



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

APPENDICE B MISURE DI FLUSSO (FLUX CHAMBERS) IN MODALITÀ ATTIVA

Autori

Coordinamento

Lucina Luchetti (ARTA Abruzzo)

Adele Lo Monaco, Renata Emiliani (ARPAE Emilia-Romagna)

Madela Torretta, Sara Puricelli (ARPA Lombardia)

Gruppo di Lavoro 9 Bis – Sottogruppo 1 “Campionamento”

Antonella Vecchio (ISPRA)

Paolo Fornetti, Cristina Bertello, Maurizio Di Tonno (ARPA Piemonte)

Federico Fuin (ARPA Veneto)

Ringraziamenti

Giuseppe Del Carlo, Maria Grazia Scialoja, Fabrizio Cacciari (ARPAE Emilia-Romagna)

Marco Lucchini, Paola Canepa, Laura Clerici, Antonietta De Gregorio, Mauro Scaglia
(ARPA Lombardia)

Maria Radeschi (ARPA Piemonte)

Gianni Formenton, G. Giraldo (ARPA Veneto)

Simona Berardi (INAIL)

INDICE

B1	ACRONIMI	3
B2	PREMESSA	4
B3	DESCRIZIONE DELLE CAMERE DI FLUSSO	5
B3.1	Geometria.....	5
B3.2	Materiali	5
B3.3	Classificazione	5
B4	SISTEMI STATICI NON STAZIONARI	8
B4.1	Campionamento con le camere di accumulo	8
B4.2	Altri utilizzi delle camere statiche	10
B4.3	Vantaggi e svantaggi.....	11
B4.4	Calcolo del flusso emissivo con camere di accumulo statiche non stazionarie	12
B5	SISTEMI DINAMICI STAZIONARI APERTI	14
B5.1	Vent.....	16
B5.2	Sistema di miscelazione	16
B5.3	Vantaggi e svantaggi.....	18
B6	INDICAZIONI PER IL CAMPIONAMENTO CON CAMERE DI FLUSSO DINAMICHE	20
B6.1	Pulizia e bianco di camera	20
B6.2	Sigillatura.....	20
B6.3	Spurgo	20
B6.4	Tenuta del sistema.....	21
B6.5	Accorgimenti per evitare perturbazioni da fenomeni esterni.....	21
B6.6	Parametri da monitorare per un corretto campionamento.....	21
B6.7	Campionamento	23
B6.7.1	Sistema di prelievo e linea di campionamento	23
B6.7.2	Cattura della condensa.....	23
B6.7.3	Supporti di campionamento.....	23
B6.7.4	Durata del campionamento	25
B6.7.5	Accorgimenti particolari	26
B6.8	Calcolo del flusso emissivo con camere di flusso dinamiche.....	27
B7	ELABORAZIONE DEI DATI ACQUISITI CON CAMERE DI FLUSSO	28
B7.1	Determinazione delle concentrazioni in aria ambiente	28
B7.2	Valutazione dei risultati	29
	BIBLIOGRAFIA	30

B1 ACRONIMI

A_B:	superficie attraverso cui entra il flusso emissivo all'interno dell'edificio
AdR:	analisi di rischio
C_{aria ambiente}:	concentrazione in aria al punto di esposizione
C_{gas carrier}:	concentrazione di composti in ingresso alla CF col gas vettore
C_{max}:	concentrazione massima
C_{out}:	concentrazione di composti nel in uscita dalla CF
CF:	camera di flusso
CSR:	concentrazione soglia di rischio
δ_{air}:	altezza dello strato di miscelazione outdoor
ΔP:	differenza di pressione tra l'interno della camera e l'ambiente esterno
Δt:	durata del campionamento
DT:	fiale a desorbimento termico
DS:	fiale a desorbimento con solvente
ERB:	tasso di ricambio di aria nello spazio chiuso
GdL:	gruppo di lavoro
HRT:	tempo di residenza idraulico
J:	flusso emissivo
L_{wind}:	lunghezza della sorgente rispetto alla direzione del vento
LOQ	limite di quantificazione
LR:	limite di rilevabilità
M:	massa adsorbita
P:	pressione
P_{atm}:	pressione ambiente
P_{in}:	pressione dentro la camera
p.c.:	piano campagna
Q_{camp}:	portata di campionamento
Q_{in}:	portata di gas vettore
Q_s:	portata di sfiato
T:	temperatura
U:	umidità
V_B:	volume dello spazio chiuso in cui avviene la miscelazione
v_{wind}:	velocità del vento
VOC:	volatile organic compound (composto organico volatile)

B2 PREMESSA

Scopo del presente documento è definire, in ambito di bonifica dei siti contaminati da composti volatili/semivolatili, le modalità con cui effettuare il monitoraggio a piano campagna del flusso di inquinanti emesso da una fonte di contaminazione tramite dispositivi progettati appositamente quali le camere di flusso (CF).

Obiettivo è fornire un protocollo tecnico consolidato che descriva le tipologie di camere disponibili, le configurazioni ottimali di camera, le modalità di acquisizione dei dati e la loro trattazione, al fine di ottenere una procedura uniforme sull'intero territorio nazionale, seppur eseguita da soggetti differenti e controllata dalle diverse Agenzie/Istituti territorialmente competenti, utile anche per la redazione, da parte dei soggetti privati, di proposte di monitoraggio adeguate.

Il monitoraggio con camere di flusso è potenzialmente applicabile nelle stesse fasi procedurali nelle quali sono svolti i monitoraggi con sonde di soil gas, ovvero di supporto ad altre tecniche di indagine, in fase di investigazione iniziale (in via minoritaria), in fase di caratterizzazione finalizzata all'implementazione o revisione dell'Analisi di Rischio ed in fase di bonifica per verificare, in corso d'opera, l'efficacia degli interventi – cfr documento principale “Progettazione del monitoraggio di vapori nei siti contaminati”.

Si segnala inoltre che tale strumentazione permette di valutare il contributo degli inquinanti presenti in suolo superficiale, non rilevabile con le sonde di soil gas.

L'uso della CF è peraltro annoverato tra le linee di evidenza con cui il Ministero dell'Ambiente, nella proprie linee guida (MATTM, 2014-2015), indica le modalità con cui è possibile valutare il percorso di volatilizzazione vapori.

B3 DESCRIZIONE DELLE CAMERE DI FLUSSO

La CF è uno strumento di misura utilizzato per determinare i vapori emessi da una varietà di sorgenti (suolo superficiale/suolo profondo/falda ed eventualmente anche da superfici liquide) ed è progettata per isolare un volume di aria adiacente alla superficie del terreno (o liquido) senza perturbare il flusso naturale di vapori proveniente dal sottosuolo. La miscela di aria intrappolata nella camera viene in parte convogliata verso un sistema che permette la determinazione della concentrazione dei composti di interesse, da cui stimare il flusso dei contaminanti nell'interfaccia con l'atmosfera e successivamente la concentrazione al punto di esposizione ($C_{\text{aria ambiente}}$). L'emissione di vapori a p.c. è quindi quantificata come flusso di inquinanti (J) emesso da una superficie nell'interfaccia con l'atmosfera.

Tale tecnica è stata sviluppata circa 50 anni fa per misurare l'emissione biogenica di gas (flusso di CO_2) in ambito agrario o gli odori, ed ha poi avuto impieghi anche per le misure dei flussi di N_2O (Kising and Socolow, 1994) e in aree geotermiche e vulcaniche (Tonami and Miele, 1991; Chiodini et al., 1996; 1998). Per quanto riguarda l'applicazione in siti contaminati nei primi anni '80 l'United States Environmental Protection Agency (USEPA) l'ha applicata per la misura delle emissioni da suoli impattati da rifiuti pericolosi o da sorgenti liquide, elaborando inoltre delle linee guida utili per la progettazione, la costruzione e l'utilizzo dello strumento. In Europa e soprattutto in Italia, tuttavia, l'uso per i siti contaminati è pervenuto solo di recente, spesso limitato ad ambiti di discarica (UK Environmental Agency, 2010), e non è ancora diffuso.

Esistono diverse tipologie di CF che si differenziano per geometria e materiali, nonché per le modalità con cui vengono configurate.

B3.1 Geometria

Le geometrie più comuni hanno sezione piana circolare o rettangolare, ma è idonea qualsiasi forma che non limiti la miscelazione all'interno della camera (assenza di zone di vuoto o di accumulo), con area mediamente variabile tra 0,3 e 0,6 m².

Le coperture delle CF possono essere planari o emisferiche mentre l'altezza deve essere abbastanza ridotta per non avere gradienti di concentrazione verticale al loro interno, ma deve essere sufficiente per minimizzare le interferenze con il p.c.; in genere le camere hanno altezze con valori medi di circa 15-40 cm e volumi tra 5 e 100 l.

B3.2 Materiali

I materiali di fabbricazione devono essere non permeabili, inerti, non reattivi, devono tener conto del tipo di contaminante oggetto di studio e non rilasciare sostanze che potrebbero dare luogo a misure non rappresentative. Sono idonei politetrafluoroetilene (chiamato anche PTFE, teflon, fluon, algoflon, hostaflon, molto utilizzato in quanto inerte e resistente), acciaio inox o alluminio (questi due non suggeriti per la determinazione di mercurio) o vetro (tuttavia molto fragile, pesante e quindi poco adatto per le applicazioni di campo). È comunque opportuno effettuare test di adsorbimento per valutare il materiale più appropriato.

I materiali devono anche ridurre il rischio di effetto serra all'interno della FC che potrebbe condizionare le emissioni di contaminante, in particolare nel caso di monitoraggio di mercurio.

B3.3 Classificazione

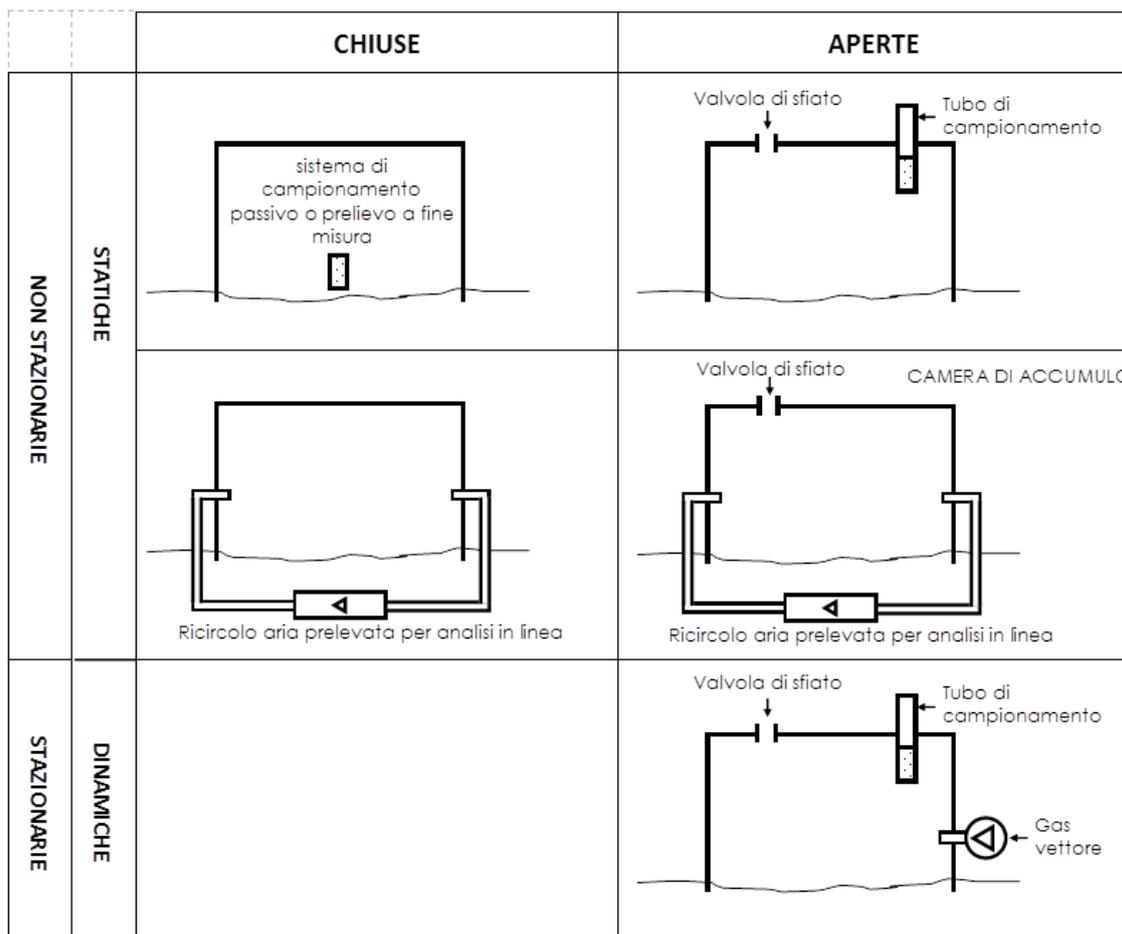
Le camere di flusso possono essere distinte in stazionarie e non stazionarie: nel primo caso la concentrazione degli inquinanti sotto la CF nel tempo non varia, mentre nel secondo aumenta.

Altra classificazione è tra camere dinamiche o statiche a seconda che sia presente o assente del gas inerte. Infine, le camere di flusso possono essere aperte o chiuse, in base alla presenza/assenza di una valvola di sfiato (vent) che le mette in comunicazione con l'ambiente esterno e permette di prevenire l'aumento di pressione all'interno della camera, mantenendola pressoché pari alla pressione atmosferica (Fig. 1). Le caratteristiche della classificazione sono riassunte in Tabella 1.

Tabella 1 – Criteri di classificazione delle camere di flusso

Stazionaria	Nell'ipotesi di un flusso emissivo costante dal suolo, la concentrazione degli analiti presenti nella miscela di gas all'interno della camera rimane costante nel tempo in ciascun punto della camera.
Non stazionaria	Nell'ipotesi di un flusso emissivo costante dal suolo, la concentrazione degli analiti presenti nella miscela di gas all'interno della camera nel tempo non rimane costante in ciascun punto della camera, ma aumenta.
Dinamica	Viene attraversata in continuo da un gas inerte (ad esempio azoto, elio, aria purificata, ecc.) a portata prefissata. Il gas inerte ricircolato può essere anche costituito dal gas prelevato nella camera e reimmesso dopo essere stato depurato.
Statica	Non è attraversata da alcun gas inerte; talvolta viene ricircolato, senza alcun trattamento, il gas spillato dalla camera ai fini della sua analisi in campo in linea.
Aperta	È presente un'apertura (vent) che mette in equilibrio la P_{interna} alla camera con la P_{esterna} atmosferica.
Chiusa	Non è presente alcuna apertura (vent) che mette in equilibrio la P_{interna} con la P_{esterna} .

Figura 1 – Schema delle diverse possibili camere di flusso



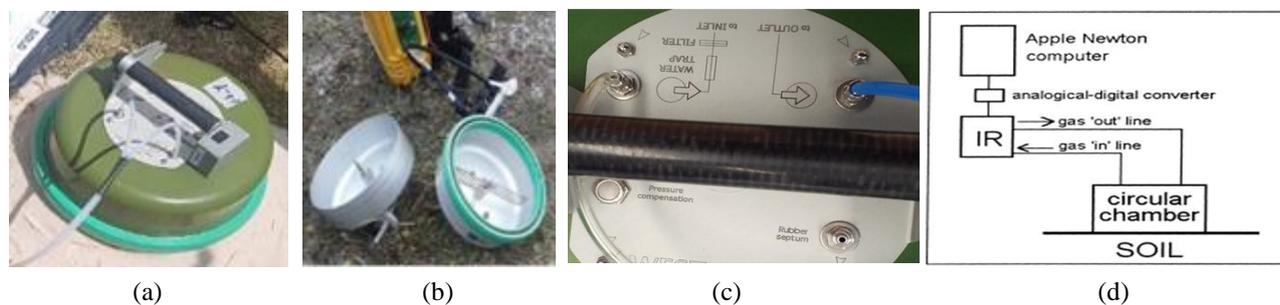
L'utilizzo delle diverse camere risponde a metodologie di misura differenti ognuna delle quali presenta punti di forza e di debolezza e risponde a finalità diverse; i proponenti sulla base del modello concettuale dovranno individuare ed adeguatamente motivare la modalità e tipologia delle camere scelte ai fini del monitoraggio.

I sistemi che vengono utilizzati più comunemente sono le camere di flusso statiche non stazionarie e quelle aperte dinamiche, operanti in condizioni stazionarie, che vengono descritte nei capitoli seguenti.

B4 SISTEMI STATICI NON STAZIONARI

La tecnica dei sistemi statici non stazionari è stata mutuata dalle prospezioni per la valutazione delle emissioni di anidride carbonica e dei gas ad effetto serra, valutazioni delle emissioni in aree vulcaniche e per il monitoraggio delle emissioni diffuse nelle discariche (Witkamp, 1969; Kucera and Kirkham, 1971; Kanemasu et al., 1974; Luo e Zhou, 2006 e Virgili et al., 2008). I sistemi in oggetto (Fig. 2) sono agevoli da utilizzare perché è sufficiente posizionare la camera sul punto di interesse, non introdurre gas vettore ed attendere che il contaminante si accumuli al di sotto di essa facendo crescere la sua concentrazione nel tempo; questo altera tuttavia progressivamente il gradiente di diffusione dal suolo verso la camera, portando ad una riduzione del flusso immesso per diffusione e favorendo la migrazione laterale dei vapori dal terreno all'esterno della camera. La camera di flusso statica più diffusa è di tipo non stazionario ed aperta e viene chiamata camera di accumulo. È abbinata ad una strumentazione di analisi che analizza il gas in tempo reale e visualizza su palmare l'andamento della concentrazione e del flusso, consentendo quindi di valutare il tempo necessario ad acquisire una misura o un campione significativo. Al momento l'uso delle camere statiche è stato utilizzato per mappare il flusso emissivo, limitato a misure di breve durata ed applicato in ambito di indagini preliminari per valutare eventuali punti di maggiore interesse e quindi localizzare i punti del successivo monitoraggio con CF dinamiche o con sonde di soil gas. Il suo utilizzo per campionamenti con supporti quali fiale e canister è oggetto di approfondimenti da parte del SNPA per un più ampio utilizzo in tutte le fasi della bonifica.

Figura 2 – Camera di accumulo –struttura esterna (a); struttura interna (b); dettaglio delle componenti: setto per eventuale campionamento (rubber septum), vent per equilibrare la pressione, porte di uscita ed ingresso del gas con trappola per umidità e polveri (c); schema di funzionamento della camera statica non stazionaria (Chiodini et al. 1998) (d)



B4.1 Campionamento con le camere di accumulo

La camera di accumulo viene posta sul terreno curando la perfetta adesione del bordo sul suolo così da ridurre al minimo gli scambi con l'atmosfera esterna che provocherebbero errori nella misura. Nello specifico l'appoggio sul terreno avviene previa ripulitura/taglio della vegetazione, se presente, e riduzione delle asperità del suolo e non necessita di fasi di spurgo preliminari. Può essere dotata di collare in metallo, eventualmente sigillabile con sabbia umida, per migliorarne l'isolamento. L'installazione del collare, separato dalla camera, nei primi cm del suolo dovrebbe essere fatta almeno due ore prima dell'avvio delle misure al fine di non avere ripercussioni causate dalle perturbazioni del flusso emissivo durante le stesse. L'inserimento del collare nel suolo produce infatti una momentanea alterazione della porzione di suolo interessata che può innescare un rilascio di CO₂ e VOC e portare ad una sovrastima del flusso misurato.

Le camere di accumulo vengono lasciate sul posto per 3-5 minuti, fino a riscontrare un incremento lineare di concentrazione dell'analita monitorato nella CF nel tempo. In genere

vengono misurate in continuo, con strumentazione non distruttiva, le concentrazioni di CO₂ e VOC, rispettivamente con sensori ad infrarossi e con PID (fotoionizzatore) ad elevata sensibilità (ai ppb), permettendo in questo modo un'immediata valutazione del tasso di incremento degli stessi. I flussi di gas prelevati e reimmessi nella camera sono uguali qualitativamente e quantitativamente perché avviene la ricircolazione nella camera dei gas analizzati dagli analizzatori non distruttivi. L'efflusso di CO₂ e VOC dal suolo viene calcolato come funzione del gradiente di concentrazione di tali indicatori e del rapporto tra volume e superficie della camera utilizzata. Oltre tali tempi la concentrazione cresce secondo andamenti non lineari dovuti alla riduzione del flusso diffusivo fino a raggiungere condizioni asintotiche e pertanto non più significative. Si rileva che al tempo iniziale, dopo l'installazione, è intrappolata sotto la camera aria ambiente e quindi la strumentazione registra il progressivo aumento delle concentrazioni all'interno della camera a causa del flusso di vapori che dal terreno si diffonde nella camera.

I dati devono essere registrati per le successive elaborazioni tramite software dedicati. Il funzionamento in dettaglio della strumentazione portatile dipende dalle specifiche di produzione: generalmente la concentrazione di CO₂ e CH₄ viene misurata in maniera continua con sensori a spettrometria IR con Tunable Laser Diode (IRTLD) e di VOC con un fotoionizzatore portatile PID (Photo-Ionization Detector) dotato di lampada al Krypton da 10,6 eV o da definire in funzione della tipologia di contaminazione indagata (per es. 11,7 eV per i composti clorurati). Qualora risulti necessario valutare l'O₂ la strumentazione deve essere dotata anche di cella elettrochimica. La strumentazione deve garantire la corretta funzionalità dei detector alle temperature di misura e campionamento (0-50°C) ed essere dotata di sensori per pressione, umidità e temperatura entro la camera, di filtri permeabili ai gas ma in grado di bloccare la polvere e le condense di acqua.

Le camere di accumulo sono dotate di uno sfiato (vent), posto nella parte superiore della camera, al fine di permettere condizioni di analoga pressione tra l'interno della camera e l'esterno: una condizione di differente pressione tra i due ambienti può alterare il flusso sia portando ad una sovrastima che ad una sottostima delle concentrazioni, ma questo costituisce tuttavia una potenziale via di comunicazione con l'esterno.

La registrazione dei dati in continuo permette di verificare in tempo reale l'andamento del flusso e delle concentrazioni, requisito particolarmente utile vista l'estrema variabilità spaziale e temporale delle emissioni di gas dal terreno. Ciò consente di individuare in campo i punti con flusso e concentrazioni significative e agevolare la selezione della tipologia di sistema di supporto di campionamento ed il tempo di campionamento di una successiva misura con camera dinamica.

Nel report di rendicontazione sul monitoraggio effettuato con camera di accumulo devono essere trasmesse agli Enti le seguenti informazioni:

- coordinate del punto;
- giorno ed orario del monitoraggio;
- concentrazioni minime e massime dell'intervallo di misurazione di CO₂ e VOC;
- registrazioni di campo di tutti i punti monitorati su supporto informatico corredate da mappe di isoflusso e isoconcentrazione;
- flusso di ogni gas specificando la retta con cui è stato definito ed il coefficiente di correlazione R² (cfr § B4.5);
- pressione, temperatura e (se possibile) umidità dentro la camera;
- pressione e temperatura ambiente;
- se possibile, umidità e temperatura del terreno (a profondità di 5 cm da piano campagna).

Per quanto riguarda le accortezze da adottare per l'utilizzo delle camere di accumulo si segnala l'opportunità di evitare il campionamento in presenza di forte vento che potrebbe generare differenze di pressione per l'effetto Venturi che si crea sulla vent, inducendo l'aspirazione di aria dall'interno della camera. Devono essere quindi evitati campionamenti e misure in presenza di raffiche di vento.

L'aria presente nella camera deve essere adeguatamente mescolata per consentire una corretta misurazione e campionamento mediante l'utilizzo di sistemi di miscelazione, di materiale inerte. Emerge quindi come sia necessario che le progettazioni di monitoraggi con le camere siano supportate da idonei studi che ne garantiscano un funzionamento efficiente e che la CF sia un ambiente completamente miscelato: senza tale ipotesi il processo di trattamento dei dati da CF decadrebbe. Tali studi che accompagnano la camera devono essere sottoposti alla verifica preliminare dell'Agenzia competente per territorio che ne valuterà la coerenza e la completezza.

B4.2 Altri utilizzi delle camere statiche

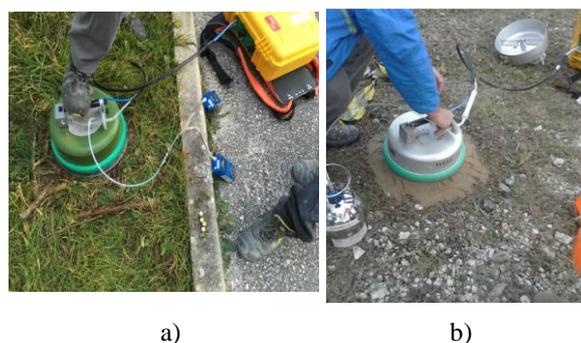
Sono in fase di studio altre applicazioni delle camere statiche, in particolare quelle chiuse, inserendo un sistema adsorbente all'interno della stessa per campionare in modo passivo, ottenendo una concentrazione sotto la camera costante (Luo e Zhou, 2006), in cui tuttavia con i sistemi di campionamento passivi oggi in uso è difficilmente ricavabile il flusso emissivo.

Figura 3 – Esempi di campionamento con le camere statiche chiuse



Studi sull'abbinamento delle CF statiche non stazionarie (di accumulo) a sistemi di campionamento o a gas cromatografi in linea hanno fornito risultati confortanti, e consentono di elaborare il flusso a partire dalla variazione di concentrazione del contaminante nella CF nel tempo tramite modelli lineari e non lineari. In tutti questi casi è opportuno procedere ad un bianco di camera come specificato al § B6.1 e ad uno spurgo (cfr § B6.3) perdendo così però i vantaggi di velocità e semplicità di misura caratteristici di questo tipo di camere.

Figura 4 – Esempi di campionamento con la camera di accumulo raccogliendo campioni per analisi quantitative in laboratorio (campionamento su fiale a) e con canister b))



a)

b)

B4.3 Vantaggi e svantaggi

In Tabella 2 sono riassunti vantaggi e svantaggi dell'uso delle camere statiche non stazionarie.

Tabella 2 – Vantaggi e svantaggi nell'utilizzo della camera di flusso statica non stazionaria

Vantaggi	Svantaggi
Assenza di possibili interferenze da sorgenti esterne di contaminazione (presenti in atmosfera), con conseguente quantificazione del solo contributo emissivo del sistema terreno/falda	E' una tecnica ancora poco nota, soprattutto nel panorama nazionale, sia come realizzazione della camera che come esecuzione delle misure
Possibile utilizzo in aree produttive o cantieri attivi senza necessità di scavi o di interrompere le attività in corso, né vincoli sui punti di monitoraggio per le successive campagne	Le camere di accumulo sono abbinate solitamente a sistemi di lettura del flusso di CO ₂ , CH ₄ , ed altri gas ad effetto serra, secondo l'uso più consolidato. Quando utilizzate con sensori PID per la misura dei VOC non permettono una valutazione diretta dell'emissione di singole specie gassose, in quanto non è semplice stimare il flusso dei singoli analiti di interesse partendo dalla concentrazione totale di VOC misurata nella CF. Pertanto sono utili, ad oggi, come indicatori per mappare il flusso emissivo di VOC totali.
Applicabile anche nel caso di falda con soggiacenza modesta	Le camere statiche chiuse risentono di una forte influenza delle condizioni al contorno (stato del terreno, pressione e temperatura ambiente, vento): sono soggette a facili innalzamenti di temperatura e pressione in camera, dovuti ad effetto serra e/o riscaldamento per irraggiamento delle pareti, soprattutto per periodi di tempo prolungati, che perturbano il flusso dei gas nella stessa
Idonea anche in caso di contaminazione in suolo superficiale	Non idonea per l'allestimento di linee di campionamento con campionatori che prevedono lunghi tempi di campionamento
Potenzialmente applicabile anche per terreni omogenei fini (sabbia limosa/argillosa) perché restituisce il flusso reale di vapori migrati a p.c.	
Strumentazione maneggevole e di agevole utilizzo	
Idonea per brevi periodi di misura e rapidi cambi di flusso emissivo (questo riduce il rischio di alterazioni dovute a cambiamenti nelle condizioni atmosferiche e gradienti di concentrazione all'interno della camera)	
Valida per quantificare bassi flussi emissivi perché non c'è introduzione di gas carrier che porta ad una diluizione della concentrazione sotto la camera	
Fornisce informazioni relative ad uno specifico punto e ad un dato tempo	
Mappatura dei VOC, utile nelle indagini preliminari, mirate a localizzare una sorgente di contaminazione	
Permette di captare anche vapori di sostanze difficilmente determinabili con le tecniche tradizionali (es. solventi clorurati in terreno)	
Può essere riutilizzata più volte, in siti diversi, procedendo esclusivamente alla pulizia della camera	

<p>L'utilizzo è immediato dopo il posizionamento: non viene fatto lo spurgo in quanto si osserva l'incremento di concentrazione nel tempo e consente grazie alla strumentazione ad alta risoluzione per la lettura delle concentrazioni e del flusso.</p>	
---	--

B4.4 Calcolo del flusso emissivo con camere di accumulo statiche non stazionarie

Sulla base dell'andamento nel tempo delle concentrazioni misurate nella camera non stazionaria è possibile stimare il flusso emissivo dal suolo.

La retta che "interpola" meglio la nuvola di punti è definita dalla distribuzione congiunta delle due variabili tempo (t) e concentrazione (C), avente equazione:

$$C = \alpha \cdot t + \beta \quad (1)$$

dove:

- β : intercetta, ovvero il punto in cui la retta incrocia l'asse delle ordinate (altezza della linea e corrisponde al valore atteso di C quando $t = 0$);
- α : inclinazione della retta di regressione che indica di quante unità cambia C per una variazione unitaria che si verifica nel tempo t, corrisponde al tasso di variazione della concentrazione del gas nel tempo (dC/dt).

Il Coefficiente di determinazione R^2 , misura la variabilità di C rispetto a t e può assumere valori compresi fra 0 e 1 (il valore 0 indica assenza di correlazione e quindi una misura non significativa, mentre valori superiori a 0,8 indicano una correlazione positiva e significativa) e viene computato direttamente dai fogli di calcolo.

Per effettuare una valutazione corretta del flusso è necessario individuare l'intervallo della retta esatto.

Qualora si ottenga la regressione lineare con $R^2 < 0,8$ l'operatore dovrà selezionare un altro intervallo temporale in cui definire la retta di regressione, tuttavia la misura dovrà essere ritenuta non valida se non sarà possibile effettuare alcuna correzione. L'analisi della retta può inoltre evidenziare la presenza di brusche variazioni della distribuzione dei dati per brevi intervalli temporali, che possono essere imputate a momentanei ingressi di aria, per mancanza di tenuta della linea di campionamento, circuitazione d'aria ambiente o variazioni delle portate di aspirazione.

Conoscendo le caratteristiche della camera utilizzata nonché i dati di pressione e temperatura è possibile poi ricavare i valori del flusso come definito dall'equazione:

$$J = \alpha \cdot A_{ck} \quad (2)$$

dove A_{ck} è un parametro relativo alle proprietà fisiche della camera di accumulo ed ai parametri ambientali di campionamento; ha il vantaggio di fornire il valore del flusso per ogni specie gassosa senza dover effettuare ulteriori conversioni in funzione del peso molecolare e si ottiene con la seguente relazione:

$$A_{ck} = \frac{86400 \cdot (P_a / 100) \cdot V}{10^6 \cdot R \cdot (T + 273,15) \cdot A_{FC}} \quad (3)$$

Con:

- 86400 numero dei secondi in un giorno;
- 10^6 fattore di conversione da $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ in $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- P_a [mbar] pressione barometrica (100 è il fattore per convertire hPa in Pa);
- V [m^3] volume netto della camera;
- A_{FC} [m^2] area di base della camera;
- T temperatura dell'aria in $^{\circ}\text{C}$ (convertita in K sommando 273,15);
- $R = 8,314472$ costante universale dei gas in $\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

B5 SISTEMI DINAMICI STAZIONARI APERTI

La camera di flusso aperta e dinamica, che permette di svolgere il monitoraggio in condizioni stazionarie, è la configurazione più usata e consolidata. In essa un gas vettore (carrier) è continuamente introdotto all'interno della camera durante il periodo di misura ed un flusso equivalente viene fatto uscire; la concentrazione all'interno della camera non cresce significativamente e pertanto non si ha accumulo di vapori al di sotto della camera, ma una concentrazione bassa e costante che non perturba il flusso emissivo.

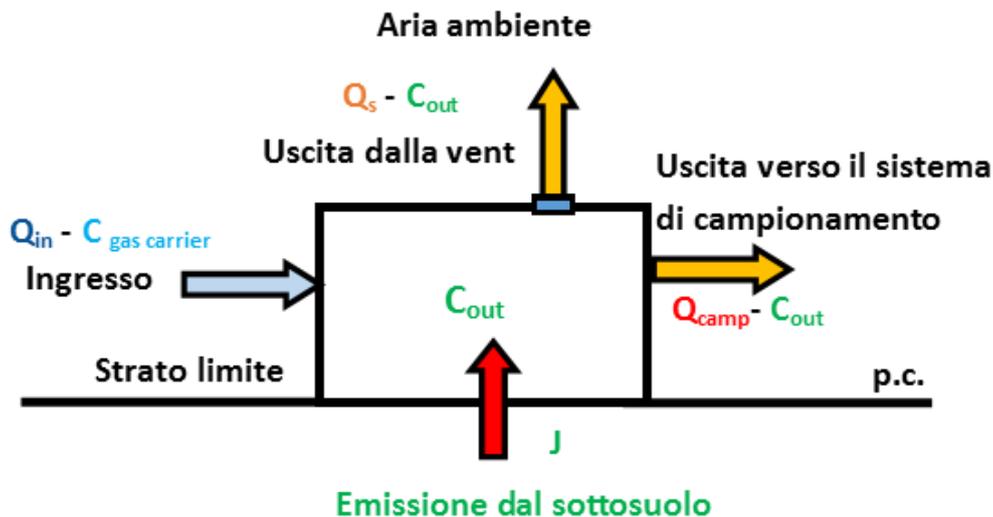
Le misure di concentrazione vengono effettuate una volta raggiunte le condizioni stazionarie, ovvero dopo lo spurgo, in seguito al quale si può assumere che la concentrazione nel gas in uscita dalla vent è pari a quella all'interno della camera. A tal fine bisogna creare una turbolenza sufficiente per avere perfetta omogeneità di concentrazione dei vapori emessi dal sottosuolo ed ottenere un campionamento significativo. La differenza tra la portata in ingresso (Q_{in}) e la portata di campionamento (Q_{camp}) è la portata di sfiato (Q_s) che è liberata dalla valvola vent presente nella CF (cfr § B5.1).

Lo schema di Fig. 5 rappresenta il principio di funzionamento della camera.

Il design della camera influenza il comportamento fluidodinamico del gas e la sua capacità di misurare propriamente il flusso emissivo dei gas. In letteratura sono descritti diversi modelli differenti per geometria, dimensioni, materiale di costruzione, eventuale sistema di miscelazione e tipologia di infissione/sistemazione al terreno.

Nelle CF dinamiche di grandi volumi, dove vengono generalmente impiegate portate del gas inerte elevate per garantire omogeneità, si possono verificare effetti indesiderati (ad esempio sovrappressioni indesiderate, problemi di tenuta, e diluizione del flusso emesso che comporterebbe valori di concentrazione nella camera minori per la cui determinazione sarebbero necessari limiti di quantificazione più bassi a parità di tempi di campionamento).

Figura 5 – Schema di funzionamento di camera di flusso dinamica stazionaria



La Fig. 6 mostra alcuni esempi di camere stazionarie mentre le Figg. 7 e 8 riportano le caratteristiche costruttive di una CF dinamica ed i dispositivi ad essa connessi, che vengono descritti di seguito.

Figura 6 – Esempi di camere di flusso dinamiche stazionarie



Figura 7 – Schema dei dispositivi collegati ad una camera di flusso dinamica stazionaria

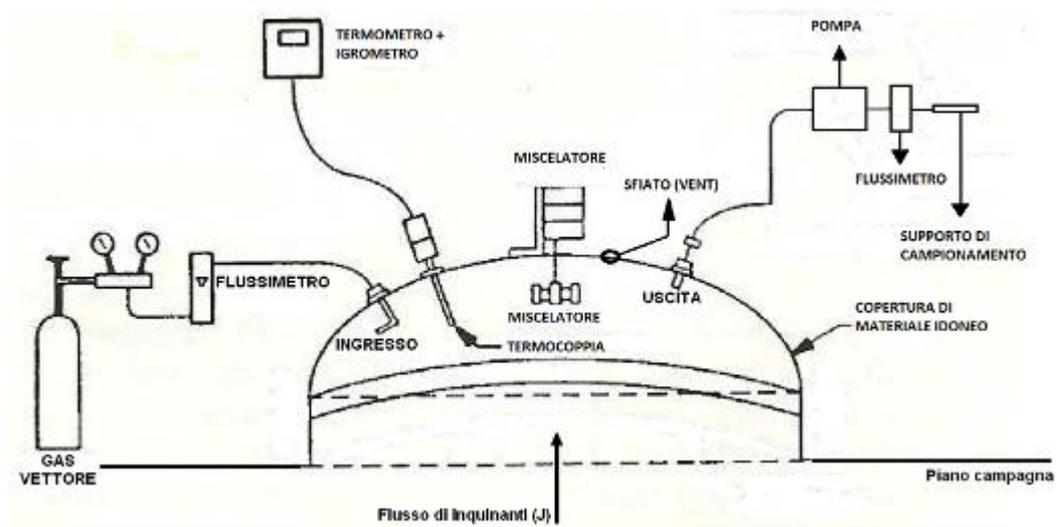


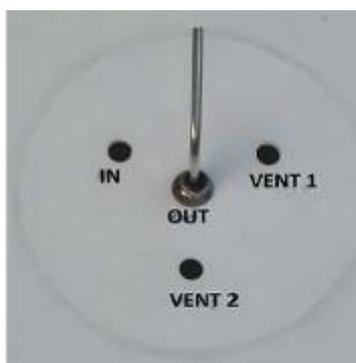
Figura 8 – Esempi dei dispositivi collegati ad una camera di flusso dinamica stazionaria



B5.1 Vent

La vent è un'apertura sulla CF che permette l'equilibrio tra la pressione interna e quella atmosferica al fine di evitare sovrappressioni nella camera che perturberebbero il flusso emissivo da campionare (Fig. 9). Nei casi più comuni la vent è costituita da una semplice apertura nella camera e ne sono presenti almeno 3: una finalizzata al collegamento col sistema di distribuzione del gas carrier, una con quello di campionamento ed una come sfiato. In generale quest'ultima dovrebbe essere collocata distante dalla porta di campionamento per evitare interazioni indesiderate. Altre aperture potrebbero essere realizzate per consentire il monitoraggio di parametri fisici all'interno della camera con apposite sonde.

Figura 9 – Esempio di distribuzione di vent su una CF aperta



In alternativa la vent può essere costituita da un tubo con diametro e lunghezza opportuni, scelti in funzione della velocità del vento e del volume della camera; tale tubo dovrebbe tendenzialmente essere di diametro più piccolo possibile (per minimizzare la perdita dovuta alla diffusione), tuttavia largo abbastanza per permettere all'aria di muoversi in risposta ai rapidi cambi di pressione; in generale il diametro è variabile tra 2 e 10 mm, mentre la lunghezza del tubo tra 5 e 30 cm. Viene tuttavia evidenziato che una vent dotata di tubo potrebbe causare una depressurizzazione della camera per effetto Venturi dovuto al vento che soffia sopra la parte esterna, con conseguente maggior richiamo di vapori dal suolo all'interno della camera, in particolare per i suoli molto permeabili.

B5.2 Sistema di miscelazione

Generalmente si assume che la diffusione molecolare è sufficientemente rapida all'interno dello spazio delimitato dalla camera in modo da avere concentrazione omogenea del gas campionato.

Se è necessaria una miscelazione ulteriore per garantire omogeneità e assenza di percorsi preferenziali, si può installare una ventola, realizzata o rivestita in materiale inerte per evitare falsi negativi, il cui utilizzo è tuttavia controverso ed è comunque sconsigliata in presenza di elevate concentrazioni di composti esplosivi. Un'alternativa potrebbe essere quella di raccogliere i campioni attraverso più porte di campionamento che si raccordano all'uscita in modo da campionare il gas da più punti all'interno della camera.

Nelle CF aperte dinamiche il sistema di immissione del gas vettore costituisce un sistema di omogeneizzazione della concentrazione degli inquinanti sotto la camera. Possono essere utilizzate diverse tipologie di gas vettore in funzione del contaminante oggetto di studio; il protocollo USEPA (1987) consiglia l'utilizzo di un gas vettore asciutto, privo di composti organici. Frequentemente si utilizza azoto ma in letteratura si citano anche, elio ed aria depurata ed essiccata. Il flusso in ingresso (Q_{in}) è regolato con sistemi quali mass flow o con

sistemi meccanici (valvole, rubinetti) e verificato con flussimetro. La portata deve essere tale da garantire un'adeguata miscelazione all'interno dello spazio di testa della camera generando una condizione fluidodinamica interna la più vicina possibile alla condizione ambientale esterna. I valori di Q_{in} hanno valori tipici compresi tra 3 e 6 l/min, ma dipendono dalla geometria della camera.

Figura 10 – Sistemi di regolazione e controllo del gas vettore tramite manometro bistadio, mass flow controller, flussimetro digitale o flussimetro meccanico a sfera



A volte, nel caso di basse portate si corre il rischio di avere un aumento della concentrazione di contaminante tale da deprimere il gradiente di concentrazione all'interfaccia suolo-aria, mentre alte portate abbassano la concentrazione all'interno della camera e portano addirittura ad una sovrastima del flusso emissivo (in particolare per suoli caratterizzati da alta permeabilità), ma riducono l'umidità relativa, minimizzando i fenomeni di condensazione.

Si evidenzia che la portata in ingresso (Q_{in}) deve essere correlata a quella di campionamento (Q_{camp}) definita in funzione del supporto di raccolta dei campioni scelto, e comunque deve esserne sempre maggiore; il rapporto tra queste in genere varia tra 1 (raramente) e 100.

In letteratura esistono svariati esempi di configurazione di immissione di gas vettore: linee di tubi inerti, per esempio in teflon o metallo, ingresso puntuale con una semplice asta forata, oppure, per permettere una distribuzione più omogenea, attraverso uno o più anelli/spirali perforati. In quest'ultimo caso occorre definire opportunamente la posizione dell'anello rispetto alla copertura, la spaziatura tra i fori (generalmente equidistante) e la direzione verso cui dirigere il flusso dei gas (generalmente verso il centro della camera). E' importante inoltre la direzione del gas carrier che dovrebbe essere parallelo alla superficie in quanto componenti verticali (verso l'alto o verso il basso) esercitano una pressione positiva o negativa sulla superficie di suolo coperta dalla CF inducendo flussi di massa advettivi locali da o dentro la matrice suolo.

Per garantire lo stato di perfetta miscelazione, la CF deve essere stata progettata a seguito di prove fluidodinamiche di tipo modellistico numerico oppure di test di laboratorio (con gas traccianti o, nel caso il gas vettore sia azoto, monitorando la riduzione di O_2/CO_2), dai quali verificare, mediante misure delle concentrazioni a diverse quote ed in diversi punti, la completa miscelazione dentro la CF in grado di garantire l'idoneità del sistema di campionamento (basato proprio sull'ipotesi che la CF sia un ambiente completamente miscelato). Tali prove sono necessarie anche per valutare in modo specifico la durata del tempo di residenza idraulico della CF e definire quindi i tempi di spurgo (cfr § B6.3). In fase di proposta dell'indagine devono essere forniti i range di accettabilità dei principali parametri operativi della strumentazione, derivanti dagli studi effettuati in fase di progettazione. In linea generale, ad oggi, l'uso delle CF su superfici pavimentate o in ambienti indoor è ancora controverso e non definito in modo univoco in letteratura. Negli USA vengono utilizzate anche in tali contesti (Fig. 11), collocando le camere su zone fratturate o ancora tramite delle camere in grado di aderire agli spigoli/angoli tra pareti e pavimenti. Il loro utilizzo dovrebbe

basarsi su un numero rilevante di misure e tendenzialmente essere preceduto da una valutazione del flusso emissivo con camere di flusso statiche, al fine di individuare le zone più critiche.

In generale l'uso delle CF su superfici pavimentate può essere utile per la verifica della tenuta della copertura.

Nel caso in cui come pavimentazione è presente del battuto di terra o del ghiaione, il campionamento con CF può essere applicato senza problemi.

Non si ritiene corretto eseguire il taglio della pavimentazione al fine di poter procedere con il monitoraggio in quanto si ottiene un'alterazione del flusso emissivo per effetto "camino".

Figura 11 – Esempi di uso camere di flusso in ambiente indoor in USA (fonte: Schmidt, 2017)



B5.3 Vantaggi e svantaggi

In Tabella 3 sono riassunti vantaggi e svantaggi dell'uso del dispositivo stazionario.

Tabella 3 – Vantaggi e svantaggi nell'utilizzo della camera di flusso dinamica aperta

Vantaggi	Svantaggi
Assenza di possibili interferenze da sorgenti esterne di contaminazione (presenti in atmosfera), con conseguente quantificazione del solo contributo emissivo del sistema terreno/falda	E' una tecnica ancora non consolidata, soprattutto nel panorama nazionale, sia come realizzazione della camera che come esecuzione delle misure
Misura diretta del flusso emissivo, riducendo quindi le incertezze modellistiche legate al trasporto sino a p.c.	Forte influenza delle condizioni al contorno (stato del terreno, pressione e temperatura ambiente sul flusso emissivo, vento)
Possibile utilizzo in aree produttive o cantieri attivi senza necessità di scavi o di interrompere le attività in corso, né vincoli sui punti di monitoraggio per le successive campagne	Necessità di un'attrezzatura aggiuntiva (bombole di gas vettore nel caso in cui non si utilizzi aria ambiente, regolatore di flusso, connessioni) articolata e costosa
Applicabile anche nel caso di falda con soggiacenza modesta	Necessità di un elevato controllo della configurazione della camera (gestione e controllo del gas vettore) e dei parametri operativi mediante dispositivi talvolta complessi/dedicati
Idonea anche in caso di contaminazione in suolo superficiale	Occorre una particolare attenzione nell'installazione (infissione e sigillatura) per evitare sottostime dell'emissione
Permette di quantificare vapori di sostanze difficilmente determinabili con le tecniche tradizionali (es. solventi clorurati in terreno)	Necessità di garantire un flusso del gas vettore sufficientemente costante (ad esempio attraverso uso di flussimetro calibrato e misura del delta di pressione)
Potenzialmente applicabile anche per terreni omogenei fini (sabbia limosa/argillosa) perché restituisce il flusso reale di vapori migrati a p.c.	Il calcolo della C_{aria} ambiente, richiede comunque l'applicazione di modelli di dispersione atmosferica/intrusione indoor
La concentrazione all'interno della camera non cresce significativamente a causa del continuo fluire del gas vettore in entrata e in uscita, e pertanto non si ha	

accumulo di vapori al di sotto della stessa, ma una concentrazione bassa e costante che non perturba il flusso emissivo;	
Può essere riutilizzata più volte, in siti diversi, procedendo esclusivamente alla pulizia della camera	
L'utilizzo è immediato dopo il posizionamento (a valle comunque dello svolgimento, su ogni punto, dello spurgo della camera).	

B6 INDICAZIONI PER IL CAMPIONAMENTO CON CAMERE DI FLUSSO DINAMICHE

L'utilizzo della tecnica delle CF dinamiche prevede le seguenti operazioni indipendenti dalle caratteristiche del modello concettuale del sito ma legate intrinsecamente alla tecnica di monitoraggio: verifica del bianco di camera, spurgo, verifica della tenuta del sistema, controllo del corretto funzionamento e modalità di campionamento.

B6.1 Pulizia e bianco di camera

Prima di ogni misura, le camere devono essere pulite per eliminare eventuali residui di contaminanti mediante flussaggio con il gas vettore, oppure semplicemente lavandole con acqua ed asciugandole bene, o ancora, ma più raramente, mediante l'uso di un detergente commerciale seguito da un risciacquo con una soluzione di HNO₃ (1%).

Qualora vi siano dubbi su eventuali residui di contaminazione, è opportuno procedere con la verifica del bianco di camera che serve per valutare eventuali rilasci dell'inquinante dal sistema che possano interferire con le misure successive. Viene effettuato generalmente dopo (e se necessario anche prima della misura), posizionando la camera su una superficie di materiale inerte pulito, per esempio teflon, ed operando nelle stesse condizioni con il quale avviene il campionamento (anche svolgendo lo spurgo per eliminare l'aria inizialmente presente sotto la camera che potrebbe avere tracce di VOC).

Per il campionamento del bianco di camera devono essere usati gli stessi supporti utilizzati per il monitoraggio. Può essere svolta anche al di fuori del sito, per esempio in laboratorio, al più il giorno prima e quello successivo al monitoraggio.

La valutazione dell'eventuale contaminazione della camera è da ritenersi caso-specifica e l'eventuale sottrazione del bianco dal valore dei campioni è da valutare con molta attenzione. Come indicazione generale, è necessario fare attenzione ai luoghi di stoccaggio della CF e dell'attrezzatura ad essa correlata (evitando luoghi sporchi o potenzialmente impattati da VOC); nel caso di campagne prolungate ed in siti particolarmente impattati, è opportuno valutare la necessità di effettuare bianchi di camera intermedi.

B6.2 Sigillatura

La sigillatura della CF è necessaria per isolare la camera dall'aria esterna evitando la diffusione laterale dell'inquinante che può significativamente influenzare lo scambio del gas tra suolo e atmosfera all'interno della superficie. L'isolamento può avvenire tramite infissione delle pareti delle camere nel terreno indicativamente per una profondità di qualche centimetro. Molto più frequentemente si dispone della sabbia e/o bentonite intorno alla base della camera (da umidificare durante il campionamento). Questa soluzione permette inoltre di svolgere dei bianchi di camera in modo analogo alle misure.

B6.3 Spurgo

Lo spurgo serve per eliminare tutta l'aria intrappolata nella camera in fase di installazione in modo da misurare solo l'emissione dal sottosuolo e consiste nel fare fluire il gas carrier per un tempo sufficiente. Generalmente lo spurgo ha durata pari a 3 - 5 volte il tempo di residenza idraulico (HRT), ossia del ricambio del volume d'aria della camera, che rappresenta il rapporto tra il volume della camera e la portata in ingresso. Per le CF dinamiche, risulta strategico utilizzare come portata di spurgo la stessa portata di immissione del gas carrier per iniziare il campionamento già in condizioni stazionarie.

B6.4 Tenuta del sistema

È opportuno verificare la tenuta della camera rispetto all'aria ambiente, valutando che sia in leggera sovrappressione: la differenza di pressione, ΔP , tra l'interno della camera (P_{in}) e l'ambiente esterno (P_{atm}), deve essere dell'ordine di 0,5 Pa, meglio 0,2 Pa (si consiglia di fare verifiche con un manometro differenziale ad elevata sensibilità durante il campionamento). Un ΔP negativo ($P_{in} < P_{atm}$) causa un richiamo advettivo del contaminante dal suolo sottostante la camera con una conseguente sovrastima del flusso ed inoltre causa l'intrusione di aria ambiente sotto la CF, al contrario un ΔP positivo ($P_{in} > P_{atm}$) genera un impedimento al flusso di contaminante provocandone una sottostima ma al contempo è impedita l'ingresso di aria ambiente nella camera. Tali effetti sono considerevoli in suoli secchi, grossolani e con alta permeabilità. La differenza di pressione tra interno ed esterno, nelle camere aperte, è funzione della portata di gas carrier, della lunghezza e della sezione del tubo di immissione di aria e della portata di campionamento.

Inoltre anche il verificarsi di perdite lungo la linea di campionamento può alterare il risultato, portando ad una sottostima delle concentrazioni reali. I potenziali punti di accesso di aria ambiente sono le connessioni (tubazioni, valvole, connettori) del sistema di campionamento.

B6.5 Accorgimenti per evitare perturbazioni da fenomeni esterni

Per quanto riguarda l'effetto del vento, si segnala che quando il flusso del gas carrier è abbastanza alto ed il vento esterno è moderatamente lento, si può creare un deficit di pressione sotto la CF; per eguagliare la pressione interna a quella esterna è possibile utilizzare una membrana flessibile che si espande e si contrae in funzione dei cambiamenti di pressione atmosferica. Più comunemente viene utilizzato un frangivento per minimizzare l'effetto della fluttuazione di pressione in corrispondenza della vent perché il vento muovendosi sulla copertura della CF induce un abbassamento della pressione nella camera.

Per quanto riguarda la limitazione degli effetti di alterazione per i cambiamenti di temperatura all'interno della camera si consiglia di isolare la superficie esterna con sistemi ombreggianti o ancora ricoprendo la camera con materiali riflettenti come film di mylar, fogli di alluminio o di teflon opachi, e monitorare la temperatura del suolo e dell'aria all'interno e all'esterno della camera. In generale, compatibilmente con gli scopi del monitoraggio ed i limiti di quantificazione analitica, è consigliato adottare tempi di posizionamento relativamente brevi cosicché l'effetto della perturbazione della temperatura dell'aria sia minimo.

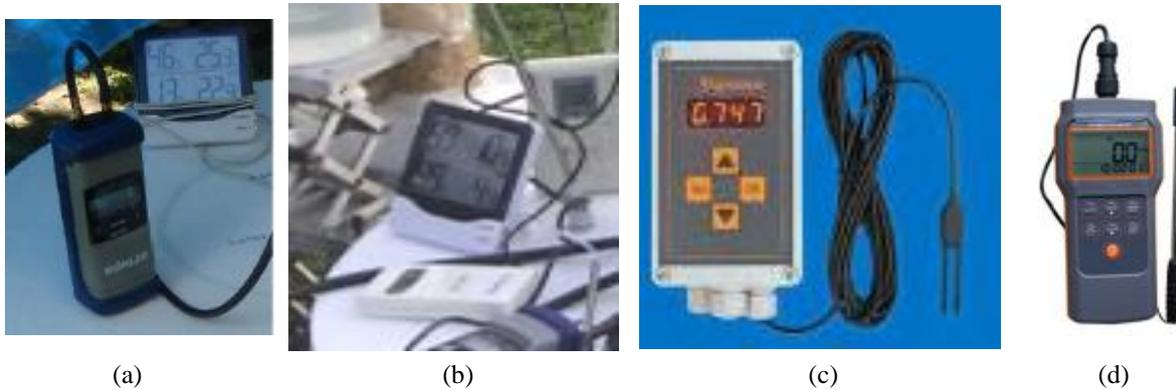
Nel caso di presenza di vegetazione, si suggerisce di procedere al taglio della stessa.

B6.6 Parametri da monitorare per un corretto campionamento

Alla luce delle indicazioni riportate nei paragrafi precedenti si ritiene utile registrare durante lo spurgo (cfr § B6.3) ed il campionamento, con frequenza pari ad almeno HRT in fase di spurgo e per il campionamento, all'inizio, a metà e alla fine dello stesso, i dati relativi alla portata del gas vettore, temperatura interna alla camera, umidità dentro la CF (possibilmente non obbligatorio), differenza di pressione e andamento dei parametri O_2 , CO_2 e VOC (con un PID ad elevata sensibilità ai ppb) per evidenziare eventuali anomalie.

Per quanto riguarda i parametri ambientali è opportuno registrare temperatura, umidità e pressione assoluta, nonché la velocità del vento, con frequenza oraria, e se possibile anche umidità del suolo sotto e/o accanto alla CF, per valutare adeguatamente i dati acquisiti in campagne differenti e/o in diverse condizioni meteo.

Figura 12 – Esempio della strumentazione utilizzata per il controllo del comportamento di una camera: manometro differenziale ad elevata sensibilità (a), termometro ed igrometro per misure sia dentro la camera che ambiente (b), igrometro per la misura dell'umidità del terreno (c) e sensore per la misura della velocità del vento (d)



La misura di pressione e temperatura ed umidità dentro alla CF (rispettivamente T_{misurata} , P_{misurata} e U_{misurata}) permette inoltre di riportare i dati di concentrazione dei vapori campionati in modo standardizzato (ovvero riferiti a P di 1 atm, pari a 101325 Pa e T di 298,15 K pari a 25 ° C e senza umidità), ovvero come $C_{\text{standard secca}}$, per permettere un confronto tra gli esiti di campagne svolte in condizioni operative differenti. La formula da utilizzarsi è la seguente

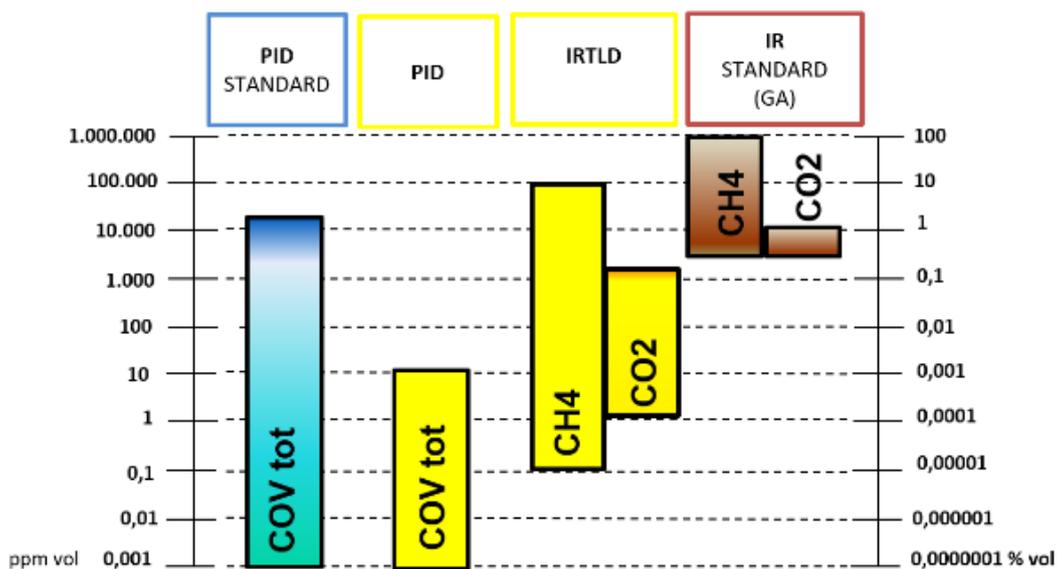
$$C_{\text{s tan dard se ca}} = \frac{C_{\text{misurata}} \cdot \frac{T_{\text{misurata}}}{T_{\text{s tan dard}}} \cdot \frac{P_{\text{s tan dard}}}{P_{\text{misurata}}}}{1 - \frac{U_{\text{misurata}}}{100}} \quad (4)$$

dove la temperatura deve essere espressa in K (pari a 273,15 + temperatura indicata in °C) e l'umidità deve essere espressa in percentuale v/v.

Nella gestione dei dati l'umidità non è significativa mentre è necessaria per valutare eventuali fenomeni di condensa in camere non trasparenti.

In Fig. 13 sono confrontate le sensibilità dei detector: in giallo PID-IRTLD ad alta risoluzione di norma associate a camera di accumulo, in azzurro PID ad alta risoluzione per controlli in camera di flusso dinamiche mentre in rosso IR GA con risoluzione utile per misure di biogas.

Figura 13 – Confronto tra sensori e relativi range di misura



B6.7 Campionamento

B6.7.1 Sistema di prelievo e linea di campionamento

Il sistema di prelievo dell'aria interna risulta comunemente costituito da una semplice asta con un unico foro in fondo alla stessa o da un tubo perforato la cui lunghezza è stata adeguatamente verificata, che viene inserita nella CF attraverso una porta di campionamento collegata alla linea di campionamento. Anche i materiali di cui quest'ultima è costituita non devono interagire con le sostanze da controllare (sia in termini di ad/as-sorbimento che di dispersione/diffusione). Si suggeriscono i medesimi materiali utilizzati per la camera; in ogni caso sono sconsigliati tubi in polietilene (per es. LDPE, silicone, neoprene o gomma), in quanto permeabili ai gas o costituiti da materiali potenzialmente adsorbenti i contaminanti. Per i collegamenti fuori dalla camera, da realizzare necessariamente con materiale morbido, si consiglia il tygon mantenendone comunque al minimo la lunghezza.

Come per la camera, al cambio del punto di monitoraggio, tutte le linee di prelievo interne devono essere pulite ed i tubi di collegamento esterni sostituiti.

B6.7.2 Cattura della condensa

Nel caso si presenti un elevato tasso di umidità sotto la CF, è opportuno inserire un sistema di filtrazione della condensa prima del supporto di campionamento. Questo può consistere in un filtro in teflon (indicativamente con pori da 0,45 μm , da considerare come materiale di campionamento a perdere) che presenta il vantaggio di non adsorbire gli inquinanti organici, essere idrofobico e raccogliere l'eventuale particolato aspirato. In alternativa è possibile usare un sistema di separazione della condensa (per esempio un gorgogliatore/impinger di vetro/PTFE immerso in un bagnetto refrigerato). L'eventuale condensa raccolta può essere analizzata, se presente in volumi significativi, ed i relativi risultati devono essere considerati in fase di valutazione dei dati. La fattibilità dell'analisi della condensa deve essere concordata con il laboratorio di analisi; si suggerisce in ogni caso di munirsi di vial di vetro da 5-10 ml con setto forabile di teflon.

B6.7.3 Supporti di campionamento

La selezione del tipo di supporto deve essere basata sul tipo di analita, sull'entità della contaminazione presunta del sito e sulle soglie di rischio sito-specifiche, e deve essere anche tale da evitare aumenti dell'analita attribuibili a reazioni chimiche, biologiche o fotochimiche nel campione, perdite o diluizione del gas e dissoluzione del gas nell'acqua condensata dal campione.

Si utilizzano gli stessi supporti impiegati per le sonde di soil gas che si basano su due differenti principi di funzionamento:

- per ad-/as-sorbimento dell'inquinante su un opportuno substrato (fiale) collegate ad un idoneo sistema di aspirazione (pompa o campionatore personale da collocare a valle della fiala), distinguendo:
 - fiala a Desorbimento con Solvente (DS) quali a carbone attivo, XAD-2 per IPA e Piombo Tetraetile, florisil per PCB, gel di Silice, carbon sieve per Cloruro di Vinile;
 - fiala ad attacco acido, ad es. hopcalite per mercurio;
 - fiala a Desorbimento Termico (DT);
- mediante raccolta di un fissato volume di aria in un idoneo contenitore (canister).

Esistono in mercato anche misuratori in linea in continuo, ad esempio analizzatori di mercurio o gascromatografi da campo.

In linea generale si segnala che le concentrazioni in gioco, rispetto al campionamento con *nesty probe*, sono tendenzialmente più basse (fino a qualche ordine di grandezza), sia perché il flusso emissivo viene miscelato e diluito dal gas carrier, sia perché la CF è posta a piano campagna, ovvero più lontana dalla sorgente a valle dei fenomeni di dispersione e biodegradazione che possono accadere durante il trasporto verso p.c..

Rispetto ai *soil gas survey*, fatta salva la verifica della tenuta delle giunzioni tra sistema di prelievo di vapori dentro le CF ed i supporti di campionamento, non si ha il rischio di creare una depressione eccessiva nell'insaturo tale da alterare gli equilibri di fase nella zona sorgente secondaria.

Unica accortezza è quella di impostare Q_{camp} sempre inferiore a Q_{in} , in modo che il rapporto tra Q_{camp} e Q_{in} , sia ricompreso nel range $0,01 \div 1$ al fine di garantire che la camera lavori in regime di leggera sovrappressione evitando fenomeni di ingresso di aria ambiente nella stessa. Anche in caso di contraddittorio, diversamente dalle sonde soil gas, non è necessario dimezzare la Q_{camp} , ma è necessario verificare quanto sopra.

Si riportano in Tabella 4 le principali caratteristiche dei tipi di supporto ad oggi utilizzate, rimandando per una trattazione più estesa ai §§ A8 e A9 dell'Appendice A.

Tabella 4 – Caratteristiche dei diversi tipi di supporto per il campionamento di vapori

Tipo di supporto	Fiale DS	Fiale DT	Canister
<i>Tipologie</i>	Possono avere diverse dimensioni: small, medium, large e jumbo	In genere utilizzate multisorbent idonee per un vasto range di composti	Dotati di ugello (restrictor), in grado di effettuare un campione mediato nel tempo per essere rappresentativi di una condizione media del suolo
<i>Sensibilità</i>	Media	Elevata	Elevata
<i>Campi di utilizzo</i>	> 1000 ng/cp per VOC e >3000 ng/cp per idrocarburi	< 1000 ng/cp per VOC e < 3000 ng/cp per idrocarburi	
<i>Range portate (l/min)</i>	0,02 ÷ 2 in funzione degli analiti da ricercare e del tipo di fiala (consigliata \leq a 0,5)	0,01 ÷ 0,2 in funzione degli analiti da ricercare e del tipo di fiala (consigliata \approx 0,05 - 0,1)	0,5 ÷ 80 ml/min
<i>Conservazione campione</i>	Chiudere le fiale con gli appositi tappi, avvolgerli in alluminio e conservarli singolarmente in contenitori di vetro/metallo (su cui allocare le etichette) a 4°C in frigo dedicati e fare analisi il prima possibile	Chiudere fermamente le fiale con gli appositi tappi dotati di guarnizione di PTFE, mediante doppie chiavi inglesi, e conservarli singolarmente in contenitori di vetro/metallo (su cui allocare le etichette) a 4°C in frigo dedicati e fare analisi il prima possibile	Chiudere avvitando l'apposito ugello; fare analisi entro 30 giorni per i canister
<i>Bianchi di campo e custodia</i>	Aperte e subito dopo richiuse in campo, trasportate, conservate seguendo la stessa catena di custodia e analizzate come i campioni. Vengono svolti in numero di 1/d fino a 3 d, per campagne di più giorni, almeno 3/settimana (in giorni diversi)	L'idoneità è valutata mediante il livello di vuoto misurato dalla valvola vacuometro di cui è equipaggiato il sistema	
<i>Bianchi di supporto</i>	Eseguito (a cura della Parte) su un n. di fiale vergini pari al 5% delle fiale usate per ogni lotto, almeno 2 per ogni lotto; per ogni composto di interesse le concentrazioni sui bianchi devono avere valori inferiori ai rispettivi LOQ; in casi particolari, legati alle specificità del sito, possono	I laboratori devono pulire e testare ogni tubo impiegato; per ogni composto di interesse la massa determinata deve essere \leq 105% del LOQ	I laboratori devono pulire e testare ogni supporto prima del suo utilizzo in campo. Per ogni composto di interesse la massa determinata deve essere \leq 105% del LOQ

	essere accettate concentrazioni fino al 5% sopra il valore del LOQ		
<i>Contraddittorio</i>	In genere ARPA, preleva indicativamente, almeno il 10% dei campioni e comunque non meno di 2 campioni per campagna (oltre il bianco di campo e custodia); il supporto di campionamento selezionato deve essere preferibilmente il medesimo sia per ARPA che per la Parte al fine di garantire la confrontabilità dei dati analitici risultanti		
<i>Accorgimenti durante campionamento</i>	Controllo flusso con flussimetro	Controllo flusso con flussimetro	Qualora vi fosse depressione residua nel supporto esso non dovrà essere diluito in campo con aria ambiente
<i>Dati ottenuti</i>	Massa (M) [$\mu\text{g}/\text{campione}$] separatamente sulla parte principale (parte A) e sul test della fiala (parte B)	Massa (M) [$\text{ng}/\text{campione}$]	Concentrazione in volume [ppm]
<i>Trasformazioni per ottenere dati in Concentrazioni (C)</i>	$C (\mu\text{g}/\text{l} = \text{mg}/\text{m}^3) = M(\mu\text{g})/[\Delta t(\text{min}) * Q_{\text{camp}}(\text{l}/\text{min})]$	$C (\text{ng}/\text{l} = \mu\text{g}/\text{m}^3) = M(\text{ng})/[\Delta t(\text{min}) * Q_{\text{camp}}(\text{l}/\text{min})]$	$C (\text{ppm}) = [C(\text{mg}/\text{m}^3) * 24,45(\text{l}/\text{mol})]/\text{PM} (\text{g}/\text{mol})$ dove PM è il peso molecolare del composto di interesse; tale trasformazione è valida in condizioni di P = 1 atm e T = 25°C:
<i>Validazione dati</i>	E' valido se la massa (M) del singolo composto sulla parte B della fiala deve essere $\leq 5\%$ di M sulla parte A + M sulla Parte B e si considera come massa campione solo M su parte A. Se la massa (M) della sulla parte B è compresa 5% e 10% della M sulla parte A + M sulla Parte B si considera come massa campione M su parte A + M sulla parte B. Negli altri casi il campione non è valido.		

Per quanto riguarda le fiale si evidenzia che la portata di campionamento deve essere stabile e verificata mediante flussimetro (di idonea scala di misura) adeguatamente tarato. Qualora la restituzione dei dati attesti un valore “fuori dal campo di applicazione del metodo”, ossia si sia saturato il supporto, tale indicazione viene riportata nel rapporto di prova.

B6.7.4 Durata del campionamento

Richiamando tutte le indicazioni riportate in precedenza, si osserva che generalmente è meglio effettuare campionamenti mediati e tarati sul tempo di esposizione del potenziale bersaglio della contaminazione (evitando campionamenti istantanei o di breve durata) per avere una stima rappresentativa dell'esposizione tipica; le concentrazioni rilevate sono da considerarsi valori medi del periodo di campionamento. I tempi per le CF dinamiche stazionarie sono da valutare caso per caso, anche in funzione del supporto, e sono variabili tra 2 e 8 ore.

Per quanto riguarda le fiale la durata di campionamento (Δt) è funzione della massa minima quantificabile con la tecnica analitica impiegata (LOQ) specifica di ogni analita (funzione del materiale adsorbente contenuto nelle fiale), del limite di rilevabilità sito-specifico (LR) e della portata di campionamento (Q_{camp}). LR è definibile effettuando una valutazione preliminare di AdR, considerando il recettore più sensibile, per stimare la concentrazione in aria $C_{\text{aria ambiente}}$ al di sopra della quale si ha rischio per il percorso di inalazione, da cui si ricava il flusso emissivo (J) e di conseguenza la concentrazione sul campione prelevato da CF che, sulla base

dei parametri operativi selezionati, costituisce il valore di rilevabilità che bisogna garantire. Si consiglia di utilizzare 1/10 del valore di concentrazione così stimato come LR, ricordando che tali valutazioni non sono finalizzate ad un'AdR ma a valutazioni preliminari operative. Non occorre fare valutazioni sul rischio cumulato, ma solo sulla singola sostanza in quanto il fattore introdotto (1/10) costituisce un adeguato margine di sicurezza.

In linea generale, la durata di campionamento (Δt) è direttamente proporzionale a LOQ ed inversamente proporzionale a LR e a Q_{camp} , e nello specifico è pari a:

$$\Delta t \text{ (min)} = \frac{1000 \text{ (l/m}^3\text{)} \cdot \text{LOQ (}\mu\text{g)}}{\text{LR (}\mu\text{g/m}^3\text{)} \cdot Q_{\text{camp}} \text{ (l/min)}} \quad (5)$$

Rispetto alle sonde di soil gas non si incorre nel rischio di svuotare il bulbo sorgente di vapori, perché il flusso emissivo non è condizionato direttamente dal sistema di prelievo.

Si riportano le formule di conversione della concentrazione espressa in ppm o ppb (come rapporti volumetrici o molari) a quella in massa su volume, utili per le corrispondenze in caso di impiego di canister. E' necessario conoscere il peso molecolare PM delle sostanze quantificate (rinvenibile nella tabella delle proprietà chimico-fisiche della banca dati di ISS-INAIL), eventualmente utilizzando un valore medio tra i componenti della miscela analizzata. Tali formule sono idonee a dati riferiti alle condizioni di 1 atm e 25°C:

$$C(\text{ppm}) = \frac{C(\text{mg/m}^3) \cdot 24,45 \text{ (l/mol)}}{\text{PM}(\text{g/mol})} \quad (6)$$

$$C(\text{ppb}) = \frac{C(\mu\text{g/m}^3) \cdot 24,45 \text{ (l/mol)}}{\text{PM}(\text{g/mol})} \quad (6 \text{ bis})$$

Nel caso di campionamenti effettuati con fiale a desorbimento con solvente è opportuno verificare in campo i tempi di campionamento e la scelta delle dimensioni del supporto da utilizzare a seguito dell'esecuzione delle misure dirette dei COV da effettuarsi con strumentazione portatile di adeguata sensibilità. Si rimanda alle indicazioni riportate nella Tabella 1 dell'Appendice A.

B6.7.5 Accorgimenti particolari

Relativamente al campionamento con fiale, in caso di sospetta elevata concentrazione, soprattutto per sostanze a media volatilità come i BTEXS, potrebbero verificarsi dei fenomeni di strippaggio a causa di elevate masse adsorbite. Per questo motivo nella prima campagna, con valore anche di screening, si suggerisce di collocare due fiale in serie, oppure ridurre Q_{camp} e/o Δt garantendo comunque un tempo di monitoraggio significativo. In caso di fiale costituite da un corpo unico (per esempio fiale a DT o hopcalite) è invece vivamente suggerito di collocare, per almeno il 10% dei campioni, una fiala di sicurezza in serie.

Anche nel caso di sostanze caratterizzate da volatilità elevata, ed in particolare cloruro di vinile monomero, clorometano, 1,1-dicloroetene e MtBE, e per quelle caratterizzate da LR molto bassi, si suggerisce una massa adsorbente maggiore e di ridurre la portata e/o i tempi di campionamento.

Si considera come massa campionata (M) la somma delle 2 fiale poste in serie; nel caso di fiale che hanno anche la parte di test (parte B) si deve procedere sommando le parti A e B della prima fiala con la parte A della seconda fiala. Il controllo della validità del

campionamento deve essere effettuata verificando che la parte B della seconda fiala sia al più pari al 10% della somma della parte A e della parte B della seconda fiala.

Per alcuni composti molto volatili (es. cloruro di vinile), è talvolta possibile riscontrare fenomeni di retrodiffusione che si manifestano con valori, sulla Parte B di una fiala, maggiori rispetto al 10% della somma della Parte A e della Parte B. In tali casi è opportuno utilizzare due fiale in serie ponendo prima una fiala a carbone attivo, seguita da una fiala di tipo *carbon sieve* e i composti vanno determinati su entrambi i supporti. Si suggerisce di effettuare nuove misure in campo solo nei casi in cui, utilizzando come massa complessiva quella ottenuta sommando la Parte A e la Parte B, si ottenga una valutazione con rischio non accettabile; in tali casi è opportuno utilizzare fiale con maggiore supporto adsorbente o collocare supporti in serie.

B6.8 Calcolo del flusso emissivo con camere di flusso dinamiche

Il flusso J di inquinante emesso al suolo [$M L^{-2} T^{-1}$] è la massa per unità di superficie emessa dal suolo nell'unità di tempo dato, che viene definito a partire dalla concentrazione (C) determinata sul supporto di campionamento (cfr Tab. 4), la portata del gas vettore (Q_{in}) e la superficie della CF (A), a partire da un bilancio di massa dentro la camera:

$$J = \frac{C \cdot Q_{in}}{A} \quad (7)$$

I valori inferiori ai LR vengono posti pari ad essi e qualora le simulazioni effettuate con tale ipotesi presentassero superamenti del rischio massimo tollerabile, nelle campagne successive dovranno essere richiesti LR inferiori, modificando i parametri operativi e/o il tipo di supporto.

B7 ELABORAZIONE DEI DATI ACQUISITI CON CAMERE DI FLUSSO

B7.1 Determinazione delle concentrazioni in aria ambiente

Il dato di flusso non può essere utilizzato direttamente all'interno dell'AdR. A partire dalle misure di flusso deve essere stimata la concentrazione in aria $C_{\text{aria ambiente}}$, ipotizzando di considerare ambienti outdoor/indoor completamente miscelati.

Per gli ambienti outdoor si applica il modello a box:

$$C_{\text{aria ambiente outdoor}} = \frac{J \cdot L_{\text{wind}}}{v_{\text{wind}} \cdot \delta_{\text{air}}} \quad (7)$$

dove:

- J [$\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$] è il flusso di massa di contaminante misurato con la camera di flusso (§B4.5 e §B6.8)
- L_{wind} [m] è la lunghezza della sorgente rispetto alla direzione del vento
- v_{wind} [m/s] è la velocità del vento
- δ_{air} [m] è l'altezza dello strato di miscelazione outdoor (pari a 2 m).

Per l'eventuale applicazione in ambienti indoor, ancora oggetto di valutazione, la concentrazione dipende dalla miscelazione in ambienti confinati:

$$C_{\text{aria ambiente indoor}} = \frac{J \cdot A_B}{V_B \cdot ER_B} \quad (8)$$

dove:

- J [$\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$] è il flusso di massa di contaminante misurato con la camera di flusso (§B4.5 e §B6.8)
- A_B [m^2] è la superficie attraverso cui entra il flusso emissivo all'interno dell'edificio
- V_B [m^3] è il volume dello spazio chiuso in cui avviene la miscelazione
- ER_B [1/s] è il tasso di ricambio di aria nello spazio chiuso.

Si fa presente che, nel caso indoor, la superficie di emissione può corrispondere al livello di calpestio del piano terra dell'edificio (o porzioni della stessa), nel caso di edifici completamente fuori terra o alle superfici poste al di sotto del p.c. (o porzioni delle stesse) nel caso di piani interrati. Nel caso di vie preferenziali di migrazione (es. presenza di camini o di condotte d'aria) la superficie di emissione corrisponde invece all'area specifica interessata dal flusso.

Il volume di miscelazione corrisponde allo spazio chiuso direttamente a contatto con il flusso emissivo: il piano terra o il piano interrato (o porzioni degli stessi) dell'edificio a contatto con il terreno o, nel caso di vie preferenziali di migrazione verso i piani superiori, gli spazi chiusi interessati da tali percorsi di migrazione.

Nel caso di presenza di vie preferenziali di migrazione dei vapori all'interno dell'edificio, ai fini della valutazione dell'esposizione e del rischio per i recettori interessati, è opportuno che siano considerati entrambi i contributi: quello relativo alle superfici direttamente a contatto con il terreno e quello specifico delle vie preferenziali.

B7.2 Valutazione dei risultati

Per le indicazioni inerenti il numero di campagne necessarie e la trattazione dei dati si rimanda alle indicazioni fornite ai §§ 10.1 e 10.3 del documento “Progettazione del monitoraggio di composti volatili”.

BIBLIOGRAFIA

Air Force Center for Environmental Excellence AFC, 2001 – Final Guidance on Soil Vapor Extraction Optimization

APAT, 2008 – ‘Criteri metodologici per l’applicazione dell’analisi assoluta di rischio ai siti contaminati – <http://www.isprambiente.gov.it/files/temi/siti-contaminati-02marzo08.pdf>

ARPA Emilia Romagna, 2015 – Linea guida operativa per il campionamento, il trasporto e l’analisi dei gas interstiziali nei siti contaminati – Allegato a D.G.R. 4/5/15 n. 484 – http://bur.regione.emilia-romagna.it/bur/area-bollettini/bollettini-in-lavorazione/n-111-del-14-05-2015-parte-seconda.2015-05-13.0568787941/approvazione-della-linea-guida-operativa-per-il-campionamento-il-trasporto-e-lanalisi-dei-gas-interstiziali-nei-siti-contaminati-per-il-loro-utilizzo-a-supporto-dellanalisi-di-rischio/allegato-a-dgr-4842015_parte-i.2015-05-13.1431521064

ARPA Lombardia, 2018 – Linee Guida su camere di flusso – <http://www.arpalombardia.it/Pages/Arpa-per-le-impres/Servizi%20e%20procedure/Consulta-procedure-ARPA-Lombardia.aspx>

ARPA Piemonte, 2013 – Campionamento dei gas interstiziali e rilievo delle emissioni di vapori dal terreno in corrispondenza dei siti contaminati – http://www.arpa.piemonte.it/approfondimenti/temi-ambientali/siti-contaminati/approfondimenti-tecnici/linea_guida_gas_interstiziali

ARTA Abruzzo, 2014 – Protocollo tecnico per il campionamento e l’analisi dei soil-gas – https://www.artaabruzzo.it/download/news/433/20150302_approvazione_pdc_bussi_all_02.pdf

ASTM D6196, 2009 – Standard Practice for Selection of Sorbents, Sampling, and Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air

ASTM D7663, 2012 – Standard Practice for Active Soil Gas Sampling in the Vadose Zone for Vapor Intrusion Evaluations

Batterman SA, McQuown BC, Murthy PN, McFarland AR, 1992 – Design and evaluation of a long-term soil gas flux sampler – Environmental Science and Technology, 26, 709-714

California Environmental Protection Agency CalEPA, 2015 – Advisory active soil gas investigations

Castro MS, Galloway JN, 1991 – A Comparison of Sulfur-Free and Ambient Air Enclosure Techniques for Measuring the Exchange of Reduced Sulfur Gases Between Soils and the Atmosphere – Journal of Geophysical Research 96, 15427-15437

Chiodini G, Frondini F, Raco B, 1996) – Diffuse emission of CO₂ from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy) – Bulletin of Volcanology, 58,41-50

Chiodini G, Cioni R, Guidi M, Raco B, Martini L, 1998 – Soil CO₂ Flux measurements in volcanic and geothermal areas – Applied Geochemistry, Vol. 13, 5, pp. 543-552

Conen F, Smith KA, 1998 – A re-examination of closed flux chamber methods for the measurement of trace gas emissions from soils to the atmosphere – *European Journal of Soil Science*, 49, 701-707

Cropper WP Jr., Ewel KC, Raich JW, 1985 – The measurement of soil CO₂ evolution in situ. *Pedobiologia*, 28, 35-40

D.G.R. n. 11348/2010 – Linee Guida in materia di bonifica dei siti contaminati

D.G.R. n. 2838/2006 – Modalità applicative del Titolo V della Parte IV del D.lgs.152/06

D.Lgs. n. 152/2006 e s.m.i. – Norme in materia ambientale (Titolo V della Parte IV e allegati)

D.M. n. 31/2015 – Decreto del Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare contenente Regolamento recante criteri semplificati per la caratterizzazione, messa in sicurezza e bonifica dei punti vendita carburanti, ai sensi dell'articolo 252, comma 4, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152

Davidson EA, Savage K, Verchot LV, Navarro R, 2002 – Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration – *Agricultural and Forest Meteorology*, 113, 21-37

De Mello WZ, Hines ME, 1994 – Application of static and dynamic enclosures for determining dimethyl sulfide and carbonyl sulfide exchange in Sphagnum peatlands: Implications for the magnitude and direction of flux – *Journal of Geophysical Research*, 99, 14601-14607

Di Francesco F, Ferrara R, Mazzolai B, 1998 – Two ways of using a chamber for mercury flux measurement – A simple mathematical approach – *Science of the Total Environment*, 213, 33-41

Dupont RR, Reineman JA, 1986 – Evaluation of Volatilization of Hazardous Constituents at Hazardous Waste Land Treatment Sites. Research and Development Report – EPA/600/S2-86/07

EC Directive 1999/13/EC – Council Directive 1999/13/EC on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations –

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1999L0013:19990329:EN:PDF>

Eklund B, 1992 – Practical Guidance for Flux Chamber Measurements of Fugitive Volatile Organic Emission Rates – *JAPCA Journal of the Air & Waste Management Association*, 42, 1583-1591.

Environment Agency Wales, 2010 – Guidance on monitoring landfill gas surface emission – LFTGN07 v2 –

https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/321614/LFTGN07.pdf

Fang C, Moncrieff JB, 1998 – An open-top chamber for measuring soil respiration and the influence of pressure difference on CO₂ efflux measurement – *Functional Ecology* 12, 319-325

Farmer WJ, Yang MS, Letey J, Spencer WF, 1980 – Hexachlorobenzene: Its Vapor Pressure and Vapor Phase Diffusion – *Soil Science Society of America Journal*, 44, 676-680.

Frez WA, Tolbert JN, Hartaman B, Kline TR, 1998 – Determining Risk Based Remediation Requirements Using Rapid Flux Chamber Technology – <http://tegnal.com/documents/hartman/RapidfluxChamberTechnology.pdf>

Gao F, Yates SR, Yates MV, Gan J, Ernst FF, 1997 – Design, Fabrication, and Application of a Dynamic Chamber for Measuring Gas Emissions from Soil – *Environmental Science and Technology*, 31, 148-153

Gao F, Yates SR, 1998 – Laboratory study of closed and dynamic flux chambers: Experimental results and implications for field application – *Journal of Geophysical Research*, 103, 26115-26125

Gholson AR, Albritton JR, Jayanty RKM, 1991 – Evaluation of an Enclosure Method for Measuring Emissions of Volatile Organic Compounds from Quiescent Liquid Surfaces – *Environmental Science and Technology*, 25, 519-524.

Gustin MS, Rasmussen P, Edwards G, Schroeder W, Kemp J, 1999 – Application of a laboratory gas exchange chamber for assessment of in situ mercury emissions – *Journal of Geophysical Research*, 104, D17, 21873-21878

Hartman B, 2003 – How to Collect Reliable Soil-Gas Data for Upward Risk Assessments. Part 2: Surface Flux – Chamber Method – *LUSTLine Bulletin*, 44, 14-18 e 34

Hutchinson GL, Mosier AR, 1981 – Improved Soil Cover Method for Field Measurement of Nitrous Oxide Fluxes – *Soil Science Society of America*, 45, 311-316

Hutchinson GL, Brams EA, 1992 – NO Versus N₂O Emissions From an NH₄⁺ Amended Bermuda Grass Pasture – *Journal of Geophysical Research*, 97(D9), 9889-9896

Hutchinson GL, Livingston GP, 1993 – Use of Chamber Systems to Measure Trace Gas Fluxes – *Proceedings of Agricultural Ecosystem Effects on Trace Gases and Global Climate Change Symposium*, 63-78 – ASA Special Publication 55, Wisconsin, USA

Hutchinson GL, Livingston GP, Healy RW, Striegl RG, 2000 – Chamber measurement of surface-atmosphere trace gas exchange: numerical evaluation of dependence on soil, interfacial layer, and source/sink properties – *Journal of Geophysical Research*, 105, 8865-8875

Hutchinson GL, Livingston GP, 2001 – Vents and seals in non-steady state chambers used for measuring gas exchange between soil and the atmosphere – *European Journal of Soil Science*, 52, 675-682

Hutchinson GL, Livingston GP, 2002 – Soil-Atmosphere Gas Exchange. – Dane JH, Topp GC (Eds.), *Methods of soil analysis. Part 4. 1159–1182* – SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI

Hutchinson GL, Rochette P, 2003 – Non-Flow-Through Steady state Chambers for Measuring Soil Respiration: Numerical Evaluation of Their Performance – Soil Science Society of America Journal, 67, 166-180

Iritz Z, Lindroth A, Gärdenäs A, 1997 – Open ventilated chamber system for measurements of H₂O and CO₂ fluxes from the soil surface – Soil Technology, 10, 169-184

ISS, INAIL, AULSS 12 Veneziana, ARPA Veneto, 2013 – Protocollo per la verifica delle concentrazioni in aria di sostanze volatili nei siti contaminati.

ISS-INAIL, 2018 – Banca Dati ISS INAIL – marzo 2018

http://www.bonifiche.minambiente.it/contenuti/gruppi/ADR/Nota_6919.zip

Interstate Technology & Regulatory Council ITRC, 2007 – Vapor Intrusion Pathway: a Practical Guideline – The Interstate Technology & Regulatory Council Vapor Intrusion Team.

Johnson PC, Ettinger RA, 1991 – Heuristic Model for Predicting the Intrusion Rate of Contaminant Vapors into Buildings – Environmental Science and Technology, 25, 1445-1452

Jury WA, Russo D, Streile G, El Abd H, 1990 – Evaluation of Volatilization by Organic Chemicals Residing Below the Soil Surface – Water Resources Research, 26, 13-20

Kanemasu ET, Powers WL, Sij JW, 1974 – Field Chamber Measurements of CO₂ Flux from Soil Surface – Soil Science, 118, 233-237

Kising AP, Socolow RH, 1994 – Human impact on the nitrogen cycle – Physics Today, 47-11, 24-31

Kucera C, Kirkham DR, 1971 – Soil respiration studies in tall grass Prairie in Missouri. Ecology, 52, 912-915

Lin TF, Su YY, Su MC, 2003 – Performance of Gas Mixing in a Flux Chamber – Energy Sources, 25, 597-605

Livingston GP, Hutchinson GL, 1995 – Enclosure-based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error – Matson PA, Harriss RC (Eds.), Methods in Ecology: Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water – Blackwell Science Ltd., Oxford, 14-51

Luo Y, Zhou X, 2006 – Soil respiration and the environment – Academic press, 328.

Matthias AD, Blackmer AM, Bremner JM, 1980 – A Simple Chamber Technique for Field Measurement of Emissions of Nitrous Oxide from Soils – Journal of Environmental Quality, 9, 251-256

MATTM, 2014-2015 – Linee Guida per l'applicazione dell'Analisi di Rischio sito-specifica del 2014 (prot. 29706/STA) con integrazioni del 2015 (prot. 2277/STA) –

<http://www.bonifiche.minambiente.it/contenuti%5Cgruppi%5CADR%5CLinee-guida%20AdR.pdf>

Morrison MC, Hines ME, 1990 – The variability of biogenic sulfur flux from a temperate salt marsh on short time and space scales – *Atmospheric Environment*, 24A, 1771-1779

Mosier A, Schimel D, Valentine D, Bronson K, Parton W, 1991 – Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands – *Nature*, 350, 330-332

Nay SM, Mattson KG, Bormann BT, 1994 – Biases of Chamber Methods for Measuring Soil CO₂ Efflux Demonstrated with a Laboratory Apparatus – *Ecology*, 75, 2460-2463

Norman JM, Gracia R, Verma SB, 1992 – Soil Surface CO₂ Fluxes and the Carbon Budget of a Grassland – *Journal of Geophysical Research*, 97, D17, 18845-18853

Office of Environmental Health Hazard Assessment OEHHA, 2009 – Human-Exposure-Based Screening Numbers Developed to Aid Estimation of Cleanup Costs for Contaminated Soil – Integrated Risk Contaminant Vapour Emissions from Polluted Soil and Groundwater Assessment Section – California Environmental Protection Agency

Parkinson KJ, 1981 – An improved method for measuring soil respiration in the field – *Journal of Applied Ecology*, 18, 221-228

Pedersen AR, 2000 – Estimating the Nitrous Oxide Emission Rate from the Soil Surface by Means of a Diffusion Model – *Scandinavian Journal of Statistics*, 27, 385-403

Poissant L, Pilote M, Casimir A, 1999 – Mercury flux measurements in a naturally enriched area: correlation with environmental conditions during the Nevada Study and Tests of the Release of Mercury From Soils (STORMS) – *Journal of Geophysical Research*, 104, D17, 21845-21857

Puricelli S, 2010 – Contaminant vapour emissions from polluted soil and groundwater – Tesi di dottorato in Ingegneria Sanitaria-Ambientale – Politecnico di Milano

Rayment MB, Jarvis PG, 1997 – An improved open chamber system for measuring soil CO₂ effluxes in the field – *Journal of Geophysical Research*, 102, D24, 28779-28784

Reinhart DR, Cooper DC, 1992 – Flux Chamber Design and Operation for the Measurement of Municipal Solid Waste Landfill Gas Emission Rates – *Air & Waste Management Association*, 42, 1067-1070

Saponaro S, 2014 – Principi ed applicazioni di sonde soil gas e camere di flusso – Alta Scuola di Formazione sulla Bonifica dei Siti Contaminati – Ravenna 21-23 Maggio

Schmidt CE, 1991 – Evaluation of volatile organic compound emission control of rusmar AC-900L and AC-900 foam using the surface emission isolation flux chamber. Technical Memorandum – <http://www.aquafoam.com/papers/voc.pdf>

Schmidt CE, Balfour WD, 1983 – Direct Gas Emission Measurement Techniques and the Utilization of Emissions Data from Hazardous Waste Sites – Proceedings of national Conference on Environmental Engineering, ASCE

Schmidt CE, Zdeb TF, 1998a – Direct measurement of indoor infiltration through a concrete slab using the US EPA flux chamber – Proceeding of Air and Waste Management

Association's 91st Annual Meeting & Exhibition, 98-TA9C.01, June 14-18, San Diego, California

Schmidt CE, Copeland TL, Pesin R, 1998b – Comparison Of Measured And Modeled Emissions From Subsurface Contamination At An Industrial Site In A Residential Neighborhood – Proceeding of Air and Waste Management Association's 91st Annual Meeting & Exhibition, 98-WPC.01P, June 14-18, San Diego, California

Schmidt CE, 2017 – <https://www.ceschmidt.com/>

Schneeberger D, Sommar J, Turner R, Wallschläger D, Xiao Z, 1999 – Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation – Journal of Geophysical Research, 104, 21879-21888

Schwartzkopf SH, 1978 – An Open Chamber Technique for the Measurement of Carbon Dioxide Evolution from Soils – Ecology, 59, 1062-1068

Song X, Heyst BV, 2005 – Volatilization of mercury from soils in response to simulated precipitation – Atmospheric Environment, 39, 7494-7505

Tillman FD, Choi JW, Smith JA, 2003 – A comparison of direct measurement and model simulation of total flux of volatile organic compounds from the subsurface to the atmosphere under natural field conditions – Water Resources Research, 39, 5-11

Tillman FD, Weaver JW, 2005 – Review of Recent Research on Vapor Intrusion – United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC – EPA/600/R-05/106

Tonami F, Miele G, 1991 – Methods for measuring flow of carbon dioxide through soils in volcanic setting – Abstract form International conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation, Napoli, 27 August-1 September 1991

UK Environmental Agency, 2010 – Guidance on monitoring landfill gas surface emissions – LFTGN07 v2

UNI CEN/TS 13649, 2015 – Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa

United States Environmental Protection Agency USEPA, 1986 – Measurement of Gaseous Emission Rates from Land Surfaces Using an Emission Isolation Flux Chamber, Users Guide – Environmental Monitoring Systems Laboratory Washington, DC – EPA/ 600/8-86/008

United States Environmental Protection Agency USEPA, 1999 – Compendium Method TO-15 – Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) – Cincinnati, OH 45268

United States Environmental Protection Agency USEPA, 2015 – Assessing and Mitigating the Vapor Intrusion Pathway from Subsurface Vapor Sources to Indoor Air –

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/oswer-vapor-intrusion-technical-guide-final.pdf>

Valente RJ, Thronton FC, Williams EJ, 1995 – Field comparison of static and flow-through chamber techniques for measurement of soil NO emission – *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, D10, 21147-21152

Virgili G, Continanza D, Coppo L, 2008 – Il FLUX-meter: implementazione di una strumentazione integrata portatile per la misura dei flussi di CO₂ e CH₄ diffusi dal suolo – *Giornale di Geologia Applicata*, 9 (1), 73-84.

Witkamp M, 1969 – Cycles of temperature and carbon dioxide evolution from litter and soil – *Ecology*, 50, 922-924

Xiao ZF, Munthe J, Schroeder WH, Lindqvist O, 1991 – Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden – *Tellus*, 43B, 267-279

Yates SR, Wang D, Ernst FF, Gan J, 1997 – Methyl Bromide Emissions from Agricultural Fields: Bare-Soil, Deep Injection – *Environmental Science and Technology*, 31, 1136-1143

Zhang H, Lindberg SE, Barnett MO, Vette AF, Gustin MS, 2002 – Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils – *Atmospheric Environment*, 36 (5), 835-846