

2.3.5 Spurgo prima del campionamento

Subito prima di effettuare il campionamento soil gas, è necessario rimuovere dal punto di campionamento (sonda e pacco filtrante in sabbia) l'aria stagnante presente, allo scopo di prelevare un campione soil gas rappresentativo delle condizioni del sottosuolo immediatamente a ridosso della sonda.

Il volume di spurgo, detto anche "volume dello spazio morto", è dato dalla somma del volume interno della sonda, volume interno delle tubazioni dalla sonda al punto di campionamento e volume dei pori pieni d'aria del pacco filtrante in sabbia.

Lo spurgo del volume dei pori pieni d'aria del pacco filtrante è, in particolare, consigliato nel caso in cui il campionamento viene condotto nell'arco temporale di poche ore dall'installazione del punto soil gas.

Il numero dei "volumi degli spazi morti" da rimuovere in fase di spurgo può essere fissato o ricavato da test di campo (si veda il paragrafo successivo) sulla base della più alta concentrazione misurata e della stabilizzazione delle concentrazioni.

Indicativamente il numero dei "volumi degli spazi morti" da spurgare va da 1 a 5. In ogni caso, è consigliabile spurgare un volume minimo di soil gas, poiché studi condotti indicano che minimizzare il volume di spurgo impedisce di richiamare soil gas da aree distanti e non rappresentative, che potrebbero essere veicolati dal suolo presente nell'intorno del punto di campionamento.

In generale, si consiglia, di rimuovere una quantità di aria pari a 3 volte il "volume degli spazi morti".

La fase di spurgo dei punti di campionamento soil gas può prevedere le fasi di seguito riportate:

- connessione al punto di campionamento soil gas installato di una pompa a vuoto tarata alla portata di 20-200 ml/min;
- apertura della valvola del punto di campionamento soil gas e attivazione dell'aspirazione della pompa a vuoto;
- monitoraggio in continuo della portata e del vuoto pneumatico indotto durante la fase di spurgo;
- misura tramite strumentazione portatile delle concentrazioni dei COV e di ossigeno, anidride carbonica e metano dal soil gas aspirato dal punto di campionato in fase di spurgo. Tali misure possono rappresentare un metodo indiretto per valutare la degradazione dei composti organici ad opera dei microrganismi e la tenuta della linea di campionamento. In caso le suddette rilevazioni siano effettuate con strumenti automatici collegati direttamente alla linea di campionamento è necessario minimizzare i tempi di misura. Le portate di aspirazione che caratterizzano tali strumenti (generalmente $0,5 \text{ l min}^{-1}$), infatti, potrebbero forzare la ripartizione dei contaminanti nel soil gas o aumentare il rischio di cortocircuitazione con l'aria ambiente. I volumi di soil gas aspirati dagli strumenti automatici da campo devono essere, comunque, computati nei volumi di spurgo;
- misura della pressione statica tra la sonda e l'aria ambiente tramite manometro con risoluzione di 0,025mbar (0,01" di colonna d'acqua) per valutare potenziali gradienti di pressione ed il conseguente trasporto advettivo (opzionale);
- una volta rimosso il volume di spurgo stabilito, arresto del pompaggio e chiusura della valvola presente nell'apparato di campionamento subito a monte della pompa a vuoto.

Per sonde di maggior diametro (ad esempio, pozzi di monitoraggio delle acque sotterranee con fenestrazione a ridosso della soggiacenza falda) è possibile tarare le pompe a vuoto ad una portata superiore (es. pari a 2 l/min).

Il monitoraggio in continuo della portata e della depressione indotta durante lo spurgo può essere non necessaria se è stato precedentemente condotto il test di performance del punto di campionamento e le condizioni al contorno non sono cambiate.

Qualora la depressione indotta dallo spurgo ecceda i 10'' di colonna d'acqua, si consiglia di ridurre la portata dello spurgo.

Si consiglia di condurre lo spurgo alla stessa portata e depressione utilizzata in fase di campionamento.

Poiché il pompaggio di soil gas in fase di spurgo determina un disequilibrio nel punto di campionamento, a valle dell'attività di spurgo e a monte del campionamento deve essere atteso il tempo di riequilibrio. Come regola generale si consiglia di attendere 2 minuti per ogni litro di soil gas rimosso.

Anche nel caso in cui sono prelevati campioni multipli consecuzionali dal medesimo punto di campionamento, si consiglia di attendere un intervallo di tempo pari indicativamente a 2 minuti per ogni litro rimosso per il riequilibrio del punto soil gas.

2.3.6 Verifica del volume di spurgo e campionamento

Alcune linee guida richiedono che sia condotto un test per il volume di spurgo, condotto per fasi per individuare il volume di spurgo ottimale su un sottoinsieme delle sonde soil gas da campionare. Dopo la rimozione per fasi di un numero di "volumi degli spazi morti" pari a 1, 3, 10, dal sottoinsieme di sonde soil gas individuato viene prelevato e analizzato un campione per ricercare i parametri di interesse. Sulla base delle più alte concentrazioni dei composti di interesse rilevate durante le 3 fasi del test del volume di spurgo riportati subito sopra, è possibile determinare il volume di spurgo ottimale da applicare a tutti i punti soil gas da campionare.

Test aggiuntivi per l'individuazione del volume di spurgo ottimale possono essere condotti quando consigliati sulla base di situazioni sito-specifiche (ad esempio, in caso di siti con litologia molto variabile spazialmente per i quali è possibile prevedere dei volumi di spurgo differenti per aree a diversa litologia).

Se, a valle di ulteriori test per fasi, è individuato un diverso volume di spurgo per aree con litologia simile a quelle già campionate, sarà necessario ricampionare non meno del 10% dei punti soil gas già completati e utilizzare il nuovo volume di spurgo per le aree rimanenti del sito.

Nel caso si intenda campionare volumi di soil gas maggiori di 3 litri, sono consigliati test per il volume di campionamento per valutare le concentrazioni nel campione prelevato rispetto al volume campionato, da condurre con modalità simili al test per il volume di spurgo, per dimostrare eventualmente che non c'è correlazione tra la concentrazione nel soil gas ed il volume campionato.

2.3.7 Portata, depressione e volume per il campionamento

Si consiglia di utilizzare tecniche che permettono di minimizzare il vuoto pneumatico applicato al suolo allo scopo di minimizzare perdite dall'apparato di campionamento ed il potenziale desorbimento dei contaminanti dal suolo. In merito a quest'ultimo aspetto, alcune guide [18, 23] suggeriscono che un alto valore di depressione indotta aumenti il desorbimento e la volatilizzazione di sostanze contaminanti contenute nel suolo. In generale, dove applicabile, è consigliabile utilizzare un vuoto pneumatico che non ecceda i 25 mbar (10'' di colonna d'acqua), sebbene in alcune situazioni il campionamento del soil gas può richiedere una depressione di 250 mbar (100'' di colonna d'acqua).

La permeabilità suolo-aria influenza la portata del campionamento, in quanto il vuoto pneumatico aumenta quando la permeabilità suolo-aria diminuisce. Studi condotti hanno dimostrato che le concentrazioni nel soil gas non sono sensibili a portate superiori a 10 l/min, se i campioni sono prelevati in terreni moderatamente permeabili e da sonde correttamente sigillate. D'altro canto, può non essere fattibile il prelievo di campioni soil gas alla portata di 100 ml/min in terreni a grana fine senza indurre un eccessivo vuoto pneumatico. Indicativamente è buona norma mantenere la portata di campionamento al di sotto di 200 ml/min (tale approccio è, però, molto conservativo nel caso di terreni permeabili. La portata di campionamento è spesso dettata dalla tipologia di campionatore prescelto (ad esempio, per i canister tipicamente il range di portata è 5-100 ml/min; per i tubi assorbenti deve essere al di sotto di 200 ml/min).

Come già riportato nei paragrafi precedenti, si consiglia di monitorare in continuo i valori di portata e depressione nel punto di campionamento soil gas durante le varie fasi mediante rispettivamente un flussimetro ed un manometro installati con una connessione a "T".

Il campionamento dei punti soil gas può prevedere le fasi di seguito riportate:

- spurgo della linea di campionamento secondo le procedure descritte nel paragrafo 4.3.5;
- attesa del tempo di riequilibrio del punto di campionamento perché sia dissipato il vuoto pneumatico creato in fase di spurgo;
- connessione al punto di campionamento soil gas del campionatore scelto; apertura della valvola subito a monte della pompa e attivazione del campionamento soil gas ad una portata di 20-200 ml/min e inducendo una depressione che non ecceda i 25 mbar pari a 10" di colonna d'acqua (in ogni caso, si consiglia di condurre il campionamento alla stessa portata e con lo stesso vuoto pneumatico della fase di spurgo);
- misura tramite strumentazione portatile delle concentrazioni dei COV e di ossigeno, anidride carbonica e metano dal soil gas aspirato dal punto di campionato in fase di campionamento o al termine dello stesso.

Nel dettaglio, a seconda del campionatore scelto, la fase di campionamento vero e proprio sarà condotta con modalità diverse. Di seguito, la procedura per il campionamento soil gas con alcuni tipi di campionatore comunemente utilizzati:

- sacche in Tedlar® – il campionamento è effettuato con una pompa a vuoto e l'ausilio di polmone rigido a due vie collegato alle tubazioni del punto di campionamento;
- canister – con la valvola chiusa a monte della pompa, la stessa è rimossa e al suo posto è collegato un canister;
- Bottiglie in vetro poste sotto vuoto, chiuse con una valvola a spillo; la bottiglia è collegata alla linea di campionamento mediante un attacco rapido a pressione;
- tubi assorbenti – con la valvola chiusa a monte della pompa, la stessa è disconnessa e il tubo assorbente è installato tra la tubazione del punto di campionamento e la pompa stessa.

Tra il sistema di cattura del soil gas e la sonda è possibile inserire un sistema a tre vie (vedi figura sottostante).

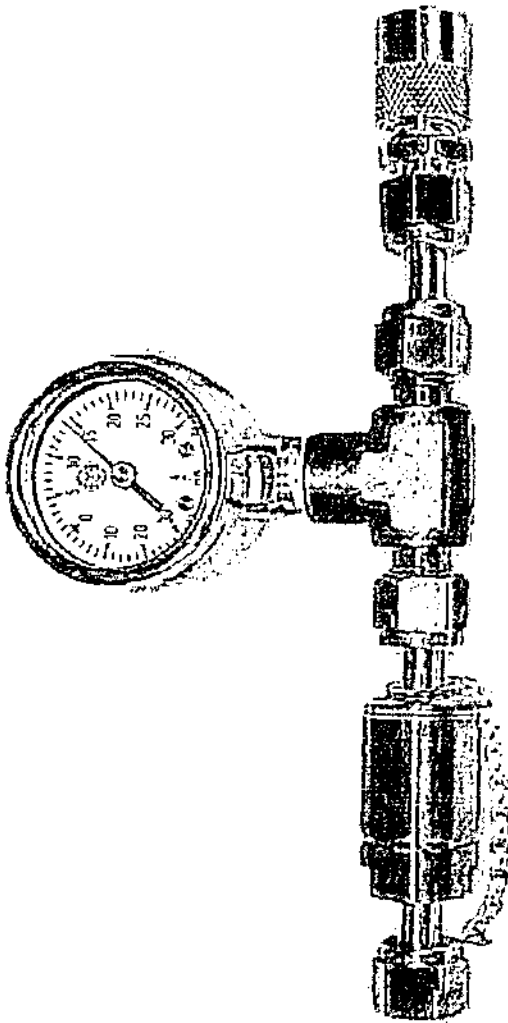


Figura 3: Sistema a tre vie

Se è previsto il prelievo di campioni multipli dal medesimo punto di campionamento, è necessario attendere il tempo di riequilibrio del punto tra due prelievi soil gas successivi.

Nel caso siano utilizzati tubi assorbenti, il volume da campionare e, quindi, la durata del campionamento sono funzione dei parametri di interesse, dei relativi limiti di rilevabilità analitica di laboratorio, delle loro concentrazioni attese e della portata di campionamento. Il volume di soil gas da campionare dovrebbe essere sufficientemente grande da permettere di raggiungere i limiti di rilevabilità richiesti ma più basso del volume che determina la saturazione del materiale assorbente del campionatore (breakthrough). Per calcolare il tempo minimo di campionamento per raggiungere il limite di rilevabilità richiesto vale la formula di seguito:

$$t_{\text{campionamento}} = 1000 * (LR_{\text{lab}}) / (LR_{\text{richiesto}} * Q)$$

dove

$t_{\text{campionamento}}$ = durata del campionamento in minuti

LR_{lab} = limite di rilevabilità analitica che può essere raggiunto dal laboratorio in μg

$LR_{\text{richiesto}}$ = limite di rilevabilità richiesto in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Q = portata di campionamento in l/minuti .

Il limite di rilevabilità richiesto (LR_{richiesto}) deve essere identificato in funzione degli obiettivi dello studio, facendo riferimento a normative sulla qualità dell'aria o ad analisi di rischio sito-specifiche.

Si precisa che l'utilizzo di alcuni campionatori (quali i canister ed i tubi assorbenti con desorbimento termico, ad esempio) permette l'ottenimento di limiti di rilevabilità più bassi, a seconda dei parametri da determinare.

Si raccomanda di rimandare il campionamento durante e dopo eventi meteorici da moderati a forti (indicativamente superiori ad 1 cm) ed attendere almeno un giorno o maggior tempo, a seconda del tipo di terreno.

Inoltre, si raccomanda di campionare a temperature superiori a 0° C per l'ottenimento di campioni rappresentativi (poiché alle basse temperature la volatilizzazione risulta ridotta; per evitare la potenziale condensa all'interno delle tubazioni ed, eventualmente, dei tubi assorbenti; per evitare il cattivo funzionamento della strumentazione utilizzata durante il campionamento). Infine, si sconsiglia di campionare a temperature superiori ai 35 °C.

In generale, per gli obiettivi del presente protocollo, si suggerisce di utilizzare metodiche di campionamento attivo.

2.3.8 *Dati ausiliari*

Si raccomanda di registrare dati meteorologici qualitativi, relativi a: temperatura, soleggiamento, manto di nubi, precipitazioni, vento, copertura di ghiaccio e neve. Nel caso di campionamento di soil gas sub-slab, si raccomanda di annotare la temperatura indoor.

Inoltre, si consiglia di raccogliere i dati meteo da una stazione meteorologica vicina al sito di interesse, in particolare dati su temperatura, pressione barometrica, velocità e direzione del vento e precipitazioni da tre giorni precedenti il campionamento ad un giorno successivo il campionamento stesso (per determinare l'andamento della pressione barometrica).

Si raccomanda di annotare le condizioni in sito che possono influenzare i dati raccolti sul soil gas, come, ad esempio, la copertura della superficie del terreno (pavimentazione in asfalto, calcestruzzo, condizione del calcestruzzo, terra, erba, etc.) o le attività di bonifica del sito (soil venting, air sparging, ossidazione, sistemi di pompaggio delle acque sotterranee) o altre possibile sorgenti di emissione.

Infine, nel caso di climi freddi, se possibile, si raccomanda di determinare la profondità di aree gelate, mediante, ad esempio, test con scavi o mediante l'installazione di resistori termici. Ciò perché il campionamento di soil gas da terreno con ghiaccio probabilmente non sarà rappresentativo, dal momento che la copertura del ghiaccio (come anche quella della neve) può limitare sia il flusso di contaminanti in atmosfera, sia il ricambio di ossigeno nel sottosuolo.

In Appendice 1 è riportato, a titolo di esempio, un modulo per documentare l'installazione dei punti di campionamento soil gas e la conduzione del campionamento del soil gas.

2.4 **Campionatori**

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

indiretto), e la successiva analisi in laboratorio. Di seguito si riporta una descrizione sintetica dei principali metodi di misura.

2.7.1 Metodi da campo

Metodi di screening.

I metodi di screening prevedono l'utilizzo di strumenti automatici da campo, in grado di fornire una quantificazione dei COV in tempi rapidi, attraverso misure istantanee, o mediate nel breve periodo. Tali strumenti possono essere utilizzati per indagini preliminari (indagini di screening), oppure, nell'ambito di indagini più approfondite, possono fornire indicazioni utili a definire in campo le modalità ed i tempi del campionamento. Gli strumenti più utilizzati sono il Detector a ionizzazione di fiamma (FID) ed il Detector a fotoionizzazione (PID). Questo tipo di strumentazione, non possedendo sistemi separativi, fornisce una risposta del tutto a-specifica. I limiti di rilevabilità sono generalmente dell'ordine delle parti per milione (ppm), ma possono raggiungere anche qualche unità di ppb. La precisione delle misure effettuate con il PID può essere influenzata dall'elevato tasso di umidità che caratterizza, spesso, il soil gas.

Metodi analitici da campo.

I metodi analitici da campo prevedono l'utilizzo di un sistema separativo cromatografico portatile, associato a strumenti di rilevazione automatica quali il PID o il FID. Tali metodi consentono dunque di discriminare la presenza dei singoli contaminanti senza ricorrere ad analisi di laboratorio. Come sistemi separativi possono essere utilizzati micro-gascromatografi (μ GC) trasportabili che consentono di eseguire analisi in pochi minuti, ottenendo nel contempo una buona separazione fra i COV. Fra i detector, il più utilizzato è il rivelatore a termocoducibilità (TCD) caratterizzato da una maggiore universalità di risposta. Tutti i gascromatografi (GC) hanno la necessità di un gas di trasporto (carrier), che permetta la separazione; a tal fine si utilizzano elio o azoto, trasportati in piccole bombole. Il limite di rilevabilità associato a questi metodi, nel caso d'introduzione diretta dell'aria, è dell'ordine del ppm. Al fine di raggiungere limiti più bassi è possibile inserire, a monte dell'iniettore, un sistema di preconcentrazione. Il sistema di preconcentrazione consente di abbassare i limiti di rilevabilità di tre-quattro ordini di grandezza. L'analisi mediante strumenti analitici da campo, nonostante l'elevata sensibilità, è in genere considerata una misura di screening, in quanto non è possibile ottenere la conferma definitiva della presenza di un composto mediante spettrometria di massa, né è possibile garantire un controllo di qualità delle procedure seguite, di livello paragonabile a quello di un laboratorio di analisi.

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

2.7.2 Metodi di campionamento diretto

Il campionamento diretto prevede che l'aria sia immagazzinata in contenitori, opportunamente predisposti, senza subire alcun trattamento. Tra i contenitori nei quali immagazzinare l'aria si possono annoverare: pipettoni in vetro a due vie, bottiglie in vetro, sacche in differenti materiali plastici (tedlar, nalofan, etc.), canister. Il costo dei metodi di campionamento diretto, eccezione fatta per i canister, è, in genere, contenuto.

Campionamento mediante pipettoni a due vie, bottiglie e sacche.

Il campionamento con pipettoni a due vie e bottiglie in vetro consiste semplicemente nell'aprire il contenitore, lasciandolo in contatto con l'atmosfera da campionare, per pochi minuti; si avrà una

diffusione dell'aria oggetto di campionamento all'interno del contenitore. Pipettoni a due vie e bottiglie, dopo la pulizia, sono abitualmente conservati, chiusi, in atmosfera inerte.

Altri contenitori per il campionamento diretto dell'aria sono le sacche in materiale plastico. Le sacche possono avere una capacità variabile da poche centinaia di millilitri fino a qualche decina di litri. Il campionamento mediante sacche richiede l'utilizzo di pompe (campionamento attivo). E' buona abitudine non riutilizzare le sacche per evitare l'effetto memoria, che tuttavia può riguardare anche il passaggio dell'aria attraverso il sistema di pompaggio. Per evitare questo inconveniente si possono utilizzare polmoni rigidi a due vie: ad una via è applicato l'ingresso della sacca in plastica, all'altra via è applicata la pompa; quest'ultima tenderà a formare il vuoto all'interno del polmone e quindi a richiamare l'aria all'interno della sacca. I metodi di campionamento sino ad ora esaminati presentano inconvenienti legati alla non perfetta tenuta delle valvole o dei rubinetti di chiusura, alla parziale permeabilità dei contenitori in materiale plastico, alla presenza di siti chimicamente attivi. Tali contenitori risultano dunque scarsamente affidabili se si vuole conservare il campione per tempi medio-lunghi (giorni o settimane), o se si ricercano sostanze in basse concentrazioni o che presentano un'elevata reattività, come tioli ed ammine. Il campionamento mediante canister ha parzialmente risolto alcuni dei problemi sopra elencati.

Campionamento mediante canister.

I canister sono contenitori in acciaio inox con volume variabile da 400ml a 30l, sottoposti a processo di elettropassivazione, per ridurre la presenza di siti polari attivi e successivamente ulteriormente inertizzati mediante il ricoprimento della superficie interna del contenitore con uno strato sottile, chimicamente legato, di silice. Il canister, prima del suo utilizzo è posto sottovuoto a pressioni inferiori a 100mtorr. E' opportuno prevedere un campionamento mediato nel tempo applicando in corrispondenza dell'apertura del canister un orifizio tarato. Gli orifizi tarati devono essere controllati mediante mass flow meter prima di ogni campionamento, il flusso dichiarato dal costruttore è infatti del tutto indicativo.

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

Il prelievo di campioni di soil gas contenenti elevate concentrazioni di COV può rendere laboriosa e complessa la successiva fase di pulizia del canister. Per questo motivo molti laboratori non consentono di utilizzare i canister per il campionamento del soil gas, se le concentrazioni attese sono superiori ad 1÷5ppm. In questo caso è possibile utilizzare delle bottiglie in vetro a volume ridotto poste sottovuoto munite di una valvola a spillo, che si apre con un apposito innesto rapido, il costo di queste bottiglie è ridotto, il gas campionato può essere conservato per più giorni, con modalità simile a quella dei canister, nel caso di campione altamente concentrati la pulizia della bottiglia può avvenire tramite lavaggio con acqua ultrapura e riscaldamento in stufa, la bottiglia è quindi riutilizzabile.

2.7.3 Metodi di campionamento indiretto

I metodi di campionamento indiretto prevedono la cattura delle sostanze volatili o semivolatili in un sistema ad- o as-sorbente. Il mezzo ad- o as-sorbente può essere costituito da un supporto solido o liquido o da un supporto solido impregnato di reagente. In molti casi il campionamento indiretto è preferibile, per economicità nell'intervento e per praticità nella conservazione del campione, al campionamento diretto. Al fine di abbreviare il tempo di campionamento il passaggio dell'aria attraverso il sistema ad-assorbente è regolato attraverso l'utilizzo di una pompa. I sistemi ad- o as-sorbenti sono in genere costituiti da tubi riempiti di materiale adsorbente affine alle sostanze

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

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

Nella Tabella 3 sono riportate schematicamente le tipologie di campionatori attivi maggiormente utilizzati per la misura del gas, con indicazione dei principali vantaggi e limiti. Nella stessa tabella sono riportate le indicazioni per la movimentazione e la conservazione dei campionatori stessi e il tempo di conservazione dei campioni prelevati.

2.5 Trasporto e conservazione campioni

Di seguito sono elencate alcune indicazioni in merito alla movimentazione e alla conservazione dei campioni soil gas:

- i campioni soil gas non devono essere sottoposti ad alte temperature;
- i campioni soil gas prelevati con siringhe, canister e sacche in Tedlar® non devono essere conservati in contenitori refrigerati, poiché i composti volatili possono condensare dalla fase di vapore a più basse temperature;
- i campioni soil gas prelevati con tubi adsorbenti devono essere conservati in contenitori sigillati refrigerati (approssimativamente 4°C) e posti in buste sigillate di plastica, contenenti un letto di carboni attivi per minimizzare l'effetto di adsorbimento da parte dei tubi adsorbenti dei vapori e dell'umidità dell'ambiente;
- sacche in Tedlar®, siringhe, vial e contenitori in vetro devono essere conservati in un contenitore opaco oppure in un ambiente buio e fresco, immediatamente dopo il prelievo, per evitare potenziali reazioni di foto-ossidazione;
- i campioni di soil gas prelevati con siringhe non andrebbero mai trasportati, ma preferibilmente analizzati sul posto;

- canister vial e bottiglie in vetro a tenuta sono raccomandate per spedizioni aeree, mentre sacche in Tedlar®, in caso di trasporto aereo, devono essere riempite solo parzialmente per prevenire potenziali rotture dovute agli sbalzi di pressione;
- tutti i campioni soil gas dovrebbero essere trasportati in contenitori separati dai campioni di suolo e acque e dalle pompe eventualmente utilizzate per il campionamento;
- tutti i campioni andrebbero analizzati il prima possibile per evitare fenomeni potenziali di biodegradazione e per prevenire perdita di sostanze volatili dal campione prelevato. Il tempo entro il quale effettuare le analisi chimiche può dipendere da quanto indicato per il campionatore e, quindi, per la metodica analitica associata. Sacche in Tedlar® e vial in vetro a tenuta vanno analizzate entro 48 ore; o fino a 72 ore per la metodica SW-846 ad esse associate; Summa® canister vanno analizzati entro 72 ore [10], ma anche fino a 30 giorni per la metodica TO-15 [4]. I campioni prelevati per le analisi di campo vanno analizzati entro 30 minuti.

2.6 Pulizia e decontaminazione dei campionatori

Ai fini del campionamento devono essere utilizzati attrezzature e campionatori puliti, nuovi o decontaminati. Apparecchiature e campionatori non nuovi ma non correttamente decontaminati possono compromettere il campionamento; il livello di decontaminazione da attuare dipende dagli obiettivi della campagna di campionamento soil gas e dai limiti di rilevabilità analitica richiesta.

Se i campioni soil gas sono misurati in campo con strumentazione portatile (PID, FID) la procedura di decontaminazione richiede meno cura, poiché i limiti di rilevabilità analitica di tali strumenti arrivano approssimativamente ai ppm (parti per milione).

Al contrario, se sono necessari risultati con dettaglio fino ai ppb (parts per billion – parti per miliardo), è richiesta una maggior cura nella conduzione dell'attività di campionamento, in sito saranno utilizzate tubazioni nuove per ogni punto di campionamento e, inoltre, è richiesto al laboratorio di dimostrare che i campionatori inviati in sito per il campionamento soil gas siano stati correttamente decontaminati (se non sono nuovi). A seconda del campionatore utilizzato, possono essere individuate le diverse procedure di decontaminazione.

Qualora per il campionamento debba essere riutilizzata attrezzatura di provenienza esterna, questa può essere lavata in campo con soluzione di acqua calda e sapone, risciacquata con acqua distillata deionizzata e asciugata prima del riuso.

Se per il campionamento si intendono riutilizzare le tubazioni dell'apparecchiatura, queste vanno necessariamente spurgate per 3-5 volumi. Le tubazioni non dovrebbero essere riutilizzate nel caso di campionamento di soil gas superficiale (poiché sono attese minori concentrazioni), in particolare se in precedenza era stata utilizzata per il campionamento di soil gas a maggior profondità (con concentrazioni attese più alte).

Criteri e metodologie applicative per misura del soil-gas

METODO DI MISURA		COMPOSTI ANALIZZABILI /LOD	VANTAGGI	LIMITI
Metodi da campo	Metodi di screening	PID	<div>✓ Non ha bisogno di gas per il funzionamento</div> <div>✓ Risposta in tempo reale</div>	<div>✓ Risposta non selettiva</div> <div>✓ Differente risposta a sostanze differenti</div> <div>✓ Risposta influenzata dall'umidità</div>
		FID	<div>✓ Detector universale</div> <div>✓ Risposta in tempo reale</div>	<div>✓ Necessita di idrogeno come combustibile</div> <div>✓ Risposta non selettiva</div>
	Metodi analitici da campo	GC/PID portatile	<div>✓ Possibilità ottenere risposta direttamente in campo</div> <div>✓ Risposta selettiva</div>	<div>✓ Identificazione dei composti non certa</div> <div>✓ Non è possibile garantire controllo qualità dato</div>
		GC/MS portatile	<div>✓ Possibilità ottenere risposta direttamente in campo</div> <div>✓ Identificazione certa dei singoli composti</div>	<div>✓ Costo elevato strumento</div> <div>✓ Non è possibile garantire controllo qualità dato</div>

Criteri e metodologie applicative per misura del soil-gas

METODO DI MISURA	MOVIMENTAZIONE/ CONSERVAZIONE	TEMPO CONSERVAZIONE CAMPIONI	VANTAGGI	LIMITI
Campionamento e successiva analisi in laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Non sottoporre ad alte temperature ✓ Non refrigerare ✓ Conservare la sacca in contenitore opaco o ambiente buio e fresco ✓ In caso di trasporto aereo, riempire parzialmente la sacca 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Max 24 ore per composti reattivi e dello zolfo ridotto ✓ Max 72 ore per composti idrocarburi e clorurati ✓ 24 ÷ 48 ore consigliate 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Economicità del mezzo di campionamento ✓ Misura diretta delle concentrazioni 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Difficoltà nella conservazione e nel trasporto del campione ✓ Possibile perdita o fuoriuscita del campione dopo 24 ÷ 48 ore dal campionamento ✓ Possibile cross-contamination del campione, quando la sacca è riempita con una pompa a vuoto e non con un polmone a vuoto
Siringa	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Non sottoporre ad alte temperature ✓ Non spedire al laboratorio 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Max 30 minuti 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Misure in tempo reale ✓ Misura diretta delle concentrazioni 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Difficoltà nella conservazione e nel trasporto del campione
Tubo Adsorbente	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Non sottoporre ad alte temperature ✓ Refrigerare a 4°C, sigillato in buste di plastica contenenti un letto di carboni attivi 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 30 giorni, se conservati a 4°C 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Economicità del mezzo di campionamento ✓ Campionamento di COV e COSV ✓ Possibilità conservazione del campione per alcune settimane ✓ Il metodo permette la determinazione di un alto numero di sostanze 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Il materiale adsorbente deve essere scelto con attenzione in relazione al tipo di contaminante da ricercare ✓ Può essere necessario applicare diverse tecniche di analisi ✓ Rischio breakthrough ✓ Interferenza con umidità ✓ Necessario l'uso di

Criteri e metodologie applicative per misura del soil-gas

					diversi dispositivi e apparecchiature per il campionamento ✓ La determinazione analitica può essere influenzata dall'efficienza di estrazione
Contentitore e vial a tenuta in vetro	✓ Non sottoporre ad alte temperature ✓ Conservare in contenitore opaco o ambiente buio e fresco	✓ Nel più breve tempo possibile ✓ 24 + 48 ore consigliate	✓ Misura diretta delle concentrazioni		✓ Difficoltà nella conservazione e nel trasporto del campione
Canister	✓ Non sottoporre ad alte temperature ✓ Raccomandato per spedizioni aeree	✓ 14 + 30 giorni tipicamente ✓ 24 + 48 ore per composti dello zolfo	✓ Possibilità di lunga conservazione del campione ✓ Misura diretta delle concentrazioni ✓ Facilità e praticità d'uso ✓ Assenza rischio <i>breakthrough</i> ✓ Campionamento di volumi sufficienti per analisi multiple ✓ Bassi limiti di rilevabilità analitica	✓ Costo elevato ✓ Necessità di laboratorio per analisi e pulizia dei canister ✓ Interferenza con umidità ✓ campioni molto contaminati rendono laboriosa la pulizia. In tal caso possono essere utilizzati CANISTER IN VETRO	

2.7 METODI ANALITICI

2.7.1 *Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento diretto.*

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

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

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

2.7.2 *Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento indiretto.*

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

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

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

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

Criteri e metodologie applicative per misura del soil-gas

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

BIBLIOGRAFIA

- CalEPA (2011). Guidance for the evaluation and mitigation of subsurface vapour intrusion to indoor air, Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency, USA versione originale dicembre 2004, versione finale ottobre 2011.
- Cal/EPA, (2012): California Environmental Protection Agency, Advisory – Active Soil Gas Investigations - Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency, USA aprile 2012..
- Hartman B. (2003): “How to Collect Reliable Soil-Gas Data for Upward Risk Assessments Part 2: Surface Flux-Chamber Method”, LUSTLine Bulletin 44, August 2003, pp 14-18,34.
- ISPRA (2008). Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati (revisione 2)
- ISS-ISPEL (2009). Banca dati ISS-ISPEL: proprietà chimico-fisiche e tossicologiche delle specie chimiche di cui al D.Lgs. 152/2008 e s.m.i.(revisione maggio 2009).
- ITRC (2007). Vapor intrusion pathway: a practical guideline, Interstate Technology & Regulatory Council Vapor Intrusion Team.
- McAlary, T.A. P. Nicholson, H. Groenevelt, D. Bertrand, 2009, “A Case Study of Soil-Gas Sampling in Silt and Clay-Rich (Low Permeability) Soils”, Ground Water Monitoring & Remediation, 29, No. 1, p 144-152.
- Science Advisory Board for Contaminated Sites in British Columbia, 2006, Guidance on site characterization for evaluation of soil vapour intrusion into buildings; prepared by Golder Associates and submitted to British Columbia Ministry Of Environment.
- USEPA (2004). User's Guide for Evaluating Subsurface Vapor Intrusion into Buildings,” Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC
- USEPA (2002). OSWER Draft Guidance for Evaluating the Vapor Intrusion to Indoor Air Pathway from Groundwater and Soils (Subsurface Vapor Intrusion Guidance), EPA530-D-02-004.
- Cardellini et al. Applied Geochemistry vol 18 Jan. 2003 pg 45-54
- Method for the determination of Air Phase Petroleum Hydrocarbons (APH), Massachusetts Department Of Environmental Protection Office of Research and Standards Bureau of waste Site Cleanup December 2009



APPENDICE: MODELLO DI SCHEDA PER CAMPIONAMENTO SOIL-GAS

**INSTALLAZIONE /
CAMPIONAMENTO PUNTO
SOIL GAS**

- ☐ Installazione punti di campionamento *soil gas*
☐ Spurgo/Campionamento *soil gas*

Sonda <i>soil gas</i> n.:	_____	Progetto n.:	_____
Ubicazione:	_____	Compilato da:	_____
Condizioni meteo:	_____	Data:	_____
Temperatura:	_____	Ora:	_____
Pressione barometrica:	_____	Data ultima precipitazione:	_____
Umidità:	_____	Quantità appross. precipitazione:	_____

INFORMAZIONI SONDA SOIL GAS

Tipo di sonda (acciaio, PVC, etc.):	_____	Volume totale sonda:	_____
Diametro interno (ID) sonda:	_____	Sonda ID 13 mm (1/2 in.):	$V = L \times 0,1 =$ _____ litri
Profondità fondo sonda:	_____	Sonda ID 19 mm (3/4 in.):	$V = L \times 0,34 =$ _____ litri
Lunghezza totale sonda (L):	_____	Altra sonda ID:	$V = L \times A =$ _____ litri
Profondità falda nel pozzo più vicino (m da piano campagna – appross.):	_____		

LISTA ATTREZZATURA

Misuratore gas:	Modello: _____	N. seriale: _____	Gas Rilevati:	_____
Fotoionizzatore:	Modello: _____	N. seriale: _____	Elettrolit lampada:	_____
Altro:	Modello: _____	N. seriale: _____	Gas Rilevati:	_____
Pompa:	<input type="checkbox"/> Nessuna <input type="checkbox"/> SKC <input type="checkbox"/> Peristaltica <input type="checkbox"/> Altra	N. seriale: _____		

TEST CON TRACCIANTE PER PERDITE E CORTO-CIRCUITAZIONE

Tipo di tracciante utilizzato: _____

Ubicazione p.to campionamento: _____

Data: _____

Conc. elio al di sotto della campana (se applicabile): _____

Conc. elio nel campione (se % perdita > 2% + 5%, controllare p.to campionamento): _____

TEST DEL BIANCO DI CAMPO

Metodo del bianco di campo (sonda/tubazioni): _____

Ubicazione sonda: _____

Data: _____

Lettura del bianco di campo: _____

SPURGO / MISURE DI CAMPO

Volume spurgo: Volume spazio morto X _____ = _____ litri

Portata: _____ l/min.

Tempo di riequilibrio dopo lo spurgo: _____

Tipo di campionatore: _____

Inizio: _____ Fine: _____

Tempo di riequilibrio tra due campioni consecutivi (se applicabile): _____

Tempo	Volume spurgato (l)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	PID (ppm)	Depressione indotta (minimo una lettura) (mbar)	Indicazioni di alta umidità? (se sì, considerare una diversa ubicazione per il campionamento)	Indicazioni di condizioni di corto-circuitazione o suolo a bassa permeabilità (depressione > 125 mbar)? (se sì, controllare le connessioni, considerare una diversa ubicazione o una riduzione di portata per il campionamento)

CAMPIONAMENTO

Campione n.	Durata campionamento	Analisi	Tipo di cf campionatore / mezzo	Risultato dell'analisi di campo (se applicabile)