

Applicazione di diversi sistemi di campionamento passivo per il monitoraggio dei gas interstiziali nei siti contaminati

Accordo di collaborazione ISPRA-UNEM



Applicazione di diversi sistemi di campionamento passivo per il monitoraggio dei gas interstiziali nei siti contaminati

Accordo di collaborazione ISPRA-UNEM
per la promozione della sostenibilità
ambientale e dell'innovazione tecnologica
nelle attività di bonifica
e di riqualificazione ambientale

Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), insieme alle 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA) per la protezione dell'ambiente, a partire dal 14 gennaio 2017 fa parte del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), istituito con la Legge 28 giugno 2016, n.132.

Le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questa pubblicazione.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Quaderni Ambiente e Società 30/2024
ISBN 978-88-448-1206-5

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

Grafica di copertina: Alessia Marinelli* - ISPRA – Area Comunicazione Ufficio Grafica

Foto di copertina: Campo prova sperimentazione Venezia, Eni Rewind

ISPRA – Area Comunicazione

Coordinamento pubblicazione online:

Daria Mazzella

ISPRA – Area Comunicazione

Autori

Antonella Vecchio, Simona Calà, Nicoletta Calace, Marco Pietroletti, Fabio Pascarella (ISPRA)

Renata Emiliani, Giuseppe Mascolo, Fabrizio Cacciari, Simona Gagni, Giacomo Zaccanti (ARPAE)

Federico Fuin, Gianni Formenton, Roberta De Lorenzo, Giorgia Crivellaro, Silvia Trivellato (ARPAV)

Donatella Giacometti (Unem)

Raffaella Borrelli, Alessandro Oldani, Mario Salvalaggio, Thomas Pasini, Vera Di Finizio (Eni R&D)

Camilla Lanari, Federico Villani, Guido Bonfedi, Maria Cristina Cristofori (Eni Rewind)

Iason Verginelli, Alessandra Cecconi (Università degli studi di Roma "Tor Vergata")

Ringraziamenti

Davide Casabianca (Copernico Milano Srl)

Acronimi, abbreviazioni, sigle

Acronimo	Significato
BTEX	Idrocarburi Aromatici (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xileni)
CVM	Cloruro di Vinile
DCE	Dicloroetilene
DFH	Diffusive Sampling Fiber Holder
GC-MS	Gas cromatografia di massa
HCBD	Esaclorobutadiene
K _{pea}	Coefficiente di ripartizione polietilene-aria
K _{pew}	Coefficiente di ripartizione polietilene-acqua
LOQ	Limite di quantificazione
PCE	Tetracloroetilene
PE	Film di Polietilene a bassa densità
PID	Rilevatore a fotoionizzazione
SIM	Selected Ion Monitoring
SPME	Solid Phase Micro Extraction
SR	Sampling Rate
TCE	Tricloroetilene
UR	Uptake rate (campionatori passivi tipo I)
VOC	Composti Organici Volatili
WMS	Waterloo Membrane Sampler

Sommario

Executive Summary	8
1 Premessa	10
2 Tipologie di campionamento passivo per il monitoraggio dei gas interstiziali	11
3 Campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I)	14
3.1 Principio di funzionamento	14
3.2 Esempi di campionatori passivi commerciali	15
3.3 Waterloo Membrane Sampler™ (WMS)	15
3.3.1 Posizionamento dei campionatori in campo	16
3.3.2 Procedura di campionamento ed analisi	16
3.3.3 Determinazione delle concentrazioni in fase vapore	18
3.4 Sorbent Pen	19
3.4.1 Preparazione del supporto	22
3.4.2 Scelta delle condizioni di campionamento	32
3.4.3 Installazione dei supporti in campo	33
3.4.4 Analisi dei campioni	34
4 Campionatori passivi all'equilibrio (Tipo II) a base di film di PE	35
4.1 Preparazione dei campioni di PE	35
4.1.1 Scelta dei film di polietilene a bassa densità	35
4.1.2 Pulizia dei film di polietilene	36
4.1.3 Preparazione e conservazione dei film di polietilene	37
4.2 Installazione dei campionatori in campo	37
4.3 Tempi di esposizione	39
4.4 Recupero e conservazione del PE	40
4.5 Analisi dei Film di Polietilene	42
4.6 Determinazione della concentrazione in fase vapore	43
4.7 Limiti di quantificazione (LOQ)	47
5 Sperimentazioni nel SIN di Porto Marghera	49

5.1	Area selezionata per le sperimentazioni	49
5.2	Sperimentazioni effettuate	50
5.2.1	Sperimentazione di agosto 2020	50
5.2.2	Sperimentazione di febbraio 2022	53
5.2.3	Sperimentazione di settembre 2022	56
5.3	Risultati della sperimentazione	58
5.3.1	Sperimentazione di agosto 2020	59
5.3.2	Sperimentazione di febbraio 2022	62
5.3.3	Sperimentazione di settembre 2022	66
5.3.4	Confronto tra le sperimentazioni effettuate	69
6	Sperimentazioni nel sito di Ferrara	72
6.1	Area selezionata per le sperimentazioni	72
6.2	Sperimentazioni effettuate	73
6.2.1	Sperimentazione di luglio 2022	73
6.2.2	Sperimentazione di ottobre 2022	75
6.3	Risultati della sperimentazione	78
6.3.1	Sperimentazione di luglio 2022	78
6.3.2	Sperimentazione di ottobre 2022	84
6.3.3	Confronto tra le sperimentazioni effettuate	91
7	Conclusioni	94
7.1	Evidenze dalle sperimentazioni condotte	94
7.2	Considerazioni conclusive	96
8	Bibliografia	100
APPENDICE A	- Risultati delle sperimentazioni SIN di Porto Marghera	A-1
A1	Risultati della sperimentazione di agosto 2020	A-2
A1.1	Concentrazioni nelle acque sotterranee	A-2
A1.2	Camera di flusso	A-2
A1.3	Monitoraggio in aria con canister	A-2
A1.4	Campionamento attivo dei gas interstiziali	A-3

A1.5	Monitoraggio in continuo dei gas interstiziali	A-5
A1.6	Campionatori passivi a base di film di polietilene	A-6
A1.7	Campionatori passivi WMS	15
A2	Risultati della sperimentazione di febbraio 2022	A-16
A2.1	Concentrazioni nelle acque sotterranee	A-16
A2.2	Camera di flusso	A-16
A2.3	Monitoraggio in aria con canister	A-17
A2.4	Campionamento attivo dei gas interstiziali	A-17
A2.5	Monitoraggio in continuo dei gas interstiziali	A-19
A2.6	Campionatori passivi a base di film di polietilene	A-20
A2.7	Campionatori passivi WMS	A-25
A3	Risultati della sperimentazione di settembre 2022	A-27
A3.1	Concentrazioni nelle acque sotterranee	A-27
A3.2	Camera di flusso	A-27
A3.3	Monitoraggio in aria con canister	A-28
A3.4	Campionamento attivo dei gas interstiziali	A-28
A3.5	Campionatori passivi WMS	A-30
A3.6	Campionatori passivi a base di film di polietilene	A-31
APPENDICE B	- Risultati delle sperimentazioni sito di Ferrara	B-1
B1	Risultati della sperimentazione di luglio 2022	B-2
B1.1	Monitoraggio in aria con canister	B-2
B1.2	Campionamento attivo dei gas interstiziali	B-2
B1.3	Campionatori passivi a base di film di polietilene	B-7
B1.4	Campionatori passivi WMS	B-10
B1.5	Campionatori passivi sorbent pen	B-11
B2	Risultati della sperimentazione di ottobre 2022	B-12
B2.1	Monitoraggio in aria con canister	B-12
B2.2	Campionamento attivo dei gas interstiziali	B-13
B2.3	Campionatori passivi a base di film di polietilene	B-14
B2.4	Campionatori passivi WMS	B-18

Executive Summary

In questo lavoro vengono descritti i risultati di cinque sperimentazioni congiunte tra ISPRA, ARPAV ARPAE, Eni R&D, Eni Rewind e Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" sull'applicazione di diversi metodi di campionamento attivo e passivo dei gas interstiziali al fine di valutarne le prestazioni.

Tali attività sono state svolte nell'ambito dell' "Accordo di collaborazione per la promozione della sostenibilità ambientale e dell'innovazione tecnologica nelle attività di bonifica e di riqualificazione ambientale" siglato ad ottobre 2020 tra Unem e ISPRA in cui è stato istituito un gruppo di lavoro costituito da ISPRA, ARPAV, ARPAE, Unem, Eni Rewind, Eni R&D e Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" finalizzato alla valutazione e messa a punto di campionatori passivi costituiti da membrane di polietilene a bassa densità (PE) per il monitoraggio dei percorsi di volatilizzazione e lisciviazione nei siti contaminati.

Le 5 sperimentazioni sono state condotte in due aree dei siti industriali di Porto Marghera (3 sperimentazioni nei mesi di agosto 2020, febbraio 2022 e settembre 2022) e Ferrara (2 sperimentazioni nei mesi di luglio 2022 e ottobre 2022) gestite da Eni Rewind e caratterizzate dalla presenza di BTEX e solventi clorurati nel sottosuolo. Tali sperimentazioni sono consistite nel confronto di metodi di campionamento dei gas del suolo di tipo attivo, basati sull'utilizzo di canister e fiale, e di tipo passivo, basati sull'utilizzo di membrane di polietilene a bassa densità (PE), *sorbent pen* o dispositivi WMS (*Waterloo Membrane Sampler*).

Le sperimentazioni effettuate hanno messo in evidenza la potenziale applicabilità dei sistemi di campionamento passivo per il monitoraggio dei gas interstiziali nei siti contaminati. In linea generale, considerata la variabilità intrinseca della matrice gas del suolo (spaziale e temporale) sono stati infatti ottenuti dei risultati coerenti tra le diverse tipologie di campionamento testate.

Sulla base di tali risultati, tenendo conto che, come noto, da letteratura e come anche riscontrato nelle sperimentazioni condotte, anche gli stessi sistemi di campionamento attivo presentano alcune limitazioni, per avere una analisi più robusta delle concentrazioni attese nei gas interstiziali si ritiene utile effettuare il monitoraggio integrando i sistemi di tipo attivo, attualmente più impiegati e consolidati, con tecniche di campionamento passivo. Ciò può essere utile ai fini di una migliore definizione del modello concettuale del sito, sia per quel che concerne l'identificazione e la dettagliata definizione delle sorgenti di contaminazione sia relativamente all'eterogeneità del sottosuolo e della presenza di vie preferenziali di migrazione/accumulo dei gas interstiziali. Per alcune tipologie di contaminanti è possibile anche una riduzione delle postazioni *soil gas survey* nella rete di monitoraggio.

Si ritiene che i sistemi di campionamento passivo per il prelievo dei gas interstiziali siano, tuttavia, meritevoli di ulteriori approfondimenti e sperimentazioni per superare alcune delle criticità riscontrate nel presente studio.

Si auspica una maggiore diffusione della conoscenza di questi strumenti tra gli operatori pubblici e privati per favorirne l'applicazione in campo.

1 Premessa

Nell'ambito dell'“Accordo di collaborazione per la promozione della sostenibilità ambientale e dell'innovazione tecnologica nelle attività di bonifica e di riqualificazione ambientale” siglato ad ottobre 2020 tra UNEM e ISPRA è stato istituito un gruppo di lavoro costituito da ISPRA, ARPAV, ARPAE, UNEM, Eni Rewind, Eni R&D e Università degli Studi di Roma “Tor Vergata” finalizzato alla valutazione e messa a punto di campionatori passivi costituiti da membrane di polietilene a bassa densità (PE) per il monitoraggio dei percorsi di volatilizzazione e lisciviazione nei siti contaminati. In tale ambito, sono state condotte delle sperimentazioni congiunte tra ISPRA, ARPAV, ARPAE, Eni R&D, Eni Rewind e Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”, in alcune aree gestite da Eni Rewind dei siti industriali di Porto Marghera e Ferrara. Le sperimentazioni sono consistite nell'applicazione di diversi metodi di campionamento attivo e passivo dei gas interstiziali al fine di valutarne le prestazioni. In questo documento vengono brevemente descritte le attività effettuate e i risultati ottenuti.

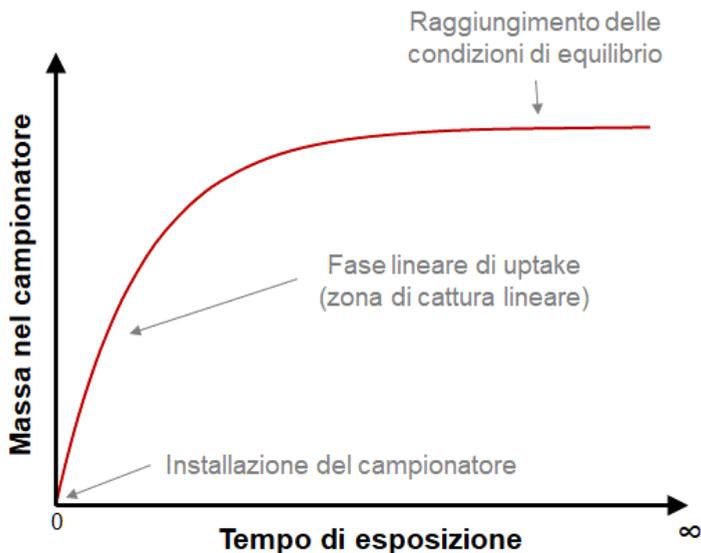
2 Tipologie di campionamento passivo per il monitoraggio dei gas interstiziali

I metodi di campionamento passivo non necessitano di alcun sistema di aspirazione ma sfruttano il processo fisico della diffusione molecolare degli inquinanti sulla base del gradiente di concentrazione tra la fase da monitorare (ad es. acqua o aria) e la fase assorbente/adsorbente con cui è realizzato il campionatore.

Le tecniche di campionamento passivo risultano già ben consolidate e applicate per il monitoraggio dei contaminanti in fase disciolta nelle acque sotterranee e nei sedimenti. Per il monitoraggio delle sostanze in fase aeriforme, le applicazioni di monitoraggio passivo più sviluppate riguardano l'utilizzo di campionatori per la valutazione delle concentrazioni in aria ambiente nell'ambito dell'igiene industriale. Negli ultimi anni a livello nazionale ed internazionale si stanno mettendo a punto diversi sistemi di monitoraggio del gas del suolo basati su sistemi di tipo passivo. Alcuni di questi consentono di stimare la concentrazione dei composti chimici nei gas del suolo sulla base del flusso di contaminante che diffonde verso il campionatore, che quindi opera, in questo caso, nella regione lineare di *uptake*; altri si basano sul raggiungimento delle condizioni di equilibrio tra gas interstiziali e fase assorbente/adsorbente consentendo di stimare la concentrazione a partire dal dato misurato nel campionatore mediante un coefficiente di ripartizione del contaminante tra campionatore e fase gassosa.

In Figura 2.1 viene mostrato, per un generico contaminante, il tipico andamento della massa di contaminante adsorbita da un campionatore passivo in funzione del tempo di esposizione. Nella fase iniziale del campionamento, gli inquinanti vengono assorbiti o adsorbiti dal materiale di cui è costituito il campionatore con un tasso che è direttamente proporzionale alla concentrazione del contaminante nella matrice (zona di cattura lineare). Con il procedere del tempo di esposizione, il gradiente di concentrazione tra matrice e campionatore si riduce, raggiungendo gradualmente una condizione di equilibrio.

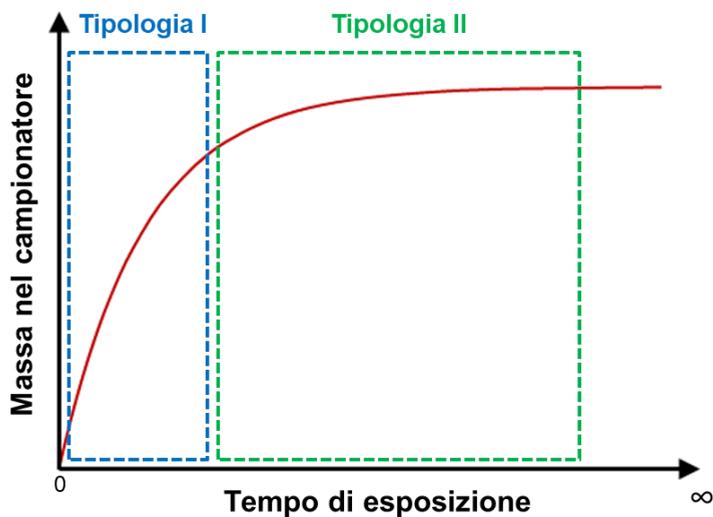
Figura 2.1 - Massa di contaminante adsorbita nel campionatore passivo in funzione del tempo di esposizione (Fonte: Appendice C, Linee guida SNPA 15/2018).



I campionatori passivi possono essere distinti in funzione della condizione in cui operano in (Figura 2.2):

- **Campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I):** questa tipologia di campionatori è quella più testata e sviluppata per il monitoraggio delle sostanze in fase aeriforme. Per questa tipologia di campionatori, al fine di determinare le concentrazioni attese nella matrice è necessario conoscere il coefficiente di uptake (UR, uptake rate) dei contaminanti da parte del sistema adsorbente.
- **Campionatori passivi che operano nella zona di equilibrio (Tipo II):** in questa tipologia, i campionatori vengono esposti nella matrice per tempi sufficienti a garantire l'instaurarsi di condizioni di equilibrio tra la matrice e il sistema adsorbente. In questo caso per determinare la concentrazione nella matrice, è necessario conoscere il coefficiente di ripartizione tra il sistema adsorbente e la matrice campionata (nel caso specifico il coefficiente di ripartizione tra il sistema adsorbente e l'aria).

Figura 2.2 - Tipologie di campionatori passivi: Campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I) e Campionatori passivi che operano nella zona di equilibrio (Tipo II). (Fonte: Appendice C, Linee guida SNPA 15/2018).



3 Campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I)

3.1 Principio di funzionamento

I campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare sono dei dispositivi che contengono del materiale adsorbente all'interno di un contenitore inerte con aperture di dimensioni note, che permette ai vapori di diffondersi all'interno del campionatore ad un tasso costante. In questo modo, al termine del periodo di esposizione, analizzando la massa di contaminante nel materiale adsorbente, è possibile determinare la concentrazione nel gas del suolo attraverso la seguente equazione (Grosse e McKernan, 2014):

$$C = \frac{M}{UR \cdot t} \quad (\text{eq. 1})$$

Dove:

C = concentrazione del contaminante in fase vapore ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

M = massa di contaminante adsorbita al termine del periodo di esposizione (pg)

UR = coefficiente di *uptake* specifico del contaminante (mL/min)

t = tempo di esposizione (min)

La massa di contaminante presente nel sistema adsorbente e la durata di campionamento possono essere determinate con un alto grado di accuratezza (McAlary, 2014). Pertanto, il coefficiente di *uptake* (UR) risulta il parametro più importante per una determinazione accurata delle concentrazioni attese in fase vapore. Il coefficiente di *uptake* dipende dalla geometria del dispositivo di campionamento e dal coefficiente di diffusione specifico di ciascun contaminante. Tale coefficiente dipende inoltre dalle caratteristiche del materiale adsorbente.

Nelle schede dei distributori del prodotto commerciale o in letteratura vengono forniti, in funzione dei materiali adsorbenti, dei coefficienti di *uptake* nominali per diverse tipologie di contaminanti. Ad esempio, è possibile trovare dei coefficienti di *uptake* per diverse tipologie di materiali adsorbenti negli standard ISO (ISO, 2000, 2003) e CEN (CEN, 2002a, 2002b, 2004).

3.2 Esempi di campionatori passivi commerciali

In Tabella 3.1 viene riportato un elenco, non esaustivo, di diverse tipologie di campionatori passivi che si stanno testando per il monitoraggio dei gas interstiziali. Si evidenzia che alcuni di questi campionatori sono stati sviluppati appositamente per il monitoraggio del gas del suolo (ad es. Waterloo Membrane Sampler, Petrex, Emflux e Gore-Sorber) mentre altri (ad es. Radiello ®, 3M OVM 3500™, SKC™) sono sistemi di campionamento passivi sviluppati per il monitoraggio in aria che negli ultimi anni si stanno testando per l'applicazione nel sottosuolo.

Nel presente lavoro sono stati testate due tipologie di campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I): il *Waterloo Membrane Sampler™* (WMS) e la Sorbent pen. I principi di funzionamento di queste tipologie di campionatori sono descritti di seguito.

Tabella 3.1 - Esempi di campionatori passivi che si stanno testando per il monitoraggio dei gas interstiziali.

Nome campionatore	Assiale	Badge	Radiale	Membrana (Assiale)
Radiello ®			•	
3M OVM 3500™		•		
SKC™ Ultra		•		
ATD tube	•			
Waterloo Membrane Sampler™				•
Petrex	•			
Emflux (Be-Sure™)	•			
Gore-Sorber ®				•
Sorbent pen	•			

3.3 Waterloo Membrane Sampler™ (WMS)

Il *Waterloo Membrane Sampler™* (WMS) testato in questo lavoro è un campionatore passivo assiale di tipo a membrana (Figura 3.1) sviluppato dall'università canadese di Waterloo. Tale campionatore è costituito da una vial contenente del carbone attivo e da un tappo dotato di una membrana non porosa in polidimetilsilossano (PDMS) attraverso cui i vapori riescono a permeare. Il vantaggio di questo tipo di campionatore è che evita l'intrusione dell'acqua nel campionatore che, come noto, per alcuni materiali può ridurre le performance del sistema adsorbente. Tale tipologia di campionatore è disponibile in due configurazioni: *vial* da 1.8 mL (WMS-SE flusso regolare) e *vial* da 0.8 mL (WMS-LU per campionamenti a basso flusso).

Figura 3.1 - Campionatore Waterloo Membrane Sampler™ caratterizzato dall'utilizzo di un tappo con membrana in polidimetilsilossano (SIREM).



3.3.1 Posizionamento dei campionatori in campo

I campionatori passivi WMS sono stati posizionati all'interno di sonde permanenti costituite da un tubo-filtro in acciaio da 2" inserito in un foro di sondaggio, realizzato in precedenza. L'estremità superiore di tali sonde, filettata ed aperta, è normalmente chiusa da un tappo, il quale viene temporaneamente rimosso al fine di consentire l'inserimento dei campionatori. È stato testato anche l'inserimento dei campionatori WMS all'interno delle sonde temporanee utilizzate da ENI per il posizionamento dei campionatori passivi in polietilene.

3.3.2 Procedura di campionamento ed analisi

Di seguito è sinteticamente riportata la procedura seguita per il campionamento con i campionatori passivi di tipo I WMS:

1. Inserimento del campionatore WMS all'interno della sonda in corrispondenza del tratto fenestrato del tubo-filtro, o più precisamente della sua estremità superiore.
2. Inserimento all'interno della sonda un tubo flessibile in materiale non poroso (es. teflon, rilsan) collegato ad una pompa (o ad un PID caratterizzato da basse portate di aspirazione) da utilizzare successivamente per lo spurgo.
3. Inserimento all'interno della sonda un cilindro di spugna o altro materiale comprimibile avvolto in una guaina di materiale plastico. Lo scopo di tale

accorgimento è ridurre la quantità d'aria presente nel tubo-filtro al di sopra del campionatore.

4. Spurgo con PID fino a stabilizzazione dei valori. Il volume aspirato è comunque pari al doppio del volume d'aria presente nel tubo filtro.
5. Rimozione del tubo flessibile e chiusura della sonda con tappo filettato
6. Terminato il campionamento rimozione della spugna col suo involucro e recupero campionatore.
7. Il campionatore è quindi riposto negli appositi contenitori forniti dal produttore e conservato in ambiente refrigerato.

Lo scopo dello spurgo, non previsto dalla procedura originariamente prevista dagli sviluppatori, è rendere maggiormente confrontabili i risultati di campionamento attivo e passivo.

I campioni sono stati analizzati, previo desorbimento chimico, mediante gascromatografia e spettrometria di massa.

Figura 3.2 - Campionatore WMS-SE, che nel suo alloggiamento metallico viene calato all'interno della sonda.



Figura 3.3 - Posizionamento del campionatore WMS e del cilindro di spugna avvolto in una guaina di materiale plastico.



3.3.3 Determinazione delle concentrazioni in fase vapore

I campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I), precedentemente descritti, possono essere ulteriormente suddivisi in due categorie: i campionatori di tipo diffusivo, in cui la barriera è costituita semplicemente da uno strato d'aria contenuto nel campionatore e i campionatori a membrana, in cui la barriera è costituita per l'appunto da una membrana semipermeabile o un materiale poroso. Nel caso di un campionatore a membrana, quale quello testato in questa sperimentazione, il calcolo del coefficiente di *uptake* può essere rappresentato dalla seguente relazione (Seethapathy e Górecki, 2011):

$$UR = \frac{D \cdot K \cdot A}{L} \quad (\text{eq. 2})$$

dove:

UR = coefficiente di *uptake* specifico del contaminante (mL/min)

A = superficie della membrana attraverso la quale possono diffondersi i vapori (cm²)

L = lunghezza della zona di diffusione che corrisponde allo spessore della membrana (cm)

D = coefficiente di diffusione del contaminante attraverso la membrana (cm²/min)

K = coefficiente di ripartizione tra l'aria e la membrana (adimensionale)

Ne consegue che, per un campionatore di tipo I a membrana, non è sufficiente conoscere il coefficiente di diffusione in aria di un determinato contaminante per calcolare l'*uptake rate*.

Per molte delle sostanze rilevate nei gas interstiziali gli UR sono forniti dallo sviluppatore del dispositivo sulla base di prove sperimentali in camera di calibrazione (ESTCP, 2014) (Seethapathy e Górecki, 2011).

Per le restanti sostanze l'UR è stato calcolato sulla base di una relazione con l'indice di ritenzione (LTPRI) in una colonna cromatografica rivestita in polidimetilsilossano. La relazione deriva una somiglianza fra la dinamica di attraversamento della barriera e quella di separazione in una colonna cromatografica, entrambe costituite da PDMS. In particolare, è stata utilizzata la seguente relazione suggerita dai produttori dei dispositivi, simile a quella proposta da Seethapathy e Górecki:

$$\ln\left(\frac{1}{UR}\right) = -0,00401 \cdot LTPRI + 1.90769 \quad (\text{eq. 3})$$

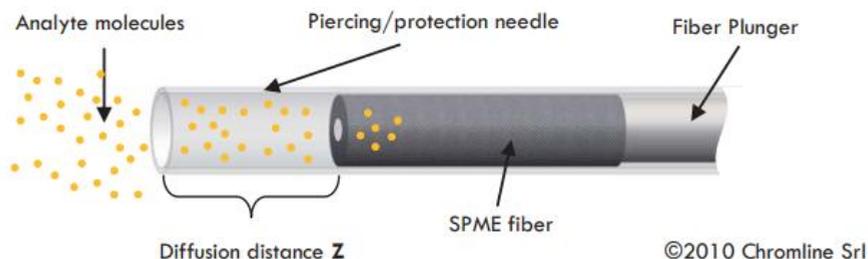
È comunque auspicabile (ESTCP, 2014) effettuare una valutazione delle concentrazioni nei gas del suolo attraverso più linee di evidenza anche per le sostanze per le quali sono disponibili UR forniti dallo sviluppatore, soprattutto nel caso in cui le condizioni ambientali del campionamento differiscano sensibilmente dalle condizioni con cui sono state condotte le prove sperimentali in camera di calibrazione.

3.4 Sorbent Pen

Con la tecnica della *Diffusive Sampling Fiber Holder Solid Phase Micro Extraction* (DFH SPME) è possibile determinare la concentrazione media ponderata nel tempo in matrice aeriforme dei composti organici volatili.

A differenza dei normali campionamenti con SPME in cui la fibra è esposta al campione, in questo caso durante la fase di campionamento, la fibra è ritratta all'interno dell'ago di una misura nota. I VOC vengono raccolti sulla fibra secondo un meccanismo di diffusione molecolare di assorbimento nella fase polimerica della fibra.

Figura 3.4 - Schema della diffusione e dell'assorbimento delle molecole di analiti nella fibra.



Il processo è regolato dalla prima legge di Fick della diffusione e la concentrazione media ponderata nel tempo TWA (*Time Weighted Average*) può essere calcolata dalla seguente espressione:

$$TWA = \frac{m}{SR \cdot t} \quad (\text{eq. 4})$$

dove:

m = massa di analita assorbita dalla fibra (μg)

SR = velocità di campionamento, *Sampling Rate* (mL/min)

t = tempo di campionamento (min)

La velocità di campionamento SR può essere stimata utilizzando la seguente espressione:

$$SR = \frac{A}{Z \cdot D} \quad (\text{eq. 5})$$

dove:

A = area superficiale dell'ago (cm^2)

Z = lunghezza del percorso di diffusione (cm)

D = coefficiente di diffusione dell'analita in aria (cm²/min).

Questa tecnica di campionamento è utilizzabile in un ampio intervallo di concentrazione di analiti in quanto vi è la possibilità di variare il tempo di campionamento e la lunghezza del percorso di diffusione. Le condizioni ambientali quali la temperatura, la pressione, l'umidità e l'ozono hanno poco o nessun effetto sul campionamento: ad esempio la variazione di 10°C di temperatura provoca una variazione di SR inferiore al 5%.

Figura 3.5 - Esempio di struttura di supporto della fibra.



Durante il campionamento, la fibra viene ritratta all'interno dell'ago di una lunghezza nota Z per un tempo definito. Dopo il campionamento la fibra viene trasportata in laboratorio ed analizzata: gli analiti trattenuti dalla fibra vengono desorbiti termicamente nell'iniettore del gas cromatografo. Il gas cromatografo viene tarato per ogni analita utilizzando soluzioni a concentrazione nota in solvente dei composti di interesse. Per il calcolo della concentrazione media ponderata nel tempo si utilizza la seguente espressione:

$$C = \frac{m}{SR \cdot t} \cdot 10^6 \quad (\text{eq. 6})$$

dove:

C = concentrazione media ponderata nel tempo (µg/m³)

m = massa dell'analita desorbita dalla fibra (µg)

SR = Sampling Rate (mL/min)

t = tempo di campionamento (min)

3.4.1 Preparazione del supporto

Nelle campagne di sperimentazione di luglio 2022 e ottobre 2022 a Ferrara sono state utilizzate fibre SPME-FFA (*Solid Phase MicroExtraction Fast Fit Fiber Assemblies*) inserite all'interno del supporto *Diffusive Sampling Fiber Holder* (DFH).

Le fibre utilizzate sono della famiglia FFA57335-U che insieme alla famiglia FFA57295-U sono raccomandate per il campionamento dei VOC.

Figura 3.6 -Fibra della famiglia FFA57335-U.



Figura 3.7 - Supporto delle fibre (DFH).



Il DFH consente la retrazione della fibra da 0 mm a 35 mm ed è formato dai seguenti componenti:

- H1: corpo del supporto;
- H2: raccordo filettato;
- H3: gabbia di protezione della fibra;
- H4: tappo di estremità del supporto;
- H5: unità di chiusura;
- H6: pistone magnetico (H6a: parte filettata del pistone; H6b: meccanismo che attiva il centro magnetico).

Figura 3.8 - Componenti del DFH.

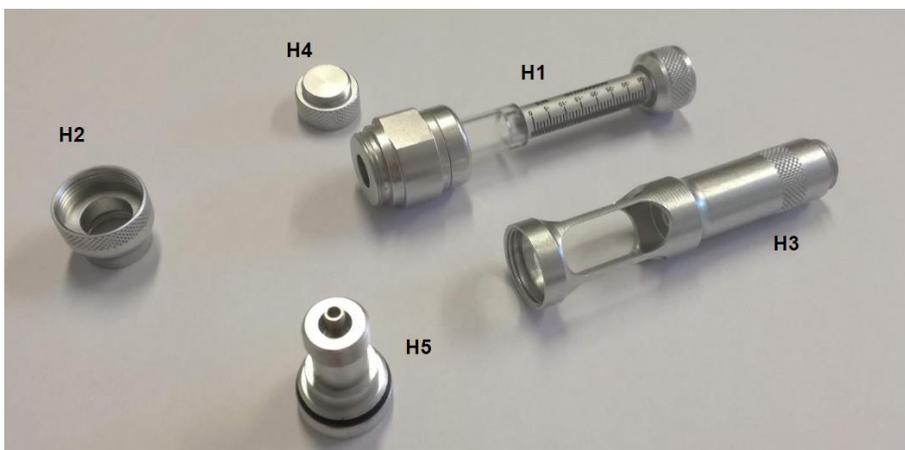
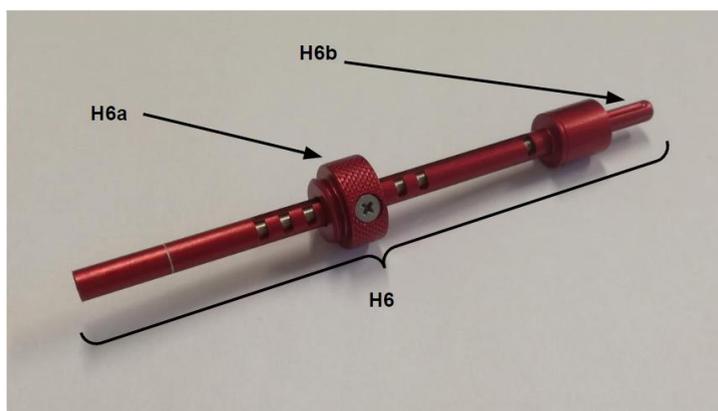


Figura 3.9 - Pistone magnetico.



Nella seguente immagine è raffigurato il componente H5 con il tappo di chiusura in PTFE (SC1) e con la guida per l'ago della fibra in acciaio inossidabile (SC2).

Figura 3.10 - Unità di chiusura (H5) con il tappo di chiusura in PTFE (SC1) e con la guida per l'ago della fibra in acciaio inossidabile (SC2).



3.4.1.1 Installazione della fibra nel supporto

L'installazione della fibra all'interno del supporto è caratterizzata dai seguenti passaggi:

1. Svitare la parte H1 dal corpo del supporto

Figura 3.11 - Passaggio 1 per l'installazione della fibra: svitare la parte H1 dal corpo del supporto.



-
2. Inserire interamente la fibra all'interno della parte H1

Figura 3.12 - Passaggio 2 per l'installazione della fibra: inserire la fibra all'interno della parte H1.



3. Reinserire la parte H1 (con la fibra al suo interno) nel corpo del supporto H3 (con il raccordo filettato H2) e avvitare.

Figura 3.13 - Passaggio 3 per l'installazione della fibra: reinserire la parte H1 nel supporto H3.



3.4.1.2 Azzeramento e impostazione della lunghezza z

I passaggi da eseguire sono i seguenti:

1. La parte centrale del pistone è magnetica e si collega alla parte superiore della fibra. Bisogna assicurarsi che il centro magnetico sia regolato come nella seguente immagine. La regolazione va fatta ruotando il meccanismo H6b

Figura 3.14 - Modello di regolazione del centro magnetico.



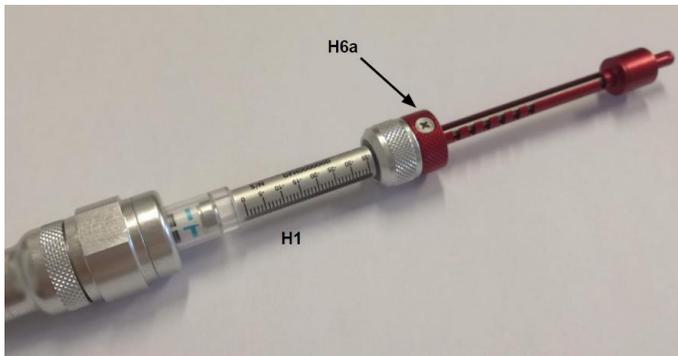
2. Rimuovere il tappo terminale del supporto (parte H4)

Figura 3.15 - Rimozione del tappo del supporto.



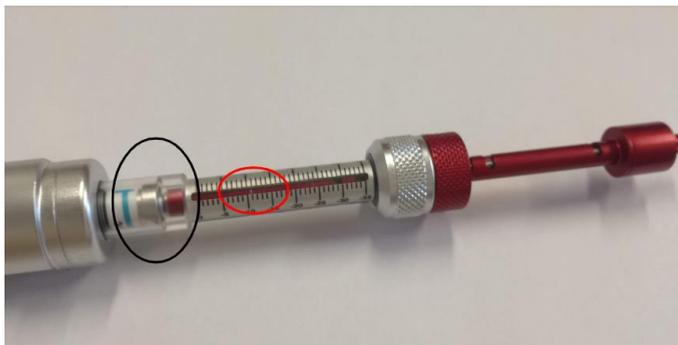
-
3. Inserire il pistone all'interno del corpo del supporto (H1) e avvitare la parte H6a

Figura 3.16 - Inserimento del pistone nel supporto.



4. Spingere il pistone con delicatezza fino a collegare il magnete con la parte superiore della fibra (vedi ovale nero). Nell'ovale rosso in figura è rappresentata la linea bianca del pistone che servirà come punto di riferimento nei prossimi passaggi per la taratura

Figura 3.17 - Collegamento del magnete con la parte superiore della fibra (ovale nero). Linea bianca del pistone (ovale rosso).



-
5. Impostare la "posizione zero" andando a far scorrere, con delicatezza, il pistone in direzione della fibra fino a quando l'ultimo intaglio del pistone (ovale rosso) non è più visibile. Ruotare quindi il pistone per bloccare ogni eventuale movimento lungo l'asse della fibra

Figura 3.18 - Rotazione del pistone per bloccare il movimento lungo l'asse della fibra.



6. Dopo i passaggi precedenti la linea bianca del pistone sarà allineata con la "posizione zero" della scala graduata del componente H1

Figura 3.19 - Allineamento del pistone con lo zero della scala graduata.



7. Rimuovere l'unità di chiusura

Figura 3.20 - Rimozione dell'unità di chiusura.



8. Senza sbloccare il pistone e mantenendo fermo il corpo del DFH bisogna ruotare la parte 1 osservando l'apertura dell'ago della fibra. La "posizione zero" è raggiunta quando la punta della fibra è posizionata in linea con l'apertura dell'ago

Figura 3.21 - Rotazione della parte 1 per l'apertura dell'ago della fibra.

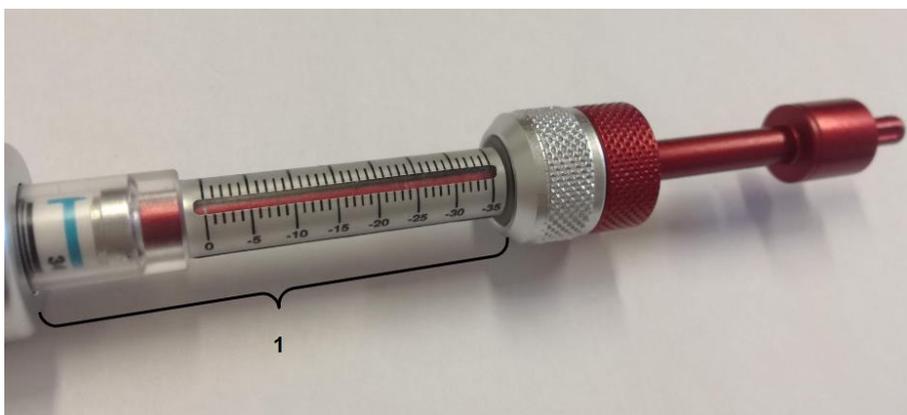


Figura 3.22 - Fibra nell'ago esposta.

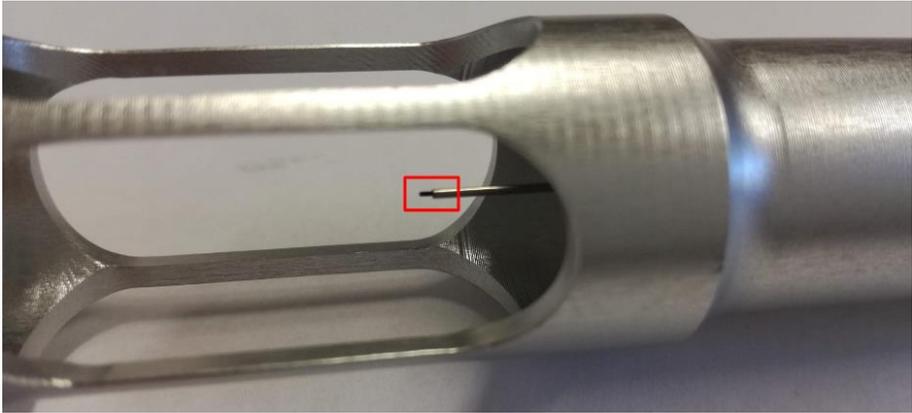
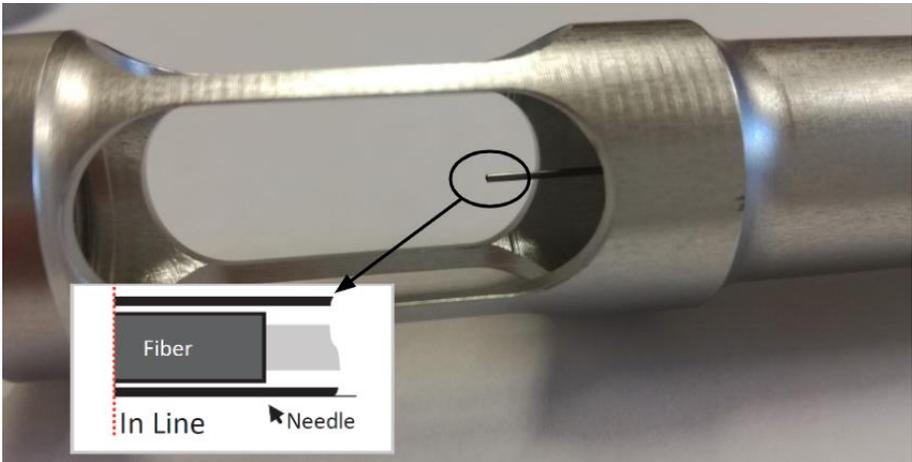


Figura 3.23 - Fibra non esposta, all'interno dell'ago.



-
9. Reinscrivere l'unità di chiusura H5 (che contiene anche il tappo di chiusura SC1 e la guida dell'ago della fibra SC2)

Figura 3.24 - Reinscrivimento dell'unità di chiusura.



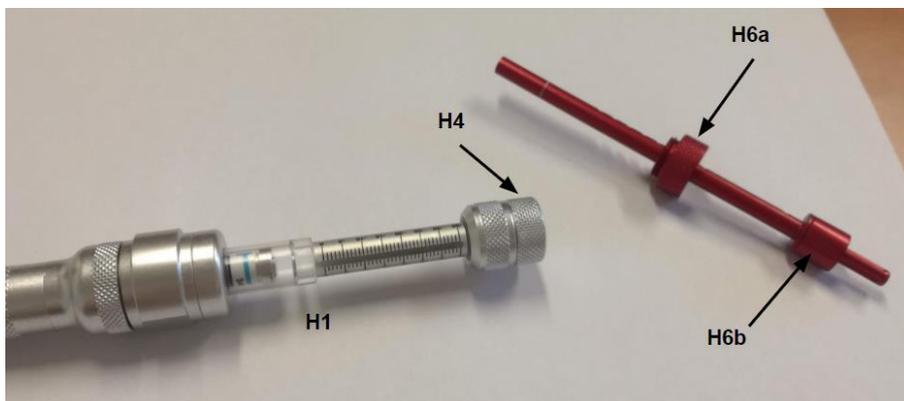
10. Ruotare il pistone per sbloccarlo e posizionare la linea bianca sulla lunghezza z desiderata (in questo caso -5 mm)

Figura 3.25 - Posizionamento del pistone alla lunghezza desiderata.



11. Sganciare il magnete dalla fibra ruotando la parte H6b (assicurandosi di NON cambiare la lunghezza z impostata) e rimuovere il pistone svitando la parte H6a. Avvitare la parte H4 sul corpo del supporto H1

Figura 3.26 - Rimozione del magnete e reinserimento del tappo.



12. Prima di procedere con il campionamento bisogna: i) rimuovere l'unità di chiusura H5 (con SC1 e SC2); ii) rimuovere il tappo H4; iii) avvitare H4 su H5; iv) avvitare H4+H5 sul supporto.

Figura 3.27 - Dispositivo pronto per procedere al campionamento.



3.4.2 Scelta delle condizioni di campionamento

Le condizioni di campionamento sono state scelte sulla base delle concentrazioni attese nei gas del suolo comprese nell'intervallo 30-300 mg/m³ e dell'intervallo di linearità dello strumento GC-MS. In base a queste considerazioni si è deciso di campionare con la fibra retratta di 5 mm per un tempo di 4 ore ed è stata eseguita una taratura strumentale nell'intervallo compreso tra 1 e 50 ng per ciascun analita iniettando 1.5 µl di una soluzione a concentrazione nota in pentano; per l'analisi quantitativa è stato calcolato un fattore di risposta medio. Il limite di rilevabilità risulta pari a 0.05 ng corrispondente a circa 10 µg/m³ per ciascun analita. Il limite di quantificazione è stato calcolato come tre volte il limite di rilevabilità.

È stata successivamente verificata la linearità della risposta strumentale tra 1 e 640 ng.

Tabella 3.2 - Limiti di quantificazione (LOQ) nella fibra e nel gas del suolo.

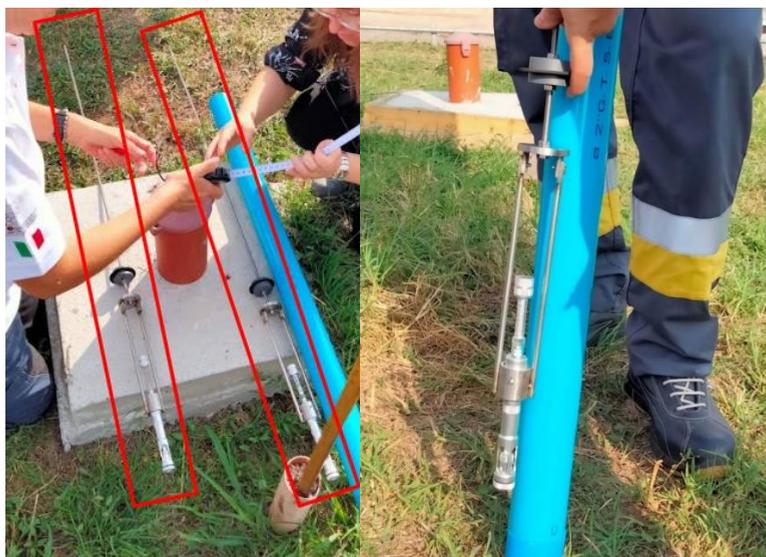
Contaminante	LOQ (ng)	LOQ C _{soil-gas} (µg/m ³)
Benzene	0.15	30
Toluene	0.15	30
Etilbenzene	0.15	30
o-Xilene	0.15	30
1,1-Dicloroetilene	0.15	30
Cloruro di vinile	0.15	30
Cis-1,2-Dicloroetilene	0.15	30
Trans-1,2-Dicloroetilene	0.15	30
Tricloroetilene	0.15	30
Tetracloroetilene	0.15	30

3.4.3 Installazione dei supporti in campo

Per la campagna di luglio 2022 il DFH è stato inserito nel campionatore sviluppato da ENI.

Per la campagna di ottobre 2022 sono stati utilizzati 2 DFH. I DFH sono stati poi inseriti in un supporto sviluppato da ENI (vedi seguenti 2 immagini).

Figura 3.28 - Installazione dei supporti in campo.



Ogni DFH con il supporto sviluppato da ENI è stato poi inserito nei micropiezometri realizzati.

3.4.4 Analisi dei campioni

Le costanti SR utilizzate per il calcolo della concentrazione media ponderata nel tempo sono state calcolate con l'eq. 5 usando i coefficienti di diffusione dell'analita in aria definiti dalla Banca dati ISS-INAIL (2018) I valori di SR ottenuti sono riportati nella Tabella 3.3.

Tabella 3.3 - SR utilizzate per il calcolo della concentrazione media ponderata nel tempo.

Composto	SR (cm ³ /min)
Benzene	0.017768
Toluene	0.015445
Etilbenzene	0.013599
m-Xilene	0.013579
o-Xilene	0.013678
p-Xilene	0.013539
Xileni	0.016815
1,1-Dicloroetilene	0.017132
Cloruro di vinile	0.021242
Tetracloroetilene (PCE)	0.010025
Tricloroetilene	0.013638
1,1-Dicloroetano	0.016596
1,2-Dicloroetilene	0.017549

I valori inferiori ad 1 ng sono stati calcolati utilizzando il fattore di risposta ottenuto per l'intervallo 1-50 ng, considerando un comportamento lineare dello strumento GC-MS.

Relativamente ad alcuni campioni, per i composti aromatici, è stata ottenuta inaspettatamente, una risposta da 5 a 30 volte superiore ai 50 ng (corrispondenti al limite superiore della taratura). La quantificazione è stata eseguita anche in questo caso per estrapolazione della retta di taratura.

In queste condizioni analitiche, non si può escludere che si sia verificato un fenomeno di saturazione della fibra e/o una non corretta quantificazione degli analiti presenti alle concentrazioni più elevate in quanto le letture sono state eseguite al di fuori dell'intervallo di linearità strumentale verificato (1 - 640 ng).

Sarebbe opportuno ripetere il campionamento ritraendo la fibra di una lunghezza superiore (range possibile 3 mm <= Z <= 30 mm) o riducendo il tempo di campionamento.

4 Campionatori passivi all'equilibrio (Tipo II) a base di film di PE

I campionatori passivi di Tipo II costituiti da membrane di polietilene a bassa densità (PE) sono campionatori all'equilibrio utilizzati per il monitoraggio di composti organici in matrici ambientali. Il prototipo di tale sistema di campionamento è stato sviluppato da Eni R&D ed Eni Rewind nell'ambito di un progetto internazionale con il Massachusetts Institute of Technology (MIT) di Boston e con l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (Gschwend et al. 2022). Il metodo di campionamento sviluppato si basa sulla diffusione passiva dei contaminanti dalla matrice ambientale al polietilene. Come illustrato in precedenza, nella fase iniziale del campionamento (vedi Figura 3.1), gli inquinanti vengono adsorbiti dal polietilene con un tasso che è direttamente proporzionale alla loro concentrazione nella matrice ambientale (zona di cattura lineare). Con il procedere del tempo di esposizione, il contaminante gradualmente raggiunge nel campionatore la sua concentrazione di equilibrio. In condizioni di equilibrio, sulla base delle concentrazioni degli analiti misurate nel polietilene al termine dell'esposizione (C_{PE}) e dei coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) è possibile stimare le concentrazioni dei contaminanti nei gas interstiziali.

4.1 Preparazione dei campioni di PE

4.1.1 Scelta dei film di polietilene a bassa densità

Le membrane di polietilene a bassa densità (PE) possono essere acquistate o prodotte come film di diverso spessore, in particolare, per i composti volatili, sono stati testati film sottili nell'ordine dei 70-100 μm . È necessario prestare particolare attenzione allo spessore del film di polietilene in quanto può influenzare il tempo necessario per raggiungere le condizioni di equilibrio e quindi le prestazioni del campionamento.

Figura 4.1 - Esempio film di polietilene a bassa densità.



4.1.2 Pulizia dei film di polietilene

I film di PE devono essere puliti prima dell'utilizzo. Innanzitutto, i fogli di PE devono essere tagliati in strisce delle dimensioni adatte ai campionatori progettati per l'applicazione in campo (ad es. strisce lunghe 10 cm e larghe 5 cm). Successivamente le strisce di PE devono essere lavate con diclorometano, metanolo ed infine acqua. In questo modo vengono eliminati residui che potrebbero alterare o rendere più complicata la successiva analisi dei composti target.

Il lavaggio con solventi organici garantisce che gli oligomeri estraibili, i plastificanti e le sostanze organiche contaminanti vengano rimossi dal film di polietilene. Tutte le estrazioni vengono eseguite in sequenza nello stesso recipiente in vetro ambrato. In dettaglio, le fasi di lavaggio seguono il seguente schema operativo (Figura 4.2):

- Fase 1: il diclorometano viene inserito nel recipiente di estrazione e le strisce di PE vengono immerse nel contenitore per 24 ore in modo da consentire il tempo necessario per i trasferimenti diffusivi dal PE.
- Fase 2: l'estratto di cloruro di metilene iniziale viene scartato e viene eseguita una seconda estrazione con diclorometano per 24 ore.
- Fase 3: il secondo estratto di cloruro di metilene viene scartato e sostituito da metanolo per rimuovere il diclorometano dal PE. Anche l'immersione in metanolo viene eseguita per 24 ore.
- Fase 4: l'estratto di metanolo iniziale viene scartato e seguito da un secondo lavaggio con metanolo per 24 ore.
- Fase 5: il secondo estratto di metanolo viene scartato e il PE subisce tre lavaggi di 24 ore con acqua reagenti priva di sostanze organiche (all'interno dello stesso recipiente di estrazione) per rimuovere il metanolo residuo dal PE.
- Fase 6: il PE pulito viene conservato in acqua reagenti priva di sostanze organiche nel recipiente di estrazione fino all'impiego.

Figura 4.2 - Schema di lavaggio dei film di PE.



4.1.3 Preparazione e conservazione dei film di polietilene

Poco prima della sperimentazione in campo una striscia di PE deve essere conservata come campione di bianco di laboratorio.

I film di PE che verranno utilizzati per la sperimentazione in campo devono essere conservati, fino all'impiego, all'interno di fogli di carta d'alluminio pulito per evitare contaminazioni da vapori atmosferici e da contatto. Tali fogli non devono essere conservati in frigo in quanto la temperatura può alterare la cristallinità del PE che può condurre a un diverso *uptake* dei contaminanti target.

4.2 Installazione dei campionatori in campo

Dopo la spedizione o il trasporto al sito di interesse, è necessario mettere a contatto i film di polietilene con i gas interstiziali dei suoli. Questo può essere fatto in diversi modi. Ad esempio, possono essere utilizzati dei campionatori, opportunamente progettati, costituiti di acciaio inox dotati di una camera fenestrata per l'alloggiamento del campionatore alla profondità desiderata (Figura 4.3). Il film di PE viene inserito nella parte fenestrata come mostrato in Figura 4.4 ed indicato dallo schema in Figura 4.5, utilizzando dei guanti in nitrile e le pinzette in acciaio. Il supporto può essere infisso nel terreno mediante percussione manuale o meccanica. In Figura 4.5 si riporta inoltre il disegno quotato del campionatore per inserimento manuale a diverse profondità fino ad un massimo di 1 m.

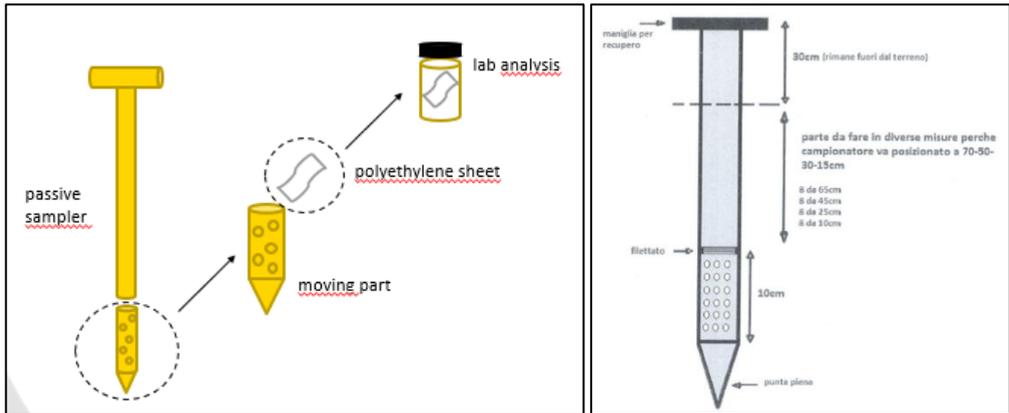
Figura 4.3 - Esempio campionatore.



Figura 4.4 - Esempio inserimento film nel campionatore.



Figura 4.5 - Esempio campionatore per inserimento manuale.



Oltre ai sistemi a infissione manuale, sono stati inoltre progettati dei sistemi di campionamento, per raggiungere profondità maggiori, garantendo l'esposizione ai diversi punti di interesse sulla stessa linea, per la costruzione dei profili di concentrazione dei contaminanti (VOC) nello studio dei percorsi di migrazione per volatilizzazione (Figura 4.6). Questi campionatori devono essere installati mediante l'ausilio di sistemi tipo geoprobe (Figura 4.7).

Figura 4.6 - Esempio campionatore multilivello per inserimento con geoprobe.



Figura 4.7 - Esempio di inserimento con geoprobe.



4.3 Tempi di esposizione

Per stimare i tempi di esposizione necessari ai i diversi contaminanti per raggiungere una condizione di equilibrio tra la matrice ambientale e i film di polietilene è stata utilizzata la seguente formulazione teorica (Gschwend et al., 2022):

$$t_{\text{external}} \approx 30.6 \cdot \frac{(K_{PEa} \cdot \rho_{PE})^2 \cdot L^2}{R \cdot D_{a,\text{eff}}} \quad (\text{eq. 7})$$

Dove t_{external} (s) è il tempo di esposizione necessario a raggiungere la condizione di equilibrio, K_{pea} (cm^3/g o L/kg) è il coefficiente di ripartizione polietilene-aria, ρ_{PE} (g/cm^3) la densità del polietilene, L (cm) lo spessore del film di polietilene, $D_{a,\text{eff}}$ (cm^2/s) il coefficiente di diffusione effettivo nella zona insatura e R (-) il fattore di ritardo.

A titolo di esempio, in Tabella 4.1 sono mostrati i tempi di equilibrio stimati con tale formulazione sulla base delle seguenti assunzioni: spessore film (L) = 70 μm , densità PE (ρ_{PE}) = 0.88 kg/L , Densità del suolo = 1.7 kg/L , $\theta_e = 0.35$, $\theta_a = 0.2$, $f_{oc} = 0.01$.

Tabella 4.1 - Stima dei tempi di esposizione necessari per raggiungere l'equilibrio nei film di polietilene (Hp: spessore film (L) = 70 μ m, densità PE (ρ_{PE}) = 0.88 kg/L, Densità del suolo = 1.7 kg/L, θ_e = 0.35, θ_a = 0.2, f_{oc} = 0.01).

Composto	D_a (cm^2/s)	H ($\text{cm}_w^3/\text{cm}_a^3$)	K_{pea} ($\text{cm}_a^3/\text{g}_{PE}$)	K_{oc} ($\text{cm}_w^3/\text{g}_{oc}$)	R -	t_{external} (ore)
Tricloroetilene (TCE)	0.069	0.40	191	60.7	15.7	0.3
Tetracloroetilene (PCE)	0.051	0.72	759	94.9	13.2	7
Esaclorobutadiene	0.029	0.07	40557	845	1045.2	456

Sulla base di questi risultati e delle prove sperimentali effettuate, per i VOC leggeri (ad es. BTEX, CVM, DCE, TCE) a basso peso molecolare (< 150 g/mol), usando dei film di polietilene a bassa densità con spessore di 70 μ m, sono sufficienti poche ore per raggiungere una condizione di equilibrio tra la matrice ambientale e il campionatore (Gschwend et al., 2022). Pertanto, a livello cautelativo per tali composti si può prevedere una esposizione di 24 ore. Per composti più pesanti (ad es. Esaclorobutadiene, Triclorobenzene, Tribromometano) 24 ore potrebbero non essere sufficienti per raggiungere una condizione di equilibrio e pertanto esposizioni di questa durata potrebbero portare ad una sottostima delle concentrazioni attese nei gas interstiziali. Nel caso di contaminazione da tali composti, è consigliabile prevedere esposizioni del campionatore di alcune settimane al fine di garantire il raggiungimento delle condizioni di equilibrio.

4.4 Recupero e conservazione del PE

I film di polietilene devono essere lasciati esposti nel suolo per un tempo sufficiente a garantire l'instaurarsi di condizioni di equilibrio. Nel caso di composti volatili leggeri poche ore di esposizione sono in genere considerate sufficienti per garantire il raggiungimento delle condizioni di equilibrio. A livello cautelativo si può prevedere una esposizione di 24 ore. Al termine della fase di esposizione si procede all'estrazione (manuale o meccanica) del campionatore (vedi esempio in Figura 4.8).

I film di PE devono essere estratti dal campionatore (Figura 4.9) e devono essere rapidamente puliti con fogli di carta da laboratorio pulita per rimuovere eventuali residui di terreno (vedi ad esempio Figura 4.10).

Figura 4.8 - Esempio recupero mediante estrazione meccanica (Geoprobe).



Figura 4.9 - Esempio di estrazione film di PE dal campionatore.



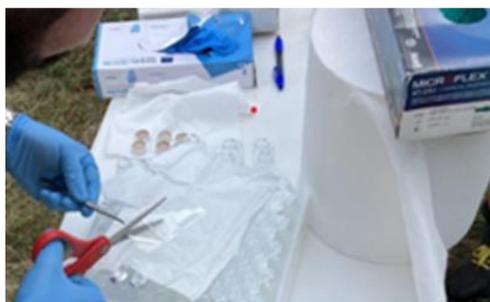
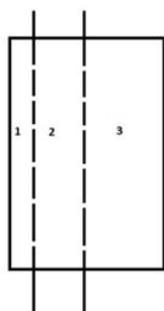
Figura 4.10 - Esempio pulizia del PE dopo estrazione.



Allo scopo di produrre diversi campioni da sottoporre ad estrazione ed analisi, è opportuno che il film estratto venga tagliato in un certo numero di parti/strisce di diverse dimensioni (orientativamente seguendo lo schema di massima riportato in Figura 4.11, sezioni pari a circa 50%, 30% e 20% del film) che andranno inseriti immediatamente e conservati all'interno delle vial da spazio di testa con chiusura ermetica per evitare perdite dei contaminanti adsorbiti ai film di polietilene. Il numero di parti/strisce da ottenere dipenderà dalle concentrazioni attese nei gas interstiziali, tenendo conto che la quantità di polietilene richiesta per la fase di estrazione ed analisi influenza il limite di quantificazione strumentale. L'obiettivo della suddivisione del film è quello di assicurarsi, non conoscendo a priori il livello di contaminazione nel punto di esposizione, che almeno uno dei campioni analizzati restituisca un valore tale da rientrare all'interno delle rette di calibrazione dello strumento di analisi e di essere al tempo stesso al di sopra del LOQ. Per ogni frazione di film in PE analizzata che restituisce valori all'interno di questi range, si può ottenere una concentrazione di contaminante in funzione del quantitativo di PE analizzato (mg/gPE).

Nella pulizia e taglio delle strisce di polietilene bisogna prestare particolare attenzione ad indossare guanti in nitrile puliti ed utilizzare pinze e forbici precedentemente pulite con solvente al fine di evitare fenomeni di *cross-contamination*. Le *vial* contenenti il PE devono essere etichettate con la sigla del campione per essere riconosciute al ricevimento in laboratorio.

Figura 4.11 - Esempio suddivisione del film di PE esposto in campo per l'analisi in laboratorio.



4.5 Analisi dei Film di Polietilene

La determinazione dei composti organici adsorbiti nei film di polietilene può essere effettuata mediante la procedura dello spazio di testa statico che consiste nella determinazione dei composti organici volatili presenti nella fase vapore del campione di PE posizionato in una fiala (*"vial"*) riscaldata a temperatura costante. In particolare, la *vial* da 10 mL, chiusa ermeticamente con tappi muniti di setto a basso spurgo,

contenente la parte/striscia di polietilene campionata (indicativamente di peso variabile tra 10 e 200 mg a seconda del limite di quantificazione che si vuole raggiungere) viene riscaldata a 85 °C per 1 ora in modo da saturare lo spazio di testa della *vial* nelle condizioni di desorbimento. Un certo volume di fase vapore viene quindi iniettato in un gascromatografo munito di una colonna contenente una fase stazionaria di media polarità e di un rivelatore a spettrometria di massa (MS). Le analisi vengono eseguite in modalità di acquisizione SIM (Selected Ion Monitoring) per aumentare la sensibilità e la selettività dell'analisi.

La determinazione quantitativa degli analiti in esame può essere effettuata applicando il metodo della standardizzazione esterna. Per ogni composto in esame vengono monitorati due ioni: uno target per la quantificazione ed uno qualificatore per il controllo in caso di interferenze.

La taratura prevede l'analisi delle soluzioni standard dei composti puri di riferimento, la costruzione delle rette di calibrazione e la determinazione dei fattori di risposta. In particolare, 100 microlitri di un'appropriata soluzione di taratura contenente gli analiti di interesse, sciolti in n-esadecano, vengono depositati su un filtro (Glass fibre prefilteres Millipore), avente dimensioni di circa 2 cm², posto all'interno di una *vial* da spazio di testa da 10 mL. La *vial* viene immediatamente chiusa con il relativo tappo, riscaldata a 85°C per un'ora e la fase gassosa analizzata. Le determinazioni quantitative si basano sul confronto delle aree dei picchi ottenuti iniettando il campione e quelle dei picchi prodotti da soluzioni di taratura. La quantificazione dei composti nei campioni viene effettuata a fronte di una curva di taratura realizzata su almeno cinque livelli di concentrazione.

4.6 Determinazione della concentrazione in fase vapore

Sulla base delle concentrazioni degli analiti misurate nel polietilene (C_{PE}) e dei coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) è possibile stimare le concentrazioni dei contaminanti nei gas interstiziali utilizzando la seguente equazione:

$$C_{soil-gas} = \frac{C_{PE}}{K_{pea}} \quad (\text{eq. 8})$$

In Tabella 4.2 sono riportati i coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) per i composti di interesse che sono stati determinati tramite sperimentazioni in laboratorio o determinati tramite correlazioni empiriche sulla base di altre proprietà chimico-fisiche note. In particolare, le K_{pea} determinate sperimentalmente si riferiscono alla media geometrica dei coefficienti di ripartizione determinati da MIT e da Eni R&D, nell'ambito delle attività di laboratorio effettuate per la messa a punto del metodo (Gschwend et al. 2022).

Si sottolinea che coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) sono stati calcolati dalla combinazione dei coefficienti di ripartizione polietilene-acqua (K_{pew}) determinati sperimentalmente e della costante di Henry (H) dei singoli analiti (riportati nella banca dati ISS-INAIL 2018 e USEPA 2021), dalla seguente equazione:

$$K_{pea} = \frac{K_{pew}}{H} \quad (\text{eq. 9})$$

I coefficienti di ripartizione polietilene-acqua (K_{pew}) sono stati determinati in due modi. In particolare, il MIT ha utilizzato dei campioni di PE di massa nota che sono stati incubati, per almeno 24 ore, in soluzioni acquose degli analiti di riferimento, in bottiglie per l'ossidazione biochimica senza spazio di testa, a 21 ± 2 °C. Successivamente gli analiti di riferimento sono stati analizzati sia nelle soluzioni contenenti il PE, sia in soluzioni di controllo senza PE (ma con la stessa concentrazione iniziale di analita). Le misure sono state effettuate per un numero totale di 5 test per ciascun analita. Assicurandosi l'invarianza delle concentrazioni nelle soluzioni di controllo, la riduzione della concentrazione nelle soluzioni con PE è stata considerata come esclusivamente dovuta all'assorbimento degli analiti sul film di PE. Il coefficiente di ripartizione è stato quindi determinato sulla base delle concentrazioni misurate in acqua nei test con PE e nei test di controllo, delle masse di PE e dei volumi di acqua utilizzati per ciascun test.

Il secondo metodo, utilizzato presso i laboratori Eni, ha previsto la determinazione dei valori di K_{pew} equilibrando soluzioni acquose degli analiti di riferimento a 20 ± 2 °C con PE in fiale di vetro da 12 mL sigillate con setti di butile rivestiti di teflon e tappi di alluminio. Successivamente, sia il PE che l'acqua sono stati analizzati separatamente tramite analisi statiche dello spazio di testa di campioni riscaldati, assumendo che tutti gli analiti presenti nel PE o nella soluzione acquosa si siano ripartiti nella fase gassosa alla temperatura elevata applicata (85 °C). In questo modo, il valore dei coefficienti di ripartizione è stato determinato direttamente dal rapporto tra le concentrazioni determinate sperimentalmente dalle analisi del PE e dell'acqua.

Le procedure operative standard dei due metodi sono riportate nel dettaglio in Gschwend et al. (2022).

Combinando tutti i valori di K_{pea} ottenuti dalle analisi nei due laboratori per tutti i VOC testati, è stato osservato che questi sono ben correlati con i valori dei coefficienti di ripartizione ottanolo-aria K_{oa} degli stessi composti.

Per questo motivo, per quanto riguarda i composti volatili per i quali i coefficienti di ripartizione polietilene-aria non sono stati determinati sperimentalmente, è stata utilizzata la seguente relazione empirica proposta da Gschwend et al. (2022) valida per BTEX, solventi clorurati e clorobenzeni:

$$\log K_{PEa} = 1.08 \log K_{oa} - 0.96 \quad (\text{eq. 10})$$

dove K_{oa} è il coefficiente di ripartizione ottanolo-aria, che può essere stimato come rapporto tra il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (K_{ow}) e la costante adimensionale di Henry ($K_{oa} = K_{ow} / H$).

Va evidenziato che tale interpolazione è stata ricavata per BTEX, solventi clorurati e clorobenzeni con $\log K_{oa}$ superiore a 2 e inferiore a 4.4. Al di fuori di tale range, pertanto, la stima del coefficiente di ripartizione polietilene-aria tramite tale formulazione empirica potrebbe essere meno accurata di quella mostrata in Figura 4.12 ($R^2 = 0.91$). I composti che ricadono al di fuori del range di interpolazione sperimentale per i quali è stata comunque utilizzata l'eq. 10 sono indicati in tabella con un asterisco (es. Esaclorobutadiene, Clorometano, Cloruro di Vinile, Triclorobenzene).

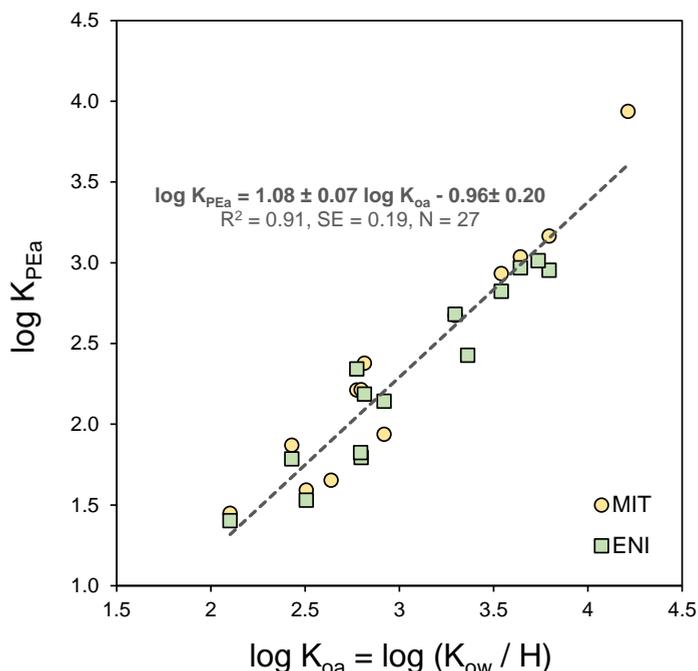
Tabella 4.2 - Coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) per i composti volatili tipicamente di interesse nei siti contaminati. I valori della costante di Henry adimensionale (H) e i valori del coefficiente di ripartizione ottanolo acqua (K_{ow}) sono presi dalla banca dati del U.S.EPA (2021).

Composto	H (-)	$\log K_{ow}$	$\log K_{oa}$ $\log (K_{ow} / H)$	$\log K_{pea}$	K_{pea} (L/kg)	Note
Aromatici						
Benzene	0.227	2.13	2.77	2.28	191	Derivato sperimentalmente
Etilbenzene	0.322	3.15	3.64	3.00	1000	Derivato sperimentalmente
Stirene	0.112	2.95	3.90	3.25	1783	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Toluene	0.271	2.73	3.30	2.68	479	Derivato sperimentalmente
<i>m</i> -Xilene	0.294	3.20	3.73	3.07	1177	Derivato da proprietà chimico-fisiche
<i>o</i> -Xilene	0.212	3.12	3.79	3.06	1148	Derivato sperimentalmente
<i>p</i> -Xilene	0.282	3.15	3.70	3.04	1085	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Xileni	0.212	3.16	3.83	3.18	1517	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Alifatici clorurati						
1,1,2-Tricloroetano	0.034	2.93	4.40	2.43	269	Derivato sperimentalmente
1,1-Dicloroetilene	1.067	2.13	2.10	1.43	27	Derivato sperimentalmente
1,2,3-Tricloropropano	0.014	2.27	4.12	3.49	3112	Derivato da proprietà chimico-fisiche
1,2-Dicloroetano	0.048	1.48	2.80	1.99	98	Derivato sperimentalmente
Clorometano	0.361	0.91	1.35	0.50	3*	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Cloruro di vinile	1.137	1.38	1.32	0.47	3*	Derivato da proprietà chimico-fisiche

Composto	H (-)	log K _{ow}	log K _{oa} log (K _{ow} / H)	log K _{pea}	K _{pea} (L/kg)	Note
Diclorometano	0.133	1.25	2.13	1.34	22*	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Tetracloroetilene	0.724	3.40	3.54	2.88	759	Derivato sperimentalmente
Tricloroetilene	0.403	2.42	2.82	2.28	191	Derivato sperimentalmente
Triclorometano	0.150	1.97	2.79	1.82	66	Derivato sperimentalmente
1,1,2,2-Tetracloroetano	0.015	2.39	4.21	3.94	8710	Derivato sperimentalmente
1,1,1-Tricloroetano	0.703	2.49	2.64	1.89	78	Derivato da proprietà chimico-fisiche
1,1-Dicloroetano	0.230	1.79	2.43	1.83	68	Derivato sperimentalmente
1,2-Dicloropropano	0.115	1.98	2.92	2.04	110	Derivato sperimentalmente
Cis-1,2-Dicloroetilene	0.167	1.86	2.64	1.65	45	Derivato sperimentalmente
Trans-1,2-Dicloroetilene	0.167	1.86	2.64	1.56	36	Derivato sperimentalmente
Esaclorobutadiene	0.421	4.78	5.16	4.61	40557*	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Alifatici alogenati cancerogeni						
1,2-Dibromoetano	0.027	1.96	3.54	2.86	722	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Bromodiclorometano	0.087	2.00	3.06	2.35	222	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Dibromoclorometano	0.032	2.16	3.65	2.99	971	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Tribromometano	0.022	2.40	4.06	3.42	2660	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Clorobenzeni						
1,2,4-Triclorobenzene	0.058	4.02	5.26	4.72	52079*	Derivato da proprietà chimico-fisiche
1,2-Diclorobenzene	0.078	3.43	4.54	3.94	8669*	Derivato da proprietà chimico-fisiche
1,4-Diclorobenzene	0.099	3.44	4.45	3.84	6953*	Derivato da proprietà chimico-fisiche
Clorobenzene	0.127	2.84	3.74	3.01	1023	Derivato sperimentalmente

* Coefficiente di ripartizione indicativo in quanto estrapolato al di fuori del range di interpolazione sperimentale determinato per composti con Log K_{oa} maggiori di 2 e inferiori a 4.4.

Figura 4.12 - Correlazione empirica per la determinazione del K_{pea} per BTEX, solventi clorurati e clorobenzeni.



4.7 Limiti di quantificazione (LOQ)

In Tabella 4.3 sono riportati i limiti di quantificazione nel PE e nei gas interstiziali per alcuni analiti target in funzione del quantitativo di PE analizzato. In funzione dei LOQ tipicamente raggiunti nel PE (che sono nell'ordine dei nanogrammi o delle frazioni di nanogrammo) è possibile stabilire la quantità di PE da analizzare per raggiungere il limite di quantificazione desiderato nei gas interstiziali. Ad esempio, nel caso di siti particolarmente contaminati, anche 10-30 mg di PE potrebbero essere sufficienti, mentre nel caso si voglia avere una maggiore sensibilità è consigliabile analizzare qualche centinaio di mg di PE.

Tabella 4.3 - Limiti di quantificazione (LOQ) nel PE e nei gas interstiziali.

Contaminante	LOQPE (ng)	K_{pea} (L/kg)	LOQ $C_{soil-gas}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			PE = 10 mg	PE = 30 mg	PE = 100 mg	PE = 300 mg
Benzene	0.4	191	209	70	21	7
Toluene	2	479	418	139	42	14
Etilbenzene	2	1000	200	67	20	7
o-Xilene	4	1148	348	116	35	12
1,2-Dicloroetano	0.2	98	204	68	20	7
1,1-Dicloroetano	0.1	68	147	49	15	5

Contaminante	LOQ _{PE} (ng)	K _{pea} (L/kg)	LOQ C _{soil-gas} (µg/m ³)			
			PE = 10 mg	PE = 30 mg	PE = 100 mg	PE = 300 mg
1,1,2-Tricloroetano	0.5	269	186	62	19	6
1,2-Dicloropropano	2	110	1818	606	182	61
1,1,2,2-Tetracloroetano	0.7	8710	8	3	0.8	0.3
1,1-Dicloroetilene	0.3	27	1111	370	111	37
Cis-1,2-Dicloroetilene	0.2	45	444	148	44	15
Trans-1,2-Dicloroetilene	0.2	36	556	185	56	19
Tricloroetilene	0.4	191	209	70	21	7
Tetracloroetilene	0.7	759	92	31	9	3
Cloroformio	0.5	66	758	253	76	25
Clorobenzene	5	1023	489	163	49	16

In particolare, il quantitativo di PE da analizzare (M_{PE}) per raggiungere il limite di quantificazione desiderato nel gas del suolo (C_{soil-gas}) può essere determinato mediante la seguente equazione:

$$M_{PE} (mg) = \frac{C_{soil-gas} \left(\frac{\mu g}{m^3} \right)}{LOQ_{PE} (ng) \cdot K_{pea} \left(\frac{L}{kg} \right)} \cdot 10^6 \quad (\text{eq. 11})$$

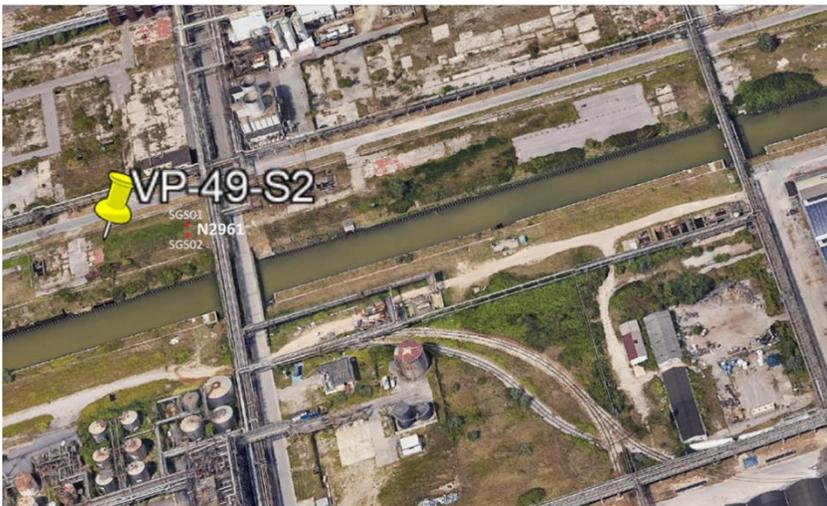
Per il LOQ_{PE} e il K_{pea} di ciascun composto target si può far riferimento ai valori riportati in Tabella 4.3.

5 Sperimentazioni nel SIN di Porto Marghera

5.1 Area selezionata per le sperimentazioni

Nel SIN di Porto Marghera l'area selezionata per le sperimentazioni si trova all'interno del Vecchio Petrolchimico, in prossimità del lotto VP-49-S2 (vedi Figura 5.1) caratterizzato dalla presenza di solventi clorurati principalmente in zona satura. Tale area era già stata utilizzata in passato da ARPAV come campo prove nell'ambito del Progetto Greener Sites.

Figura 5.1 - Area selezionata per la sperimentazione con ARPAV.



All'interno del campo prova sono presenti il piezometro N2961, due sonde *soil gas survey* permanenti per il monitoraggio attivo (SGS01 e SGS02) e due sonde permanenti per il monitoraggio passivo dei gas interstiziali (SGP01 e SGP02) posizionate a circa 80 cm di profondità (vedi Figura 5.2). I primi metri di terreno sono caratterizzati da una tessitura prevalentemente sabbiosa con ghiaia; durante le attività sperimentale la soggiacenza della falda è variata da circa 1 m a 1.8 m da p.c.

Figura 5.2 - Campo prova sperimentazione SIN Porto Marghera (configurazione campagna settembre 2022).



5.2 Sperimentazioni effettuate

La prima campagna di Porto Marghera di agosto 2020 è stata effettuata antecedentemente all'Accordo di collaborazione ISPRA-UNEM, ma si riportano i risultati della stessa per una maggiore completezza della trattazione. Le campagne successive di febbraio e settembre 2022 sono state progettate ed eseguite nell'ambito dell'Accordo di collaborazione, tenendo conto dei risultati della campagna del 2020.

5.2.1 Sperimentazione di agosto 2020

Ad agosto 2020 è stata effettuata una prima sperimentazione congiunta utilizzando diversi sistemi di campionamento. In particolare, ARPAV, Eni, Agrolab (su incarico di Eni Rewind), Copernico e Università degli studi di Roma "Tor Vergata" hanno condotto le seguenti attività:

ARPAV

- Campionamento attivo dei gas interstiziali dalle sonde SGS01 e SGS02 utilizzando delle bottiglie sottovuoto (*vacuum bottle*).

-
- Screening all'interno delle sonde SGS01 e SGS02 con PID (per la misura della concentrazione totale di VOC) e analizzatori di gas leggeri (dotati di sensori per la rilevazione di O₂, CO₂, CH₄, H₂S)
 - Monitoraggio con campionatori passivi tradizionali *Waterloo Membrane Sampler*TM (WMSTM-LU) posizionandoli sia all'interno di apposite sonde (SGP01 e SGP02) sia all'interno dei campionatori multi-livello di ENI. Il tempo di esposizione è stato di 4 e 24 ore.

Eni

- Installazione di 4 campionatori multi-livello sviluppati da Eni per il monitoraggio con film di polietilene a bassa densità. In corrispondenza di ciascuna sonda *soil gas survey* (SGS01 e SGS02), sono stati posizionati 2 campionatori passivi ad una distanza di circa 1 m posizionando i film di PE a 3 diverse profondità (30, 60 e 90 cm per i campionatori posizionati in prossimità della sonda SGS01 e 20, 64 e 92 cm per i campionatori posizionati in prossimità della sonda SGS02). I film di polietilene sono stati esposti al suolo per 24 ore (posizionati il 19/08/2020 alle ore 15 e recuperati il 20/08/2020 alle ore 15).
- Campionamento dell'aria ambiente con campionatori passivi con film di PE posizionati a circa 150 cm di altezza, in prossimità delle sonde SGS01 e SGS02. I film di polietilene sono stati esposti per 24 ore (posizionato il 19/08/2020 alle ore 15 e recuperato il 20/08/2020 alle ore 15).

Agrolab (su incarico di Eni Rewind)

- Installazione di una camera di flusso in posizione intermedia rispetto alle sonde SGS01 e SGS02. Per il campionamento è stato utilizzato un canister per una durata di 6 ore (inizio del campionamento il 20/08/2020 alle ore 9.00).
- Campionamento dell'aria ambiente con canister posizionato ad un'altezza di circa 150 cm per una durata di 6 ore (campionamento effettuato il 20/08/2020).
- Prelievo ed analisi chimica dell'acqua dal piezometro N2961 (campionamento effettuato il 20/08/2020).

Copernico (nell'ambito di un accordo di collaborazione con ARPAV)

- Analisi in continuo dalle sonde permanenti SGS01 e SGS02 delle concentrazioni totali di VOC e della differenza di pressione (Δp) per un periodo di circa 3 settimane. Per tale monitoraggio è stato utilizzato un PID ad alta frequenza di campionamento (1Hz) dotato di lampada da 10.6 eV ed un sistema di misura della differenza di pressione con un sensore a membrana.

Università degli studi di Roma "Tor Vergata"

- Supporto nella progettazione della sperimentazione ed elaborazione e interpretazione dei risultati ottenuti.

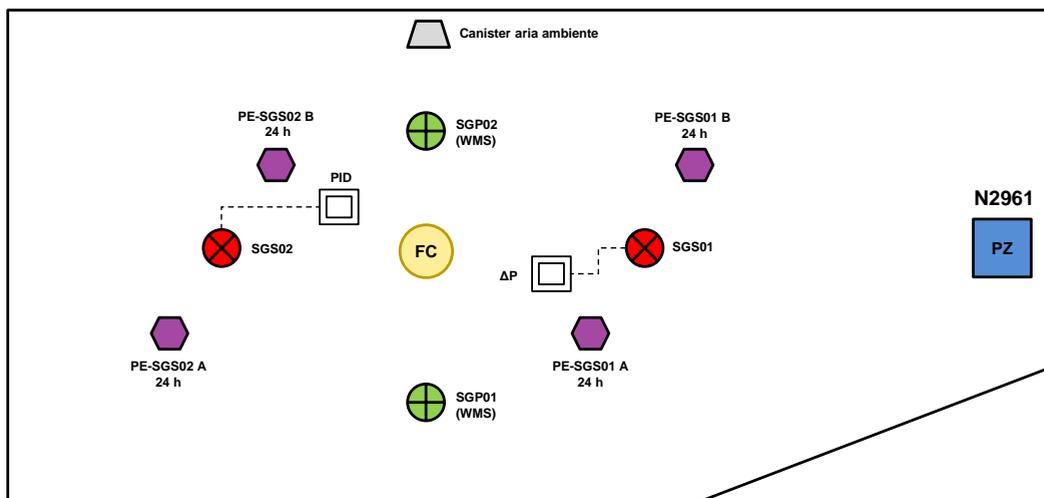
In Tabella 5.1 viene riportata una sintesi delle attività svolte nella sperimentazione condotta ad agosto 2020.

Tabella 5.1 - Attività di laboratorio condotte nella sperimentazione effettuata ad agosto 2020.

Attività	Svolta da	Punti indagati	Campioni analizzati	Durata campionamento
Soil gas attivo con Vacuum bottle	ARPAV	2 sonde permanenti (SGS01 e SGS02)	8 campioni: 4 per ogni sonda a prof. di 0.8 m da p.c.	20 min
Soil gas passivo con PE	Eni	4 campionatori multi-livello (sonde temporanee) 2 campionatore aria ambiente	14 campioni: 3 PE a prof. di 0.3, 0.6 e 0.9 m da p.c. per campionatori PE-SGS01 e 3 PE a prof. di 0.2, 0.64 e 0.92 m da p.c. per campionatori PE-SGS02 2 campione PE aria ambiente a 150 cm di altezza	24 h
Soil gas passivo con WMS	ARPAV	2 sonde permanenti (SGP1 e SGP2) e sonde temporanee	8 campioni (6 a 0.8 m da p.c., 1 a 0.3 m e 1 a 0.75 m da p.c.)	4 h, 24 h
VOC totali in continuo	Copernico (ARPAV)	2 sonde permanenti (SGS01 e SGS02)	1 sonda per PID (SGS01) e 1 per pressione (SGS02) a prof. di 0.8 m da p.c.	Circa 3 settimane
Camera di flusso	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto centrale	1 campione	6 h (spurgo 1 h)
Canister in aria	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto a 1.5 m di altezza	1 campione	6 h
Analisi acque	Agrolab (Eni Rewind)	1 piezometro (N2961)	1 campione	-

In Figura 5.3 viene mostrato il layout della sperimentazione condotta ad agosto 2020.

Figura 5.3 - Layout della sperimentazione effettuata ad agosto 2020.



-  SG attivo da sonde permanenti (0,8 m da p.c.)
-  SG passivo con film di PE con sonde temporanee multi-livello (0,3, 0,6 e 0,9 m da p.c. per PE-SGS01 e 0,2, 0,64 e 0,92 m da p.c. per PE-SGS02)
-  SG passivo con WMS con sonde permanenti (0,8 m da p.c.)
-  Camera di flusso
-  Canister per aria ambiente a 1,5 m di altezza
-  Misure in continuo (circa 2 settimane) di VOC totali e pressione da 2 sonde permanenti

5.2.2 Sperimentazione di febbraio 2022

A febbraio 2022 è stata effettuata la prima sperimentazione nell'ambito dell'Accordo ISPRA-UNEM per il SIN di Porto Marghera all'interno della stessa area sempre basata su molteplici linee di evidenza. In particolare, ISPRA, ARPAV, Eni R&D, Agrolab (su incarico di Eni Rewind), Copernico e Università degli studi di Roma "Tor Vergata" hanno condotto le seguenti attività:

ISPRA

- Coordinamento tecnico/scientifico delle attività di sperimentazione in ambito SNPA.

ARPAV

- Campionamento attivo dei gas interstiziali dalle sonde SGS01 e SGS02 utilizzando delle bottiglie sottovuoto (*vacuum bottle*).

-
- Screening all'interno delle sonde SGS01 e SGS02 con PID (per la misura della concentrazione totale di VOC) e analizzatori di gas leggeri (dotati di sensori per la rilevazione di O₂, CO₂, CH₄, H₂S)
 - Monitoraggio con campionatori passivi tradizionali *Waterloo Membrane Sampler*TM (WMSTM-LU) posizionandoli sia all'interno di apposite sonde (SGP01 e SGP02), sia inserendoli nelle camere dei campionatori sviluppati da ENI alla profondità di 80 cm. Il tempo di esposizione è stato di 3, 6, 21 e 24 ore.

Eni

- Installazione di 12 campionatori multi-livello sviluppati da Eni per il monitoraggio con film di polietilene a bassa densità. Per ciascun campionatore è stato effettuato il monitoraggio posizionando i film di PE a 3 diverse profondità (30, 50 e 80 cm da p.c.). I film di polietilene sono stati esposti al suolo per 3, 6, 18 o 24 ore.

Agrolab (su incarico di Eni Rewind)

- Installazione di una camera di flusso in posizione intermedia rispetto alle sonde SGSS01 e SGS02. Per il campionamento è stato utilizzato un canister per una durata di 6 ore (inizio del campionamento il 24/02/2022 alle ore 9.00).
- Campionamento dell'aria ambiente con canister posizionato ad un'altezza di circa 150 cm per una durata di 6 ore (campionamento effettuato il 24/02/2022).
- Prelievo ed analisi chimica dell'acqua dal piezometro N2961 (campionamento effettuato il 24/02/2022).

Copernico (nell'ambito di un accordo di collaborazione con ARPAV)

- Analisi in continuo dalle sonde permanenti SGS01 e SGS02 delle concentrazioni totali di VOC e della differenza di pressione (Δp) per un periodo di circa 2 settimane. Per tale monitoraggio è stato utilizzato un PID ad alta frequenza di campionamento (1Hz) dotato di lampada da 10.6 eV ed un sistema di misura della differenza di pressione con un sensore a membrana.

Università degli studi di Roma "Tor Vergata"

- Supporto nella progettazione della sperimentazione ed elaborazione e interpretazione dei risultati ottenuti.

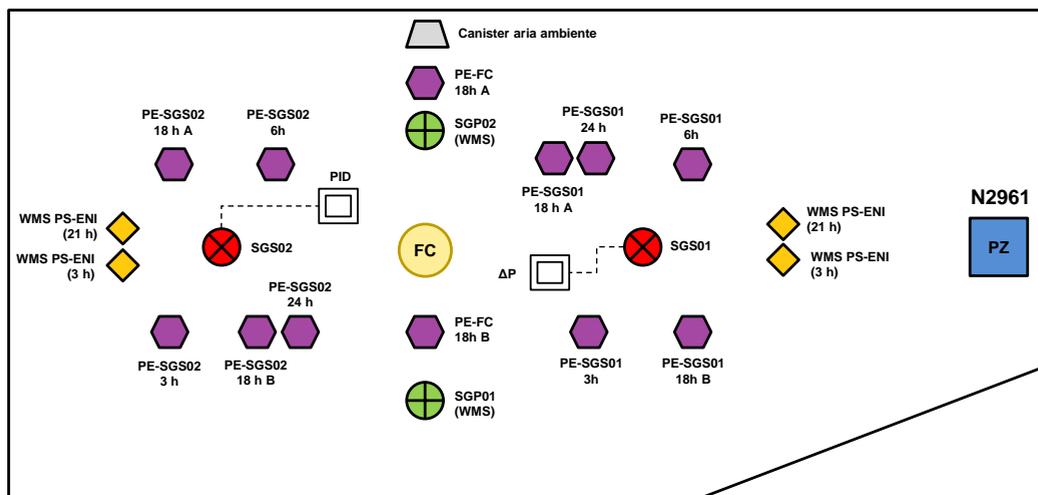
In Tabella 5.2 viene riportata una sintesi delle attività di laboratorio svolte nella sperimentazione condotta a febbraio 2022.

Tabella 5.2 - Attività di laboratorio condotte nella sperimentazione effettuata a febbraio 2022.

Attività	Svolta da	Punti indagati	Campioni analizzati	Durata campionamento
Soil gas attivo con Vacuum bottle	ARPAV	2 sonde permanenti (SGS01 e SGS02)	8 campioni: 4 per ogni sonda a prof. di 0.8 m da p.c.	20 min
Soil gas passivo con PE	Eni	12 campionatori multi-livello (sonde temporanee)	36 campioni: 3 PE a prof. di 0.3, 0.5 e 0.8 m da p.c. per ogni campionatore	3 h, 6 h, 18 h, 24 h
Soil gas passivo con WMS	ARPAV	2 sonde permanenti (SGP1 e SGP2) e 4 sonde temporanee	7 campioni a prof. di 0.8 m da p.c.	3 h, 6 h, 21 h, 24 h
VOC totali in continuo	Copernico (ARPAV)	2 sonde permanenti (SGS01 e SGS02)	1 sonda per PID (SGS01) e 1 per pressione (SGS02) a prof. di 0.8 m da p.c.	12 giorni
Camera di flusso	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto centrale	1 campione	6 h (spurgo 1 h)
Canister in aria	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto a 1,5 m di altezza	1 campione	6 h
Analisi acque	Agrolab (Eni Rewind)	1 piezometro (N2961)	1 campione	-

In Figura 5.4 viene mostrato il layout della sperimentazione condotta a febbraio 2022.

Figura 5.4 - Layout della sperimentazione effettuata a febbraio 2022.



-  SG attivo da sonde permanenti (0,8 m da p.c.)
-  SG passivo con film di PE con sonde temporanee multi-livello (0,3, 0,5 e 0,8 m da p.c.)
-  SG passivo con WMS con sonde permanenti (0,8 m da p.c.)
-  SG passivo con WMS con sonde temporanee (0,8 m da p.c.)
-  Camera di flusso
-  Canister per aria ambiente a 1,5 m di altezza
-  Misure in continuo (circa 2 settimane) di VOC totali e pressione da 2 sonde permanenti

5.2.3 Sperimentazione di settembre 2022

A settembre 2022 è stata effettuata una ulteriore sperimentazione nella stessa area selezionata per le precedenti campagne, sempre basata su molteplici linee di evidenza. In particolare, ISPRA, ARPAV, Eni, Agrolab (su incarico di Eni Rewind) e Università degli studi di Roma "Tor Vergata" hanno condotto le seguenti attività:

ISPRA

- Coordinamento tecnico/scientifico delle attività in ambito SNPA.
- Supervisione e supporto in campo delle attività di campionamento.

ARPAV

- Campionamento attivo dei gas interstiziali dalle sonde SGS01 e SGS02 utilizzando delle bottiglie sottovuoto (*vacuum bottle*).
- Screening all'interno delle sonde SGS01 e SGS02 con PID (per la misura della concentrazione totale di VOC) e analizzatori di gas leggeri (dotati di sensori per la rilevazione di O₂, CO₂, CH₄, H₂S)

- Monitoraggio con campionatori passivi tradizionali *Waterloo Membrane Sampler™* (WMS™-SE) posizionandoli all'interno delle sonde *soil gas survey* permanenti (SGP01 e SGP02). Il tempo di esposizione è stato di 4 ore (installazione in data 20/09/2022) e 19 ore (installazione il 19/09/2022).

Eni

- Installazione di 8 campionatori multi-livello sviluppati da Eni per il monitoraggio con film di polietilene a bassa densità. Per ciascun campionatore è stato effettuato il monitoraggio posizionando i film di PE a 3 diverse profondità (20, 50 e 80 cm da p.c.). 6 campionatori sono stati installati il 19/09/2022, e sono stati prelevati il 20/09/2022, dopo 24 ore di esposizione. 2 campionatori sono stati installati in 19/09/2022 e prelevati il 19/10/2022 dopo 30 giorni di esposizione al suolo.

Agrolab (su incarico di Eni Rewind)

- Installazione di una camera di flusso in posizione intermedia rispetto alle sonde SGSS01 e SGS02. Per il campionamento è stato utilizzato un canister per una durata di 6 ore (inizio del campionamento il 20/09/2022 alle ore 9.00).
- Campionamento dell'aria ambiente con canister posizionato ad un'altezza di circa 150 cm per una durata di 6 ore (campionamento effettuato il 20/09/2022).
- Prelievo ed analisi chimica dell'acqua dal piezometro N2961 (campionamento effettuato il 20/09/2022).

Università degli studi di Roma "Tor Vergata"

- Supporto nella progettazione della sperimentazione ed elaborazione e interpretazione dei risultati ottenuti.

In Tabella 5.3 viene riportata una sintesi delle attività di laboratorio svolte nella sperimentazione condotta a settembre 2022.

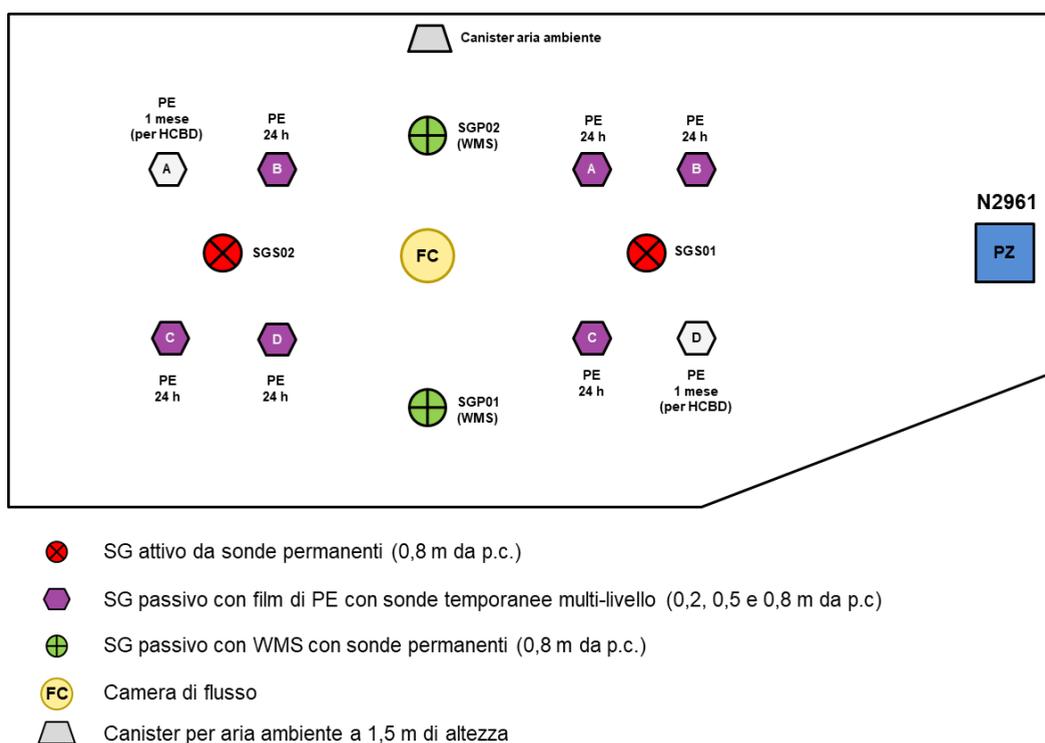
Tabella 5.3 - Attività di laboratorio condotte nella sperimentazione effettuata a settembre 2022.

Attività	Svolta da	Punti indagati	Campioni analizzati	Durata campionamento
Soil gas attivo con Vacuum bottle	ARPAV	sonde permanenti (SGS01 e SGS02)	8 campioni: 4 per ogni sonda a prof. di 0.8 m da p.c.	20 min
Soil gas passivo con PE	Eni	8 campionatori multi-livello (sonde temporanee)	24 campioni: 3 PE a prof. Di 0.2, 0.5 e 0.8 m da p.c. per ogni campionatore	campionatori: 24h 2 campionatori: 1 mese
Soil gas passivo con WMS	ARPAV	2 sonde permanenti (SGP1 e SGP2)	6 campioni a prof. di 0.8 m da p.c.: 3 misure ripetute in ciascuna sonda (2 da 3h e 1 da 19h)	3h, 19h

Attività	Svolta da	Punti indagati	Campioni analizzati	Durata campionamento
Camera di flusso	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto centrale	1 campione	6 h (spurgo 1 h)
Canister in aria	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto a 1,5 m di altezza	1 campione	6 h
Analisi acque	Agrolab (Eni Rewind)	1 piezometro (N2961)	1 campione	-

In Figura 5.5 viene mostrato il layout della sperimentazione condotta a settembre 2022.

Figura 5.5 - Layout della sperimentazione effettuata a settembre 2022.



5.3 Risultati della sperimentazione

I risultati completi ottenuti nelle diverse sperimentazioni effettuate nel sito di Porto Marghera sono riportati nel dettaglio nell'Appendice A, a cui si rimanda per maggiori dettagli. Nei paragrafi successivi vengono riportati i principali risultati ottenuti dal monitoraggio dei gas interstiziali utilizzando i diversi sistemi di campionamento passivo e attivo descritti in precedenza.

5.3.1 Sperimentazione di agosto 2020

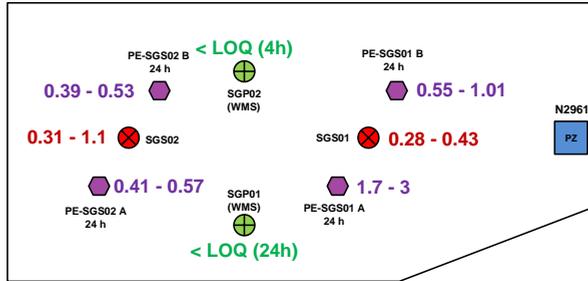
In Figura 5.6 viene mostrato un confronto tra le concentrazioni nei gas interstiziali (esprese come mg/m^3) di Tricloroetilene (TCE), Tetracloroetilene (PCE) ed Esaclorobutadiene (HCBd) ottenute con i campionatori passivi a base di PE (a circa 0.9 m da p.c.), con i campionatori passivi WMS (a circa 0.8 m da p.c.) e con il campionamento attivo con *vacuum bottle* (a circa 0.8 m da p.c.) nei diversi punti di monitoraggio selezionati nella sperimentazione condotta nel sito di Porto Marghera ad agosto 2020. Come riportato in figura, i risultati del PE sono relativi a tempi di esposizione di 24 h, mentre per i WMS sono stati testati tempi di 4 h nel punto SGP02 e di 24 h nel punto SGP01. Nel caso dei film di PE, avendo suddiviso e analizzato più strip, il range di concentrazioni riportato in figura si riferisce ai valori minimi e massimi rilevati nei diversi campioni analizzati. Nel caso del campionamento attivo, il range di concentrazioni riportato in figura si riferisce ai valori minimi e massimi rilevati nei 4 campionamenti effettuati nell'arco delle ore diurne.

In Figura 5.7 viene invece mostrato un confronto tra le concentrazioni medie nei gas interstiziali (con relativa barra di errore che rappresenta la deviazione standard dei risultati ottenuti) di Tricloroetilene, Tetracloroetilene ed Esaclorobutadiene ottenute da ciascun sistema di campionamento installato nell'area di sperimentazione. Si evidenzia, che per tale confronto si è fatto riferimento al Tricloroetilene, Tetracloroetilene ed Esaclorobutadiene in quanto sono risultati gli unici contaminanti per i quali in almeno due sistemi di campionamento le concentrazioni nei gas del suolo erano risultate superiori al LOQ. Per maggiori dettagli sui risultati ottenuti si rimanda all'Appendice A.

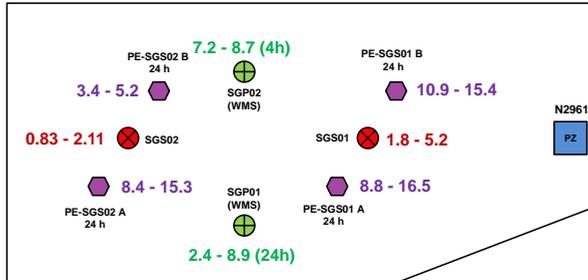
Figura 5.6 - Confronto tra le concentrazioni rilevate con il campionatore passivo a base di polietilene (PE) con il campionatore passivo WMS e con il monitoraggio attivo tramite vacuum bottle ad una profondità di circa 0.8-0.9 m da p.c. nei diversi punti di monitoraggio selezionati nell'area di sperimentazione. Indagine agosto 2020

Porto Marghera - Campagna Agosto 2020

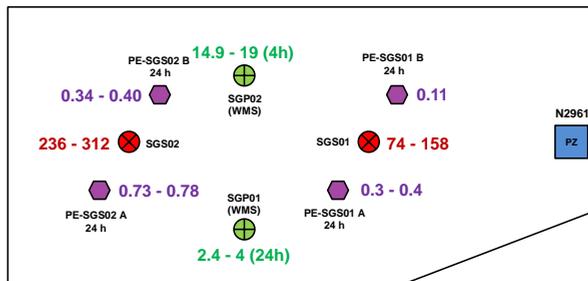
TCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8-0.9 m da p.c.



PCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8-0.9 m da p.c.



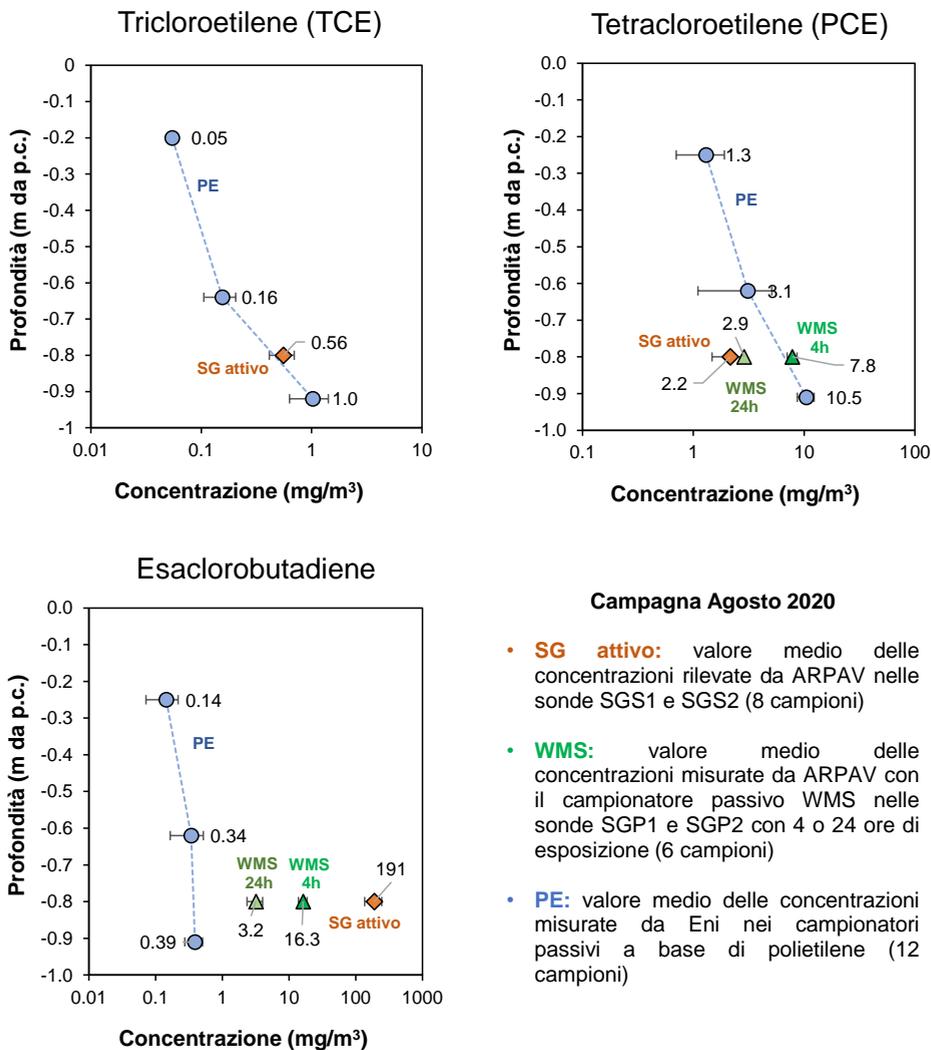
HCBD nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8-0.9 m da p.c.



- ⊗ SG attivo da sonde permanenti (0.8 m da p.c.)
- ⬡ SG passivo con film di PE con sonde temporanee (0.9 m da p.c.)
- ⊕ SG passivo con WMS con sonde permanenti (0.8 m da p.c.)

Figura 5.7 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate con il campionatore passivo a base di polietilene (PE) con il campionatore passivo WMS e con il monitoraggio attivo tramite vacuum bottle. Indagine agosto 2020.

Valori medi in tutta l'area di sperimentazione



Dall'esame delle figure si può osservare come per il Tricloroetilene le concentrazioni ottenute con il campionatore passivo a base di PE risultino allineate con quelle rilevate con il sistema attivo alla stessa profondità. Per quanto riguarda il Tetracloroetilene, i dati con il PE sono risultati lievemente più alti di quelli ottenuti con il campionamento attivo mentre risultano allineati a quelli ottenuti con il sistema passivo WMS esposto per 4 ore. Per entrambi i composti si può osservare mediamente un aumento delle

concentrazioni medie di circa un fattore 10 con l'aumentare della profondità di campionamento. Nel caso dell'Esaclorobutadiene i risultati ottenuti con il sistema di campionamento attivo sono risultati più alti di quelli ottenuti con i due sistemi di monitoraggio passivo (PE e WMS). Nel caso del PE tale differenza potrebbe essere riconducibile da un lato al tempo di esposizione adottato (24 ore) che, come descritto in precedenza (par. 4.3), nel caso dell'Esaclorobutadiene potrebbe essere stato non sufficiente a raggiungere una condizione di equilibrio e dall'altro al coefficiente K_{pea} utilizzato per tale composto che è stato derivato dal coefficiente di ripartizione ottanolo-aria (K_{oa}) estrapolando la correlazione empirica al di fuori del range sperimentale. Nel caso del WMS tale differenza potrebbe essere invece legata al valore del coefficiente di *uptake* (UR) adottato, che come descritto in precedenza non era disponibile nell'elenco dei coefficienti definiti dal fornitore ma è stato estrapolato da ARPAV sulla base di analogie con le colonne cromatografiche. Bisogna inoltre evidenziare che in Figura 5.7 il dato ottenuto dai monitoraggi attivi dei gas interstiziali deriva dalla media dei 4 campionamenti effettuati nell'arco delle ore diurne (vedi Tabella A1.4 nell'Appendice A), non essendo quindi rappresentativo delle concentrazioni nelle ore notturne. I monitoraggi effettuati con PE e WMS esposti per 24 ore, invece, sono rappresentativi delle intere 24 ore di esposizione consecutive.

5.3.2 Sperimentazione di febbraio 2022

In Figura 5.8 viene mostrato un confronto tra le concentrazioni nei gas interstiziali (esprese come mg/m^3) di Tricloroetilene (TCE), Tetracloroetilene (PCE) ed Esaclorobutadiene (HCBd) ottenute, ad una profondità di circa 0.8 m da p.c., con i campionatori passivi a base di PE per diversi tempi di esposizione (3h, 6h, 18h, 24h), con i campionatori passivi WMS per diversi tempi di esposizione (3h, 6h, 21h, 24h), e con il campionamento attivo con *vacuum bottle* nei diversi punti di monitoraggio selezionati per la sperimentazione di febbraio 2022. Nel caso dei film di PE, avendo suddiviso e analizzato più strip, il range di concentrazioni riportato in figura si riferisce ai valori minimi e massimi rilevati nei diversi campioni analizzati. Nel caso del campionamento attivo, il range di concentrazioni riportato in figura si riferisce invece ai valori minimi e massimi rilevati nei 4 campionamenti effettuati nell'arco delle ore diurne. In Figura 5.9 viene invece mostrato un confronto tra le concentrazioni medie nei gas interstiziali (con relativa barra di errore che rappresenta la deviazione standard dei risultati ottenuti) di Tricloroetilene, Tetracloroetilene ed Esaclorobutadiene ottenute da ciascun sistema di campionamento installato nell'area di sperimentazione. Si evidenzia, che per tale confronto si è fatto riferimento al Tricloroetilene, Tetracloroetilene ed Esaclorobutadiene in quanto gli unici per i quali in almeno due sistemi di campionamento le concentrazioni nei gas interstiziali erano risultate superiori al LOQ. Per maggiori dettagli sui risultati ottenuti si rimanda all'Appendice A.

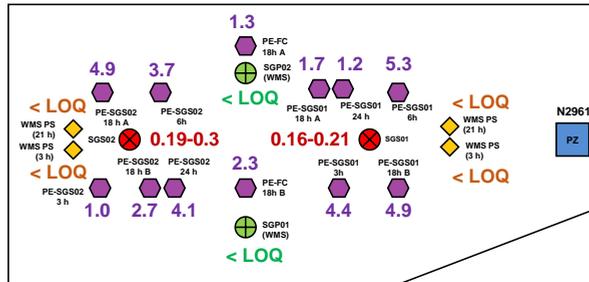
Dall'esame delle figure si può osservare come nonostante la diversa ubicazione dei punti di esposizione del PE, con conseguente possibile eterogeneità della contaminazione, non

sembrerebbe esistere, per il Tricloroetilene e il Tetracloroetilene, un trend di aumento delle concentrazioni in funzione delle diverse durate di esposizione testate. Per l'Esaclorobutadiene si osservano invece mediamente delle tendenze crescenti di concentrazione con l'aumentare della durata di esposizione, suggerendo che per l'Esaclorobutadiene i tempi di esposizione testati potrebbero non essere stati sufficienti a raggiungere delle condizioni di equilibrio (vedi Figura A2.3 nell'Appendice A). Si può inoltre osservare, come messo in evidenza anche nella Figura A2.4 dell'Appendice A, che le concentrazioni di Tetracloroetilene e Esaclorobutadiene stimate dai campionatori passivi WMS sono risultate mediamente più alte per tempi di esposizione minori (3-6 ore). Le concentrazioni ottenute dai campionatori WMS esposti per 21-24 ore potrebbero invece essere una sottostima delle effettive concentrazioni nei gas del suolo in quanto i campionatori potrebbero, per quei tempi, aver raggiunto una condizione di saturazione. Confrontando i risultati ottenuti con i diversi sistemi di campionamento si può inoltre osservare come, diversamente da quanto ottenuto nella campagna di agosto 2020, nella sperimentazione di febbraio 2022 per il Tricloroetilene e il Tetracloroetilene le concentrazioni stimate nel gas del suolo con il campionamento attivo siano risultate di oltre 1 ordine di grandezza inferiore a quelle ottenute con i sistemi di campionamento passivo (esposizione PE per 18-24 ore e WMS per 3-6 ore); gli esiti sui passivi sono invece risultati coerenti tra loro per il solo Tetracloroetilene, in quanto nel WMS il Tricloroetilene non è stato rilevato. Le differenze tra il campionamento dei gas interstiziali di tipo attivo e passivo osservate in questa campagna potrebbero essere imputabili alla possibile permeazione nelle sonde *soil gas survey* di aria dalla superficie legata alla presenza del dreno della sonda a bassa profondità (si rimanda a quanto discusso nel paragrafo A2.4). Nel caso dell'Esaclorobutadiene i risultati ottenuti con il sistema di campionamento attivo sono invece risultati più alti di quelli ottenuti con i due sistemi di monitoraggio passivo, in particolar modo per quanto riguarda il PE. Nel caso del PE tale differenza potrebbe essere riconducibile da un lato al tempo di esposizione adottato (24 ore) che, come descritto in precedenza (par. 4.3), nel caso dell'Esaclorobutadiene potrebbe essere stato non sufficiente a raggiungere una condizione di equilibrio e dall'altro al coefficiente K_{pea} utilizzato per tale composto che è stato derivato dal coefficiente di ripartizione ottanolo-aria (K_{oa}) estrapolando la correlazione empirica al di fuori del range sperimentale. Nel caso del WMS tale differenza potrebbe essere invece legata al valore del coefficiente di *uptake* (UR) adottato, che come descritto in precedenza non era disponibile nell'elenco dei coefficienti definiti dal fornitore ma è stato estrapolato da ARPAV sulla base di analogie con le colonne cromatografiche.

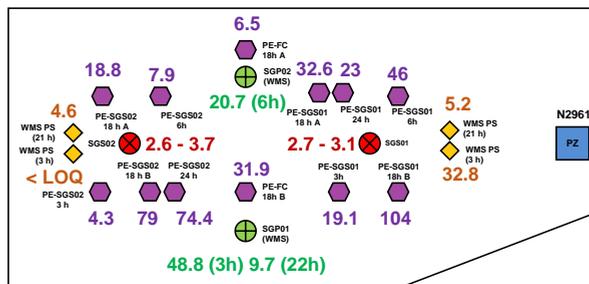
Figura 5.8 - Confronto tra le concentrazioni rilevate con il campionatore passivo a base di polietilene (PE), con il campionatore passivo WMS e con il monitoraggio attivo tramite vacuum bottle ad una profondità di circa 0.8 m da p.c. nei diversi punti di monitoraggio selezionati nell'area di sperimentazione. Indagine febbraio 2022.

Porto Marghera - Campagna Febbraio 2022

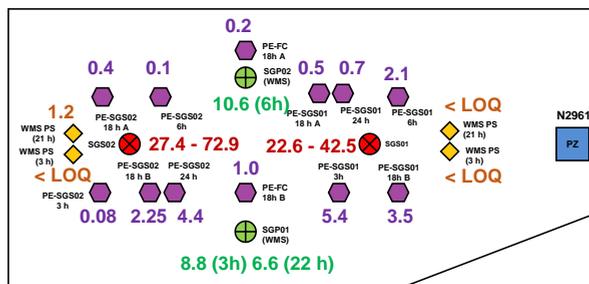
TCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.



PCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.

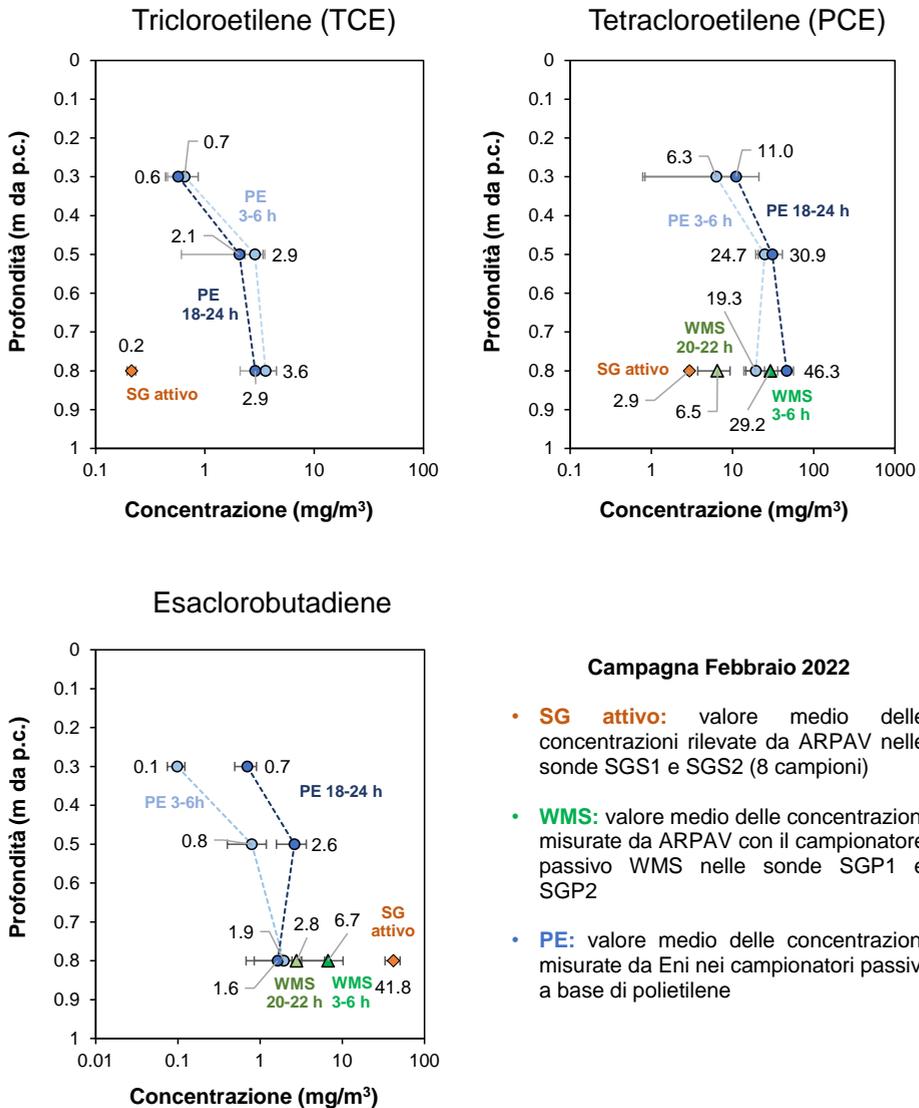


HCBD nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.



- ⊗ SG attivo da sonde permanenti (0.8 m da p.c.)
- ⬡ SG passivo con film di PE con sonde temporanee (0.8 m da p.c.)
- ⊕ SG passivo con WMS con sonde permanenti (0.8 m da p.c.)
- ⬠ SG passivo con WMS con sonde temporanee (0.8 m da p.c.)

Figura 5.9 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate con il campionatore passivo a base di polietilene (PE) con il campionatore passivo WMS e con il monitoraggio attivo tramite vacuum bottle. Indagine febbraio 2022.



Campagna Febbraio 2022

- **SG attivo:** valore medio delle concentrazioni rilevate da ARPAV nelle sonde SGS1 e SGS2 (8 campioni)
- **WMS:** valore medio delle concentrazioni misurate da ARPAV con il campionatore passivo WMS nelle sonde SGP1 e SGP2
- **PE:** valore medio delle concentrazioni misurate da Eni nei campionatori passivi a base di polietilene

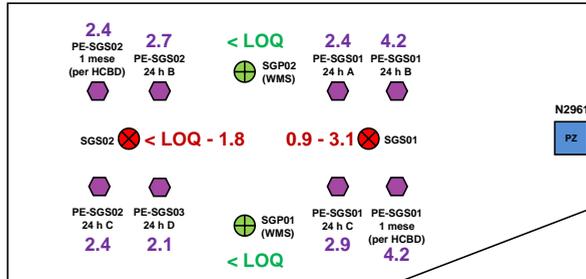
5.3.3 Sperimentazione di settembre 2022

In Figura 5.10 viene mostrato un confronto tra le concentrazioni nei gas interstiziali (esprese come mg/m^3) di Tricloroetilene (TCE), Tetracloroetilene (PCE) ed Esaclorobutadiene (HCBD) ottenute ad una profondità di circa 0.8 m da p.c., con i campionatori passivi a base di PE, con i campionatori passivi WMS, e con il campionamento attivo con *vacuum bottle* nei diversi punti di monitoraggio selezionati per la sperimentazione di settembre 2022. Come indicato in figura, nella campagna di settembre sono state testati per il WMS tempi di esposizione di 4 h e 19 h, mentre i film in polietilene sono stati esposti per tempi di 24 h e 1 mese (quest'ultimo per il monitoraggio dell'Esaclorobutadiene in quanto il tempo di esposizione di 24 h adottato nelle precedenti sperimentazioni non era risultato sufficiente a raggiungere una condizione di equilibrio). Nel caso del campionamento attivo, il range di concentrazioni riportato in figura si riferisce invece ai valori minimi e massimi rilevati nei 4 campionamenti effettuati nell'arco delle ore diurne. In Figura 5.11 viene invece mostrato un confronto tra le concentrazioni medie nei gas interstiziali (con relativa barra di errore che rappresenta la deviazione standard dei risultati ottenuti) di Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Triclorometano ed Esaclorobutadiene ottenute da ciascun sistema di campionamento installato nell'area di sperimentazione.

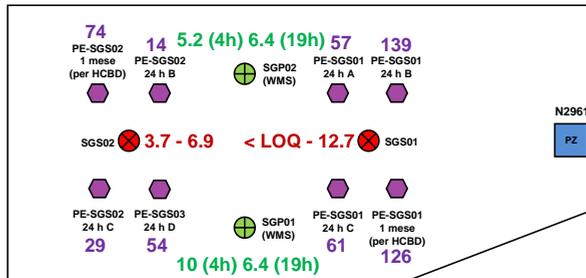
Figura 5.10 - Confronto tra le concentrazioni rilevate con il campionatore passivo a base di polietilene (PE), con il campionatore passivo WMS e con il monitoraggio attivo tramite vacuum bottle ad una profondità di circa 0.8 m da p.c. nei diversi punti di monitoraggio selezionati nell'area di sperimentazione. Indagine settembre 2022.

Porto Marghera - Campagna Settembre 2022

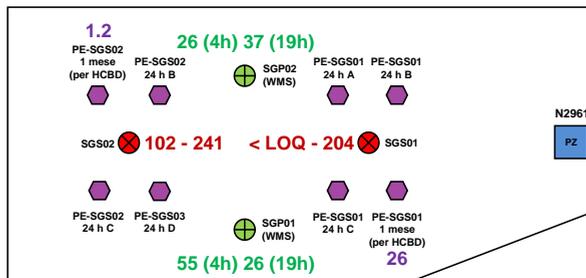
TCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.



PCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.

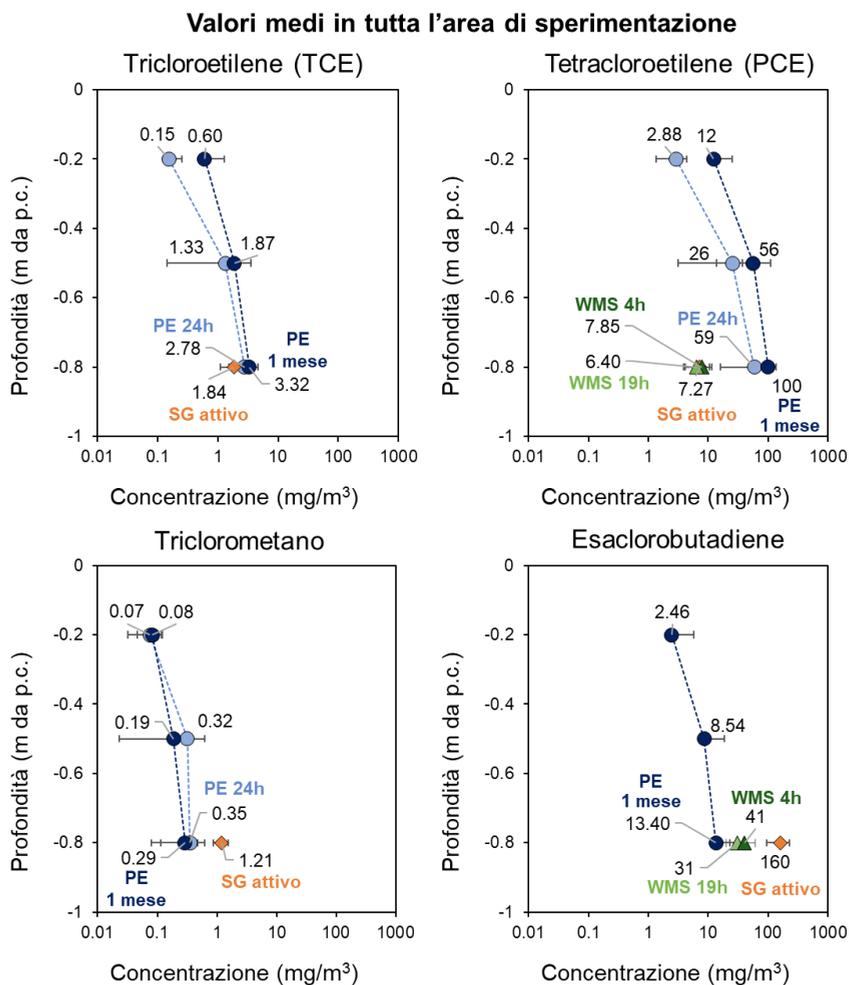


HCBD nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.



- SG attivo da sonde permanenti (0.8 m da p.c.)
- SG passivo con film di PE con sonde temporanee (0.8 m da p.c.)
- SG passivo con WMS con sonde permanenti (0.8 m da p.c.)

Figura 5.11 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate con il campionario passivo a base di polietilene (PE), con il campionario passivo WMS e con il monitoraggio attivo tramite vacuum bottle. Indagine settembre 2022.



Sperimentazione Marghera Settembre 2022

- **SG attivo:** valore medio delle concentrazioni rilevate da ARPAV (8 campioni)
- **WMS 19h:** valore medio delle concentrazioni misurate da ARPAV nei campionatori passivi WMS per un tempo di esposizione di 19 ore (2 campioni)
- **WMS 4h:** valore medio delle concentrazioni misurate da ARPAV nei campionatori passivi WMS per un periodo di esposizione di 4 ore (2 campioni)
- **PE 24 ore:** valore medio delle concentrazioni misurate da Eni nei campionatori passivi a base di polietilene per un periodo di esposizione di 24 ore (6 campioni)
- **PE 1 mese:** valore medio delle concentrazioni misurate da Eni nel campionario passivo a base di polietilene per un periodo di esposizione di 1 mese (2 campioni)

Dall'esame delle figure si può osservare come nella campagna di settembre 2022 per il Tricloroetilene le concentrazioni ottenute con il campionatore passivo a base di PE risultano allineate con quelle ottenute con il sistema attivo. Lo stesso risultato era stato riscontrato nella campagna di agosto 2020, diversamente da quanto osservato a febbraio 2022. Anche per il Triclorometano le concentrazioni rilevate con il PE risultano allineate con quelle determinate con il sistema di campionamento attivo sebbene con valori medi di concentrazione leggermente più bassi. Per quanto riguarda il Tetracloroetilene, per entrambe le aree i dati con il PE sono invece risultati più alti di quelli ottenuti con il campionamento attivo (che invece risulta allineato con i dati del WMS). Risultati simili erano stati osservati anche nella campagna di febbraio 2022. Per l'Esaclorobutadiene, invece, i dati di concentrazione ottenuti con il PE sono risultati mediamente inferiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelli ottenuti con *soil gas survey* attivo. Tali differenze potrebbero essere riconducibili in parte ad un tempo di esposizione ancora non sufficiente per il PE a raggiungere una condizione di equilibrio e al coefficiente K_{pea} utilizzato per tale composto che è stato derivato dal coefficiente di ripartizione ottanolo-aria (K_{oa}) estrapolando la correlazione empirica al di fuori del range sperimentale. Nel caso del WMS tale differenza potrebbe essere invece legata al valore del coefficiente di *uptake* (UR) adottato, che come descritto in precedenza non era disponibile nell'elenco dei coefficienti definiti dal fornitore ma è stato estrapolato da ARPAV sulla base di analogie con le colonne cromatografiche.

5.3.4 Confronto tra le sperimentazioni effettuate

In Tabella 5.4 vengono riassunti i risultati delle tre sperimentazioni effettuate sul sito di Porto Marghera tra agosto 2020 e settembre 2022 in termini di concentrazioni medie dell'area rilevate nei gas interstiziali alla profondità di circa 80 cm con i diversi sistemi di campionamento testati: campionamento attivo con *vacuum bottle* dalle sonde *soil gas survey*, campionatori passivi in polietilene e campionatori passivi WMS. Sono riportate, per confronto, anche le concentrazioni rilevate nel monitoraggio delle acque sotterranee nelle tre campagne di indagine. Nella tabella sono mostrati i dati relativi ai parametri per cui, per almeno uno dei sistemi di campionamento (nelle acque o nel gas del suolo), si siano riscontrate concentrazioni superiori al LOQ nella maggior parte dei campioni.

Tabella 5.4 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nei gas interstiziali con i diversi sistemi di campionamento e nelle acque sotterranee nelle tre campagne di indagine.

Parametro	Campagna	Concentrazione in acqua (µg/L)	Valori medi soil gas (@80 cm)		
			SG attivo (mg/m ³)	PE (mg/m ³)	WMS (mg/m ³)
Tricloroetilene	ago-20	390	0.56	1 (24h)	<LOQ
	feb-22	1990	0.2	2.9 (18-24h)	<LOQ
	set-22	1190	1.84	2.78 (24h)	<LOQ
Tetracloroetilene	ago-20	3000	2.2	10.5 (24h)	7.8 (4h)
	feb-22	4200	2.9	46.3 (18-24h)	29.2 (3-6h)
	set-22	2430	2.27	59 (24h)	7.85 (4h)
Triclorometano	ago-20	Non ricercato	0.6	Non ricercato	<LOQ
	feb-22	Non ricercato	0.06	Non ricercato	<LOQ
	set-22	<LOQ	1.21	0.35 (24h)	<LOQ
Esaclorobutadiene	ago-20	178	191	0.4 (24 h)	16 (4h)
	feb-22	108	42	1.6 (24 h)	6.7 (3-6h)
	set-22	40	160	13 (1 mese)	41 (4h)
Cloruro di vinile	ago-20	287	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	feb-22	246	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	set-22	740	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	ago-20	4.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	feb-22	15.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	set-22	13.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	ago-20	790	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	feb-22	2360	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	set-22	2310	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Si osserva che in tutte le campagne effettuate le concentrazioni di Tricloroetilene rilevate con i sistemi di campionamento passivo in PE sono coerenti con quanto rilevato nelle acque sotterranee. Come mostrato in Tabella 5.4, infatti, si è osservato tra il 2020 e il 2022 un aumento delle concentrazioni di TCE nelle acque di circa 5 volte (390 µg/L nel 2020 contro 1990 µg/L a febbraio 2022) e poi una successiva riduzione di quasi 2 volte (1990 µg/L a febbraio 2022 contro 1190 a settembre 2022). Le concentrazioni medie nei gas interstiziali ottenute con il PE sono risultate in netto aumento tra il 2020 e il 2022 (aumento dalle 3 alle 12 volte in funzione della profondità) con una successiva diminuzione riscontrata a settembre 2022 (fino a 3 volte in funzione della profondità). Con il monitoraggio attivo dei gas interstiziali effettuato da ARPAV si registra invece un aumento progressivo delle concentrazioni di TCE rilevate nelle tre campagne, mentre con il WMS le concentrazioni sono sempre risultate inferiori al LOQ.

Per il Tetracloroetilene (dopo un aumento delle concentrazioni riscontrato tra il 2020 e il 2022 sia nelle acque che nel gas del suolo con PE) si è osservata nel 2022 una riduzione delle concentrazioni nelle acque, riscontrata anche nelle concentrazioni medie ottenute nei gas interstiziali con il PE a profondità inferiori e con i campionatori passivi WMS, mentre si è registrato un aumento nelle concentrazioni a profondità

maggiore. Con il monitoraggio attivo effettuato nelle sonde *soil gas survey* sono risultate concentrazioni piuttosto omogenee nel tempo.

Il Triclorometano è stato ricercato nelle acque e con il PE soltanto nella campagna di settembre 2022, risultando rilevabile nel gas del suolo (con il campionamento attivo e con i campionatori in PE), ma inferiore al LOQ nelle acque e con i campionatori passivi WMS.

Per l'Esaclorobutadiene sono state rilevate nelle acque concentrazioni in diminuzione nel tempo durante le tre campagne effettuate. Lo stesso trend non è tuttavia riscontrabile nel gas del suolo: nonostante le differenze osservabili dai tre sistemi di monitoraggio dei gas interstiziali adottati, in tutti e tre i casi le concentrazioni maggiori sono state rilevate nella campagna di settembre 2022, nella quale, al contrario le concentrazioni risultano minime nelle acque sotterranee. Da sottolineare, per i campionatori in PE, che nelle prime due campagne il tempo di esposizione di 24 h non è risultato sufficiente al raggiungimento delle concentrazioni di equilibrio richieste dal metodo.

Il Cloruro di vinile, il Trans-1,2-Dicloroetilene e il Cis-1,2-Dicloroetilene sono invece stati riscontrati nelle acque ma non sono stati rilevati in nessuno dei sistemi di campionamento dei gas interstiziali testati.

Va comunque sottolineato che i dati riportati in Tabella 5.4 sono rappresentativi delle medie dell'area investigata. I diversi sistemi di campionamento, e i diversi campioni prelevati per ciascun sistema, sono rappresentativi di punti con diversa ubicazione, con conseguente possibile influenza dell'eterogeneità della contaminazione sui risultati ottenuti.

6 Sperimentazioni nel sito di Ferrara

6.1 Area selezionata per le sperimentazioni

Nel sito Eni Rewind di Ferrara, l'area selezionata per la sperimentazione si trova nella zona in prossimità della Portineria Ovest caratterizzata dalla presenza di BTEX e solventi clorurati nei terreni insaturi. Nello specifico, le attività sono state svolte rispettivamente in prossimità delle sonde *soil gas survey* SG-SEC002 e SGS-RD-01. I primi metri di terreno sono caratterizzati da una tessitura prevalentemente sabbioso-limosa con soggiacenza della falda intorno a 2.5 m da p.c.

Figura 6.1 - Area selezionata per la sperimentazione.

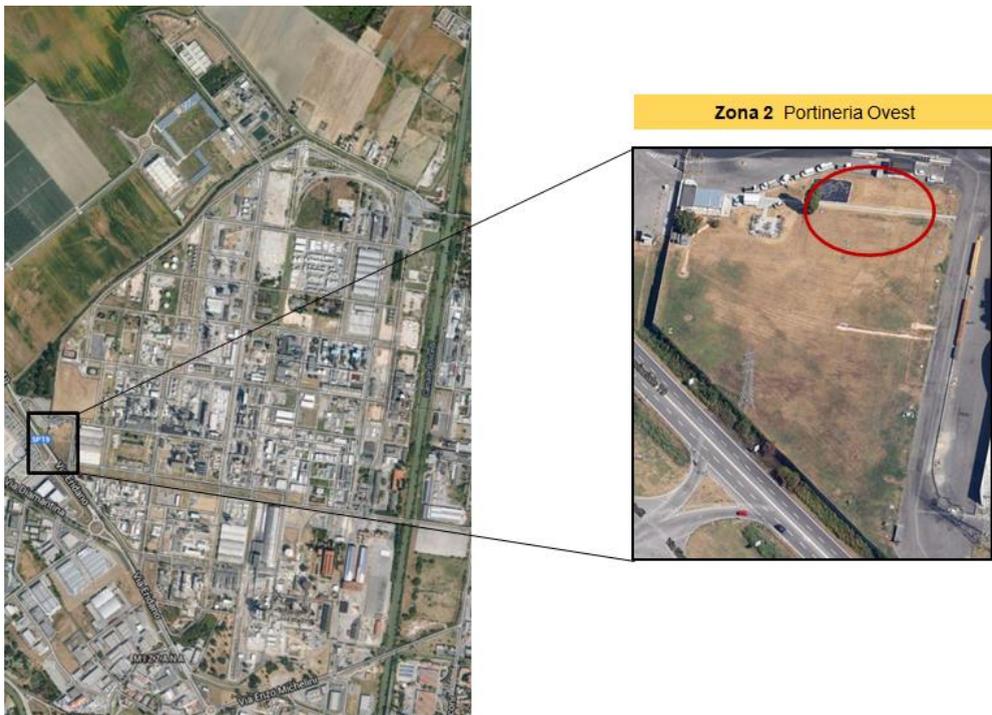


Figura 6.2 - Campo prova sperimentazione Sito di Ferrara (configurazione campagna luglio 2022).



6.2 Sperimentazioni effettuate

6.2.1 Sperimentazione di luglio 2022

A luglio 2022 è stata effettuata una sperimentazione congiunta basata su molteplici linee di evidenza. In particolare, ISPRA, ARPAE, ARPAV, Eni R&D, Agrolab (su incarico di Eni Rewind) e Università degli studi di Roma "Tor Vergata" hanno condotto le seguenti attività:

ISPRA

- Coordinamento tecnico/scientifico delle attività in ambito SNPA.
- Supervisione e supporto in campo delle attività di campionamento.

ARPAE e ARPAV

- Campionamento attivo dei gas interstiziali dalla sonda SG-SEC002 con fiale.
- Screening all'interno della sonda SG-SEC002 della concentrazione totale di VOC (ppm), CO₂ (%), O₂ (%) e CH₄ (%) con PID e gas analizzatore.
- Monitoraggio con campionatori passivi tradizionali *Waterloo Membrane Sampler™* (WMS™-LU) posizionandoli nelle camere di un campionatore sviluppato da ENI alle profondità di 20 cm, 50 cm e 80 cm, con un tempo di

esposizione di 24 h (posizionati il 5/07/2022 alle ore 14 e recuperati il 6/07/2022 alle ore 14).

- Monitoraggio con 2 *sorbent pen* inserendole nelle camere dei campionatori sviluppati da ENI alla profondità di 80 cm per un tempo di esposizione di 4 h ognuna (la prima posizionata il 5/07/2022 alle ore 14 e recuperata alle ore 18; la seconda posizionata alle 10:45 del 6/07/2022 e recuperata alle ore 14:45 dello stesso giorno).

Eni

- Installazione di 2 campionatori multi-livello sviluppati da Eni per il monitoraggio con film di polietilene a bassa densità. I due campionatori sono stati posizionati ad 1 m dalla sonda SG-SEC002 posizionando i film di PE a 3 diverse profondità (20, 50 e 80 cm). I film di polietilene sono stati esposti al suolo per 24 ore (posizionati il 5/07/2022 alle ore 13:30 e recuperati il 6/07/2022 alle ore 13:30).

Agrolab (su incarico di Eni Rewind)

- Campionamento attivo dei gas interstiziali dalla sonda SG-SEC2 con canister e fiale.
- Campionamento dell'aria ambiente con canister posizionato in corrispondenza della sonda *soil gas survey* SG-SEC002 per una durata di 4 ore (campionamento effettuato il 6/07/2022 dalle 9.50 alle 13.50).

Università degli studi di Roma "Tor Vergata"

- Supporto nella progettazione della sperimentazione ed elaborazione e interpretazione dei risultati ottenuti.

In Tabella 6.1 viene riportata una sintesi delle attività di laboratorio svolte nella sperimentazione condotta a Ferrara a luglio 2022.

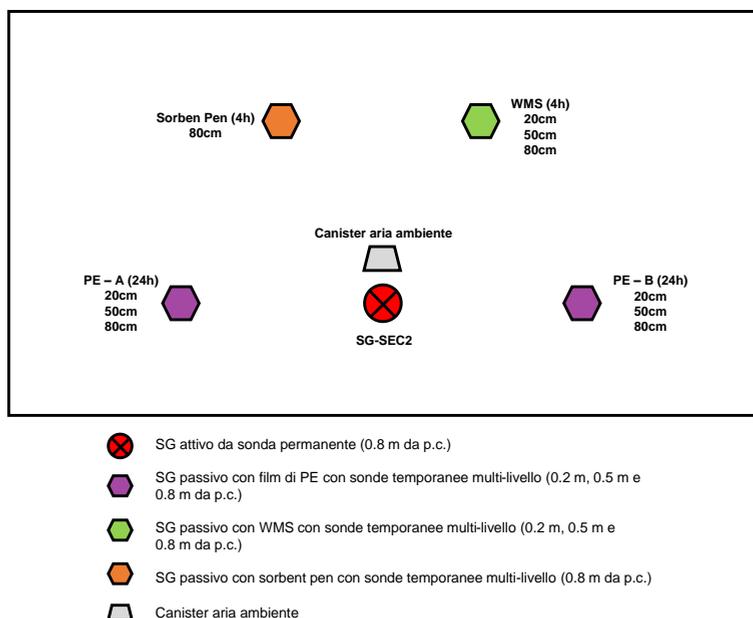
Tabella 6.1 - Attività di laboratorio condotte nella sperimentazione effettuata a Ferrara a luglio 2022.

Attività	Svolta da	Punti indagati	Campioni analizzati	Durata campionamento
Soil gas attivo con Fiale	ARPAE	Sonda permanente SG-SEC2	3 campioni a prof. di 0.8 m da p.c.	240 min, 60 min
Soil gas attivo con Fiale	Agrolab (Eni Rewind)	Sonda permanente SG-SEC2	3 campioni a prof. di 0.8 m da p.c.	240 min, 60 min
Soil gas attivo con Canister	Agrolab (Eni Rewind)	Sonda permanente SG-SEC2	2 campioni a prof. di 0.8 m da p.c.	240 min
Soil gas passivo con PE	Eni	2 campionatori multi-livello A e B (sonde temporanee) ad 1 m da sonda SG-SEC2	18 campioni: 3 PE a prof. di 0.2, 0.5 e 0.8 m da p.c. per campionatore A e 3 PE a prof. di 0.2, 0.5 e 0.8 m	24 h

Attività	Svolta da	Punti indagati	Campioni analizzati	Durata campionamento
			da p.c. per campionatore B	
Soil gas passivo con WMS	ARPAV	1 campionatore multi-livello (sonde temporanee)	3 campioni (1 a 0.2 m da p.c., 1 a 0.5 m e 1 a 0.2 m da p.c.)	24 h
Soil gas passivo con sorbent pen	ARPAE	1 campionatore multi-livello (sonde temporanee)	2 campioni a 80 cm da p.c. (1 in data 5/07, 1 in data 6/07)	4 h
Canister in aria	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto	1 campione	4 h

In Figura 6.3 viene mostrato il layout della sperimentazione condotta a Ferrara a luglio 2022.

Figura 6.3 - Layout della sperimentazione effettuata a Ferrara a luglio 2022.



6.2.2 Sperimentazione di ottobre 2022

A ottobre 2022 è stata quindi effettuata sul sito una sperimentazione congiunta basata su molteplici linee di evidenza. In particolare, ARPAE, Eni, Agrolab (su incarico di Eni Rewind) e Università degli studi di Roma "Tor Vergata" hanno condotto le seguenti attività:

ISPRA

- Coordinamento tecnico/scientifico delle attività in ambito SNPA.

-
- Supervisione e supporto in campo delle attività di campionamento.

ARPAE

- Campionamento attivo del gas del suolo con fiale utilizzando la sonda SGS-RD-01, caratterizzata da una fenestrazione indicativa tra i 60 e gli 80 cm di profondità da p.c. Per le modalità di campionamento ed analisi è stato fatto riferimento a quanto previsto dalle linee guida SNPA 15/2018 e 16/2018. Il campionamento è stato ripetuto nell'arco della giornata per valutare la variabilità temporale delle concentrazioni nel gas del suolo.
- Monitoraggio passivo dei gas interstiziali utilizzando i 4 micro-piezometri appositamente realizzati, con fenestrazione indicativa tra i 60 e gli 80 cm di profondità da p.c., con i campionatori passivi tradizionali *Waterloo Membrane Sampler™* (WMS™-LU) e con *sorbent pen*. Per entrambi i campionatori è stato previsto un tempo di esposizione di 4h, al termine del quale i sistemi sono stati prelevati ed analizzati in laboratorio.

Eni

- Installazione di 6 campionatori multi-livello sviluppati da Eni per il monitoraggio passivo dei gas interstiziali con film di polietilene a bassa densità, posizionati negli appositi fori cilindrici dei dispositivi a 20, 50 e 80 cm di profondità. I campionatori sono stati installati in prossimità della sonda SGS-RD-01, selezionata per il monitoraggio attivo, a distanze maggiori o circa uguale ad 1 m, per evitare possibili interferenze legate al sistema di campionamento attivo. I film di polietilene sono rimasti esposti per 24 ore, al termine delle quali sono stati prelevati ed analizzati in laboratorio.

Agrolab (su incarico di Eni Rewind)

- Screening all'interno della sonda SGS-RD-01 della concentrazione totale di VOC (ppm), CO₂ (%), O₂ (%) e CH₄ (%) con PID e gas analizzatore.
- Campionamento attivo del gas del suolo con fiale e canister utilizzando la sonda SGS-RD-01, Per le modalità di campionamento ed analisi è stato fatto riferimento a quanto previsto dalle linee guida SNPA 15/2018 e 16/2018. Il campionamento è stato ripetuto nell'arco della giornata per valutare la variabilità temporale delle concentrazioni nel gas del suolo.
- Campionamento dell'aria ambiente con canister posizionato a terra in corrispondenza della sonda *soil gas survey* SGS-RD-01 per una durata di 4 ore.

Università degli studi di Roma "Tor Vergata"

- Supporto nella progettazione della sperimentazione ed elaborazione e interpretazione dei risultati ottenuti.

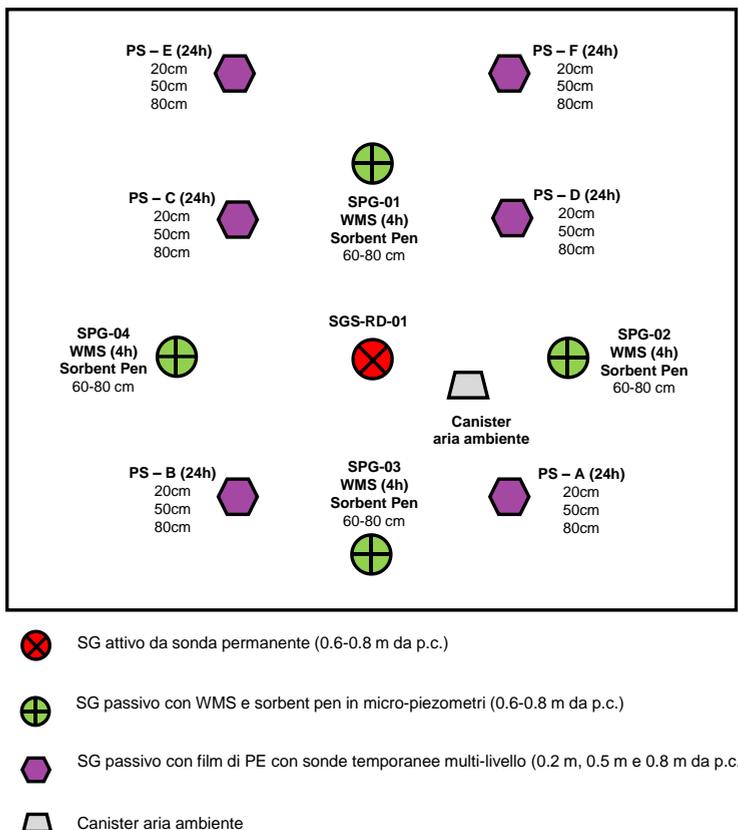
In Tabella 6.2 viene riportata una sintesi delle attività di laboratorio svolte nella sperimentazione condotta a Ferrara a ottobre 2022.

Tabella 6.2 - Attività di laboratorio condotte nella sperimentazione effettuata a Ferrara a ottobre 2022.

Attività	Svolta da	Punti indagati	Campioni analizzati	Durata campionamento
Soil gas attivo con Fiale	ARPAE	Sonda permanente SGS-RD-01	3 campioni a prof. di 0.6-0.8 m da p.c.	
Soil gas attivo con Fiale	Agrolab (Eni Rewind)	Sonda permanente SGS-RD-01	2 campioni a prof. di 0.6 -0.8 m da p.c.	60 min – 240 min
Soil gas attivo con Canister	Agrolab (Eni Rewind)	Sonda permanente SGS-RD-01	3 campioni a prof. di 0.6 -0.8 m da p.c.	20 min – 240 min
Soil gas passivo con PE	Eni	6 campionatori multi-livello nell'area della sonda SGS-RD-01	18 campioni, 6 per ciascuna profondità (0.2, 0.5 e 0.8 m da p.c.)	24 h
Soil gas passivo con WMS	ARPAE	4 micro-piezometri nell'area della sonda SGS-RD-01	3 campioni a 0.6 - 0.8 m da p.c.	4 h
Soil gas passivo con sorbent pen	ARPAE	4 micro-piezometri nell'area della sonda SGS-RD-01	3 campioni a 0.6 - 0.8 m da p.c.	4 h
Canister in aria	Agrolab (Eni Rewind)	1 punto	2 campioni	240 min

In Figura 6.4 viene mostrato il layout della sperimentazione condotta a Ferrara a ottobre 2022.

Figura 6.4 - Layout della sperimentazione effettuata a Ferrara a ottobre 2022.



6.3 Risultati della sperimentazione

I risultati completi ottenuti nelle diverse sperimentazioni effettuate nel sito di Ferrara sono riportati nel dettaglio nell'Appendice B, a cui si rimanda per maggiori dettagli. Nei paragrafi successivi vengono riportati i principali risultati ottenuti dal monitoraggio del gas del suolo utilizzando i diversi sistemi di campionamento passivo e attivo descritti in precedenza.

6.3.1 Sperimentazione di luglio 2022

In Figura 6.5 viene mostrato un confronto tra le concentrazioni nei gas interstiziali (esprese come mg/m³) di Benzene, o-Xilene e Tetracloroetilene rilevate con i diversi sistemi di campionamento attivo e passivo ad una profondità di circa 0.8 m da p.c. nei diversi punti di monitoraggio. Come riportato in figura, i risultati del PE sono relativi a tempi di esposizione di 24 h, mentre per i WMS e le sorbent pen sono stati testati tempi di 4 h. Nel caso dei film di PE, avendo suddiviso e analizzato più strip, il range

di concentrazioni riportato in figura si riferisce ai valori minimi e massimi rilevati nei diversi campioni analizzati. Nel caso del campionamento attivo, il range di concentrazioni riportato in figura si riferisce ai valori minimi e massimi rilevati nei diversi campionamenti effettuati da ARPAE con le fiale nell'arco delle ore diurne. In

Figura 6.6 e Figura 6.7 vengono invece mostrate concentrazioni medie dell'area (con relativa barra di errore rappresentativa della deviazione standard dei risultati ottenuti) ottenute rispettivamente per i BTEX nel gas del suolo con i diversi sistemi di campionamento: campionatore passivo a base di PE, campionatore passivo WMS, campionatore passivo con *sorbent pen*, e monitoraggio attivo con fiale effettuato da ARPAE. Per i campionatori passivi a base di PE e per i WMS vengono mostrate le concentrazioni ottenute per i campioni posti alle tre profondità considerate (20 cm, 50 cm e 80 cm dal p.c.). Nel caso di concentrazioni inferiori al LOQ, come riferimento nei grafici sono mostrati i valori dei LOQ in ciascun campione (indicati con una gradazione più chiara). Si osserva che per il WMS le concentrazioni a 20 cm dal p.c. sono sempre risultate inferiori al LOQ e che le concentrazioni ottenute, con entrambi i sistemi, a 20 cm e 50 cm dal p.c. sono nettamente inferiori rispetto a quelle a 80 cm.

Dall'esame delle figure si può osservare come le concentrazioni di BTEX ottenute con il campionatore passivo a base di PE risultino in quasi tutti i casi allineate con quelle ottenute con il sistema attivo alla stessa quota (leggermente inferiori per il Benzene e leggermente superiori per l'Etilbenzene).

Come per le campagne nel sito di Porto Marghera, si mette in evidenza il fatto che i campionamenti attivi dei gas interstiziali sono sempre effettuati nelle ore diurne del giorno, e non tengono dunque in considerazione eventuali aumenti delle concentrazioni che possono essere attesi nelle ore notturne, a differenza del PE che invece rimane esposto per un periodo di 24 h. Per questo motivo il dato rilevato con il campionamento attivo potrebbe sottostimare le concentrazioni effettive nel punto di indagine. Nei periodi o nelle aree geografiche caratterizzati da giornate più lunghe questo effetto dovrebbe risultare meno pronunciato. Si evidenzia, inoltre, che è stata osservata una variabilità nelle concentrazioni ottenute dal campionamento attivo (effettuato con fiale da ARPAE e con fiale e con canister da Agrolab), come descritto in Appendice 2, nel paragrafo B1.2. Le concentrazioni di BTEX ottenute con i campionatori passivi WMS e le *sorbent pen* sono invece risultate per quasi tutti i composti inferiori, fino a due ordini di grandezza, rispetto a quelle ottenute con il campionamento attivo e il campionatore passivo a base di PE (solo per il Benzene le concentrazioni ottenute con il WMS risultano allineate con quelle ottenute dal monitoraggio attivo).

Per quanto riguarda i composti clorurati, si può in primo luogo osservare, come descritto in maggior dettaglio nel paragrafo B1.3 dell'appendice B, che le concentrazioni ottenute analizzando i film in PE sono risultate quasi sempre inferiori al limite di quantificazione, anche alla profondità di 80 cm dal p.c. Tale risultato è legato al quantitativo di polietilene analizzato che non ha consentito di scendere oltre

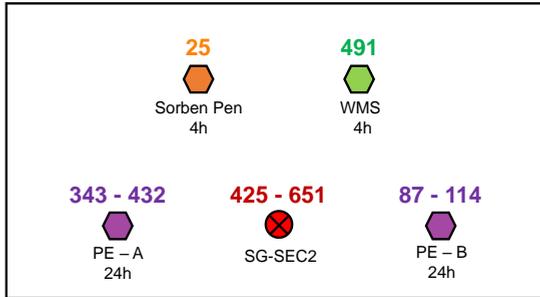
certi valori di concentrazione (vedi par. 4.7). Si può comunque osservare come per l'1,1-Dicloroetilene e il Tetracloroetilene (composti per cui le concentrazioni ottenute a 80 cm con il PE risultano superiori al LOQ), le concentrazioni ottenute con i diversi metodi di campionamento risultino tra loro allineate. Per il Cis-1,2-Dicloroetilene le concentrazioni ottenute con le *sorbent pen* risultano invece superiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelle analizzate con il monitoraggio attivo, mentre risultano inferiori di un ordine di grandezza per il Tetracloroetilene.

Infine, per quel che concerne gli esiti ottenuti con le *sorbent pen*, occorre evidenziare che nella campagna di luglio, il posizionamento della fibra all'interno del supporto fornito da ENI e la successiva infissione nel terreno hanno causato un malfunzionamento della fibra che ha influenzato la correttezza dei risultati. Infatti, alla fine del campionamento, la fibra era esposta e non retratta come da condizioni stabilite.

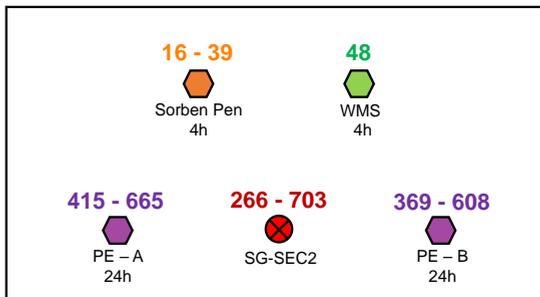
Figura 6.5 - Confronto tra le concentrazioni rilevate con i campionatori passivi a base di polietilene (PE), WMS e sorbent pen e con il monitoraggio attivo tramite fiale ad una profondità di circa 0.8 m da p.c. nei diversi punti di monitoraggio selezionati nell'area di sperimentazione. Indagine luglio 2022.

Ferrara - Campagna Luglio 2022

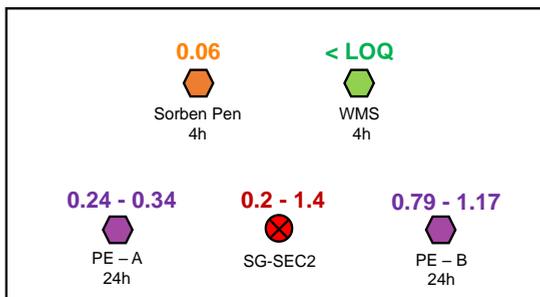
Benzene nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.



o-Xilene nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.



PCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.8 m da p.c.



-  SG attivo da sonda permanente ARPAE con fiale (0.8 m da p.c.)
-  SG passivo con film di PE con sonde temporanee multi-livello (0.8 m da p.c.)
-  SG passivo con WMS con sonde temporanee multi-livello (0.8 m da p.c.)
-  SG passivo con sorbent pen con sonde temporanee multi-livello (0.8 m da p.c.)

Figura 6.6 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate per i BTEX con il campionatore passivo a base di polietilene (PE), con il campionatore passivo WMS, con il campionatore passivo sorbent pen e con il monitoraggio attivo effettuato da ARPAE tramite fiale nella sperimentazione effettuata a Ferrara a luglio 2022.

Valori medi in tutta l'area di sperimentazione – BTEX

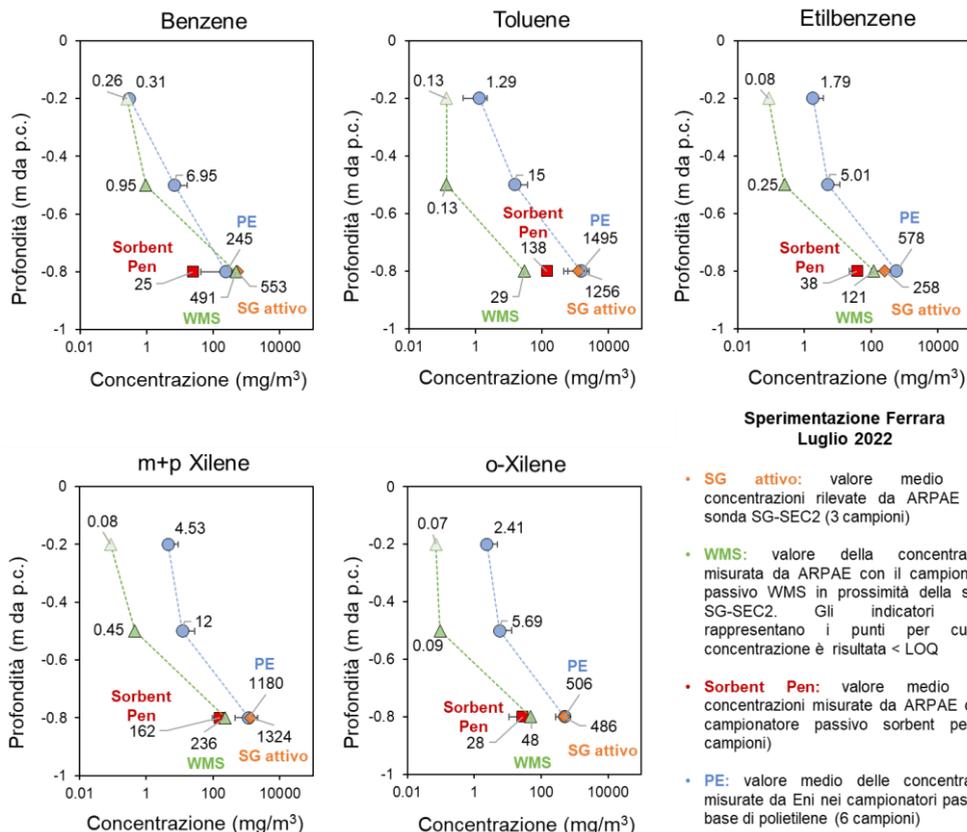
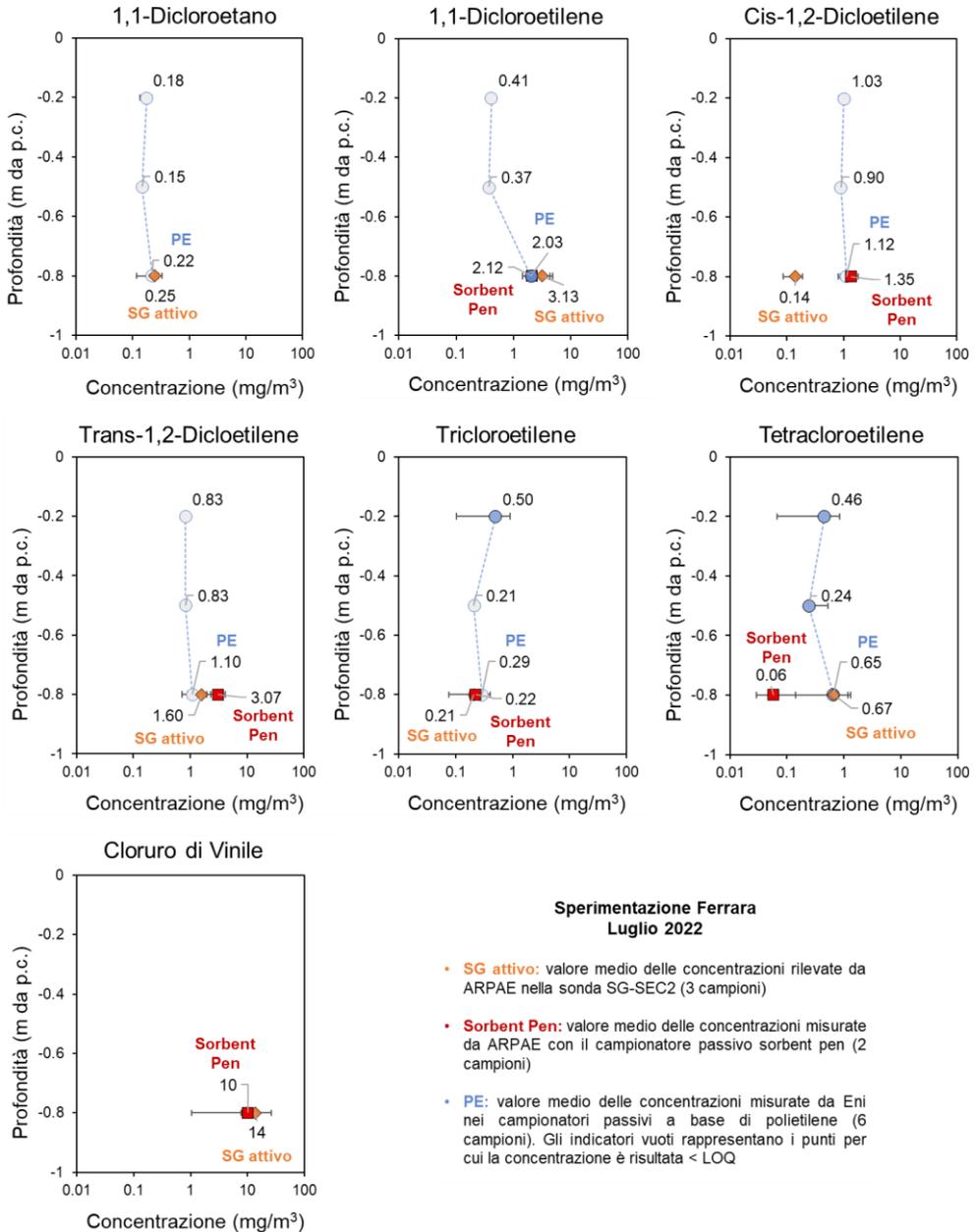


Figura 6.7 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate per i composti clorurati con il campionatore passivo a base di polietilene (PE), con il campionatore passivo sorbent pen e con il monitoraggio attivo effettuato da ARPAE tramite fiale nella sperimentazione effettuata a Ferrara a luglio 2022.

Valori medi in tutta l'area di sperimentazione – Composti clorurati



**Sperimentazione Ferrara
Luglio 2022**

- **SG attivo**: valore medio delle concentrazioni rilevate da ARPAE nella sonda SG-SEC2 (3 campioni)
- **Sorbent Pen**: valore medio delle concentrazioni misurate da ARPAE con il campionatore passivo sorbent pen (2 campioni)
- **PE**: valore medio delle concentrazioni misurate da Eni nei campionatori passivi a base di polietilene (6 campioni). Gli indicatori vuoti rappresentano i punti per cui la concentrazione è risultata < LOQ

6.3.2 Sperimentazione di ottobre 2022

In Figura 6.8 vengono mostrati i risultati ottenuti per Benzene, o-Xilene e Tetracloroetilene, con i campionatori passivi a base di PE, con i campionatori passivi WMS, con i campionatori passivi *sorbent pen* e con il monitoraggio attivo con fiale effettuato da ARPAE, nei diversi punti di monitoraggio dell'area di sperimentazione, ad una profondità di circa 0.8 m da p.c. Come per la campagna precedente, i risultati del PE sono relativi a tempi di esposizione di 24 h, mentre i WMS e le *sorbent pen* sono stati testati per tempi di 4 h.

Come si può osservare dalle tabelle seguenti, le concentrazioni rilevate da ciascun sistema suggeriscono che la contaminazione dell'area in esame sia piuttosto eterogenea. In particolare, si distinguono nell'area oggetto della sperimentazione due zone a diversi livelli di contaminazione, mostrate in Figura 6.9: l'area A, che comprende i micro-piezometri SPG-02, SPG-03 e SPG-04 e i campionatori multilivello PS-A e PS-B, caratterizzata mediamente da concentrazioni più contenute; l'area B, che comprende il micro-piezometro SPG-01 e i campionatori multilivello PS-C, PS-D, PS-E e PS-F, caratterizzata da concentrazioni più elevate.

Tabella 6.3 - Confronto esiti campionatori passivi PE Area A campagna ottobre 2022.

Contaminante	PS-A			PS-B		
	$C_{\text{soil-gas}} \text{ (mg/m}^3\text{)}$					
	@20 cm	@50 cm	@80 cm	@20 cm	@50 cm	@80 cm
Benzene	<LOQ	1.10	2.42	<LOQ	0.31	2.19
Toluene	<LOQ	1.42	1.65	<LOQ	0.82	1.08
Etilbenzene	<LOQ	2.12	2.15	<LOQ	0.67	0.95
m+p Xilene	<LOQ	3.99	5.94	<LOQ	1.28	2.02
o-Xilene	<LOQ	2.72	5.09	<LOQ	0.74	1.69
Tetracloroetilene	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabella 6.4 - Confronto esiti campionatori passivi PE Area B campagna ottobre 2022.

Contaminante	PS-C			PS-D			PS-E			PS-F		
	$C_{\text{soil-gas}} \text{ (mg/m}^3\text{)}$											
	@20 cm	@50 cm	@80 cm	@20 cm	@50 cm	@80 cm	@20 cm	@50 cm	@80 cm	@20 cm	@50 cm	@80 cm
Benzene	<LOQ	112	173	<LOQ	251	1159	<LOQ	<LOQ	563	<LOQ	286	1419
Toluene	<LOQ	160	1078	0.10	1107	5823	0.15	1.08	903	0.10	1501	5913
Etilbenzene	<LOQ	225	3911	0.07	781	4832	0.12	1.46	6008	0.10	706	3687
m+p Xilene	<LOQ	574	7449	<LOQ	3562	9120	0.10	5.00	9441	0.11	2428	7105
o-Xilene	<LOQ	238	3813	0.10	1989	5118	0.12	4.23	5752	0.12	1264	3717
Tetracloroetilene	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.15	0.26	<LOQ	<LOQ	0.34	<LOQ	<LOQ	1.47

Sulla base di tale evidenza, in Figura 6.10 viene mostrato un confronto, per i punti nell'area A, tra le concentrazioni medie nei gas interstiziali (con relativa barra di errore

rappresentativa della deviazione standard) ottenute per i BTEX con le diverse linee di evidenza: campionatore passivo a base di PE, campionatore passivo con *sorbent pen*, e monitoraggio attivo con fiale effettuato da ARPAE. I risultati ottenuti con i campionatori passivi WMS non sono mostrati in quanto sono risultati sempre inferiori al LOQ per i punti di indagine SPG-02, SPG-03 e SPG-04 localizzati nell'area A (come si può osservare dalla mappa in Figura 6.8 e dal dettaglio delle concentrazioni riportate in Appendice B nel paragrafo B2.4). Si evidenzia che anche le concentrazioni mediante *soil gas survey* attivo sono risultate sempre inferiori al LOQ, ma sono mostrate nei grafici, ponendole per tutti i composti pari al LOQ, per confronto con i risultati ottenuti con i sistemi passivi. Si fa notare che il fatto che non sia stata rilevata la presenza di BTEX con il campionamento attivo potrebbe essere legato ad un'effettiva assenza di contaminazione nel punto corrispondente alla sonda SGS-RD-01 (data la probabile eterogeneità della contaminazione nell'area), o potrebbe anche essere legato a possibili problemi in fase di campionamento legati all'umidità del suolo (pari al 76% nella prima parte della mattinata per poi scendere al 68% e al 55% rispettivamente in tarda mattinata e nel primo pomeriggio).

Per i campionatori passivi a base di PE vengono mostrate le concentrazioni ottenute per i campioni posti alle profondità di 50 cm e 80 cm dal p.c. (essendo per questi punti risultate sempre inferiori al LOQ le concentrazioni a 20 cm dal p.c.). Per il campionatore passivo con *sorbent pen* e il monitoraggio attivo i dati sono rappresentativi di una profondità di 60 - 80 cm dal p.c.

Dall'esame della figura si può osservare come le concentrazioni ottenute con il campionatore passivo a base di PE risultino in tutti i casi superiori a quelle ottenute con il sistema attivo (risultato sempre inferiore al LOQ), e superiori di circa un ordine di grandezza, a quelle con i campionatori passivi *sorbent pen*.

In Figura 6.11 viene invece mostrato il confronto per i punti nell'area B tra le concentrazioni medie nel gas del suolo (con relativa barra di errore) ottenute per i BTEX e il PCE con le diverse linee di evidenza: campionatore passivo a base di PE (punti PS-C, PS-D, PS-E, PS-F), campionatore passivo WMS (punto SPG-01), campionatore passivo con *sorbent pen* (punto SPG-01), e monitoraggio attivo con fiale effettuato da ARPAE nella sonda SGS-RD-01 (riportate come confronto con i sistemi passivi, nonostante tutti i valori siano risultati inferiori al LOQ). Per i campionatori passivi a base di PE vengono mostrate le concentrazioni ottenute per i campioni posti alle 3 profondità indagate, di 20 cm, 50 cm e 80 cm dal p.c. Per il campionatore passivo con WMS, *sorbent pen* e il monitoraggio attivo i dati sono rappresentativi di una profondità di 60 - 80 cm dal p.c.

Come si può osservare, le concentrazioni ottenute con il campionatore passivo a base di PE risultano in tutti i casi superiori, di circa un ordine di grandezza, a quelle ottenute con campionatori WMS e *sorbent pen*. In particolare, il monitoraggio con *sorbent pen* restituisce in tutti i casi risultati inferiori rispetto agli altri sistemi passivi.

Questi risultati, osservando esclusivamente i confronti tra i sistemi passivi (non essendo possibile, per questa campagna, il confronto con i sistemi di campionamento attivi), risultano coerenti con i risultati ottenuti nella precedente sperimentazione (luglio 2022) nel sito.

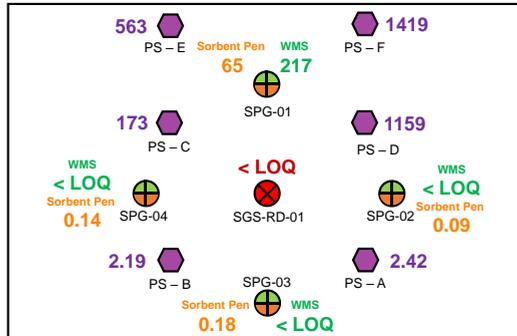
In Figura 6.12 viene mostrato il confronto tra i risultati ottenuti per i BTEX e il PCE con i diversi sistemi di campionamento passivi, per l'intera area (viene mostrato come riferimento anche il monitoraggio attivo con fiale effettuato da ARPAE nella sonda SGS-RD-01 con risultati inferiori al LOQ). Sono mostrate in particolare le concentrazioni ottenute con i campionatori passivi a base di PE alle 3 profondità indagate, di 20 cm, 50 cm e 80 cm dal p.c. e le concentrazioni ottenute con WMS e *sorbent pen* a una profondità di 60 - 80 cm dal p.c.

Come si può osservare, le concentrazioni ottenute con il campionatore passivo a base di PE risultano in quasi tutti i casi superiori, di circa un ordine di grandezza, a quelle ottenute con campionatori WMS (ad esclusione dei dati ottenuti per Benzene e Toluene, che, mediando le concentrazioni ottenute per l'intera area, restituiscono valori coerenti con quelli ottenuti con il PE alla profondità maggiore). Dalle medie sull'intera area risulta che i campionatori passivi *sorbent pen* restituiscono in tutti i casi risultati inferiori di due ordini di grandezza rispetto a quelli ottenuti con il PE a 80 cm dal p.c.

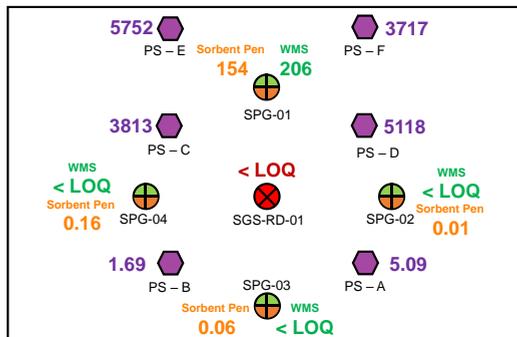
Figura 6.8 - Confronto tra le concentrazioni rilevate con i campionatori passivi a base di polietilene (PE), WMS e sorbent pen e con il monitoraggio attivo tramite fiale ad una profondità di circa 0.8 m da p.c. nei diversi punti di monitoraggio selezionati nell'area di sperimentazione. Indagine ottobre 2022.

Ferrara - Campagna Ottobre 2022

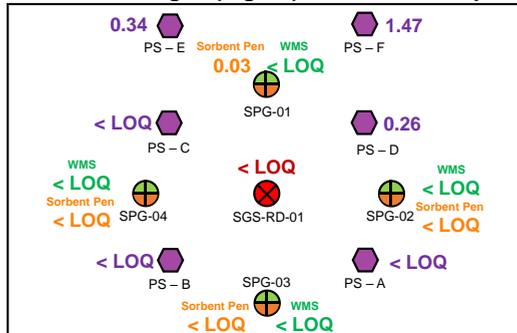
Benzene nel soil-gas (mg/m³) @ 0.6-0.8 m da p.c.



o-Xilene nel soil-gas (mg/m³) @ 0.6-0.8 m da p.c.



PCE nel soil-gas (mg/m³) @ 0.6-0.8 m da p.c.



- SG attivo da sonda permanente (0.6-0.8 m da p.c.)
- SG passivo con WMS e sorbent pen in micro-piezometri (0.6-0.8 m da p.c.)
- SG passivo con film di PE con sonde temporanee multi-livello (0.8 m da p.c.)

Figura 6.9 - Layout della sperimentazione effettuata a Ferrara a ottobre 2022, con suddivisione indicativa della zona in due aree a diversi livelli di contaminazione (Area A: concentrazioni più contenute; Area B: concentrazioni più elevate)

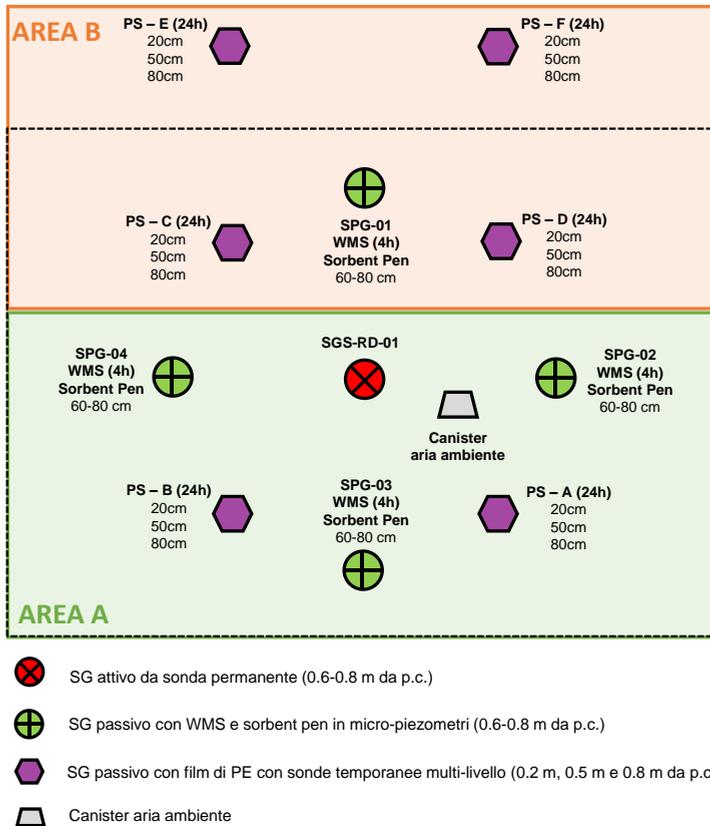


Figura 6.10 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nell'area A per i BTEX con il campionatore passivo a base di polietilene (PE), con il campionatore passivo WMS, con il campionatore passivo sorbent pen e con il monitoraggio attivo effettuato da ARPAE tramite fiale nella sperimentazione effettuata a Ferrara a ottobre 2022.

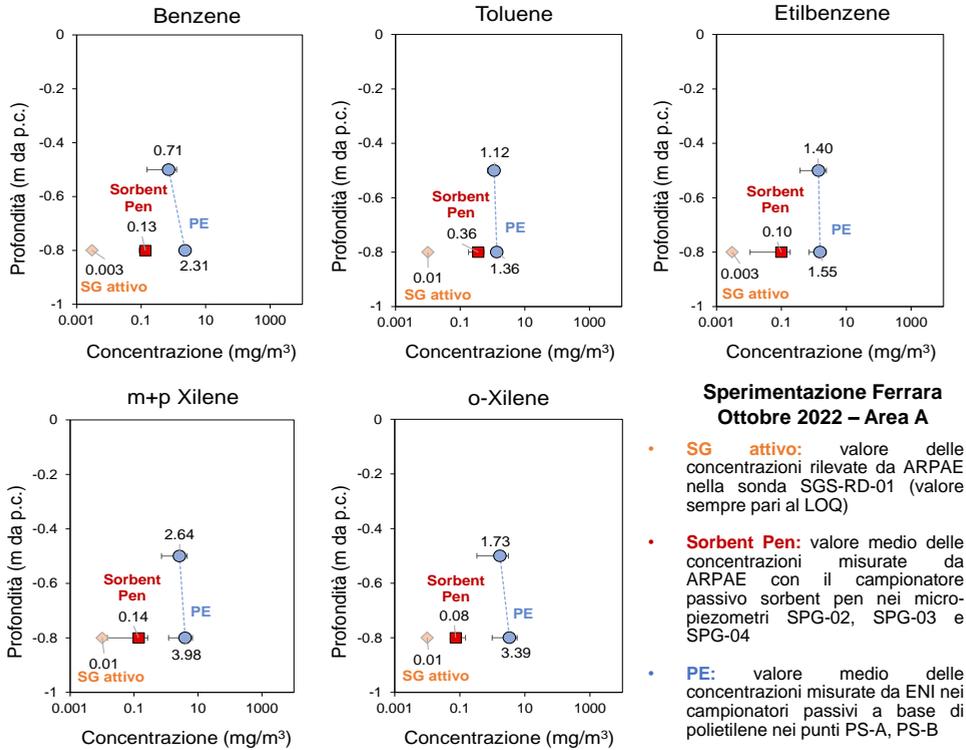
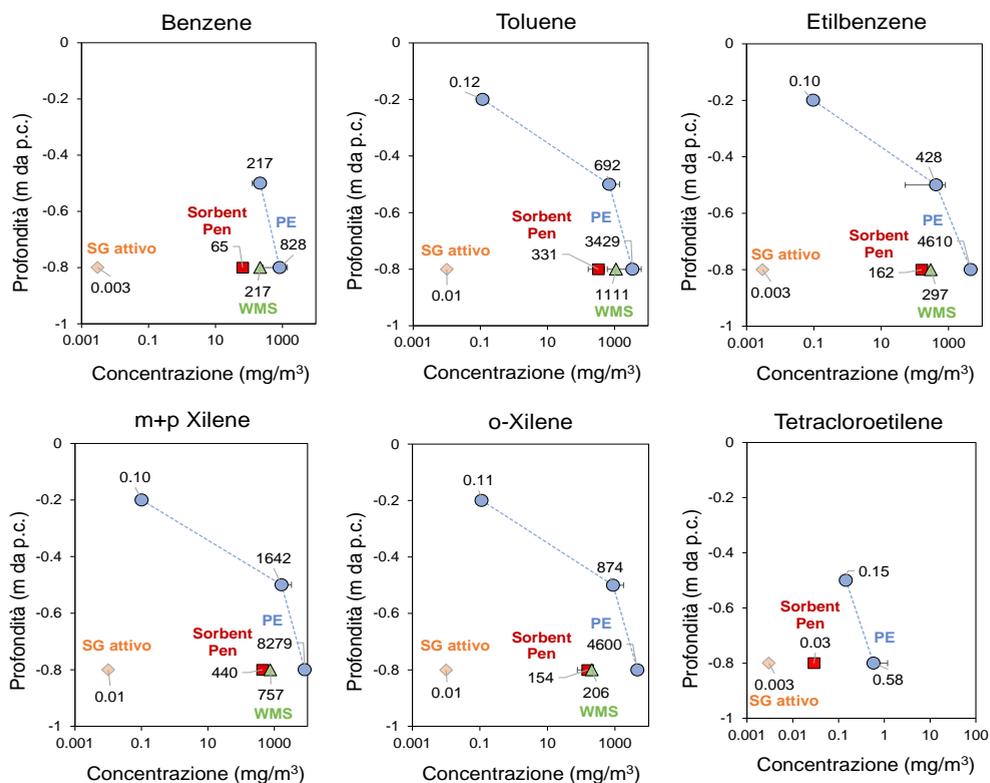


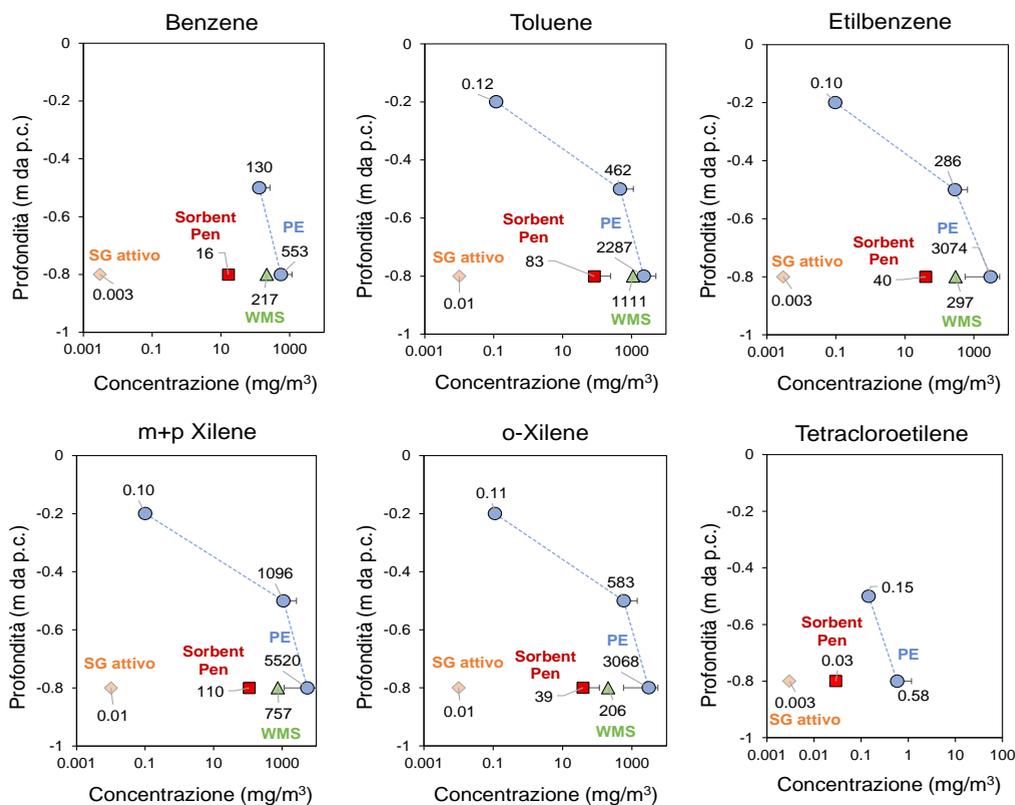
Figura 6.11 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nell'area B per i BTEX e il PCE con il campionatore passivo a base di polietilene (PE), con il campionatore passivo WMS, con il campionatore passivo sorbent pen e con il monitoraggio attivo effettuato da ARPAE tramite fiale nella sperimentazione effettuata a Ferrara a ottobre 2022.



**Sperimentazione Ferrara
Ottobre 2022 – Area B**

- **SG attivo:** valore delle concentrazioni rilevate da ARPAE nella sonda SGS-RD-01 (valore sempre pari al LOQ)
- **Sorbent Pen:** valore medio delle concentrazioni misurate da ARPAE con il campionatore passivo sorbent pen nel micro-piezometro SPG-01
- **WMS:** valore della concentrazione misurata da ARPAE con il campionatore passivo WMS nel micro-piezometro SPG-01
- **PE:** valore medio delle concentrazioni misurate da ENI nei campionatori passivi a base di polietilene nei punti PS-C, PS-D, PS-E, PS-F

Figura 6.12 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate per i BTEX e il PCE con il campionatore passivo a base di polietilene (PE), con il campionatore passivo WMS, con il campionatore passivo sorbent pen e con il monitoraggio attivo effettuato da ARPAE tramite fiale nella sperimentazione effettuata a Ferrara a ottobre 2022.



Sperimentazione Ferrara Ottobre 2022

- **SG attivo:** valore delle concentrazioni rilevate da ARPAE nella sonda SGS-RD-01 (valore sempre pari al LOQ)
- **Sorbent Pen:** valore medio delle concentrazioni misurate da ARPAE con il campionatore passivo sorbent pen nei 4 micro-piezometri
- **WMS:** valore delle concentrazioni misurate da ARPAE con il campionatore passivo WMS nei 4 micro-piezometri
- **PE:** valore medio delle concentrazioni misurate da ENI nei campionatori passivi a base di polietilene nei punti 6 campionatori multilivello a 3 profondità

6.3.3 Confronto tra le sperimentazioni effettuate

In Tabella 6.5 vengono riassunti i risultati delle due sperimentazioni effettuate sul sito di Ferrara tra luglio e ottobre 2022 in termini di concentrazioni medie dell'area rilevate nei gas interstiziali alla profondità di circa 80 cm con i diversi sistemi di campionamento testati: campionamento attivo con fiale dalle sonde *soil gas survey* effettuato da ARPAE, campionamento attivo con fiale e canister dalle sonde *soil gas*

survey effettuato da Agrolab, campionatori passivi in polietilene, campionatori passivi WMS e campionatori passivi *sorbent pen*. Nella tabella sono mostrati i dati relativi ai parametri per cui, per almeno uno dei sistemi di campionamento dei gas interstiziali si siano riscontrate concentrazioni superiori al LOQ nella maggior parte dei campioni.

Tabella 6.5 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate nei gas interstiziali con i diversi sistemi di campionamento nelle due campagne di indagine.

Parametro	Campagna	Valori medi soil gas (@80 cm)					
		SG attivo fiale ARPA (mg/m ³)	SG attivo fiale Agrolab (mg/m ³)	SG attivo canister (mg/m ³)	PE (24h) (mg/m ³)	WMS (24h) (mg/m ³)	Sorbent pen (4h) (mg/m ³)
Benzene	lug-22	553	333	765	245	491	25
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	553	217	16
Toluene	lug-22	1256	1311	930	1495	29	138
	ott-22	<LOQ	0.0085	<LOQ	2287	1111	83
Etilbenzene	lug-22	258	283	68	578	121	38
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3074	297	40
m+p Xilene	lug-22	1324	547	220	1180	236	162
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5520	757	110
o-Xilene	lug-22	486	1887	63	506	48	28
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3068	206	39
1,1-Dicloroetano	lug-22	0.25	0.33	1.22	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,1-Dicloroetilene	lug-22	3.13	0.71	13	2.03	<LOQ	2.12
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	lug-22	0.14	0.07	0.37	<LOQ	<LOQ	1.35
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01
Trans-1,2-Dicloroetilene	lug-22	1.60	0.62	1.72	<LOQ	<LOQ	3.07
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tricloroetilene	lug-22	0.21	0.18	0.13	<LOQ	<LOQ	0.22
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01
Tetracloroetilene	lug-22	0.67	0.82	0.14	0.65	<LOQ	0.06
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.03
Cloruro di vinile	lug-22	14	1.58	37	<LOQ	<LOQ	10
	ott-22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.02

Si può in primo luogo osservare come nei campionatori di tipo passivo le concentrazioni dei composti clorurati nel gas del suolo siano risultate nella maggior parte dei casi inferiori al LOQ. In particolare, con il WMS le concentrazioni sono sempre risultate inferiori al LOQ. Per il PE la maggior parte dei composti sono risultati inferiori al LOQ mentre con le *sorbent pen* è stato possibile rilevare le concentrazioni per un numero maggiore di composti. Nel caso del PE, tale risultato è legato al quantitativo di PE analizzato che non ha consentito di raggiungere i bassi livelli ottenuti con i sistemi di campionamento attivo. Per questi composti, pertanto, le valutazioni sul confronto tra le performance dei diversi sistemi e tra le diverse campagne, risultano poco significative. Relativamente ai BTEX si può invece osservare

che tutti i sistemi di campionamento dei gas interstiziali testati sono risultati efficaci nella rilevazione di questi contaminanti, ad esclusione dei sistemi di campionamento attivo nella campagna di ottobre (probabilmente a causa di problemi in fase di campionamento legati all'umidità del suolo piuttosto elevata). In particolare, si può osservare come il campionamento passivo tramite film di polietilene sembri restituire per tutti i BTEX concentrazioni allineate, come ordine di grandezza, a quelle rilevate tramite i sistemi di campionamento attivo da sonde *soil gas survey*. Con i campionatori passivi WMS sono state stimate concentrazioni piuttosto allineate a quelle dei suddetti sistemi in alcuni casi specifici, come quello del Benzene, mentre per gli altri BTEX, in particolare per Toluene e o-Xilene, sembrano indicare concentrazioni di circa un ordine di grandezza inferiori. In tutti i casi, i campionatori passivi *sorbent pen* hanno restituito concentrazioni di circa un ordine di grandezza inferiori rispetto agli altri sistemi (attivi e passivi).

Va comunque sottolineato che i dati riportati in Tabella 6.5 sono rappresentativi delle medie dell'area investigata: i diversi sistemi di campionamento, e i diversi campioni prelevati per ciascun sistema, sono rappresentativi di punti con diversa ubicazione, con conseguente possibile influenza dell'eterogeneità della contaminazione sui risultati ottenuti.

Nella campagna di ottobre i campionatori PE hanno permesso di rilevare una contaminazione in un'area ristretta che non sarebbe stata individuata con i campionatori attivi (BTEX). Inoltre, i campionatori in PE hanno permesso di rilevare una leggera contaminazione di clorurati, probabilmente legata al fatto che i campionatori in PE hanno restituito un dato mediato nel tempo di esposizione al contrario dei campionatori attivi. Nella campagna di ottobre quindi i campionatori in PE possono aver fornito un'informazione maggiormente coerente con la contaminazione presente in sito, sia arealmente che puntualmente, rispetto al campionamento attivo.

7 Conclusioni

7.1 Evidenze dalle sperimentazioni condotte

I principali risultati ottenuti nelle sperimentazioni condotte nel sito di **Porto Marghera** sono di seguito riassunti:

- **Campionamento attivo (*vacuum bottle*):** le analisi effettuate da ARPAV con *vacuum bottle* nell'arco della stessa giornata hanno mostrato una buona riproducibilità dei risultati ottenuti nelle due sonde *soil gas survey* utilizzate per la sperimentazione. Durante la campagna del febbraio 2022 sono stati rilevate con il metodo attivo concentrazioni più basse di Tricloroetilene e Tetracloroetilene rispetto ai sistemi passivi. Tale risultato potrebbe essere riconducibile a fenomeni di permeazione di aria in corrispondenza della zona di campionamento attivo nella campagna di febbraio 2022 in cui sono stati rilevati valori di ossigeno prossimi a quelli atmosferici (19.4-20.5%). Viceversa, per l'Esaclorobutadiene, il campionamento attivo ha evidenziato concentrazioni molto elevate della sostanza e poco congruenti con la contaminazione delle acque di falda; condizione ascrivibile alla presenza di una fonte di contaminazione che può interessare anche la matrice solida nel suolo profondo e/o in frangia capillare e che non è stata identificata in fase di caratterizzazione dei terreni. Confrontando attivi e passivi per l'Esaclorobutadiene, si rileva che, soprattutto nelle prime campagne, le modalità di campionamento e i tempi di esposizione hanno determinato una sottostima rispetto alle *vacuum bottle*. Tale incongruenza è stata parzialmente risolta nell'ultima campagna di settembre 2022.
- **Campionatori passivi a base di film in polietilene:** nelle sperimentazioni di agosto 2020 e settembre 2022 le concentrazioni medie rilevate con i film di PE per il Tricloroetilene, il Tetracloroetilene e il Triclorometano (quest'ultimo nella sola campagna di settembre 2022 in cui è stato ricercato anche nel PE) sono risultate complessivamente coerenti con le altre linee di evidenza, con concentrazioni medie tipicamente dello stesso ordine di grandezza di quelle determinate con gli altri due sistemi di campionamento testati. Per Tricloroetilene e Tetracloroetilene, nella sperimentazione di febbraio 2022, sono stati riscontrati maggiori scostamenti tra il PE e il sistema di campionamento attivo che, come discusso, potrebbe essere stato interessato da fenomeni di permeazione dell'aria in corrispondenza della zona di campionamento attivo e/o presenza di umidità. Per l'Esaclorobutadiene le concentrazioni rilevate con il PE sono invece risultate inferiori di quelle determinate con i WMS e con i sistemi di campionamento attivo. Tale sottostima potrebbe essere legata in parte alla durata di esposizione adottata per il PE nelle prime due campagne (3-24 ore) e al coefficiente K_{pea} utilizzato per tale composto che è stato derivato dal coefficiente di ripartizione

ottanolo-aria (K_{oa}) estrapolando la correlazione empirica al di fuori del range sperimentale. Tale incongruenza è stata parzialmente risolta nella campagna di settembre 2022. Per i composti più pesanti andrebbero, quindi, eseguite delle sperimentazioni specifiche per la messa al punto del metodo.

- **Campionatori passivi WMS:** i campionatori passivi WMS con tempi di esposizione più brevi (3-6 ore) hanno mostrato risultati coerenti con il PE per il Tetracloroetilene in tutte e tre le campagne effettuate e, per le campagne di agosto 2020 e settembre 2022 anche con il sistema di campionamento attivo. Le concentrazioni di Esaclorobutadiene determinate con il WMS sono invece risultate inferiori a quelle determinate con i sistemi di campionamento attivo, (ma comunque superiori a quelle determinate con il PE a tempi brevi di esposizione 3-24 ore) presumibilmente per le diverse modalità di campionamento ed in particolare, nel campionamento con WMS, i ridotti volumi di spurgo possono avere determinato un minor richiamo per sostanze pesanti con coefficienti di diffusione più bassi. Il Tricloroetilene e il Triclorometano determinati con gli altri sistemi di campionamento sono invece risultati inferiori al LOQ con i campionatori WMS.

I principali risultati ottenuti nelle sperimentazioni di luglio 2022 e ottobre 2022 condotte nel sito di **Ferrara** sono di seguito riassunti:

- **Campionamento attivo (fiale e canister):** nella sperimentazione di luglio 2022 le analisi effettuate da ARPAE (con campionamento tramite fiale) e da Agrolab (con campionamento tramite fiale e canister) hanno evidenziato una certa variabilità nelle concentrazioni stimate nel gas del suolo. In particolare, per i BTEX le concentrazioni ottenute con il campionamento tramite canister sono risultate inferiori rispetto a quelle ottenute con il campionamento con fiale, eccetto che per il Benzene. Confrontando invece i valori ottenuti con le fiale da ARPAE ed Agrolab, sono stati osservati risultati allineati per Benzene, Toluene ed Etilbenzene, mentre si è osservato un maggiore discostamento tra le concentrazioni ottenute per gli Xileni. Per i solventi clorurati, per 1,1-Dicloroetano, Cis-1,2-Dicloroetilene, Trans-1,2-Dicloroetile, Tricloroetilene e Tetracloroetilene i risultati ottenuti con i diversi metodi sono tra loro confrontabili (seppur, in alcuni casi, presentino una certa variabilità). Per l'1,1-Dicloroetile e il Cloruro di Vinile invece i tre metodi restituiscono valori di concentrazione più distanti tra loro (con concentrazioni più basse ottenute con le fiale da Agrolab e concentrazioni più alte ottenute con i canister da Agrolab). Nella sperimentazione di ottobre 2022 le concentrazioni nel campionamento attivo sono sempre risultate per tutti i parametri ricercati inferiori al limite di quantificazione.
- **Campionatori passivi a base di film in polietilene:** nella sperimentazione di luglio 2022 le concentrazioni medie di BTEX rilevate con i film di PE posizionati

a 80 cm dal p.c. sono risultate allineate con le concentrazioni medie rilevate mediante *soil gas survey* attivo tramite fiale effettuato da ARPAE (leggermente inferiori per il Benzene e leggermente superiori per l'Etilbenzene). Per i composti clorurati le concentrazioni ottenute analizzando i film di PE sono invece quasi sempre risultate inferiori al limite di quantificazione ad eccezione del 1,1-Dicloroetilene e Tetracloroetilene per i quali le concentrazioni sono risultate coerenti con quelle ottenute con il monitoraggio attivo (ARPAE) e con le *sorbent pen*.

- **Campionatori passivi WMS:** nella sperimentazione di luglio 2022 i valori di concentrazione di BTEX ottenuti con i campionatori passivi WMS sono risultati per quasi tutti i composti inferiori, fino a due ordini di grandezza, rispetto a quelli ottenuti con il campionamento attivo (escluso il Benzene, per il quale le concentrazioni sono risultate allineate).
- **Campionatori passivi *sorbent pen*:** nella sperimentazione di luglio 2022 le concentrazioni di BTEX ottenute con le *sorbent pen* per sono risultate inferiori di un ordine di grandezza rispetto alle concentrazioni ottenute con il campionamento attivo. Per i composti clorurati si hanno risultati variabili in base al composto: per 1,1-Dicloroetilene, Trans-1,2-Dicloroetilene, Tetracloroetilene e Cloruro di vinile le concentrazioni ottenute con le *sorbent pen* sono risultate confrontabili con quelle del monitoraggio attivo. Per il Cis-1,2-Dicloroetilene le concentrazioni sono risultate superiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelle analizzate con il monitoraggio attivo, mentre risultano inferiori di un ordine di grandezza per il Tetracloroetilene.

7.2 Considerazioni conclusive

Le sperimentazioni effettuate hanno messo in evidenza la potenziale applicabilità dei sistemi di campionamento passivo per il monitoraggio dei gas interstiziali nei siti contaminati. In linea generale, considerata la variabilità intrinseca della matrice gas del suolo (spaziale e temporale) sono stati infatti ottenuti dei risultati coerenti tra le diverse tipologie di campionamento testate. Come discusso nel paragrafo precedente, nelle sperimentazioni effettuate sono state però riscontrate alcune incertezze associate a ciascun metodo (sia attivo che passivo) evidenziando quindi l'utilità di adottare più linee di evidenza per avere una analisi più robusta delle concentrazioni attese nel gas del suolo. In tale ottica, almeno per le finalità per le quali è richiesta una maggiore affidabilità dei dati si ritiene utile effettuare il monitoraggio del gas del suolo integrando i sistemi di monitoraggio attivo, attualmente più impiegati e consolidati, con tecniche di campionamento passivo.

In linea generale, i principali vantaggi dei campionatori passivi sono i seguenti:

- **Minori costi:** i campionatori passivi (in particolare il PE e i WMS) hanno dei costi tipicamente più bassi dei sistemi di campionamento attivo (ad es. rispetto all'utilizzo di canister). Non richiedendo sistemi di aspirazione non è necessario acquistare o noleggiare pompe (come nel caso dei sistemi attivi basati sull'utilizzo di fiale adsorbenti). Trattandosi in molti casi di dispositivi di piccole dimensioni anche i costi di spedizione sono contenuti. Essendo nella maggior parte dei casi dei sistemi usa e getta non hanno costi relativi alla pulizia e la manutenzione (come nel caso ad esempio dei canister).
- **Protocolli di campionamento più semplici:** l'applicazione dei campionatori passivi risulta tipicamente più semplice rispetto ai metodi attivi. Ad esempio, i sistemi di campionamento passivo non richiedono l'esecuzione di test di tenuta delle linee, verifica di eventuali fenomeni di corto-circuitazione e lo spurgo delle linee prima del campionamento.
- **Maggior copertura spaziale:** se in generale il campionamento dei gas interstiziali è caratterizzato da maggior rappresentatività spaziale rispetto ad altre linee di evidenza, quali ad esempio il campionamento del suolo, le tecniche passive sono risultate ancora più efficaci nel descrivere la distribuzione dei composti volatili nel terreno insaturo. I campionatori passivi possono infatti essere installati mediante tecniche *direct-push* consentendo quindi delle maglie di campionamento più fitte (a costi contenuti) rispetto ai sistemi di campionamento attivo effettuati tramite sonde permanenti.
- **Assenza di fenomeni di corto-circuitazione:** rispetto ai sistemi di campionamento attivo, i campionatori passivi non sono soggetti a fenomeni di corto-circuitazione legati al richiamo di aria atmosferico durante la fase di campionamento.
- **Profili verticali di concentrazione anche a basse profondità:** i campionatori passivi possono permettere la ricostruzione dei profili verticali di concentrazione nei gas interstiziali andando ad effettuare monitoraggi anche a profondità da p.c. modeste (es. 0,3-0,5 m da p.c.) che non risultano generalmente campionabili con i sistemi di monitoraggio attivo.

Nell'applicazione dei sistemi di campionamento passivo è però opportuno tener conto di alcuni aspetti applicativi che possono influenzare le prestazioni dei sistemi di monitoraggio:

Campionatori di Tipo I (es. WMS)

- **Starvation Effect:** per alcune tipologie di dispositivi di campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (ad es. Radiello® sebbene non testato in questa sperimentazione) nel caso di applicazioni ai gas interstiziali

si possono verificare fenomeni di “starvation” (McAlary et al.,2014). In particolare, campionatori con alti coefficienti di *uptake* (UR) possono condurre ad un adsorbimento troppo rapido dei contaminanti presenti in corrispondenza della zona campionata rispetto al tempo necessario ai contaminanti per tornare in una condizione di equilibrio, con un conseguente “svuotamento” dei pori e sottostima delle concentrazioni attese nei gas del suolo.

- **Saturazione dei campionatori:** per i campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (ad es. WMS), nel caso di concentrazioni nei gas interstiziali particolarmente elevate si potrebbero verificare dei fenomeni di saturazione del sistema adsorbente nel caso di durate elevate di esposizione. In questi casi la conversione delle masse dei contaminanti adsorbiti al campionario con i coefficienti di *uptake* (UR), assumendo che il campionamento sia avvenuto nella zona di cattura lineare, potrebbe condurre ad una sottostima delle concentrazioni attese nel gas del suolo.
- **Incertezza relativa ai coefficienti di *uptake*:** per i campionatori che operano nella zona di cattura lineare (campionatori di Tipo I), per stimare la concentrazione nei gas interstiziali è necessario conoscere, oltre che alla massa di contaminante adsorbito nel sistema adsorbente e alla durata di campionamento, il coefficiente di *uptake* (UR). Tale coefficiente dipende dalla geometria del dispositivo di campionamento e dal coefficiente di diffusione specifico di ciascun contaminante. Per alcune tipologie di campionario (ad es. WMS; Radiello®) e per alcuni contaminanti, i fornitori riportano dei coefficienti di *uptake* nominali. Per altre tipologie (ad es. Emflux, Gore-Sorber®) non sono disponibili coefficienti di *uptake* ufficiali e pertanto, al fine di poterli utilizzare per una stima quantitativa delle concentrazioni nel gas del suolo, è necessario prevedere delle prove di calibrazione in campo mediante confronto con metodi di campionamento attivo. In assenza di tali coefficienti sito-specifici tali dati possono essere utilizzati per stime qualitative o semi-quantitative (ITRC, 2007; ASTM, 2011).
- **Fattori ambientali:** per alcune tipologie di campionatori (ad es. Petrex) alcuni fattori ambientali possono influenzare le prestazioni dei dispositivi (Greenwood et al., 2007). In particolare, per i campionatori di Tipo I non provvisti di sistemi atti ad impedire al vapore acqueo di penetrare all’interno del campionario, le concentrazioni attese nei gas interstiziali potrebbero risultare sottostimate a causa dell’adsorbimento competitivo dell’acqua a scapito dei contaminanti target da parte dei materiali adsorbenti. In tale ottica, a seconda del tipo di applicazione (ad es. distanza dalla frangia capillare, condizioni di umidità del suolo) risulta opportuno utilizzare dei dispositivi di campionamento dotati di sistemi di barriera fisico idrorepellente o di sistemi adsorbenti idrofobici.

Campionatori di Tipo II (es. Film di Polietilene)

- **Incertezza relativa ai coefficienti di ripartizione:** per i campionatori che operano in condizioni di equilibrio, al fine di determinare la concentrazione nel gas del suolo, è necessario conoscere il coefficiente di ripartizione tra i gas interstiziali e il campionatore (ad esempio nel caso in esame il polietilene, K_{pea}). Tali coefficienti possono essere determinati in laboratorio per ciascun contaminante di interesse o estrapolati sulla base di correlazioni empiriche con altri parametri chimico-fisici (ad es. K_{ow}). In assenza di tali dati, i risultati ottenuti con i campionatori passivi possono essere utilizzati per una stima semi-quantitativa delle concentrazioni nel gas del suolo.
- **Durata di esposizione:** per i campionatori passivi che operano all'equilibrio bisogna prestare particolare attenzione alla durata di esposizione necessaria a garantire il raggiungimento dell'equilibrio per tutti i contaminanti target. Ad esempio, usando film di PE di spessore di 70 μm , una esposizione di 24 ore garantisce il raggiungimento dell'equilibrio per i VOC leggeri tipicamente di interesse (ad es. BTEX, CVM, DCE, TCE). Tuttavia, nel caso di VOC più pesanti (ad es. Esaclorobutadiene, Triclorobenzene, Tribromometano) l'esposizione deve essere prolungata ad alcune settimane. Nel caso di film di polietilene più spessi di 70 μm o di utilizzo di altri sistemi adsorbenti è necessario stimare preventivamente tramite prove sperimentali di laboratorio i tempi necessari per raggiungere l'equilibrio per non incorrere in una sottostima delle concentrazioni attese nei gas interstiziali.

In conclusione, ai fini di una migliore definizione del modello concettuale del sito, sia per quel che concerne l'identificazione e la dettagliata definizione delle sorgenti di contaminazione sia relativamente all'eterogeneità del sottosuolo e della presenza di vie preferenziali di migrazione/accumulo dei gas interstiziali, si ritiene che i campionatori passivi possano essere un valido strumento conoscitivo.

Si ritiene che i sistemi di campionamento passivo per il prelievo dei gas interstiziali siano, tuttavia, meritevoli di ulteriori approfondimenti e sperimentazioni per superare alcune delle criticità riscontrate nel presente studio.

Pertanto, alla luce delle attuali evidenze derivanti dalle sperimentazioni condotte, è ancora opportuno un utilizzo congiunto di sistemi attivi e passivi in modo da integrare (per alcune tipologie di contaminanti anche con una riduzione delle postazioni *soil gas survey*) la rete di monitoraggio degli aeriformi per renderla maggiormente rappresentativa.

Si auspica una maggiore diffusione della conoscenza di questi strumenti tra gli operatori pubblici e privati per favorirne l'applicazione in campo.

8 Bibliografia

ASTM (2011). New Practice for Passive Soil Gas Sampling in the Vadose Zone for Source Identification, Spatial Variability Assessment, Monitoring and Vapor Intrusion Evaluations. D7758.

Borrelli, R., Oldani, A, Vago, F., Zaninetta, L., Gschwend, P., McFarlane, J., Baciocchi, R., Verginelli, I. (2017). Campionatori passivi a base di polietilene per il monitoraggio del soil gas. "Remediation Technologies conference" (REMTECH 2017). Ferrara, Settembre 2017.

Borrelli, R., Zaninetta, L., Baciocchi, R. Verginelli, I., Oldani, A, Vago, F. (2016). Applicazione di campionatori passivi in LDPE per il campionamento dei gas interstiziali. "Remediation Technologies conference" (REMTECH 2016). Ferrara, Settembre 2016.

Borrelli, R., Tcaciuc, A.P., Verginelli, I., Baciocchi, R., Guzzella, L., Cesti, P., Zaninetta, L., Gschwend, P.M. (2018). Performance of passive sampling with low-density polyethylene membranes for the estimation of freely dissolved DDx concentrations in lake environments. *Chemosphere*, 200, 227-236.

Brown, R. H., Charlton, J., Saunders, K. J. (1981). The Development of an Improved Diffusive Sampler. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 42, 865-869.

CEN (2002a). EN 13528-1 Ambient air quality—Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours—Requirements and test methods—Part 1: general requirements. European Committee for Standardization.

CEN (2002b). EN 13528-2 Ambient air quality— Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours— requirements and test methods—Part 2: specific requirements and test methods. European Committee for Standardization.

CEN (2004). EN 14412 Indoor air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Guide for selection, use and maintenance. European Committee for Standardization.

Cocheo, V., Boaretto, C., Sacco, P. (1996). High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 57, 897- 904.

ESTCP (2014). Development of More Cost-Effective Methods for Long-Term Monitoring of Soil Vapor Intrusion to Indoor Air Using Quantitative Passive Diffusive-Adsorptive Sampling Techniques. ESTCP Project ER-200830

Feigley, C.E., B.M. Lee. (1988). Determination of sampling rates of passive samplers for organic vapors based on estimated diffusion coefficients. *American Industrial Hygiene Association* 49(5):266–269.

-
- Fowler, W. K. (1982). *Fundamentals of Passive Vapor Sampling*. American Laboratory, 14, 80-87.
- Gonzalez-Flesca, N., Bates, M., Delmas, V., Cocheo, V. (2000). Benzene exposure assessment at indoor, outdoor and personal levels. The French contribution to the life MACBETH programme. *Environmental Monitoring and Assessment*, 65, 59-67.
- Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B. (2007). *Passive sampling techniques in environmental monitoring* (Vol. 48). Elsevier.
- Grosse, D., McKernan J. (2014). *Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/434.
- Gschwend, P., MacFarlane, J., Jensen, D., Soo, J., Saparbaiuly, G., Borrelli, R., Vago, F., Oldani, A., Zaninetta, L., Verginelli, I. and Baciocchi, R. (2022). In Situ Equilibrium Polyethylene Passive Sampling of Soil Gas VOC Concentrations: Modeling, Parameter Determinations, and Laboratory Testing. *Environ Sci Technol*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07045>
- Hodny, J. W.; Whetzel Jr., J. E.; Anderson II, H. S. (2009). Quantitative passive soil gas and air sampling in vapor intrusion investigations. *Proceedings of the AW&MA Vapor Intrusion 2009 Conference*.
- ISO (2000). *ISO 16200-2 Workplace Air Quality—Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds by Solvent Desorption/Gas Chromatography—Part 2: Diffusive Sampling Method*. International Standards Organization.
- ISO (2003). *ISO 16017-2:2003 Indoor Ambient and Workplace Air—Sampling and Analysis of Volatile Compounds by Sorbent Tube/Thermal Desorption/Capillary Gas Chromatography—Part 2: Diffusive Sampling*. International Standards Organization.
- ISS-INAIL (2018) – Banca Dati ISS INAIL – marzo 2018. http://www.bonifiche.minambiente.it/contenuti/gruppi/ADR/Nota_6919.zip
- ITRC (2007). *Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline*. VI-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Vapor Intrusion Team. www.itrcweb.org.
- Jia, C., Batterman, S., Godwin, C. (2007). Continuous, intermittent and passive sampling of airborne VOCs. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1220-1230.
- Kerfoot, H. B.; Mayer, C. L. (1986). The use of Industrial-Hygiene Samplers for Soil-Gas Surveying. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 6, 74-78.
- Kot-Wasik, A., Zabiegala, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A., Namiesnik, J. (2007). Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytical Chimica Acta* 2007, 602, 141-163.

Lewis, R. G., Mulik, J. D., Coutant, R. W., Wooten, G. W., McMillin, C. R. (1985). Thermally desorbable passive sampling device for volatile organic chemicals in ambient air. *Analytical Chemistry*, 57, 214-219.

Lohmann R. (2012). Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler. *Environ Sci Technol* 46: 606-618.

McAlary T.A. (2014). Demonstration and Validation of the Use of Passive Samplers for Monitoring Soil Vapor Intrusion to Indoor Air. UWSpace. <http://hdl.handle.net/10012/8643>

McAlary, T., Groenevelt, H., Nicholson, P., Seethapathy, S., Sacco, P., Crump, D., Tuday, M., Hayes, H., Schumacher, B., Johnson, P., Górecki, T., Rivera-Duarte, I. (2014). Quantitative passive soil vapor sampling for VOCs-part 3: field experiments. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(3), 501-510.

McClenny, W., Oliver, K., Jacumin, H., Daughtrey, E., Whitaker, D. (2005). 24 h diffusive sampling of toxic VOCs in air onto Carbopack X solid adsorbent followed by thermal desorption/GC/MS analysis - laboratory studies. *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 248-256.

Moore, G. (1987). In *Diffusive Sampling-A review of theoretical aspects and the state-of-the-art*, Berlin, A., Brown, R. H. and Saunders, K. J., Eds., Diffusive Sampling, an Alternative Approach to Workplace Air Monitoring, Royal Society of Chemistry: Brussels Luxembourg, pp 1 to 13.

Namiesnik, J., Gorecki T., Kozłowski, E. (1984). Passive dosimeters—an approach to atmospheric pollutants analysis. *The Science of the Total Environment* 38:225–258.

Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381(2), 279-301.

Odenchantz, J. E., O'Neill, H., Johnson, P. C. (2009). Mass to Concentration Tie-In for Passive Soil Gas Surveys: Improved Technique for Source Area, Spatial Variability and Vapor Intrusion Assessment. *Proceedings of the AW&MA Vapor Intrusion 2009 Conference*.

Palmes, E., Gunnison, A. F. (1973). Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* 1973, 34, 78-81.

Seifert, B., Abraham, H (1983). Use of Passive Samplers for the Determination of Gaseous Organic- Substances in Indoor Air at Low Concentration Levels. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 13, 237-253.

Seethapathy, S. & Górecki, T. (2011). Polydimethylsiloxane-based permeation passive air sampler. Part I: Calibration constants and their relation to retention indices of the analytes. *Journal of chromatography. A*. 1218. 143-55. 10.1016/j.chroma.2010.11.003.

SIREM. The Waterloo Membrane Sampler™ (WMS™) for Monitoring VOC Vapor Concentrations. Disponibile su: <http://www.siremlab.com/pages/wms/pdf/WMS-passive-sampler-voc-vapor-monitoring.pdf>

SNPA (2018). Progettazione del monitoraggio di vapori nei siti contaminati. Linee Guida SNPA n. 15/2018. ISBN: 978-88-448-0922-5

SNPA (2018). Sistemi di monitoraggio passivo del soil gas. Appendice C delle Linee Guida SNPA n. 15/2018. ISBN: 978-88-448-0922-5

Supelco (2013). A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications.

U.S.EPA (1998). Environmental Technology Verification Report, Soil Gas Sampling Technology, Quadrel Services, Inc., EMFLUX Soil Gas System. 600/R-98/096.

U.S.EPA (1999). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd Ed., Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes. EPA/625/R-96/010b.

U.S.EPA (1999). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, 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), EPA/625/R-96/010b.

U.S.EPA (2012). Guidelines for Using Passive Samplers to Monitor Organic Contaminants at Superfund Sediment Sites. OSWER Directive 9200.1-110 FS.

U.S.EPA. (2021) Regional Screening Levels (RSLs)-Generic Tables. Tables as of: November 2021. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables> (accessed on April 25, 2022).

Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson J., Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845-868.

Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., K. Van Huffel, K., Van Langenhove, H. (2011). Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly. *Atmospheric Environment* 45: 5828–5836.

Whetzel, J., Hodny, J., Anderson, H., Trethewey, H. (2009). Evaluation of the GORE(R) Module for Quantitative Passive Soil Gas and Air Sampling in VI Investigations. Proceedings of the AW&MA Vapor Intrusion 2009 Conference.

Woolfenden, E. (2010). Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2685-2694.

Zaninetta, L., Borrelli, R., Oldani, A, Vago, F., Gschwend, P., McFarlane, J., Baciocchi, R., Verginelli, I. (2017). Innovative technologies in site characterization: Passive Polyethylene sampling method for advanced monitoring of pollutants in sediments and soils. RemTech Europe 2017. Ferrara, Settembre 2017.

APPENDICE A
RISULTATI DELLE
SPERIMENTAZIONI SIN DI PORTO
MARGHERA

A1 Risultati della sperimentazione di agosto 2020

A1.1 Concentrazioni nelle acque sotterranee

In Tabella A1.1 sono mostrate le concentrazioni rilevate il 20 agosto 2020 nei campioni di acque sotterranee prelevate dal piezometro N2961 posto all'interno dell'area selezionata per la sperimentazione. Con riferimento a tale tabella si può osservare come le concentrazioni più elevate siano state riscontrate per Tetracloroetilene, 1,2-Dicloroetilene e Tricloroetilene.

Tabella A1.1 - Campagna agosto 2020: concentrazioni nelle acque sotterranee rilevate nelle acque prelevate in data 20/08/2020 dal piezometro N2961.

Parametro	U.M.	Concentrazione in acqua
Cloruro di vinile	µg/L	287
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/L	4.9
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/L	790
Tricloroetilene	µg/L	390
Tetracloroetilene	µg/L	3000
Esaclorobutadiene	µg/L	178

A1.2 Camera di flusso

In Tabella A1.2 sono mostrate le concentrazioni nella camera di flusso installata il 20/08/2020. In riferimento ai risultati riportati in tabella si può osservare che tutti i contaminanti ricercati sono risultati inferiori al limite di quantificazione indicando quindi basse emissioni dal sottosuolo dei composti di interesse nella zona selezionata per la sperimentazione.

Tabella A1.2 - Campagna agosto 2020: concentrazioni misurate nella camera di flusso installata il 20/08/2020.

Parametro	U.M.	Concentrazione misurata nella camera di flusso
Cloruro di vinile	µg/m ³	<0.3
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Tricloroetilene	µg/m ³	<0.5
Tetracloroetilene	µg/m ³	<0.5
Esaclorobutadiene	µg/m ³	<10

A1.3 Monitoraggio in aria con canister

In Tabella A1.3 sono riportate le concentrazioni dei diversi composti target rilevate nel monitoraggio in aria effettuato il 20/08/2020 usando un canister posizionato a 1.5

m di altezza da p.c. per 6 ore. In riferimento ai risultati ottenuti si può osservare come tutti i parametri ricercati siano risultati inferiori al limite di quantificazione, confermando gli esiti del monitoraggio con le camere di flusso che ha evidenziato emissioni non rilevabili dal sottosuolo dei composti di interesse nella zona selezionata per la sperimentazione.

Tabella A1.3 - Campagna agosto 2020: concentrazioni rilevate il 20/08/2020 in aria con il canister posizionato a 1.5 m da p.c.

Parametro	U.M.	Concentrazione in aria (canister a 1.5 m di altezza)
Cloruro di vinile	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<0.3
Trans-1,2-Dicloroetilene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<5
Cis-1,2-Dicloroetilene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<5
Tricloroetilene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<0.5
Tetracloroetilene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<0.5
Esaclorobutadiene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<10
Cloroformio	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<5

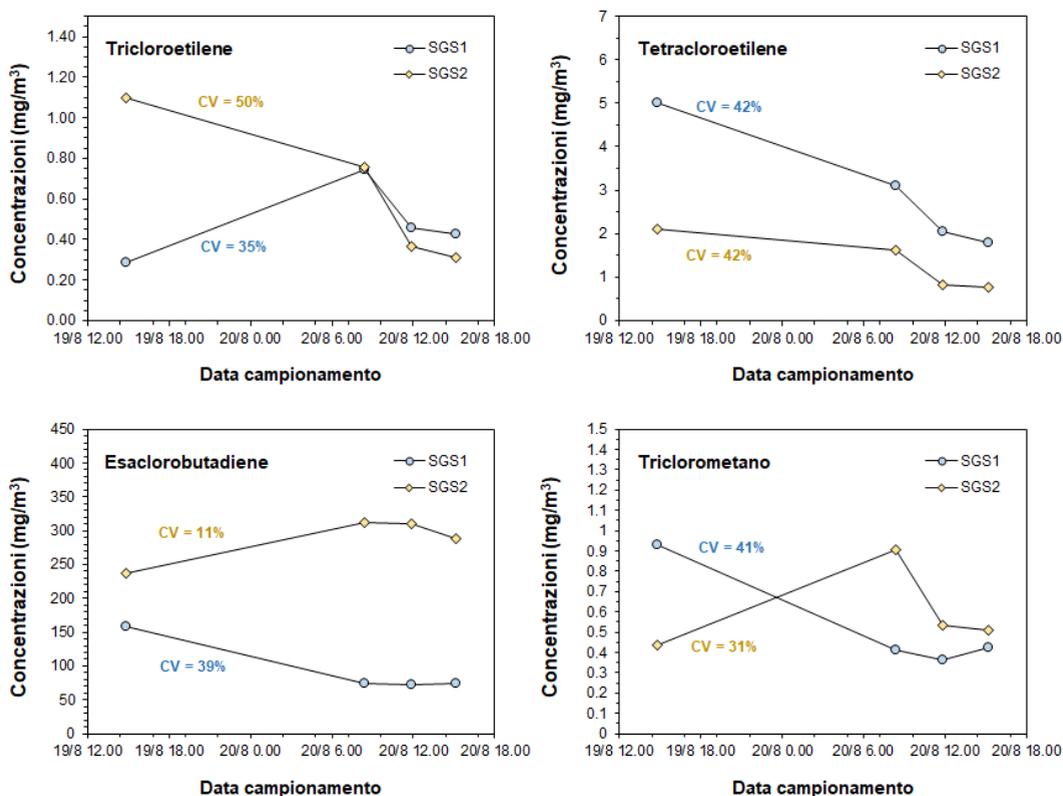
A1.4 Campionamento attivo dei gas interstiziali

In Tabella A1.4 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAV mediante il campionamento attivo dei gas interstiziali dalle sonde SGS01 e SGS02 con *vacuum bottle* effettuato il 19 e 20 agosto 2020. I risultati ottenuti mettono in evidenza una variazione giornaliera delle concentrazioni nel gas del suolo. In particolare, per Tricloroetilene e Tetracloroetilene nelle sonde SG01 e SG02 e per Triclorometano e Esaclorobutadiene nella sonda SGS02, si osservano nei tre campionamenti effettuati nel corso della giornata del 20 agosto, valori più alti nei campioni prelevati la mattina presto rispetto a quelli rilevati nel pomeriggio (Figura A1.1). Tale andamento, rilevato da ARPAV nella maggior parte delle campagne di monitoraggio attivo eseguite nel campo prova in precedenza, potrebbe essere legato ad un effetto di accumulo dei VOC nel sottosuolo durante le ore notturne quando la pressione dell'aria ambiente in prossimità del piano campagna è superiore a quella del gas del suolo. In termini di variabilità spaziale, le concentrazioni rilevate nelle due sonde risultano dello stesso ordine di grandezza evidenziando una eterogeneità della contaminazione abbastanza contenuta per Tricloroetilene e Tetracloroetilene. Nel caso dell'Esaclorobutadiene la contaminazione sembrerebbe essere invece più elevata in prossimità della sonda SGS02.

Tabella A1.4 - Campagna agosto 2020: risultati ARPAV sul campionamento attivo nelle due sonde soil gas survey (con vacuum bottle).

SONDA GIORNO ora		SGS01				SGS02			
		19/08/2020		20/08/2020		19/08/2020		20/08/2020	
		14:50	08:24	11:50	15:10	14:50	08:24	11:50	15:10
Triclorometano	µg/m ³	928	414	364	426	436	909	534	511
Tricloroetilene	µg/m ³	284	742	458	429	1096	756	363	312
Tetracloroetilene	µg/m ³	5015	3110	2043	1802	2110	1629	830	756
Esaclorobutadiene	µg/m ³	158148	74866	72392	73788	236704	312258	310598	287951

Figura A1.1 - Risultati ARPAV sul campionamento attivo nelle due sonde soil gas survey (con vacuum bottle).



In Tabella A1.5 sono mostrati i parametri di campo delle due sonde soil gas survey analizzati dopo lo spurgo. Dall'analisi di tali parametri non sembrerebbero emergere problemi di tenuta delle sonde essendo le concentrazioni di ossigeno post spurgo sempre inferiori al 18%.

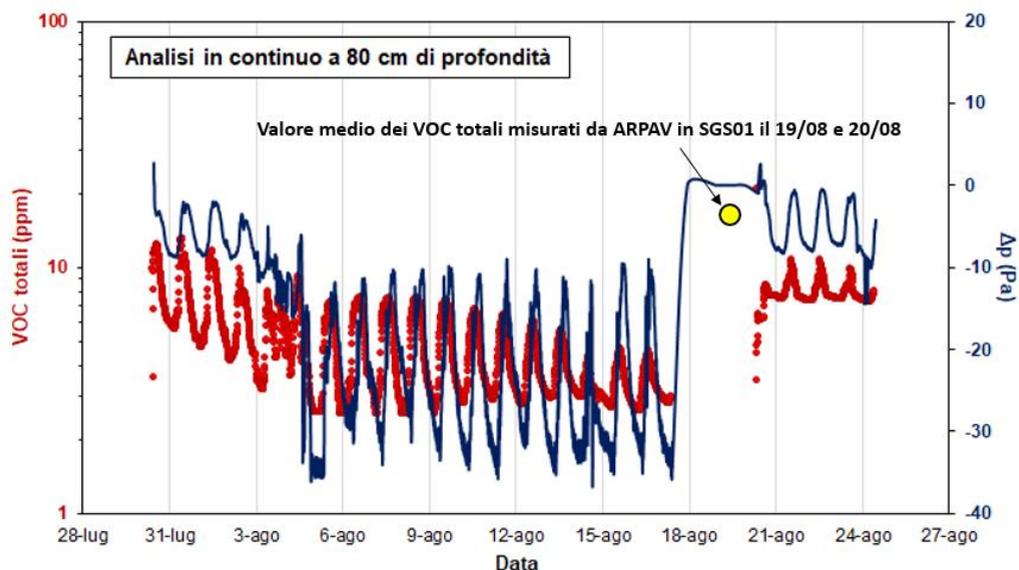
Tabella A1.5 - Campagna agosto 2020: parametri di campo del campionamento attivo (sonde soil gas survey).

Parametro	SGS01				SGS02			
	19/08/2020	20/08/2020			19/08/2020	20/08/2020		
	14:50	08:24	11:50	15:10	14:50	08:24	11:50	15:10
O ₂ (%)	15.85	17.35	17.25	17.05	15.95	16.45	17.55	17.525
CO ₂ (%)	4.585	3.14	2.935	2.87	4.16	3.925	3	2.7
CH ₄ (%)	0.17	0.16	0.02	0.075	0.15	0.235	0.2	0.055
PID (ppm)	21	15.655	15.23	14.95	30.465	39.75	33.3	29.75

A1.5 Monitoraggio in continuo dei gas interstiziali

In Figura A1.2 vengono mostrati gli andamenti delle concentrazioni di VOC totali e della differenza di pressione analizzati dalla società Copernico nelle due sonde *soil gas survey* SGS01 e SGS02 nel periodo in cui è stata effettuata la sperimentazione. Da tale grafico si possono osservare delle fluttuazioni giornaliere (mediamente di un fattore 3 durante l'arco della giornata) delle concentrazioni di VOC totali a 80 cm di profondità da p.c. con valori massimi nelle prime ore del pomeriggio. Da tale grafico si può inoltre osservare come le fluttuazioni delle concentrazioni di VOC seguano l'andamento delle fluttuazioni della pressione barometrica. Va evidenziato che le differenze di pressione misurate sono qualitativamente coerenti da un punto di vista del trend ma non dal punto di vista del valore assoluto, che risulta anomalo avendo riscontrato valori anche di -20 Pa (in contrasto con quanto tipicamente rilevato nel gas del suolo che si attesta nell'ordine di qualche Pa). Pertanto, è probabile che nella fase di installazione ci sia stata una perdita di taratura del sensore. Va evidenziato che le misure in continuo nelle sonde sono state sospese durante i campionamenti attivi effettuati nelle due sonde i giorni 19 e 20 agosto da ARPAV. Pur non avendo, quindi, una perfetta corrispondenza temporale tra i dati del monitoraggio attivo e quelli del monitoraggio in continuo, si può evidenziare che i valori di VOC totali misurati da ARPAV in SGS01 durante la fase di campionamento sono risultati di circa 10 volte più alti dei valori rilevati da Copernico con il misuratore in continuo. Tale differenza potrebbe essere riconducibile in parte ad un diverso fattore di risposta dei PID utilizzati e in parte al filtro utilizzato da Copernico e non da ARPAV in testa al PID.

Figura A1.2 - Campagna agosto 2020: monitoraggio in continuo dei gas interstiziali da sonde permanenti (SGS01 e SGS02): luglio-agosto 2020.



A1.6 Campionatori passivi a base di film di polietilene

I campioni di PE esposti al suolo sono stati analizzati dal laboratorio di Eni R&D di Novara per la determinazione dei seguenti analiti:

- Cloruro di vinile
- 1,1-Dicloroetilene
- 1,1-Dicloroetano
- 1,2-Dicloroetano
- Trans-1,2-Dicloroetilene
- Cis-1,2-Dicloroetilene
- Tricloroetilene
- Tetracloroetilene
- Esaclorobutadiene
- 1,1,2-Tricloroetano

In tali analisi la maggior parte degli analiti sono risultati inferiori al limite di quantificazione (LOQ). I contaminanti riscontrati nella maggior parte dei campioni sopra il LOQ sono risultati il Tricloroetilene, Tetracloroetilene e Esaclorobutadiene

(Tabella A1.6) e pertanto nelle successive elaborazioni si farà riferimento a tali composti. Si evidenzia che tale risultato è coerente con quanto rilevato da ARPAV nel campionamento attivo del gas del suolo in cui sono state rilevate concentrazioni superiori al LOQ per Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Esaclorobutadiene e Triclorometano. Va evidenziato che il parametro Triclorometano, rilevato in tutti i campionamenti attivi, nel PE non è stato ricercato.

Tabella A1.6 - Esiti PE nei 4 campionatori multi-livello (sonde temporanee) installati ad agosto 2020.

Parametro	Esiti monitoraggio passivo con PE
Cloruro di vinile	Sempre inferiore a LOQ
1,1-Dicloroetilene	Sempre inferiore a LOQ
1,1-Dicloroetano	Sempre inferiore a LOQ
1,2-Dicloroetano	Sempre inferiore a LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	Sempre inferiore a LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	Sempre inferiore a LOQ
Tricloroetilene	Sopra LOQ
Tetracloroetilene	Sopra LOQ
Esaclorobutadiene	Sopra LOQ
1,1,2-Tricloroetano	Rilevato in tracce in qualche campione

Nelle tabelle seguenti sono riportate le concentrazioni dei 3 analiti target (Tricloroetilene, Tetracloroetilene e Esaclorobutadiene) determinate nei film di polietilene (C_{PE}) e quelle derivate in aria o nei gas interstiziali ($C_{soil-gas}$) utilizzando i coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) come discusso nel paragrafo 4.6. Qualora siano stati analizzati più campioni di polietilene nella tabella vengono riportati entrambi i risultati esplicitando il quantitativo di polietilene analizzato. I limiti di quantificazione nel PE e nel gas del suolo per alcuni analiti target in funzione del quantitativo di PE analizzato sono riportati nel paragrafo 4.7 (Tabella 4.3).

Si evidenzia che per l'Esaclorobutadiene, come discusso nel par. 4.6, il K_{pea} è stato ricavato dal valore del coefficiente di ripartizione ottanolo-aria (K_{oa}) sulla base della correlazione empirica determinata sperimentalmente per altri composti clorurati e idrocarburi aromatici. Tenendo conto che tale correlazione empirica è stata determinata per composti con $\log K_{oa}$ maggiori di 2 e inferiori a 4.4 (Figura 4.12) e che il valore di $\log K_{oa}$ per l'Esaclorobutadiene è di 5.16 (Tabella 4.2), il coefficiente di ripartizione polietilene-aria per tale composto va considerato come indicativo. Va inoltre evidenziato che, come descritto in precedenza (par. 4.3), nel caso dell'Esaclorobutadiene il tempo di esposizione adottato (24 ore) potrebbe essere stato non sufficiente a raggiungere una condizione di equilibrio. Pertanto, le concentrazioni stimate con il PE per l'Esaclorobutadiene con tempi di esposizione di 3-24 ore potrebbero essere sottostimati rispetto a quelli effettivi attesi una volta raggiunte le condizioni di equilibrio. Per tali ragioni, per tale composto le

concentrazioni nei gas interstiziali dedotte dalle analisi del polietilene vanno considerate come indicative.

In Tabella A1.7 sono riportati i risultati ottenuti con il campionatore passivo posto in aria a 1.5 m di altezza in prossimità della sonda SGS01.

Tabella A1.7 - Risultati campionamento in aria in prossimità della sonda SGS01. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01 ARIA AMBIENTE (PE = 270.3 mg)	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{aria} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.002	0.01
Tetracloroetilene	759	0.14	0.2
Esaclorobutadiene	40557	0.07	0.002

In Tabella A1.8, Tabella A1.9 e Tabella A1.10 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (30, 60 e 90 cm) con il campionatore passivo A installato in prossimità della sonda SGS01.

Tabella A1.8 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS01 a 30 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01A @30cm (PE1 = 40 mg)		SGS01A @30cm (PE2 = 119.4 mg)	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.01	0.06	0.01	0.04
Tetracloroetilene	759	0.71	0.94	0.36	0.47
Esaclorobutadiene	40557	19.6	0.48	12.3	0.30

Tabella A1.9 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS01 a 60 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01A @60cm (PE1 = 29.5 mg)		SGS01A @60cm (PE2 = 71.6 mg)	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.015	0.08	0.011	0.06
Tetracloroetilene	759	0.6	0.84	0.1	0.17
Esaclorobutadiene	40557	38.8	0.96	37.5	0.93

Tabella A1.10 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS01 a 90 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01A @90cm (PE1 = 29.5 mg)		SGS01A @90cm (PE2 = 54.9 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.33	1.7	0.58	3.0
Tetracloroetilene	759	6.7	8.8	12.5	16.5
Esaclorobutadiene	40557	10.7	0.3	15.5	0.4

In Tabella A1.11, Tabella A1.12 e Tabella A1.13 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (30, 60 e 90 cm) con il campionatore passivo B installato in prossimità della sonda SGS01.

Tabella A1.11 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS01 a 30 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01B @30cm (PE1 = 32.2 mg)		SGS01B @30cm (PE2 = 12.34 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.019	0.10	0.006	0.03
Tetracloroetilene	759	1.3	1.7	0.1	0.2
Esaclorobutadiene	40557	2.9	0.07	5.0	0.12

Tabella A1.12 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS01 a 60 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01B @60cm (PE1 = 29.6 mg)		SGS01B @60cm (PE2 = 114.7 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.04	0.23	0.08	0.41
Tetracloroetilene	759	6.0	7.9	9.3	12.2
Esaclorobutadiene	40557	3.7	0.09	4.2	0.10

Tabella A1.13 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS01 a 90 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01B @90cm (PE1 = 33.6 mg)		SGS01B @90cm (PE2 = 11.49 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.10	0.55	0.19	1.01
Tetracloroetilene	759	8.3	10.9	11.6	15.4
Esaclorobutadiene	40557	4.6	0.11	4.4	0.11

In Tabella A1.14 sono riportati i risultati ottenuti con il campionatore passivo posto in aria a 1.5 m di altezza in prossimità della sonda SGS02.

Tabella A1.14 - Risultati campionamento in aria in prossimità della sonda SGS02. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS02 ARIA AMBIENTE (PE=269.4 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{aria} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.003	0.014
Tetracloroetilene	759	0.11	0.15
Esaclorobutadiene	40557	0.06	0.002

In Tabella A1.15, Tabella A1.16, Tabella A1.17 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (20, 64 e 92 cm) con il campionatore passivo A installato in prossimità della sonda SGS02.

Tabella A1.15 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS02 a 20 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS02A @20cm (PE1 = 35 mg)		SGS02A @20cm (PE2 = 118.9 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.012	0.06	0.007	0.04
Tetracloroetilene	759	2.4	3.1	2.7	3.6
Esaclorobutadiene	40557	1.9	0.046	0.8	0.021

Tabella A1.16 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS02 a 64 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS02A @64cm (PE1 = 24.1 mg)		SGS02A @64cm (PE2 = 55.1 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.015	0.078	0.018	0.095
Tetracloroetilene	759	0.6	0.8	0.8	1.0
Esaclorobutadiene	40557	10.8	0.3	9.5	0.2

Tabella A1.17 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS02 a 92 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS02A @92cm (PE1 = 21.1 mg)		SGS02A @92cm (PE2 = 46.6 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.079	0.41	0.108	0.57
Tetracloroetilene	759	6.4	8.4	11.6	15.3
Esaclorobutadiene	40557	31.6	0.78	29.5	0.73

In Tabella A1.18, Tabella A1.19 e Tabella A1.20 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (20, 64 e 92 cm) con il campionatore passivo B installato in prossimità della sonda SGS02.

Tabella A1.18 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS02 a 20 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS02B @20cm (PE1 = 31.6 mg)		SGS02B @20cm (PE2 = 10.57 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.01	0.06	0.01	0.04
Tetracloroetilene	759	0.3	0.4	0.0	0.1
Esaclorobutadiene	40557	3.3	0.08	1.1	0.03

Tabella A1.19 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS02 a 64 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS02B @64cm (PE1 = 27.1 mg)		SGS02B @64cm (PE2 = 64.5 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.03	0.14	0.03	0.15
Tetracloroetilene	759	1.0	1.4	0.5	0.6
Esaclorobutadiene	40557	4.6	0.11	1.7	0.04

Tabella A1.20 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS02 a 92 cm da p.c. Indagine agosto 2020.

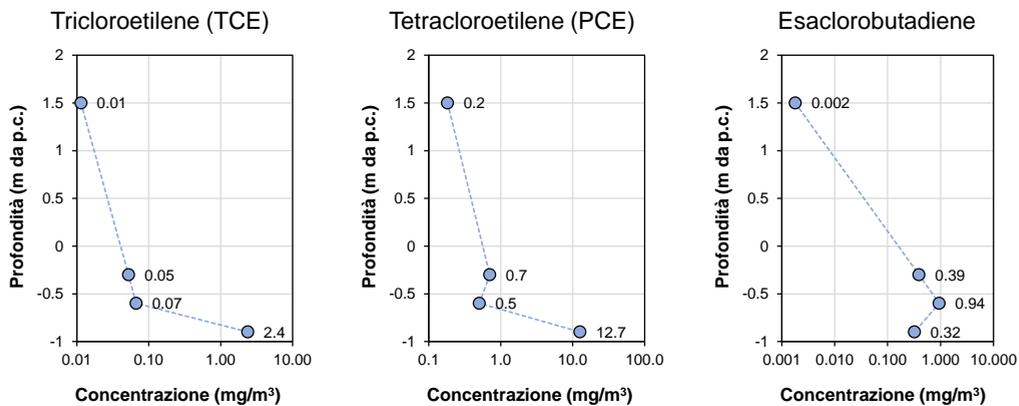
Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS02B @92cm (PE1 = 26.3 mg)		SGS02B @92cm (PE2 = 53.9 mg)	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.07	0.39	0.10	0.53
Tetracloroetilene	759	2.6	3.4	4.0	5.2
Esaclorobutadiene	40557	16.3	0.40	13.9	0.34

In Figura A1.3 e Figura A1.4 vengono mostrati i profili ottenuti nei diversi campionatori installati nella campagna di agosto 2020. Con riferimento ai risultati ottenuti, si osserva per il Tricloroetilene e il Tetracloroetilene un aumento delle concentrazioni di circa un fattore 10 con l'aumentare della profondità di campionamento. Tale andamento non si osserva per l'Esaclorobutadiene che risulta invece abbastanza costante con la profondità. Confrontando invece i risultati ottenuti con i due campionatori posti ad una distanza di circa 2 metri uno dall'altro si osservano profili e valori assoluti abbastanza coerenti tra loro ad indicazione di una moderata eterogeneità spaziale della contaminazione. In valore assoluto le concentrazioni rilevate nel sottosuolo alle diverse profondità risultano dello stesso ordine di grandezza nei due campionatori.

In merito ai risultati ottenuti in aria con il campionatore passivo, si evidenzia che per il Tricloroetilene e Tetracloroetilene sono state rilevate concentrazioni più elevate di quelle ottenute mediante campionamento con il canister che invece sono risultate inferiori al limite di quantificazione. Tale risultato potrebbe essere legato al fatto che il campionatore passivo è stato esposto per un periodo più lungo rispetto al canister (24 ore contro 6 ore) fornendo una concentrazione rappresentativa mediata che tiene conto delle fluttuazioni di concentrazione giornaliere tipicamente attese in aria.

Figura A1.3 - Esiti campionamento passivo con PE per i campionatori posti in prossimità della sonda SGS01. Indagine agosto 2020.

Campionatore passivo A - SGS1



Campionatore passivo B - SGS1

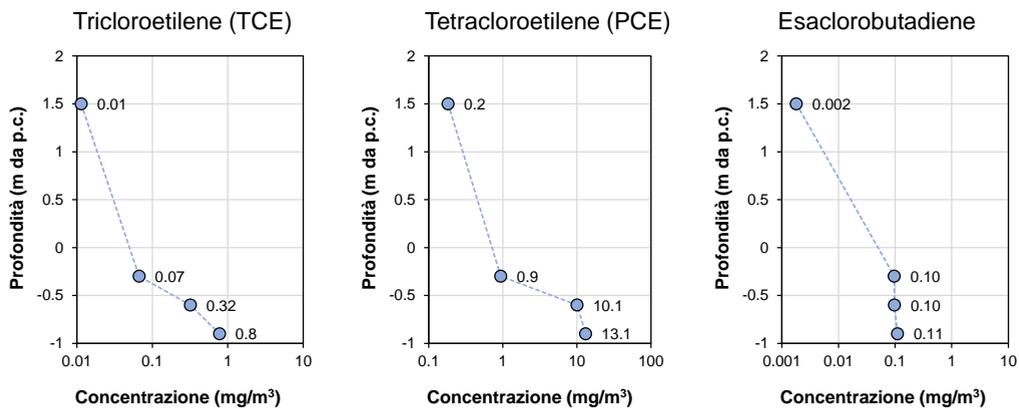
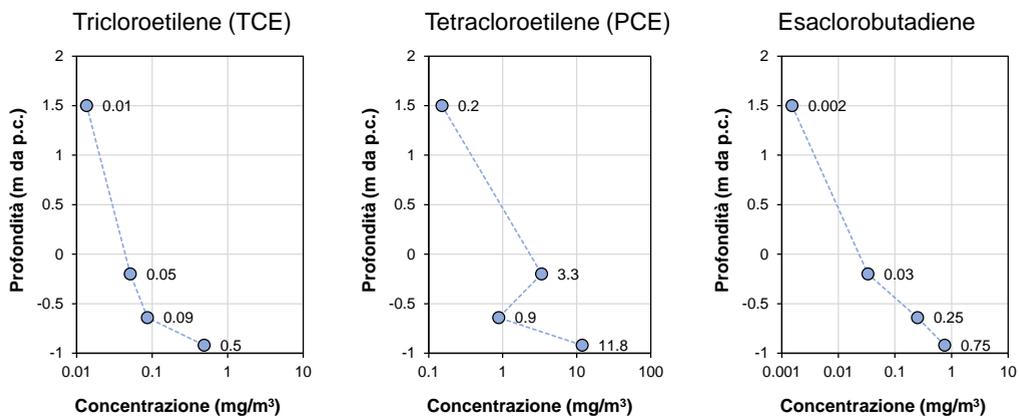
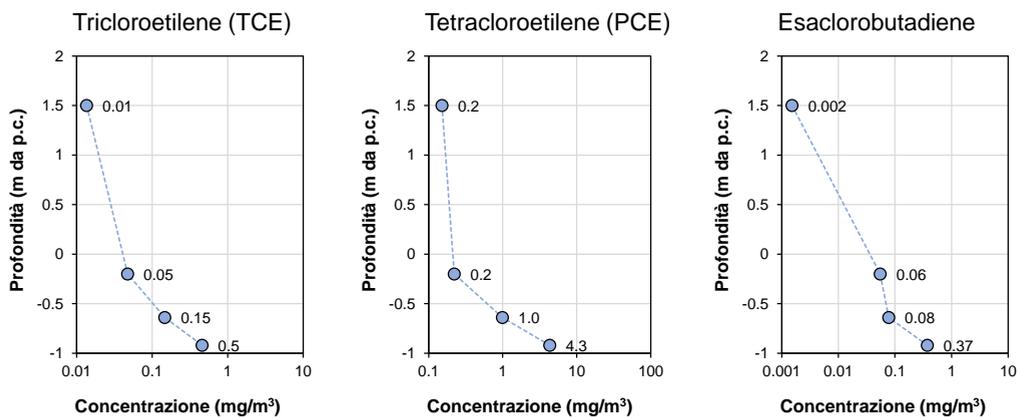


Figura A1.4 - Esiti campionamento passivo con PE per i campionatori posti in prossimità della sonda SGS02. Indagine agosto 2020.

Campionatore passivo A - SGS2



Campionatore passivo B - SGS2



A1.7 Campionatori passivi WMS

In Tabella A1.21 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAV con i campionatori passivi WMS installati nelle sonde permanenti SGP1 e SGP2. Va evidenziato che i WMS sono stati posizionati anche all'interno dei campionatori sviluppati da Eni. Il monitoraggio effettuato con il WMS ha consentito di rilevare concentrazioni superiori al LOQ limitatamente al Tetracloroetilene e all' Esaclorobutadiene. Il Tricloroetilene e Triclorometano, che erano stati rilevati con il sistema di campionamento attivo, sono invece risultati inferiori al LOQ utilizzando il WMS. In termini di variabilità spaziale i risultati ottenuti hanno evidenziato delle concentrazioni più elevate (di circa un fattore 3-4) nella sonda SGP2. Va evidenziato che per l'Esaclorobutadiene, il coefficiente di uptake (UR) da utilizzare per la conversione della massa rilevata nel campionatore in concentrazione non era disponibile nell'elenco definito dal fornitore ma è stato estrapolato da ARPAV sulla base di analogie con le colonne cromatografiche.

Tabella A1.21 - Risultati monitoraggio passivo con i campionatori WMS installati nelle sonde SGP1 e SGP2. Indagine agosto 2020.

SOSTANZA	SONDA	PERM. P2 (SGP2)			PERM. P1 (SGP1)		
	DURATA (h) UR (mL/min)	4 A	4 B	4 C	24 A	24 B	24 C
Massa Adsorbita (μg)							
Tetracloroetilene	1.1	2.3	2	1.9	4.6	4.6	4.5
Esaclorobutadiene	6	27.4	21.5	21.4	34.9	27.4	20.5
Concentrazione attesa nel soil gas (mg/m^3)							
Tetracloroetilene	1.1	8.71	7.58	7.20	2.90	2.90	2.84
Esaclorobutadiene	6	19.03	14.93	14.86	4.04	3.17	2.37

A2 Risultati della sperimentazione di febbraio 2022

A2.1 Concentrazioni nelle acque sotterranee

In Tabella A2.1 sono mostrate le concentrazioni rilevate il 24 febbraio 2022 nel campione di acque sotterranee prelevato dal piezometro N2961 posto all'interno dell'area selezionata per la sperimentazione. Con riferimento a tale tabella si può osservare come le concentrazioni più elevate siano state riscontrate per il Tetracloroetilene, 1,2-Dicloroetilene e Tricloroetilene. Tale risultato è coerente con quanto riscontrato nella campagna di agosto 2020.

Tabella A2.1 - Concentrazioni nelle acque sotterranee rilevate nelle acque prelevate in data 24/02/2022 dal piezometro N2961. Indagine febbraio 2022.

Parametro	U.M.	Concentrazione in acqua
Cloruro di vinile	µg/L	246
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/L	15.4
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/L	2360
Tricloroetilene	µg/L	1990
Tetracloroetilene	µg/L	4200
Esaclorobutadiene	µg/L	108
Cloroformio	µg/L	<0.1

A2.2 Camera di flusso

In Tabella A2.2 sono mostrate le concentrazioni nella camera di flusso installata il 24/02/2022. In riferimento ai risultati riportati in tabella si può osservare che, ad eccezione del Tetracloroetilene, tutti i contaminanti ricercati sono risultati inferiori al limite di quantificazione indicando quindi basse emissioni dal sottosuolo dei composti di interesse nella zona selezionata per la sperimentazione. Tale risultato è coerente con quanto riscontrato nella campagna di agosto 2020.

Tabella A2.2 - Concentrazioni misurate nella camera di flusso installata 24/02/2022.

Parametro	U.M.	Concentrazione misurata nella camera di flusso
Cloruro di vinile	µg/m ³	<0.3
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Tricloroetilene	µg/m ³	<0.5
Tetracloroetilene	µg/m ³	1.46
Esaclorobutadiene	µg/m ³	<10
Cloroformio	µg/m ³	<5

A2.3 Monitoraggio in aria con canister

In Tabella A2.3 sono riportate le concentrazioni dei diversi composti target rilevate nel monitoraggio in aria effettuato il 24/02/2022 usando un canister posizionato a 1.5 m di altezza da p.c. per 6 ore. In riferimento ai risultati ottenuti si può osservare come tutti i parametri ricercati siano risultati inferiori al limite di quantificazione confermando gli esiti del monitoraggio con le camere di flusso che ha evidenziato basse emissioni dal sottosuolo dei composti di interesse nella zona selezionata per la sperimentazione. Tale risultato è sostanzialmente coerente con quanto riscontrato nella campagna di agosto 2020.

Tabella A2.3 - Concentrazioni rilevate il 24/02/2022 in aria con il canister posizionato a 1.5 m da p.c.

Parametro	U.M.	Concentrazione in aria (canister a 1.5 m di altezza)
Cloruro di vinile	µg/m ³	<0.3
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Tricloroetilene	µg/m ³	<0.5
Tetracloroetilene	µg/m ³	<0.5
Esaclorobutadiene	µg/m ³	<10
Cloroformio	µg/m ³	<5

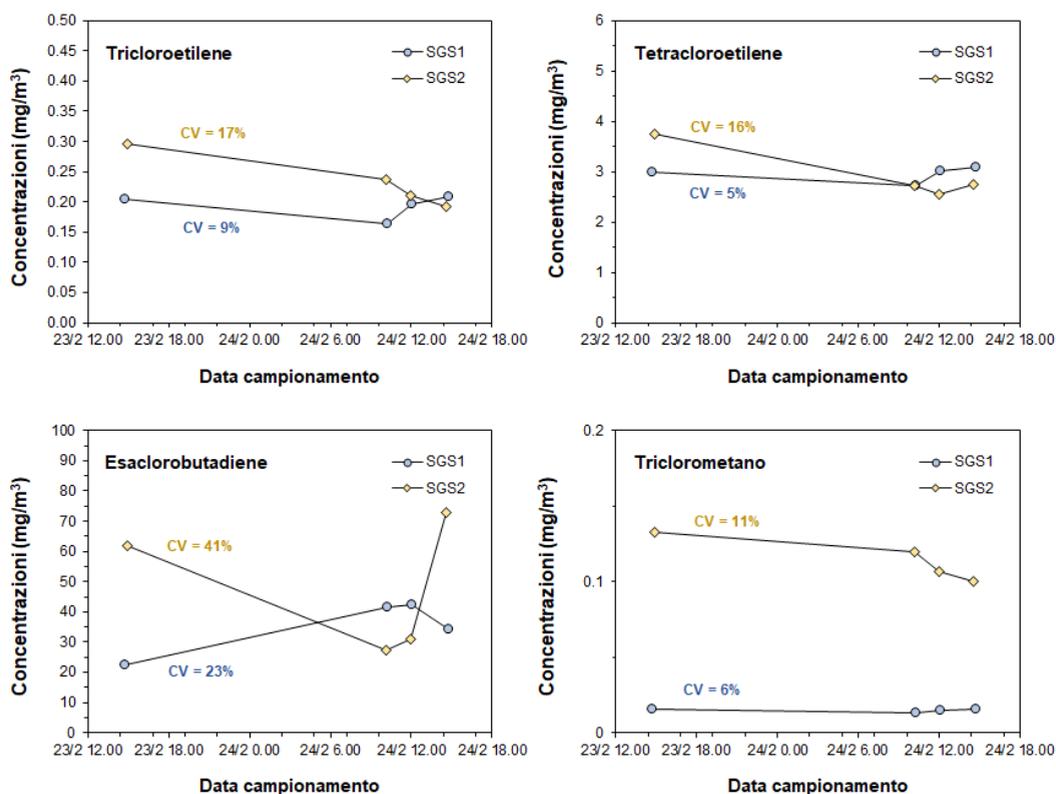
A2.4 Campionamento attivo dei gas interstiziali

In Tabella A2.4 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAV mediante il campionamento attivo del gas del suolo dalle sonde SGS01 e SGS02 con vacuum bottle effettuato il 23 e 24 febbraio 2022. I risultati ottenuti mettono in evidenza, soprattutto per Tricloroetilene e Tetracloroetilene, come, rispetto alla campagna di agosto 2020, in questa sperimentazione la variazione giornaliera delle concentrazioni nei gas interstiziali risulta molto modesta, come dimostrato dal basso coefficiente di variazione (CV) ottenuto nei 4 campionamenti effettuati (Tabella A2.4).

Tabella A2.4 - Risultati ARPAV sul campionamento attivo nelle due sonde soil gas survey (con vacuum bottle). Indagine febbraio 2022.

SONDA		SGS01				SGS02			
GIORNO		23/02/2022		24/02/2022		23/02/2022		24/02/2022	
Ora		14:45	10:15	12:05	14:45	14:55	10:10	12:00	14:35
Triclorometano	µg/m ³	15	13	15	15	133	120	107	100
Tricloroetilene	µg/m ³	204	164	197	208	296	236	210	193
Tetracloroetilene	µg/m ³	2995	2723	3009	3080	3738	2723	2551	2744
1,3 Esaclorobutadiene	µg/m ³	22555	41492	42470	34378	61968	27422	30894	72914

Figura A2.1 - Risultati ARPAV sul campionamento attivo nelle due sonde soil gas survey (con vacuum bottle). Indagine febbraio 2022.



In Tabella A2.5 sono mostrati i parametri di campo delle due sonde *soil gas survey* analizzati dopo lo spurgo. Si può osservare come in questa campagna le concentrazioni di ossigeno sono risultate abbastanza elevate nelle due sonde (>19%). Tale risultato sembrerebbe suggerire che potrebbe essere avvenuta una permeazione di aria dalla superficie legata alla limitata profondità del tratto fenestrato della sonda.

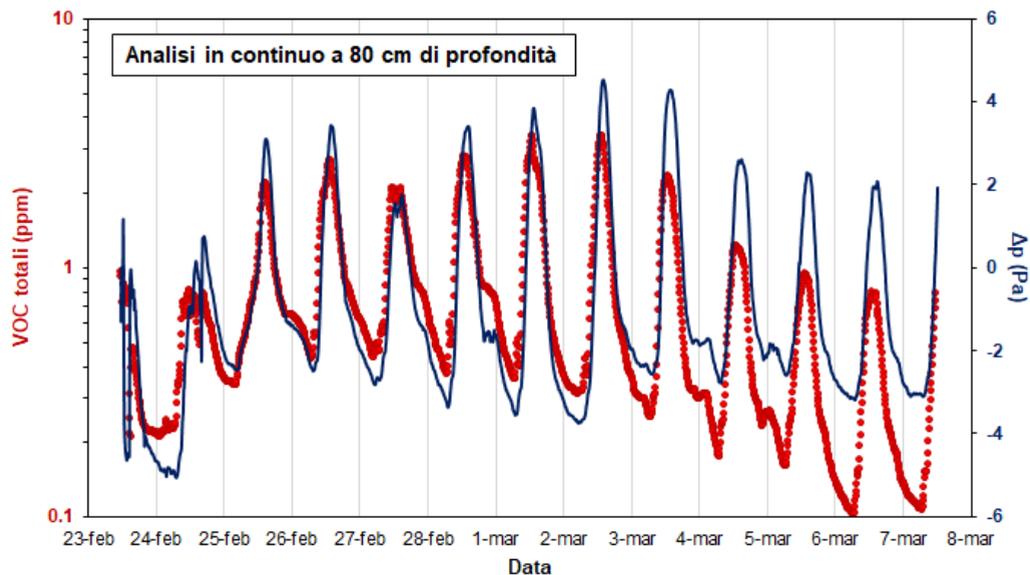
Tabella A2.5 - Parametri di campo del campionamento attivo (sonde soil gas survey). Indagine febbraio 2022.

SONDA	GIORNO	SGS01				SGS02			
		23/02/2022		24/02/2022		23/02/2022		24/02/2022	
		Ora	14:45	10:15	12:05	14:45	14:55	10:10	12:00
O ₂	%	19.4	20.35	20.5	20.05	19.1	19.89	20.18	19.79
CO ₂	%	0.41	0.47	0.265	0.31	0.57	0.515	0.415	0.495
CH ₄	%	0.1	0.3	0.04	0.062	0.21	0.15	-	0.12
H ₂ S	%	-	1	1	-	1	1	-	-
PID	ppm	11	6.9	6.5	7	14.7	14.5	13.34	13.05

A2.5 Monitoraggio in continuo dei gas interstiziali

In Figura A2.2 vengono mostrati gli andamenti delle concentrazioni di VOC totali e della differenza di pressione analizzati dalla società Copernico nelle due sonde *soil gas survey* SGS01 e SGS02 nel periodo in cui è stata effettuata la sperimentazione. Da tale grafico si possono osservare delle fluttuazioni giornaliere (mediamente di un fattore 5 durante l'arco della giornata) delle concentrazioni di VOC totali a 80 cm di profondità da p.c. con valori massimi nelle prime ore del pomeriggio. Da tale grafico si può inoltre osservare come le fluttuazioni delle concentrazioni di VOC risultino quasi perfettamente sovrapponibili all'andamento delle fluttuazioni della pressione barometrica. Tale risultato potrebbe quindi confermare la possibile permeazione di aria dalla superficie legata alla presenza del dreno della sonda a bassa profondità suggerita dagli alti valori di ossigeno rilevati da ARPAV durante il campionamento attivo. Va evidenziato che come per la precedente campagna di agosto 2020, anche in questo caso i valori di VOC totali misurati da ARPAV in SGS01 durante la fase di campionamento sono risultati di circa 10 volte più alti dei valori rilevati da Copernico con il misuratore in continuo. Tale differenza, come discusso in precedenza, potrebbe essere riconducibile in parte ad un diverso fattore di risposta dei PID utilizzati e in parte al filtro utilizzato da Copernico e non da ARPAV in testa al PID.

Figura A2.2 - Monitoraggio in continuo gas interstiziali da sonde permanenti (SGS01 e SGS02): febbraio-marzo 2022.



A2.6 Campionatori passivi a base di film di polietilene

I campioni di PE esposti al suolo sono stati analizzati dal laboratorio di Eni Novara per la determinazione dei seguenti analiti:

- Cloruro di vinile
- 1,1-Dicloroetilene
- 1,1-Dicloroetano
- 1,2-Dicloroetano
- Trans-1,2-Dicloroetilene
- Cis-1,2-Dicloroetilene
- Tricloroetilene
- Tetracloroetilene
- Esaclorobutadiene
- 1,1,2-Tricloroetano

In tali analisi la maggior parte degli analiti sono risultati inferiori al limite di quantificazione (LOQ). Coerentemente con la campagna di agosto 2020, i contaminanti riscontrati frequentemente sopra il LOQ sono risultati il Tricloroetilene, Tetracloroetilene e Esaclorobutadiene (Tabella A2.6) e pertanto nelle successive elaborazioni si farà riferimento a tali composti. Si evidenzia che tale risultato è coerente anche con quanto rilevato da ARPAV nel campionamento attivo del gas del suolo in cui sono state rilevate concentrazioni superiori al LOQ per Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Esaclorobutadiene e Triclorometano. Va evidenziato che il parametro Triclorometano nel PE non è stato ricercato.

Tabella A2.6 - Esiti PE nei 4 campionatori multi-livello (sonde temporanee) installati a febbraio 2022.

Parametro	Esiti monitoraggio passivo con PE
Cloruro di vinile	Sempre inferiore a LOQ
1,1-Dicloroetilene	Sempre inferiore a LOQ
1,1-Dicloroetano	Rilevato in tracce in qualche campione
1,2-Dicloroetano	Sempre inferiore a LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	Sempre inferiore a LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	Rilevato in tracce in qualche campione
Tricloroetilene	Sopra LOQ
Tetracloroetilene	Sopra LOQ
Esaclorobutadiene	Sopra LOQ
1,1,2-Tricloroetano	Sempre inferiore a LOQ

Nelle tabelle seguenti sono riportate le concentrazioni dei 3 analiti target (Tricloroetilene, Tetracloroetilene e Esaclorobutadiene) determinate nei film di polietilene (C_{PE}) e quelle derivate nei gas interstiziali ($C_{soil-gas}$) utilizzando i coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) come discusso nel paragrafo 4.6. Per i limiti di quantificazione nel PE e nel gas del suolo (in funzione del quantitativo di PE analizzato) si può far riferimento alla Tabella 4.3 nel paragrafo 4.7.

Come già evidenziato in precedenza, si sottolinea che per l'Esaclorobutadiene, il K_{pea} è stato ricavato dal valore del coefficiente di ripartizione ottanolo-aria (K_{oa}) sulla base della correlazione empirica determinata sperimentalmente per altri composti clorurati e idrocarburi aromatici. Tenendo conto che tale correlazione empirica è stata determinata per composti con $\text{Log } K_{oa}$ maggiori di 2 e inferiori a 4.4 (Figura 4.12) e che il valore di $\text{Log } K_{oa}$ per l'Esaclorobutadiene è di 5.16 (Tabella 4.2), il coefficiente di ripartizione polietilene-aria per tale composto va considerato come indicativo. Va inoltre evidenziato che, come descritto in precedenza (par. 4.3), nel caso dell'Esaclorobutadiene il tempo di esposizione adottato (24 ore) potrebbe essere stato non sufficiente a raggiungere una condizione di equilibrio. Pertanto, le concentrazioni stimate con il PE per l'Esaclorobutadiene con tempi di esposizione di 3-24 ore potrebbero essere sottostimati rispetto a quelli effettivi attesi una volta raggiunte le condizioni di equilibrio. Per tali ragioni, per tale composto le concentrazioni nei gas interstiziali dedotte dalle analisi del polietilene vanno considerate come indicative.

Tabella A2.7 - Risultati campionatore in prossimità della sonda SGS01 per un'esposizione di 3 ore. Indagine febbraio 2022.

Analita	K_{pea} L/Kg	SGS01					
		PE-SGS01 3h 30cm		PE-SGS01 3h 50cm		PE-SGS01 3h 80cm	
		$\mu\text{g/gPE}$	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/gPE}$	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/gPE}$	$\mu\text{g/m}^3$
Tricloroetilene	191	0.2	819	0.8	4298	0.8	4396
Tetracloroetilene	759	4.6	6037	23.4	30798	14.5	19089
Esaclorobutadiene	40557	<LOQ	<LOQ	16	394	221	5449

Tabella A2.8 - Risultati campionatore in prossimità della sonda SGS02 per un'esposizione di 3 ore. Indagine febbraio 2022.

Analita	K_{pea} L/Kg	SGS02					
		PE-SGS02 3h 30cm		PE-SGS02 3h 50cm		PE-SGS02 3h 80cm	
		$\mu\text{g/gPE}$	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/gPE}$	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/gPE}$	$\mu\text{g/m}^3$
Tricloroetilene	191	0.2	798	0.4	2134	0.2	1035
Tetracloroetilene	759	4.7	6214	27.1	35726	3.2	4247
Esaclorobutadiene	40557	2.6	65	75	1851	3.2	78

Tabella A2.9 - Risultati campionario in prossimità della sonda SGS01 per un'esposizione di 6 ore. Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	SGS01					
		PE-SGS01 6h 30cm		PE-SGS01 6h 50cm		PE-SGS01 6h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.2	972	0.4	1922	1.0	5265
Tetracloroetilene	759	9.7	12810	19.6	25903	34.8	45902
Esaclorobutadiene	40557	5.3	131	36	898	86	2128

Tabella A2.10 - Risultati campionario in prossimità della sonda SGS02 per un'esposizione di 6 ore. Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	SGS02					
		PE-SGS02 6h 30cm		PE-SGS02 6h 50cm		PE-SGS02 6h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.0	17	0.6	3115	0.7	3674
Tetracloroetilene	759	0.1	149	5.0	6546	6.0	7893
Esaclorobutadiene	40557	<LOQ	<LOQ	1	36	4.2	104

Tabella A2.11 - Risultati campionario in prossimità della sonda SGS01 per un'esposizione di 18 ore (A). Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	SGS01					
		PE-SGS01 A 18h 30cm		PE-SGS01 A 18h 50cm		PE-SGS01 A 18h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.1	537	0.1	718	0.3	1672
Tetracloroetilene	759	11.9	15648	17.0	22404	24.7	32578
Esaclorobutadiene	40557	42.2	1040	68	1681	20	505

Tabella A2.12 - Risultati campionario in prossimità della sonda SGS02 per un'esposizione di 18 ore (A). Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	SGS02					
		PE-SGS02 A 18h 30cm		PE-SGS02 A 18h 50cm		PE-SGS02 A 18h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.1	398	0.4	2314	0.9	4859
Tetracloroetilene	759	4.3	5673	11.3	14935	14.2	18756
Esaclorobutadiene	40557	3.4	84	7	177	17.9	442

Tabella A2.13 - Risultati campionatore in prossimità della sonda SGS01 per un'esposizione di 18 ore (B). Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	SGS01					
		PE-SGS01 B 18h 30cm		PE-SGS01 B 18h 50cm		PE-SGS01 B 18h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.2	1056	1.7	9169	0.9	4954
Tetracloroetilene	759	16.3	21491	66.4	87582	78.7	103752
Esaclorobutadiene	40557	34.3	845	44	1083	144	3544

Tabella A2.14 - Risultati campionatore in prossimità della sonda SGS02 per un'esposizione di 18 ore (B). Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	SGS02					
		PE-SGS02 B 18h 30cm		PE-SGS02 B 18h 50cm		PE-SGS02 B 18h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.1	711	0.2	884	0.5	2723
Tetracloroetilene	759	9.1	12004	15.3	20149	60.2	79333
Esaclorobutadiene	40557	43.3	1067	145	3581	91.3	2250

Tabella A2.15 - Risultati campionatore in prossimità della camera di flusso per un'esposizione di 18 ore (A). Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	FC					
		PE-FC A 18h 30cm		PE-FC A 18h 50cm		PE-FC A 18h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.1	441	0.1	520	0.2	1278
Tetracloroetilene	759	9.6	12618	14.5	19049	4.9	6456
Esaclorobutadiene	40557	42.9	1057	82	2024	9	212

Tabella A2.16 - Risultati campionatore in prossimità della camera di flusso per un'esposizione di 18 ore (B). Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	FC					
		PE-FC B 18h 30cm		PE-FC B 18h 50cm		PE-FC B 18h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.1	566	0.3	1403	0.4	2275
Tetracloroetilene	759	4.3	5672	28.8	37913	24.2	31914
Esaclorobutadiene	40557	8.9	220	280	6915	42.0	1037

Tabella A2.17 - Risultati campionatore in prossimità della sonda SGS01 per un'esposizione di 24 ore. Indagine febbraio 2022.

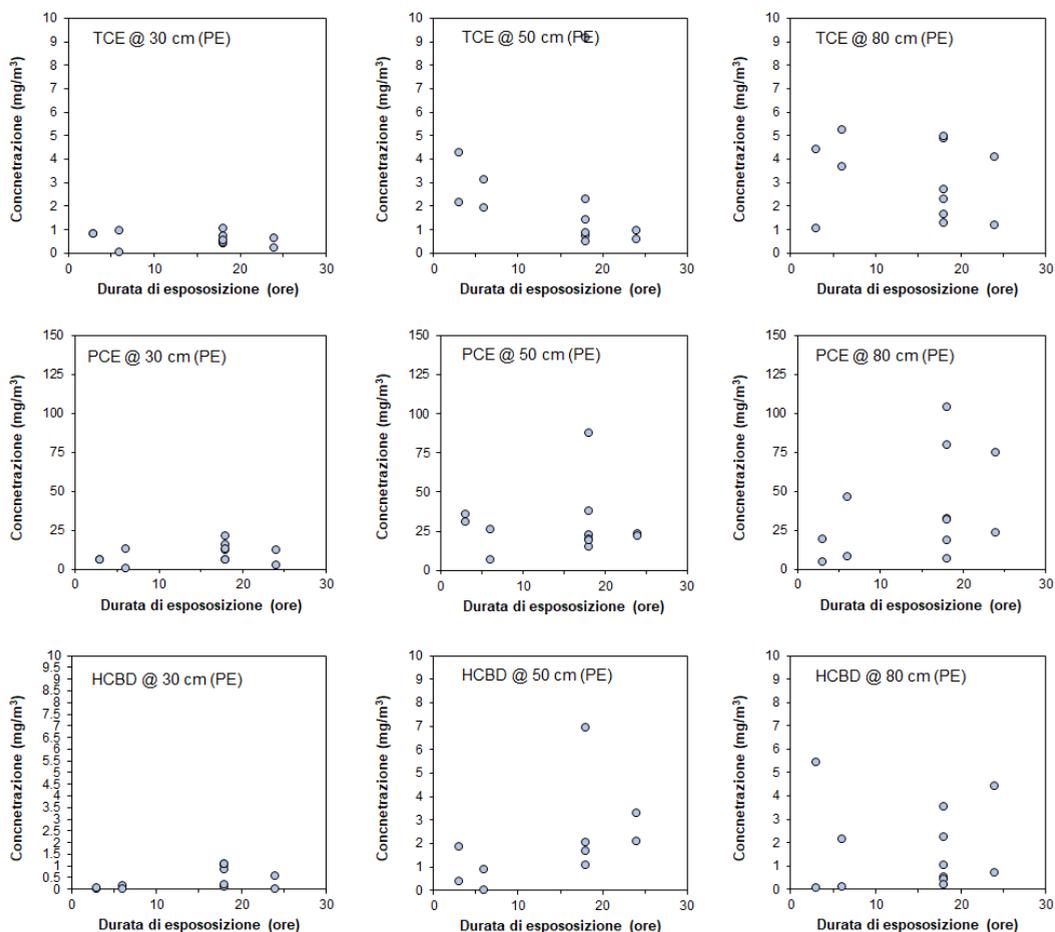
Analita	K _{pea} L/Kg	SGS01					
		PE-SGS01 24h 30cm		PE-SGS01 24h 50cm		PE-SGS01 24h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.0	226	0.1	604	0.2	1183
Tetracloroetilene	759	2.0	2601	17.6	23182	17.5	23011
Esaclorobutadiene	40557	<LOQ	<LOQ	134	3313	30	730

Tabella A2.18 - Risultati campionatore in prossimità della sonda SGS02 per un'esposizione di 24 ore. Indagine febbraio 2022.

Analita	K _{pea} L/Kg	SGS02					
		PE-SGS02 24h 30cm		PE-SGS02 24h 50cm		PE-SGS02 24h 80cm	
		µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³	µg/gPE	µg/m ³
Tricloroetilene	191	0.1	621	0.2	956	0.8	4107
Tetracloroetilene	759	9.3	12253	16.5	21768	56.5	74421
Esaclorobutadiene	40557	23.5	578	86	2113	179.3	4420

In Figura A2.3 vengono mostrate le concentrazioni stimate nei gas interstiziali a partire dalle concentrazioni di PE rilevate nei diversi campionatori in funzione del tempo di esposizione. Da tale figura si può osservare in primo luogo come le concentrazioni rilevate alle profondità di 50 e 80 cm siano mediamente più elevate di quelle rilevate nei campioni esposti a 30 cm di profondità da p.c. Sebbene ubicati in punti diversi (con conseguente possibile eterogeneità della contaminazione), da tali elaborazioni non si osservano per il Tricloroetilene e il Tetracloroetilene dei trend di aumento delle concentrazioni in funzione delle diverse durate di esposizione testate. Nel caso dell'Esaclorobutadiene, si osservano invece mediamente delle tendenze crescenti di concentrazione con l'aumentare della durata di esposizione. Tale evidenza, quindi, suggerisce che per l'Esaclorobutadiene i tempi di esposizione testati potrebbero non essere stati sufficienti a raggiungere delle condizioni di equilibrio.

Figura A2.3 - Concentrazioni stimate dai dati del PE in funzione della durata di esposizione. Indagine febbraio 2022.



A2.7 Campionatori passivi WMS

In Tabella A2.19 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAV con i campionatori passivi WMS installati nelle sonde permanenti SGP1 e SGP2 e in due dei campionatori sviluppati da Eni. Il monitoraggio effettuato ha consentito di rilevare concentrazioni superiori al LOQ limitatamente al Tetracloroetilene e all'Esaclorobutadiene. Il Tricloroetilene e Triclorometano rilevati con il sistema di campionamento attivo sono invece risultati inferiori al LOQ. Tale risultato è allineato con la campagna effettuata ad agosto 2020. Come discusso in precedenza, va evidenziato che per l'Esaclorobutadiene, il coefficiente di *uptake* (UR) da utilizzare per la conversione della massa rilevata nel campionario in concentrazione non era disponibile nell'elenco definito dal fornitore ma è stato estrapolato da ARPAV sulla base di analogie con le

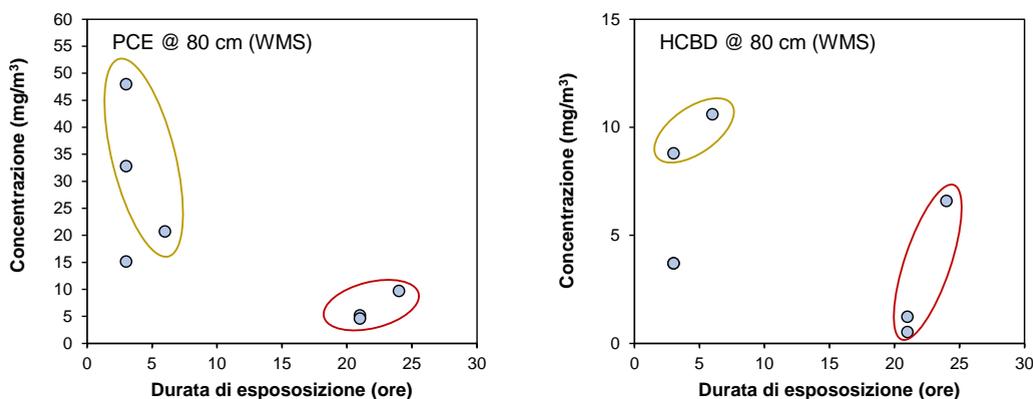
colonne cromatografiche. Pertanto, la concentrazione ottenuta per l'Esaclorobutadiene va considerata come indicativa.

Tabella A2.19 - Risultati monitoraggio passivo con i campionatori WMS installati nelle sonde SGP1 e SGP2. Indagine febbraio 2022.

SONDA		PERM. SGP1	PERM. SGP2	TEMP. S1	TEMP. S2			
DURATA (h)		3	22	6	3	20	3	20
Composti	UR (mL/min)	WMS-P1-3H/S	WMS-P1-22H/S	WMS-P2-6H/S	WMS-S1-3H/A	WMS-S1-20H/A	WMS-S2-3H/A	WMS-S2-20H/A
Massa Adsorbita (μg)								
Tetracloroetilene	1.1	9.5	15.4	8.2	6.5	7.2	<3	6.4
Esaclorobutadiene	6	9.5	57	22.9	<4	<4	<4	9.3
Concentrazione attesa nel soil gas (mg/m^3)								
Tetracloroetilene	1.1	48.0	9.7	20.7	32.8	5.2	<15.2	4.6
Esaclorobutadiene	6	8.8	6.6	10.6	<3.7	<0.5	<3.7	1.2

In Figura A2.4 vengono mostrate le concentrazioni di Tetracloroetilene ed Esaclorobutadiene stimate con il campionatore WMS in funzione della durata di esposizione. Sebbene ubicati in punti diversi (con conseguente possibile eterogeneità della contaminazione) nei campionatori passivi WMS le concentrazioni nel gas del suolo stimate con il coefficiente di uptake (UR) sono risultate mediamente più alte per tempi di esposizione minori (3-6 ore). Tale risultato potrebbe essere legato al fatto che dopo 21-24 ore i campionatori hanno raggiunto una condizione di saturazione con conseguente sottostima delle concentrazioni attese nei gas interstiziali.

Figura A2.4 - Concentrazioni stimate con il WMS in funzione della durata di esposizione. Indagine febbraio 2022.



A3 Risultati della sperimentazione di settembre 2022

A3.1 Concentrazioni nelle acque sotterranee

In Tabella A3.1 sono mostrate le concentrazioni rilevate il 20 settembre 2022 nel campione di acque sotterranee prelevato dal piezometro N2961 posto all'interno dell'area selezionata per la sperimentazione. Come si può osservare dalla tabella risultano concentrazioni più elevate il Tetracloroetilene, 1,2-Dicloroetilene e Tricloroetilene. Tale risultato è coerente con quanto riscontrato sia nella campagna di agosto 2020 che nella campagna di febbraio 2022. Rispetto alle campagne precedenti si può inoltre osservare un aumento nelle concentrazioni di Cloruro di vinile.

Tabella A3.1 - Concentrazioni nelle acque sotterranee rilevate nelle acque prelevate in data 20/09/2022 dal piezometro N2961. Indagine settembre 2022.

Parametro	U.M.	Concentrazione in acqua
Cloruro di vinile	µg/L	740
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/L	13.6
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/L	2310
Tricloroetilene	µg/L	1190
Tetracloroetilene	µg/L	2430
Esaclorobutadiene	µg/L	40
Cloroformio	µg/L	<0.1

A3.2 Camera di flusso

In Tabella A3.2 sono mostrate le concentrazioni nella camera di flusso installata il 20/09/2022. In riferimento ai risultati riportati in tabella si può osservare che, ad eccezione del Tetracloroetilene, tutti i contaminanti ricercati sono risultati inferiori al limite di quantificazione indicando quindi basse emissioni dal sottosuolo dei composti di interesse nella zona selezionata per la sperimentazione. Tale risultato è coerente con quanto riscontrato nelle campagne di agosto 2020 e febbraio 2022.

Tabella A3.2 - Concentrazioni misurate nella camera di flusso installata in data 20/09/2022.

Parametro	U.M.	Concentrazione misurata nella camera di flusso
Cloruro di vinile	µg/m ³	<0.3
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Tricloroetilene	µg/m ³	<0.5
Tetracloroetilene	µg/m ³	2.7
Esaclorobutadiene	µg/m ³	<10
Cloroformio	µg/m ³	<5

A3.3 Monitoraggio in aria con canister

In Tabella A3.3 sono riportate le concentrazioni dei diversi composti target rilevate nel monitoraggio in aria effettuato il 20/09/2022 usando un canister posizionato a 1.5 m di altezza da p.c. per 6 ore. In riferimento ai risultati ottenuti si può osservare come tutti i parametri ricercati siano risultati inferiori al limite di quantificazione confermando gli esiti del monitoraggio con le camere di flusso che ha evidenziato basse emissioni dal sottosuolo dei composti di interesse nella zona selezionata per la sperimentazione. Tale risultato è sostanzialmente coerente con quanto riscontrato nella campagna di agosto 2020 e nella campagna di febbraio 2022.

Tabella A3.3 - Concentrazioni rilevate il 20/09/2022 in aria con il canister posizionato a 1.5 m da p.c.

Parametro	U.M.	Concentrazione in aria (canister a 1.5 m di altezza)
Cloruro di vinile	µg/m ³	<0.3
Trans-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Cis-1,2-Dicloroetilene	µg/m ³	<5
Tricloroetilene	µg/m ³	<0.5
Tetracloroetilene	µg/m ³	<0.5
Esaclorobutadiene	µg/m ³	<10
Cloroformio	µg/m ³	<5

A3.4 Campionamento attivo dei gas interstiziali

In Tabella A3.4 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAV mediante il campionamento attivo del gas del suolo dalle sonde SGS01 e SGS02 con *vacuum bottle* effettuato il 19 e 20 settembre 2022.

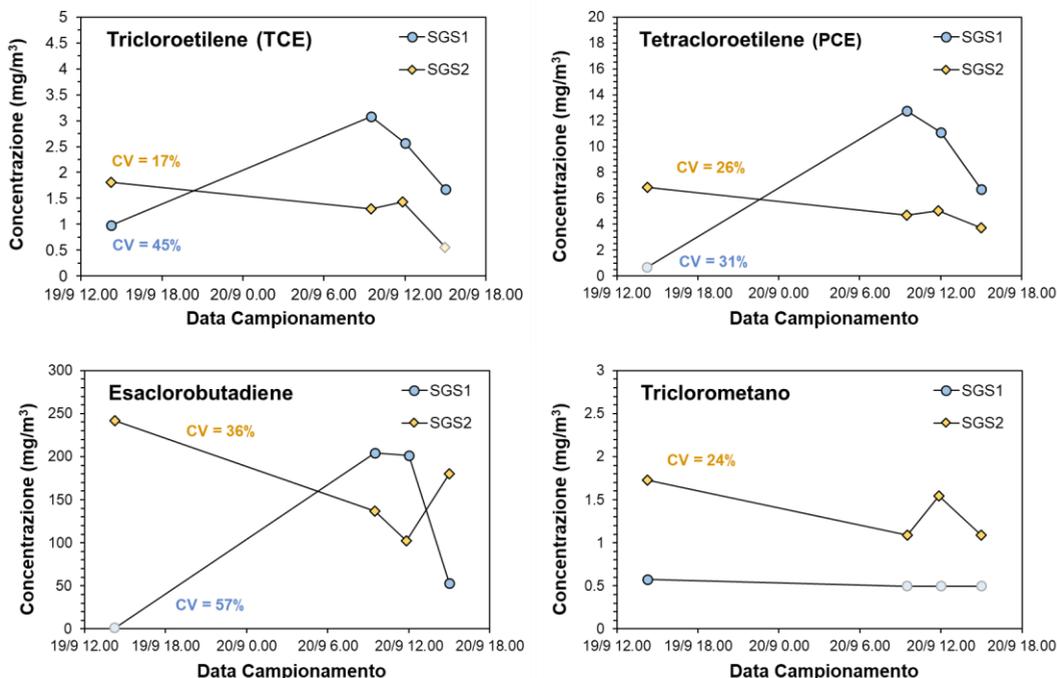
Tabella A3.4 - Risultati ARPAV sul campionamento attivo nelle due sonde soil gas survey (con vacuum bottle). Indagine settembre 2022.

SONDA		SGS01				SGS02			
GIORNO		19/09/2022		20/09/2022		23/02/2022		24/02/2022	
Ora		14:15	9:30	12:00	15:00	14:15	9:30	11:50	15:00
Triclorometano	µg/m ³	577	<497	<497	<497	1725	1089	1546	1089
Tricloroetilene	µg/m ³	980	3075	2572	1680	1811	1302	1434	<547
Tetracloroetilene	µg/m ³	<691	12743	11078	6699	6865	4717	5063	3709
Esaclorobutadiene	µg/m ³	<1086	204165	201667	52977	241471	137146	102034	180099

I risultati ottenuti mettono in evidenza una variazione giornaliera delle concentrazioni nei gas interstiziali piuttosto pronunciate, come si può osservare in Figura A3.1. Variabilità di questo tipo erano state riscontrate anche nella campagna di agosto 2020, contrariamente alla campagna di febbraio 2022, che aveva invece mostrato variazioni giornaliere modeste. Per l'Esaclorobutadiene si sono riscontrate differenze significative nelle concentrazioni ottenute nelle due sonde nella prima giornata di

campionamento (19/09/2022), mentre nella seconda giornata le concentrazioni sono risultate dello stesso ordine di grandezza.

Figura A3.1 - Risultati ARPAV sul campionamento attivo nelle due sonde soil gas survey (con vacuum bottle). Gli indicatori con una colorazione più chiara indicano i valori risultati inferiori al LOQ. Indagine settembre 2022.



In termini di variabilità spaziale, le concentrazioni rilevate nelle due sonde risultano dello stesso ordine di grandezza, seppur con una certa variabilità, evidenziando una eterogeneità della contaminazione abbastanza contenuta. I valori medi di concentrazione rilevati in ciascuna sonda sono riassunti in Tabella A3.5.

Tabella A3.5 - Concentrazioni medie rilevate con il campionamento attivo effettuato da ARPAV nelle due sonde soil gas survey (con vacuum bottle). Indagine settembre 2022.

SONDA		SGS01		SGS02	
		Media	Deviazione standard	Media	Deviazione standard
Triclorometano	mg/m ³	0.58	0	1.36	0.32
Tricloroetilene	mg/m ³	2.08	0.93	1.52	0.26
Tetracloroetilene	mg/m ³	10	3.12	5.09	1.39
Esaclorobutadiene	mg/m ³	153	87	165	60

Per il Tricloroetilene e il Tetracloroetilene risultano delle concentrazioni leggermente superiori in corrispondenza della sonda SGS01 mentre nel caso del Triclorometano la contaminazione sembrerebbe essere più elevata in prossimità della sonda SGS02 (le

concentrazioni riscontrate nella sonda SGS01 sono risultate quasi sempre inferiori al LOQ).

In Tabella A3.6 sono mostrati i parametri di campo delle due sonde *soil gas survey* analizzati dopo lo spurgo. Si può osservare come in questa campagna le concentrazioni di ossigeno sono risultate inferiori al 19%. Rispetto alla campagna di febbraio 2022 pertanto sembrerebbe che i fenomeni di permeazione di aria in corrispondenza della zona di campionamento siano risultati meno pronunciati, probabilmente a dimostrazione dell'efficacia dei lavori di impermeabilizzazione superficiale delle sonde effettuati tra le due campagne.

Tabella A3.6 - Parametri di campo del campionamento attivo (sonde soil gas survey). Indagine settembre 2022.

SONDA GIORNO Ora		SGS01				SGS02			
		23/02/2022		24/02/2022		23/02/2022		24/02/2022	
		14:15	09:30	12:00	15:00	14:15	09:30	11:50	15:00
O ₂	%	17.5	18.25	17.7	18	16.8	18.05	17.8	18.5
CO ₂	%	1.05	1.15	1.2	1.25	1.4	1.5	1.5	1.55
CH ₄	%	0.3	0.15	0.15	0.1	0.17	0.25	0.1	0.05
H ₂ S	%	-	-	1	0.5	-	-	1	0.5
PID	ppm	44.7	40.05	35.7	20.5	31.15	54	35	44.45

A3.5 Campionatori passivi WMS

In Tabella A3.7 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAV con i campionatori passivi WMS-SE (caratterizzati da dimensioni maggiori e *uptake rate* più elevati rispetto a quelli utilizzati nelle precedenti campagne) installati nelle sonde permanenti SGP1 e SGP2. In ciascuna sonda, sono stati testati i campionatori adottando un tempo di esposizione di 4 ore e di 19 ore. Il monitoraggio effettuato ha consentito di rilevare concentrazioni superiori al LOQ limitatamente al Tetracloroetilene e all'Esaclorobutadiene. Pertanto, in linea con le sperimentazioni di agosto 2020 e febbraio 2022 anche in questa campagna, il Tricloroetilene e Triclorometano rilevati con il sistema di campionamento passivo sono risultati inferiori al LOQ. Come si può osservare dalla tabella, non sono state rilevate differenze sostanziali in termini di concentrazioni tra i due punti indagati, né risultano variare particolarmente i risultati ottenuti con le due durate di esposizione testate.

Come discusso in precedenza, va evidenziato che per l'Esaclorobutadiene, il coefficiente di *uptake* (UR) da utilizzare per la conversione della massa rilevata nel campionatore in concentrazione non era disponibile nell'elenco definito dal fornitore ma è stato estrapolato da ARPAV sulla base di analogie con le colonne cromatografiche. Pertanto, la concentrazione ottenuta per l'Esaclorobutadiene va considerata come indicativa.

Tabella A3.7 - Risultati monitoraggio passivo con i campionatori WMS installati nelle sonde SGP1 e SGP2. Indagine settembre 2022.

Composti	SONDA	PERM. SGP1		PERM. SGP2	
	DURATA (h) UR (mL/min)	4 WMS-P1-4H	19 WMS-P1-19H	4 WMS-P2-4H	19 WMS-P2-19H
Massa Adsorbita (μg)					
Tetracloroetilene	3.9	9.8	28.4	4.9	28.5
Esaclorobutadiene	18	238.1	526.2	112.3	751.8
Concentrazione attesa nel soil gas (mg/m^3)					
Tetracloroetilene	3.9	10	6.39	5.24	6.41
Esaclorobutadiene	18	55	26	26	37

A3.6 Campionatori passivi a base di film di polietilene

I campioni di PE esposti al suolo sono stati analizzati dal laboratorio di Eni R&D di Novara per la determinazione dei seguenti analiti:

- Cloruro di vinile
- 1,1-Dicloroetilene
- 1,1-Dicloroetano
- 1,2-Dicloroetano
- Trans-1,2-Dicloroetilene
- Cis-1,2-Dicloroetilene
- Tricloroetilene
- Tetracloroetilene
- Esaclorobutadiene
- 1,1,2-Tricloroetano
- Triclorometano

In tali analisi la maggior parte degli analiti sono risultati inferiori al limite di quantificazione. (riportati in Tabella 4.3, nel paragrafo 4.7, in funzione del quantitativo di PE analizzato). I contaminanti riscontrati nella maggior parte dei campioni sopra il LOQ sono risultati il Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Esaclorobutadiene e Triclorometano (Tabella A3.8) e pertanto nelle successive elaborazioni si farà riferimento a tali composti. Si evidenzia che tale risultato è coerente con quanto rilevato da ARPAV nel campionamento attivo dei gas interstiziali in cui sono state rilevate concentrazioni superiori al LOQ per Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Esaclorobutadiene e Triclorometano.

Tabella A3.8 - Esiti PE nei 4 campionatori multi-livello (sonde temporanee) installati a settembre 2022.

Parametro	Esiti monitoraggio passivo con PE
Cloruro di vinile	Sempre inferiore a LOQ
1,1-Dicloroetilene	Sempre inferiore a LOQ
1,1-Dicloroetano	Sempre inferiore a LOQ
1,2-Dicloroetano	Sempre inferiore a LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	Sempre inferiore a LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	Rilevato in tracce in qualche campione
Tricloroetilene	Sopra LOQ
Tetracloroetilene	Sopra LOQ
Esaclorobutadiene	Sopra LOQ
1,1,2-Tricloroetano	Sempre inferiore a LOQ
Triclorometano	Sopra LOQ

Nelle tabelle seguenti sono riportate le concentrazioni dei 4 analiti target (Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Esaclorobutadiene e Triclorometano) determinate nei film di polietilene (C_{PE}) e quelle derivate in aria o nel gas del suolo ($C_{soil-gas}$) utilizzando i coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) come discusso nel paragrafo 5.6. Qualora siano stati analizzati più campioni di polietilene nella tabella viene mostrato il risultato in termini di media, esplicitando comunque il quantitativo di polietilene analizzato in ciascun campione.

Come già discusse per le precedenti campagne, si ribadisce che per l'Esaclorobutadiene, il K_{pea} è stato ricavato dal valore del coefficiente di ripartizione ottanolo-aria (K_{oa}) sulla base della correlazione empirica descritta nel par. 4.6. Tenendo conto che tale correlazione empirica è stata determinata per composti con $\log K_{oa}$ maggiori di 2 e inferiori a 4.4 (Figura 4.12) e che il valore di $\log K_{oa}$ per l'Esaclorobutadiene è di 5.16 (Tabella 4.2), il coefficiente di ripartizione polietilene-aria per tale composto va considerato come indicativo. Va inoltre evidenziato che, come descritto in precedenza (par. 4.3), nel caso dell'Esaclorobutadiene il tempo di esposizione adottato nelle precedenti sperimentazioni (24 ore) non era risultato sufficiente a raggiungere una condizione di equilibrio. Pertanto, nella campagna di settembre 2022 il tempo di esposizione dei film di PE per l'analisi dell'Esaclorobutadiene è stato di un mese, mentre è stato mantenuto il tempo di esposizione di 24 ore per gli altri composti.

In Tabella A3.9, Tabella A3.10, Tabella A3.11 e Tabella A3.12 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (20, 50 e 80 cm) con i campionatori passivi con film in PE A, B, C e D installati in prossimità della sonda SGS01.

Tabella A3.9 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS01 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 24 ore. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01A @20cm (PE1 = 112.4 mg PE2 = 181.9 mg)		SGS01A @50cm (PE1 = 88.7 mg PE2 = 70.1 mg)		SGS01A @80cm (PE1 = 78.6 mg PE2 = 89.4 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.008	0.04	0.1	0.53	0.45	2.4
Tetracloroetilene	759	1.3	1.66	14	18	44	57
Triclorometano	66	0.002	0.04	0.002	0.04	0.02	0.26

Tabella A3.10 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS01 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 24 ore. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01B @20cm (PE1 = 109.2 mg PE2 = 171.5 mg)		SGS01B @50cm (PE1 = 71.3 mg PE2 = 86.9 mg)		SGS01B @80cm (PE1 = 71.3 mg PE2 = 86.7 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.028	0.15	0.3	1.45	0.8	4.2
Tetracloroetilene	759	3.3	4.33	35	45.85	105	139
Triclorometano	66	0.003	0.04	0.004	0.06	0.01	0.09

Tabella A3.11 - Risultati camp. C in prossimità della sonda SGS01 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 24 ore. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01C @20cm (PE1 = 89.7 mg PE2 = 177.4 mg)		SGS01C @50cm (PE1 = 59 mg PE2 = 156.4 mg)		SGS01C @80cm (PE1 = 68 mg PE2 = 91 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.048	0.25	0.5	2.48	0.6	2.91
Tetracloroetilene	759	2.7	3.51	25	33	47	61
Triclorometano	66	0.003	0.05	0.03	0.46	0.03	0.49

Tabella A3.12 - Risultati camp. D in prossimità della sonda SGS01 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 1 mese. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01D @20cm (PE1 = 176.4 mg)		SGS01D @50cm (PE1 = 76.6 mg PE2 = 110.2 mg)		SGS01D @80cm (PE1 = 69.5 mg PE2 = 130.1 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.204	1.07	0.6	3.08	0.8	4.22
Tetracloroetilene	759	16.1	21	71	94	96	126
Triclorometano	66	0.007	0.11	0.013	0.19	0.01	0.17
Esaclorobutadiene	40557	192	4.74	633	16	1039	26

In Tabella A3.13, Tabella A3.14, Tabella A3.15 e Tabella A3.16 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (20, 50 e 80 cm) con i campionatori passivi con film in PE A, B, C e D installati in prossimità della sonda SGS02.

Tabella A3.13 - Risultati camp. A in prossimità della sonda SGS02 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 1 mese. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01A @20cm (PE1 = 191.7 mg)		SGS01A @50cm (PE1 = 70.5 mg PE2 = 110.2 mg)		SGS01A @80cm (PE1 = 63.8 mg PE2 = 123.1 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.03	0.13	0.1	0.65	0.5	2.42
Tetracloroetilene	759	2.5	3.34	14	19	56	74
Triclorometano	66	0.004	0.06	0.01	0.18	0.03	0.42
Esaclorobutadiene	40557	7	0.17	60	1.47	48	1.19

Tabella A3.14 - Risultati camp. B in prossimità della sonda SGS02 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 24 ore. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01B @20cm (PE1 = 80.1 mg PE2 = 98.5 mg)		SGS01B @50cm (PE1 = 82.6 mg PE2 = 96 mg)		SGS01B @80cm (PE1 = 54.4 mg PE2 = 104.1 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.007	0.04	0.2	0.86	0.5	2.68
Tetracloroetilene	759	0.5	0.66	12	16	11	14
Triclorometano	66	0.008	0.12	0.002	0.26	0.01	0.12

Tabella A3.15 - Risultati camp. C in prossimità della sonda SGS02 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 24 ore. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01C @20cm (PE1 = 88.3 mg PE2 = 120.2 mg)		SGS01C @50cm (PE1 = 93.5 mg PE2 = 59.7 mg)		SGS01C @80cm (PE1 = 54.4 mg PE2 = 85.4 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³	µg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.03	0.17	0.3	1.45	0.5	2.41
Tetracloroetilene	759	2	2.61	14	19	2.2	29
Triclorometano	66	0.01	0.15	0.06	0.95	0.06	0.92

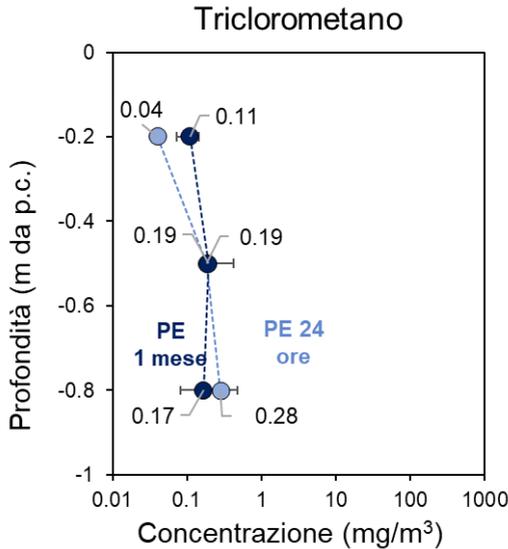
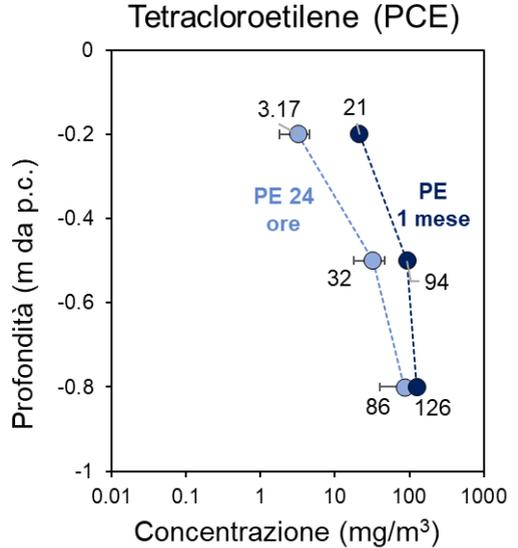
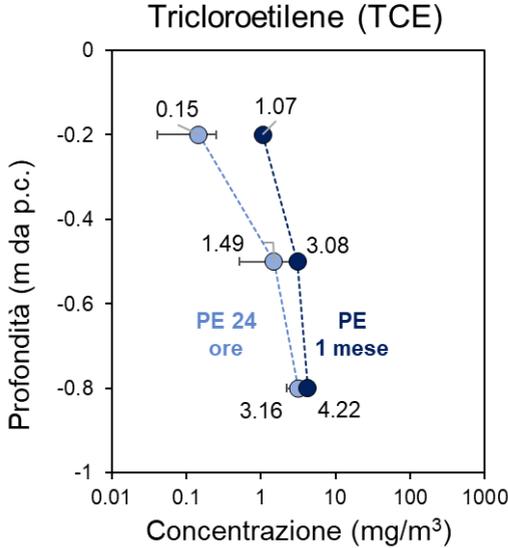
Tabella A3.16 - Risultati camp. D in prossimità della sonda SGS02 a 20, 50 e 80 cm da p.c. Tempo di esposizione dei film in PE di 24 ore. Indagine settembre 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	SGS01D @20cm (PE1 = 99.7 mg PE2 = 163.2 mg)		SGS01D @50cm (PE1 = 69.2 mg PE2 = 96mg)		SGS01D @80cm (PE1 = 45.7 mg PE2 = 94.2 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		μg/g _{PE}	mg/m ³	μg/g _{PE}	mg/m ³	μg/g _{PE}	mg/m ³
Tricloroetilene	191	0.05	0.27	0.2	1.24	0.4	2.12
Tetracloroetilene	759	3	4.51	17	22	41	54
Triclorometano	66	0.004	0.06	0.01	0.15	0.02	0.23

In Figura A3.2 e Figura A3.3 vengono mostrate le concentrazioni di TCE, PCE e Triclorometano stimate nei gas interstiziali alle diverse profondità considerate, a partire dalle concentrazioni di PE rilevate nei diversi campionatori per un tempo di esposizione di 24 ore e di 1 mese, nei campionatori posti rispettivamente in prossimità delle sonde SGS01 e SGS02. Dalle figure si può osservare come le concentrazioni rilevate per i due tempi di esposizione siano piuttosto coerenti tra loro, con delle differenze leggermente maggiori, rilevate per il PCE nei campionatori posti in prossimità della sonda SGS01. Tale evidenza, quindi, conferma che per il tempo di esposizione di 24 ore testato per TCE, PCE e Triclorometano sia sufficiente al raggiungimento delle condizioni di equilibrio.

Figura A3.2 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate con il campionatore passivo a base di polietilene (PE) in prossimità della sonda SGS01 per un tempo di esposizione di 24 ore e per un tempo di esposizione di 1 mese. Indagine settembre 2022.

Valori medi in prossimità della sonda SGS01

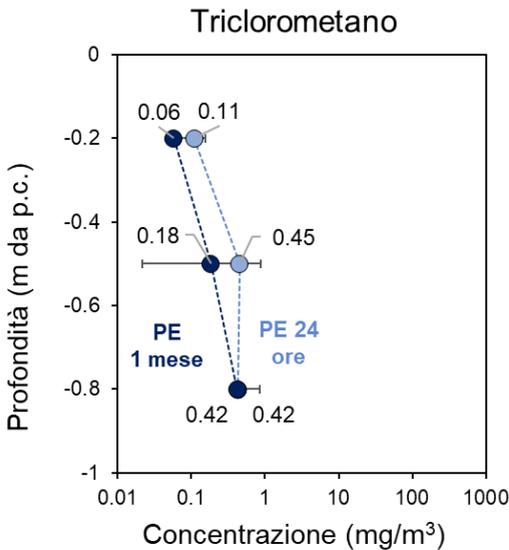
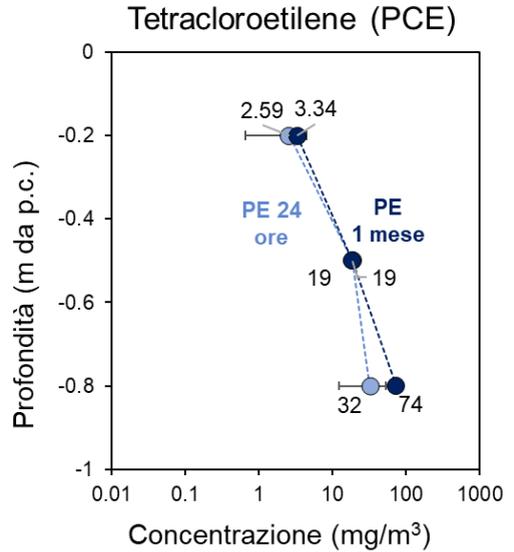
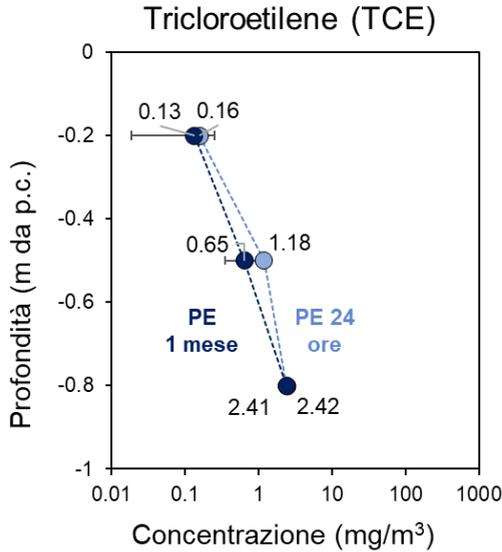


**Sperimentazione Marghera
Settembre 2022**

- **PE 24 ore:** valore medio delle concentrazioni misurate da Eni nei campionatori passivi a base di polietilene posti in prossimità della sonda SGS01 per un periodo di esposizione di 24 ore (3 campioni).
- **PE 1 mese:** valore della concentrazioni misurata da Eni nel campionatore passivo a base di polietilene in prossimità della sonda SGS01 per un periodo di esposizione di 1 mese (1 campioni).

Figura A3.3 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate con il campionatore passivo a base di polietilene (PE) in prossimità della sonda SGS02 per un tempo di esposizione di 24 ore e per un tempo di esposizione di 1 mese. Indagine settembre 2022.

Valori medi in prossimità della sonda SGS02



**Sperimentazione Marghera
Settembre 2022**

- **PE 24 ore:** valore medio delle concentrazioni misurate da Eni nei campionatori passivi a base di polietilene in prossimità della sonda SGS02 per un periodo di esposizione di 24 ore (3 campioni).
- **PE 1 mese:** valore delle concentrazioni misurate da Eni nel campionatore passivo a base di polietilene in prossimità della sonda SGS02 per un periodo di esposizione di 1 mese (1 campioni).

APPENDICE B
RISULTATI DELLE
SPERIMENTAZIONI SITO DI
FERRARA

B1 Risultati della sperimentazione di luglio 2022

B1.1 Monitoraggio in aria con canister

In Tabella B1.1 sono riportate le concentrazioni dei diversi composti target rilevate nel monitoraggio in aria effettuato il 6/07/2022 usando un canister posizionato all'altezza del p.c. per 4 ore. In riferimento ai risultati ottenuti si può osservare come, tra i parametri ricercati, tutti i composti clorurati siano risultati inferiori al limite di quantificazione. Sono invece state rilevate delle concentrazioni superiori al limite di quantificazione per i BTEX.

Tabella B1.1 - Campagna Ferrara luglio 2022: concentrazioni rilevate il 6/07/2022 in aria con il canister posizionato all'altezza del p.c.

Composto	U.M.	Concentrazione in aria (canister posizionato a p.c.)
Benzene	mg/m ³	0.0162
Toluene	mg/m ³	0.066
Etilbenzene	mg/m ³	0.025
m+p Xilene	mg/m ³	0.056
o-Xilene	mg/m ³	0.023
1,1-Dicloroetano	mg/m ³	<0.005
1,1-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.005
Cis-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.005
Trans-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.005
Tricloroetilene	mg/m ³	<0.005
Tetracloroetilene	mg/m ³	<0.01
Cloruro di vinile	mg/m ³	<0.005

B1.2 Campionamento attivo dei gas interstiziali

In Tabella B1.2 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAE mediante il campionamento attivo dei gas interstiziali dalla sonda SG-SEC002 con fiale effettuato il 5 e il 6 luglio 2022.

Tabella B1.2 - Ferrara luglio 2022: risultati ARPAE sul campionamento attivo nella sonda soil gas survey SG-SEC002 (con fiale).

SONDA GIORNO ora		SG-SEC002		
		05/07/2022	06/07/2022	
		15:00	14:00	16:00
Benzene	mg/m ³	582	651	425
Toluene	mg/m ³	2027	927	815
Etilbenzene	mg/m ³	442	178	155
m+p Xilene	mg/m ³	2322	750	899
o-Xilene	mg/m ³	703	266	488
1,1-Dicloroetano	mg/m ³	0.2	0.26	0.28
1,1-Dicloroetilene	mg/m ³	1.5	3	4.9

SONDA GIORNO ora		SG-SEC002		
		05/07/2022		06/07/2022
		15:00	14:00	16:00
Cis-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	0.11	0.2	0.11
Trans-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	2.3	1.6	0.9
Tricloroetilene	mg/m ³	0.25	0.32	0.06
Tetracloroetilene	mg/m ³	0.41	1.4	0.2
Cloruro di vinile	mg/m ³	5.7	7	28

In Tabella B1.3 sono mostrati i parametri di campo della sonda *soil gas survey* SG-SCE002 analizzati dopo lo spurgo. Dall'analisi di tali parametri non sembrerebbero emergere problemi di tenuta delle sonde essendo le concentrazioni di ossigeno post spurgo sempre inferiori al 7%.

Tabella B1.3 - Ferrara luglio 2022: parametri di campo del campionamento attivo (sonda soil gas survey SG-SEC002).

Parametro	SGS01		
	05/07/2022		06/07/2022
	15:00	14:00	15:00
O ₂ (%)	1.7	6.3	1.2
CO ₂ (%)	23.15	16.73	24.58
CH ₄ (%)	21.04	6.17	38.22
PID (ppm)	59.7	12.6	10.3

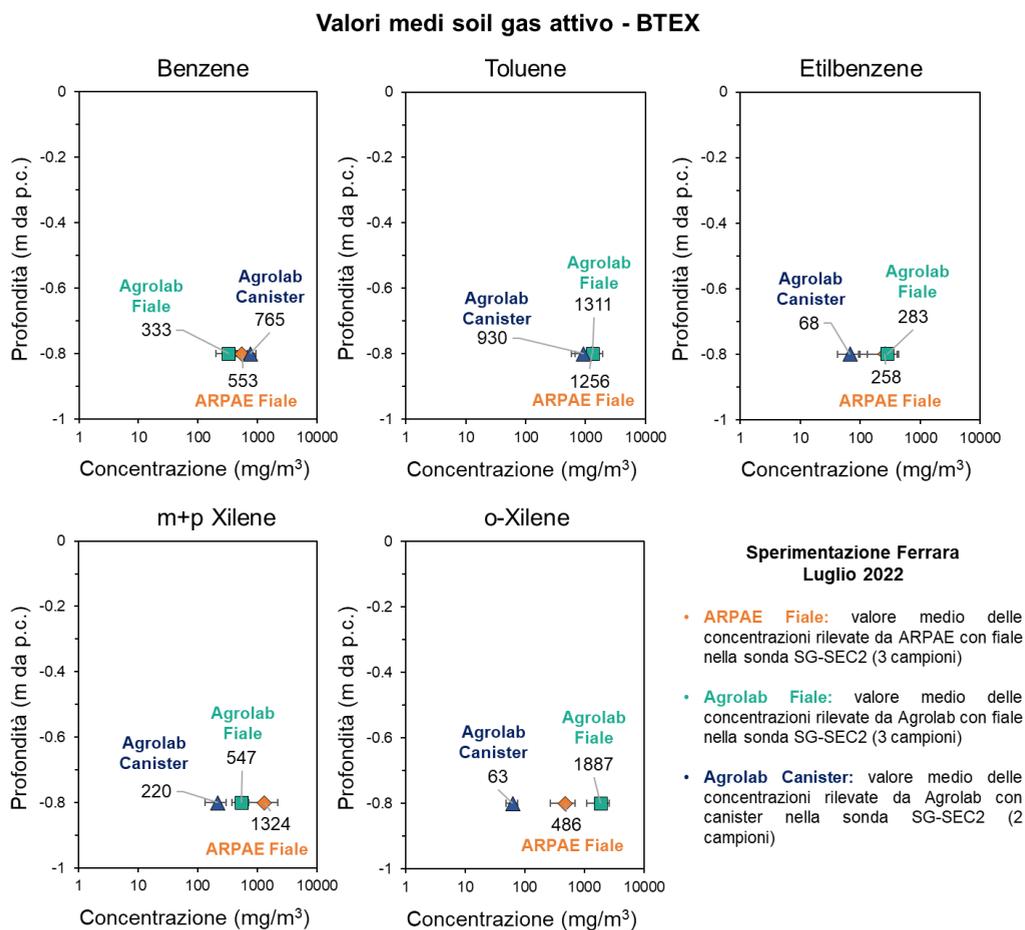
In Tabella B1.4 sono riportati i risultati ottenuti da Agrolab mediante il campionamento attivo del gas del suolo dalla sonda SG-SEC002 con fiale e con canister effettuato il 5 e 6 luglio 2022.

Tabella B1.4 - Ferrara luglio 2022: risultati Agrolab sul campionamento attivo nella sonda soil gas survey SG-SEC002 (con fiale e canister).

SONDA CAMPIONAMENTO GIORNO ora		SG-SEC002				
		Fiale			Canister	
		05/07/2022 15:00	06/07/2022 15:15 13:50		05/07/2022 15:00	06/07/2022 13:50
Benzene	mg/m ³	186	441	373	900	630
Toluene	mg/m ³	2030	842	1060	1120	740
Etilbenzene	mg/m ³	457	183	208	86	49
m+p Xilene	mg/m ³	670	349	622	280	160
o-Xilene	mg/m ³	2620	1070	1970	73	53
1,1-Dicloroetano	mg/m ³	0.1	0.7	0.2	1.5	1.0
1,1-Dicloroetilene	mg/m ³	0.2	1.5	0.4	14.8	10.8
Cis-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	0.0	0.1	0.0	0.4	0.3
Trans-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	0.4	1.0	0.5	2.0	1.4
Tricloroetilene	mg/m ³	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
Tetracloroetilene	mg/m ³	1.0	0.6	0.9	0.1	0.1
Cloruro di vinile	mg/m ³	1.2	1.9	1.7	38	35

In Figura B1.1 sono messe a confronto le concentrazioni medie (con relativa barra di errore indicante la deviazione standard dei risultati ottenuti) ottenute per i BTEX da ARPAE (con campionamento tramite fiale) e da Agrolab (con campionamento tramite fiale e canister) nel monitoraggio attivo effettuato nella sonda *soil gas survey* SG-SEC002. Per alcuni composti si può osservare una certa variabilità tra i valori ottenuti con le diverse modalità di campionamento attivo. In particolare, le concentrazioni ottenute con il campionamento tramite canister risultano sempre (eccetto che per il Benzene) inferiori rispetto a quelle ottenute con il campionamento con fiale. Confrontando invece i valori ottenuti con le fiale da ARPAE ed Agrolab si può osservare come questi siano tra loro allineati per Benzene, Toluene ed Etilbenzene, mentre si osserva un maggiore discostamento tra le concentrazioni ottenute per gli Xileni.

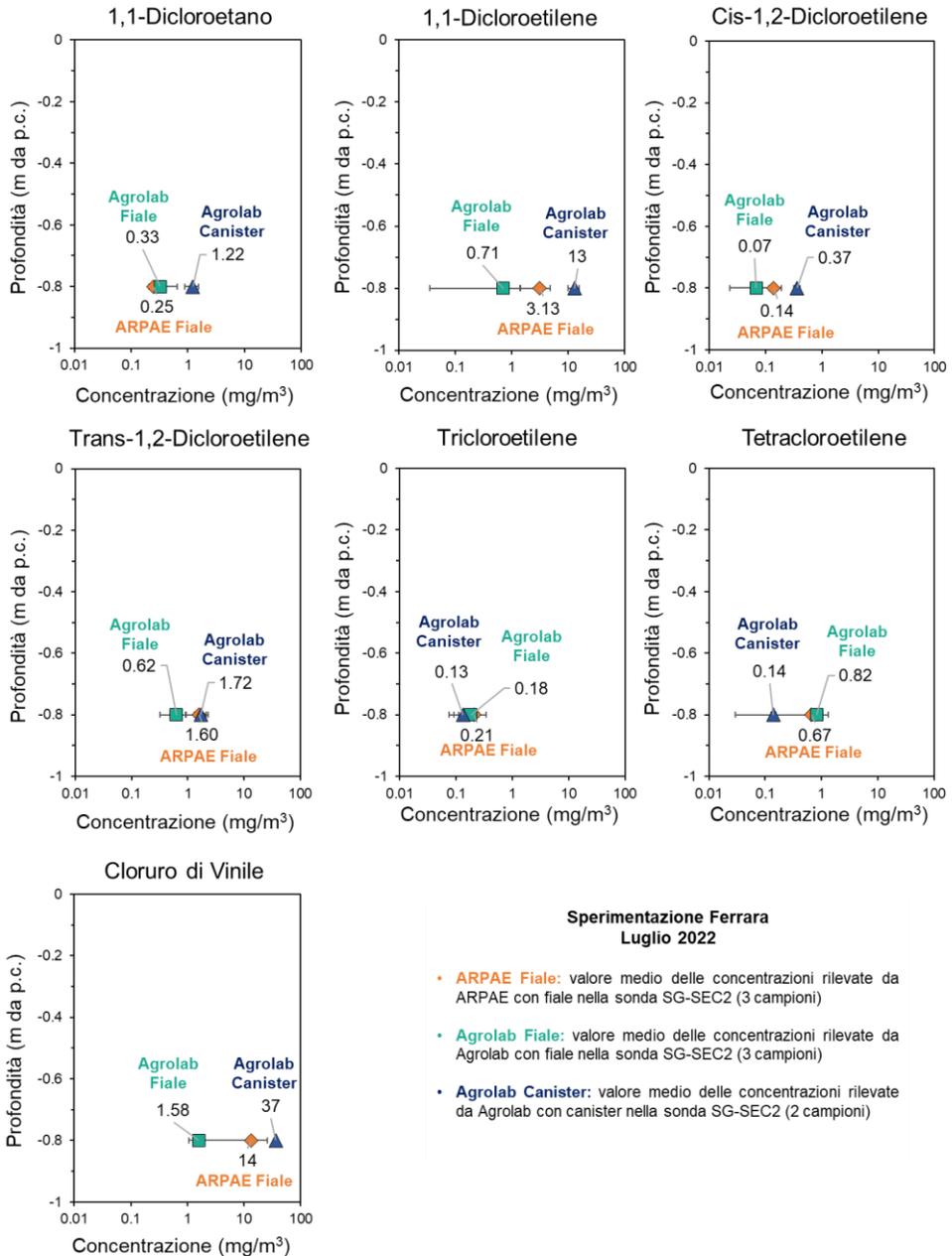
Figura B1.1 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate con il monitoraggio attivo dei gas interstiziali per i BTEX dalla sonda SG-SEC002 effettuato da ARPAE con fiale e da Agrolab con fiale e canister nella sperimentazione di Ferrara a luglio 2022.



In Figura B1.2 sono confrontate le concentrazioni medie (con relativa barra di errore) ottenute per i composti clorurati con campionamento tramite fiale, effettuato da ARPAE e Agrolab, e campionamento tramite canister effettuato da Agrolab, nella sonda SG-SEC002. Si può osservare che per 1,1-Dicloroetano, Cis-1,2-Dicloroetilene, Trans-1,2-Dicloroetile, Tricloroetilene e Tetracloroetilene i risultati ottenuti con i diversi metodi sono tra loro confrontabili (seppur, in alcuni casi, presentino una certa variabilità). Per l'1,1-Dicloroetile e il Cloruro di Vinile invece i tre metodi restituiscono valori di concentrazione più distanti tra loro, con concentrazioni più basse ottenute con le fiale da Agrolab e concentrazioni più alte ottenute con i canister da Agrolab. I dati ottenuti da ARPAE con il campionamento con fiale risultano più vicine alle concentrazioni ottenute con i canister da Agrolab.

Figura B1.2 - Confronto tra le concentrazioni medie rilevate con il monitoraggio attivo dei gas interstiziali per i composti clorurati dalla sonda SG-SEC02 effettuato da ARPAE con fiale e da Agrolab con fiale e canister nella sperimentazione di Ferrara a luglio 2022.

Valori medi soil gas attivo – Composti clorurati



B1.3 Campionatori passivi a base di film di polietilene

I campioni di PE esposti al suolo sono stati analizzati dal laboratorio di Eni Novara per la determinazione dei seguenti analiti:

- Benzene
- Toluene
- Etilbenzene
- m+p Xilene
- o-Xilene
- 1,1-Dicloroetano
- 1,1-Dicloroetilene
- Cis-1,2-Dicloroetilene
- Trans-1,2-Dicloroetilene
- Tricloroetilene
- Tetracloroetilene

In tali analisi la maggior parte dei composti clorurati sono risultati inferiori al limite di quantificazione (LOQ). Le concentrazioni relative ai BTEX sono invece risultate per tutti i campioni superiori al LOQ (vedi Tabella 4.3 nel paragrafo 4.7 per i LOQ determinati, in funzione del quantitativo di PE analizzato, per i diversi analiti target).

Nelle tabelle seguenti sono riportate le concentrazioni degli analiti determinate nei film di polietilene (C_{PE}) e quelle derivate in aria o nei gas interstiziali ($C_{soil-gas}$) utilizzando i coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) come discusso nel paragrafo 4.6. Essendo stati analizzati più campioni di polietilene, nella tabella vengono riportati i risultati di ciascun campione esplicitando il quantitativo di polietilene analizzato.

Si evidenzia che durante le attività di campo, sono stati riscontrati problemi nell'infissione (sia manuale che con escavatore) dei campionatori multi-livello, a causa di un impedimento presente ad una profondità di circa 50 cm. Per il campionatore PE-A è stato necessario un iniziale scavo del terreno per la rimozione dell'impedimento. A causa della modifica del terreno, le concentrazioni ottenute dai campionatori in PE esposti a 20 cm e 50 cm potrebbero non risultare attendibili. Per il campionatore PE-B lo scavo è stato effettuato solo per i primi 10 cm dal p.c., effettuando poi un pre-foro con trapano (punta di 50 cm e 20 mm di diametro) per superare l'impedimento e procedere con l'infissione del campionatore multi-livello. In questo caso potrebbero risultare non attendibili le concentrazioni ottenute con i film in PE posti a 20 cm dal p.c.

In Tabella B1.5, Tabella B1.6 e Tabella B1.7 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (20 cm, 50 cm, 80 cm) con il campionatore passivo A base di film di PE posto ad 1 m dalla sonda *soil gas survey* SG-SEC002.

Tabella B1.5 - Risultati campionatore PE-A posto ad 1 m dalla sonda SG-SEC002 a 20 cm da p.c. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PE-A @20 cm (PE1 = 58 mg)		PE-A @20 cm (PE2 = 110.6 mg)		PE-A @20 cm (PE3 = 175.3 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		μg/g _{PE}	mg/m ³	μg/g _{PE}	mg/m ³	μg/g _{PE}	mg/m ³
Benzene	191	0.08	0.42	0.02	0.09	0.07	0.38
Toluene	479	0.56	1.17	0.03	0.07	0.38	0.79
Etilbenzene	1000	0.80	0.80	0.07	0.07	0.63	0.63
m+p Xilene	1177	2.3	2.03	0.17	0.15	1.79	1.58
o-Xilene	1085	1.04	0.91	0.06	0.06	0.87	0.76
1,1-Dicloroetano	1148	<0.04	<0.59	<0.02	<0.3	0.01	0.21
1,1-Dicloroetilene	68	<0.08	<2.97	<0.05	<1.86	0.01	0.46
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<0.11	<2.46	<0.06	<1.34	0.05	1.16
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<0.09	<2.48	<0.05	<1.38	<0.03	<0.83
Tricloroetilene	36	<0.11	<0.58	<0.07	<0.37	0.15	0.79
Tetracloroetilene	191	<0.14	<0.19	<0.09	<0.12	0.55	0.73

Tabella B1.6 - Risultati campionatore PE-A posto ad 1 m dalla sonda SG-SEC002 a 50 cm da p.c. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PE-A @50 cm (PE1 = 60 mg)		PE-A @50 cm (PE2 = 98.3 mg)		PE-A @50 cm (PE3 = 160.8 mg)	
		C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}	C _{PE}	C _{soil-gas}
		μg/g _{PE}	mg/m ³	μg/g _{PE}	mg/m ³	μg/g _{PE}	mg/m ³
Benzene	191	0.08	0.4	0.07	0.35	0.05	0.29
Toluene	479	0.5	1.04	0.43	0.90	0.38	0.80
Etilbenzene	1000	0.47	0.47	0.53	0.53	0.44	0.44
m+p Xilene	1177	1.27	1.12	1.67	1.48	1.17	1.03
o-Xilene	1085	0.54	0.47	0.76	0.66	0.61	0.53
1,1-Dicloroetano	1148	<0.04	<0.59	<0.02	<0.30	<0.01	<0.15
1,1-Dicloroetilene	68	<0.08	<2.97	<0.05	<1.86	<0.01	<0.37
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<0.11	<2.46	<0.06	<1.34	<0.04	<0.90
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<0.09	<2.48	<0.05	<1.38	<0.03	<0.83
Tricloroetilene	36	<0.11	<0.58	<0.07	<0.37	<0.04	<0.21
Tetracloroetilene	191	<0.14	<0.18	<0.09	<0.12	0.03	0.04

Tabella B1.7 - Risultati campionatore PE-A posto ad 1 m dalla sonda SG-SEC002 a 80 cm da p.c. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PE-A @80 cm (PE1 = 60.3 mg)		PE-A @80 cm (PE2 = 112.3 mg)	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	82	432	65	343
Toluene	479	1231	2572	914	1909
Etilbenzene	1000	808	808	536	536
m+p Xilene	1177	1767	1562	1176	1039
o-Xilene	1085	763	665	477	415
1,1-Dicloroetano	1148	<0.04	<0.59	<0.02	<0.30
1,1-Dicloroetilene	68	0.12	4.33	0.08	2.98
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<0.11	<2.46	<0.06	<1.34
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<0.09	<2.48	<0.05	<1.38
Tricloroetilene	36	<0.11	<0.58	<0.07	<0.37
Tetracloroetilene	191	0.26	0.34	0.18	0.24

In Tabella B1.8, Tabella B1.9 e Tabella B1.10 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (20 cm, 50 cm, 80 cm) con il campionatore passivo B a base di film di PE posto ad 1 m dalla sonda *soil gas survey* SG-SEC002.

Tabella B1.8 - Risultati campionatore PE-B posto ad 1 m dalla sonda SG-SEC002 a 20 cm da p.c. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PE-B @20 cm (PE1 = 55.5 mg)		PE-B @20 cm (PE2 = 102.8 mg)		PE-B @20 cm (PE3 = 168.9 mg)	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	0.06	0.30	0.06	0.29	0.07	0.35
Toluene	479	1.45	3.04	0.66	1.37	0.62	1.30
Etilbenzene	1000	5.42	5.42	2.26	2.26	1.59	1.59
m+p Xilene	1177	15	13	6.66	5.89	4.79	4.23
o-Xilene	1085	8.39	7.30	3.61	3.14	2.65	2.31
1,1-Dicloroetano	1148	<0.04	<0.59	<0.02	<0.30	<0.01	<0.15
1,1-Dicloroetilene	68	<0.08	<2.97	<0.05	<1.86	<0.01	<0.37
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<0.11	<2.46	<0.06	<1.34	<0.04	<0.90
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<0.09	<2.48	<0.05	<1.38	<0.03	<0.83
Tricloroetilene	36	<0.11	<0.58	<0.07	<0.37	0.04	0.22
Tetracloroetilene	191	<0.14	<0.18	<0.09	<0.12	0.14	0.18

Tabella B1.9 - Risultati campionatore PE-B posto ad 1 m dalla sonda SG-SEC002 a 50 cm da p.c. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PE-B @50 cm (PE1 = 68.9 mg)		PE-B @50 cm (PE2 = 104.1 mg)		PE-B @50 cm (PE3 = 167.5 mg)	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	3.24	17	2.7	14	1.81	9.51
Toluene	479	19	39	14	29	9.99	21
Etilbenzene	1000	13	13	9.07	9.07	6.39	6.39
m+p Xilene	1177	37	33	25	22	18	16
o-Xilene	1085	17	15	12	10	8.21	7.15
1,1-Dicloroetano	1148	<0.04	<0.59	<0.02	<0.30	<0.01	<0.15
1,1-Dicloroetilene	68	<0.08	<2.97	<0.05	<1.86	<0.01	<0.37
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<0.11	<2.46	<0.06	<1.34	<0.04	<0.90
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<0.09	<2.48	<0.05	<1.38	<0.03	<0.83
Tricloroetilene	36	<0.11	<0.58	<0.07	<0.37	<0.04	<0.21
Tetracloroetilene	191	0.45	0.59	0.3	0.40	0.27	0.35

Tabella B1.10 - Risultati campionatore PE-B posto ad 1 m dalla sonda SG-SEC002 a 80 cm da p.c. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PE-B @80 cm (PE1 = 67.5 mg)		PE-B @80 cm (PE2 = 171.6 mg)		PE-B @80 cm (PE3 = 106.7 mg)	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	22	114	20	105	17	87
Toluene	479	420	878	379	791	278	581
Etilbenzene	1000	596	596	494	494	362	362
m+p Xilene	1177	1521	1345	1153	1019	918	812
o-Xilene	1085	699	608	505	440	423	369
1,1-Dicloroetano	1148	<0.04	<0.59	<0.02	<0.30	<0.01	<0.15
1,1-Dicloroetilene	68	<0.08	<2.97	0.01	0.43	<0.01	<0.37
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<0.11	<2.46	<0.06	<1.34	<0.04	<0.90
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<0.09	<2.48	<0.05	<1.38	<0.03	<0.83
Tricloroetilene	36	<0.11	<0.58	<0.07	<0.37	<0.04	<0.21
Tetracloroetilene	191	0.89	1.17	0.82	1.09	0.60	0.79

B1.4 Campionatori passivi WMS

In Tabella B1.11 sono riportate le masse degli analiti adsorbite nei campionatori passivi WMS™-LU, e le relative concentrazioni nei gas interstiziali (C_{soil-gas}) ottenute utilizzando i coefficienti di *uptake* ridotti, caratteristici del dispositivo WMS *Low Uptake Rate version*, installato da ARPAE/ARPAV a 20 cm, 50 cm e 80 cm dal p.c., nel campionatore sviluppato da ENI posto in prossimità della sonda SG-SEC002. Nella tabella sono riportati i risultati relativi ai contaminanti che presentano almeno un dato superiore al LOQ. Dal monitoraggio effettuato risultano concentrazioni sempre inferiori al LOQ per il campionatore posto a 20 cm dal p.c. Si evidenzia però che, a

causa dei problemi nell'infissione del campionatore riscontrati durante le attività di campo (presenza di un impedimento a circa 50 cm dal p.c.), è stato necessario effettuare uno scavo dei primi 10 cm di terreno, effettuando poi un pre-foro con trapano per poter procedere con l'infissione del campionatore. Per questo motivo, le concentrazioni ottenute con il campionatore passivo WMS esposto a 20 cm potrebbero essere non attendibili.

Si sottolinea che saranno presi in considerazione per i successivi confronti con le altre linee di evidenza soltanto i BTEX, in quanto gli altri composti non sono stati analizzati con il monitoraggio attivo né cercati con le altre tipologie di campionatori passivi.

Tabella B1.11 - Risultati campionatori WMS posti in prossimità della sonda SG-SEC002 ad una profondità di 20 cm, 50 cm e 80 cm da p.c., per una durata di esposizione di 24 ore. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	UR LU (mL/min)	@20 cm		@50 cm		@80 cm	
		Massa adsorbita	C _{soil-gas}	Massa adsorbita	C _{soil-gas}	Massa adsorbita	C _{soil-gas}
		µg	mg/m ³	µg	mg/m ³	µg	mg/m ³
Benzene	0.81	<0.3	<0.26	1.1	0.95	569	491
Toluene	1.56	<0.3	<0.13	0.3	0.13	65.9	29
Etilbenzene	2.47	<0.3	<0.08	0.9	0.25	429.5	121
m+p-Xilene	2.47	<0.3	<0.08	1.6	0.45	839.7	236
o-Xilene	2.95	<0.3	<0.07	0.4	0.09	206	48
n-Esano	0.44	<0.3	<0.48	4.4	7.01	394.8	629
Cicloesano	0.65	<0.3	<0.32	5.6	5.95	563.4	599
n-Eptano	0.81	<0.3	<0.26	28.7	25	2043.8	1746
n-Ottano	1.52	<0.3	<0.14	1.8	0.83	213.2	98
n-Nonano	2.78	<0.3	<0.08	0.5	0.13	109.7	27
n-Decano	4.76	<0.3	<0.04	<0.3	<0.04	30.6	4.46
Isopropilbenzene	3.16	<0.3	<0.07	<0.3	<0.07	23	5.05
n-Propilbenzene	3.70	<0.3	<0.06	<0.3	<0.06	16.3	3.06
1,3,5-Trimetilbenzene	4.00	<0.3	<0.05	<0.3	<0.05	51.8	8.99
1,2,4-Trimetilbenzene	4.54	<0.3	<0.05	<0.3	<0.05	112.7	17

B1.5 Campionatori passivi sorbent pen

In Tabella B1.12 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAE con i campionatori passivi *sorbent pen* installati nel campionatore sviluppato da ENI in prossimità della sonda SG-SEC002, ad una profondità di 80 cm. Il monitoraggio effettuato ha consentito di rilevare concentrazioni superiori al LOQ per tutti i composti target ad eccezione del 1,1-Dicloroetano.

Tabella B1.12 - Risultati campionatori sorbent pen posti in prossimità della sonda SG-SEC002 ad una profondità di 80 cm da p.c., per una durata di esposizione di 24 ore. Indagine Ferrara luglio 2022.

Contaminante	SR	Massa adsorbita ng		C _{soil-gas} mg/m ³	
		05/07/2022	06/07/2022	05/07/2022	06/07/2022
Benzene	0.01776754	107.05	104.72	25	25
Toluene	0.015444856	563.47	458.1	152	124
Etilbenzene	0.01359862	159.07	87.74	49	27
m+p Xilene	0.013578768	682.92	375.18	210	115
o-Xilene	0.013678028	129.11	51.46	39	16
1,1-Dicloroetano	0.016596272	<LOQ	<LOQ	-	-
1,1-Dicloroetilene	0.017132276	8.79	8.62	2.14	2.10
Cis-1,2-Dicloroetilene	0.017549168	7.12	4.3	1.69	1.02
Trans-1,2-Dicloroetilene	0.017549168	16.25	9.6	3.86	2.28
Tricloroetilene	0.013638324	0.83	0.63	0.25	0.19
Tetracloroetilene	0.01002526	0.14	0.13	0.06	0.06
Cloruro di Vinile	0.017132276	59.92	43.25	12	8.48

B2 Risultati della sperimentazione di ottobre 2022

B2.1 Monitoraggio in aria con canister

In Tabella B2.1 sono riportate le concentrazioni dei diversi composti target rilevate nei monitoraggi in aria effettuati il 19/10/2022 e il 20/10/2022 usando un canister posizionato all'altezza del p.c. per 4 ore. In riferimento ai risultati ottenuti si può osservare come, tra i parametri ricercati, tutti i composti siano risultati inferiori al limite di quantificazione.

Tabella B2.1 - Campagna Ferrara ottobre 2022: concentrazioni rilevate il 19/10/2022 e il 20/10/2022 in aria con il canister posizionato all'altezza del p.c.

Composto	U.M.	Concentrazione in aria (p.c.)
Benzene	mg/m ³	<0.0015
Toluene	mg/m ³	<0.0050
Etilbenzene	mg/m ³	<0.0005
m+p Xilene	mg/m ³	<0.0050
o-Xilene	mg/m ³	<0.0050
1,1-Dicloroetano	mg/m ³	<0.0050
1,1-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.0050
Cis-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.0050
Trans-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.0050
Tricloroetilene	mg/m ³	<0.0050
Tetracloroetilene	mg/m ³	<0.0100
Cloruro di vinile	mg/m ³	<0.0050

B2.2 Campionamento attivo dei gas interstiziali

In Tabella B2.2 sono mostrati i parametri di campo della sonda soil gas survey SGS-RD-01 analizzati dopo lo spurgo. Dall'analisi di tali parametri non sembrerebbero emergere problemi di tenuta della sonda essendo le concentrazioni di ossigeno post spurgo sempre inferiori al 13%. Si può osservare però come i valori di umidità del suolo risultino piuttosto elevati (anche superiori al 70%).

Tabella B2.2 - Ferrara ottobre 2022: parametri di campo del campionamento attivo (sonda soil gas survey SGS-RD-01).

Parametro	SGS-RD-01		
	19/10/2022	20/10/2022	
	11:52	09:17	-
O ₂ (%)	12.1	12.8	12.7
CO ₂ (%)	8.34	8.02	7.69
CH ₄ (%)	0.06	0.15	0.2
PID (ppm)	2.7	3	3.4
Umidità soil gas (%)	55.03	76.28	68.17

In Tabella B2.3 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAE mediante il campionamento attivo del gas del suolo dalla sonda SGS-RD-01 con fiale effettuato il 19 e 20 ottobre 2022. Si può osservare come tutti i composti cercati siano risultati inferiori al limite di quantificazione.

Tabella B2.3 - Ferrara ottobre 2022: risultati ARPAE sul campionamento attivo nella sonda soil gas survey SGS-RD-01 (con fiale).

SONDA GIORNO ora		SGS-RD-01		
		19/10/2022	20/10/2022	
		10:00	09:00	11:00
Benzene	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003
Toluene	mg/m ³	<0.010	<0.010	<0.010
Etilbenzene	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003
m+p Xilene	mg/m ³	<0.010	<0.010	<0.010
o-Xilene	mg/m ³	<0.010	<0.010	<0.010
1,1-Dicloroetano	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003
1,1-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003
Tricloroetilene	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003
Tetracloroetilene	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003
Cloruro di vinile	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003

In Tabella B2.4 sono riportati i risultati ottenuti da Agrolab mediante il campionamento attivo dei gas interstiziali dalla sonda SGS-RD-01 con fiale e canister effettuato il 19 e 20 ottobre 2022. Anche in questo i valori risultano per tutti i composti inferiori al limite di quantificazione, ad eccezione, seppur con valori molto bassi, del Toluene nel monitoraggio con canister.

Tabella B2.4 - Ferrara ottobre 2022: risultati Agrolab sul campionamento attivo nella sonda soil gas survey SGS-RD-01 (con fiale e canister).

SONDA CAMPIONAMENTO GIORNO ora		SGS-RD-01					
		Fiale			Canister		
		19/10/22 12:00	20/10/22 09:30	20/10/22 11:00	19/10/22 16:30	20/10/22 10:35	20/10/22 15:05
Benzene	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Toluene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.004	0.0076	0.0086
Etilbenzene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.006	<0.006	<0.006
m+p Xilene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.006	<0.006	<0.006
o-Xilene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.004	<0.004	<0.004
1,1-Dicloroetano	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.004	<0.004	<0.004
1,1-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002
Cis-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.006	<0.006	<0.006
Trans-1,2-Dicloroetilene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.006	<0.006	<0.006
Tricloroetilene	mg/m ³	<0.0025	<0.0025	<0.0025	<0.01	<0.01	<0.01
Tetracloroetilene	mg/m ³	<0.005	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01
Cloruro di vinile	mg/m ³	<0.003	<0.003	<0.003	<0.006	<0.006	<0.006

B2.3 Campionatori passivi a base di film di polietilene

I campioni di PE esposti al suolo sono stati analizzati dal laboratorio di Eni Novara per la determinazione dei seguenti analiti:

- Benzene
- Toluene
- Etilbenzene
- m+p Xilene
- o-Xilene
- 1,1-Dicloroetano
- 1,1-Dicloroetilene
- Cis-1,2-Dicloroetilene
- Trans-1,2-Dicloroetilene
- Tricloroetilene (TCE)
- Tetracloroetilene (PCE)

In tali analisi la maggior parte dei composti clorurati sono risultati inferiori al limite di quantificazione (LOQ). Le concentrazioni relative ai BTEX sono invece risultate per la maggior parte dei campioni superiori al LOQ.

Nelle tabelle seguenti sono riportate le concentrazioni degli analiti determinate nei film di polietilene (C_{PE}) e quelle derivate in aria o nel gas del suolo ($C_{soil-gas}$) utilizzando i coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) come discusso nel paragrafo 4.6.

In Tabella B2.5, Tabella B2.6, Tabella B2.7, Tabella B2.8, Tabella B2.9 e Tabella B2.10 sono riportati i risultati ottenuti alle diverse profondità (20 cm, 50 cm, 80 cm) rispettivamente con i campionatori passivi PS-A, PS-B, PS-C, PS-D, PS-E e PS-F a base di film di PE posti a distanze maggiori o pari ad 1 m dalla sonda soil gas survey SGS-RD-01 (disposizione dei punti riportata in 7.2.2).

Tabella B2.5 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionatore PS-A.

Contaminante	K_{pea} (L/kg)	PS-A @20 cm		PS-A @50 cm		PS-A @80 cm	
		C_{PE} $\mu\text{g/g}_{PE}$	$C_{soil-gas}$ mg/m^3	C_{PE} $\mu\text{g/g}_{PE}$	$C_{soil-gas}$ mg/m^3	C_{PE} $\mu\text{g/g}_{PE}$	$C_{soil-gas}$ mg/m^3
Benzene	191	<LOQ	<LOQ	0.21	1.10	0.46	2.42
Toluene	479	<LOQ	<LOQ	0.68	1.42	0.79	1.65
Etilbenzene	1000	<LOQ	<LOQ	2.12	2.12	2.15	2.15
m+p Xilene	1177	<LOQ	<LOQ	4.51	3.99	6.72	5.94
o-Xilene	1085	<LOQ	<LOQ	3.12	2.72	5.84	5.09
1,1-Dicloroetano	1148	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,1-Dicloroetilene	68	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tricloroetilene	36	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tetracloroetilene	191	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabella B2.6 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionatore PS-B.

Contaminante	K_{pea} (L/kg)	PS-B @20 cm		PS-B @50 cm		PS-B @80 cm	
		C_{PE} $\mu\text{g/g}_{PE}$	$C_{soil-gas}$ mg/m^3	C_{PE} $\mu\text{g/g}_{PE}$	$C_{soil-gas}$ mg/m^3	C_{PE} $\mu\text{g/g}_{PE}$	$C_{soil-gas}$ mg/m^3
Benzene	191	<LOQ	<LOQ	0.06	0.31	0.42	2.19
Toluene	479	<LOQ	<LOQ	0.39	0.82	0.52	1.08
Etilbenzene	1000	<LOQ	<LOQ	0.67	0.67	0.95	0.95
m+p Xilene	1177	<LOQ	<LOQ	1.45	1.28	2.29	2.02
o-Xilene	1085	<LOQ	<LOQ	0.85	0.74	1.94	1.69
1,1-Dicloroetano	1148	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,1-Dicloroetilene	68	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tricloroetilene	36	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tetracloroetilene	191	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabella B2.7 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionario PS-C.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PS-C @20 cm		PS-C @50 cm		PS-C @80 cm	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	<LOQ	<LOQ	21	112	33	173
Toluene	479	<LOQ	<LOQ	77	160	516	1078
Etilbenzene	1000	<LOQ	<LOQ	225	225	3911	3911
m+p Xilene	1177	<LOQ	<LOQ	650	574	8427	7449
o-Xilene	1085	<LOQ	<LOQ	273	238	4378	3813
1,1-Dicloroetano	1148	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,1-Dicloroetilene	68	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tricloroetilene	36	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tetracloroetilene	191	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.20	<LOQ

Tabella B2.8 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionario PS-D.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PS-D @20 cm		PS-D @50 cm		PS-D @80 cm	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	<LOQ	<LOQ	48	251	221	1159
Toluene	479	0.05	0.10	530	1107	2787	5823
Etilbenzene	1000	0.07	0.07	781	781	4832	4832
m+p Xilene	1177	<LOQ	<LOQ	4030	3562	10318	9120
o-Xilene	1085	0.11	0.10	2284	1989	5877	5118
1,1-Dicloroetano	1148	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,1-Dicloroetilene	68	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tricloroetilene	36	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tetracloroetilene	191	<LOQ	<LOQ	0.11	0.15	0.20	0.26

Tabella B2.9 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionario PS-E.

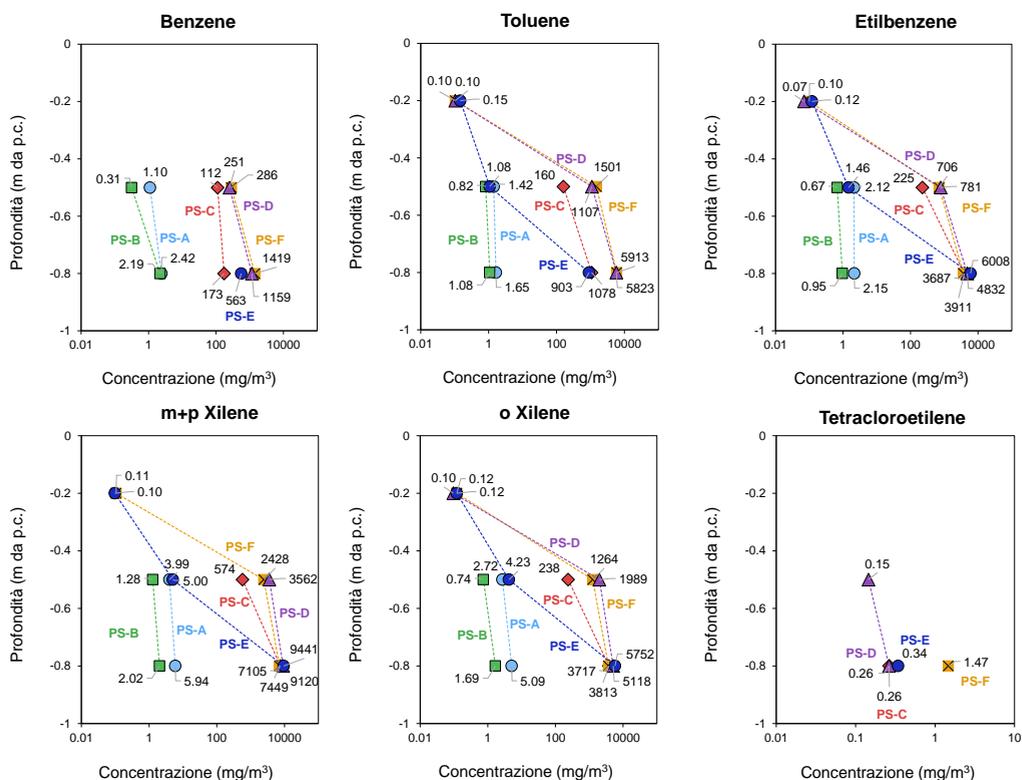
Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PS-E @20 cm		PS-E @50 cm		PS-E @80 cm	
		C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} µg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	107	563
Toluene	479	0.07	0.15	0.52	1.08	432	903
Etilbenzene	1000	0.12	0.12	1.46	1.46	6008	6008
m+p Xilene	1177	0.11	0.10	5.66	5.00	10681	9441
o-Xilene	1085	0.14	0.12	4.86	4.23	6604	5752
1,1-Dicloroetano	1148	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,1-Dicloroetilene	68	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tricloroetilene	36	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tetracloroetilene	191	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.26	0.34

Tabella B2.10 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionatore PS-F.

Contaminante	K _{pea} (L/kg)	PS-F @20 cm		PS-F @50 cm		PS-F @80 cm	
		C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³	C _{PE} μg/g _{PE}	C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	191	<LOQ	<LOQ	55	286	270	1419
Toluene	479	0.05	0.10	718	1501	2830	5913
Etilbenzene	1000	0.10	0.10	706	706	3687	3687
m+p Xilene	1177	0.12	0.11	2748	2428	8039	7105
o-Xilene	1085	0.14	0.12	1451	1264	4267	3717
1,1-Dicloroetano	1148	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,1-Dicloroetilene	68	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	45	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tricloroetilene	36	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tetracloroetilene	191	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.11	1.47

Come si può osservare, tutti i composti clorurati, ad esclusione del Tetracloroetilene, sono risultati inferiori al limite di quantificazione (LOQ) in tutti i punti e le profondità. Per i BTEX invece si può notare una certa variabilità nelle concentrazioni ottenute nei diversi punti monitorati. In Figura B2.1 viene mostrato un confronto tra le concentrazioni risultate superiori al LOQ, per i BTEX e il PCE, con i campionatori passivi a base di PE nei 6 punti analizzati, alle profondità di 20 cm, 50 cm e 80 cm dal p.c.

Figura B2.1 - Concentrazioni rilevate per i BTEX e per il PCE con i campionatori passivi a base di polietilene (PE) nei punti PS-A, PS-B, PS-C, PS-D, PS-E e PS-F, nella sperimentazione effettuata a Ferrara a ottobre 2022.



I risultati mostrati in Figura B2.1 sembrano suggerire una certa eterogeneità nella contaminazione dell'area. In particolare, confrontando i dati più completi, ottenuti alla profondità maggiore (0.8 m da p.c.), si può affermare che la concentrazione di BTEX nei punti PS-A e PS-B sembra essere più bassa di uno o due ordini di grandezza, rispetto alla concentrazione degli stessi composti nei punti PS-C, PS-D, PS-E e PS-F. Si osserva inoltre che le concentrazioni a 20 cm dal p.c. sono sempre risultate in molti casi inferiori al LOQ, o comunque nettamente inferiori rispetto a quelle rilevate a 80 cm.

B2.4 Campionatori passivi WMS

In Tabella B2.11 sono riportate le masse degli analiti adsorbite nei campionatori passivi WMS™-LU, e quelle nel gas del suolo ($C_{soil-gas}$) utilizzando i coefficienti di uptake ridotti, caratteristici dei dispositivi WMS *Low Uptake Rate version*, installati da ARPAE ad una profondità di 60 - 80 cm dal p.c. nei micro-piezometri SPG-01, SPG-02,

SPG03 e SPG04, posto in prossimità della sonda SGS-RD-01. Dal monitoraggio effettuato risultano concentrazioni sempre inferiori al LOQ per i micro-piezometri SPG-02, SPG-03 e SPG-04.

Si sottolinea che saranno presi in considerazione per i successivi confronti con le altre linee di evidenza soltanto i BTEX, in quanto gli altri composti non sono stati analizzati con l'attivo né cercati con le altre tipologie di campionatori passivi.

Tabella B2.11 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionatori WMS posti in prossimità della sonda SGS-RD-01 ad una profondità di 60-80 cm da p.c., per una durata di esposizione di 4 ore.

Contaminante	UR LU (mL/ min)	SP-01		SP-02		SP-03		SP-04	
		Massa adsorb.	C _{soil-gas}						
		µg	mg/m ³						
Benzene	0.81	114.6	217	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Toluene	1.56	1120.3	1111	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Etilbenzene	2.47	470.4	297	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
m+p-Xilene	2.47	1126.5	757	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
o-Xilene	2.95	306.9	206	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
n-Esano	0.44	2.3	7.33	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Cicloesano	0.65	40	85	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
n-Eptano	0.81	300	513	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
n-Ottano	1.52	114.3	105	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
n-Nonano	2.78	99.9	50	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
n-Decano	4.76	20.7	6.04	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Isopropilbenzene	3.16	19.8	8.69	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
n-Propilbenzene	3.70	13	4.88	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
1,3,5-Trimetilbenzene	4.00	56.6	20	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
1,2,4-Trimetilbenzene	4.54	108.3	64	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

B2.5 Campionatori passivi sorbent pen

In Tabella B2.12 sono riportati i risultati ottenuti da ARPAE con i campionatori passivi *sorbent pen* installati ad una profondità di 60 - 80 cm dal p.c. nei micro-piezometri SPG-01, SPG-02, SPG03 e SPG04, posti in prossimità della sonda SGS-RD-01. Il monitoraggio effettuato ha consentito di rilevare concentrazioni superiori al LOQ per tutti i BTEX, e, esclusivamente per il punto SP-01, per alcuni dei clorurati.

Tabella B2.12 - Ferrara ottobre 2022: risultati campionatori sorbent pen posti in prossimità della sonda SGS-RD-01 ad una profondità di 60-80 cm da p.c., per una durata di esposizione di 4 ore.

Contaminante	SP-01 C _{soil-gas} mg/m ³	SP-02 C _{soil-gas} mg/m ³	SP-03 C _{soil-gas} mg/m ³	SP-04 C _{soil-gas} mg/m ³
Benzene	65	0.09	0.18	0.14
Toluene	331	0.23	0.28	0.56
Etilbenzene	162	0.02	0.08	0.19
m+p Xilene	440	0.04	0.10	0.28
o-Xilene	154	0.01	0.06	0.16
1,1-Dicloroetano	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
1,1-Dicloroetilene	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Cis-1,2-Dicloroetilene	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Trans-1,2-Dicloroetilene	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Tricloroetilene	0.01	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Tetracloroetilene	0.03	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Cloruro di Vinile	0.02	< LOQ	< LOQ	< LOQ

QUADERNI
AMBIENTE E SOCIETÀ

30/2024