



## Le sperimentazioni di Pavia e Mantova

Le sperimentazioni svolte in Lombardia, nell'ambito dei lavori del Gdl 9 bis, hanno interessato siti contaminati da composti organici volatili, prevalentemente Btexs e idrocarburi (HC) con presenza di sonde per il monitoraggio dei soil gas. Sono stati individuati due siti, uno in provincia di Pavia e uno di Mantova.

### La sperimentazione di Pavia

La sperimentazione di Pavia si è svolta in un'area industriale in attività nelle giornate dal 22 al 26 maggio 2017, e ha visto la partecipazione di Arpa Lombardia (Sede centrale in qualità di *project manager*, Dipartimento territoriale e Settore laboratori) e di Copernico srl. Essa era finalizzata a studiare la variabilità delle misure di gas interstiziali nel breve-medio periodo (5 giorni) in relazione alle variazioni dei parametri atmosferici e alle condizioni di riequilibrio dei gas.

Per quanto riguarda gli elementi del modello concettuale del sito utili ai fini dello studio, si segnala la presenza di una sorgente secondaria individuata in falda (con soggiacenza di circa -3,7 m da p.c.) caratterizzata da superamenti per composti volatili, con valori, a dicembre 2016, rispettivamente fino a 1.000 µg/l di benzene e decine di µg/l di Mtbe, oltre ad alcuni composti clorurati non ricercati ai fini della sperimentazione. A causa dei vincoli legati alle attività sul sito, non è stata individuata una sorgente secondaria nel terreno insaturo, ma rinvenuto un solo *hotspot* in suolo profondo con superamenti da idrocarburi C>12 di poco superiore alla Csc di tab. 1 B. Sono presenti pozzetti di *soil gas* con fenestrazione tra -1,7 e -2 m da p.c., in un orizzonte caratterizzato da sabbia grossolana, e il piano campagna è pavimentato con asfalto.

In ciascuna delle giornate di studio sono stati campionati i *soil gas* in 2 punti di monitoraggio (1 campione mattino e 1 pomeriggio, al medesimo orario) alla portata di 0,8 l/min per 2 h, con fiale a carbone attivo a desorbimento con solvente di tipo *large*, ponendone due in serie, finalizzate all'analisi di Btexs, HC e Mtbe. Contestualmente, in un altro

pozzetto di *soil gas*, per non perturbare le misure finalizzate alle risultanze chimiche, sono stati monitorati tramite strumenti portatili i composti organici totali (Cov) con Pid, temperatura (T) e umidità (U), e in un altro pozzetto la differenza ( $\Delta P$ ) tra la pressione dei gas interstiziali e ambiente. Sono state inoltre verificate le condizioni atmosferiche al contorno mediante la centralina meteo di Arpa Lombardia di Landriano (PV).

Per quanto riguarda i dati meteo acquisiti durante tutto il periodo del test, si è osservato che le condizioni erano costanti e complessivamente coerenti con quelli di una giornata tipica della primavera pavese; l'andamento dei Cov misurati con il Pid nel *soil gas* si è mostrato direttamente proporzionale all'umidità e inversamente proporzionale alla temperatura. Per quanto riguarda  $\Delta P$  si sono registrati valori quasi sempre maggiori di zero, non correlati alle variazioni di P ambiente, probabilmente sia perché il sito è pavimentato, sia perché la misura era condizionata dall'effetto del vento a p.c., e pertanto è risultata poco significativa.

Per quanto concerne le analisi chimiche, si osserva che sono presenti composti volatili in concentrazioni molto elevate e infatti per Mtbe, benzene, toluene e HC alifatici C5-C8 si è avuta la saturazione sia della prima che della seconda fiala in serie. Per quanto concerne invece i parametri che non hanno saturato (etilbenzene, xileni, stirene, HC alifatici C9-C12 e aromatici C9-C10 e C11-12) si osserva, per ciascuno dei due punti di monitoraggio,

una buona ripetibilità (considerando l'incertezza analitica) del dato sia tra mattina e pomeriggio (confermando implicitamente il riequilibrio del sistema e quindi l'idoneità del campionamento) di uno stesso giorno, sia tra giorni differenti della stessa settimana.

### La sperimentazione di Mantova

La sperimentazione di Mantova ha avuto luogo su un'area limitrofa a una raffineria nelle giornate del 24-25 maggio 2017 e ha visto la partecipazione di enti pubblici quali Arpa Lombardia (sede centrale in qualità di *project manager*, Dipartimento territoriale e Settore laboratori), Arpa Emilia Romagna (Direzione tecnica e Laboratori), Arpa Piemonte (Struttura Rischio industriale-igiene industriale e Settore laboratori), Arta Abruzzo, Ispra e Inail, e di società private quali Thearen srl e Mérieux NutriSciences Italia srl, che hanno fornito strumentazione e supporto relativamente alle camere di flusso dinamiche di loro proprietà, West Systems srl che ha prestato il medesimo servizio per le camere statiche e Copernico srl relativamente al monitoraggio meteorologico.

Obiettivo del lavoro era la realizzazione di misure in parallelo di *soil gas*, di flusso di vapori con camere di flusso di diversa tipologia e di aria ambiente per la valutazione dei risultati ottenuti attraverso diverse linee di evidenza e delle loro variazioni spaziali e temporali, nonché il confronto tra gli esiti acquisiti con diversi supporti (fiale DT, fiale DS, canister, Radiello).



Lo studio si è svolto su un'area con superficie di 1,1 ha, per la maggior parte non pavimentata, caratterizzata da vegetazione a prato, a eccezione di alcuni edifici e loro pertinenze. Il terreno insaturo presenta granulometria medio fine e la falda acquifera una soggiacenza media di -8 m da p.c. La contaminazione, localizzata in suolo profondo e falda, è imputabile alla rottura, negli anni Ottanta, di un oleodotto passante sul confine Sud-Est del sito. Sono stati riscontrati valori di idrocarburi e Btexs con valori massimi, rispettivamente, di 4.183 e 446 mg/kg in terreno e 64.895 e migliaia di µg/l in falda (a gennaio 2017), oltre ad alcuni clorurati non ricercati in fase di sperimentazione. Sul sito sono presenti dei pozzetti di *soil gas* con una fenestrazione fra -1 e -1,3 m da p.c. di cui è stata verificata la tenuta.

Sono stati eseguiti campionamenti di *soil gas* in due punti di monitoraggio, distanti circa 35 m, durante due giornate consecutive e in parallelo sono stati prelevati campioni da camere di flusso, sia dinamiche che statiche, ubicate nell'intorno delle sonde *soil gas* e campioni di aria ambiente in posizioni limitrofe. Nello specifico sono stati

effettuati campionamenti di media (3h) e lunga durata (7h) (questi solo nelle camere di flusso e in aria ambiente). Ai fini dell'acquisizione di analisi chimiche sono stati utilizzati 40 canister, 17 fiale DT, 14 fiale DS e 8 radielli e le linee di campionamento sono state protette dalla condensa con impinger in bagnetti a freddo. Contestualmente sono state acquisite misure di Cov con Pid e dei parametri fisici (P, T, U, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) nei *soil gas* e nelle camere di flusso, e solo Cov in un piezometro adiacente ai punti di campionamento; sono state inoltre monitorate, per tutta la settimana, le condizioni meteorologiche (P<sub>atm</sub>, T, direzione e velocità vento) collocando in sito una stazione sonica fornita da Arpa Emilia-Romagna e utilizzando i dati della stazione meteo Lunette (MN) di Arpa Lombardia e infine è stata registrata ΔP per tutta la settimana in un'altra sonda per non perturbare le misure. La sperimentazione si è posta 8 diversi obiettivi che vengono presentati di seguito illustrando di volta in volta le osservazioni desumibili.

1) Comparazione della risposta di due camere di flusso aperte di analoghe caratteristiche operanti in parallelo al fine di verificare la robustezza dei risultati acquisiti: si segnala che i parametri biogas,

la pressione differenziale dentro-fuori dalla camera e i Cov totali misurati in tutte le camere di flusso sono confrontabili ed indicano un buon isolamento delle camere di flusso dinamiche rispetto all'ambiente; gli andamenti di temperatura e umidità nelle camere seguono quelli ambiente grazie al buon isolamento dall'irraggiamento. Entrambe le tipologie di camere di flusso presentano una buona confrontabilità dei risultati analitici sia per HC che per Btexs, anche considerando ogni tipo di supporto di campionamento. Per le camere di flusso statiche si può fare un confronto in termini di Cov solo per il giorno 2 (problema strumentale al giorno 1) e si osserva una buona corrispondenza tra loro.

2) Comparazione degli esiti ricavati da due diverse tipologie di camere di flusso aperte dinamiche, operanti in parallelo, al fine di valutare l'influenza della tipologia di strumentazione utilizzata. Il confronto è stato effettuato in termini di flusso emissivo al fine di elidere le variazioni legate alle differenti portate di *gas carrier* e alle superfici delle camere. Con riferimento agli idrocarburi, i campioni prelevati con le due diverse tipologie di camere di flusso sono risultati confrontabili ed è quindi desumibile che è possibile fare valutazioni

## SPERIMENTAZIONE DI MANTOVA LE VILLETTE: CONDIZIONI AL CONTO RNO E MODELLO DI REGRESSIONE

Durante il campo prova di Mantova è stata approntata una stazione di misura micrometeorologica per valutare le condizioni al contorno in cui si è svolta la campagna. La scelta di misurare le condizioni ambientali nasce dalla necessità di approfondire la conoscenza delle forzanti fisiche da cui prende vita l'emissione di *soil gas* in atmosfera. La strumentazione a campo consisteva in:

- anemometro ultrasonico tri-assiale: strumento deputato non solo alla misura delle tre componenti della velocità del vento, ma anche alla stima della turbolenza atmosferica e, con essa, dell'altezza dello strato rimescolato
- barometro assoluto: per la misura della pressione atmosferica
- misuratore di pressione differenziale: fornisce una misura della differenza di pressione tra il *soil gas* e l'atmosfera libera, fondamentale per comprendere la direzione di flusso del *barometric pumping*.
- Pid ad alta frequenza: fotoionizzatore con frequenza di campionamento a 1 Hz.

Ai dati ottenuti da questi strumenti sono stati affiancati quelli ottenuti dalla stazione Mantova-Lunette 2 di proprietà di Arpa Lombardia per la misura delle precipitazioni, della temperatura e dell'umidità relativa.

Osservando la serie completa dei dati, notiamo un andamento radicalmente diverso nella prima metà della campagna, in cui si sono svolte le misure di campo con i vari campionatori, rispetto alla seconda.

A partire dal 27/05/2017 si osserva un *pattern* regolare negli andamenti di concentrazione Cov e altezza dello strato rimescolato, mentre queste oscillazioni regolari vengono a mancare nella prima parte della campagna, in particolar modo il giorno 24/05.

Tutti gli altri parametri misurati non presentano anomalie rispetto a comportamenti stagionali medi.

L'ipotesi fatta è che un'anomalia nel comportamento dello strato rimescolato, che non ha raggiunto i tipici valori del periodo estivo, il giorno 24/05 ha avuto delle ripercussioni sui meccanismi di accumulo e diluizione dei Cov nel *soil gas*. A verifica di questa ipotesi si è deciso di applicare un modello di regressione lineare multipla, come già proposto in lavori precedenti, che dia una stima delle concentrazioni nel *soil gas* a partire dalle misure delle potenziali forzanti fisiche del sistema.

Tale modello, essendo di natura statistica e non fisica, necessita di una taratura ed è strettamente sitodipendente. Sfruttando i dati successivi al 27/05 per la taratura e applicando il modello ai dati precedenti, si è riusciti a ottenere un modello che descrive in maniera parziale, ma soddisfacente, l'anomalia.

Questo risultato ha delle implicazioni su differenti ordini:

- riuscire a riprodurre un'anomalia, seppur in modo parziale, con un modello di regressione, indica che le forzanti ipotizzate sono adeguate alla descrizione del fenomeno
- il fatto che anomalie in atmosfera non immediatamente identificabili inducano comportamenti anomali nelle concentrazioni nel *soil gas* impone una riflessione attenta sulla validazione dei campioni e sull'effettiva rappresentatività di una misura che per necessità deve essere effettuata a campione.

**Davide Casabianca, Gianni Porto**

Copernico srl

in termini di flusso emissivo medio ottenuto con i due diversi dispositivi; per i Btex ci sono invece delle discrepanze per toluene, etilbenzene e xileni, non imputabili ai valori di fondo dei sistemi di campionamento.

3) Confronto tra gli esiti dei campionamenti di *soil gas*, camere di flusso e aria ambiente in termini di concentrazione in aria al punto di esposizione calcolata, per i *soil gas*, mediante la risoluzione di Johnson & Ettinger e il modello a box per la dispersione atmosferica, mentre per le camere di flusso solo con quest'ultimo a partire dal flusso emissivo misurato. Si è osservato che le concentrazioni in aria dai dati delle camere di flusso dinamiche (come valori medi) e dei *soil gas* sono in linea tra loro sia per le fiale DT che per i canister; i campioni di aria ambiente risultano sempre più alti, ma con valori inferiori ai l.q. e pertanto le diverse linee di evidenza danno informazioni coerenti tra loro.

4) Verifica della variabilità temporale dei campionamenti nelle diverse fasi del monitoraggio: i campionamenti effettuati con camere di flusso su uno stesso punto nelle due diverse giornate e in momenti diversi della stessa giornata (mattina/pomeriggio) non hanno evidenziato in linea di massima differenze significative; invece, il confronto tra i campioni di *soil gas*, per lo stesso supporto e in entrambi i giorni, mostra un buon accordo solo su un punto, mentre sull'altro si osservano valori tendenzialmente maggiori nel primo giorno di misura.

5) Valutazione della variabilità spaziale della sorgente emissiva (falda) potenzialmente uniforme nella zona di monitoraggio: si è osservato che i valori di Cov rilevati nelle camere di flusso statiche allocate sui due punti di misura risultano essere fortemente influenzati dalla temperatura; *soil gas* e camere di flusso dinamiche non hanno rilevato differenze significative tra le concentrazioni nei due punti di monitoraggio (a eccezione di toluene ed etilbenzene solo per un tipo di camera). L'utilizzo delle camere statiche ha consentito di valutare la distribuzione spaziale del flusso emissivo su un'area più ampia, evidenziando una lieve variabilità, ma con valori ovunque molto bassi (in linea con le indicazioni rilevate nei due punti di monitoraggio dove sono state eseguite misure con camere di flusso dinamiche). Tutti i punti ubicati sopra alla pavimentazione hanno registrato valori di Cov minori dei l.q..

6) Confronto dei dati acquisiti in termini di Cov totali in diverse linee di evidenza:

sonde *soil gas*, camere di flusso, all'interno di un piezometro in prossimità della falda e anche a p.c. Si osserva che i valori misurati in prossimità della falda sono superiori rispetto a quelli medi delle camere di flusso di circa un ordine di grandezza, mentre quelli rilevati a p.c. sono quasi doppi rispetto a quelli nelle camere di flusso (effetto della diluizione per il *gas carrier*). Per quanto riguarda le misure di Cov effettuate nei *soil gas* pre e post spurgo e post campionamento sono in linea fra loro, ma stranamente più basse rispetto ai valori rilevati contestualmente nelle camere di flusso. Il confronto tra Cov misurati nelle diverse camere di flusso in termini di flusso emissivo indica una buona omogeneità di risposta tra camere dinamiche e statiche su tempi brevi (1 minuto); le formule di letteratura per calcolare flussi emissivi sul lungo periodo per le camere statiche evidenziano una sottostima dei flussi emessi rispetto alle camere di flusso dinamiche, confermando il diverso scopo di utilizzo di queste camere.

7) Valutazione dell'influenza delle condizioni al contorno atmosferiche sul flusso emissivo dal suolo: sono stati monitorati per l'intera settimana in cui si sono svolte le attività diversi parametri atmosferici (T, U, velocità del vento, P), i Cov in prossimità della superficie di falda e la differenza di pressione  $\Delta P$  tra sottosuolo e atmosfera. Si osserva che le condizioni medie atmosferiche dei giorni di campionamento hanno presentato andamenti tipici di una giornata estiva. L'emissione di Cov mostra un andamento anomalo per entrambe le giornate di campionamento, in termini di flusso turbolento, di calore sensibile e altezza di rimescolamento, mentre dal 27/5 diviene più regolare e si osserva una proporzionalità inversa tra dispersività in atmosfera libera – proporzionale all'altezza dello strato rimescolato (Pbl) – e le concentrazioni nel sottosuolo (Cov). Copernico ha testato un proprio modello di regressione lineare multipla che definisce una correlazione tra P,  $\Delta P$ , U, T, velocità del vento, Pbl e Cov legati a forzanti di emissione o diluizione degli inquinanti. Il modello presenta buona corrispondenza tra le concentrazioni misurate e quelle stimate dopo il 27/05, ma anche un buon accordo con quanto registrato nelle due giornate di campionamento con anomalie (massimi e minimi relativi vengono riproposti sia nei valori che nella tempistica).

8) Comparazione tra misure svolte con diversi tipi di supporti di campionamento (canister, fiale DT, fiale DS, Radielli) per valutarne l'interconfrontabilità al

fine di utilizzare supporti diversi per il contraddittorio con gli enti o nelle diverse campagne. I canister nel caso in esame restituiscono generalmente, per le sostanze quantificabili, valori superiori rispetto alle fiale DT (fino a 25 volte); rispetto alle concentrazioni presenti in sito, fiale DS e Radielli hanno l.q. troppo alti pertanto, nell'ipotesi di considerare i valori non quantificati pari a l.q., portano a una sovrastima dell'eventuale rischio del percorso di inalazione; le fiale DT hanno l.q. sufficientemente bassi da quantificare nella maggior parte dei casi le sostanze ricercate, ma con incertezze molto elevate.

## Conclusioni

Alla luce delle evidenze emerse dalle due sperimentazioni, si possono desumere le seguenti osservazioni che si precisa, tuttavia, hanno valore limitato e richiedono ulteriori approfondimenti tramite altri casi studio per verificarne la validità con valore generale.

Si può osservare che:

- 1) considerando più giorni di misura, nel breve/medio periodo, non si osservano variazioni significative dei dati di *soil gas*
- 2) l'utilizzo di camere di flusso identiche appaiate ha evidenziato che la risposta della camera è univoca, mentre la sperimentazione condotta non è sufficiente per definire la confrontabilità, per tutte le sostanze, di camere di flusso di diversa tipologia, ma sono necessari ulteriori dati
- 3) i risultati ottenibili in termini di concentrazioni attese al punto di esposizione a partire da dati di *soil gas* e da camere di flusso sono risultati confrontabili e in linea con le misure in aria
- 4) dall'analisi dei risultati ottenuti utilizzando diversi supporti di campionamento, emerge che la risposta varia in funzione del supporto, pertanto è opportuno effettuare il contraddittorio e condurre le diverse campagne utilizzando i medesimi sistemi di campionamento e non variarli nel tempo per avere confrontabilità.

**Madela Torretta, Sara Puricelli**

Arpa Lombardia