



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente



APPENDICE C SISTEMI DI MONITORAGGIO PASSIVO DEL SOIL GAS

Autori

Iason Verginelli, Renato Baciocchi (Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”)

Condiviso da:

Gruppo di Lavoro 9 Bis – Sottogruppo 1 “Campionamento”

Federico Fuin (ARPA Veneto)

Adele Lo Monaco (ARPAE Emilia-Romagna)

INDICE

C1	PREMESSA	3
C2	INTRODUZIONE	4
C3	PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEL CAMPIONAMENTO PASSIVO	5
C3.1	Uptake del contaminante al campionatore	5
C3.2	Tipologie di campionatori passivi.....	5
C4	CAMPIONATORI PASSIVI CHE OPERANO NELLA ZONA DI CATTURA LINEARE (TIPO I)	7
C4.1	Principio di funzionamento.....	7
C4.2	Principio di funzionamento.....	8
C4.3	Materiali adsorbenti	9
C4.4	Esempi di campionatori passivi in fase di test per il monitoraggio del soil gas	10
C5	CAMPIONATORI PASSIVI CHE OPERANO IN CONDIZIONI DI EQUILIBRIO (TIPO II)	17
C6	VANTAGGI E LIMITAZIONI DEI CAMPIONATORI PASSIVI	20
	BIBLIOGRAFIA	22

C1 PREMESSA

Il presente documento fornisce una panoramica dei sistemi di campionamento passivi per il monitoraggio dei gas interstiziali nei terreni.

Tale panoramica viene proposta a mero scopo informativo e conoscitivo anche perché l'utilizzo dei sistemi di campionamento passivo per il prelievo dei gas interstiziali non è sufficientemente consolidato e necessita di ulteriori approfondimenti per verificarne l'applicabilità, le limitazioni e la confrontabilità dei risultati rispetto a quelli ottenuti con i sistemi di tipo attivo.

Si ritiene tuttavia utile riportare lo stato attuale delle conoscenze in merito all'applicabilità dei sistemi di campionamento passivi al prelievo dei gas interstiziali per completare la panoramica delle metodologie disponibili.

Il documento, nell'ambito delle attività del Gruppo di Lavoro 9 bis del SNPA, è stato redatto dal Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" che attualmente ha una linea di ricerca specifica sull'utilizzo dei campionatori passivi per l'analisi quantitativa dei composti volatili nei gas interstiziali. L'Università di Tor vergata ha collaborato alle attività del Gruppo esclusivamente per la preparazione di questo documento.

C2 INTRODUZIONE

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 il mezzo da monitorare (ad es. acqua o aria) e un sistema adsorbente presente nel 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 prime applicazioni di sistemi di campionamento passivo risalgono già agli anni '70 (Palmes 1973) e nei primi anni '80 hanno iniziato ad essere largamente utilizzati nell'ambito dell'igiene industriale (Brown et al., 1981; Fowler, 1982; Seifert e Abraham, 1983; Lewis et al., 1985; Moore 1987). Negli ultimi anni a livello nazionale ed internazionale si stanno mettendo a punto dei sistemi di monitoraggio del soil gas basati sul campionamento passivo.

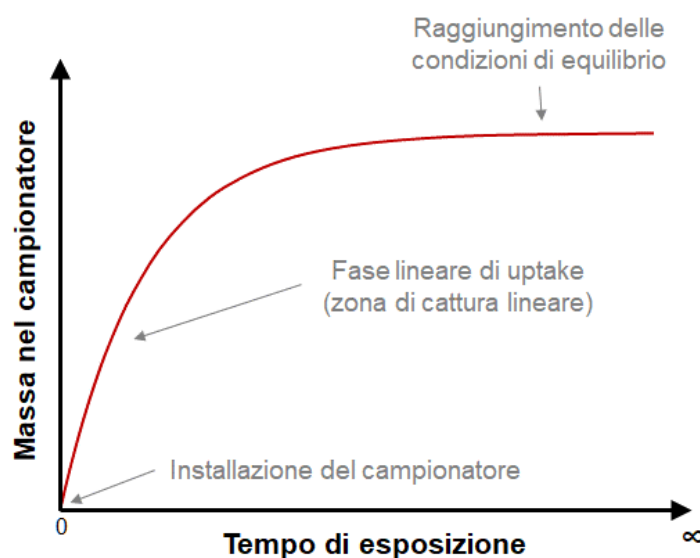
In questo allegato vengono brevemente descritte le diverse tipologie di campionatori passivi che si stanno testando per il monitoraggio di contaminanti volatili e semivolatili nel soil gas.

C3 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEL CAMPIONAMENTO PASSIVO

C3.1 Uptake del contaminante al campionatore

In Figura 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 adsorbiti sul materiale presente nel 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, si raggiunge gradualmente una condizione di equilibrio.

Figura 1 – Massa di contaminante adsorbita nel campionatore passivo in funzione del tempo di esposizione

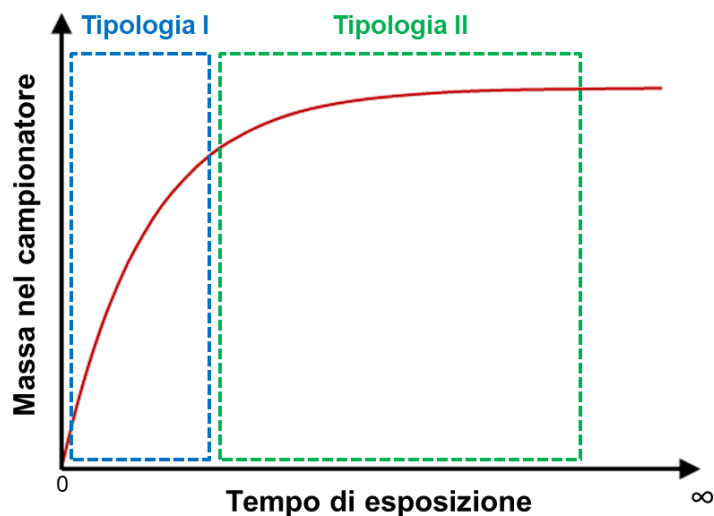


C3.2 Tipologie di campionatori passivi

I campionatori passivi possono essere innanzitutto distinti in funzione della condizione in cui operano (Fig. 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 – 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)



Nei paragrafi successivi viene brevemente descritto il principio di funzionamento delle due diverse tipologie di campionatori passivi che si stanno testando a livello nazionale ed internazionale per il monitoraggio del soil gas.

C4 CAMPIONATORI PASSIVI CHE OPERANO NELLA ZONA DI CATTURA LINEARE (TIPO I)

C4.1 Principio di funzionamento

I campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare sono dei dispositivi che contengono del materiale adsorbente (generalmente in forma granulare) 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 soil gas attraverso la seguente equazione (Grosse e McKernan, 2014):

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

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 critico 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. In letteratura vengono forniti, per le diverse tipologie di materiale 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).

Nel caso in cui non si abbiano dati specifici per un contaminante di interesse, il coefficiente di uptake (UR) può essere stimato mediante la seguente relazione:

$$UR = \frac{A}{L \cdot D} \quad (2)$$

dove:

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

A = superficie del campionatore passivo attraverso la quale possono diffondersi i vapori (cm^2)

L = lunghezza della zona di diffusione che corrisponde allo spessore della barriera diffusiva presente nel campionatore (cm)

D = coefficiente di diffusione del contaminante attraverso la barriera diffusiva (cm^2/min)

Per una descrizione dettagliata sulla stima dei coefficienti di uptake sulla base delle caratteristiche del contaminante, del materiale adsorbente e della geometria dei campionatori si rimanda ai lavori di Namiesnik et al. (1984) e Feigley e Lee (1988).

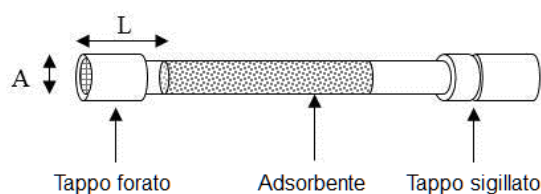
In merito all'utilizzo di coefficienti di uptake nominali determinati in laboratorio o di coefficienti stimati utilizzando l'equazione 2, si sottolinea che in letteratura diversi autori hanno evidenziato che tali coefficienti potrebbero non essere rappresentativi di quanto atteso in campo a causa delle diverse condizioni ambientali (Walgraeve et al., 2011). Per tale motivo alcuni autori suggeriscono di procedere ad una calibrazione preliminare in campo di tali coefficienti mediante un confronto con i metodi di campionamento attivi tradizionali (Grosse e McKernan, 2014).

C4.2 Principio di funzionamento

I campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare, vengono distinti in funzione della geometria del dispositivo contenente il materiale adsorbente:

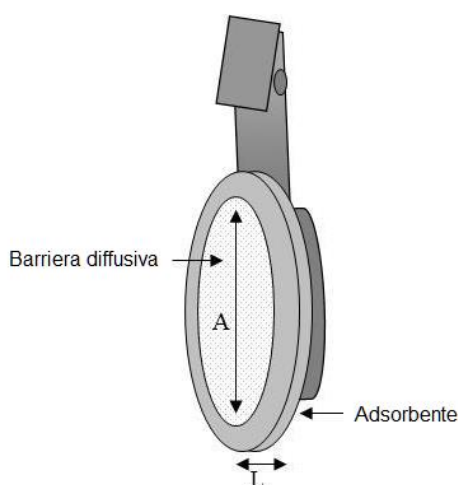
- *Campionatori diffusivi assiali (o tubolari)*: questi campionatori (Fig. 3) sono caratterizzati da una superficie attraverso cui i contaminanti possono diffondersi (A) relativamente bassa e da una lunghezza della zona di diffusione (L) alta e pertanto il coefficiente di uptake risulta più basso rispetto ad altri tipi di campionatore.

Figura 3 – Campionatori passivi assiali o tubolari (Modificato da Grosse e McKernan, 2014)



- *Campionatori diffusivi di tipo badge*: questi campionatori (Fig. 4), che sono stati sviluppati come campionatori personali nell'ambito dell'igiene industriale, sono caratterizzati da una superficie attraverso cui i contaminanti possono diffondere (A) relativamente alta e da una lunghezza della zona di diffusione (L) bassa e pertanto il coefficiente di uptake risulta più alto rispetto ai campionatori di tipo assiale.

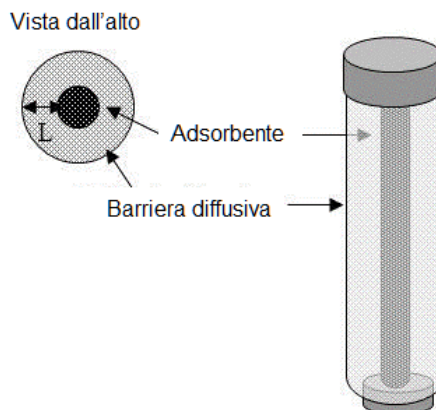
Figura 4 – Campionatori passivi di tipo "badge" (Modificato da Grosse e McKernan, 2014)



- *Campionatori diffusivi radiali*: in questi campionatori (Fig. 5), nati per il monitoraggio dei contaminanti in aria, il materiale adsorbente è contenuto all'interno di un tubo forato alloggiato in un cilindro poroso che funge da barriera diffusiva. La diffusione dei contaminanti avviene parallelamente al raggio del campionatore, fornendo una

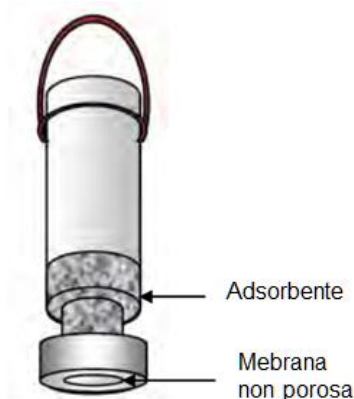
superficie (A) molto ampia e un breve percorso diffusivo (L). Di conseguenza, i campionatori di tipo radiale generalmente presentano dei coefficienti di uptake (UR) più elevati rispetto ai campionatori tubolari o di tipo “badge”.

Figura 5 – *Campionatori passivi radiali (Modificato da Grosse e McKernan, 2014)*



- *Campionatori a permeazione (o a membrana) assiali*: tali campionatori (Fig. 6) sono caratterizzati dalla presenza di una membrana non porosa (ad es. polidimetilsilossano, PDMS) in cui i vapori riescono a permeare. Il vantaggio di questa tipologia di campionatori è che evitano l'intrusione dell'acqua nel campionario che, come noto, per alcuni materiali può ridurre le performance del sistema adsorbente in quanto compete con i contaminanti target sui siti di adsorbimento (McAlary, 2014).

Figura 6 – *Campionatori a permeazione assiali (Modificato da Grosse e McKernan, 2014)*



C4.3 Materiali adsorbenti

Come per i metodi di campionamento attivo (ad es. fiale), i materiali adsorbenti utilizzati nei campionatori passivi devono essere selezionati in funzione dei composti target da ricercare. I materiali adsorbenti possono essere classificati in due categorie generali: materiali adsorbenti che richiedono una successiva estrazione con solvente (desorbimento chimico) e materiali con minore capacità adsorbente che possono essere analizzati mediante desorbimento termico. I carboni attivi sono i materiali adsorbenti generalmente più utilizzati per la successiva estrazione con solvente (tipicamente con solfuro di carbonio). L'alta superficie specifica dei carboni attivi garantisce un adsorbimento efficiente per una vasta gamma di composti organici e garantisce una buona ritenzione dei contaminanti (fenomeno della retro-diffusione ovvero

“back-diffusion” limitato). I materiali a desorbimento termico sono invece caratterizzati da una superficie specifica minore e di conseguenza da una minore capacità di ritenzione dei composti organici. I materiali adsorbenti a desorbimento termico più utilizzati nei campionatori passivi sono i seguenti (McAlary, 2014):

- Polimeri porosi;
- Carbone nero grafitato (Graphitized carbon black, GCB);
- Setacci molecolari a base di carbonio (Carbonized molecular sieves, CMS).

Per la scelta del materiale adsorbente in funzione del composto da ricercare e delle caratteristiche del materiale si può far riferimento a quanto descritto per il campionamento attivo nel metodo U.S.EPA TO-17 (1999) o a quanto riportato dai produttori sulle capacità di ritenzione dei diversi materiali adsorbenti commerciali (vedi ad es. Supelco, 2013).

A titolo esemplificativo, alcuni polimeri porosi risultano idrofobici, ma non trattengono i composti polari (McAlary, 2014). Alcuni polimeri porosi hanno inoltre delle limitazioni sulle temperature applicabili per il desorbimento e pertanto hanno basse percentuali di recupero per i composti meno volatili (Woolfenden, 2010). Il GCB e il CMS sono compatibili con temperature di desorbimento più alte rispetto ai polimeri porosi e rispetto ai carboni attivi risultano più idrofobici e quindi meno influenzati dall’umidità presente nel suolo (McAlary, 2014).

C4.4 Esempi di campionatori passivi in fase di test per il monitoraggio del soil gas

In Tabella 1 viene riportato un elenco, non esaustivo, di diverse tipologie di campionatori passivi che si stanno testando per il monitoraggio del soil gas. Si evidenzia che alcuni di questi campionatori sono stati sviluppati appositamente per il monitoraggio del soil gas (ad es. 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.

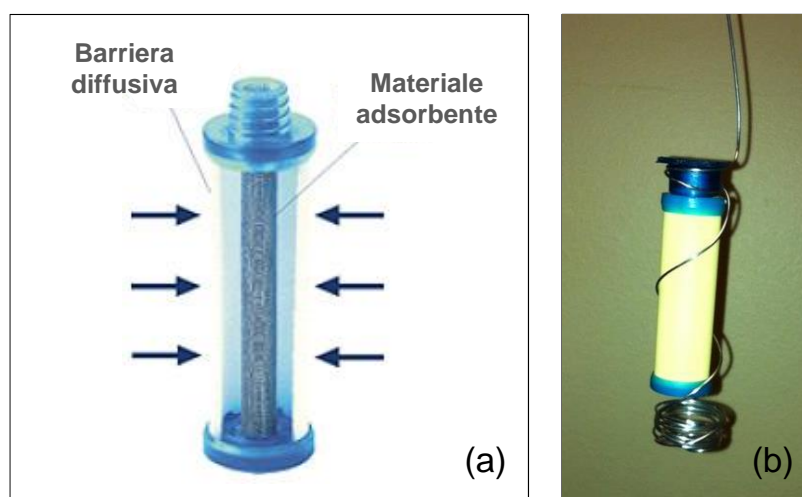
Tabella 1 – Esempi di campionatori passivi che si stanno testando per il monitoraggio del soil gas

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

Il *Radiello*® (vedi Fig. 7) è un campionatore passivo di tipo radiale, sviluppato e ampiamente utilizzato per il monitoraggio di composti volatili in aria (Cocheo et al., 1996). Questo campionatore, brevettato dalla Fondazione Salvatore Maugeri di Padova, è costituito da due cilindri concentrici. Nel cilindro interno è contenuta la cartuccia con il materiale adsorbente, mentre il cilindro esterno è costituito da un materiale microporoso attraverso cui i vapori diffondono. Per i composti organici volatili, vengono generalmente utilizzate due diverse tipologie per il cilindro esterno (bianco e giallo) con diverso spessore per garantire condizioni di campionamento a diverso flusso (coefficiente di uptake, UR). In letteratura, sono

disponibili diversi lavori che dimostrano la validità di tale tipologia di campionatore per il monitoraggio dell'aria (vedi ad es. Gonzalez-Flesca, 2000). Recentemente, alcuni ricercatori (McAlary et al., 2014) hanno valutato l'applicabilità di tale tipologia di campionatore per il monitoraggio del soil gas: da tali applicazioni è emerso come tali campionatori, essendo caratterizzati da un'ampia superficie e da una bassa lunghezza della zona di diffusione, possono essere affetti da fenomeni di "starvation" (starvation effect). Gli alti coefficienti di uptake (UR) possono infatti 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 nel soil gas. In particolare, in alcune applicazioni in campo McAlary et al. (2014) hanno osservato che l'utilizzo del Radiello® nel sottosuolo può condurre ad una sottostima delle concentrazioni attese nel soil gas in alcuni casi di oltre un ordine di grandezza rispetto a quanto ottenuto con metodi di campionamento attivo utilizzando il metodo U.S.EPA TO-15 (1999).

Figura 7 – (a) Principio di funzionamento del Radiello® e (b) esempio di applicazione per il monitoraggio del soil gas (McAlary, 2014)



Il *3M OVM 3500™* è un campionatore passivo di tipo "Badge" sviluppato per il monitoraggio in aria nell'ambito dell'igiene industriale come campionatore in dotazione al personale operativo (Fig. 8). Nel corpo in plastica è presente un foglio di polipropilene microporoso bianco che funge da barriera diffusiva. All'interno è presente una sottile pellicola rivestita con del carbone attivo. Questa tipologia di campionatore è caratterizzata da un alto coefficiente di uptake (UR) dovuto all'ampia superficie attraverso cui i vapori possono diffondere e una bassa lunghezza di diffusione. Per tale motivo l'utilizzo di tale tipologia di campionatore per il monitoraggio del soil gas può essere caratterizzata da fenomeni di "starvation" come dimostrato da Kerfoot e Mayer (1986). Un altro svantaggio di tale dispositivo sono le dimensioni sensibilmente più elevate rispetto alle altre tipologie di campionatori che ne rendono complicata l'installazione all'interno di sonde soil gas.

Figura 8 – Campionatore 3M OVM 3500TM e tappo di plastica utilizzato per sostituire il materiale poroso dopo il campionamento



Il SKCTM Ultra è un campionatore passivo di tipo “Badge” sviluppato per il monitoraggio in aria nell’ambito dell’igiene industriale come campionatore in dotazione al personale operativo (Fig. 9). Il principio di funzionamento è simile al 3M OVM 3500TM. A differenza di quest’ultimo, può essere configurato in modalità di flusso regolare (tappo bianco con 300 buchi) o a basso flusso (tappo verde con 12 buchi) che permette di ridurre i fenomeni di “starvation” nel caso di applicazione di tale dispositivo per il monitoraggio del soil gas. Una delle principali criticità di questo dispositivo riguarda il fatto che il materiale adsorbente da inserire nel campionatore passivo viene spedito a parte e pertanto, prima dell’applicazione, è necessario inserirlo manualmente con possibili problemi di cross-contamination. Analogamente, al termine del campionamento il materiale adsorbente deve essere trasferito in delle vial per l’analisi in laboratorio; tale trasferimento può comportare problemi di perdite e variabilità dei dati (McAlary et al., 2014). McAlary (2014) ha osservato che l’utilizzo del SKCTM Ultra nel sottosuolo può condurre, per alcune tipologie di contaminanti (ad es. 1,2 Diclorotetano), ad una sottostima delle concentrazioni attese nel soil gas rispetto a quanto ottenuto utilizzando i metodi di campionamento attivo.

Figura 9 – Campionatore SKCTM Ultra a flusso regolare (tappo bianco) e a basso flusso (tappo verde)



I campionatori *ATD (Automated Thermal Desorber) tube*, tipicamente utilizzati per il campionamento attivo, sono costituiti da un tubo standard (diametro interno di 4 mm e lunghezza di 89 mm) che può essere utilizzato con una vasta gamma di materiali adsorbenti in funzione dei contaminanti da ricercare. Il vantaggio di questo tipo di campionatori è che per essere analizzati possono essere direttamente posti in un auto-campionatore dell’unità a desorbimento termico di un gascromatografo (GC) come previsto dal U.S.EPA method TO-17

(1999). Questi campionatori sono disponibili in due configurazioni che consistono in un tappo grigliato in acciaio inossidabile per il campionamento a flusso regolare o un campionatore con un tappo con un piccolo foro al centro per campionamenti a basso flusso (Fig. 10). Negli ultimi hanno alcuni ricercatori (ad es. McClenny et al., 2005 e Jia et al. 2007) hanno dimostrato che tali campionatori possono essere utilizzati anche per il monitoraggio passivo di contaminanti in aria. McAlary et al. (2014) hanno testato questa tipologia di campionatori per il monitoraggio del soil gas utilizzando due tipologie diverse di materiale adsorbente (Carbopack e Tenax TA) ottenendo in linea generale delle concentrazioni simili a quelle misurate con metodi di campionamento attivo. In alcuni limitati casi gli stessi autori hanno però osservato delle concentrazioni inferiori a quelle ottenute con i metodi di campionamento attivo che sono state attribuite ad incertezze sull'effettivo coefficiente di uptake necessario per il calcolo della concentrazione nel soil gas (vedi equazione 1) e a possibili intrusioni di vapore acqueo all'interno del campionatore.

Figura 10 – Campionatori ATD tube a flusso regolare (sinistra) o a basso flusso (destra)



Il *Water Membrane SamplerTM* è un campionatore passivo assiale di tipo a membrana (Fig. 11). Tale campionatore è costituito da una vial in cui è presente del carbone attivo e da un tappo costituito da una membrana non porosa in polidimetilsilossano (PDMS) attraverso cui i vapori riescono a permeare.

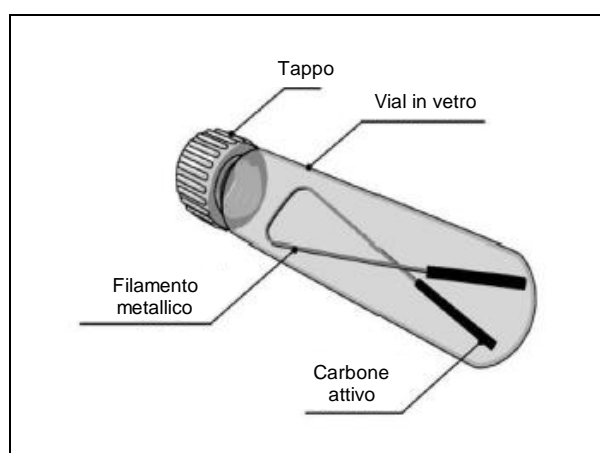
Figura 11 – Campionatore *Water Membrane SamplerTM* caratterizzato dall'utilizzo di un tappo con membrana in polidimetilsilossano (SIREM)



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 (flusso regolare) e vial da 0,8 mL (per campionamenti a basso flusso). Per questa tipologia di campionatore, McAlary (2014) ha osservato delle buone correlazioni tra le concentrazioni ottenute nel soil gas con tecniche di campionamento attive tradizionali.

Il sistema *Petrex* è un campionatore passivo di tipo assiale sviluppato negli anni '80 per il monitoraggio degli idrocarburi nel sottosuolo (Kot-Wasik et al., 2007) ed è costituito da una vial in vetro al cui interno è posto un filamento metallico rivestito di carbone attivo sul quale vengono adsorbiti i composti volatili presenti nel sottosuolo. La vial è sigillata durante la spedizione con un tappo a vite che viene tolto durante il campionamento che tipicamente viene effettuato nel sottosuolo a poche decine di cm di profondità lasciando esposto il campionatore per circa 2 settimane. A causa dell'assenza di una barriera diffusiva, tale sistema di campionamento può essere influenzato dall'intrusione di vapore acqueo sul carbone attivo. Per tale motivo questa tipologia di campionatore viene generalmente utilizzata per valutazioni qualitative di screening sulla presenza di composti volatili nel sottosuolo (Greenwood et al., 2007).

Figura 12 – Campionatore *Petrex* (Modificato da Kot-Wasik et al., 2007)



Il campionatore *Emflux* (*Be-SureTM*) è simile al campionatore *Petrex* con la differenza che il materiale adsorbente è contenuto all'interno di cartucce idrofobiche (Fig. 13). Una delle principali incertezze legate all'utilizzo di questa tipologia di campionatori riguarda il coefficiente di uptake necessario ad una stima quantitativa delle concentrazioni presenti nel soil gas. Alcuni ricercatori hanno ottenuto buone correlazioni tra le concentrazioni dei VOC misurate nel soil gas con sistemi di campionamento attivo e la massa di contaminante adsorbita al campionatore passivo *Emflux* (Odenchantz et al., 2009) e hanno suggerito che è possibile utilizzare delle correlazioni empiriche (che non risultano lineari) per stimare la concentrazione attesa nel soil gas. Attualmente, considerate le incertezze relative a tali coefficienti, questo metodo viene proposto come metodo di screening semi-quantitativo (U.S.EPA, 1998).

Figura 13 – Campionatore Emflux (Be-Sure™)

Il campionatore *Gore-Sorber*® consiste di due pacchetti di materiali idrofobici adsorbenti contenuti all'interno di materiali microporosi in Gore-Tex™ (Fig. 14). Il Gore-Tex™ risulta permeabile a vapori ma idrorepellente e pertanto garantisce che il materiale adsorbente non entri in contatto con l'umidità e le particelle del suolo. Analogamente a quanto discusso per i campionatori Petrex ed Emflux, il Gore-Sorber® viene spesso utilizzato come metodo di screening per una valutazione semi-quantitativa delle concentrazioni attese nel soil gas (ITRC, 2007; ASTM, 2011). Questo è dovuto al fatto che anche per questa tipologia di campionatore non sono disponibili dei coefficienti di uptake (UR) nominali che permettono di stimare in maniera accurata la concentrazione nel soil gas (vede eq. 1). Diversi ricercatori negli ultimi anni hanno però dimostrato che la massa di contaminante adsorbita al Gore-Sorber® risulta direttamente proporzionale alla concentrazione misurata nel soil gas con metodi di campionamento attivo (Hodny et al., 2009). Whetzel et al. (2009) hanno analizzato le concentrazioni misurate nel soil gas con il Gore-Sorber® e con sistemi di campionamento attivo in 5 siti negli Stati Uniti e hanno verificato che nella maggior parte dei casi la differenza tra i due sistemi di campionamento è risultata entro un ordine di grandezza.

Figura 14 – Campionatore Gore-Sorber®

La Tabella 2 riassume le principali caratteristiche dei diversi campionatori passivi precedentemente descritti. In particolare vengono schematizzate le considerazioni circa le peculiarità e criticità dei diversi dispositivi che si stanno testando a livello nazionale ed internazionale per il monitoraggio passivo del soil gas.

Tabella 2 – Sintesi delle principali caratteristiche dei campionatori passivi che si stanno testando per il monitoraggio del soil gas (● = basso, ●● = medio, ●●● = alto)

Nome campionatore	Configurabilità (alto/basso flusso, utilizzo di diversi adsorbenti)	Rischio “Starvation”	Incertezza nella stima del coefficiente di uptake
Radiello ®	●●	●●●	●
3M OVM 3500™	●●	●●●	●
SKC™ Ultra	●●	●●●	●
ATD tube	●●●	●	●●
Water Membrane Sampler™	●●	●	●●
Petrex	●	●	●●●
Emflux (Be-Sure™)	●●	●	●●●
Gore-Sorber ®	●	●●	●●

C5 CAMPIONATORI PASSIVI CHE OPERANO IN CONDIZIONI DI EQUILIBRIO (TIPO II)

Al fine di superare alcune delle criticità esposte nel capitolo precedente, negli ultimi anni a livello nazionale ed internazionale, sono state proposte tecniche di campionamento passivo basate su sistemi che operano in condizioni di equilibrio (Tipo II). A tal fine possono essere utilizzati una vasta gamma di adsorbenti polimerici come ad es. polietilene a bassa densità, polidimetilsilossano, poliossimetilene o fibre in SPME (Solid-phase microextraction). L'applicazione di adsorbenti polimerici per il monitoraggio passivo delle concentrazioni dei contaminanti organici in fase disciolta nelle acque sotterranee e nei sedimenti risulta ormai ben consolidata (Vrana et al., 2005; U.S.EPA 2012).

Recentemente, Eni sta portando avanti un progetto internazionale con il Massachusetts Institute of Technology (MIT) di Boston e con l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" per l'applicazione di tale tipologia di campionatori al monitoraggio passivo del soil gas.

In particolare, si sta testando l'utilizzo di film di polietilene a bassa densità (LDPE) di diverso spessore (10 µm, 70 µm e 100 µm) (Fig. 15), che rappresenta uno dei polimeri più semplici ed economici per questo tipo di applicazione (Lohmann et al. 2012).

Figura 15 – Polietilene a bassa densità (LDPE) che può essere utilizzato per il monitoraggio passivo delle concentrazioni nel soil gas



Come descritto nel paragrafo C3.1, nella fase iniziale del campionamento gli inquinanti diffondono nel sistema adsorbente (in questo caso nel polietilene) con un tasso che è direttamente proporzionale alla concentrazione del contaminante presente nella matrice (zona di cattura lineare). Con il procedere del tempo di esposizione, si raggiunge gradualmente una condizione di equilibrio. Il raggiungimento delle condizioni di equilibrio dipende dal tipo di contaminante, dal tipo di polimero e dallo spessore del film polimerico.

Il principale vantaggio rispetto ai campionatori passivi di Tipo I è che con i campionatori passivi che operano in condizioni di equilibrio, per determinare la concentrazione nel soil gas è sufficiente, nota la concentrazione degli analiti nel polietilene al termine dell'esposizione, utilizzare un coefficiente di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}):

$$C = \frac{C_{PE}}{K_{pea}} \quad (3)$$

dove:

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

C_{PE} = Concentrazione del contaminante adsorbita sul polietilene (ng/kg)

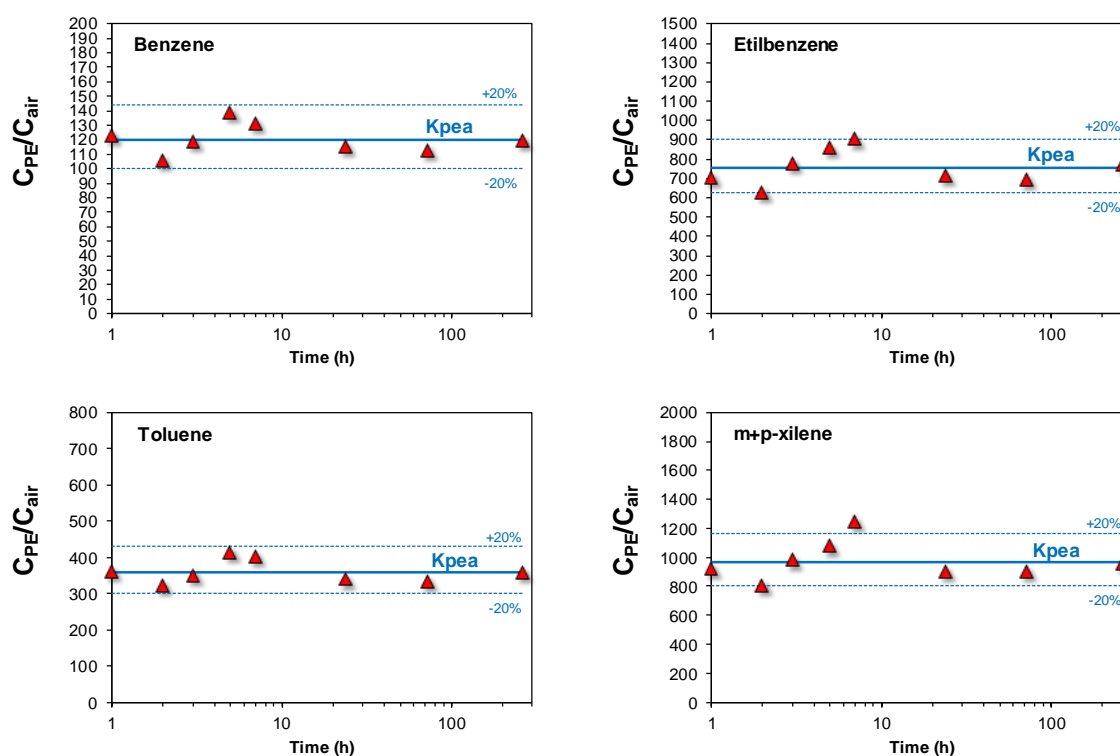
K_{pea} = coefficiente di ripartizione del contaminante tra polietilene e aria (L/kg)

Il coefficiente di ripartizione del contaminante tra polietilene e aria (K_{pea}) può essere determinato, per ciascun contaminante target, sulla base di una preventiva calibrazione in laboratorio in cui i film di polietilene vengono posti, per diversi tempi di esposizione, nello spazio di testa di una vial contenente una soluzione standard dei contaminanti di interesse. Al termine di ciascuna prova vengono analizzate le concentrazioni dei contaminanti in aria (spazio di testa) e nel polietilene e viene determinato il coefficiente di ripartizione mediante la seguente equazione:

$$K_{pea} = \frac{C_{PE}}{C_{air}} \quad (4)$$

In Figura 16 viene mostrato un esempio di determinazione del K_{pea} per i BTEX usando dei film di polietilene di spessore di 70 μm , da cui si può notare, oltre alla contenuta variabilità del metodo di campionamento (inferiore al 20%), che per tale tipologia di composti si instaurano delle condizioni di equilibrio già dopo 1-2 ore di esposizione (Borrelli et al., 2017).

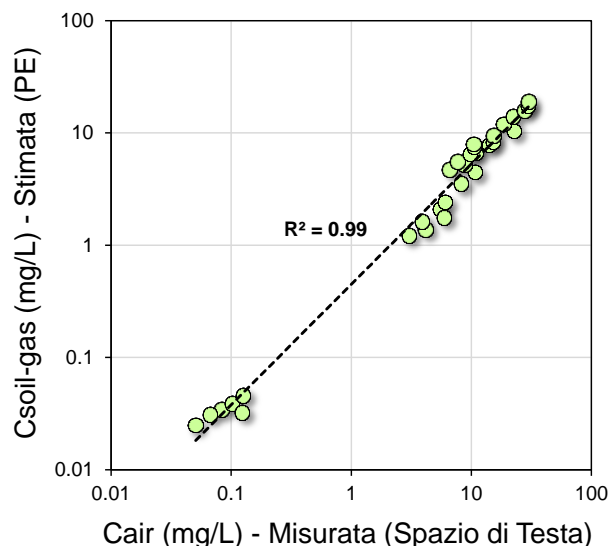
Figura 16 – Esempio di determinazione della K_{pea} per i BTEX usando dei film di polietilene di spessore di 70 μm (Borrelli et al., 2017)



Le sperimentazioni attualmente effettuate in scala di laboratorio su campioni di suolo prelevati da alcuni siti di proprietà Eni mettono in evidenza una buona accuratezza del metodo di campionamento passivo. A titolo esemplificativo, in Figura 17 si riporta un confronto tra le concentrazioni misurate nello spazio di testa e quelle determinate con i film di polietilene esposti all'interno di un barattolo di vetro contenente un suolo prelevato in un sito caratterizzato dalla presenza di BTEX. Da tale figura si può notare come ci sia un'ottima correlazione ($R^2 = 0.99$) tra i dati misurati nell'aria e quelli determinati a partire dal dato misurato nei film di polietilene. Le prove sono state ripetute con diversi tassi di umidità del suolo e hanno messo in evidenza che l'umidità del suolo non altera le prestazioni di tale tipologia di campionatori (Borrelli et al., 2016). Tale aspetto rappresenta un sostanziale

vantaggio rispetto ai campionatori che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I) in cui, come discusso in precedenza, il coefficiente di uptake (UR), necessario per la determinazione delle concentrazioni in fase vapore (vedi equazione 1), risulta invece influenzato dall'umidità del suolo.

Figura 17 – Confronto tra le concentrazioni dei BTEX misurate in aria e le concentrazioni dei BTEX stimate nel soil gas a partire da dati misurati nel polietilene (Borrelli et al., 2016)



Per l'applicazione in campo di tale tipologia di campionatori, si stanno testando e mettendo a punto dei sistemi ad infissione diretta (direct push) che consistono nell'utilizzo di aste in acciaio inossidabili finestrate, posizionate alle profondità di interesse (Fig.18), al cui interno vengono inseriti film di polietilene (Zaninetta et al., 2017), di qualche cm di lunghezza e del peso di qualche decina di mg.

Figura 18 – Sonda in acciaio inossidabile al cui interno posizionare i film di polietilene per l'installazione in campo tramite tecniche a infissione diretta (direct push)



C6 VANTAGGI E LIMITAZIONI DEI CAMPIONATORI PASSIVI

I principali vantaggi dei campionatori passivi rispetto ai metodi di campionamento attivi tradizionali sono i seguenti:

- *Minori costi*: i campionatori passivi 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 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'installazione 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.
- *Tempi di campionamento*: i campionatori passivi vengono generalmente utilizzati per tempi di campionamento più lunghi (tipicamente superiori a 24 ore) rispetto al campionamento attivo, consentendo di ottenere dati con una minore variabilità rispetto alla durata convenzionale più breve dei metodi di campionamento tradizionali. Pertanto i risultati ottenuti con tali sistemi possono essere utili per valutare l'esposizione media ponderata a lungo termine con un numero inferiore di campioni rispetto ai metodi convenzionali.

Le principali criticità nell'utilizzo dei sistemi di campionamento passivo sono descritte di seguito:

Relativamente ai campionatori di Tipo I

- *Starvation Effect*: per i campionatori passivi che operano nella zona di cattura lineare (Tipo I) per alcune tipologie di dispositivi (ad es. Radiello®) 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 nel soil gas.
- *Incertezza relativa ai coefficienti di uptake*: per i campionatori che operano nella zona di cattura lineare (campionatori di Tipo I), per stimare la concentrazione nel soil gas 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 campionatore (ad es. 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 soil gas, 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 campionatore, le concentrazioni attese nel soil gas 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.

Relativamente ai campionatori di Tipo II

- *Incertezza relativa ai coefficienti di ripartizione*: come descritto in precedenza, per la tipologia di campionatori che opera in condizioni di equilibrio, al fine di determinare la concentrazione nel soil gas, è necessario conoscere il coefficiente di ripartizione tra il soil gas e il polimero (K_{pea}). Tali coefficienti devono 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 non possono essere utilizzati per una stima quantitativa delle concentrazioni nel soil gas.

BIBLIOGRAFIA

American Society for Testing and Materials ASTM, 2011 – New Practice for Passive Soil Gas Sampling in the Vadose Zone for Source Identification, Spatial Variability Assessment, Monitoring and Vapor Intrusion Evaluations – ASTM 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.

Brown RH, Charlton J, Saunders, KJ, 1981 – The Development of an Improved Diffusive Sampler – American Industrial Hygiene Association Journal, 42, 865-869

Comité Européen de Normalisation 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

Comité Européen de Normalisation 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

Comité Européen de Normalisation 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

Feigley CE, Lee BM, 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 WK, 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 – United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/434

Hodny JW, Whetzel JE Jr., Anderson HS II, 2009 – Quantitative passive soil gas and air sampling in vapor intrusion investigations – Proceedings of the AW&MA Vapor Intrusion 2009 Conference

International Standard Organization 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 Standard 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.

Interstate Technology & Regulatory Council 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 HB; Mayer CL, 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 RG, Mulik JD, Coutant RW, Wooten GW, McMillin CR, 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 – Environmental Science and Technology, 46, 606-618

McAlary TA, 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 RH and Saunders KJ, Eds., Diffusive Sampling, an Alternative Approach to Workplace Air Monitoring – Royal Society of Chemistry: Brussels Luxembourg, pp 1 to 13

Namieśnik 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 JE, O’Neill H, Johnson PC, 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 AF, 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

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

Supelco, 2013 – A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications

United States Environmental Protection Agency USEPA, 1998 – Environmental Technology Verification Report, Soil Gas Sampling Technology – Quadrel Services, Inc. – EMFLUX Soil Gas System. 600/R-98/096

United States Environmental Protection Agency USEPA, 1999 – Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes – EPA/625/R-96/010b

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

United States Environmental Protection Agency USEPA, 2012 – Guidelines for Using Passive Samplers to Monitor Organic Contaminants at Superfund Sediment Sites – OSWER Directive 9200.1-110 FS.

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

Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf JK, 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*.