere al campionamento è tuttavia consigliabile stabilire le procedure di stoccaggio e preservazione dei campioni con il laboratorio cui saranno inviati i campioni. (Da Norma ISO 5667/3 2003)

PARAMETRO	CONTENITORE	VOLUME (ml) - RIEMPIMENTO	PRESERVAZIONE	TEMPO	COMMENTI
Chimico-fisici					
pH	P or V	100, contenitore completamente pieno	< t < t °C	6 h	Preferibile analisi in situ, specie per campioni ricchi in CO <sub>2</sub>
Alcalinità	P, V	500, contenitore completamente pieno	< t < t °C	24 h	Preferibile analisi in situ, specie per campioni ricchi in CO <sub>2</sub>
Inorganici					
Al, Ag, Be, C, Co, Cu, Sb	P, V lavati con acido	100	Acidificare con HNO <sub>3</sub> (1 < pH < 2)	1 mese	
As, Se	P, V lavati con acido	500	Acidificare con HNO <sub>3</sub> (1 < pH < 2)	1 mese	
Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn, V	P, VB lavati con acido	100	Acidificare con HNO <sub>3</sub> (1 < pH < 2)	1 mese	
Cromo VI	P, V lavati con acido	100	< t < t °C	24 h	Reazioni redox durante lo stoccaggio possono alterare i valori di Cr VI
Hg	VB lavati con acido	500	Acidificare con HNO <sub>3</sub> (1 < pH < 2) + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,05 %	1 mese	
Boro	P	100, contenitore completamente pieno	< t < t °C	1 mese	
Anioni (Br, F, Cl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub> )	P, V	500	< t < t °C	24 h	filtrare prima dello stoccaggio; evitare setti in PTFE per le analisi di F
Cianuri liberi	P	500	Aggiungere NaOH (pH > 12; 1 < t < 5 °C)	7 giorni, 24 h e preservati tutti	Tenere il campione al buio
Ammoniac (libera e ionica) Organici	P, V	500	Acidificare con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 < pH < 2; 1 < t < 5 °C)	21 giorni	filtrare prima dell'acidificazione
Aromatici (BTEX)	V, vials con setto PTFE	500, contenitore completamente pieno	Acidificare con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 < pH < 2)	7 giorni	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
IPA	V con setto in PTFE	500	< t < t °C	7 giorni	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
Allisici clorurati	V con setto in PTFE	250, contenitore completamente pieno	< t < t °C	24 h	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
Allisici alogenati	V con setto in PTFE	250, contenitore completamente pieno	< t < t °C	24 h	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
Nitrobenzeni	V con setto in PTFE	250, contenitore completamente pieno	< t < t °C	24 h	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
Clorobenzene	V con setto in PTFE	250, contenitore completamente pieno	< t < t °C	24 h	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
Fenoli e clorofenoli	VB ambato con setto PTFE	1000, evitare l'avvinamento, contenitore non completamente pieno	Acidificare con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH < 4)	21 giorni	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
Ammine Aromatiche	V, con setto in PTFE	250, contenitore completamente pieno	< t < t °C	24 h	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
fitoarmadi	V lavato con solvente, con setto in PTFE	1000, evitare l'avvinamento, contenitore non completamente pieno	< t < t °C	24 h	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
PCDD-PCDF	V con setto in PTFE	1000, contenitore completamente pieno	< t < t °C	24 h	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
PCB	V con setto in PTFE	1000, evitare l'avvinamento, contenitore non completamente pieno	< t < t °C	7 giorni	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %
Idrocarburi totali	V lavato con solvente usato per l'estrazione	1000, evitare l'avvinamento, contenitore non completamente pieno	Acidificare con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 HCl (1 < pH < 2)	1 mese	In presenza di Cl libero prima di tempire agglungere Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,005 %





### 7.5 Elementi di controllo qualità in laboratorio

Anche nella fase di laboratorio dovranno essere adottate tutte le misure necessarie a tenere sotto controllo gli errori, sistematici o casuali, che possono essere commessi e la cui entità influenza la qualità finale del risultato.

È quindi opportuno che le analisi siano svolte in laboratori pubblici o privati che garantiscano una elevata capacità e la rispondenza a requisiti di qualità. In questo senso, una prima valutazione, può riguardare il possesso di accreditamento ai sensi della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025, che è la norma contenente i requisiti che devono essere soddisfatti da un laboratorio per dimostrare di attuare un sistema di qualità, di essere tecnicamente competente e di poter produrre risultati validi.

In Italia, l'organismo di accreditamento che attraverso verifiche tecniche periodiche accerta la conformità rispetto alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 è il SINAL. Questo Ente, essendo indipendente e rappresentativo di tutte le parti interessate, garantisce sulla competenza ed imparzialità dei laboratori nell'effettuazione delle prove accreditate.



Figura 7.10 - Logo SINAL.

In Italia il SINAL è l'Organismo di Accreditamento che verifica la competenza dei laboratori nella effettuazione delle prove accreditate, rispetto alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025. Lo schema dell'accREDITAMENTO è stato messo a punto dall'Unione Europea al fine di permettere la libera circolazione di merci e prodotti sul territorio comunitario, senza necessità di controlli ripetitivi da parte delle autorità dei vari Paesi

Si fa notare che un laboratorio, pur essendo accreditato SINAL, potrebbe non possedere l'accREDITAMENTO per le metodiche che devono essere utilizzate in una specifica campagna: è quindi opportuno verificare i requisiti del laboratorio e l'esperienza maturata nello svolgimento di programmi analitici analoghi a quelli previsti nel piano d'indagine.

Il fatto di rivolgersi a laboratori accreditati non costituisce di per se una garanzia per la fornitura di dati scientificamente difendibili. Tale garanzia è data esclusivamente dal fatto che siano stati eseguiti un numero adeguato di controlli di qualità e che i risultati dei controlli siano resi disponibili insieme, se necessario ai dati grezzi (es.: cromatogrammi, file generati dai software di interpretazione delle procedure analitiche, ecc.).

È importante quindi che il Piano della qualità sia elaborato congiuntamente agli esperti del laboratorio selezionato, in particolare per le fasi comprese tra il prelievo dei campioni e la restituzione dei risultati analitici.

In generale, gli aspetti finalizzati a garantire l'acquisizione di dati rispondenti agli obiettivi di qualità previsti in fase progettuale, comprendono:

- l'utilizzo di procedure di controllo interno al laboratorio - la verifica dei requisiti dei materiali di consumo (vetreria, ecc.), la verifica dei

requisiti dei materiali certificati, la manutenzione degli strumenti e delle apparecchiature, l'adozione di procedure di calibrazione della strumentazione, il numero e della tipologia di campioni di controllo

- l'utilizzo di metodi analitici validati
- la partecipazione a programmi di interconfronto
- la dimostrazione della riferibilità dei risultati delle misurazioni.

Una trattazione esauriente delle procedure di controllo da adottare in laboratorio è riportata nel documento redatto da APAT attraverso il CTN SSC "Guide tecniche su metodi di analisi e di monitoraggio: Proposta di Guida Tecnica sui Metodi di Analisi dei Suoli Contaminati" RTI CTN\_SSC 3/2002, Aprile 2003, al quale si rimanda per gli approfondimenti (<http://ctntes.arpa.piemonte.it/html/PUBBLICAZIONI.htm>).

L'aspetto che si vuole sottolineare, perché rappresenta il punto di partenza per la valutazione dei risultati e le conclusioni riguardanti il grado di inquinamento di un sito, è il contenuto del rapporto di prova fornito dal laboratorio.

Il grado di dettaglio delle informazioni contenute nei rapporti di laboratorio dipende, anche in questo caso, dagli scopi del progetto. Un rapporto sufficientemente completo dei risultati delle analisi dovrebbe includere:

- denominazione del laboratorio di analisi
- numero di identificazione del rapporto
- denominazione del cliente o destinatario
- data di ricevimento dei campioni
- data di esecuzione dell'analisi
- metodologia di analisi
- riferimenti all'accreditamento della metodica specifica
- risultati analitici e incertezza
- dati sul recupero dell'analita
- limiti di rivelabilità
- firma dell'analista e data del rapporto.

Mentre il significato di alcune delle informazioni contenute in un certificato analitico risultano di comprensione immediata, altre sono suscettibili di interpretazione e, pertanto, si ritiene utile proporre alcuni approfondimenti.

Si osserva, ad esempio, che non esiste una definizione univoca di "limite di rivelabilità" e che differenti enti e istituzioni - IRSA, EPA, IUPAC, ecc. - attribuiscono significati differenti a tale grandezza (si rimanda per approfondimenti al citato documento APAT-CTN).

Secondo l'EPA, il "limite di rivelabilità del metodo" (MDL) è definito come la minima concentrazione di sostanza che può essere misurata e riportata con livello di confidenza del 99% che la concentrazione di analita sia maggiore di zero.

In pratica, il MDL dipende dalla matrice, dalla metodologia adottata, dalla strumentazione e dall'operatore che esegue le misure: laboratori diversi produrranno MDL diversi anche usando la stessa metodica. È importante dunque che ogni laboratorio verifichi periodicamente, attraverso una ripetizione della procedura di misurazione e di calcolo, il limite che è in grado di ottenere.

Per far comprendere la complessità dell'argomento, si osserva poi che, nello stesso laboratorio, utilizzando la stessa procedura, è possibile ottenere limiti di rilevabilità differenti. Due differenti campioni analizzati dallo stesso laboratorio possono presentare limiti differenti in funzione, tra l'altro, anche dei quantitativi di campione, del volume finale estratto, dei valori di pH, oppure della presenza di contaminanti diversi da quelli di interesse, ecc.

Vista la varietà delle definizioni e dei metodi di calcolo, è importante quindi, quando si riporta un limite di rivelabilità, indicare in che modo è stato calcolato.

A volte è utile dichiarare la concentrazione al di sotto della quale il metodo analitico non può fornire una precisione accettabile. Si utilizza allora il limite di quantificazione (Limit of Quantitation, LOQ o Reporting Limit, RL). Questo può essere descritto (anche in questo caso non esistono definizioni univoche) come il valore corrispondente al punto inferiore della retta di calibrazione e non deve essere mai inferiore a un multiplo del MDL (2-3 volte l'MDL).

Si osserva inoltre che non è corretto riportare zero come risultato di un'analisi ma è necessario indicare che la grandezza misurata è inferiore al limite di rilevabilità.

Figura 7.11 (pagina a fianco)  
- Rapporto di prova.  
E' il certificato ufficiale, firmato da un chimico abilitato, emesso dal laboratorio chimico che ha svolto l'analisi

APATLAB



Laboratorio Accreditato UNI EN ISO 17025

Campione: 01/9703

Comunicato:

Data di emissione: 10/01/2004

Pagina 1 di 6

## RAPPORTO DI PROVA n° 61981/04

Cliente  
Indirizzo

Base/Sito	Sarno	
Matrice	Terreno Aree Verdi	
Data ricevimento	23-ago-04	
Identificazione del Cliente	S/2.4/01	Tipo N
Identificazione interna	01 / 9703	
Data emissione Rapporto di Prova	10-mag-04	
Data Prelievo	15-apr-04	
Procedura di Campionamento	Prelievo effettuato a cura dei Tecnici	

Note

I dati relativi agli analiti 2,3,4,6,7,8-HxCDF e 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF potrebbero essere sovrastimati a causa della coeluzione di policlorodifenileteri non risolubili dallo strumento nelle condizioni di risoluzione 1:10000 previste dal metodo.

Parametro Analizzato	Valore e IM	UM	Date Analisi		MDL	Metodo
			Inizio	Fine		
0 pH	7,21	pH	26/04/2004	26/04/2004		ISO 10314:2003 Potenziometria
0 frazione setacciata a 2 mm sul secco a 105°C	44,5	%	27/04/2004	27/04/2004		D.M. 13/09/99 GU248 Gravimetria
<b>Residui a diverse temperature</b>						
0 residuo a 105°C sul totale	63,2	%	26/04/2004	27/04/2004		IRSA Q 64 2.4.1/94 Gravimetria
<b>Amianto</b>						
0 - amianto totale sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	<326	mg/Kg	-----	30/04/2004	526	IRSA Q 64 App III 3/96 FTIR
0 amianto sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	<526	mg/Kg	29/04/2004	30/04/2004	526	IRSA Q 64 App III 3/96 FTIR
0 crocidolite sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	<326	mg/Kg	29/04/2004	30/04/2004	526	IRSA Q 64 App III 3/96 FTIR
0 crocidolite sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	<526	mg/Kg	29/04/2004	30/04/2004	526	IRSA Q 64 App III 3/96 FTIR
0 carbonio organico totale sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	4,31 ± 0,677	% P	28/04/2004	28/04/2004	0,05	IRSA Q 64 III 5/88 Volumetria
<b>Alcuni</b>						
0 cianuri liberi sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	<0,132	mg/Kg	29/04/2004	30/04/2004	0,132	EPA 8014/96 UV/VIS
0 fluocuri sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	9,33 ± 2,8	mg/Kg	26/04/2004	26/04/2004	0,205	EPA 8036/94 IC
<b>Metalli</b>						
0 antimonio sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	<0,0562	mg/Kg	28/04/2004	29/04/2004	0,0562	EPA 8020A/98 ICP-MS
0 arsenico sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	9,29 ± 2,32	mg/Kg	28/04/2004	29/04/2004	0,31	EPA 8020A/98 ICP-MS
0 bario sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	5,37 ± 1,34	mg/Kg	28/04/2004	29/04/2004	0,0283	EPA 8020A/98 ICP-MS
0 cadmio sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	1,36 ± 0,39	mg/Kg	28/04/2004	29/04/2004	0,0608	EPA 8020A/98 ICP-MS
0 cromo sul setacciato 2mm e sul secco a 105°C	13,8 ± 3,45	mg/Kg	28/04/2004	29/04/2004	0,0283	EPA 8020A/98 ICP-MS





## 8.1 Introduzione

Con il termine contaminazione si intende l'introduzione nelle matrici ambientali (acqua, aria, suolo) di una qualsiasi sostanza, composto o agente in concentrazioni tali da rendere quella matrice non idonea al suo utilizzo, effettivo o potenziale. Inoltre, la presenza di contaminanti nelle diverse matrici ambientali oltre certi livelli comporta una serie di conseguenze negative per la catena alimentare e quindi per la salute umana e per tutti i tipi di ecosistemi e di risorse naturali. Per valutare l'impatto potenziale dei contaminanti, è necessario non solo determinarne la concentrazione, ma anche il relativo comportamento e il meccanismo di esposizione per la salute umana. In generale un contaminante può essere di natura fisica, chimica, biologica o radioattiva. Nella maggior parte dei casi, le indagini ambientali descritte in questo testo riguardano la contaminazione chimica originata dall'attività umana (es. da processi industriali, incidenti, discariche mal realizzate) o da processi naturali legati a fattori geologici, chimici, fisici e biologici. Spesso si distingue una contaminazione del suolo derivante da fonti localizzate (contaminazione locale o puntiforme) e quella derivante da fonti diffuse.

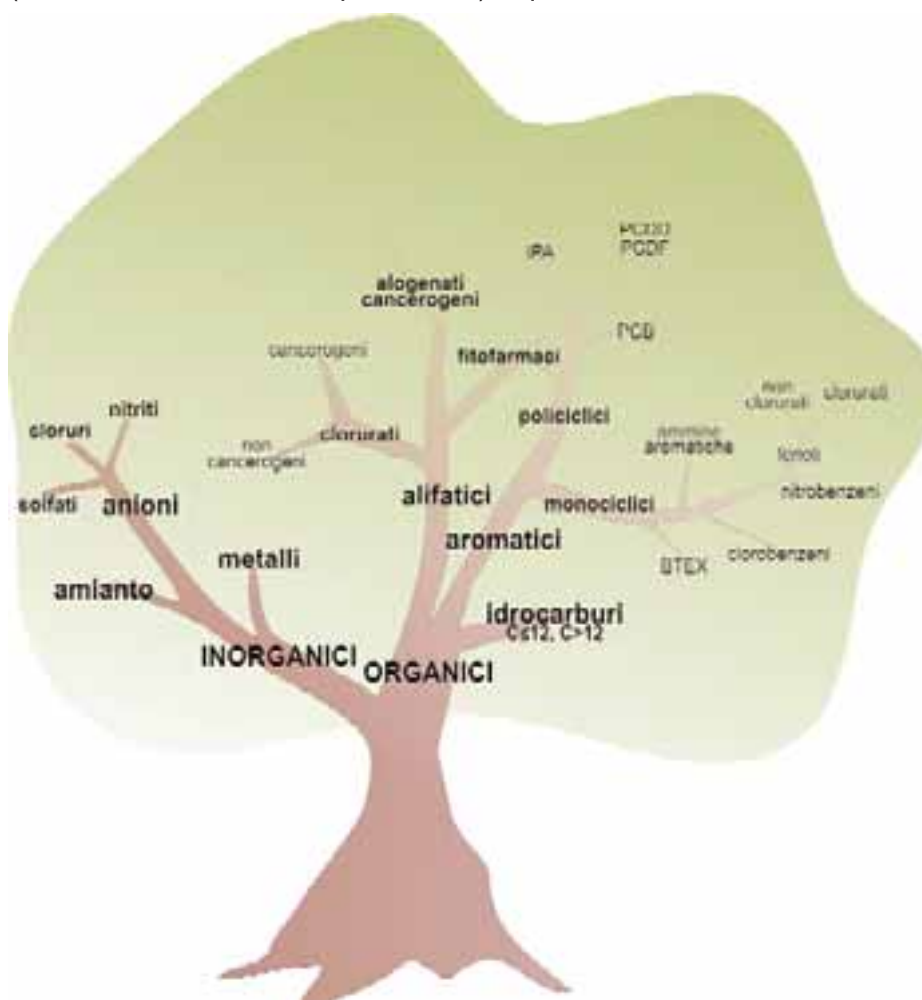


Figura 8.1 - L'albero dei contaminanti è una rappresentazione sintetica dei "rapporti di parentela" fra le classi di contaminanti così come definite nell'attuale normativa. Si osserva che i contaminanti organici sono di fatto tutti idrocarburi, ovvero molecole anche molto complesse costituite da atomi di carbonio e di idrogeno. Quest'ultimo è sostituito in molti casi da atomi di Cl, F, gruppi NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, ecc. Gli idrocarburi alifatici sono caratterizzati da catene lineari o ramificate di atomi di C, mentre gli idrocarburi aromatici sono caratterizzati dalla presenza di uno o più anelli benzenici (rispettivamente mono e poli-ciclici). Il gruppo dei fitofarmaci è stato posizionato a cavallo fra gli aromatici poli-ciclici e gli alifatici poiché di esso fanno parte composti appartenenti alle due classi. Il gruppo dei BTEX è composto da benzene, toluene, etilbenzene, xileni (più stirene). PCDD e PCDF indicano, rispettivamente, diossine e furani, PCB sono i policlorobifenili

La contaminazione locale o puntiforme può dipendere da attività industriali, da attività minerarie, dalla presenza di discariche, ecc. e può essere generata sia durante le fase di funzionamento che dopo la chiusura dell'attività. L'inquinamento diffuso è in genere associato a fenomeni che hanno un'impatto areale rilevante quali la deposizione atmosferica, determinate pratiche agricole e inadeguate operazioni di trattamento di rifiuti o di acque reflue. Determinate condizioni geologiche possono giustificare la presenza di contaminanti (metalli) in concentrazioni anche molto elevate, che costituiscono il "fondo naturale" dell'area.

Gli elementi ed i composti, di origine naturale e non, che possono essere considerati dei contaminanti sono numerosissimi; solitamente nelle indagini volte a determinare lo stato di contaminazione di una matrice ambientale si indirizza la ricerca su quelli che hanno attinenza con le attività produttive (correnti o del passato) del sito, con particolare riferimento a quelli considerati nella normativa vigente. Per le specie chimiche non presenti nelle tabelle e comunque potenzialmente contaminanti ci si può riferire alle indicazioni fornite dagli organi competenti (es. ISS). La maggior parte delle metodiche analitiche prevede che il campione sia trattato, ad esempio sia estratto o "digerito", prima della determinazione strumentale. Tali trattamenti sono sempre necessari nel caso di analisi delle matrici solide (suoli e sedimenti) ma in molti casi risultano necessari anche per le analisi delle acque. I tipi di trattamento da operare consistono genericamente in: digestione acida nel caso della determinazione di metalli pesanti; estrazione con soluzione acquose nel caso di composti inorganici; estrazione con solvente organico nel caso di composti organici semivolatili o non volatili; volatilizzazione o estrazione con solvente organico per i composti organici volatili. Per ogni categoria sono possibili più modalità operative (ad esempio estrazione con soxhlet, con ultrasuoni, in fase supercritica, ecc.). Le tecniche strumentali adoperate per la determinazione dei vari analiti si suddividono in tecniche spettroscopiche di assorbimento o emissione per la determinazione dei metalli o tecniche cromatografiche che a loro volta



Figura 8.2 - Schema indicativo delle possibili procedure analitiche e delle tecniche strumentali comunemente impiegate per la determinazione delle specie chimiche di interesse ambientale

comprendono la cromatografia ionica per la determinazione dei composti inorganici, la cromatografia liquida per la determinazione di composti organici semivolatili o non volatili e la gas-cromatografia per i composti volatili.

## 8.2 I contaminanti

L'attuale normativa suddivide i contaminanti in numerose classi all'interno delle quali essi non necessariamente mostrano caratteristiche chimico-fisiche o di comportamento ambientale omogeneo. Nonostante le difficoltà di sintesi derivanti da questo assunto, nel seguito oltre alla descrizione di ogni classe, si riportano anche delle informazioni, del tutto indicative e non certo esaustive, circa l'origine ed il "destino" ambientale dei contaminanti, ovvero la loro attitudine a degradarsi/persistere nell'ambiente, o a passare da una matrice all'altra. Per ogni classe sono indicate le tecniche analitiche più comunemente impiegate e i principi su cui esse si basano.

### 8.2.1 Metalli

Secondo quanto riportato nella normativa vigente, con il termine "metalli" sono identificati, oltre ai metalli veri e propri - che comprendono anche gli elementi di transizione - i metalloidi B, As, Sb, e Se. Gli elementi di transizione possono presentarsi in diversi stati di ossidazione, a seconda delle condizioni chimico-fisiche dell'ambiente in cui si trova

Figura 8.3 - Tavola periodica degli elementi chimici. Sono evidenziati i non metalli (arancio), i metalli (verde) e i metalloidi (viola). Gli elementi di maggior rilevanza ambientale sono evidenziati con la scritta rossa. Si osserva che alcuni elementi, pur ritrovandosi molto comunemente nei minerali che costituiscono le rocce (es. Fe, Al) sono riconosciuti, secondo la normativa vigente, come potenzialmente contaminanti nelle acque sotterranee

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uu	Uu																																			
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td> </tr> </tbody> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																																

Figura 8.4 - La contaminazione da metalli può derivare da diverse attività, non ultima il drenaggio acido di miniera. Durante le fasi di estrazione dei minerali si deve procedere al drenaggio dei condotti di miniera. Le acque drenate possono avere un pH molto basso ed un contenuto in metalli elevatissimo



no. Generalmente sono presenti in forma ionica ai più bassi stati di ossidazione ed in forma covalente ai più elevati. Tale comportamento rende particolarmente difficile generalizzare le loro proprietà chimico-fisiche nell'ambiente.

#### *Origine*

I metalli possono essere di origine naturale (geologica) o di origine antropica. In quest'ultimo caso, l'immissione nell'ambiente può avvenire in seguito alla presenza di sorgenti di contaminazione puntuale (smaltimento di rifiuti, attività industriali, aree intensamente urbanizzate, ecc.) oppure a fenomeni di inquinamento diffusi (pratiche agricole e di allevamento, traffico veicolare, ecc.). Molti metalli oltre a trovarsi naturalmente nelle rocce possono essere immessi nelle matrici ambientali attraverso le polveri e i gas vulcanici; alcuni di essi costituiscono inoltre gli oligoelementi utilizzati nei processi metabolici di animali e piante.

#### *Presenza e mobilità nell'ambiente*

Le proprietà chimico-fisiche dei metalli, come ad esempio la solubilità, sono fortemente influenzate da parametri chimico-fisici quali pH, temperatura e potenziale redox ma anche dalla presenza di diverse forme organiche ed inorganiche nelle matrici ambientali. I metalli infatti possono partecipare a diverse reazioni quali dissoluzione/precipitazione, complessazione, riduzione/ossidazione e, a seconda del tipo di forma chimica in cui vengono a trovarsi, possono avere maggiore o minore impatto sull'ambiente. In acqua possono trovarsi disciolti, quindi in





Figura 8.5 - Spettrofotometro di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)

forma solubile, oppure presenti nel particolato sospeso. Nelle matrici solide (suolo e sedimenti) possono trovarsi in forme più o meno mobili e quindi disponibili ad interagire con diversi recettori. In atmosfera, non essendo volatili, ad eccezione del mercurio che è liquido a temperatura ambiente, possono trovarsi associati alle polveri (PM Particulate Material, materiale particolato).

*Metodi analitici*

Nella fase di prelievo i campioni, sia solidi che liquidi, da analizzare per il contenuto di metalli devono essere posti in recipienti di polietilene e conservati ad una temperatura di 1-5°C. Se la matrice è liquida, è pre-

Figura 8.6 - Spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o con fornetto di grafite (GFAAS). Nella spettrometria FAAS la soluzione da analizzare viene nebulizzata ed avviata verso una fiamma (bruciatore) che atomizza i singoli elementi presenti nella soluzione stessa. Nel caso della GFAAS il bruciatore è costituito da un cilindro di grafite, riscaldato elettricamente, a temperature nell'ordine dei 2800°C. Per ogni elemento da analizzare un raggio luminoso monocromatico dotato di una energia iniziale attraversa il bruciatore e intercettando gli atomi viene in parte assorbito. Il rapporto fra energia posseduta dal raggio luminoso in entrata e in uscita dal bruciatore è proporzionale alla concentrazione dell'elemento da determinare. La determinazione della concentrazione è quindi ottenuta attraverso la costruzione di una retta di calibrazione con opportune soluzioni standard

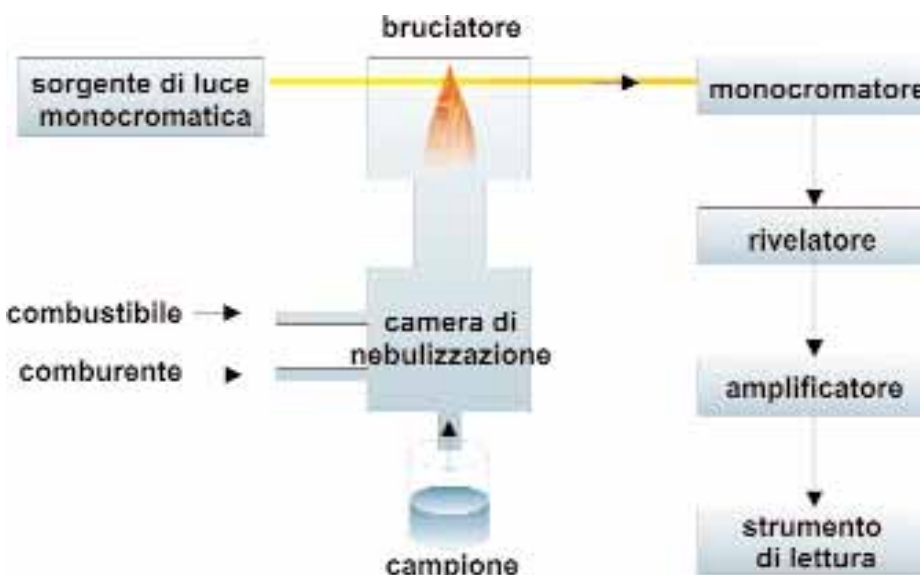
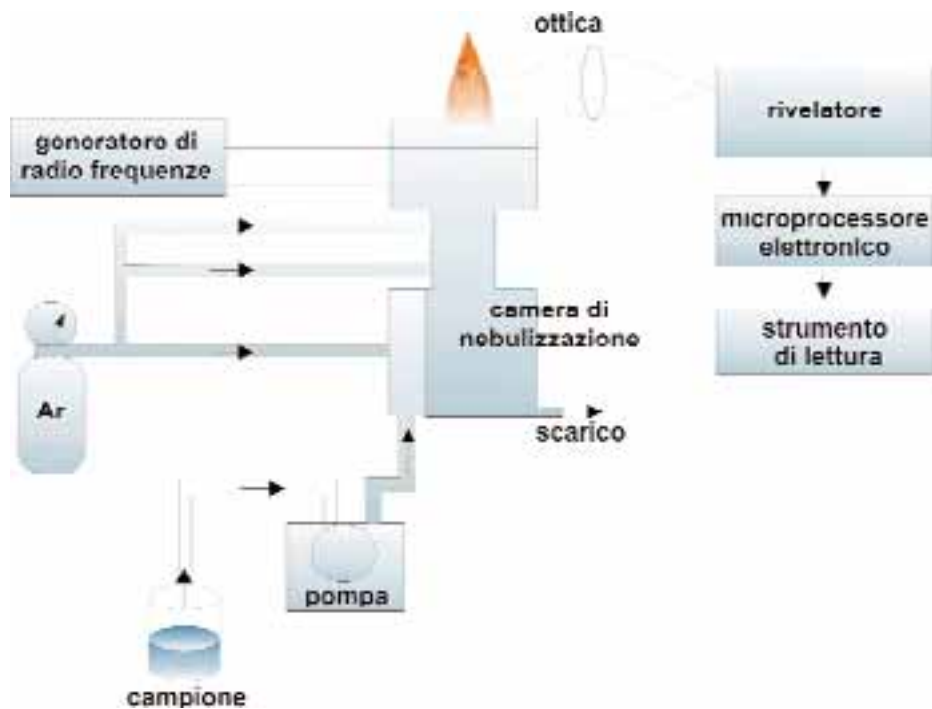




Figura 8.7 - Spettrometria di emissione al plasma, ICP (Inductively Coupled Plasma). Nella spettrometria di emissione al plasma la soluzione da analizzare viene nebulizzata ed avviata verso un plasma di argon che eccita gli atomi dei vari elementi. Nel caso il rivelatore sia di tipo ottico (OES, Optical Emission Spectro-meter) le radiazioni emesse, caratteristiche per lunghezza d'onda e intensità di ogni elemento eccitato sono determinate quantitativamente attraverso la costruzione di rette di calibrazione con opportune soluzioni standard. Nel caso del ICP-MS il rivelatore consiste in uno spettrometro di massa in grado di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica tramite campi magnetici statici o oscillanti



feribile acidificare debolmente il campione con HCl diluito. Nel caso si debbano eseguire analisi per determinare la forma chimica in cui il metallo è presente nella matrice è necessario conservare il campione a -20°C per preservare le forme organiche del metallo, avendo cura di evitare la presenza di ossigeno che può causare variazioni dello stato di ossidazione. Un possibile trattamento del campione per la determinazione dei metalli prevede una digestione acida mediante acqua regia (HNO<sub>3</sub>/HCl in rapporto volume/volume 1:3) preceduta da un pretrattamento con perossido di idrogeno (acqua ossigenata). La digestione del campione è da operarsi a caldo o su piastra riscaldante o con forno a microonde. Per la determinazione analitica dei metalli si possono utilizzare sia la spettroscopia di assorbimento atomico a fiamma (FAAS), sia la spettroscopia di emissione a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) come anche la spettroscopia di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GF-AAS) o ancora la spettroscopia di emissione a plasma con il sistema di rivelazione costituito da uno spettrometro di massa (ICP-MS). Il confronto fra le diverse tecniche è riassunto in Tabella 8.1.

Tabella 8.1 - Confronto fra le tecniche analitiche utilizzate per la determinazione dei metalli

		FAAS	GF-AAS	ICP-AES	ICP-MS
Limite di rilevabilità		molto buono per alcuni elementi	eccellente per alcuni elementi	molto buono per molti elementi	eccellente per molti elementi
Tempo di analisi		15 sec/el./camp.	4 min/el./camp.	5-30 el.8/min/camp.	Tutti el.ti/2-6 min/camp.
Precisione		0.1-1 %	1-5 %	0.3-2 %	1-3 %
Interferenze	spettrali chimiche	quasi nessuna molte	poche molte	medie quasi nessuna	poche moderate
Solidi sospesi tollerati		0.5-3 %	>20 %	2-25 %	0.1-0.4 %
N° elementi		> 68	> 50	> 73	> 75
Costi operativi		bassi	medi	alti	alti
Costi strumentazione		bassi	medio/alti	alti	molto alti

### 8.2.2 Boro

Il boro è un metalloide ovvero un elemento avente proprietà intermedie tra i metalli e i non metalli. Esso può presentarsi in natura in diverse forme, la più comune delle quali è quella del boro amorfo, una polvere scura, non reattiva con ossigeno, acqua, acidi e basi.

#### Origine

In natura non si trova mai in forma elementare ma legato in composti quali borace, acido borico, minerali (chernite, ulexite, colemanite) e borati. A volte l'acido borico può essere presente nelle acque di sorgente di origine vulcanica. La fonte principale di immissione antropica del boro nell'ambiente è rappresentata dallo scarico di effluenti domestici, a causa del suo impiego nei formulati di alcuni detergenti, e di effluenti industriali, considerato l'ampio utilizzo nella sintesi organica, nella fabbricazione del vetro borosilicato, come conservanti per il legno e nell'industria cosmetica e ospedaliera.

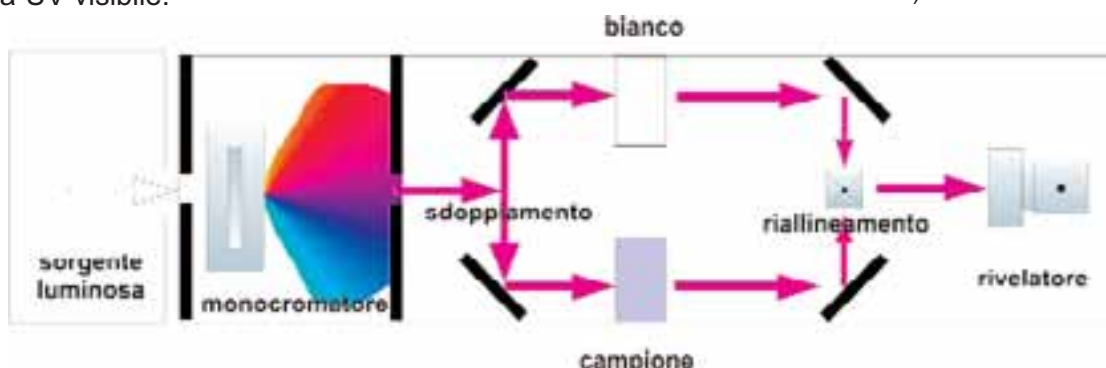
#### Presenza e mobilità nell'ambiente

I tempi di permanenza e le modalità di diffusione del boro nelle matrici ambientali non sono state ad oggi pienamente comprese. Non sembra che abbia la tendenza ad accumularsi negli organismi animali mentre sembrerebbe avere la tendenza ad accumularsi nei vegetali. L'esposizione degli esseri umani al boro può avvenire quindi attraverso il consumo di frutta e verdura oltre che attraverso acqua, aria e prodotti di consumo specifici quali cosmetici e di lavanderia.

#### Metodi analitici

Dopo la fase di prelievo i campioni, siano essi solidi o liquidi, vanno conservati in recipienti di polietilene e conservati a 4°C fino all'analisi che dovrà essere effettuata entro una settimana dal prelievo. La determinazione del boro nelle matrici solide si ottiene operando un'estrazione con acqua a caldo. La procedura analitica permette pertanto di determinare la frazione idrosolubile. Il boro in soluzione viene fatto reagire con un composto organico (curcumina) al fine di ottenere un composto di colore rosso (rosocianina) che può essere determinato per via spettrofotometrica UV-visibile.

Figura 8.8 - La spettroscopia UV-visibile è basata sull'irraggiamento del campione con un intervallo più o meno ampio di lunghezze d'onda; le lunghezze d'onda assorbite, aventi energia sufficiente a promuovere cambiamenti a livello elettronico nella molecola, corrispondono ai gruppi funzionali (ovvero a caratteristici gruppi di elementi presenti nella molecola) delle molecole. La risposta è visibile sotto forma di spettro di assorbimento. Negli spettrometri a doppio raggio si ha invece un sistema che invia due raggi, identici per frequenza e intensità, uno attraverso il campione e l'altro attraverso il bianco, per cui si ha un confronto continuo tra l'assorbanza del campione e quella del bianco. Gli spettrofotometri UV-visibile sono molto diffusi per la loro semplicità di utilizzo e versatilità e per il basso costo; quasi tutte le sostanze organiche presentano assorbimenti nel range strumentale (180-800 nm)



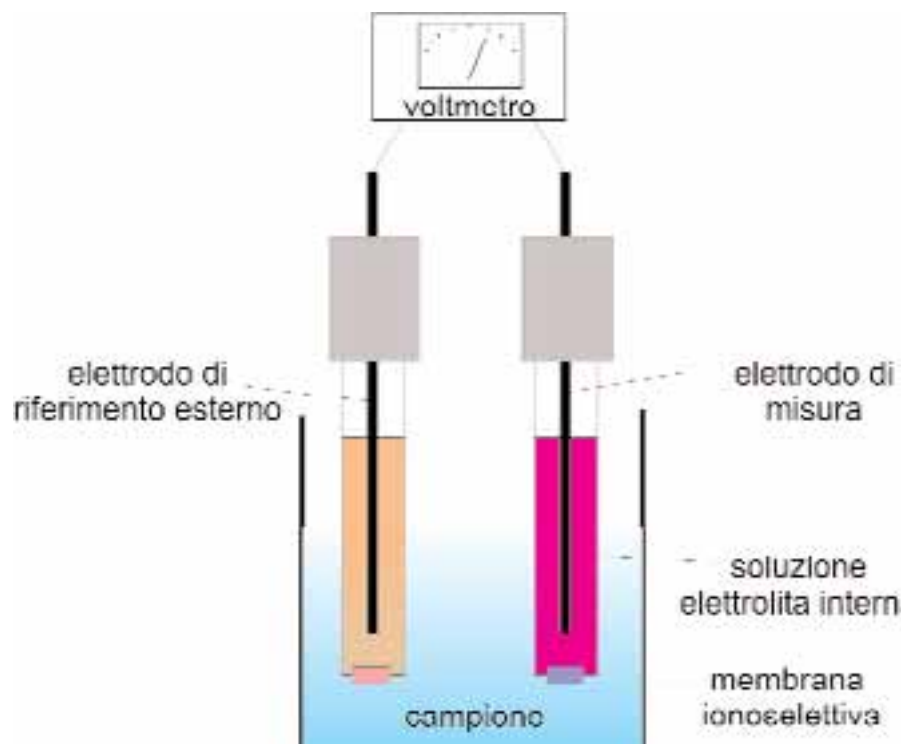
### 8.2.3 Cianuri

Con il termine cianuri sono indicati i composti che contengono il gruppo CN, formato da un atomo di azoto e uno di carbonio legati tra loro. Il gruppo CN mostra la tendenza a combinarsi con molte altre molecole sia organiche sia inorganiche, formando composti semplici o complessi. Esempi di cianuri semplici sono l'acido cianidrico (HCN) e i cianuri di sodio e di potassio (NaCN e KCN). A temperatura ambiente, l'acido cianidrico è un liquido volatile incolore, mentre i sali si presentano come solidi di colore bianco. La tossicità dei cianuri è funzione del tipo di molecola in cui sono presenti: in genere, i composti più complessi sono meno pericolosi rispetto a quelli più semplici. Alcuni composti complessi, poco tossici, possono però essere convertiti in forme molto tossiche quando sono dissociati. La frazione di cianuri presenti nelle varie matrici ambientali in forma dissociata o facilmente dissociabile e quindi potenzialmente tossica rappresenta i cosiddetti cianuri "liberi", per la cui determinazione non è stata ancora definita una metodologia condivisa.

#### Origine

In natura i cianuri sono presenti in una gran quantità di piante, dette piante cianogenetiche, che appartengono a diversi generi e contengono nelle loro foglie, nei loro semi e nelle loro radici dei glicosidi cianogenetici capaci di liberare, per idrolisi, l'HCN. Anche altri organismi, quali batteri, funghi e alghe hanno la capacità di produrre questi composti nel loro ciclo vitale. Gran parte dei cianuri immessi nell'ambiente dall'uomo sono scorie e residui originati da processi industriali (centrali elettriche, impianti per la produzione di alluminio, raffinerie). L'acido cianidrico

Figura 8.9 - Elettrodo ionoselettivo per misure potenziometriche. Immergendo la sonda nella soluzione campione, la membrana ionoselettiva risponde in modo specifico (in termini di permeabilità o anche in termini reazioni che "sviluppano" cariche nella soluzione elettrolita interna) in presenza di determinati ioni. Esistono diversi tipi di membrana; per i cianuri, fluoruri, bromuri solfati si utilizzano le membrane a stato solido, costituite da sali a bassa solubilità in cui il potenziale si sviluppa sulla superficie della membrana a seguito di processi di scambio ionico. Per altri ioni es. cloruri e nitrati le membrane sono costituite da scambiatori organici di ioni. Un voltmetro misura la differenza di potenziale fra la cella di misura ed una cella di riferimento. La differenza di potenziale è direttamente proporzionale alla concentrazione dello ione "selezionato" dalla membrana



nidrico è impiegato come reagente intermedio nella sintesi di numerosi composti chimici quali materie plastiche, coloranti, esplosivi, farmaci. Altri processi di finitura nella lavorazione dei metalli utilizzano sali di cianuro, che seppure a bassa tossicità come composti tal quale, quando esposti alla luce solare possono decomporsi e originare acido cianidrico in forma gassosa. La modalità di rilascio più comune dei cianuri nell'ambiente è attraverso gli scarichi industriali.

#### *Presenza e mobilità nell'ambiente*

In genere i cianuri non presentano caratteristiche di persistenza nell'ambiente, non hanno la tendenza ad accumularsi negli organismi e sono rapidamente decomposti dai microrganismi. Non possiedono inoltre una particolare tendenza a legarsi alle particelle di terreno e sono lisciviati dalle acque di infiltrazione. Si hanno comunque esperienze in cui è stata rilevata la presenza di elevate concentrazioni di questi composti nei terreni e nelle acque.

#### *Metodi analitici*

Il metodo EPA 9013A descrive la procedura da utilizzare per estrarre i cianuri solubili da matrici solide (terreno, sedimenti e rifiuti) ed è basata su un'estrazione in ambiente acquoso a pH=10 o superiore, al fine di poterli analizzare utilizzando le metodiche previste per le matrici acquose. Il metodo si basa sulla reazione con un composto clorurato che porta alla formazione di cianogeno di cloro (CNCl, cianuri reattivi con il cloro) che a sua volta verrà determinato per via spettrofotometrica dopo la formazione di un composto colorato (EPA 9014), oppure per via potenziometrica mediante elettrodo ionoselettivo (EPA 9213). Il metodo EPA 9010 prevede l'estrazione dei cianuri mediante distillazione in ambiente fortemente acido. L'HCN formato viene catturato mediante una soluzione alcalina. In questo caso i cianuri che verranno determinati rappresentano i cianuri totali. Il metodo IRSA proposto per l'analisi dei cianuri nelle acque è basato sugli stessi principi del metodo EPA 9014 ovvero sulla determinazione dei cianuri che reagiscono con il cloro.

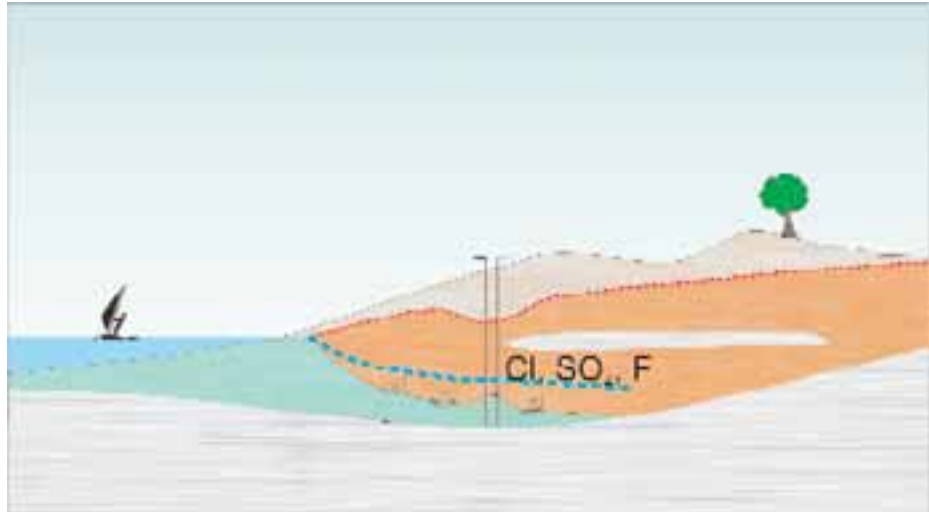
#### **8.2.4 Anioni**

Appartengono a questa categoria elementi e/o composti che hanno acquistato una o più cariche elettriche negative (elettroni). Gli anioni più comuni (cloruri, fluoruri, nitriti, nitrati e solfati) sono solubili in acqua e molti composti contenenti fluoro possono essere volatili.

#### *Origine*

I nitrati sono composti inorganici estremamente solubili la cui presenza nell'ambiente è legata sia a processi naturali quali la degradazione della sostanza organica contenente azoto (urea, concimi e ammendanti

Figura 8.11 - Nelle zone poste in prossimità della costa l'acquifero d'acqua dolce può essere sospeso verso il basso sull'intrusione (nota come "cuneo salino") di acqua marina. La differenza di densità legata alla salinità dei due acquiferi e le condizioni idrodinamiche regolano la posizione dell'interfaccia acqua dolce/salata la cui posizione muta con il tempo. Un abbassamento della superficie piezometrica indotta da pompaggio determina un richiamo verso l'alto di acqua marina ricca in anioni quali cloruri, solfati e fluoruri. In campo la posizione dell'interfaccia può essere facilmente riconosciuta misurando la conducibilità delle acque campionate



organici) ad opera di microrganismi in presenza di ossigeno, sia ad attività industriali quali quelle di produzione della carta, munizioni, combustione di combustibili fossili. I nitrati rappresentano pertanto un contaminante estremamente diffuso nei terreni e nelle acque, la cui origine è legata a fonti diffuse (fertilizzanti agricoli) e a sorgenti puntuali (allevamenti intensivi, scarichi domestici). I nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ) possono avere origine da processi di riduzione dei nitrati ad opera di batteri (denitrificazione), oppure da reazioni secondarie sui prodotti di emissione del traffico veicolare. I cloruri, i solfati e i fluoruri possono avere una origine naturale legata alla normale interazione acqua di falda roccia (es. solubilizzazione di gessi e anidridi), all'attività vulcanica o all'intrusione del cuneo salino (cioè dell'acqua di mare) nelle aree costiere. L'apporto antropico è invece dovuto all'attività dell'industria chimica e petrolchimica (cloruri, fluoruri, solfati), farmaceutica, dei refrigeranti, cartaria (soluzioni sbiancanti a base di cloro) dei propellenti e a reazioni secondarie sui prodotti di emissione del traffico veicolare (solfati). Il fluoro si ritrova come impurezza (0,5-4,0% in peso) nei fertilizzanti a base di fosfati ed è rilasciato anche a seguito di processi produttivi di alluminio, acciaio, vetro.

*Presenza e mobilità nell'ambiente*

Nella maggior parte dei casi il rilascio di composti anionici nell'ambiente avviene nei corpi idrici superficiali e nell'atmosfera; essi possono prendere parte a reazioni che coinvolgono composti inorganici o organici. I cloruri disciolti nelle acque riescono ad attraversare la maggior parte dei terreni (esclusi quelli con una elevata presenza di minerali argillosi) senza partecipare in maniera significativa a reazioni di scambio o di adsorbimento. Il comportamento dei fluoruri nelle matrici suolo e acque sotterranee dipende dai parametri chimico-fisici delle matrici stesse; essi possono partecipare a processi di adsorbimento, diffusione ed interazioni con i minerali argillosi (a valori di pH bassi questi pos-

Ione	mg/l	meq/l
Cl <sup>-</sup>	10,354	545,08
Na <sup>+</sup>	10,770	468,50
Mg <sup>++</sup>	1,200	107,50
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,712	50,40
Ca <sup>++</sup>	412	20,56
K <sup>+</sup>	300	10,21
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	120	1,07
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>		0,10
Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>		0,86
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>		0,02
(Ca <sup>++</sup> +Mg <sup>++</sup> )/Na <sup>+</sup>		0,27

Tabella 8.2 - Concentrazioni tipiche dei principali ioni in acqua di mare.

Le concentrazioni sono espresse in mg/l e in meq/l. In colore sono riportati i rapporti caratteristici riferiti ai meq/l

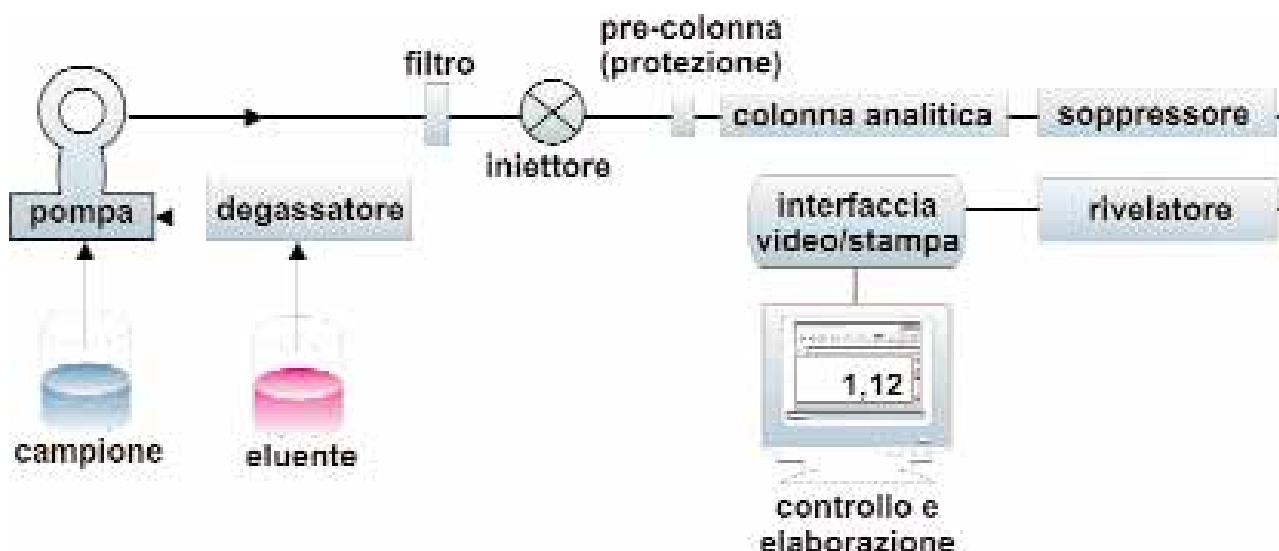


sono attaccare la frazione minerale del suolo) generalmente sono soggetti ad una scarsa lisciviazione da parte delle acque di infiltrazione e mostrano una bassa biodisponibilità per la vegetazione. Il fluoro costituisce un elemento importante nella struttura delle ossa e dei denti degli organismi superiori; a causa dei possibili effetti di una eccessiva assunzione di fluoro sull'apparato dentario umano (fluorosi), il contenuto di fluoro nelle acque destinate al consumo umano e più in generale nelle acque di falda è stato ampiamente studiato già a partire dagli anni '30. I solfati mostrano una elevata mobilità nei suoli, pertanto sversamenti superficiali hanno elevate probabilità di impattare anche l'acquifero sottostante dove, a causa della solubilità molto elevata, possono raggiungere anche concentrazioni elevate.

*Metodi analitici*

Per la determinazione dei fluoruri, nitriti e solfati da matrici solide una procedura analitica di trattamento è quella riportata nel metodo IRSA 14 che prevede un'estrazione in acqua (due estrazioni successive con acqua a freddo). Pertanto questa procedura permette di determinare la frazione idrosolubile: tale frazione tuttavia coincide con quella più disponibile e quindi potenzialmente più pericolosa per l'ambiente. Per quanto si riferisce alla determinazione strumentale, il metodo EPA 9056 prevede la determinazione degli anioni inorganici mediante cromatografia ionica. Nel caso della determinazione dei fluoruri essa può essere effettuata anche per via potenziometrica con il metodo EPA 9214. Sempre per i fluoruri, il metodo IRSA 14 prevede una misura potenziometrica con elettrodo ionoselettivo a membrana solida.

Figura 8.10 - La cromatografia ionica è basata sul principio della separazione dei vari analiti da determinare (ad esempio anioni tipo cloruri, solfati, fosfati, nitriti etc.). Il campione liquido viene iniettato in una colonna riempita con un materiale solido in grado di trattenere gli analiti di interesse. Attraverso il passaggio di un eluente (es. soluzione di carbonato-bicarbonato) in colonna, i vari analiti trattenuti vengono eluiti con tempi diversi e trasportati ad un rivelatore (generalmente un conduttimetro) che è in grado di "vederli". La concentrazione viene determinata confrontando l'area del picco con la curva di calibrazione dell'analita costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni. Prima di raggiungere il rivelatore, la miscela campione/eluente passa attraverso il soppressore, un dispositivo un grado di eliminare gli ioni dell'eluente che altrimenti interferirebbero con gli analiti. La separazione dei diversi analiti può essere migliorata variando la composizione dell'eluente e la velocità di flusso. Gli analiti caratterizzati da tempi di ritenzione molto vicini possono interferire producendo dei picchi in parte giustapposti



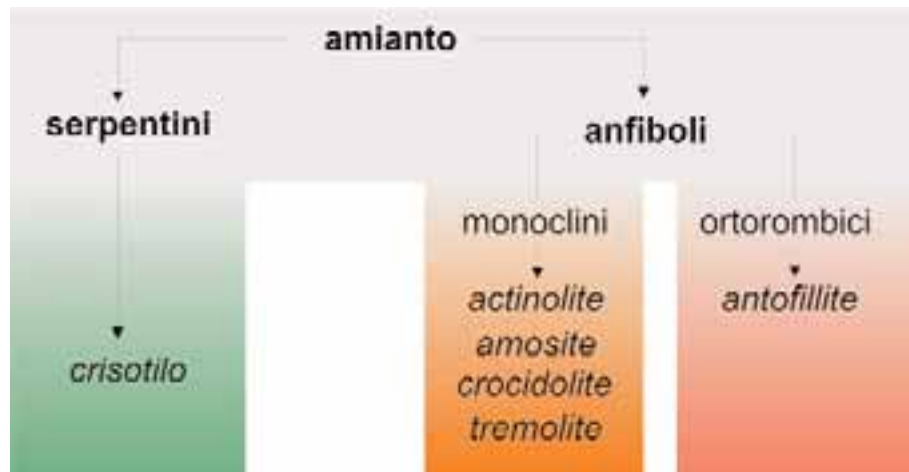
### 8.2.5 Amianto

Il termine “amianto” o “asbesto” indica genericamente un gruppo di silicati (minerali contenenti silicio) in forma fibrosa, resistenti al calore, all’umidità e agli agenti chimici. I principali minerali si possono dividere, in base alla struttura cristallina, in due gruppi:

- le fibre serpentine presentano una struttura a foglio o a strato e sono più facilmente intercettate dai bronchi e bronchioli. Il crisotilo (“amianto bianco”) rappresenta circa il 95% di tutto l’amianto estratto nel mondo
- le fibre anfiboliche sono di forma lineare e penetrano fino agli alveoli polmonari. Tra queste la crocidolite (“amianto blu”) è la più corta e pertanto è ritenuta la più pericolosa.

L’amianto si trova in natura unito ad altri minerali costituenti la roccia madre dalla quale le fibre devono essere asportate; viene quindi estratto in miniera, per successive frantumazioni della roccia che lo contiene. Le rocce che possono contenere minerali sono prevalentemente metamorfiche quali serpentiniti, prasiniti, anfiboliti, oficalciti, ecc. Per le sue ottime caratteristiche, chimiche e meccaniche, la resistenza agli agenti chimici e biologici, la non infiammabilità e flessibilità, è stato ampiamente impiegato nell’edilizia, soprattutto per l’isolamento acustico o termico. Dall’inizio degli anni’90 l’impiego dell’amianto è stato bandito.

Figura 8.12 - Minerali che costituiscono le fibre dell’amianto. Il crisotilo ( $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ ) è un fillosilicato in cui gli strati sono strettamente arrotolati su se stessi fino a formare delle vere e proprie unità tubulari che spiegano le proprietà fibrose del crisotilo. Gli anfiboli sono degli inosilicati (dal greco einò, fibra) costituiti da catene doppie di unità tetraedriche  $SiO_4$



#### Origine

L’amianto ha avuto largo impiego nell’edilizia, nell’industria, nei prodotti di uso domestico e nei mezzi di trasporto. Nell’edilizia è stato utilizzato sotto forma di Eternit (miscela cemento-amianto) in lastre o pannelli, tubazioni, serbatoi e canne fumarie; mescolato a resine sintetiche (vinil-amianto) come pavimentazione. Inoltre è stato impiegato, spruzzato, per il rivestimento di strutture metalliche e travature e nella miscela di



Figura 8.13 - Fibre di crisotilo

intonaci. Nei prodotti di uso domestico è stato utilizzato in molti elettrodomestici, strumenti e tessuti che richiedono un buon isolamento da fonti di calore (asciugacapelli, forni e stufe, ferri da stiro, elementi frangifiamma, guanti da forno, teli da stiro, ecc.). In campo industriale è stato impiegato come isolante termico nei cicli industriali ad alte e basse temperature e come materiale fonoassorbente, mentre nel settore dei trasporti si ritrova nei sistemi di coibentazione di treni, navi e autobus, nelle componenti soggette ad attrito (freni e frizioni) e nelle guarnizioni.

#### *Presenza e mobilità nell'ambiente*

La presenza dell'amianto in sé non è necessariamente pericolosa; tutto dipende dalla mobilità delle fibre che possono disperdersi nell'aria e quindi essere inalate, provocando potenzialmente anche gravi patologie quali l'asbestosi, il mesotelioma (un tumore che colpisce la pleura, il peritoneo e il pericardio) e il carcinoma polmonare. A oggi, invece, non sembra abbiano effetti nocivi le fibre di amianto eventualmente ingerite (magari per contaminazione delle acque potabili che scorrono in tubature realizzate con amianto). Questo significa che qualora le fibre non possano liberarsi nell'aria, perché imprigionate nell'impasto del cemento o di altre sostanze (per esempio le resine), oppure semplicemente perché racchiuse in intercapedini sigillate (come nel caso dei vagoni ferroviari in buono stato) il pericolo può essere ragionevolmente escluso. Il problema nasce quando i manufatti che contengono l'amianto si deteriorano. Oggi la principale fonte di esposizione sono i tetti in Eternit che, col passare degli anni, per effetto delle intemperie, sono andati progressivamente deteriorandosi con la possibilità, quindi, di liberare le fibre. Queste non evaporano, non si dissolvono in acqua; le fibre più

Figura 8.14 - Immagine al microscopio elettronico (SEM) di fibre di crisotilo



piccole possono rimanere sospese in aria per molto tempo ed essere trasportate per lunghe distanze. Le fibre di amianto non sono in grado di muoversi attraverso il suolo. Esse sono chimicamente e mineralogicamente stabili a parte alcune alterazioni cui è soggetto il crisotilo in ambiente acido mentre possono essere fisicamente “rotte” in fibre più piccole.

#### *Metodi analitici*

La determinazione del contenuto di amianto nelle matrici ambientali costituisce un problema analitico complesso; semplificando si possono distinguere due campi di indagine: la determinazione quantitativa dell'amianto in campioni di massa (terreni, materiali, rifiuti); la determinazione quantitativa della concentrazione delle fibre di amianto aerodisperse. Il campionamento dei suoli interessa prevalentemente lo strato più superficiale (il cosiddetto *top soil*, tra 0 e 10 cm di profondità). A seguito del campionamento, la determinazione dell'amianto in campioni di massa prevede un controllo del campione per la verifica della presenza di una componente fibrosa mediante stereomicroscopio, MOCF (microscopio ottico a contrasto di fase), SEM (microscopia elettronica a scansione). Se l'analisi preliminare ha dato esito positivo, il campione viene macinato e quindi viene data una stima approssimativa della quantità di materiale fibroso presente mediante MOCF o SEM. Per concentrazioni di amianto maggiori di 300.000 fibre per mg di materiale, la determinazione definitiva potrà essere effettuata tramite diffrazione a raggi X (DRX), in caso contrario si utilizzerà l'analisi in SEM o in spettrometria IR in trasformata di Fourier. Per la determinazione della concentrazione delle fibre di amianto aerodisperse i metodi analitici preve-

dono il filtraggio di un dato volume di aria (480-2000 l), e il conteggio delle fibre raccolte sul filtro tramite MOCF o SEM.

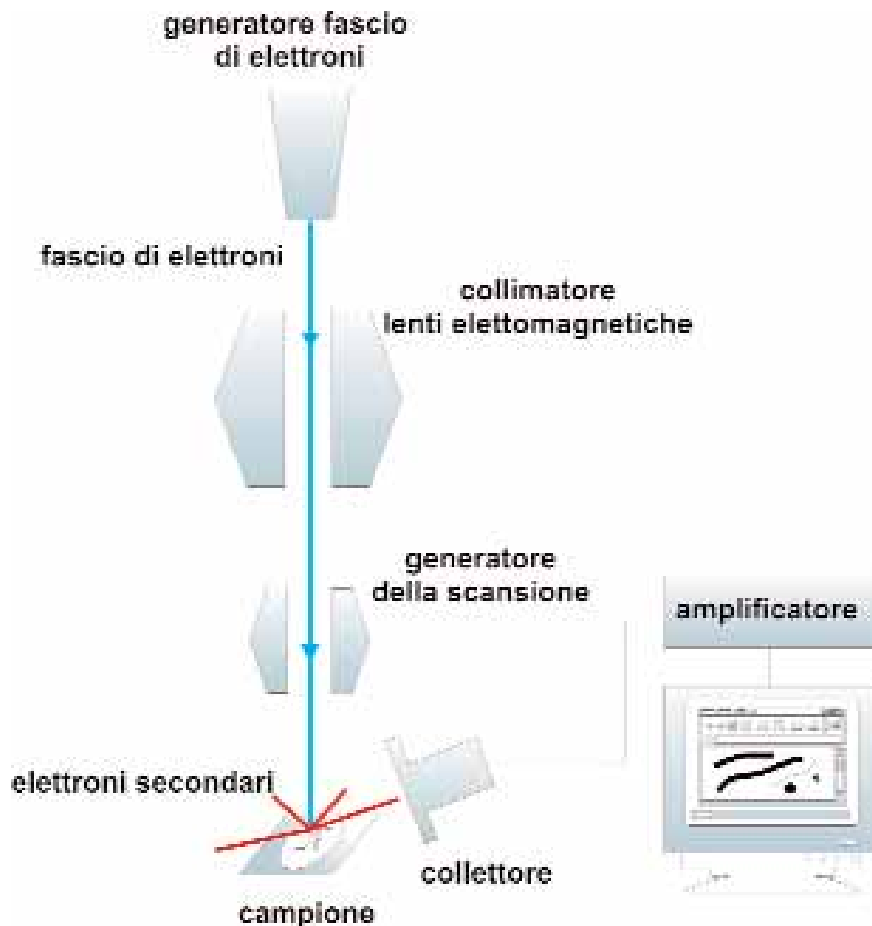


Figura 8.15 - Schema di funzionamento del microscopio a scansione elettronica (SEM). Una sorgente al tungsteno produce un fascio di elettroni che viene collimato attraverso un sistema di "lenti" elettromagnetiche (dette anche condensatore ed obiettivo). Un sistema di bobine (generatore della scansione) muove il fascio sulla superficie del campione punto per punto fino a coprire l'area di interesse. Tutto il sistema è sotto vuoto. Il fascio elettronico ad alta energia che interagisce con la superficie del campione genera una serie di segnali (elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, raggi x) che sono rilevati dall'apposito detector ed inviati, attraverso un amplificatore, ad un sistema che permette di ricostruire un'immagine della superficie del campione che può essere osservata su un monitor



	Metalli	Boro	Cianuri	Cloruri	Nitriti	Fluoruri	Solfati
Agricoltura	X	X			X		X
Automobilistica	X			X	X	X	X
Smaltimento batterie esauste	X						
Gassificazione carbone			X		X		X
Industria cosmetici	X	X		X		X	
Attività di pulizia a secco	X						
Celle elettrolitiche	X						
Industria del vetro	X			X		X	
Produzione e utilizzo erbicidi	X						
Ospedali	X	X		X		X	
Inceneritori	X	X	X	X	X	X	X
Discariche	X		X	X	X	X	X
Manifattura polli	X						
Metallurgia	X					X	
Impianti di gassificazione	X		X				
Industria navale	X						
Munizioni e armi	X						
Vernici e inchiostri	X					X	
Produzione erbicidi	X					X	
Raffinerie	X		X			X	X
Industria farmaceutica	X		X	X	X	X	X
Industria fotografica	X					X	
Produzione plastica	X		X	X		X	
Industria della stampa	X						
Ferrovie	X						
Recupero materiali ferrosi	X						
Semiconduttori	X						
Fonderie	X		X			X	
Serbatoi interrati	X						
Industria della carta	X		X	X	X	X	X

Tabella 8.3 - Schema riassuntivo delle potenziali sorgenti dei contaminanti inorganici. L'immissione nell'ambiente dei metalli è legata ad un gran numero di attività antropiche; nella maggior parte dei casi è molto difficile associare la provenienza di un singolo metallo ad una fonte specifica. Per tale ragione i metalli sono riportati in tabella come classe e non come singolo elemento

### 8.2.6 Idrocarburi aromatici

Gli idrocarburi aromatici sono composti caratterizzati dalla presenza di un anello aromatico ovvero un anello di sei atomi di carbonio con tre legami doppi delocalizzati. Questi composti sono detti aromatici perché spesso sono caratterizzati da odori molto intensi. Partendo dal benzene che costituisce il capostipite degli idrocarburi aromatici in generale si differenziano sulla base del tipo di gruppo sostituito presente sull'anello. Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) gli idrocarburi aromatici sono allo stato liquido.

#### Origine

Gli idrocarburi aromatici possono essere sia di origine naturale (presenti in tracce a seguito di processi di degradazione della sostanza organica) che antropica. In particolare, la loro immissione nell'ambiente è dovuta a molteplici attività industriali (ad esempio i settori farmaceutico, cosmetico, automobilistico, ecc.) e, più in generale, a tutte le attività che richiedono l'impiego di solventi organici.

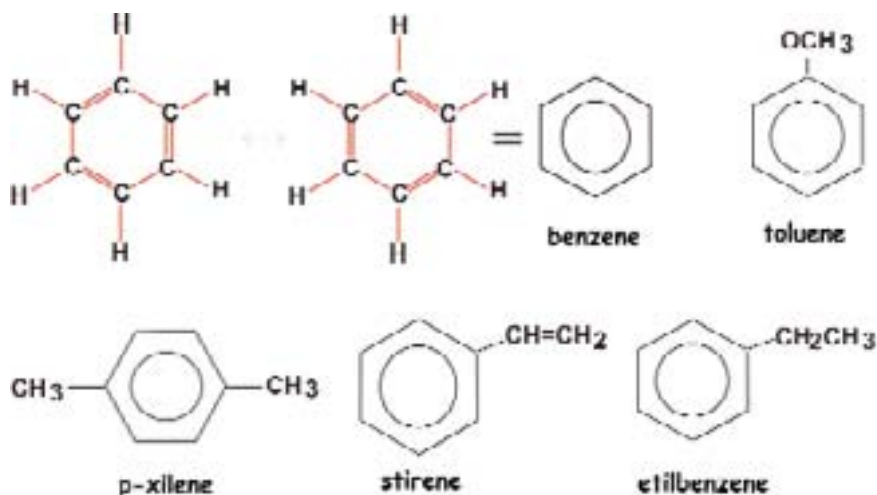
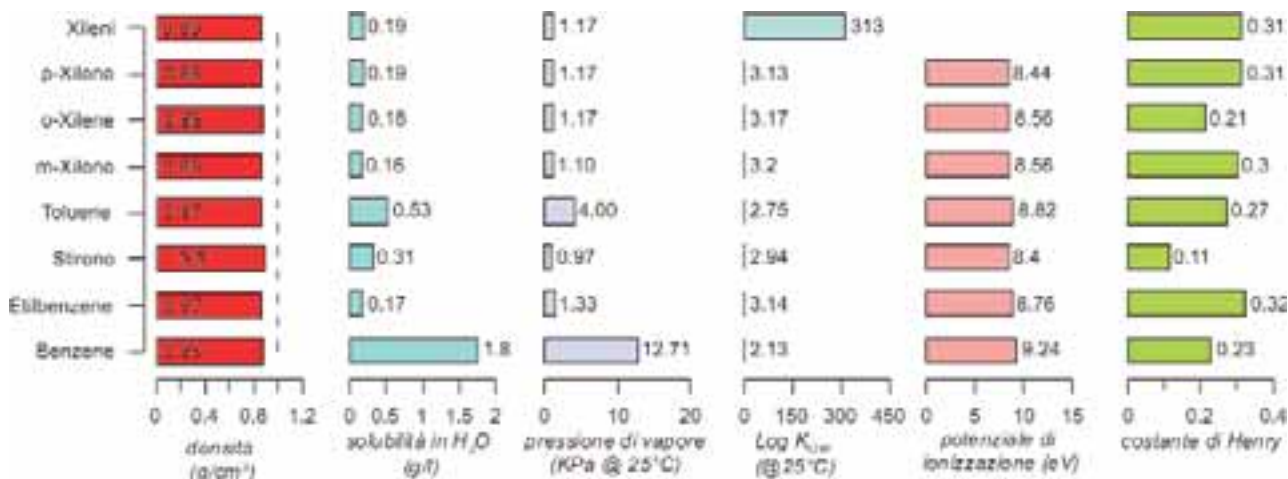


Figura 8.16 - Formule strutturali di alcuni idrocarburi aromatici. L'elemento comune di questa famiglia è la presenza di un anello benzenico costituito da 6 atomi di carbonio e da 6 atomi di H. Ogni atomo di carbonio "satura" i suoi 4 legami con un legame semplice con H, un legame semplice con C ed un legame doppio con C. In realtà l'anello benzenico, secondo la teoria della risonanza, è descritto come un ibrido che può essere rappresentato dalle due forme limite di risonanza (in rosso). La molecola vera non corrisponde a nessuna delle due strutture, ma è una via di mezzo tra queste (ibrido di risonanza) e, in ogni caso, è più stabile di ciascuna. Convenzionalmente l'anello benzenico è rappresentato da un esagono al cui interno vi è un cerchio che rappresenta i legami doppi. Rispetto al benzene, le altre specie di aromatici differiscono perché sostituiscono ad un atomo di H uno o più gruppi funzionali (es. OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>). Spesso in letteratura questo gruppo è denominato BTEXS dalle iniziali delle specie che lo compongono (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene, Stirene)

**Presenza e mobilità nell'ambiente**

Questi composti sono caratterizzati da una volatilità piuttosto elevata, in particolare il benzene ed il toluene, e quindi tendono a passare dalle matrici contaminate all'atmosfera, dove reagiscono e si degradano in pochi giorni. Nell'acqua e nei suoli la degradazione di queste specie è solitamente più lenta. Gli organismi animali non sono soggetti normal-

Figura 8.17 - Caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi aromatici. Questi composti hanno una densità inferiore a quella dell'acqua; il benzene ed il toluene mostrano una solubilità e pressione di vapore (volatilità) piuttosto elevate



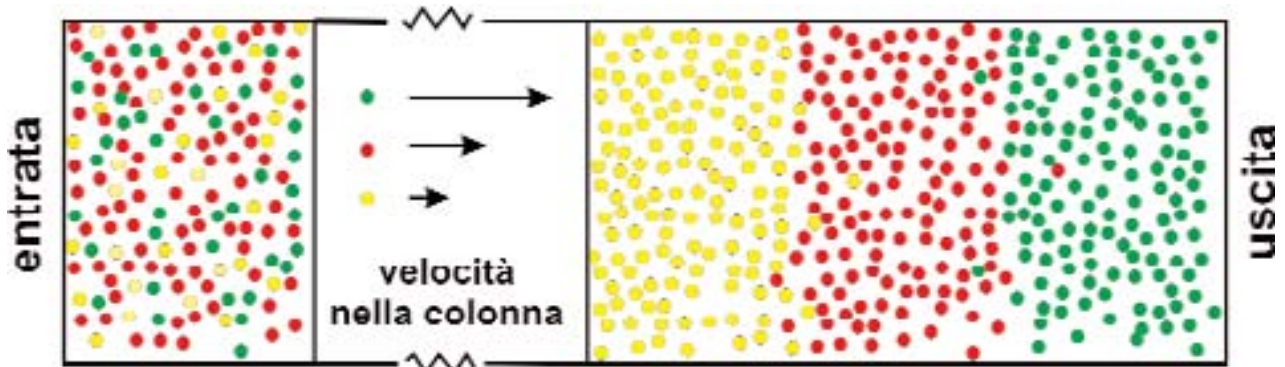


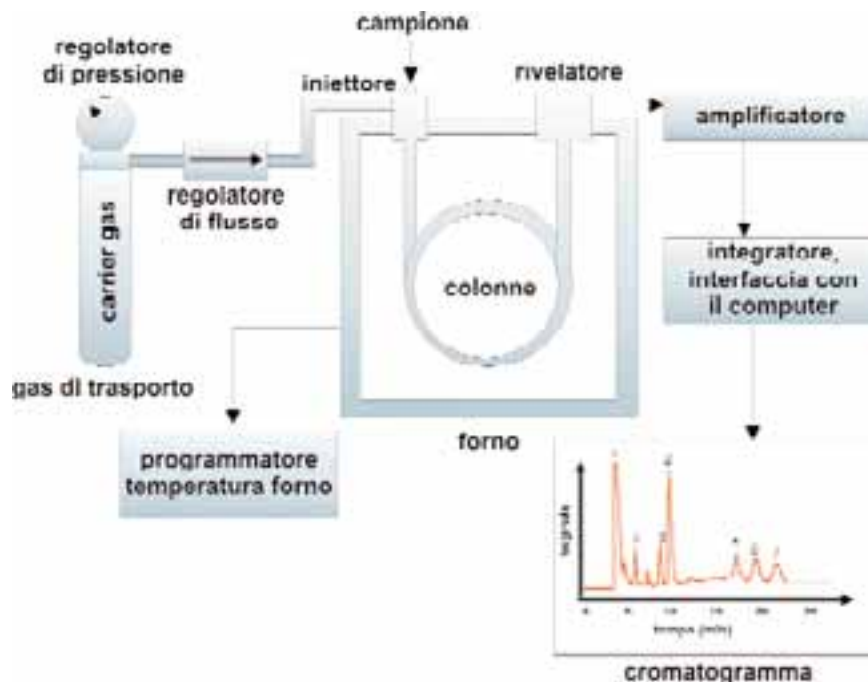
Figura 8.18 - Il principio della cromatografia si basa sulla separazione dei composti presenti allo stato gassoso (gascromatografia) o disciolti in fase liquida (cromatografia ionica) operata selettivamente da una matrice solida presente nella colonna cromatografica (non rappresentata in figura). Solitamente il campione immesso nella colonna cromatografica è trascinato da un "carrier" cioè un fluido neutro nei confronti dell'analizzatore. Nella figura, la miscela di molecole diverse rappresentata dai diversi colori, viene "scomposta" nel tragitto dentro la colonna cromatografica grazie alla diversa velocità con cui le molecole si muovono attraverso la colonna stessa. I parametri che determinano l'efficacia nella separazione dei composti di una data miscela sono: il materiale di riempimento della colonna, la temperatura, la velocità del flusso del carrier (solitamente imposta come pressione del carrier) e la lunghezza della colonna cromatografica

mente ad accumulo di idrocarburi aromatici in quanto essi sono coinvolti in reazioni di trasformazione e di espulsione. Le vie di esposizione principali sono l'inalazione o l'ingestione e secondariamente il contatto dermico.

*Metodi analitici*

Per la determinazione degli aromatici esistono diversi metodi analitici. In generale dopo la fase di prelievo, i campioni siano essi solidi che liquidi, vanno conservati in recipienti di vetro a -20°C fino al momento dell'analisi che dovrà essere effettuata entro 15 giorni dal campionamento. Nel caso in cui siano utilizzati metodi estrattivi, gli estratti, ottenuti sempre entro 15 giorni dal prelievo, potranno essere analizzati entro 40 giorni successivi all'estrazione. La determinazione strumentale si effettua mediante analisi gas-cromatografica. Il gascromatografo può essere dotato di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) oppure interfacciato ad uno spettrometro di massa (GC-MS).

Figura 8.19 - La colonna cromatografia è posta all'interno di una camera riscaldata allo scopo di tenere in fase gassosa i costituenti della miscela da separare. Tramite l'iniettore s'introduce il campione nella colonna; le varie sostanze che fuoriescono in tempi diversi dalla colonna sono avviate al rivelatore. Il segnale registrato genera un cromatogramma



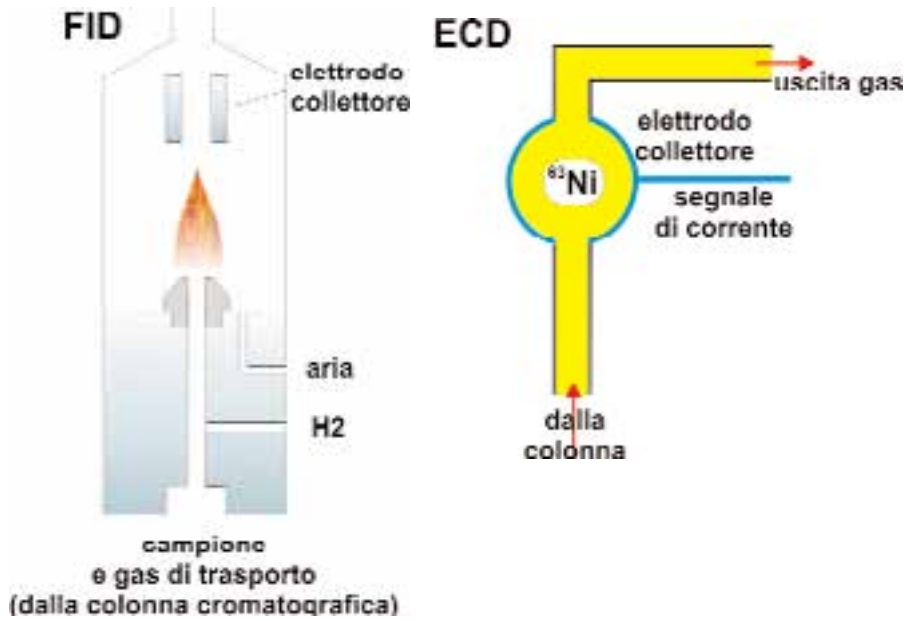


Figura 8.20 - I tipi di rivelatori più comuni per la gas cromatografia sono: FID (flame ionization detector), ECD (electron capture detector) e MS (mass spettrometry). Il FID può rivelare qualsiasi tipo di analita; esso si basa sulla misura della conducibilità elettrica di una fiamma in un campo elettrico. Il FID è sensibile a tutti i composti contenenti legami C-C e C-H (per questo si tratta del rivelatore più utilizzato), la sua sensibilità è buona ed è un sistema distruttivo. L'ECD è selettivo per i composti alogenati (es. organici clorurati). Il principio si basa sulla misura della cattura degli elettroni emessi da un isotopo radioattivo (<sup>63</sup>Ni) da parte dei gruppi funzionali elettronegativi (cioè i composti alogenati) presenti nel campione; l'abbassamento della corrente che ne consegue è quindi proporzionale alla concentrazione di questi contaminanti. La spettrometria di massa è in grado di rivelare qualsiasi tipo di analita ma con una sensibilità e selettività di gran lunga superiore a quella del FID. Il gas in uscita dal GC viene ionizzato e sottoposto all'azione di un campo magnetico capace di deflettere le cariche che sono "contate" da un'apposito rivelatore

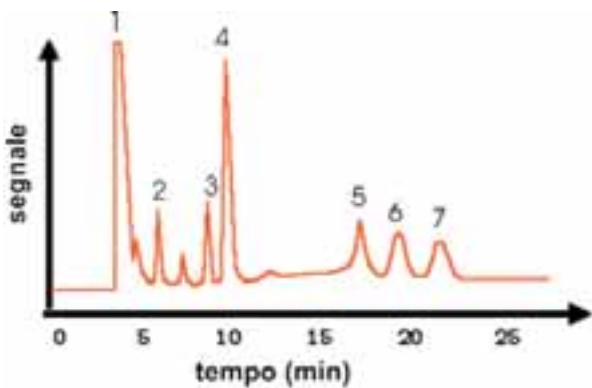
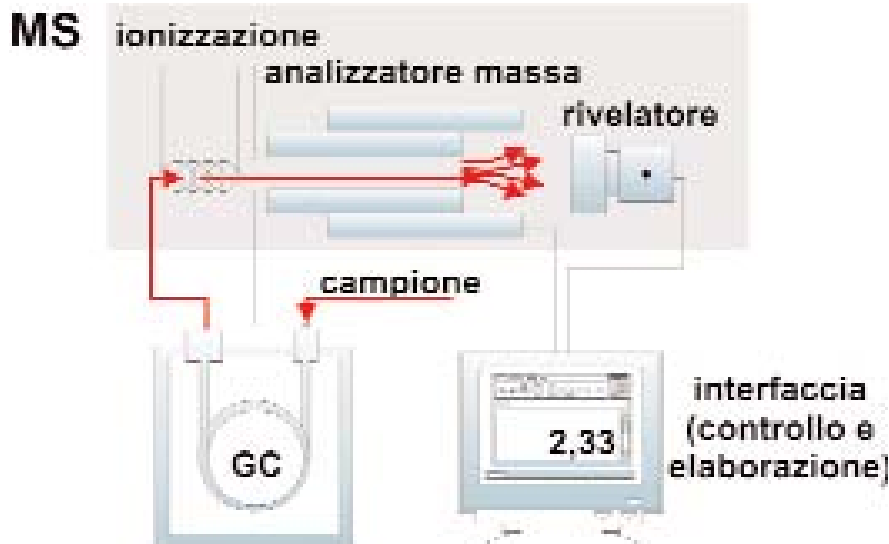


Figura 8.21 - Una volta ottenuto il tracciato cromatografico, ogni picco, rappresentativo di un determinato analita viene "integrato", cioè ne viene determinata l'area; da questa, attraverso le rette di calibrazione si determina la quantità di sostanza. Le rette di calibrazione sono a loro volta realizzate, una per ogni analita, utilizzando soluzioni a concentrazione nota

### 8.2.7 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono dei composti costituiti unicamente da atomi di carbonio e idrogeno (idrocarburi) in cui gli atomi di carbonio costituiscono più anelli (poli-ciclici) uniti tra loro. La classificazione degli IPA è basata sul numero e sulla disposizione relativa degli anelli. Il loro numero varia fra 2 e 5 anelli e possono essere costituiti da strutture lineari, piegate ecc. Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) gli IPA sono allo stato solido.

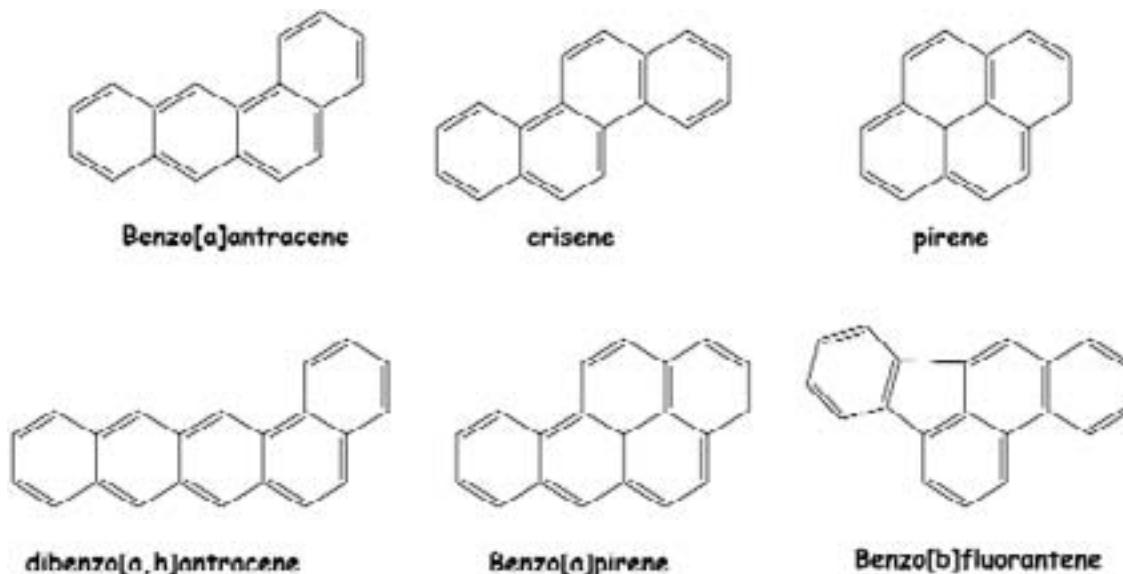


Figura 8.22 - Formula strutturale di alcuni idrocarburi policiclici aromatici.

In questi idrocarburi gli anelli benzenici (e talora anelli costituiti da 5 atomi di C) risultano "condensati" ovvero due anelli contigui sono sempre caratterizzati dall'avere un legame C-C in comune

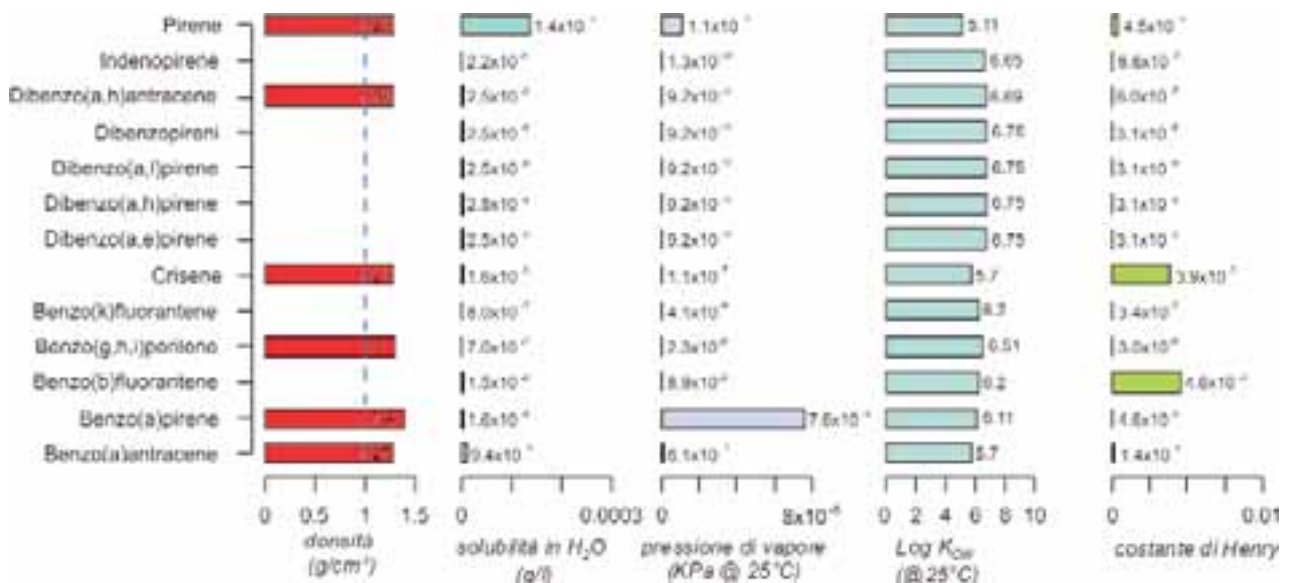
#### Origine

Gli idrocarburi policiclici aromatici possono avere un'origine naturale legata a incendi dei boschi, emissioni gassose durante le eruzioni vulcaniche, biosintesi ad opera di batteri, funghi ed alghe. Gli IPA possono costituire i componenti minori in alcuni giacimenti petroliferi. L'origine antropica degli IPA è invece connessa ad attività industriali di diversa natura quali produzione/lavorazione di combustibili (particolarmente gasolio ed oli combustibili), cokerie, produzione e lavorazione grafite, trattamento del carbon fossile. Le principali sorgenti sono individuabili nelle emissioni da motori diesel, da motori a benzina, da centrali termiche alimentate con combustibili solidi e liquidi pesanti; essi possono derivare anche da reazioni secondarie a carico della sostanza organica nei processi di smaltimento dei rifiuti solidi (discariche e inceneritori).

#### Presenza e mobilità nell'ambiente

Gli IPA mostrano una elevata affinità con la sostanza organica e viceversa una solubilità in acqua relativamente bassa (<1 mg/l). Queste caratteristiche spiegano la loro tendenza a rimanere adsorbiti al suolo e sottosuolo, e a formare legami con le particelle in sospensione nelle acque o a depositarsi nei sedimenti ricchi di carbonio organico. Le stesse caratteristiche fanno sì che gli IPA abbiano la tendenza ad accumu-





larsi nel particolato aeriforme organico ed inorganico che sotto l'azione degli agenti atmosferici può essere diffuso anche in ambienti lontani dall'attività industriale principale responsabile della loro produzione. Un'altra caratteristica degli IPA è quella di essere sostanze lipofile, cioè tendenti ad accumularsi nei grassi degli organismi viventi. Questo rappresenta un grave problema ecotossicologico poiché, pur mostrando bassa tossicità acuta, alcuni IPA si sono rivelati degli agenti cancerogeni e genotossici.

Figura 8.23 - Caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Si osservano le densità maggiori di quella dell'acqua, e, rispetto agli aromatici monociclici, essi mostrano valori di solubilità e pressione di vapore molto più bassi

**Metodi analitici**

Per la loro determinazione in campioni solidi esistono metodi differenti tutti basati su processi di estrazione. Nel caso di campioni liquidi la determinazione è direttamente eseguita sul campione. Dopo la fase di prelievo i campioni vanno conservati secondo le stesse modalità riportate per i composti aromatici. Le tecniche strumentali utilizzabili per la loro determinazione sono molteplici. Ad esempio la procedura riportata nel metodo EPA 8270C prevede l'utilizzo di un gas-cromatografo interfacciato ad uno spettrometro di massa (GC/MS). L'identificazione è effettuata per confronto dello spettro di massa con quello degli standard. L'analisi quantitativa utilizza gli standard interni. Vengono rilevati analiti nell'ordine dei ppb (µg/l). La procedura riportata nel metodo EPA 8310 prevede invece una separazione tramite HPLC seguita da una rivelazione fluorimetrica o spettrofotometrica (UV-vis) e la successiva analisi quantitativa previa costruzione di rette di calibrazione. Un altro metodo EPA (8100), generalmente consigliato per la rivelazione degli IPA in matrici solide, prevede la quantificazione degli IPA mediante gas-cromatografia dotata di rivelazione a ionizzazione di fiamma (FID). Anche in questo caso l'analisi quantitativa viene effettuata mediante le rette di calibrazione.

Figura 8.24 - Cromatografo HPLC utilizzato per le analisi di routine nei laboratori chimici. La cromatografia HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) si basa sulla differente affinità che i diversi componenti del campione manifestano nei confronti della fase mobile (un singolo solvente o una miscela opportuna) che viene fatta correre attraverso la colonna in cui è posta la fase stazionaria. All'uscita della colonna un rivelatore (basato sulla spettroscopia di fluorescenza, UV-visibile e MS) segnala il passaggio dei diversi componenti della miscela ad un sistema di elaborazione dei segnali che restituisce il cromatogramma



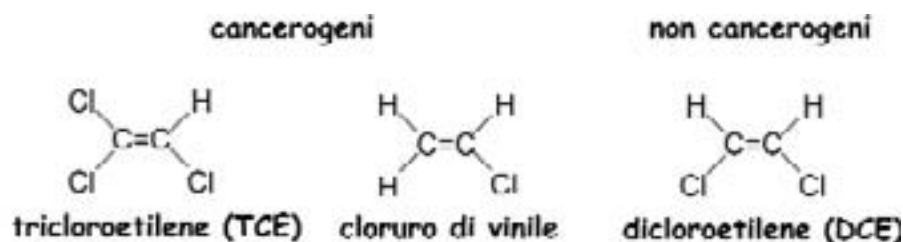
### 8.2.8 Alifatici clorurati cancerogeni e non cancerogeni

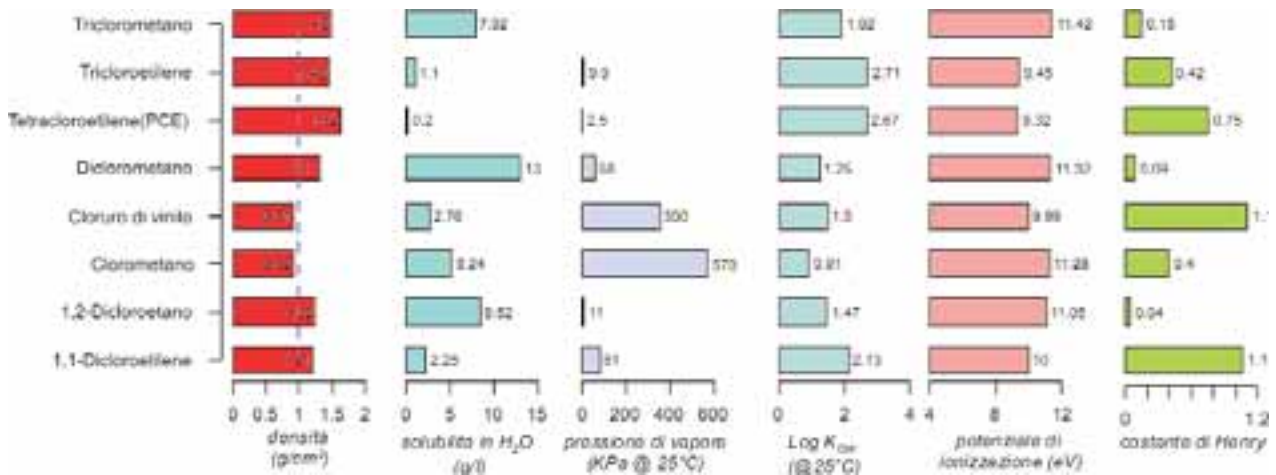
I composti alifatici clorurati cancerogeni sono costituiti da atomi di carbonio disposti in catene lineari e circondati da atomi di idrogeno e di cloro. Tali composti sono definiti “saturi” quando ogni atomo di carbonio è legato a quattro atomi distinti, “insaturi” quando lungo la catena esiste uno o più doppi legami C-C. Partendo dal clorometano che costituisce il composto più semplice con un atomo di carbonio, tre di idrogeno ed uno di cloro, i composti alifatici clorurati in generale si differenziano in base alla lunghezza della catena (data dal numero di atomi di carbonio), dal grado di sostituzione di H da parte di Cl, dalla posizione degli atomi di Cl nella struttura. Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) i composti alifatici clorurati sono allo stato liquido tranne il clorometano ed il triclorometano che sono presenti allo stato gassoso.

#### Origine

I composti alifatici clorurati sono essenzialmente di origine antropica. In particolare la loro immissione nell'ambiente è dovuta sia ad attività industriali (settori farmaceutico, cosmetico, automobilistico, ecc.), sia a pratiche agricole.

Figura 8.25 - Alcuni esempi di struttura di alifatici clorurati. Questi composti sono costituiti da idrocarburi in cui uno o più atomi di H sono sostituiti da atomi di Cl



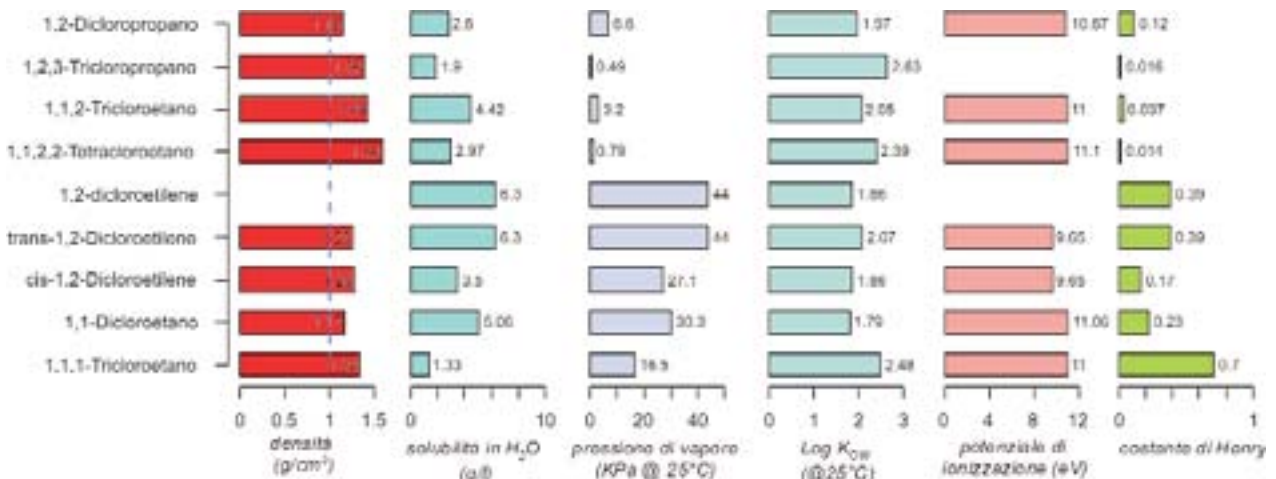


**Presenza e mobilità nell'ambiente**

In genere questi organo-clorurati mostrano una particolare stabilità indotta dal legame carbonio-cloro; la presenza del cloro, infatti, riduce notevolmente la reattività degli altri legami presenti nelle molecole organiche e di conseguenza la biodegradabilità ed il potenziale di attenuazione naturale. Questo fa sì che, una volta penetrati nell'ambiente, gli idrocarburi alogenati vengano degradati in tempi lunghi con il conseguente loro accumulo nell'ambiente stesso. Ciò è ancora più aggravato dal fatto che la maggior parte di essi risultano idrofobi, cioè non si sciolgono facilmente in acqua, ma diventano solubili solo se immersi in mezzi idrocarburo-simili come oli o tessuti adiposi (lipofilia). Anche se comunque poco solubili, la loro bassa solubilità è tale da essere assai maggiore del limite di tossicità, per cui sono inquinanti assai pericolosi per i potenziali recettori. Alcuni di questi composti quando presenti in atmosfera sono degradati dalla luce solare formando composti a base di cloro (HCl, acido tricloroacetico) e CO<sub>2</sub>. I composti alifatici clorurati mostrano una volatilità variabile ed una densità solitamente maggiore a quella dell'acqua (eccetto il clorometano e il cloruro di vinile); essendo

Figura 8.26 - Caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi alifatici clorurati cancerogeni. Si osserva che generalmente la densità della sostanza è direttamente proporzionale alla presenza degli atomi di Cl

Figura 8.27 - Caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi alifatici clorurati non cancerogeni. Si osserva che generalmente la densità della sostanza è direttamente proporzionale alla presenza degli atomi di cloro



poco miscibili con essa, tendono a depositarsi nelle porzioni più basse dell'acquifero come fluidi in fase propria (NAPL). Empiricamente ci si può aspettare la formazione di una fase propria quando la concentrazione di questi composti in acqua raggiunge dei valori pari a circa l'1% della solubilità effettiva. Un inquinante più denso dell'acqua, oltre a spostarsi lateralmente, tende infatti ad "affondare" verso la base dell'acquifero, andando a riempire le depressioni eventualmente presenti. Tali composti rientrano infatti in quel gruppo di elementi definiti dalla letteratura DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids) la cui rimozione dalle acque falda è spesso piuttosto difficile. Composti alifatici clorurati quali il dicloroetilene (DCE), il cloroetilene e il cloroetano possono derivare dai processi di degradazione anaerobica che avvengono, pur lentamente, a carico del percloroetilene (PCE, detto anche tetracloroetilene), il tricloroetilene (TCE) e l'1,1,1-tricloroetano (TCA). La conoscenza di tali catene di degradazione è essenziale per determinare lo spettro delle sostanze da ricercare. Ad esempio poiché è noto che il cloroetilene si può formare come degradazione di tricloroetilene in ambiente anaerobico, nei percolati di discariche si dovranno ricercare entrambi i composti.

#### Metodi analitici

Per la loro determinazione esistono differenti metodologie analitiche. Dopo la fase di prelievo i campioni vanno conservati secondo le stesse modalità riportate per i composti aromatici. I composti alifatici clorurati vengono determinati mediante analisi gas-cromatografica (vedi aromatici). Il gas-cromatografo è dotato di rivelatore a cattura di elettroni (ECD) specifico per i composti alogenati oppure è interfacciato ad uno spettrometro di massa (GC-MS).

#### 8.2.9 Alifatici alogenati cancerogeni

Rispetto al precedente gruppo, i composti alifatici alogenati cancerogeni contengono anche uno o più atomi di Br e conseguentemente sono caratterizzati da densità molto elevate (maggiori o uguali a 2 g/cm<sup>3</sup>). In condizioni normali sono allo stato liquido.

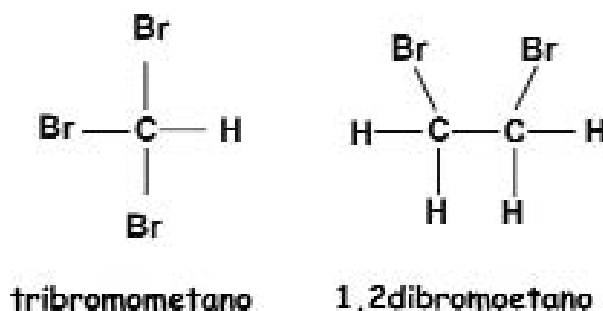


Figura 8.28 - Struttura di due molecole di idrocarburi alifatici alogenati. In questi composti, gli atomi di idrogeno possono essere sostituiti da bromo o cloro

**Origine**

L'immissione nell'ambiente dei composti alifatici alogenati è dovuta principalmente alle attività antropiche. Essi infatti sono utilizzati quali solventi per cere, grassi, olii, nella preparazione di prodotti chimici resistenti alle fiamme, di prodotti agrochimici, di agenti polimerizzanti ed ancora nei settori cosmetico, ospedaliero, farmaceutico, fotografico ecc. Il dibromoclorometano può essere disperso accidentalmente nell'ambiente durante il trattamento di clorinazione delle acque. Piccole quantità di bromoformio e dibromoclorometano possono essere sintetizzate da diverse specie di alghe.

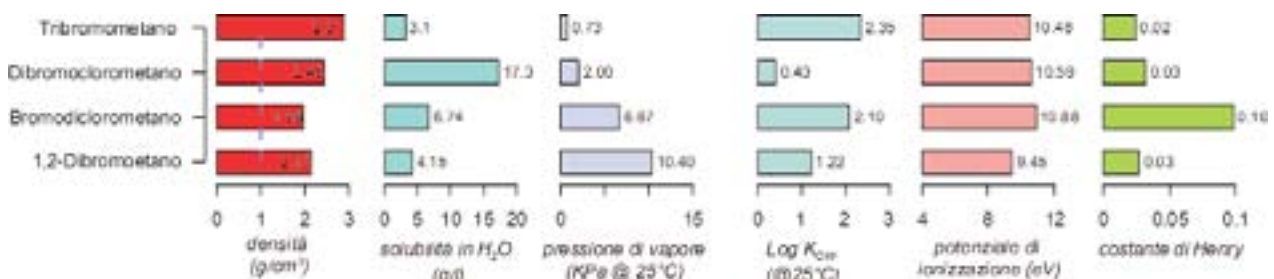
**Presenza e mobilità nell'ambiente**

Poiché questi composti sono caratterizzati da una volatilità piuttosto elevata, quando sono rilasciati nel suolo e nelle acque superficiali tendono ad evaporare nell'atmosfera. Qui sono soggetti ad una degradazione chimica nella troposfera (reazione con i radicali idrossile) e, al di sopra dello strato di ozono, a fotolisi piuttosto lente e tali da permettere un trasporto atmosferico anche su lunghe distanze. Nel suolo, la frazione non soggetta ad evaporazione, è interessata da degradazione ad opera dei batteri ed in parte può migrare in falda (in particolare il cloro-dibromometano). In falda i processi dominanti che agiscono su questi composti sono principalmente legati alla biodegradazione anaerobica laddove altri processi (ossidazione, idrolisi acquatica, bioaccumulo) non sono significativi.

**Metodi analitici**

Per la loro determinazione esistono metodi differenti. Anche per questa classe di composti valgono le procedure di conservazione riportate per i composti aromatici. I composti alifatici alogenati cancerogeni vengono determinati mediante analisi gas-cromatografica. Il gascromatografo è dotato di rivelatore a cattura di elettroni specifico per i composti alogenati (vedi alifatici clorurati) oppure interfacciato ad uno spettrometro di massa.

Figura 8.29 - Caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi alifatici alogenati cancerogeni. Essi sono caratterizzati da densità piuttosto elevate, alcune specie anche da elevata solubilità e volatilità. Si osserva che generalmente la densità della sostanza è legata sia al tipo che al numero di sostituenti presenti sulla catena idrocarburica

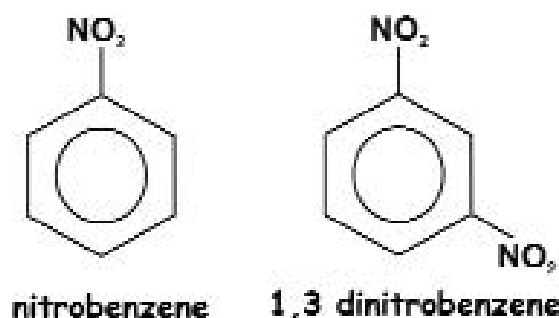




### 8.2.10 Nitrobenzeni

I nitrobenzeni sono composti organici caratterizzati dalla presenza di un anello aromatico e di gruppi che sostituiscono gli idrogeni formati da azoto ed ossigeno ( $\text{NO}_2$  è il gruppo nitro). I nitrobenzeni si differenziano in base al numero di atomi di gruppi nitro presenti nella molecola e dalla presenza di altri tipi di gruppi sostituenti contemporaneamente presenti (cloro). Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di  $20^\circ\text{C}$ ) i nitrobenzeni sono allo stato solido tranne il nitrobenzene che è presente in condizioni naturali allo stato liquido.

Figura 8.30 - Nei nitrobenzeni, gli atomi di idrogeno sono sostituiti dal gruppo  $\text{NO}_2$  e in subordine dal Cl



#### Origine

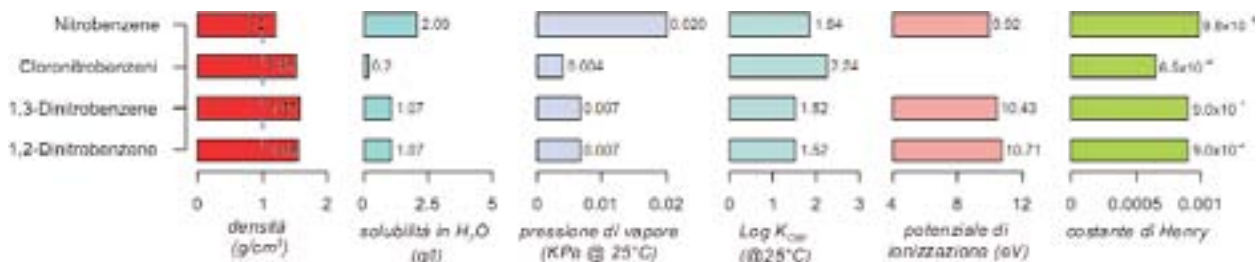
I nitrobenzeni sono immessi nell'ambiente in seguito ad attività industriali (settori farmaceutico, cosmetico, automobilistico, di armi e munizioni, di detersivi, ecc.). Possono inoltre derivare da alcune pratiche agricole. In particolare il nitrobenzene è impiegato nella produzione dell'anilina, un'importante composto intermedio nelle sintesi chimiche industriali di prodotti quali i coloranti.

#### Presenza e mobilità nell'ambiente

Questi composti mostrano una tendenza piuttosto scarsa ad assorbirsi alle particelle del terreno, ad eccezione dei terreni ricchi di minerali argillosi. Pertanto essi tendono ad essere lisciviati dalla matrice solida. Data la scarsa volatilità il passaggio dal suolo alla fase aerea è piuttosto lento; in atmosfera essi sono soggetti a reazioni quali la fotolisi o a reazioni con radicali idrossile. Condizioni anaerobiche nel suolo favoriscono la riduzione di nitrobenzeni in ammine aromatiche. Questi composti mostrano una solubilità piuttosto bassa e una scarsa attitudine a bioconcentrarsi.

#### Metodi analitici

La loro determinazione può essere ottenuta mediante l'applicazione di procedure analitiche differenti. Dopo il prelievo i campioni devono essere conservati secondo modalità riportate per gli aromatici, ovvero in recipienti di vetro o di alluminio a  $-20^\circ\text{C}$  fino all'analisi che dovrà essere effettuata entro 15 giorni dal campionamento (se i campioni vengo-



no estratti, gli estratti potranno essere analizzati entro 40 giorni dall'estrazione). I nitrobenzeni vengono determinati mediante analisi gascromatografica accoppiata ad uno spettrometro di massa (metodo EPA 8270), come descritto in precedenza per gli alifatici clorurati.

Figura 8.31 - Caratteristiche chimico-fisiche dei nitrobenzeni. Questi composti sono caratterizzati da densità maggiori di quella dell'acqua

### 8.2.11 Clorobenzeni

I clorobenzeni sono composti organici caratterizzati dalla presenza di un anello aromatico ovvero un anello di sei atomi di carbonio con tre legami doppi delocalizzati e dalla presenza di atomi di cloro sostituenti gli idrogeni sull'anello. I clorobenzeni si differenziano in base al numero di atomi di cloro presenti nella molecola. Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) i clorobenzeni si presentano alcuni allo stato solido altri allo stato liquido.

#### Origine

La presenza nell'ambiente dei clorobenzeni deriva dagli scarichi domestici (prodotti per la pulizia, ecc.) da prodotti utilizzati in agricoltura (pesticidi, insetticidi, ecc.) da combustioni incomplete, emissioni industriali di solventi clorurati e dalle emissioni veicolari. Alcuni clorobenzeni sono ampiamente utilizzati quali solventi nelle industria di adesivi, lucidi, cere.

#### Presenza e mobilità nell'ambiente

Questi composti mostrano proprietà chimico fisiche variabili fra di loro conseguentemente lo è anche il loro comportamento nelle matrici

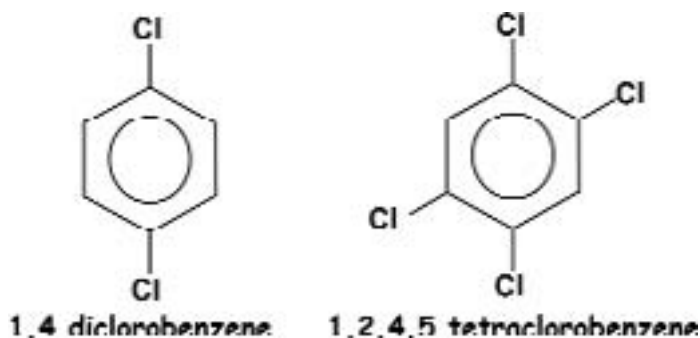


Figura 8.32 - Nei clorobenzeni, gli atomi di idrogeno sono sostituiti dal cloro. La sostituzione può essere totale come nel caso dell'esaclorobenzene

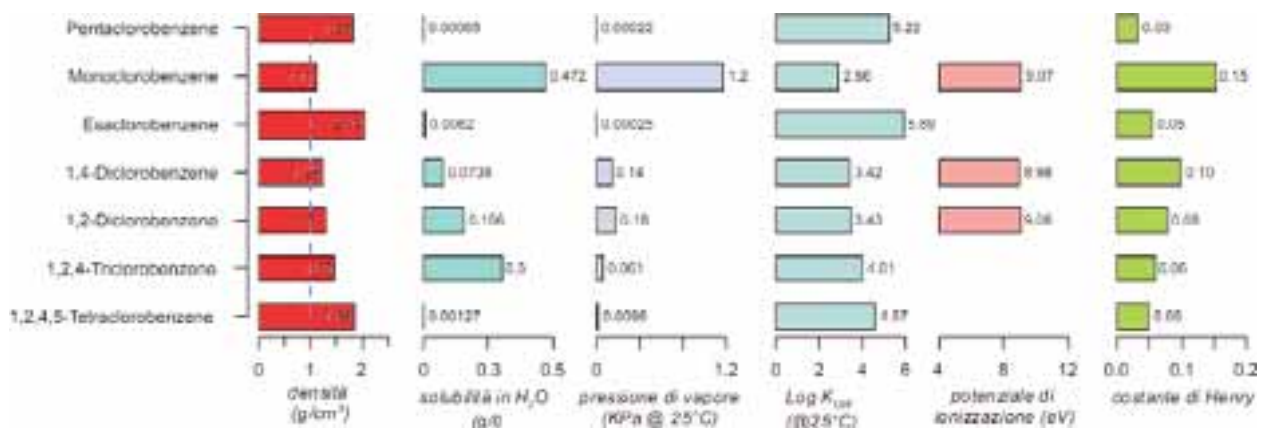


Figura 8.33 - Caratteristiche chimico-fisiche dei clorobenzene. Sono caratterizzati da densità piuttosto elevate e alcune specie anche da elevata solubilità e volatilità. Si osserva che generalmente la densità della sostanza è direttamente proporzionale alla presenza degli atomi di Cl

ambientali. I composti a basso grado di clorurazione, (mono-clorobenzene e di-clorobenzene), sono caratterizzati da una elevata volatilità (sono cioè dei VOC) e buona solubilità in acqua. Gran parte del clorobenzene presente nel suolo superficiale passa in atmosfera; in terreni sabbiosi e privi di sostanza organica, tuttavia, data la sua mobilità e scarsa biodegradabilità può anche raggiungere la falda. In suoli con elevata frazione organica esso può essere trattenuto in forma stabile. I composti ad elevato grado di clorurazione, come penta-clorobenzene e esaclorobenzene (HCB), sono più idrofobi, tendono ad essere e rimanere legati al carbonio organico e sono caratterizzati da una elevata persistenza nelle matrici ambientali. Sebbene soggetto ad una lenta fotodegradazione in atmosfera e a degradazione batterica, l'HCB è particolarmente persistente e mobile nell'ambiente. Basse concentrazioni di HCB nell'atmosfera (40 pg/m<sup>3</sup>) e nell'acqua (qualche decina di pg/l) sono ormai rinvenute anche lontano dalle sorgenti di immissioni, e suggeriscono una ridistribuzione globale di questo composto. L'HCB si accumula nei tessuti grassi degli organismi.

#### Metodi analitici

I metodi di prelievo, conservazione e le procedure analitiche per la determinazione dei clorobenzene sono le stesse riportate per i nitrobenzene.

#### 8.2.12 Fenoli non clorurati

I fenoli non clorurati sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un anello aromatico ovvero un anello di sei atomi di carbonio con tre legami doppi delocalizzati e dalla presenza di un gruppo OH. I fenoli non clorurati si differenziano in base alla presenza e/o assenza di gruppi sostituenti (OCH<sub>3</sub>) oltre al gruppo ossidrilico ed alla posizione che essi hanno sull'anello. Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) i fenoli non clorurati si presentano allo stato solido eccetto il meta-metilfenolo che è liquido.

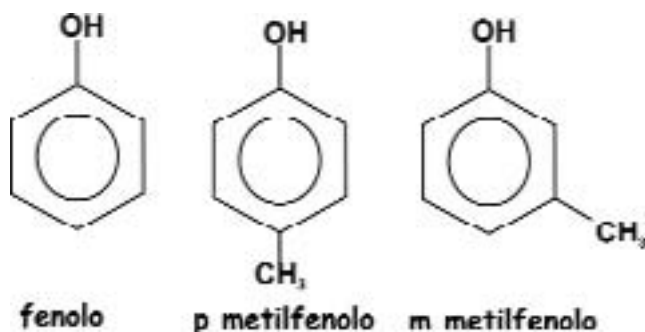


Figura 8.34 - Nel fenolo un gruppo OH, sostituisce l'idrogeno di un anello benzenico. La sostituzione di altri atomi di idrogeno con i gruppi metili (-CH<sub>3</sub>) origina i metilfenoli

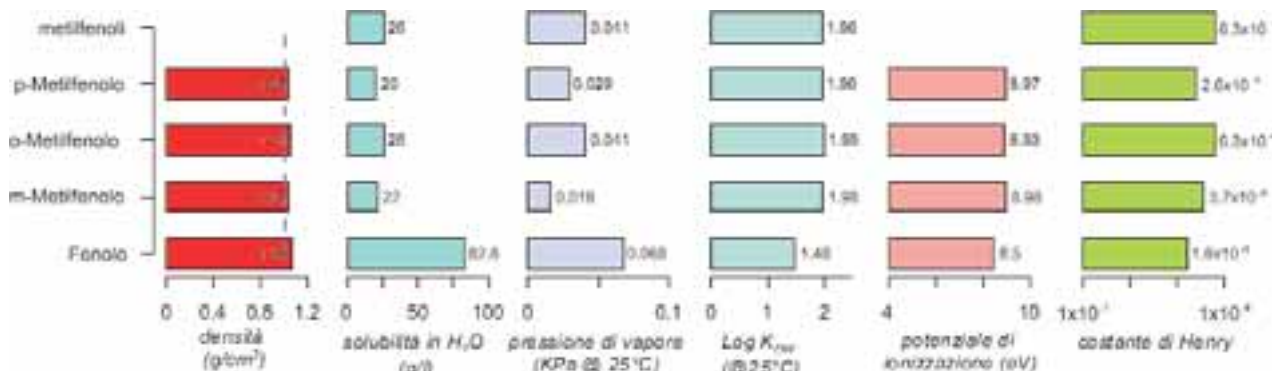
**Origine**

La diffusione nell'ambiente dei fenoli non clorurati è principalmente legata ad attività antropiche afferenti all'industria chimica, farmaceutica (soprattutto in virtù delle loro proprietà antisettiche e germicide), alla produzione di fertilizzanti, esplosivi, vernici, solventi ecc. In generali il fenolo è ampiamente utilizzato quale intermedio per la produzione di altri prodotti chimici quali ad esempio le resine fenoliche e il caprolattame (utilizzato nelle produzione di nylon e fibre sintetiche). Esso inoltre è prodotto nei processi di raffinazione di prodotti petroliferi, con particolare riferimento alla conversione di carbone in combustibili gassosi o liquidi. I fenoli non clorurati possono essere rilasciati nell'ambiente anche dagli impianti di trattamento di acque reflue, e dalla combustione nei motori diesel. L'origine naturale è legata alla decomposizione della sostanza organica; il fenolo è un costituente di olii naturali quali il timolo e il carvacrol presenti nel timo e nell'origano.

**Presenza e mobilità nell'ambiente**

In atmosfera i fenoli non clorurati partecipano attivamente a reazioni con radicali ossidrilici durante il giorno e radicali nitrati durante la notte. In virtù di questi processi il loro tempo di dimezzamento in questa matrice ambientale è piuttosto breve, nell'ordine di qualche decina di ore. Data la loro elevata solubilità in acqua questi composti possono essere rimossi dall'atmosfera durante le precipitazioni. Generalmente il fenolo può essere più o meno adsorbito dal suolo in funzione della quantità di

Figura 8.35 - Caratteristiche chimico-fisiche dei fenoli non clorurati. Questo gruppo di composti ha una densità simile a quella dell'acqua e una solubilità elevata.



sostanza organica presente. In terreni poveri di sostanza organica la mobilità del fenolo aumenta e quindi questo contaminante può raggiungere la falda. Tuttavia i processi di biodegradazione a carico dei fenoli sono talmente rapidi nei suoli che l'eventualità di raggiungimento della falda si verifica solo in presenza di grosse quantità di contaminante. Nelle acque superficiali i fenoli non clorurati sono soggetti a biodegradazione e la velocità del processo cambia in funzione della quantità di ossigeno e quindi del tipo di batteri in grado di degradarli. I fenoli non clorurati sono facilmente assunti dalle piante, ma la decomposizione in CO<sub>2</sub> legata ai processi di respirazione impediscono un significativo bioaccumulo. Anche gli organismi acquatici non mostrano tendenze al bioaccumulo di fenoli nei tessuti.

#### Metodi analitici

I metodi di prelievo, conservazione e le procedure analitiche per la determinazione dei fenoli non clorurati sono le stesse riportate per i nitrobenzeni.

#### 8.2.13 Fenoli clorurati

I fenoli clorurati sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un anello aromatico ovvero un anello di sei atomi di carbonio con tre legami doppi delocalizzati, dalla presenza di un gruppo OH e dalla presenza di atomi di cloro. I fenoli clorurati si differenziano soprattutto in base al numero ma anche alla posizione che occupano gli atomi di cloro sull'anello. Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) i fenoli clorurati si presentano allo stato solido eccetto il 2-clorofenolo che è liquido.

#### Origine

La diffusione nell'ambiente di questi composti è principalmente legata ad attività antropiche. Le potenziali fonti di contaminazione sono i processi di clorinazione per esempio nel trattamento delle acque reflue (contenenti fenoli) o della polpa di legno per la produzione di carta (diclorofoenolo), l'incenerimento dei rifiuti urbani, la produzione di insetticidi, preservanti di legno e colla, erbicidi. Questi composti possono essere rilasciati anche nei processi di combustione di carburanti fossili.

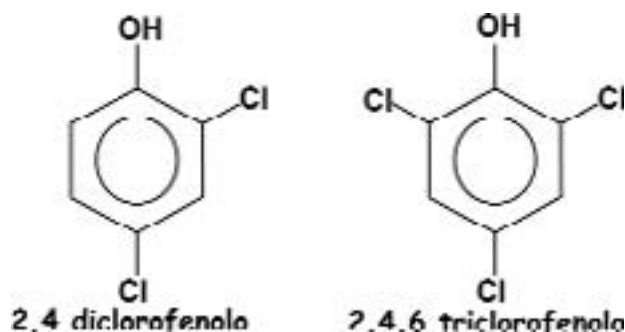


Figura 8.36 - Nei fenoli clorurati, a parte la sostituzione di un atomo di H con un gruppo OH, gli altri idrogeni sono sostituiti da Cl



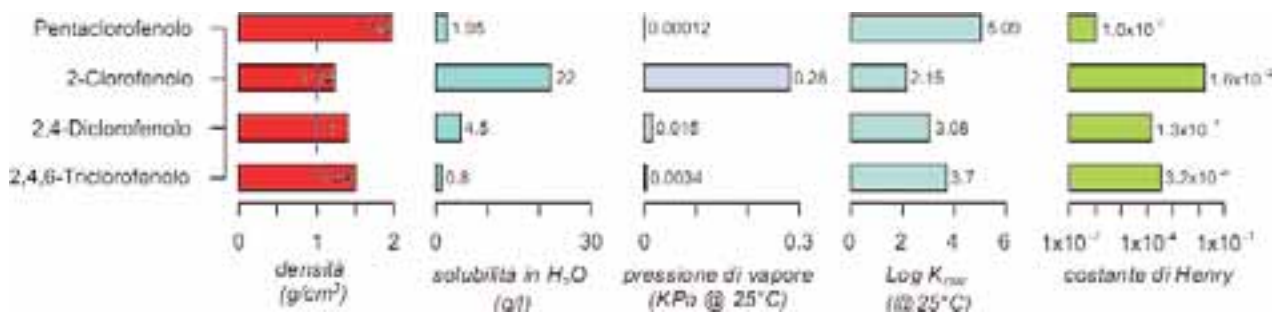


Figura 8.37 - Caratteristiche chimico-fisiche dei fenoli clorurati. Questo gruppo di composti ha una densità maggiore di quella dell'acqua ed una solubilità relativamente elevata

*Presenza e mobilità nell'ambiente*

In atmosfera i fenoli clorurati partecipano attivamente a reazioni con radicali ossidrilici; essi possono essere anche rimossi dalle acque meteoriche. Nel suolo sono facilmente biodegradabili in ambiente aerobico mentre in condizioni anaerobiche risultano molto persistenti. L'adsorbimento al suolo dipende principalmente dalla frazione organica, dalla granulometria e dalle condizioni chimico-fisiche. Ordinariamente l'adsorbimento al suolo può essere considerato medio-alto e pertanto non ci si attende una lisciviazione significativa verso la falda, eccetto per i suoli sabbiosi dove la mobilità è elevata o in suoli dove i processi di biodegradazione sono lenti. Nelle acque superficiali questi composti sono soggetti ad elevati tassi di biodegradazione e di adsorbimento sul sedimento e non mostrano in genere tendenze al bioaccumulo negli organismi acquatici, eccetto per certe specie.

*Metodi analitici*

I metodi di prelievo, conservazione e le procedure analitiche per la determinazione dei fenoli clorurati sono le stesse riportate per i nitrobenzeni.

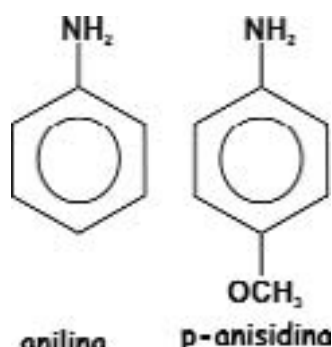
**8.2.14 Ammine aromatiche**

Le ammine aromatiche sono composti organici contenenti azoto, costituiti da un anello aromatico in cui un H è sostituito da un gruppo NH<sub>2</sub>. Le ammine aromatiche si differenziano in base alla presenza e posizione sull'anello aromatico di altri gruppi sostituenti oltre al gruppo NH<sub>2</sub>. La normativa indica le concentrazioni di riferimento per 5 ammine: anilina, o-anisidina, m,p-anisidina, difenilamina, p-toluidina. Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) le ammine aromatiche si presentano alcune allo stato solido altre allo stato liquido.

*Origine*

Le fonti di immissione nell'ambiente coincidono generalmente con quelle definite per altre classi di composti organici (composti aromatici, clorurati, ecc.). Il principale utilizzo delle ammine aromatiche è nell'indu-

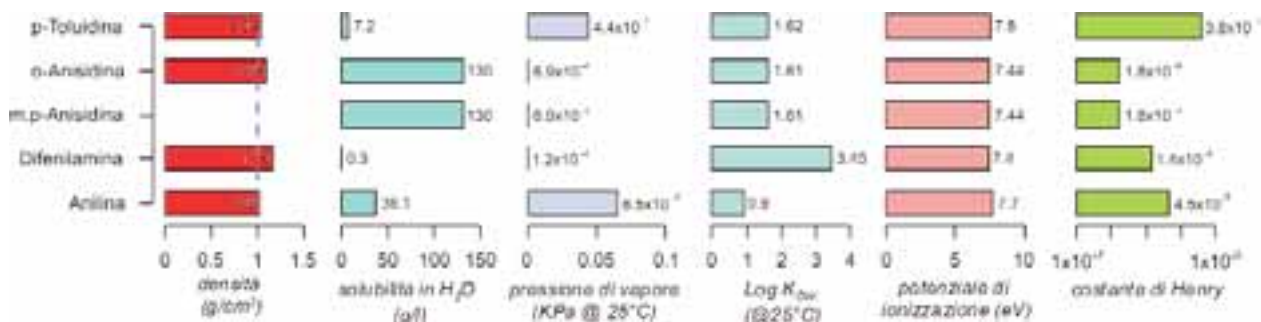
Figura 8.38 - Nelle ammine aromatiche, il sostituto caratterizzante il gruppo è  $\text{NH}_2$ , cui possono aggiungersi altri gruppi (es.  $\text{OCH}_3$ ) che sostituiscono gli atomi di idrogeno



stria cosmetica e in quella chimica quali composti intermedi nella sintesi di una gran varietà di prodotti organici (resine poliesteri, erbicidi, pesticidi, prodotti farmaceutici, adesivi, resine epossidiche, vernici) e nei processi di raffinazione/lavorazione di prodotti petroliferi. In natura l'anilina è presente in tracce in prodotti quali, ad esempio, cereali, fagioli, tè.

#### *Presenza e mobilità nell'ambiente*

Il rilascio nelle matrici ambientali avviene principalmente attraverso le acque reflue di siti industriali e percolato da discariche. A causa della bassa volatilità (SVOC) l'anilina presente nel suolo o nelle acque passa difficilmente allo stato aeriforme, dove è soggetta ad una rapida degradazione chimica indotta dai radicali prodotti dalla radiazione solare e a fotolisi. Da queste reazioni si producono altri composti quali, ad esempio, N-metil-anilina, e fenoli. Nel suolo le ammine aromatiche si possono adsorbire alle particelle solide in funzione delle caratteristiche del suolo stesso (in particolare contenuto di materia organica e pH) e sono soggette ad una rapida biodegradazione ed ossidazione con produzione di  $\text{CO}_2$ . Il loro comportamento dipende fortemente dal pH dell'ambiente in cui si trovano: in ambiente basico questi composti sono in forma non ionica e quindi praticamente neutri rispetto al terreno, mentre in ambiente acido i fenomeni di scambio ionico col terreno diventano rilevanti, aumenta la frazione adsorbita al terreno, ne viene ridotta la mobilità ed aumentato il tempo di persistenza. Il tempo di semivita nel suolo stimato per l'anilina è meno di una settimana. Nella fase acquosa l'anilina è soggetta a biodegradazione, fotodegradazione (per le acque superficiali) e ad adsorbimento sui sedimenti e sulle sostanze umiche in particolar modo a pH bassi. Qualora l'adsorbimento avvenga su colloidali organici, il processo favorirà la persistenza ed il trasporto del contaminante nelle acque di falda. L'anilina non mostra evidenze di bioaccumulo negli organismi acquatici, tuttavia essa è assorbita e metabolizzata dai pesci.



**Metodi analitici**

I metodi di prelievo, conservazione e le procedure analitiche per la determinazione delle ammine aromatiche sono le stesse riportate per i nitrobenzeni.

**8.2.15 Fitofarmaci**

I fitofarmaci rappresentano una classe molto eterogenea di molecole organiche che comprende sia composti organici alifatici ciclici sia composti organici aromatici, entrambi caratterizzati dalla presenza di cloro nella molecola. I fitofarmaci sono classificati in funzione del loro utilizzo: insetticidi, anticrittogamici o fungicidi, diserbanti ed erbicidi, acaricidi, antigermoglianti, conservanti, ecc. Questi contaminanti sono costituiti da diverse famiglie caratterizzate da radicali e strutture proprie (es. organofosforati, organoclorurati, piretroidi, carbammati, triazolici, ecc.) . Nelle normali condizioni ambientali (pressione di 1 atm e temperatura di 20°C) i fitofarmaci si presentano allo stato solido.

**Origine**

Il rilascio nelle matrici ambientali può avvenire occasionalmente in corrispondenza dei siti di produzione e, più normalmente, a seguito delle pratiche agricole.

Figura 8.39 - Caratteristiche chimico-fisiche delle ammine aromatiche. Questo gruppo di composti ha una densità simile a quella dell'acqua e solubilità piuttosto elevate ad eccezione della difenilammina, scarsamente solubile

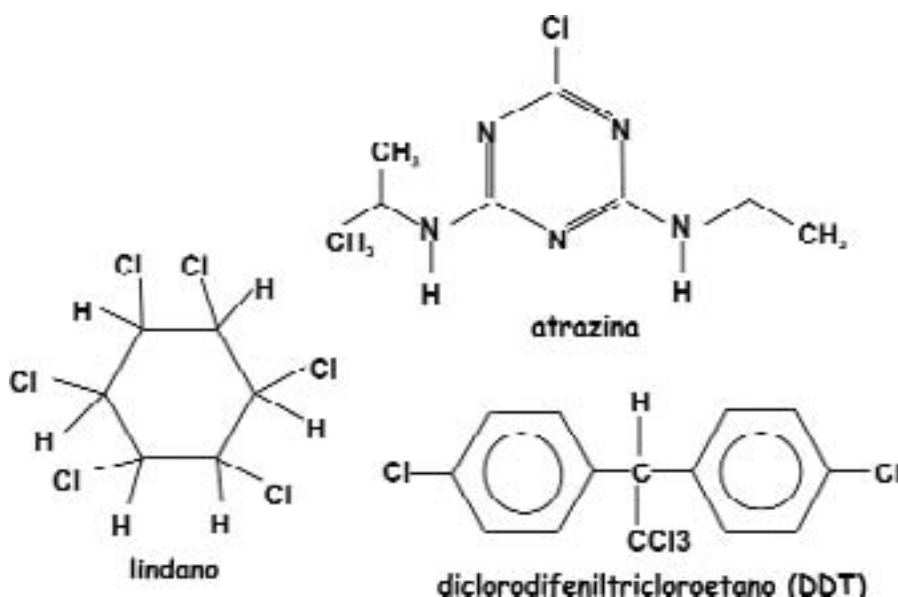


Figura 8.40 - I fitofarmaci sono molecole complesse che nella loro struttura includono sia anelli aromatici che elementi alifatici (lineari), in cui H è sostituito da Cl, N o da altri elementi

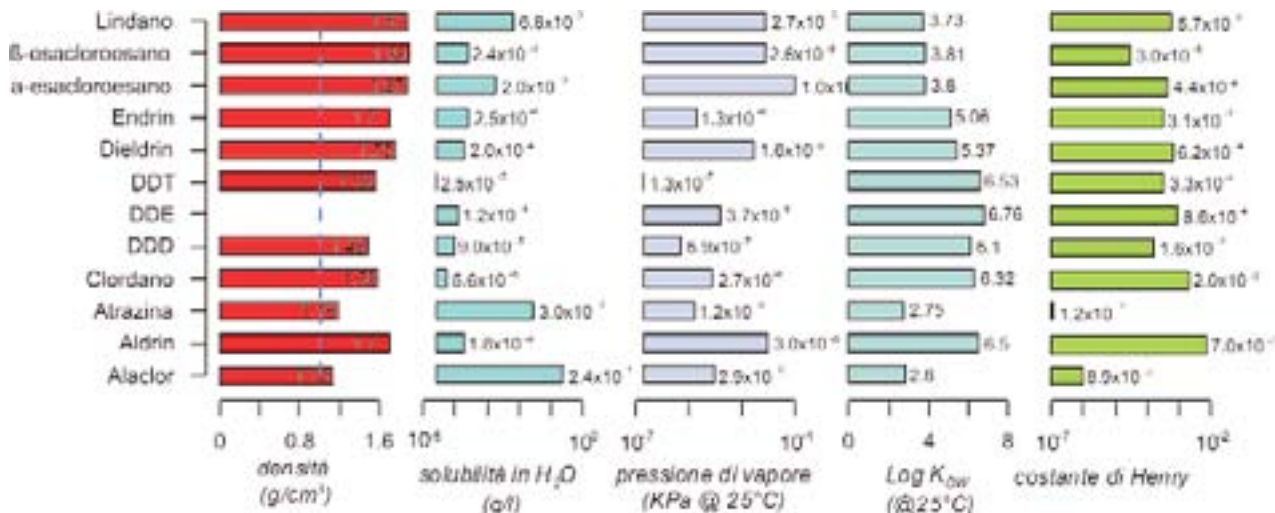


Figura 8.41 - Caratteristiche chimico-fisiche di alcuni fitofarmaci. Questo gruppo di composti ha densità maggiore a quella dell'acqua e scarsa solubilità

**Presenza e mobilità nell'ambiente**

In linea generale i fitofarmaci tendono ad essere fortemente adsorbiti alla fase solida del terreno e al particolato; sono inoltre composti idrofobi e sono molto persistenti nell'ambiente. La frazione solubilizzata in acqua (minima) tende a volatilizzare in aria. Data l'estrema complessità di questa classe è difficile definirne le caratteristiche di presenza e mobilità nelle matrici ambientali. Fra gli organoclorurati è abbastanza diffuso il lindano (esaclorocicloesano) un' insetticida utilizzato per colture di cereali, frutta e verdura, aree boschive. Nel suolo il lindano è scarsamente volatile e lentamente viene lisciviato verso la falda. In ambiente aerobico è difficilmente degradabile, al contrario in ambiente anaerobico si degrada rapidamente. Esso mostra la tendenza a bioaccumularsi nei pesci. L'atrazina è un erbicida "triazinico" utilizzato in Italia fino ai primi anni '90 per il controllo delle erbe infestanti in numerose colture (mais, canna da zucchero, pascoli) e in silviculture. Questa molecola è presa come esempio per la sua elevata persistenza ambientale e diffusione, specie in passato, nelle acque superficiali e di falda. A fronte di una solubilità non elevatissima, l'atrazina è caratterizzata da una elevata stabilità dell'anello triazinico: il solido legame con i colloidi organici del terreno, determina il rilascio continuato e prolungato nel tempo. La persistenza nell'ambiente è inoltre favorita anche dalla scarsità di biodecompositori in grado di metabolizzare completamente queste sostanze.

**Metodi analitici**

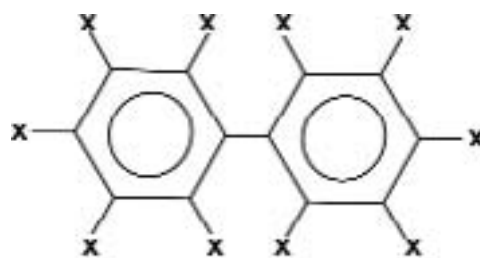
I metodi di prelievo, conservazione e le procedure analitiche per la determinazione dei fitofarmaci sono le stesse riportate per i nitrobenzeni.

### 8.2.16 Policlorobifenili

I policlorobifenili (PCB) sono composti organici molto stabili e possiedono inoltre proprietà tali (ininfiammabilità, bassissima volatilità a temperatura ambiente) per cui hanno avuto larghissimo uso nel campo industriale. Dal punto di vista strutturale essi sono caratterizzati da una struttura bifenilica alla quale si legano da uno a dieci atomi di cloro. In relazione al numero dei sostituenti cloro e alla posizione da loro occupata sulla molecola bifenilica, possono essere presenti 209 possibili congeneri, la cui miscelazione forma i cosiddetti AROCLOR. Tra tutti, solamente alcuni sono particolarmente tossici (12 PCB<sub>di</sub> diossina-simili); questi sono i congeneri nei quali gli atomi di cloro sono in posizione non-orto (PCB coplanari) o di congeneri con un unico atomo di cloro in una delle quattro posizioni orto (PCB mono-orto clorurati). Dal 1985 la commercializzazione dei PCB e dei PCT (policlorotrifenili) è vietata a causa dei loro effetti tossici sul sistema riproduttivo e della loro tendenza a bioaccumularsi. Nel tempo la resistenza all'azione di agenti chimici e biologici, nonché l'uso indiscriminato, hanno reso i PCB inquinanti ambientali pressoché ubiquitari. Sono stati inclusi (Protocollo UN/CEE di Stoccolma, Maggio 2001) nei cosiddetti POPs (Persistent Organic Pollutants), Composti Organici Persistenti.

#### Origine

I PCB, contrariamente alle diossine, sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente. Esistono due tipi di utilizzo dei PCB:



**policlorobifenili (PCB).**

Figura 8.42 - Formula strutturale dei PCB. Questi composti sono caratterizzati dalla presenza di due anelli aromatici legati da un legame semplice C-C. L'elevato numero di congeneri, 209, deriva dalle possibilità con cui gli atomi di Cl sostituiscono quelli di H nelle 10 posizioni (indicate dalla "x" in figura). Analogamente, per i policlorotrifenili le combinazioni con cui Cl e H occupano le 14 posizioni danno luogo a 8557 possibili congeneri

- nei sistemi chiusi come fluidi dielettrici in apparecchiature elettriche; in questo caso le principali vie di contaminazione sono perdite, incendi, incidenti, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato
- in sistemi aperti quali additivi per antiparassitari, ritardanti di fiamma, isolanti, vernici, carta carbone; in questi usi le principali fonti di contaminazione sono le discariche, la migrazione di particelle e l'emissione nell'atmosfera a seguito di evaporazione.

I PCB sono stati impiegati anche come lubrificanti, fluidi per impianti di



condizionamento e, tra il 1955 ed il 1975, furono additivati ai sigillanti di giunti di edifici in calcestruzzo allo scopo di incrementarne l'elasticità.

*Presenza e mobilità nell'ambiente*

I policlorobifenili presentano un'elevata stabilità chimica correlata alla scarsa biodegradabilità e pertanto entrano facilmente nella catena alimentare. Sono sostanze con elevati punti di fusione e di ebollizione, scarsamente solubili in acqua e marcatamente lipofili. Nell'ambiente sono presenti come miscele di congeneri in dipendenza delle diverse miscele commerciali originali; ogni congenero poi si distribuisce nelle matrici ambientali (aria, acqua, suolo e sedimenti) in dipendenza delle sue caratteristiche chimico-fisiche e pertanto i rapporti di concentrazione si modificano. La loro forte tendenza ad adsorbirsi alle superfici solide e al materiale organico cresce con l'aumentare del numero di atomi di cloro presenti sulla molecola. La biodegradazione è difficoltosa e lenta, PCB con alto grado di clorurazione sono estremamente resistenti all'ossidazione e all'idrolisi, questo implica una persistenza nell'ambiente che varia a seconda del congenero da anni a decenni.

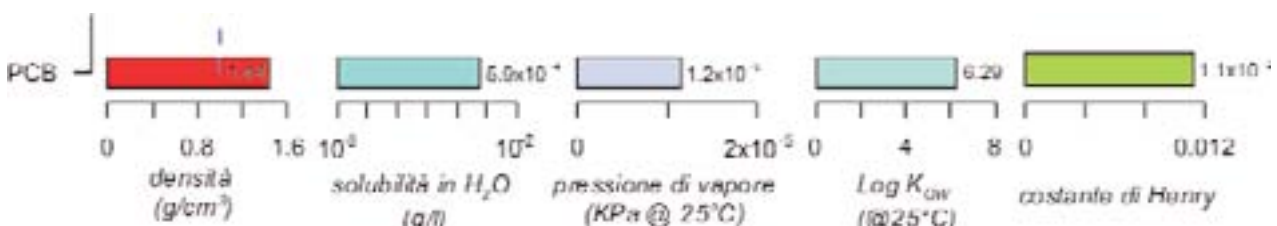
*Metodi analitici*

L'analisi per la determinazione dei PCB può essere mirata alla ricerca:

- dei singoli congeneri, anche se occorre considerare che la determinazione di tutti i 209 congeneri comporta un enorme dispendio economico ed analitico
- di alcuni di essi (ad esempio i 12 congeneri PCB<sub>dl</sub> o i 18 congeneri individuati nel Piano Nazionale Residui)
- di miscele di aroclor o di gruppi omologhi
- della Sommatoria dei PCB Totali (vengono determinati come sommatoria di tutti i congeneri singoli individuati e quantificati per mezzo di un fattore di risposta medio calcolato per ogni singola famiglia di clorurazione).

I metodi di prelievo, conservazione e le procedure analitiche per la determinazione dei PCB sono le stesse riportate per i nitrobenzeni. I metodi strumentali possono essere quelli descritti per gli alifatici clorurati quando la determinazione è effettuata mediante analisi gascromatografica con rivelatore ECD (metodo EPA 8082), oppure quelli descrit-

Figura 8.43 - Caratteristiche chimico-fisiche dei PCB. I valori riportati sono indicativi dei congeneri più diffusi



ti per i nitrobenzeni quando la determinazione è effettuata mediante GC accoppiata ad uno spettrometro di massa (metodo EPA 8270).

### 8.2.17 Diossine e furani

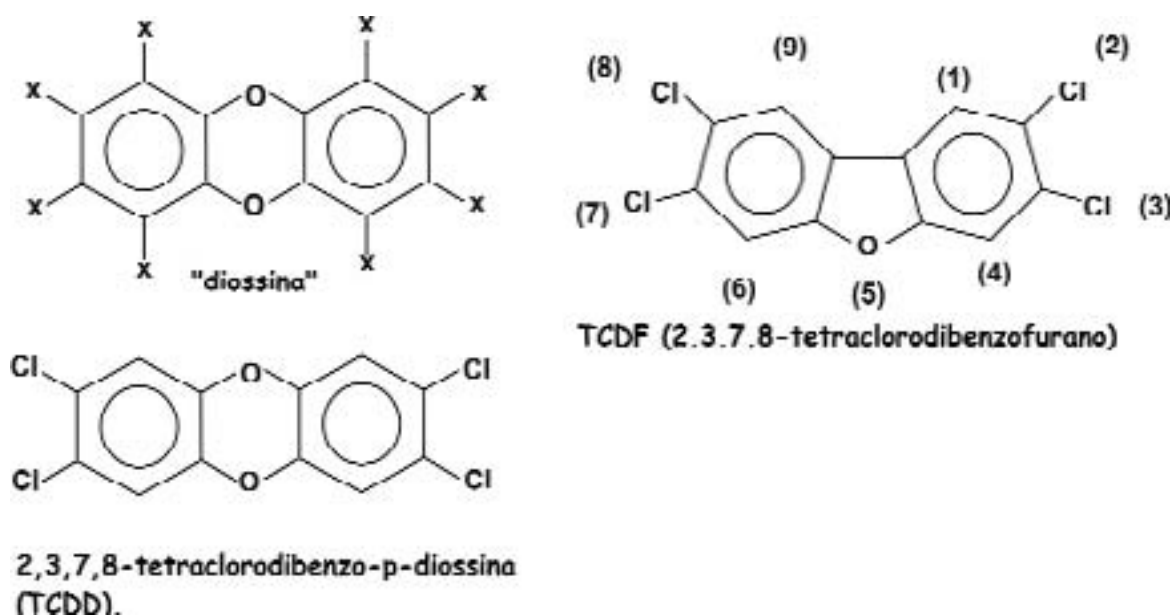
Il termine diossine indica genericamente numerosi composti policlorurati derivanti dalla dibenzo-diossina (anche abbreviati come PCDD: dibenzo-diossine policlorurate). La famiglia delle diossine, dal punto di vista strutturale, è caratterizzata dalla presenza 2 anelli aromatici legati da due "ponti ossigeno" ed è costituita da 75 congeneri (cioè molecole che, fissata la struttura degli atomi di C e O, variano per il numero e la posizione degli atomi di cloro). La famiglia dei furani (anche abbreviati come PCDF: dibenzo-furani policlorurati) si differenzia da quella delle diossine per la presenza di un solo ponte ossigeno che lega i due anelli aromatici ed è costituita da 135 congeneri che, analogamente alle diossine, si differenziano in base al livello di clorurazione. Alle diossine e furani si aggiunge un terzo gruppo con caratteristiche molto simili noti come "PCB<sub>dl</sub>" (policlorobifenili "dioxin-like").

La tossicità delle diossine dipende dal particolare tipo di congenere infatti, fra tutti i possibili congeneri, solo 17 tra diossine e furani (7 PCDD e 10 PCDF, tutti contenenti quattro o più atomi di cloro) e 12 specie tra i PCB<sub>dl</sub> hanno una certa rilevanza dal punto di vista tossicologico. Il più tossico di tutti i congeneri è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8-TCDD o TCDD), denominata in gergo semplicemente "diossina". Ad essa normalmente vengono riferiti gli altri congeneri tossici attraverso opportuni coefficienti di equivalenza.

#### Origine

Le diossine di per sé non rivestono alcuna utilità pratica, e non sono mai state un prodotto industriale. Sono tuttavia reperibili pressoché ovun-

Figura 8.44 - Struttura delle diossine e dei furani. Questi composti sono caratterizzati dalla presenza di due anelli benzenici (-dibenzo) legati da due ponti di ossigeno per le diossine e un ponte per i furani. I congeneri sia delle diossine che dei furani si differenziano per il numero e la posizione degli atomi di cloro (nella struttura denominata genericamente "diossina" le posizioni di "X" possono essere occupate da atomi di H o di Cl). A titolo di esempio per il TCDF è evidenziata il numero della posizione occupata dagli atomi di cloro, da cui deriva il nome specifico del congenere 2,3,7,8-TCDF



que nell'ambiente, ciò è dovuto alla elevata stabilità chimica e all'uso indiscriminato fatto nel recente passato di elevatissime quantità di prodotti chimici contaminati. Il problema della presenza delle diossine nell'ambiente è molto complesso, ed è probabile che una parte della diossina rinvenibile in ambiente possa avere avuto origine da fonti non ancora chiaramente individuate. Tra le fonti accertate di diossine rientrano sicuramente gli inceneritori, le cartiere, i cementifici, le fonderie, le raffinerie e gli impianti per la sintesi di materie plastiche. È stato inoltre dimostrato che le diossine si possono formare in molti processi di combustione con presenza molto bassa, anche se non nulla, di precursori clorurati (motori a combustione interna di auto, navi ed aerei, stufe e caminetti domestici, incendi forestali).

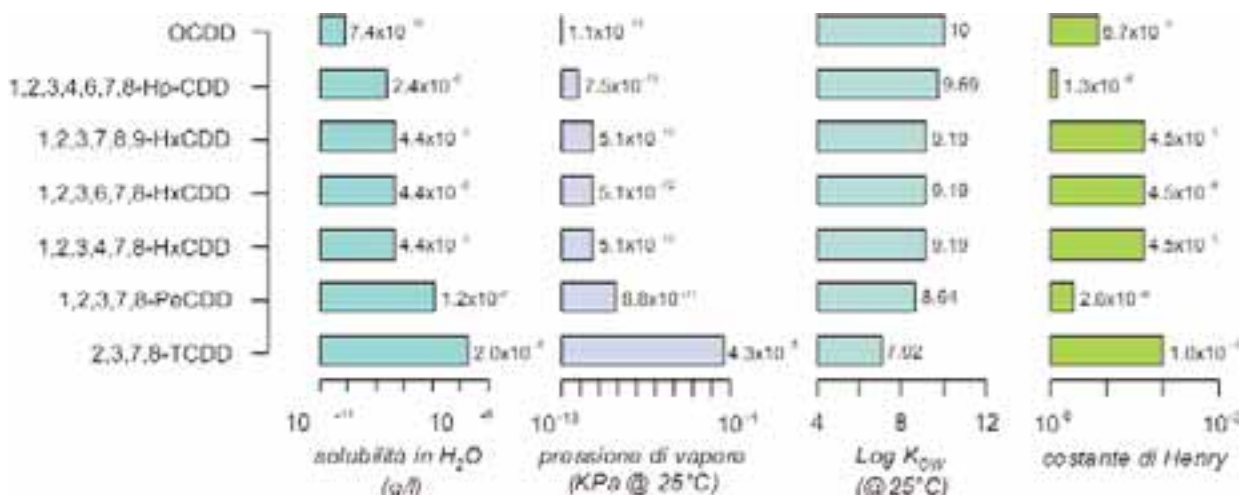
*Presenza e mobilità nell'ambiente*

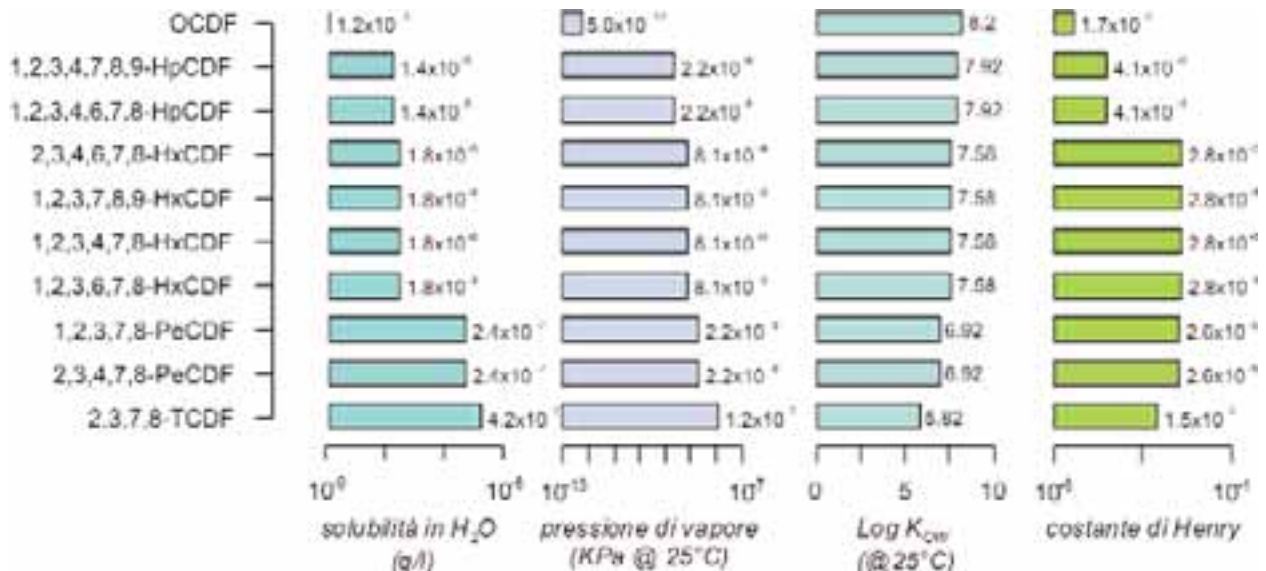
Tutti questi composti sono altamente lipofili, sostanzialmente insolubili in acqua, molto stabili chimicamente e fisicamente (fa eccezione una certa labilità fotochimica), in genere estremamente persistenti nell'ambiente e nei sistemi biologici. Le altre caratteristiche chimiche, oltre alla solubilità in acqua, vengono generalmente riportate solo per la TCDD che ha una densità pari a 1,8 g/cm<sup>3</sup>, una pressione di vapore a 25 °C trascurabile, un coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua pari a 6,8-7,02. Le altre diossine hanno caratteristiche chimico-fisiche paragonabili al loro capostipite.

*Metodi analitici*

PCDD, PCDF e PCB<sub>dl</sub> possono essere determinati mediante gas cromatografia a bassa (GC) o ad alta risoluzione (HRGC), accoppiata a spettrometria di massa a bassa (MS) oppure ad alta risoluzione (HRMS). I metodi più comunemente applicati per le determinazioni in bassa risoluzione sono i metodi EPA 8280 e EPA 8270, mentre quelli in alta sono i metodi EPA 1613 o EPA 8290 (determinazione di PCDD e

Figura 8.45 - Caratteristiche chimico-fisiche di alcuni congeneri di diossine





PCDF in HRGC/HRMS) e EPA 1668 (determinazione di PCB<sub>dl</sub> in HRGC/HRMS). Per il confronto con i limiti normativi, considerate le bassissime concentrazioni da determinare, è consigliata l'applicazione di metodi ad alta risoluzione.

Figura 8.46 - Caratteristiche chimico-fisiche di alcuni congeneri di furani

### 8.2.18 Idrocarburi

Con il termine "idrocarburi" si intende la classe di composti caratterizzata da una struttura, più o meno complessa, costituita da atomi di carbonio e di idrogeno. Questi ultimi quando sono sostituiti da elementi o gruppi di elementi diversi (es. Cl, Br, O, N, OCH<sub>3</sub>, ecc.) danno luogo ai composti organici descritti in precedenza (es. idrocarburi alifatici clorurati, diossine, ecc.). La normativa vigente prevede, per i terreni, la determinazione degli "idrocarburi leggeri" (C<sub>≤</sub>12) e "idrocarburi pesanti" (C<sub>></sub>12). La definizione e la differenziazione fra idrocarburi C<sub>≤</sub>12 e C<sub>></sub>12 non chiarisce se le due classi comprendano solo gli idrocarburi lineari o anche i ramificati e qual è l'idrocarburo più pesante (es. C30, C35, C40) cui fermarsi nella determinazione e quindi nel confronto con i limiti tabellari. Emergono inoltre alcuni aspetti critici sia nella fase di campionamento sia nella fase di analisi del campione per mancanza di metodiche specifiche che rilevino con precisione tale distinzione. Nel caso delle acque non è prevista una distinzione tra le due classi di idrocarburi ma piuttosto la determinazione del parametro "idrocarburi totali" che secondo quanto proposto dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) deve comprendere unicamente la classe di idrocarburi a catena lineare. La proposta deriva dalla necessità di superare alcune problematiche di tipo analitico dato che la determinazione di idrocarburi a catena sia lineare che ramificata richiederebbe un impegno analitico non sempre sostenibile dai vari laboratori coinvolti nelle analisi delle acque di siti contaminati. Nella sostanza, sia per i suoli che per le acque il parame-

Figura 8.47 - La classificazione degli idrocarburi è effettuata in base al grado di saturazione e alla struttura delle catene formate dagli atomi di carbonio. Gli idrocarburi con legami C-C semplici sono detti saturi (paraffine), quelli insaturi con almeno un doppio o un triplo legame C-C sono detti rispettivamente olefine e acetilenici. In base alla struttura si riconoscono catene lineari, ramificate o cicliche. Gli idrocarburi aromatici costituiscono un gruppo a sé stante, caratterizzato dalla presenza dell'anello benzenico, un ibrido di risonanza descritto nella sezione degli idrocarburi aromatici. I prodotti petroliferi (es. benzine, diesel, avio) sono costituiti da miscele anche di centinaia di specie idrocarburiche

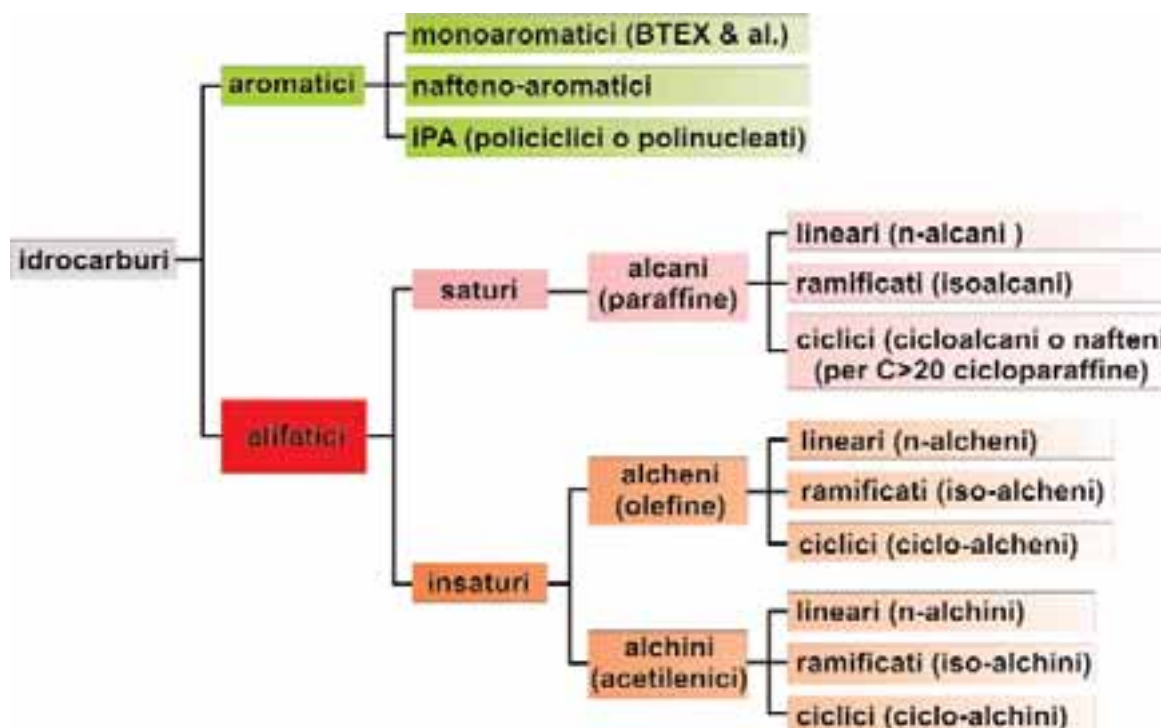
tro idrocarburi viene considerato un mero "indicatore" di contaminazione di origine petrolifera e quindi legato ai composti che costituiscono il petrolio greggio, e a quelli derivanti dai processi di raffinazione. Nella letteratura anglosassone ci si riferisce a questo parametro con il termine TPH (total petroleum hydrocarbon). Buona parte degli idrocarburi di origine petrolifera si trovano, in condizioni normali, allo stato liquido; i composti più leggeri C1-C4 risultano essere gassosi; per catene maggiori di C>20-25 essi si presentano allo stato solido.

### Origine

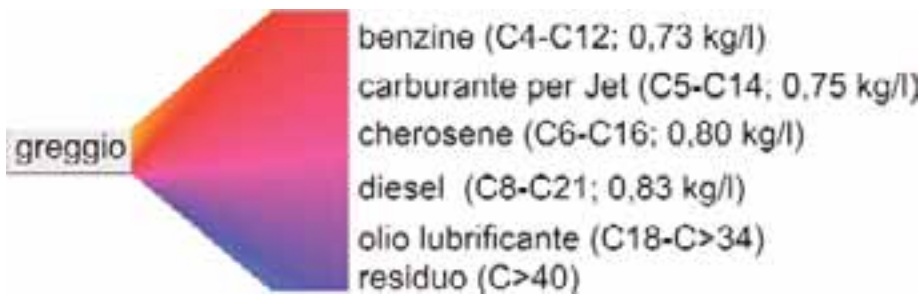
Questi composti possono avere origine sia naturale che antropica. L'origine naturale è legata a processi di trasformazione di sostanza organica soprattutto in condizioni anaerobiche o a processi di migrazione verso la superficie di idrocarburi presenti in giacimenti o sacche profonde. La contaminazione delle matrici ambientali da parte dell'uomo è legata a tutte quelle attività connesse al processo di *upstream* (estrazione) e *downstream* (distribuzione) degli idrocarburi e ai processi di raffinazione e di distribuzione dei prodotti lavorati (es. carburanti quali benzine, gasoli, oli combustibili).

### Presenza e mobilità nell'ambiente

Ciascuna miscela idrocarburica (es. greggio, diesel, benzina, JP4, ecc.) è composta da un numero variabile di sostanze organiche aventi distinte caratteristiche chimico-fisiche, con particolare riferimento alla densità e solubilità. I processi di trasporto e di degradazione a cui le miscele







idrocarburiche sono sottoposte devono pertanto essere descritti attraverso algoritmi che tengano conto di tali caratteristiche chimico-fisiche e delle caratteristiche del sito. Solitamente, per ogni composto, all'aumentare delle dimensioni della catena diminuisce la solubilità in acqua e la volatilità. Fenomeni più complessi possono avvenire durante la migrazione della miscela; ad esempio, a seguito di uno sversamento di una miscela di idrocarburi sul suolo, i vari componenti della miscela potranno percorrere la matrice suolo con tempi diversi, a causa della differente reattività che ciascun componente può avere nei confronti del suolo stesso. Tale fenomeno può pertanto provocare una variazione nella composizione della miscela seguendo il profilo verticale del suolo. Anche la diversa biodegradabilità dei vari composti idrocarburici può contribuire a tale variabilità. Il comportamento in acqua risulta altrettan-

Figura 8.48 - Attraverso la raffinazione del greggio che comprende processi quali la distillazione, l'alchilazione (processo atto ad aumentare il numero di ottani), il reforming, (sintesi per ottenere idrocarburi più pesanti a partire da molecole più leggere) o cracking (l'inverso del reforming) si ottiene la vasta gamma di specie necessarie per realizzare i prodotti finali di idrocarburi, che si distinguono per densità, viscosità, potere calorifico, punti di ebollizione, numero di atomi di C specifici. La composizione di questi prodotti comprende anche alcuni additivi (es. ammine, fenoli, metalli, alcool, ecc.) aventi funzioni specifiche (inibitori della corrosione, antiossidanti, migliorativi delle performance, ecc.)

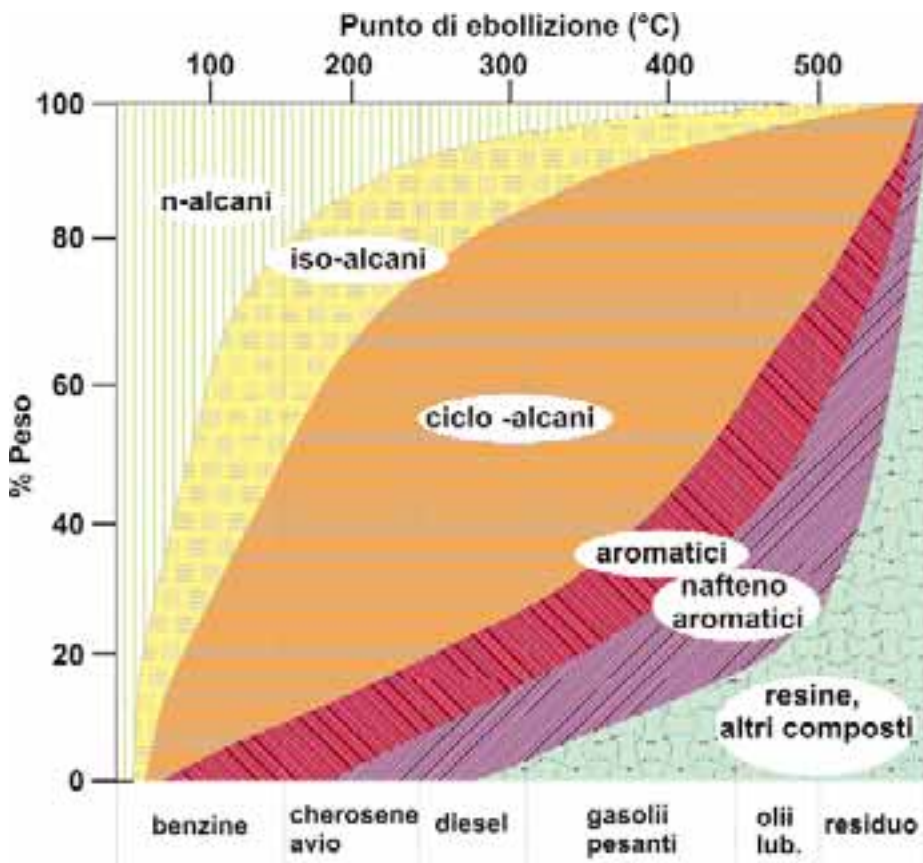


Figura 8.49 - Distribuzione dei gruppi di idrocarburi in alcuni prodotti petroliferi. Nelle benzine prevalgono gli idrocarburi saturi a catena lineare e ramificata aventi C compreso fra 4 e 12; spostandosi verso destra si raggiungono i campi dei prodotti più pesanti. Le resine e le cere che costituiscono buona parte del residuo sono formate da idrocarburi molto pesanti (es. terpeni) derivanti dalla polimerizzazione di paraffine e olefine

to variabile soprattutto in funzione della solubilità e della densità dei singoli componenti; in generale, la presenza di una elevata quantità di idrocarburi in falda può coincidere con la presenza di una fase separata dalla matrice acquosa della frazione idrocarburica (NAPL - Non Aqueous Phase Liquid).

#### *Metodi analitici*

Le difficoltà analitiche riguardano la differenziazione tra la frazione leggera  $C \leq 12$  e la frazione pesante  $C > 12$ . I metodi riconosciuti a livello internazionale, ed adottati dalle ARPA e dai soggetti privati non sono sufficientemente selettivi e pertanto non garantiscono una distinzione netta tra le due classi. Ad esempio il metodo EPA 8015b permette di distinguere, mediante GC, tra gli idrocarburi C6-C10 e quelli C10-C28: la suddivisione tra i due gruppi pertanto non corrisponde esattamente a quella indicata nella legislazione. Inoltre, per quanto riguarda i composti con meno di sei atomi di carbonio, l'elevata volatilità fa sì che sia molto improbabile trovarne residui nel terreno.

Data la complessità degli aspetti metodologici per la determinazione degli idrocarburi e vista l'assenza di una metodologia condivisa, per un approfondimento di questo delicato tema si rimanda ai metodi proposti dai vari enti competenti (es. EPA, ISO, APAT-IRSA).

I metodi analitici proposti dall'ISS per le matrici solide prevedono:

- nel caso della determinazione degli idrocarburi pesanti ( $C > 12$ ) un metodo basato sull'estrazione mediante un solvente alogenato, la purificazione dell'estratto e quindi la determinazione strumentale mediante spettrofotometria infrarossa (IR) o mediante gas-cromatografia. Nel primo caso, i criteri analitici su cui si basa la determinazione strumentale mediante IR portano a stimare l'eventuale presenza nella miscela di idrocarburi aromatici
- nel caso della determinazione degli idrocarburi leggeri ( $C \leq 12$ ) la procedura consiste in una serie di passaggi successivi che possono essere schematizzati nel prelievo del campione con eliminazione in campo della frazione più grossolana, essiccazione del campione con solfato sodico anidro, estrazione in ultrasuoni a temperatura ambiente con solvente organico, purificazione dell'estratto e infine analisi mediante GC/MS con il metodo dello standard esterno.

Il metodo riportato dall'EPA per gli idrocarburi derivati del petrolio (EPA 8440) prevede le stesse metodologie analitiche proposte dall'ISS per la determinazione degli idrocarburi pesanti, con l'unica differenza che l'estrazione viene effettuata mediante un fluido supercritico (EPA 3560). Nel caso dei metodi EPA non è prevista una differenziazione tra le due classi definite nella nostra normativa.

	Aromatici	IPA	Aليفاتici clorurati cancerogeni	Aليفاتici clorurati non cancerogeni	Aليفاتici alogenati cancerogeni	Nitrobenzeni	Clorobenzeni	Fenoli non clorurati	Fenoli clorurati	Ammine aromatiche	Fitofarmaci	Diossina, Furani e PCBdi	PCB
Agricoltura	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X		X
Automobilistica	X	X	X	X		X	X	X	X	X			
Smaltimento batterie esauste													
Gassificazione carbone		X											
Industria cosmetici	X		X	X	X	X	X	X	X	X			X
Attività di pulizia a secco	X		X	X			X	X					
Celle elettrolitiche													
Industria del vetro													
Produzione e utilizzo erbicidi								X	X		X	X	X
Ospedali	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Inceneritori		X						X	X			X	X
Discariche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Manifattura pelli	X							X					
Metallurgia	X		X	X			X	X				X	
Industria navale	X		X	X		X	X	X	X	X			
Munizioni e armi						X							
Vernici e inchiostri	X		X	X	X		X	X	X	X			X
Produzione erbicidi	X		X	X	X		X	X	X		X		X
Raffinerie	X	X				X		X	X				
Industria farmaceutica	X		X	X	X	X	X	X	X	X			X
Industria fotografica	X		X	X	X		X						
Produzione plastica	X	X	X	X	X		X	X	X				X
Industria della stampa	X		X	X									
Ferrovie	X	X	X	X			X	X			X	X	X
Recupero materiali ferrosi												X	X
Semiconduttori	X		X	X		X	X	X					
Fonderie													
Serbatoi interrati	X	X	X	X	X	X	X	X	X				X
Industria della carta			X	X			X	X	X	X		X	X
Impianti di gassificazione	X	X	X	X		VOCs e SVOCs non alogenati (IPA)	X	X					

Tabella 8.4 - Schema riassuntivo delle potenziali sorgenti dei contaminanti organici



## 9.1 Introduzione

Gli argomenti presentati nei capitoli precedenti trovano la loro applicazione nella progettazione e realizzazione del Piano di caratterizzazione, il cui scopo è quello di definire l'assetto geologico e idrogeologico, verificare la presenza o meno di contaminazione nei suoli e nelle acque e sviluppare un modello concettuale del sito.

Il principale riferimento normativo per i siti contaminati, rappresentato dal D.M. 471/99 "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del Decreto Legislativo 5 febbraio 1997, n. 22 e successive modificazioni e integrazioni", è stato recentemente sostituito dal D.Lgs. 152/06 "Norme in materia ambientale", più precisamente dalla Parte Quarta, Titolo V "Bonifica dei siti contaminati", il quale è, a sua volta, in corso di riformulazione. Stante tale situazione normativa in evoluzione, nel seguito si è preferito fare riferimento alle due norme, nella convinzione che gli argomenti trattati rivestano comunque un ruolo importante nella redazione del Piano di caratterizzazione.

Il Piano di caratterizzazione è previsto dal D.M. 471/99 che lo definisce come il primo livello d'approfondimento tecnico del progetto di bonifica; gli elementi per la sua redazione sono illustrati nell'allegato 4 "Criteri generali per la redazione del progetto di bonifica" e nell'allegato 2 "Procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni".

Il più recente D.Lgs. 152/06 prevede il Piano di caratterizzazione all'articolo 242 "procedure operative e amministrative" e fornisce indicazioni sulla sua redazione nell'allegato 2.

Prima di entrare nel dettaglio dei vari aspetti da sviluppare nel Piano si ritiene utile porre l'accento sul fatto che, se da un lato le indagini di caratterizzazione di un sito devono avere come prerogativa la definizione qualitativa e quantitativa dell'eventuale contaminazione con minore approssimazione possibile, dall'altro la progettazione del Piano di caratterizzazione non può prescindere dal considerare i costi connessi alla sua realizzazione. Questo implica che lo sforzo del progettista e degli enti preposti all'approvazione del Piano si debba indirizzare alla progettazione delle indagini in modo tale da avere il maggior numero d'informazioni possibili sull'assetto geologico e idrogeologico del sito e sull'eventuale contaminazione a costi ragionevoli. È infatti da considerare che il Piano di caratterizzazione sarà, in caso di contaminazione, il primo di una serie di passi che hanno come obiettivo la bonifica e/o la messa in sicurezza del sito.



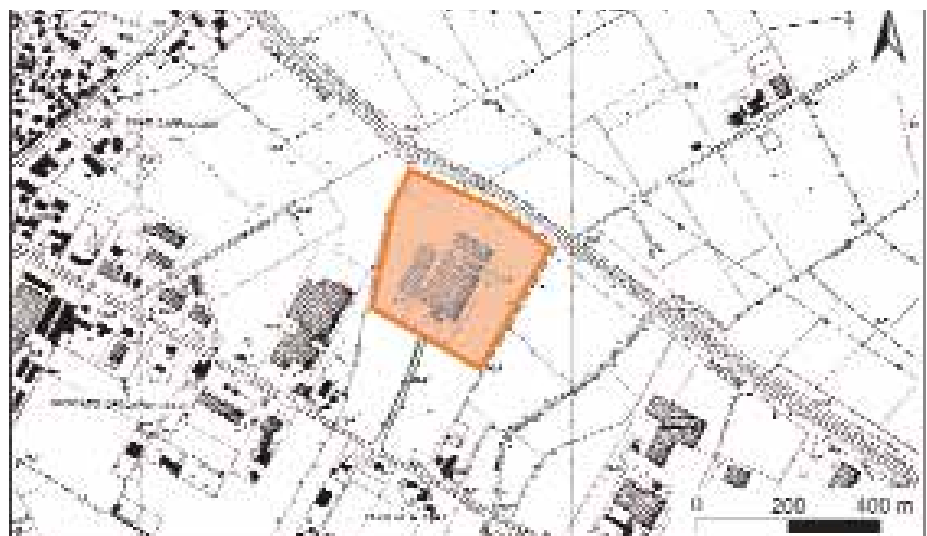
Il Piano di caratterizzazione può essere realizzato per fasi successive a crescente dettaglio, focalizzate sull'approfondimento dei temi emersi quali l'assetto geologico e/o idrogeologico del sito, la distribuzione nelle matrici ambientali di particolari contaminanti, la situazione ambientale di specifici settori interni e/o esterni al sito. Questo tipo d'approccio, peraltro già adottato per alcuni siti d'interesse nazionale, permette di indirizzare meglio le indagini con evidenti riflessi anche d'ordine economico. Come accennato in precedenza, il Piano della caratterizzazione descrive dettagliatamente il sito e tutte le attività che vi si sono svolte o che ancora vi si svolgono; individua le correlazioni tra le attività svolte e tipo, localizzazione ed estensione della possibile contaminazione; descrive le caratteristiche delle componenti ambientali sia all'interno del sito che nell'area da questo influenzata; descrive le condizioni necessarie alla protezione ambientale e alla tutela della salute pubblica; presenta un Piano delle indagini da attuare per definire tipo, grado ed estensione dell'inquinamento. In generale il Piano si articola nelle sezioni:

1. raccolta e sistematizzazione dei dati esistenti
2. caratterizzazione del sito e formulazione preliminare del modello concettuale
3. piano di investigazione iniziale.

Nei paragrafi che seguono si forniscono alcune indicazioni sugli argomenti da sviluppare, tenendo anche conto di quanto emerso nel corso delle Conferenze dei Servizi per l'approvazione dei Piani di caratterizzazione nei Siti d'Interesse Nazionale (SIN).

Si propone quindi una sorta di struttura del Piano di caratterizzazione, con lo scopo di fornire una "check list" degli argomenti da trattare e delle informazioni da fornire. Come ovvio, il livello di approfondimento dei temi è funzione della tipologia del sito. E' comunque indispensabile

Figura 9.1 - Localizzazione dell'area di interesse. E' necessario riportare l'ubicazione dell'area di interesse su una carta topografica di scala adeguata (es. 1:10.000) tale da evidenziare i rapporti fra l'area indagata, la topografia, l'idrografia superficiale, l'esistenza di centri abitati, di vie di comunicazione, ecc...



trattare tutti gli argomenti, anche solo citando la presenza o l'assenza nel sito, in modo tale da mostrare che essi sono stati comunque presi in considerazione dal progettista.

### 9.2 Raccolta e sistematizzazione dei dati esistenti

In questa prima sezione sono organizzati i dati raccolti sia sulla base d'informazioni bibliografiche, sia di ricerche sul sito, sia d'interviste con i tecnici e più in generale con le persone coinvolte nella gestione.

Nel caso in cui queste ricerche non forniscano indicazioni sufficienti, o non ne forniscano per nulla, è utile indicare le persone e/o gli enti con-



Figura 9.2 - Nella storia del sito è importante ricostruire i cambiamenti dei processi e delle aree interessate in funzione del tempo anche in relazione all'evoluzione del territorio circostante. Nelle due foto è riportato il perimetro di uno stabilimento per la trasformazione di prodotti alimentari nel 1929 (sopra) e nel 2000 (sotto). In circa 70 anni sono variate sia le aree interessate dai processi, sia l'uso del territorio che da prevalentemente agricolo si è trasformato in industriale



tattati ed, eventualmente, l'indisponibilità delle informazioni, onde evitare che gli enti preposti all'autorizzazione del documento richiedano dati di cui si è già accertata l'indisponibilità. Nel seguito si propone una sintetica descrizione, articolata per argomenti ai fini di una comprensione più agevole, delle informazioni da presentare in questo capitolo.

#### *Localizzazione e tipologia*

- inquadramento geografico del sito
- identificazione del sito, delimitazione, superficie (con indicazione della parte coperta, scoperta, asfaltata e/o cementata, aree a verde)
- descrizione dei confini con riferimenti alla natura delle attività circostanti
- tipologia dell'area: industria dismessa, discarica illegale, industriale in attività, residenziale, servizi
- planimetrie in scala, tali da evidenziare quanto descritto.

#### *Storia del sito*

- storia dell'evoluzione del sito (uso del suolo prima dell'attività attuale)
- storia societaria, in termini di cambi di proprietà, con indicazione di quella attuale e delle precedenti (allegare certificati attestanti il regime di proprietà)
- planimetrie e/o foto aree storiche per la comprensione dello sviluppo nel tempo delle attività, produttive e non
- materie prime utilizzate nelle varie "fasi produttive" dello stabilimento, indicare le zone di carico e scarico dei prodotti e quelle di stoccaggio, le eventuali aree di stoccaggio e/o smaltimento dei rifiuti.

#### *Cicli produttivi attuali e pregressi*

- descrizione dei cicli produttivi attuali e passati
- numero d'addetti e principali variazioni nel tempo
- materie prime, prodotti intermedi e finali
- eventuali incidenti avvenuti.

#### *Gestione dei rifiuti*

- descrizione qualitativa e quantitativa dei rifiuti prodotti
- aree di stoccaggio temporaneo (ribaltabili, zone d'accumulo fusti, ecc.)
- modalità di smaltimento.

#### *Descrizione dello stabilimento*

La descrizione fa riferimento alle planimetrie disponibili tramite numeri o lettere che permettono di identificare univocamente in pianta quanto descritto nel testo.

### *Movimentazione e stoccaggio dei materiali*

- descrizione del flusso di materiali dalle materie prime al prodotto finito
- modalità d'approvvigionamento delle materie prime (gomma, ferrovia, nave, condotte interrate e/o superficiali)
- eventuali aree di stoccaggio.

### *Serbatoi*

- riportare la presenza o meno di serbatoi nel sito indicando tipo (interrati o fuori terra) e numero
- per ogni serbatoio descrivere: materiale di costruzione, volume, anno installazione, eventuali dispositivi di contenimento delle perdite, eventuali verifiche sulla tenuta con indicazione dell'anno e del metodo, sostanze contenute attualmente e nel passato, collega-



Figura 9.3 - serbatoio metallico fuori terra per gasolio da riscaldamento



Figura 9.4 - Area di stoccaggio fusti abbandonata con contenitori in metallo e in plastica in pessime condizioni di conservazione

menti alle zone di produzione (tubazioni, pozzetti)

- in caso di rimozione, indicare l'anno e se sono state condotte indagini per la verifica della contaminazione dei suoli e/o delle acque sotterranee.

#### *Aree di stoccaggio fusti*

- numero d'aree di stoccaggio presenti nel sito
- descrizione per ogni area del tipo, numero e volume dei fusti, delle loro condizioni esterne, del prodotto contenuto, dell'eventuale presenza di coperture e di dispositivi di contenimento di perdite accidentali.

#### *Approvvigionamento idrico*

- descrivere se l'approvvigionamento avviene da acquedotto e/o da pozzo, con indicazione dei volumi annui
- se nel sito sono presenti uno o più pozzi descrivere l'ubicazione e, se disponibili, i particolari costruttivi del pozzo quali diametro, profondità, fessurazione, posizione dei filtri
- nel caso non fossero disponibili dati sul pozzo, suggerire un'ispezione televisiva per appurare la profondità e le caratteristiche costruttive del pozzo.

#### *Acque reflue*

- descrivere i modi di raccolta e smaltimento delle acque con riferimento allo sviluppo dei principali rami di raccolta
- eventuali impianti di pretrattamento (disoleatori, vasche Imhoff, etc.) e/o trattamento
- punto di scarico in fognatura o in acque superficiali.

Figura 9.5 - Boccapozzo di un pozzo di approvvigionamento dismesso. Per effettuare la misura del livello statico o ispezioni televisive, in questo caso è necessario rimuovere la copertura in ferro ed eventualmente la pompa installata all'interno del pozzo stesso







Figura 9.6 - Materiali contenenti amianto (MCA) presenti nei locali di un sito industriale abbandonato

#### *Materiali contenenti amianto (MCA)*

- riportare la presenza o meno di questi materiali e il loro stato di conservazione sia nelle coperture sia in matrici isolanti
- in caso di presenza riferire di eventuali rilievi
- riferire di interventi di rimozione o incapsulamento già effettuati o in programma.



Figura 9.7 - All'interno di un sito industriale si possono riconoscere, ad esempio, settori in cui sono presenti serbatoi interrati, trasformatori, officine meccaniche, vasche di disoleazione, aree di stoccaggio fusti e/o rifiuti, in corrispondenza dei quali collocare o infittire le indagini da compiere nel sito

Figura 9.8 - Piazzale di carico e scarico in un sito industriale abbandonato. La foto mostra come la vegetazione presente rende difficile anche l'accesso e l'ispezione della superficie comportando un rischio per gli addetti ai lavori



### *PCB*

- riportare la presenza o meno di liquidi contenenti PCB, con particolare riferimento ai trasformatori
- riportare eventuali analisi chimiche sui liquidi o certificati di apparecchi "PCB free".

### *Destinazione d'uso*

Riportare i riferimenti catastali del sito (possibilmente con estratto), con descrizione degli strumenti urbanistici vigenti o in corso d'approvazione (certificato di destinazione urbanistica e relativo stralcio del PRG), evidenziando la destinazione d'uso del sito e delle aree adiacenti. La definizione della destinazione d'uso è particolarmente importante per i siti soggetti a trasformazioni urbanistiche come ad esempio la riconversione d'aree industriali. Tale riconversione, infatti, potrebbe comportare l'adozione di differenti concentrazioni limite per i suoli; inoltre, il nuovo assetto urbanistico potrebbe implicare un differente scenario da considerare nel modello concettuale, con variazioni rilevanti in termini di percorsi di migrazione della contaminazione e dei potenziali bersagli.

### *Indagini preliminari e/o precedenti*

Nel caso nel sito siano già state effettuate indagini, in particolare per fini ambientali ma anche solo per scopi geotecnici, descrivere il tipo d'indagine, il numero di sondaggi, la loro profondità, il numero di campioni prelevati, l'installazione dei piezometri con relative caratteristiche (tratti fessurati, cementazione, ecc.) e le analisi di laboratorio effettuate. Ai fini di un esame più agevole del piano da parte degli enti competenti è utile allegare, se disponibili, le stratigrafie e i certificati di laboratorio sia rela-

tivi alle prove geotecniche sia alle analisi chimiche.

### 9.3 Caratterizzazione del sito

Questa sezione descrive l'assetto fisico dell'area, con particolare riguardo alle matrici suolo e acque sotterranee.

#### *Assetto geologico e idrogeologico*

Nel capitolo è descritta la stratigrafia dei terreni dall'alto verso il basso, con indicazione della profondità, dello spessore dei vari litotipi, della granulometria e della loro permeabilità, indicando le fonti da cui provengono le informazioni, siano esse di natura bibliografica e/o desunte da indagini già realizzate nel sito o in siti adiacenti.

L'assetto idrogeologico tratta la presenza o meno di una o più falde, con riferimento a quanto descritto per i terreni. In caso affermativo, indicare la tipologia della/e falda/e, la profondità, la soggiacenza, la direzione di flusso, lo spessore dell'acquifero e dei terreni che lo sostengono. Nel caso i dati non siano disponibili, riportare le informazioni desunte dalla bibliografia. Di grande importanza è l'indicazione delle fonti dalle quali sono tratte le informazioni distinguendo tra bibliografia, stratigrafie di sondaggi interni o esterni al sito. In quest'ultimo caso sono da allegare le colonne stratigrafiche.

#### *Aree di potenziale interesse ai fini della contaminazione*

Le aree sono identificate in conformità alle informazioni presentate nei capitoli precedenti, con lo scopo di progettare meglio il piano d'investigazione iniziale. Esse possono, ad esempio, consistere nei settori in cui sono presenti serbatoi interrati, trasformatori, officine meccaniche, vasche di disoleazione, aree di stoccaggio fusti e/o rifiuti in corrispondenza dei quali collocare o infittire le indagini da compiere nel sito.

#### *Azioni di messa in sicurezza*

Questo capitolo è dedicato alla descrizione d'eventuali azioni di messa in sicurezza, riguardanti la contaminazione del suolo o delle acque sotterranee, già eseguite o da eseguire nel sito.

A titolo di esempio, tra le azioni di messa in sicurezza possono evidenziarsi:

- rimozione di rifiuti ammassati in superficie, svuotamento di vasche, raccolta liquidi sversati, pompaggio liquidi inquinanti galleggianti
- installazione di recinzioni, segnali di pericolo ed altre misure di sicurezza e sorveglianza
- installazione di drenaggi di controllo
- costruzione o stabilizzazione di argini
- copertura o impermeabilizzazione temporanea di suoli e fanghi contaminati
- rimozione o svuotamento di bidoni o container contenenti materiali

- o sostanze potenzialmente pericolosi
- dismissione di serbatoi
- pompaggio e trattamento delle acque sotterranee in uscita dal perimetro del sito.

Quest'ultimo sistema è stato molto spesso utilizzato perché consente di contenere la migrazione della falda contaminata verso le zone a valle idrogeologica del sito. Il successivo utilizzo come intervento di bonifica deve essere attentamente valutato, essendo preferibile l'azione sulle sorgenti della contaminazione.

Nel caso in cui le azioni di messa in sicurezza siano in corso di progettazione e/o esecuzione è utile definirne la tipologia e il cronoprogramma per il loro completamento.

#### *Modello concettuale preliminare del sito (MCS)*

La formulazione del modello concettuale preliminare è prevista dal D.Lgs 152/06, nell'attuale versione, come era pure contemplata dal D.M. 471/99. In ambedue i casi si tratta di un modello non definitivo, nel senso che la sua costruzione è realizzata sulla base delle informazioni raccolte nel piano, descrivendo l'assetto geologico e idrogeologico, le potenziali sorgenti della contaminazione, la qualità delle matrici ambientali, i potenziali percorsi della migrazione e i potenziali bersagli. Come ovvio la precisione del modello, in questa fase preliminare, risente molto della qualità e quantità delle informazioni, per lo più disponibili solo nel caso in cui siano già state effettuate indagini preliminari. In caso contrario si può correre il rischio di disegnare un modello concettuale del tutto ipotetico. In tale situazione, è preferibile concentrare l'attenzione sulla definizione dei caratteri ambientali e sociali del territorio circostante il sito, in modo da identificare con sicurezza i potenziali bersagli di un'eventuale contaminazione.

#### **9.4 Piano di investigazione**

Nel seguito si forniscono indicazioni che possono ritenersi utili nella progettazione del piano preliminare, anche solo a titolo di memorandum, alcune delle quali riprendono le prescrizioni formulate nel corso delle Conferenze dei Servizi per i siti d'interesse nazionale.

#### *Attività preliminari*

In alcuni siti, in particolare quelli costituiti da aree dismesse o abbandonate, è opportuno svolgere alcune attività preliminari con lo scopo di approfondire la conoscenza dell'area e svolgere le indagini di caratterizzazione in sicurezza e con maggiore cognizione di causa. Di seguito se ne segnalano alcune che s'incontrano con maggiore frequenza.

#### *Pulizia della vegetazione infestante*

La rimozione della vegetazione infestante consente di evitare cadute accidentali degli operatori coinvolti nelle indagini in tombini aperti ed eventualmente coperti da vegetazione e di esaminare le infrastrutture ospitate nei cavedi.

#### *Verifica della presenza di sottoservizi*

Il rilievo consente di verificare la presenza di servizi interrati in corrispondenza dei punti d'indagine. Di solito è condotto utilizzando metodi indiretti d'indagine (Cap. 2) in grado di rilevare la presenza nel sottosuolo di linee elettriche in tensione, tubazioni metalliche, ecc. Tali rilievi si possono anche eseguire in corrispondenza d'aree nelle quali si sospetta la presenza di serbatoi o altre infrastrutture interrate per confermarne o meno la presenza.

#### *Indagine sui tombini esistenti*

Nel caso d'aree abbandonate da lungo tempo, ma non solo in queste, può essere utile compiere una verifica puntuale dei tombini esistenti per la verifica d'eventuali infrastrutture interrate sfuggite nella descrizione del sito (serbatoi, vasche d'accumulo, sedimentatori, disoleatori) e per la verifica della struttura della rete di raccolta e smaltimento delle acque reflue. I risultati delle ispezioni potranno essere, inoltre, utili nella identificazione delle potenziali sorgenti di contaminazione.

#### *Verifica su pozzi e piezometri esistenti*

È frequente che nei siti potenzialmente inquinati siano presenti pozzi utilizzati per l'approvvigionamento d'acqua e/o piezometri installati in precedenti indagini. In questa situazione è consigliabile, nel caso non sia abbia la certezza delle caratteristiche costruttive dei pozzi, effettuare un'ispezione con telecamera per conoscere direttamente la profondità e la posizione delle fessurazioni. Nel caso di piezometri deve essere verificata la loro presenza, spesso data erroneamente per scontata, l'agibilità, la profondità, la fessurazione e la possibilità di campionamento. In questo caso, come nel precedente, può essere d'aiuto l'ispezione televisiva.

#### *Verifica della stabilità degli edifici*

La verifica della stabilità degli edifici a cura di un tecnico abilitato è necessaria quando si ha intenzione di eseguire scavi e/o sondaggi in prossimità o all'interno d'edifici dismessi da tempo o le cui condizioni suscitano dubbi in termini di sicurezza statica.



Figura 9.9 - Il muro sullo sfondo è caratterizzato dalla presenza di una frattura che potrebbe minare la stabilità dell'edificio. In questi casi è indispensabile la verifica, condotta da figure professionali competenti, della stabilità in modo da condurre in sicurezza le indagini all'interno o in zone circostanti l'edificio



#### *Piano di gestione e smaltimento dell'amianto*

Nel caso in cui i sopralluoghi hanno evidenziato una rilevante presenza d'amianto (coperture in eternit, materiale d'isolamento delle tubazioni), una delle più comuni prescrizioni formulate nelle conferenze dei servizi è di prevedere un piano di gestione e smaltimento di questo materiale. In questo caso è necessario procedere alla caratterizzazione dei materiali contenenti amianto (MCA) al fine di predisporre gli opportuni interventi di bonifica e smaltimento.

#### *Piano di gestione dei rifiuti*

Allo stesso modo, nel caso in cui nel sito i sopralluoghi svolti abbiano evidenziato la presenza di rilevanti volumi di rifiuti, è usuale che le prescrizioni degli enti coinvolti nella fase istruttoria richiedano la formulazione di un piano per la classificazione dei rifiuti e il loro smaltimento.

#### *Gas interstiziale*

In Italia, come anche in molti paesi europei e del resto del mondo, la legislazione ambientale non pone limiti di concentrazione massima ammissibile per i contaminanti presenti nel suolo in fase gassosa. Per questo motivo l'analisi dell'atmosfera del suolo (cosiddetto gas interstiziale o gas del suolo) è utilizzata come ausilio nella definizione preliminare d'aree ad elevata concentrazione di sostanze volatili da sottoporre successivamente ad indagini dirette del suolo, sottosuolo e acque sotterranee. Questo tipo d'indagine (spesso indicato col termine anglosassone di *soil gas survey*) è generalmente utilizzato in corrisponden-

za di punti vendita carburanti, parchi serbatoi, reti interrato, sia con lo scopo di mirare meglio il posizionamento dei sondaggi e/o piezometri, sia per approfondire le indagini nell'intorno di un punto risultato contaminato da composti volatili.

Le norme italiane non danno indicazioni sul numero e sulla posizione dei punti di monitoraggio del gas interstiziale. La *"Standard Guide for Soil Gas Monitoring in the Vadose Zone (ASTM D 5314)"* evidenzia che la definizione della griglia di campionamento è funzione del livello di dettaglio dell'indagine, delle condizioni geologiche e idrogeologiche del sito, precisando che per applicazioni finalizzate alla definizione dell'estensione di un suolo contaminato o di un pennacchio di contaminazione delle acque sotterranee, si può usare una griglia con celle di estensione tra 9 e 36 mq, con un lato di lunghezza variabile tra 3 e 6 m. La stessa pubblicazione indica l'ubicazione dei punti di monitoraggio lungo profili come uno strumento utile in alcune situazioni, quali l'individuazione di perdite in corrispondenza di una tubazione interrata, fornendo un intervallo di campionamento compreso tra 8 e 30 m.

La profondità di prelievo è generalmente compresa tra 1 e 2 m; profondità maggiori richiederebbero l'uso di attrezzature che renderebbero non più conveniente il monitoraggio dei gas sia in termini economici sia di tempo impiegato. Anche se più frequentemente il campionamento avviene in corrispondenza di una sola profondità, ciò non esclude la possibilità di effettuare più campionamenti lungo la stessa verticale (ad esempio a 1 m e 1,5 m dal piano campagna).

In termini di validità dei risultati acquisiti, si deve sempre tenere conto di quanto già discusso nel capitolo sui gas del suolo (Cap. 1), in particolare della volatilità dei contaminanti e della presenza di strati a bassa permeabilità che limitano la propagazione dei gas.

### Sondaggi

Il D. Lgs. 152/06 non fornisce indicazioni sul numero dei sondaggi da effettuare nel sito. Tali indicazioni erano invece riportate nell'allegato 2 al D.M. 471/99, che suggeriva un numero minimo di sondaggi da effettuare in funzione della superficie del sito da investigare (vedi tabella seguente).

Estensione in m	Numero sondaggi
<10.000	almeno 5
10.000 - 50.000	da 5 a 15
50.000 - 250.000	da 15 a 60
250.000 - 500.000	da 60 a 120
>500.000	almeno 2 ogni 10.000 m <sup>2</sup>

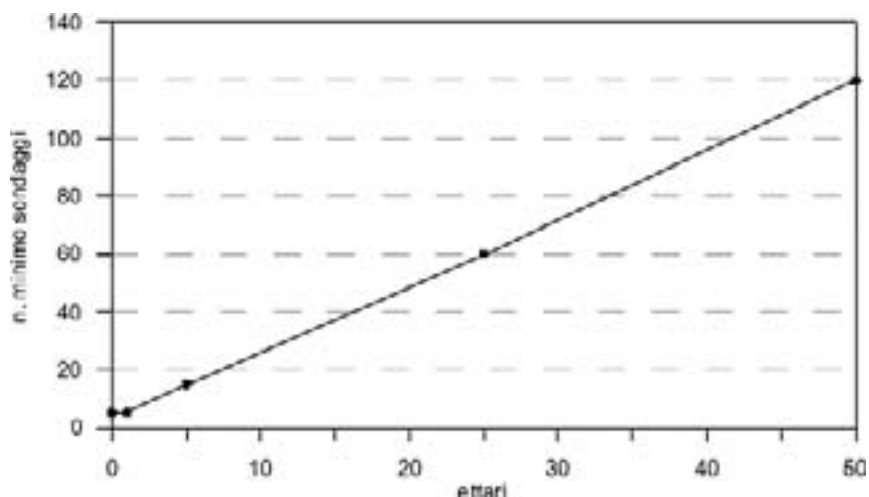
Il rapporto è stato anche rappresentato in Figura 9.10, in modo da facilitare la determinazione del numero di sondaggi da effettuare in un sito

con una determinata superficie.

L'ubicazione dei punti di campionamento deve essere stabilita in modo da corrispondere agli obiettivi indicati nei criteri generali. Per ogni matrice ambientale investigata (suolo, sottosuolo, materiali di riporto, acque sotterranee, acque superficiali, atmosfera del suolo) e per gli ammassi di rifiuti stoccati. Si possono presentare due principali strategie per selezionare l'ubicazione dei punti di sondaggio e prelievo:

1. una ubicazione ragionata, in cui la scelta è basata sulla caratterizzazione del sito e sul modello concettuale fornito e può essere mirata a verificare le ipotesi formulate sulla presenza di contaminanti o sulle caratteristiche ambientali del sito
2. una ubicazione sistematica, in cui la scelta della localizzazione dei punti è effettuata sulla base di un criterio di tipo casuale o statistico, ad esempio campionamento sulla base di una griglia predefinita o casuale; questa scelta è da preferirsi ogni volta che le dimensioni dell'area o la scarsità di informazioni storiche e impiantistiche sul sito non permettano di ottenere una caratterizzazione soddisfacente e di prevedere la localizzazione delle più probabili fonti di conta-

Figura 9.10 - Rappresentazione grafica della relazione tra superficie da investigare e numero minimo di sondaggi



minazione (vedi anche par. 2.2.2).

Nel caso in cui si proceda all'ubicazione ragionata, essa dovrà riferirsi alle aree di potenziale interesse ai fini della caratterizzazione così come definite nelle pagine precedenti. In questo caso, è bene riportare nella planimetria delle indagini da effettuare sia l'ubicazione dei sondaggi sia la posizione delle aree appena citate in modo da evidenziare la loro correlazione.

Nel caso in cui si proceda con una disposizione a griglia, il lato d'ogni maglia potrà variare da 25 a 100 m secondo il tipo e le dimensioni del

sito oggetto d'indagine. I punti di indagine potranno essere localizzati in corrispondenza dei nodi della griglia (ubicazione sistematica) oppure all'interno di ogni maglia in posizione opportuna (ubicazione sistematica casuale), oppure posizionati casualmente all'interno delle maglie della griglia a seconda dei dati conoscitivi ottenuti dalla fase di indagine preliminare o della situazione logistica (presenza di infrastrutture, ecc.). Nei siti d'interesse nazionale si suggerisce una maglia iniziale con 50 m di lato, che in siti particolarmente estesi può raggiungere i 100 m di lato in corrispondenza di aree verdi, salvo infittimenti in caso di rilevamento di contaminazione.

Né il D.M. 471/99 né il D.Lgs 152/06 forniscono indicazioni sulla profondità da raggiungere con i sondaggi, che però è frequentemente indicata nei protocolli formulati per alcuni siti d'interesse nazionale (per es. Porto Marghera). Nel caso le conoscenze riguardanti la geologia siano scarse, può essere utile spingere alcuni dei sondaggi a profondità superiori a quelle previste, in modo tale da avere un quadro più chiaro dell'assetto geologico e idrogeologico del sito.

A questo proposito, è da evidenziare come l'allegato non preveda che la profondità dei sondaggi debba essere uguale a quella dei piezometri, vista la sostanziale differenza d'obiettivi. Questa osservazione, di poco conto nel caso di falde superficiali, acquista una forte rilevanza economica in presenza di falde a profondità maggiori.

### Piezometri

Come per i sondaggi, il D.Lgs 152/06 non indica quantità precise di piezometri da installare, mentre il D.M. 471/99 forniva il numero di piezometri da installare in funzione della superficie del sito, così come ripor-

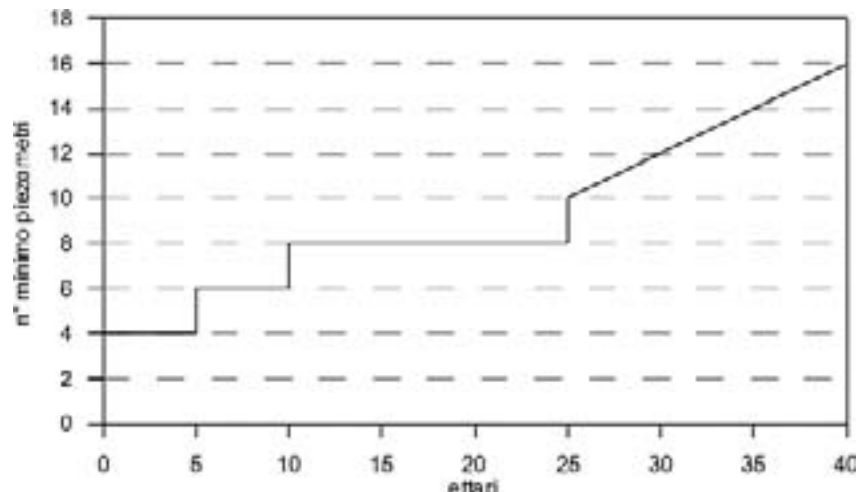
Estensione in m	Numero piezometri
< 50.000	almeno 4
50.000 - 100.000	almeno 6
100.000 - 250.000	almeno 8
>250.000	almeno 1 ogni 25.000 m <sup>2</sup>

tato nella Figura 9.10.

Come evidente, il numero dei piezometri per ettaro è minore di quello previsto per i sondaggi, coerentemente con le caratteristiche di diffusione dei contaminati nelle acque sotterranee. Il grafico mostra la relazione tra la superficie del sito e il numero di piezometri.

L'ubicazione dei piezometri deve essere fatta sulla base della caratterizzazione idrogeologica dell'area, del modello concettuale del sito e delle caratteristiche dell'acquifero che si intende campionare (ad esempio superficie piezometrica, permeabilità, direzione prevalente del flus-

Figura 9.11 - Rappresentazione grafica della relazione tra superficie da investigare e numero minimo di piezometri da installare



so) in modo da poter caratterizzare univocamente l'influenza del sito sulle caratteristiche complessive degli acquiferi in esame e la mobilità degli inquinanti nelle acque sotterranee. Almeno un piezometro per ciascun acquifero considerato deve essere installato immediatamente a monte idrogeologico del sito, definito sulla base dei dati bibliografici o di indagini pregresse, in modo da costituire il valore di riferimento delle acque sotterranee "in ingresso" nell'area oggetto di indagine ed almeno uno per ciascun acquifero considerato deve essere localizzato immediatamente a valle del sito, in modo da verificare le caratteristiche delle acque di falda "in uscita" dal sito.

Nella stragrande maggioranza dei casi è d'uso, sia per motivi economici sia logistici, installare i piezometri sfruttando alcuni dei fori realizzati per i sondaggi; la loro ubicazione "risente" quindi di quella dei sondaggi stessi. All'interno di tale pratica, possono comunque essere utilizzati criteri diversi: costruire dei transetti posti perpendicolarmente all'ipotetica direzione di deflusso, con l'obiettivo di verificare la qualità delle acque sotterranee in corrispondenza di differenti sezioni dello stabilimento, o ubicare i piezometri a valle idrogeologica delle potenziali aree di contaminazione, in modo da verificare il loro eventuale impatto sulla qualità delle acque sotterranee.

A differenza del D.Lgs. 152/06, che non dà indicazioni sulla profondità dei piezometri, il D.M. 471/99 prescriveva che la profondità dei piezometri doveva comunque interessare almeno la base del primo acquifero individuato e comunque profondità non inferiori a due terzi dello spessore dell'acquifero stesso. Eventuali falde sospese dovevano essere considerate individualmente, al fine di una completa ricostruzione idrogeologica dell'area.

Questa prescrizione, di facile applicazione nel caso di acquiferi superficiali con spessori dell'ordine di pochi metri, comporta viceversa alcune difficoltà tecniche e oneri economici significativamente maggiori nel



caso di acquiferi non superficiali e di spessore considerevole (vedi gli acquiferi multistrato, tipici di alcune pianure alluvionali) o sconosciuto. Nel caso ad esempio di un acquifero con una soggiacenza di 20 m dal piano campagna e con uno spessore presunto di 60 m, i piezometri dovranno spingersi ad una profondità di circa 80 m e comunque a non meno di 60 m dal piano campagna.

Nell'ottica di un'impostazione delle indagini che mantenga l'equilibrio tra esigenze conoscitive e economiche, potrebbe risultare più redditizio un approccio a definizione crescente che preveda la realizzazione di piezometri spinti per almeno 5 metri all'interno dell'acquifero quindi, in caso di contaminazione accertata, una successiva indagine d'approfondimento che tenga conto anche delle caratteristiche fisico-chimiche dei contaminanti rilevati.

#### *Rilievo topografico*

Di particolare importanza è il menzionare nel Piano di caratterizzazione il rilievo topografico di tutti i piezometri, indispensabile per formulare qualsiasi considerazione sulla direzione di deflusso della falda. Se ai fini della caratterizzazione del singolo sito è sufficiente la determinazione della quota relativa per poter ricostruire l'andamento della superficie della falda, in molti casi, in particolare nei siti d'interesse nazionale, è necessario determinare le quote assolute in modo tale da rendere confrontabili e correlabili i dati relativi a siti contigui.

#### *Prelievo dei campioni di terreno*

Il D.M. 471/99 non forniva indicazioni per quanto riguarda il numero di campioni da prelevare in ciascun sondaggio, mentre il D.Lgs. 152/06 prevede nell'allegato 2 al Titolo V della Quarta Parte, il prelievo di tre campioni: il primo da 0 a 1m dal piano campagna, il secondo nel metro che comprende la frangia capillare, il terzo nella zona intermedia tra i due campioni, concentrando quindi il campionamento nella sola zona non satura. Questa indicazione riprende, in parte, quelle degli enti preposti all'istruttoria dei Piani di caratterizzazione che prevedevano il prelievo di tre campioni (settore superficiale, intermedio e profondo) per ciascun sondaggio, con la clausola che nel caso la stratigrafia delle perforazioni mostrasse orizzonti con maggiori evidenze di contaminazione, si dovesse procedere al prelievo dei campioni di terreno rappresentativi di tali orizzonti.

In corrispondenza dei siti d'interesse nazionale nei quali sono note contaminazioni da ricaduta aerea è richiesto anche il prelievo, generalmente nella misura del 10% del numero dei sondaggi, di campioni superficiali (cosiddetto "top soil") da prelevare nell'intervallo di profondità 0-10 cm in corrispondenza di zone non asfaltate o pavimentate, sui quali

sono eseguite analisi per la determinazione delle diossine e/o dell'amianto.

Per quanto riguarda le modalità di campionamento dei terreni si rimanda al relativo capitolo sottolineando che, in generale, il protocollo di campionamento è concordato prima delle indagini con l'ente addetto al controllo in campo (Agenzie Regionali e/o provinciali per la protezione dell'ambiente).

#### *Prelievo dei campioni d'acqua*

Nel piano vanno descritti, da parte del proponente, i metodi di spurgo del pozzo e campionamento delle acque sotterranee giustificando le ragioni che hanno portato a tali scelte.

Qui si ha l'occasione di descrivere le determinazioni quali-quantitative da effettuare durante le indagini con l'ausilio di strumenti di campo, quali il rilievo della profondità di falda, la determinazione dei principali parametri chimico-fisici (pH, temperatura, potenziale redox, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto), l'esecuzione di prove idrogeologiche nei piezometri, l'analisi dello spazio di testa.

#### *Analisi chimiche*

Per quanto riguarda la scelta dei contaminanti non si richiede che in tutti i siti le analisi chimiche siano condotte sulla lista completa delle sostanze indicate nelle tabelle con le concentrazioni limite. Per ogni sito, sulla base delle attività pregresse, della caratterizzazione specifica, e di ogni altra fonte di informazione sono selezionate le sostanze indicatrici che permettano di definire in maniera esaustiva l'estensione, il tipo di inquinamento e il rischio posto per la salute pubblica e l'ambiente. In ogni caso le analisi dovranno comprendere le sostanze che presentano maggiore tossicità, persistenza e mobilità ambientale.

È quindi chiaro che la scelta dei parametri da analizzare è lasciata al progettista sulla base dei dati riportati nella descrizione del sito. Ciò implica che i parametri possano comprendere anche composti non indicati nelle tabelle ma utilizzati nel sito attualmente e/o nel passato.

Per alcuni siti di interesse nazionale (per esempio Napoli Orientale) sono state elaborate, a cura degli enti preposti, delle *short list* che indicano le determinazioni analitiche minime da effettuare sui campioni di suolo e di acque sotterranee.

In considerazione dell'impatto che i risultati delle determinazioni analitiche hanno sui campioni di terreno e acque sotterranee, è auspicabile che le analisi chimiche siano affidate ad un laboratorio accreditato dal SINAL o da altri organismi internazionali (vedi par. 7.5).

Metodiche analitiche differenti possono produrre risultati diversi, per questo motivo è consigliabile adottare per i suoli quelle contenute nella

"Raccolta 2000 - Metodi di Analisi dei suoli" redatta dal CTN SSC Centro Tematico Nazionale "Suolo e Siti Contaminati", per acque sotterranee quelle del CNR-IRSA o dell'EPA. I limiti di rilevabilità dei metodi utilizzati dovranno comunque essere conformi ai requisiti previsti dalla normativa e, ove tecnicamente possibile, 10 volte inferiori rispetto ai limiti imposti dalle norme vigenti.

Il D.M. 471/99 prevedeva che le analisi dei campioni di suolo fossero condotte sulla frazione granulometrica fine (<2 mm) ed i risultati riferiti ad essa. In caso di superamento dei limiti, era effettuata la caratterizzazione completa della frazione grossolana (>2 mm), attraverso test di cessione con acqua deionizzata satura di CO<sub>2</sub> e sull'eluato erano determinati gli inquinanti rinvenuti nei suoli sulla frazione minore di 2 mm. Ovviamente le analisi di sostanze volatili sui campioni di suolo dovevano essere eseguite sul campione tal quale, non essiccato e non sottoposto al vaglio di 2 mm. Il D.Lgs 152/06, indica di scartare in campo la frazione maggiore di 2 cm e condurre le analisi sulla frazione minore di 2 mm, determinando la concentrazione del campione riferendosi alla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche dello scheletro.

In considerazione del fatto che il recente D.Lgs. 152/06 prevede la redazione di un'analisi di rischio sito-specifica, le determinazioni analitiche devono comprendere anche quei parametri ad alta sensibilità quali la frazione di carbonio organico ( $f_{oc}$ ) e il pH per i quali è necessaria la misura diretta.

Da ultimo, si sottolinea l'importanza di misurare il contenuto in acqua del campione poiché tale dato consente di confrontare le concentrazioni soglia calcolate mediante l'analisi di rischio (CSR, riferite al campione tal quale) con le concentrazioni tabellari (CSC, riferite alla sostanza secca). Per approfondimenti sulle tematiche riguardanti l'analisi di rischio si veda il documento "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati" rev. 1, disponibile sul sito [www.apat.it](http://www.apat.it)

### *Analisi geotecniche*

Al fine di valutare le caratteristiche geotecniche dei suoli, è necessario prelevare anche campioni di terreno rappresentativi delle litologie incontrate nel sottosuolo da sottoporre ad apposite analisi (vedi Cap. 2). Tali analisi saranno eseguite da laboratori di geotecnica qualificati, nel rispetto delle procedure stabilite dalle "Raccomandazioni sulle prove geotecniche di laboratorio" dell'Associazione Geotecnica Italiana (1994).

Le determinazioni granulometriche rivestono particolare importanza in quanto, a fronte di un costo ridotto, forniscono informazioni indispensabili per sostanziare quanto descritto nelle stratigrafie compilate dal geologo in campo, possono essere d'aiuto nella formulazione del modello

Figura 9.12 - Quadro ambientale del sito.

La ricostruzione del modello geologico-idrogeologico si integra con i risultati delle analisi chimiche sulle matrici ambientali indagate per fornire un quadro d'insieme dello stato di contaminazione del sito oggetto della caratterizzazione

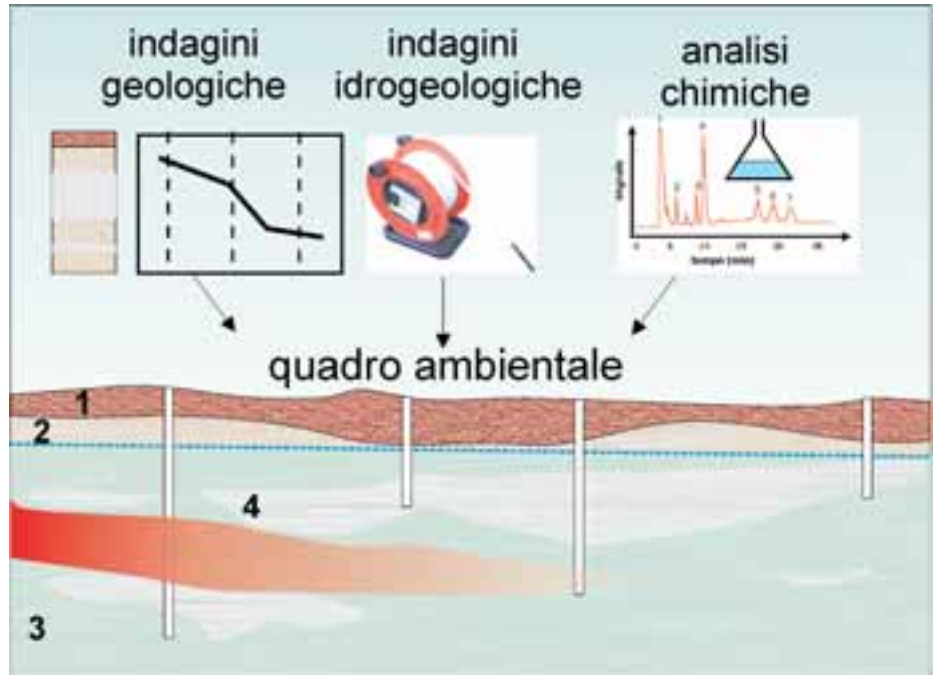


Figura 9.13 - Sequenza logica delle fasi di attuazione del Piano di caratterizzazione di un sito.

Il prodotto finale del Piano è il modello concettuale definitivo, indispensabile punto di partenza per la progettazione degli interventi di risanamento ambientale

concettuale e nell'eventuale progetto di bonifica e/o messa in sicurezza e forniscono importanti parametri di input sito-specifici per l'analisi di rischio. Per quanto riguarda questo ultimo aspetto si sottolinea anche l'importanza di determinare parametri quali densità e porosità del terreno che hanno grande influenza sui risultati dell'analisi di rischio.

**Sintesi dei risultati delle indagini**

L'acquisizione di dati bibliografici, lo studio dei risultati di eventuali indagini preesistenti, l'esame delle stratigrafie redatte in campo ed integrate con gli esiti delle analisi granulometriche, la valutazione dei dati idrogeologici derivanti dalle prove idrauliche e dalle misure in pozzo sono passi indispensabili per giungere alla ricostruzione dell'assetto geoidrologico dell'area di studio.

Questo sarà lo strumento per comprendere, almeno in parte, i meccanismi di trasporto dei contaminanti. Per giungere alla comprensione complessiva dei modelli di trasporto dei contaminanti e per effettuare previsioni sull'evoluzione del quadro di contaminazione del sito è necessario sovrapporre al modello fisico appena descritto il modello chimico dei contaminanti rinvenuti nelle matrici ambientali indagate nel sito, ovvero le loro caratteristiche intrinseche, le loro interazioni, il loro comportamento nei vari ambienti geologici individuati.

**9.5 Modello concettuale definitivo del sito**

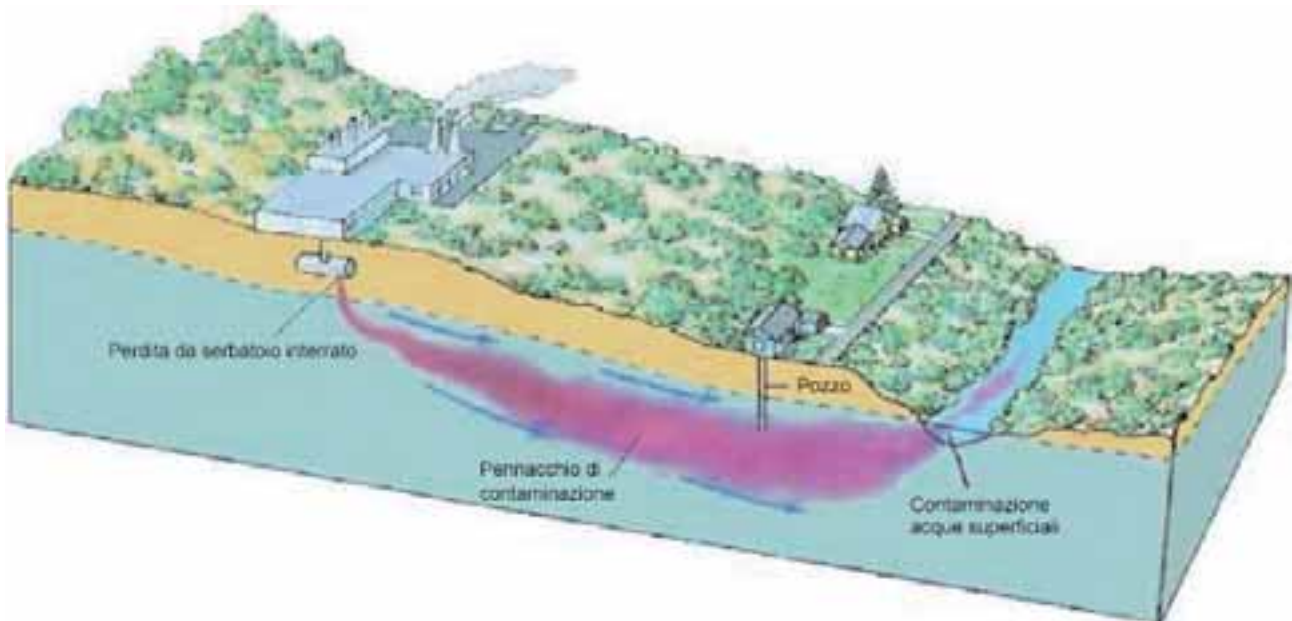
Integrando i risultati delle analisi chimico-fisiche e d'altro tipo realizzate durante il campionamento, le indagini e le analisi è possibile formulare un modello concettuale definitivo. Il sito deve essere descritto dettagliatamente

tamente, organizzando le informazioni raccolte in modo da stabilire gli effetti dell'attività svolta sul sito o dei rifiuti stoccati e permettere quindi di individuare:

- le fonti della contaminazione presenti o passate, quali ad esempio terreno di riporto contaminato, rifiuti interrati, accumuli di rifiuti, perdite da tubature, serbatoi perdenti, polveri
- le sostanze contaminanti presenti nelle diverse componenti ambientali influenzate dal sito
- la tossicità e le caratteristiche chimico-fisiche rilevanti delle sostanze presenti (solubilità, volatilità, biodegradabilità, biodisponibilità)
- le caratteristiche dominanti dell'ambiente con cui il sito interagisce, quali tipo di acquifero superficiale, profondità dell'acquifero principale, vicinanza di corsi d'acqua, caratteristiche meteorologiche
- la presenza di pozzi nel sito o nell'area circostante e gli usi delle acque prelevate

Figura 9.14 - Rappresentazione tridimensionale del modello concettuale.

La conoscenza delle attività industriali svolte nel sito, dei cicli produttivi, delle materie prime impiegate si integra con i risultati geologici, idrogeologici e chimici derivanti dalle indagini in campo per portare ad un modello attraverso il quale sono identificabili sorgenti di contaminazione, percorsi di migrazione dei contaminanti, possibili recettori umani e ambientali (pozzo, fiume)



- gli elementi territoriali rilevanti, come distribuzione e densità di popolazione nell'area circostante, vicinanza di elementi sensibili (per es. scuole ed ospedali)
- le modalità di esposizione dei bersagli (contatto dermico con le matrici contaminate, ingestione, inalazione).

L'obiettivo è di raccogliere tutti gli elementi che servono a definire l'estensione dell'area da bonificare, i volumi di suolo contaminato, le caratteristiche rilevanti dell'ambiente naturale e costruito, il grado d'inquinamento delle diverse matrici ambientali, le vie d'esposizione e le caratteristiche della popolazione su cui possono manifestarsi gli effetti dell'inquinamento.





# Bibliografia

Associazione Geotecnica Italiana (AGI) [1994] - Raccomandazioni sulle prove geotecniche di laboratorio

APAT - Centro Tematico Nazionale Territorio e Suolo [2004]: Proposta di guida tecnica sui metodi di campionamento dei suoli contaminati. Rassegna e confronto delle metodologie esistenti in ambito nazionale e internazionale

APAT - Centro Tematico Nazionale Territorio e Suolo [2003]: Proposta di guida tecnica sui metodi di analisi dei suoli contaminati

Arpa Friuli Venezia Giulia [2003]: Specifiche tecniche per indagini geognostiche e prove in situ

ARPA Marche - Dipartimento provinciale di Ancona [2002]: Protocollo per l'esecuzione di sondaggi sul suolo e sottosuolo, campionamento e relative analisi in un sito di raffineria

ASTM [1996] - Standard Practice for environmental site assessment: Transaction screen process. E1527-97

ASTM [1997] - Standard Practice for environmental site assessment: Phase I environmental site assessment process. E1527-97

ASTM [2001] - Standard Guide for Soil Gas Monitoring in the Vadose Zone. D5314-92

ASTM [2001] - Standard Guide for Sampling Ground-Water Monitoring Wells. D488-01

ASTM [2001] - Standard Test Method for Determining Subsurface Liquid Levels in a Borehole or Monitoring Well (Observation Well). D 4750-87

ASTM [2002] - Standard Practice for Design and Installation of Ground Water Monitoring Wells in Aquifers. D 5092 - 02

ASTM [2002] - Standard Test Method for Particle Size Analysis of Soils. D422-63

Beretta G.P. [1993]: Idrogeologia per il disinquinamento delle acque sotterranee

Celico P. [2000]: Prospezioni idrogeologiche

International Atomic Energy Agency [October 2004]: Soil sampling for environmental contaminants

ISO [2005]: Soil quality - Sampling - Part 5: Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination. INTERNATIONAL STANDARD 10381-5 First edition 2005-10-01

Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia [2002]: Tecniche per lo studio e il monitoraggio del sottosuolo

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio - Segreteria Tecnica Servizio RI.BO. [Luglio 2001]: Protocollo operativo per la caratterizzazione dei siti del D.M. 471/99 e dell'accordo di programma per la chimica di Porto Marghera

Provincia di Milano [Giugno 2000]: Linee Guida n.2 - Definizione dello stato qualitativo delle acque sotterranee e criteri di massima per la progettazione di interventi di disinquinamento in siti contaminati

Provincia di Milano [Febbraio 1999]: Linee Guida n.1 - Perimetrazione e caratterizzazione di un sito contaminato

Regione Veneto [2003] - D.Lgs 5 febbraio 1997, n.22 - D.M. 25 ottobre 1999, n.471. Definizione delle linee guida per il campionamento e l'analisi dei campioni di siti inquinati. Protocollo operativo - Approvazione. Delib.G.R. 3 ottobre 2003 , n.2922

Regione Veneto [2004] - Adozione delle modalità e dei criteri per la rimozione di serbatoio interrati presso gli impianti stradali di carburanti, compresi quelli ad uso privato, di cui alla Delib. G.R. 26 maggio 2004 , n. 1562 - L.R. n.23/2003. Delib.G.R. 10 dicembre 2004 n.3964

Repubblica Italiana [1999b] - "Regolamento recante criteri, procedure e modalità di messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n.22 e successive modificazioni e integrazioni". D.M. del 25 ottobre 1999, n. 471, Ministero dell'Ambiente, G.U. del 15 dicembre 1999, n. 293 Serie generale, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma  
Repubblica Italiana (2006) - "Norme in materia ambientale" D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, Ministero dell'Ambiente, Suppl. Ord. G.U. N.88 del 14 aprile 2006, Roma

Ufficio Commissario, ANPA, ARPA Liguria e ARPA Piemonte [Maggio 2000]: Protocollo per l'esecuzione degli interventi di caratterizzazione nelle aree dello stabilimento ACNA di competenza privata

U.S. Environmental Protection Agency [1998]: Quality Assurance Guidance for Conducting Brownfields Site Assessments (EPA 540-R-98-038). Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency [2000a]: Quality Manual for Environmental Programs (EPA Order 5360.1 A1). Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency [2000c]: Guidance for the Data Quality Objectives Process (QA/G-4). (EPA/600-/R-96/055). Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency [2001b]: Guidance for Quality Assurance Project Plans (QA/G-5) (EPA/240/R-02/009). Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency [2001b]: Guidance for the Preparation of Standard Operating Procedures (QA/G-6) (EPA/240/B-01/004). Washington, D.C.





**Boccapozzo** - E' il margine superiore del piezometro o del pozzo. Viene utilizzato come punto di riferimento per le misure di profondità del livello idrico nel piezometro e per l'assegnazione della quota altimetrica al piezometro stesso

**Carota di terreno (di sedimento)** - Porzione di terreno (sedimento) di forma cilindrica ottenuta mediante l'utilizzo di carotieri. La dimensione della carota (diametro, lunghezza) dipende dal tipo di carotiere utilizzato in funzione delle finalità dell'indagine

**Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (Kow)** - si definisce coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua, il rapporto delle concentrazioni di una specie chimica nelle due fasi immiscibili tra di loro; indica generalmente l'affinità di una specie chimica verso una fase apolare

**Composto semivolatile** - Mentre si ritiene importante ed estremamente utile ai fini di una corretta applicazione del DM 471/99 la definizione di composto volatile (vedi), supportata da ampia bibliografia in merito, non sembra possibile fornire un'altrettanto univoca definizione di "composto organico semi volatili" (SVOC), mancando, specifica bibliografia e/o norme di riferimento

**Composto volatile** - si definisce un composto volatile se alla temperatura di 20°C la sua pressione di vapore è pari a 0,01 kPa o superiore (Direttiva 1999/13/CE)

**Crioclastismo** - Processo di disgregazione fisica di una roccia causato dalla pressione del ghiaccio presente nelle fessure

**Fotoionizzatore** - Rilevatore portatile che basa il proprio principio di misura sulla ionizzazione delle sostanze organiche presenti nell'aria attraverso l'emissione di raggi ultravioletti; in base all'energia UV assorbita è possibile rilevare sia gruppi di sostanze appartenenti alla stessa famiglia che singoli composti per mezzo di un kit di separazione. E' quindi possibile rilevare sostanze organiche volatili (VOC) in aria anche a bassissime concentrazioni. E' inoltre possibile tarare lo strumento per specifiche sostanze

**Frangia capillare** - La zona al di sopra della superficie piezometrica, nella quale l'acqua è trattenuta per azione capillare da una pressione inferiore a quella atmosferica

**Gradiente idraulico** - Perdita di carico unitaria che, in seno ad un acquifero, si verifica a causa della dissipazione di energia durante il moto dell'acqua; si tratta di una grandezza adimensionale, essendo data da un rapporto fra lunghezze (differenza di carico idraulico tra due punti e distanza orizzontale fra essi); in genere viene espressa come percentuale

**Limite di rilevabilità** - Rappresenta la grandezza minima rilevabile dal metodo o dallo strumento analitico; non esiste una definizione standard di limite di rilevabilità

**Limite di rivelabilità del metodo (MDL)** - Secondo la definizione proposta da USEPA il MDL si calcola preparando sette repliche di una matrice pulita (acqua ultrapura per matrici liquide e sabbia di Ottawa per matrici solide) a cui va aggiunto (spiking) l'analita di interesse in concentrazione da 3 a 5 volte l'MDL stimato. Si analizzano quindi le sette repliche con la metodologia analitica indicata e si calcola la concentrazione dell'analita. La deviazione standard dei valori ricavati, moltiplicata per un opportuno coefficiente, rappresenta il limite di rilevabilità del metodo che il laboratorio è in grado di raggiungere

**MDL** - vedi Limite di rilevabilità del metodo

**Pedogenesi** - Processo di alterazione geologica della roccia causato da agenti meteorici e/o biotici che consiste letteralmente nella "formazione del suolo"

**Permeabilità** - In geologia è una proprietà delle rocce o dei terreni non consolidati e rappresenta la capacità di essere attraversati dai fluidi; è una grandezza vettoriale, ossia dipendente dalla direzione in cui viene misurata. I fattori che la condizionano sono legati alla struttura microscopica del mezzo poroso (es. tortuosità, ampiezza dei pori, quantità di pori interconnessi). L'unità di misura della permeabilità è il darcy o più comunemente il millidarcy (md), che dimensionalmente è una superficie

**Potenziale di ionizzazione (IP)** - si definisce potenziale di ionizzazione l'energia necessaria per togliere un elettrone ad un atomo e/o ad una molecola e portarlo a distanza infinita dal nucleo PQL = limite pratico di quantificazione

**Pressione (o tensione) di vapore** - si definisce pressione di vapore la pressione gassosa corrispondente all'equilibrio liquido-vapore alla temperatura  $t$  (nel caso di volatilità  $t = 20\text{ °C}$ )

**Solubilità** - si definisce solubilità di una specie chimica in un dato solvente a temperatura  $t$ , la quantità in grammi di quella specie disciolta in condizioni di saturazione, alla temperatura  $t$  in 100 grammi di solvente

**Solvente** - Viene denominata "solvente" ogni sostanza capace di sciogliere un'altra per ottenere una soluzione. A parte l'acqua, che è il solvente più comune in natura, la maggior parte dei solventi sono composti organici che, in condizioni normali, sono liquidi volatili e, in genere, potenzialmente tossici per l'organismo umano.

**Superficie piezometrica** - Luogo geometrico dei livelli piezometrici della falda, in corrispondenza del quale la pressione idrostatica è uguale alla pressione atmosferica

**Tedlar** - Il Tedlar® è un film di polivinilfluoruro caratterizzato da eccellenti proprietà chimiche, elettriche e di resistenza meccanica; a queste si aggiungono interessanti caratteristiche di barriera ai raggi UV e di resistenza all'invecchiamento atmosferico. Il film Tedlar® è pertanto particolarmente indicato in tutte quelle situazioni che richiedono protezione dallo sporco e dall'attacco chimico

**Termoclastismo** - Processo di disgregazione fisica di una roccia causato dalla variazione di temperatura prodotta dall'insolazione diurna e dal raffreddamento notturno, che determinano dilatazioni e contrazioni nelle rocce; queste azioni ripetute per lunghi periodi di tempo possono portare alla frantumazione dei materiali rocciosi

**VOC** - Acronimo inglese per Volatile Organic Compounds, composti organici volatili (vedi Composto volatile)

**Widia** - E' un materiale utilizzato nelle lavorazioni meccaniche consistente di particelle dure (carburi) inglobate in una matrice di un metallo (cobalto). La denominazione comune Widia deriva dal marchio registrato della Krupp che inventò nel 1926 questo materiale e lo chiamò "Wle DIAmant" (come diamante). I carburi utilizzati sono per lo più carburo di tungsteno, di titanio e di tantalio

**Zona di evapotraspirazione** - Spessore di suolo insaturo superficiale, dove l'acqua presente può essere riportata nell'atmosfera per l'azione combinata dei fenomeni di traspirazione delle piante e di evaporazione. Dipende da fattori meteorologici quali radiazione solare, temperatura e umidità dell'aria, velocità del vento e dalle caratteristiche tessiturali del suolo. Lo spessore di questa zona è molto variabile a seconda del clima e della vegetazione, normalmente è circa 2 metri. La saturazione in questa zona varia tra un minimo del 75% ed un massimo del 100%

