

## METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO

### **Ubicazione punti di campionamento**

Il numero e l'ubicazione dei punti di campionamento devono essere individuati in maniera da corrispondere agli obiettivi generali del D.M. 471/99, primi fra tutti la definizione del grado e dell'estensione del fenomeno di inquinamento nelle diverse matrici ambientali.

I criteri con cui procedere all'ubicazione dei punti di campionamento sono stati classificati dall'EPA nel 2000 e suddivisi in vari metodi, tra questi quelli più utilizzati sono: campionamento casuale o semplice, campionamento sistematico o su griglia regolare, campionamento a cluster adattivo, campionamento composito ecc. ecc. Nel caso della Raffineria di Roma considerando che il livello di conoscenza sul sito è elevata (sia per i dati esistenti dal piano di indagine eseguito nel 2001, sia per gli studi eseguiti per il presente piano di caratterizzazione), si ritiene opportuno applicare un campionamento soggettivo basato sul modello concettuale preliminare "judgemental sampling" (EPA; 2000). La scelta del numero e della distribuzione dei campioni sarà quindi basata sulla conoscenza del sito, che ha consentito di formulare un modello concettuale preliminare, ed anche su un giudizio professionale dei tecnici che hanno preso parte alle varie fasi di studio. Alcune zone che ricadono in aree poco investigate in passato e/o poco chiare da un punto di vista geologico e idrogeologico, saranno oggetto di campionamento sistematico.

L'allegato 2 del D.M. 471/99 impone, inoltre, il prelievo dei cosiddetti "campioni del fondo naturale" che sono i campioni prelevati da aree adiacenti il sito nelle quali si ha la certezza di assenza di contaminazione derivante dal sito stesso. Nel caso della Raffineria di Roma visto l'andamento della circolazione idrica ricostruito, tale area sarà posta in prossimità del muro di cinta, possibilmente esternamente all'area di proprietà della raffineria, nella zona W, N-W del bordo della depressione valliva di Pantano di Grano.

### **Campionamento nel mezzo non saturo**

La caratterizzazione della contaminazione a carico del mezzo non saturo comporta la definizione qualitativa e quantitativa del fenomeno di inquinamento in atto, in termini di tipologia, estensione e concentrazione dei contaminanti presenti.

Un contaminante può essere presente nel mezzo non saturo:

- in fase aeriforme;

- in fase liquida segregata;
- disciolto in fase acquosa;
- adsorbito al terreno.

La comprensione completa dei fenomeni di contaminazione in atto presuppone pertanto il prelievo di campioni di terreno, di gas interstiziale ed acqua interstiziale da sottoporre ad analisi di laboratorio.

I valori di concentrazione limite accettabile per le sostanze presenti nella matrice suolo nei siti a destinazione uso industriale sono riportate in Allegato 1 al D.M.471/99. In tabella non sono indicati limiti relativi ai gas e ai liquidi interstiziali.

Per le operazioni di campionamento di terreno l'allegato 2 al D.M. 471/99 impone che il carotaggio venga eseguito "con metodi di penetrazione a secco senza fluido di perforazione, usando un carotiere di diametro idoneo a prelevare campioni indisturbati ed evitando fenomeni di surriscaldamento". Per il presente piano di indagine verrà adottata la perforazione a rotazione a secco a carotaggio continuo con carotiere semplice modificato ad apertura longitudinale. Tale modifica permetterà di ottenere un campionamento discreto di terreno. I campioni di terreno saranno raccolti all'interno di barattoli di vetro sterili, chiusi ermeticamente e consegnati ad un laboratorio certificato per le analisi chimiche.

Le analisi che saranno eseguiti sui campioni di terreno saranno le seguenti:

#### COMPOSTI ORGANICI

- Arsenico
- Cadmio
- Cromo totale
- Mercurio
- Nichel
- Piombo
- Rame
- Zinco

#### AROMATICI

- Benzene
- Etilbenzene
- Stirene
- Toluene
- Xilene
- Sommatoria organici aromatici (da 20 a 23)

#### AROMATICI POLICICLICI

- Benzo(a)antracene
- Benzo(a)pirene
- Benzo(b)fluorantene
- Benzo(k)fluorantene

- Benzo (g, h, i,)perilene
- Crisene
- Dibenzo (a)pirene
- Dibenzo (a,h)antracene
- Indenopirene
- Pirene
- Sommatoria policiclici aromatici (da 25 a 34)

#### ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI

- 1,1 – Dicloroetano
- 1, 2 - Dicloroetilene
- - 1, 1, 1 – Tricloroetano

#### ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI

- Diclorometano
- Triclorometano
- 1,2 - dicloroetano
- 1,2 – dicloropropano
- 1,1,2 – Tricloroetano
- Tricloroetilene
- 1,1,2,2 Tetracloroetano
- Tetracloroetilene (PCE)

#### IDROCARBURI

- Idrocarburi leggeri C<12

Idrocarburi pesanti C>1

Durante il campionamento di terreno, nell'area della Raffineria di Roma, verranno integrate misure di VOC mediante la tecnica dello spazio di testa con l'ausilio di un fotoionizzatore portatile (PID), su campioni semi indisturbati. Il prelievo del campione di terreno sarà raccolto dal cuore della carota mediante l'inserimento di una fustella cilindrica in metallo e successivamente, minimizzando i contatti con l'atmosfera in modo tale da eliminare le perdite di composti volatili, 5 grammi di questo saranno sottoposti a misure di VOC

direttamente in campo con l'ausilio del PID. L'elevata concentrazione di sostanze volatili indicherà quali campioni di terreno saranno successivamente sottoposti ad analisi chimiche.

Per identificare ulteriormente i suoli non saturi una campagna di soil gas survey sarà inoltre eseguita in alcune aree della raffineria che, dall'interpretazione del modello concettuale e dalla osservazione della foto da satellite, possono essere soggette a presenza di contaminanti idrocarburici. Verranno eseguiti fori di piccolo diametro nel terreno utilizzando una sonda e l'analizzatore PID per la determinazione dei composti organici volatili (VOC). In tal modo si effettuerà uno screening al fine di identificare o di escludere definitivamente in queste aree la presenza di idrocarburi nel sottosuolo utilizzando un metodo poco invasivo. In aree con concentrazioni di VOC significative saranno, in una seconda fase, indagate con carotaggi.

### **Campionamento nel mezzo saturo**

La distribuzione di un contaminante in falda dipende da una serie di fattori, i più importanti dei quali sono legati alla natura del contaminante (densità, miscibilità con l'acqua di falda, viscosità) alle caratteristiche dell'acquifero (conducibilità idraulica, porosità, trasmissività, grado di eterogeneità), alla natura dell' rilascio (geometria della o delle sorgenti inquinanti, immissione continua o non ecc.), all'instaurarsi di fenomeni di biodegradazione. I valori di concentrazione limite accettabile nelle acque di falda sono definite nell'allegato 1 al D.M. 471/99 e a differenza dei suoli sono indipendenti dalla destinazione d'uso del sito. Nel sito della raffineria di Roma verranno attrezzati a piezometro parte dei fori di sondaggio eseguiti per la raccolta dei campioni di terreno.

In questa fase di indagine saranno installati ....piezometri da 4" a 15 metri di profondità. Nell'installazione dei piezometri i tratti finestrati saranno posti lungo tutto lo spessore dell'acquifero e della sua frangia capillare di modo che eventuali presenze di prodotto in galleggiamento sarà evidenziato all'interno del piezometro. Dove presente, il prodotto surnatante sarà misurato, attraverso l'utilizzo di una sonda interface, lungo la sua verticale. Dai piezometri installati saranno raccolti campioni rappresentativi dell'acqua di formazione. Per raggiungere tale obiettivo, prima della raccolta dei campioni all'interno dei piezometri, sarà eseguita l'operazione di spurgo. Infatti l'interazione con i materiali di rivestimento del pozzo e con l'aria atmosferica rende l'acqua accumulata nel piezometro non rappresentativa delle condizioni chimico-fisiche della falda nel punto. Lo spurgo, dove possibile, sarà eseguito con il metodo "low flow purging" con portate inferiori a 0.5 l/min. A

tale scopo sarà utilizzata una elettropompa sommersa da 2" portatile con convertitore statico di frequenza. In tal modo saranno evitati fenomeni di prosciugamento del piezometro con eventuale richiamo di prodotto surnatante o di incremento della torbidità dell'acqua. I volumi di spurgo non saranno mai inferiori a tre/cinque volte il volume presente nel piezometro, sarà comunque utilizzata una sonda multiparametrica che registrerà in continuo pH, temperatura, ossigeno disciolto, conducibilità ed Eh. Raggiunta la stabilizzazione di tale parametri, soprattutto ossigeno e conducibilità, si procederà al campionamento. Il campionamento si svolgerà a bassissima portata (< 0,3 l/min) in modo da minimizzare il disturbo al sistema acquifero, lo stripping di contaminanti e la mobilizzazione di solidi sospesi.

Il campione d'acqua verrà raccolto in bottiglie sterili che saranno aperte solo al momento del campionamento e immediatamente richiuse ermeticamente. Il campione sarà identificato in maniera univoca mediante etichettatura.

Il tipo di analisi che saranno eseguite sui campioni di acque sono le stesse indicate per i terreni ad esclusione degli idrocarburi totali che in questo caso saranno espresse come n-esano. Inoltre saranno analizzate le concentrazioni di MTBE e del Piombo tetraetile.

### **Campionamento del acquifero profondo.**

Le stesse determinazioni analitiche che saranno eseguite sulle acque di falda del primo orizzonte acquifero saranno eseguite anche sui tre campioni di acque rappresentative dei tre pozzi profondi presenti in raffineria. Questi ultimi captano le acque nella circolazione idrica profonda delle ghiaie di base. Da quanto si è individuato dal modello concettuale è da escludersi qualsiasi connessione tra l'acquifero profondo ed il primo orizzonte acquifero presente nell'area di Raffineria di Roma. I risultati delle analisi metteranno in luce, in modo univoco, l'assenza di contaminazione in tale acquifero.

### **Campionamento di acque superficiali**

Da quanto emerso da presente studio il corso d'acqua denominato Rio Galeria è risultato essere l'elemento drenante del primo orizzonte acquifero sottostante la Raffineria di Roma.

### **Misure dei parametri idrogeologici**

## **Controllo di qualità**

L'allegato 2 al D.M.471/99 prevede che ai "fini di garantire il controllo e la qualità delle operazioni di campionamento dovrà essere predisposta appropriata documentazione delle attività che consenta la rintracciabilità dei campioni prelevati dal sito e inviati presso il laboratorio di analisi: tale documentazione deve includere anche le azioni di controllo delle attività svolte in campo e in laboratorio.

Di seguito si riporta la documentazione che verrà redatta nelle fasi di campionamento per il piano di investigazione della Raffineria di Roma:

- registro per la raccolta organizzata delle informazioni di campo; localizzazione del sito, tempistica delle operazioni svolte, scopo delle attività, e quant'altro serva a descrivere univocamente le operazioni svolte;
- identificazione univoca dei campioni, data, ora e luogo di prelievo, denominazione del campione, profondità e temperatura del campionamento, analisi richiesta e dati relativi ai contenitori, materiale, capacità, sistema di chiusura, grado di pulizia;
- numero dei punti di misura, numero di sottocampioni, numero di repliche delle analisi;
- quantità del campione raccolta, in relazione al numero ed alla tipologia dei parametri da determinare (e quindi delle metodologie analitiche da adottare);
- precisione delle determinazioni analitiche;
- misure di sicurezza degli operatori (rischio di contatto con gli occhi, rischio di ingestione accidentale, rischio di inalazione, rischio dovuto alle attrezzature utilizzate, rischio dovuto a radiazioni, ecc.) ed equipaggiamento di sicurezza necessario;
- pulizia e decontaminazione delle attrezzature di campionamento (modalità sostanze utilizzate);
- modalità di contenimento, trasporto e conservazione dei campioni;
- etichettatura dei campioni, tramite apposizione di cartellini con diciture annotate con penna ad inchiostro indelebile, da riportare sul verbale di campionamento che potrà essere redatto in analogia con quanto previsto dalla normativa in materia di rifiuti;
- protocollo di campionamento ed analisi, descrizione delle procedure di campionamento ed analisi;

- modalità di elaborazione, presentazione ed archiviazione dei dati.

### **Preservazione del campione**

Per evitare che dopo la raccolta dei campioni, sia di terreno che di acque, si instaurino dei processi di alterazione che invalidino le successive analisi, devono essere prese delle precauzioni per la loro conservazione. A questo proposito si rende necessario adottare specifiche procedure di conservazione dei campioni che devono essere riposti in contenitori di materiali adeguati alla matrice ambientale prelevata ed alla tipologia di contaminante da analizzare.

I campioni di terreno vengono generalmente stabilizzati abbassandone la temperatura fino a 4°C. Per quanto riguarda i campioni di acqua, vengono utilizzate tecniche di preservazione più sofisticate che comprendono:

- controllo del pH;
- addizione di sostanze chimiche;
- controllo della temperatura;
- protezione da fonti di luce.

Le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua, infatti, cominciano a modificarsi subito dopo che il campione viene estratto dalla formazione acquifera; i processi chimico-fisici-biologici che alterano la rappresentatività del campione comprendono:

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

L'ideale tecnica di preservazione per ciascun parametro e per ciascuna matrice ambientale deve essere identificata nel laboratorio di analisi.