

PROCEDURE OPERATIVE PER IL CAMPIONAMENTO DEI COMPOSTI INORGANICI NELLE ACQUE SOTTERRANEE

E.Preziosi, E.Frollini, S.Ghergo, D.Parrone, D.Mastroianni

4 maggio 2016

INDICE

1. Introduzione	II
2. Definizione del modello concettuale.....	III
3. Disegno della rete di monitoraggio	IV
4. Metodologia di campionamento	IV
4.1) Individuazione del punto di campionamento	V
4.2) Censimento e ispezione del punto di campionamento e raccolta delle informazioni a corredo	V
4.3) Misura del livello piezometrico del piezometro/pozzo e portata della sorgente	VI
4.4) Spurgo del piezometro/pozzo	VII
4.5) Misura dei parametri chimico/fisici	VIII
4.6) Raccolta del campione, filtrazione e trattamento	IX
Contenitori	XI
Filtrazione	XII
Trattamento	XIV
4.7) Trasporto e conservazione del campione	XIV
5. Bianchi e qualità.....	XIV
ALLEGATO A- ESEMPIO SCHEDA DI CAMPAGNA UTILIZZATA DA IRSA - CNR.....	XVI
BIBLIOGRAFIA	XVII

1. Introduzione

Il campionamento ha come obiettivo quello di acquisire una aliquota “indisturbata”, ovvero rappresentativa, di acqua proveniente dal corpo idrico sotterraneo di cui si vuole conoscere lo stato chimico e fisico in un dato momento. E' quindi essenziale che le procedure di prelievo, conservazione, trasporto, preparazione e analisi del campione siano idonee a mantenere intatta la sua rappresentatività. Come evidenziato da APAT-IRSA.CNR (2003), l'incertezza associata al campionamento può contribuire anche per il 30-50% all'incertezza associata al risultato analitico finale. Un aspetto non trascurabile è che tale incertezza non è quantificabile, mentre l'incertezza relativa all'analisi chimica, che generalmente non supera il 5%, è quantificabile attraverso il confronto rispetto a standard certificati e il calcolo del bilancio ionico. In particolare, come sottolineato da ARPA Umbria (Peruzzi, 2007) le potenziali sorgenti di errori legate al campionamento sono: 1) scelta del punto di monitoraggio; 2) misurazioni sul campo; 3) raccolta del campione e stabilizzazione; 4) trasporto e conservazione del campione; 5) bianchi di campo.

L'unico modo per ridurre quindi l'incertezza relativa al campionamento è quello di eseguire le procedure in modo scrupoloso, seguendo protocolli riconosciuti internazionalmente e che siano condivisi dai vari soggetti che effettuano attività di monitoraggio e controllo, al fine di ottenere risultati confrontabili.

Se il campionamento ha per obiettivo quello di fornire una istantanea dello stato chimico delle acque di un determinato punto o corpo idrico, l'attività di monitoraggio delle acque sotterranee mira a tracciare l'evoluzione di un processo nello spazio e nel tempo. Per fare ciò è necessario che venga definita una rete di monitoraggio che sia effettivamente rappresentativa del corpo idrico sotterraneo in studio e la cui progettazione deve considerare gli obiettivi del monitoraggio stesso e il modello concettuale del sito che viene aggiornato ed eventualmente modificato via via che si raccolgono nuovi dati.

Aspetti comuni ad ogni programma di monitoraggio, indipendentemente dagli obiettivi specifici, includono (EPA, 1996):

- 1) sviluppo di un modello concettuale che integri elementi di geologia regionale nel contesto geologico locale. Questa attività include anche una caratterizzazione iniziale del sito, sulla base dei dati di sondaggi e pozzi disponibili, per identificare le unità idrostratigrafiche locali e i possibili percorsi delle acque sotterranee.
- 2) Raccolta di dati di alta qualità, ben documentata, utilizzando tecniche accurate e riproducibili.

- 3) Affinamento del modello concettuale sulla base dei dati supplementari raccolti nel corso dell'indagine.

2. Definizione del modello concettuale

La ricostruzione del modello concettuale preliminare, che è alla base di tutte le attività necessarie alla definizione del piano di campionamento, viene ricostruito sulla base della raccolta e organizzazione dei dati disponibili in merito a:

- 1) identificazione, delimitazione, inquadramento geografico e tipologia dell'area in esame;
- 2) ricostruzione dell'assetto geologico e idrogeologico regionale e locale sulla base della bibliografia e/o di indagini realizzate all'interno e/o all'esterno del sito;
- 3) studio delle pressioni esistenti: uso del suolo, attività antropiche, eventuali contaminazioni segnalate;
- 4) individuazione delle caratteristiche dei materiali geologici che controllano il comportamento geochimico e il trasporto delle sostanze in esame (estensione laterale e verticale, direzione orizzontale e verticale del flusso, conducibilità idraulica e contrasti di conducibilità tra i differenti materiali geologici) (Cal- EPA, 2008).

Il modello concettuale preliminare si rende necessario per definire la strategia di campionamento, la quale è funzione di:

- 1) obiettivi del campionamento;
- 2) inquadramento geologico e idrogeologico;
- 3) numero di pozzi/piezometri e sorgenti da campionare (anche in funzione del budget disponibile);
- 4) accessibilità dei punti di campionamento;
- 5) caratteristiche dei pozzi/piezometri (diametro, profondità, intervallo tratto filtrato, livello di falda atteso, acquifero intercettato);
- 6) caratteristiche delle sorgenti (portata, note geologiche);
- 7) parametri analitici richiesti e concentrazioni attese;
- 8) disponibilità di dati storici relativi ai punti di campionamento.

Sulla base del modello concettuale, se necessario, viene individuato l'ordine di campionamento dei vari punti d'acqua (ad esempio dal meno contaminato al più contaminato)).

Successivamente sulla base dei risultati derivanti dal campionamento e dalle analisi effettuate si procederà con l'aggiornamento del modello concettuale che permetterà di comprendere con maggior dettaglio i processi che avvengono nel sito in esame e quindi di affinare il piano per i campionamenti successivi.

3. Disegno della rete di monitoraggio

Al fine di monitorare lo stato qualitativo delle acque sotterranee è necessario disegnare una rete di monitoraggio che sia effettivamente rappresentativa del corpo idrico sotterraneo in studio e del processo che si intende seguire, che sia costituita da punti di monitoraggio che mantengano una vita medio-lunga, così da avere delle serie temporali significative per poter identificare eventuali tendenze considerevoli e durature (ISPRA, 2014). Il disegno della rete di monitoraggio, costituita da piezometri, pozzi, sorgenti e fontanili, deve essere definito prima che abbia inizio la fase di campionamento e le informazioni dei vari punti d'acqua (identificativo, nome, coordinate, caratteristiche costruttive, portate...) possono essere opportunamente organizzate in un database georeferenziato.

4. Metodologia di campionamento

Il protocollo di campionamento delle acque sotterranee adottato da IRSA-CNR segue le procedure descritte dai metodi APAT-IRSA.CNR (2003), dove applicabili, basandosi inoltre su procedure consolidate quali quelle descritte da EPA (Cal-EPA, 2008; EPA, 2000; EPA/540/S-95/504 April 1996; Barcelona et al., 1985).

La fase di campionamento consiste in una sequenza molto articolata di operazioni (Fig.1) che include la pianificazione accurata di una strategia che, una volta fissata, deve essere rigorosamente seguita al fine di ottenere un campione rappresentativo delle acque sotterranee presenti nell'acquifero, che rimanga tale fino alla determinazione analitica.

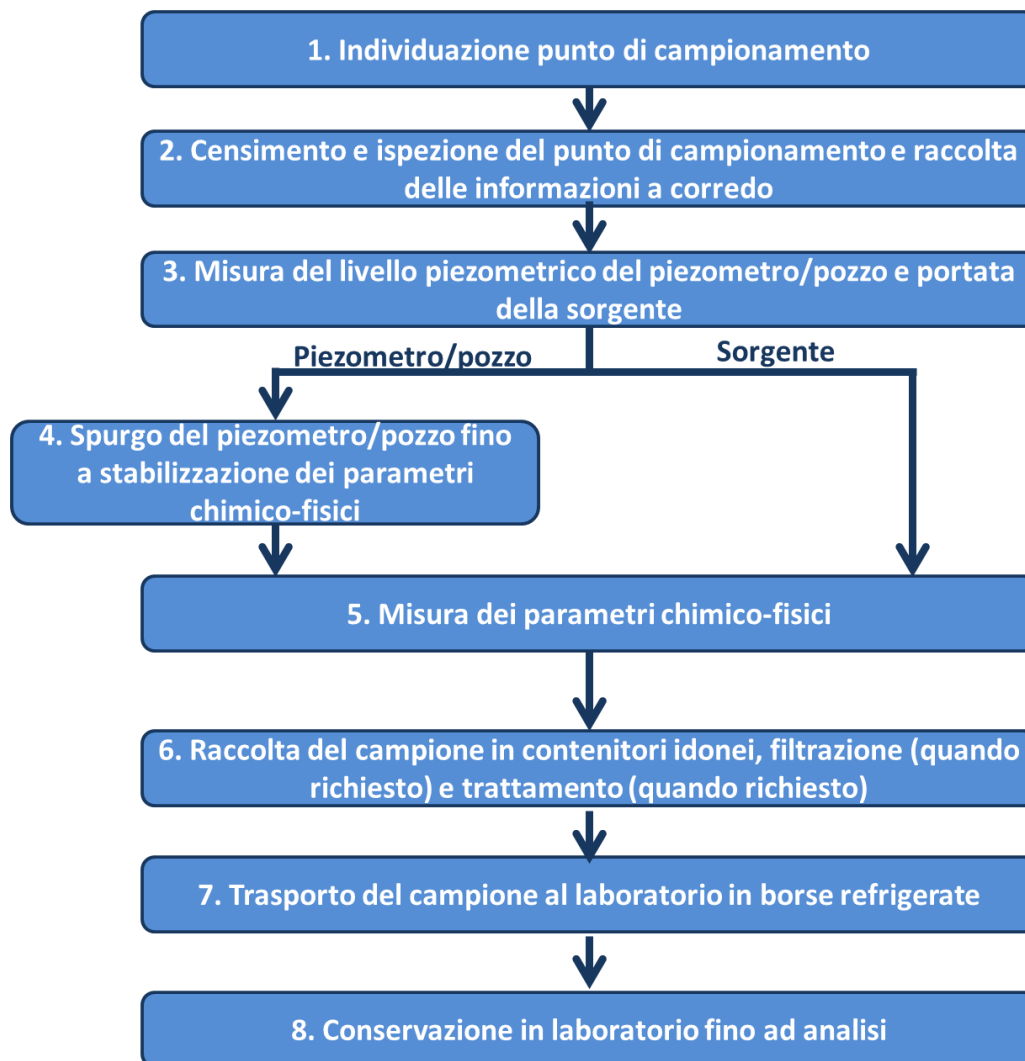


Fig. 1 – Sequenza fasi di campionamento

4.1) Individuazione del punto di campionamento

Il punto di campionamento viene individuato sulla base della rete di monitoraggio e in funzione delle finalità del campionamento. In questa fase dovrà essere individuata, nel caso di piezometri e pozzi, anche le profondità alle quali dovranno essere prelevati i campioni.

4.2) Censimento e ispezione del punto di campionamento e raccolta delle informazioni a corredo

Ad ogni punto d'acqua in cui si effettua il campionamento viene associata una scheda di campagna (Allegato A), nella quale sono annotati i dati relativi a:

- 1) nome di chi effettua il campionamento;
- 2) data del campionamento;

- 3) identificativo del punto di campionamento (generalmente composto da una combinazione di lettere e numeri che dovrebbero essere attribuiti secondo un metodo standard, es. acronimo dell'area di studio seguite dal numero del punto campionato);
- 4) eventuale nome del punto di campionamento;
- 5) posizione (provincia, comune, località, riferimento cartografico, coordinate, quota);
- 6) proprietà dell'opera (gestore/proprietario e relativi contatti);
- 7) accessibilità e stato di conservazione;
- 8) caratteristiche costruttive (per pozzi/piezometri/captazioni) quali, profondità, diametro, materiale del rivestimento, altezza del bocca pozzo rispetto al piano campagna (positiva o negativa a seconda se è sopraelevato o meno rispetto al piano campagna), profondità dei filtri;
- 9) note geologiche (per le sorgenti);
- 10) livello piezometrico statico/dinamico (per pozzi/piezometri) e portate (per sorgenti/fontanili);
- 11) dati chimico-fisici misurati nel corso del campionamento;
- 12) durata e portata dello spurgo effettuato;
- 13) numero e tipologia delle aliquote di campione raccolte (parte relativa a ciascun campionamento).

4.3) Misura del livello piezometrico del piezometro/pozzo e portata della sorgente

La misura del livello piezometrico in un piezometro/pozzo viene effettuata tramite freatimetro (misura istantanea) o tramite diver (misura in continuo) (Fig. 2) e va fatta prima di qualsiasi altra operazione prevista nella procedura di campionamento, per misurare il livello inalterato. In questa fase è fondamentale annotare sulla scheda di campagna se si tratta del livello statico o dinamico e qual è il punto di riferimento della misura (bocca pozzo o quota del piano campagna).

Nel caso di sorgenti si procede con la misura della portata.

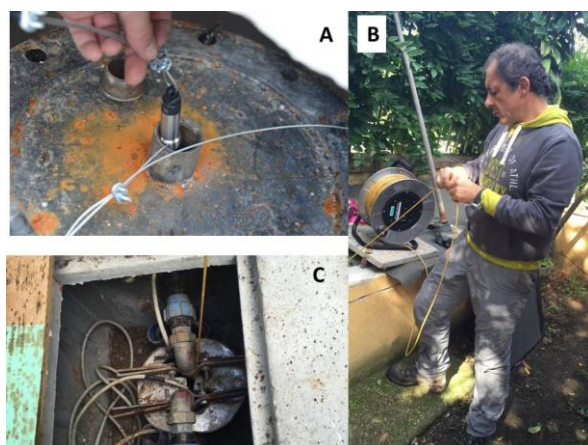


Fig. 2 – A) Installazione del diver per la misura in continuo del livello piezometrico. B) e C) Misura del livello piezometrico tramite freatimetro

4.4) Spurgo del piezometro/pozzo

I campioni d'acqua da pozzo/piezometro devono essere prelevati dopo lo spurgo del pozzo, ovvero dopo aver fatto fluire per un tempo adeguato l'acqua presente nelle diverse tubazioni e prima di un eventuale impianto di clorazione o serbatoio di accumulo. Questo è particolarmente importante in pozzi che non vengono utilizzati quotidianamente, quali ad esempio i piezometri dedicati al monitoraggio o i pozzi per uso irriguo. Viceversa, nel caso di pozzi in uso costante (ad esempio quelli utilizzati per uso potabile o domestico), l'uso quotidiano solitamente garantisce la buona rappresentatività delle condizioni chimico-fisiche in falda anche con uno spurgo breve. Come descritto in EPA (1996) e APAT (2006) la necessità di effettuare lo spurgo è dovuta:

- 1) alla presenza dell'interfaccia aria/acqua che porta ad un gradiente di concentrazione dell'ossigeno con la profondità;
- 2) alla perdita dei composti volatili che si può avere nella colonna d'acqua;
- 3) alla lisciviazione/assorbimento che interessano il casing e/o il dreno;
- 4) all'interazione chimica con la bentonite e il riempimento;
- 5) all'infiltrazione dalla superficie.

Mentre i pozzi ad uso produttivo sono generalmente installati in formazioni trasmissive, i piezometri di monitoraggio di siti (es. discariche) possono essere ubicati in formazioni a bassa permeabilità (ad es. argille o silt). Ambientazioni idrogeologiche a bassa permeabilità possono richiedere spurghi a portate estremamente basse (< 0.1 L/min, EPA 1996) per evitare di movimentare materiale argilloso e rendere l'acqua torbida. L'utilizzo di tecniche di spurgo e campionamento a basso flusso hanno infatti il vantaggio di minimizzare il mescolamento tra l'acqua stagnante sovrastante presente dove si ha il casing e l'acqua presente nel tratto filtrato (EPA, 1996) e di ridurre il disturbo (aerazione) del campione (Barcelona et al., 2005). È inoltre importante evitare di mettere a secco i filtri (EPA 1996), per questo è a volte necessario attendere il recupero dei livelli durante lo spurgo senza estrarre la pompa. In alcuni casi però, come quando si hanno tassi di ricarica molto modesti, lo spurgo può non essere praticabile anche a basse portate. Nel caso di siti contaminati inoltre, lo spurgo a basso flusso evita anche la produzione di ampi volumi di acqua contaminata che deve poi essere opportunatamente trasportata e trattata (Barcelona et al., 2005).

Nel caso di spurgo a basso flusso, lo svuotamento di 3 o più volumi del pozzo, come veniva indicato da molti manuali, non è ritenuto una garanzia di avere un campione rappresentativo della falda (EPA,

1996), mentre va certamente verificata la stabilizzazione dei parametri chimico-fisici con apposita strumentazione da campo (sonda multiparametrica in cella di flusso). Alcuni autori suggeriscono che tale stabilizzazione venga registrata in almeno 2 volumi consecutivi del pozzo (Peruzzi, 2007; Barcelona et al., 1995) o per almeno tre letture consecutive a diversi minuti di distanza (EPA, 1996). Alcuni criteri di stabilizzazione sono mostrati in tabella 1.

Parametro	Criterio di stabilizzazione	Riferimento bibliografico
Temperatura	$\pm 3\%$ della lettura (minimo di $\pm 0.2^\circ\text{C}$)	Cal-EPA, 2008
pH	$\pm 0,1$	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Conducibilità elettrica	$\pm 3\%$	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Potenziale redox	$\pm 10 \text{ mV}$	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Ossigeno disciolto	$\pm 10\%$; $\pm 0.3 \text{ mg/l}$ *	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008

Tabella 1 – Criteri di stabilizzazione dei parametri chimico-fisici delle acque sotterranee durante lo spurgo. (con * è indicato il criterio suggerito da Cal-EPA, 2008)

In generale, l'ordine di stabilizzazione è pH, conducibilità elettrica e temperatura seguiti da ossigeno disciolto e potenziale di ossido-riduzione.

I dettagli dello spurgo di ciascun pozzo (tempo e portata) vanno riportati nella scheda di campagna al fine di poterli poi usare come indicazione per i campionamenti successivi.

Durante lo spurgo potrebbe essere opportuno misurare la torbidità dell'acqua estratta mediante apposita strumentazione o valutarla visivamente. Infatti, nel caso di eccessiva torbidità la successiva filtrazione non garantisce il prelievo di un campione rappresentativo dell'acqua di falda.

4.5) Misura dei parametri chimico/fisici

Considerando che alcune delle caratteristiche chimico-fisiche dei campioni prelevati sono soggette a variazioni non trascurabili nel tempo, la determinazione di pH, Eh, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto e temperatura vanno fatte in situ tramite strumenti da campo (sonde multiparametriche in cella di flusso) (Fig. 3).

Tali strumenti vanno calibrati su standard di riferimento, seguendo le indicazioni della casa, ed in funzione delle caratteristiche delle matrici da esaminare. La calibrazione della sonda per la misura dell'ossigeno disciolto va fatta preferibilmente in campo o comunque considerando la pressione barometrica del sito di monitoraggio.



Figura 3 – Celle di flusso per la misura dei parametri chimico-fisici in situ

4.6) Raccolta del campione, filtrazione e trattamento

Il campionamento può avere inizio una volta che si è raggiunta la stabilizzazione dei parametri chimico-fisici.

Per tutti i tipi di analiti è suggerito l'uso di una pompa low-flow (0.1-0.5 L/min) per il prelievo, in particolare nelle formazioni a bassa permeabilità. La scelta della pompa low-flow (di cui esistono vari tipi, come descritto nella tabella 2) si basa sul fatto che l'acqua si muove orizzontalmente attraverso l'intervallo fenestrato e quindi, estraendo a basse portate, non si avrà il mescolamento tra l'acqua proveniente dalla falda e l'acqua stagnante che si trova al di sopra dell'intervallo filtrato (EPA, 2000). In funzione poi del tipo di analita, si procederà con il prelievo di differenti quantitativi di campione che verranno sottoposti a differenti trattamenti. Come già detto per lo spurgo, nel caso di terreni a bassa permeabilità (silt e argille) è necessario procedere con portate molto basse (<0,1 l/min) e non sempre è possibile eseguire uno spurgo efficace. In questi casi può essere inevitabile eseguire dei campionamenti statici (tramite bailers) che prevedono nessuno o un limitato spurgo del piezometro/pozzo. L'uso di bailers, la cui immersione disturba la stratificazione della colonna d'acqua, non garantisce però il prelievo di campioni indisturbati in caso di spurgo inefficace. I limiti del monitoraggio in queste ambientazioni includono: possibili falsi negativi per metalli nel filtrato e falsi positivi per i metalli nel non filtrato (EPA, 1996).

Tipo pompa	Descrizione
Pompe a 12V	Sono pompe immergibili a 12 V (alimentabili con la batteria del veicolo), leggere, compatte e facilmente trasportabili. Grazie alla presenza di un controllore low-flow permettono di fare campionamenti a basse portate, fino a d un minimo di 40 ml/min.
Pompe a Vescica	Consentono il prelievo di campioni particolarmente rappresentativi, in quanto costituiscono un sistema chiuso che evita ogni tipo di agitazione e di contatto con l'aria. Per questi motivi rappresentano un valido metodo per il prelievo di campioni contenenti composti organici disciolti (VOC) e campionamenti low flow. Il sistema è composto da tre componenti principali: la pompa vera e propria, il controller (e relativa alimentazione) per la regolazione del flusso ed un compressore ad aria. Il compressore spinge l'aria tra la parete della pompa e la vescica; questa inizialmente riempitasi di acqua, viene quindi compressa dall'aria spingendo il liquido verso l'alto, con un flusso ad impulsi, che può essere regolato tramite il controller.
Pompe peristaltiche	Sono caratterizzate dal fatto che il fluido campionato non entra mai in contatto con alcun meccanismo o materiale diverso da quello con cui viene prelevato. Il limite fisico di queste pompe è costituito da una prevalenza nominale di circa 10 m, ma può essere facilmente superato portando l'acqua a livello per mezzo di una pompa a valvola di diametro adeguato, e consentendo poi alla pompa peristaltica di pescare all'interno del tubo della pompa a valvola.

Tabella 2 – Descrizione di alcuni modelli di pompe low-flow

In caso di più livelli produttivi potrebbe essere opportuno eseguire il campionamento dopo aver isolato, tramite packer, il tratto che si intende campionare.

In alcuni casi, come per esempio nei pozzi già attrezzati con pompa che non può essere rimossa, non è possibile effettuare il prelievo con pompa a basso flusso ed è quindi necessario procedere al campionamento con la pompa già presente nel pozzo che dovrà essere mandata alla portata più bassa ottenibile, per garantire il minor disturbo possibile del campione.

Per garantire la minore alterazione fisica e chimica del campione si raccomanda l'uso di dispositivi costituiti da materiale inerte come acciaio inossidabile e/o Teflon e PVC e/o polietilene per le componenti flessibili (tubi). L'ideale sarebbe usare, per ogni punto di campionamento, un dispositivo dedicato che è installato permanentemente nel piezometro/pozzo. Questo, permetterebbe di ridurre i tempi impiegati nelle fasi di set-up, campionamento e decontaminazione.

Per quanto riguarda le sorgenti e i fontanili invece, il campionamento viene effettuato direttamente al punto di emergenza.

Durante la fase di raccolta del campione è possibile procedere con la determinazione dell'alcalinità tramite microburetta portatile (Fig. 4). Nel caso in cui tale determinazione non venga fatta in campo è necessario comunque effettuarla in laboratorio entro 24/48 ore dal prelievo. La determinazione dell'alcalinità entro le 24/48 ore garantisce che non ci sia variazione rispetto ai valori che si otterrebbero nel caso in cui la determinazione venisse effettuata in campo (Fig. 5).



Fig. 4 – Microburetta portatile per la determinazione in campo dell'alcalinità

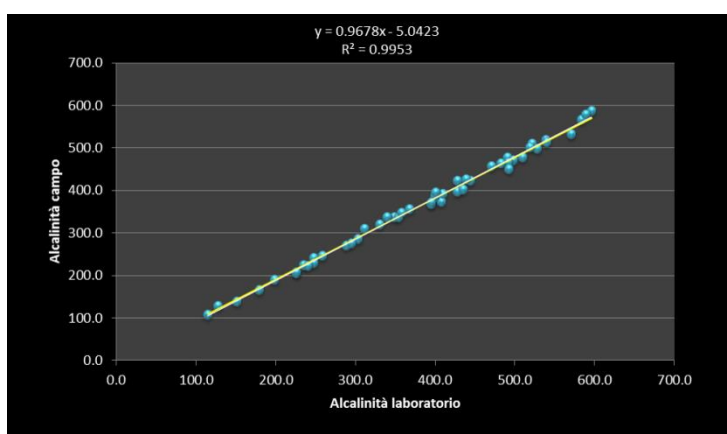


Fig. 5 – Confronto tra i valori di alcalinità determinati in campo con microburetta portatile e le determinazioni di alcalinità effettuate in laboratorio entro 24/48 ore

Contenitori

I contenitori utilizzati per il prelievo e la conservazione del campione devono essere robusti e inerti al fine di non cedere e/o adsorbire sostanze che possano alterare la composizione del campione; essere resistenti ai vari costituenti presenti nel campione; garantire la perfetta tenuta dei gas disciolti e dei composti volatili se sono oggetti di determinazione (ISS, 2007).

Per la raccolta dei campioni destinati all'analisi degli inorganici (anioni, cationi, metalli, elementi in traccia) si utilizzano contenitori in polietilene ad alta densità (HDPE) precedentemente condizionati con HNO_3 fino a $\text{pH} < 2$ per almeno 24 ore e successivamente risciacquati con acqua ad elevato grado di purezza fino a pH neutro. Il ricorso ai contenitori in HDPE presenta il vantaggio di avere una buona resistenza agli agenti chimici ed alle variazioni termiche e inoltre una buona resistenza all'urto. Nella fase di riempimento del contenitore, soprattutto per i campioni che dovranno essere analizzati per la quantificazione degli anioni, è bene assicurarsi che non venga lasciato spazio di testa in quanto questo può comportare un'alterazione dei risultati analitici.

Una volta prelevato il campione, sul contenitore devono essere riportati, con un'etichetta e/o con

pennarello indelebile, l'identificativo del punto di campionamento, la data di campionamento, la sigla del campione, il tipo di trattamento effettuato e la destinazione analitica.

Filtrazione

La necessità di effettuare la filtrazione del campione in campo dipende dalle esigenze analitiche e dalla presenza di solidi sospesi che potrebbero adsorbire il materiale disciolto (USGS, 2011) o, dopo l'acidificazione, potrebbero andare in soluzione alterando la composizione naturale del disciolto (Tab. 3).

La scelta dei filtri, di cui ne esiste un'ampia gamma che include filtri in policarbonato, in nitrato di cellulosa, in acetato di cellulosa, in fibra di vetro, va fatta in funzione degli analiti da ricercare.

Per la determinazione dei costituenti inorganici (in particolare metalli) nelle acque sotterranee, i manuali APAT-IRSA.CNR 2003 e ISPRA 2009 (come specificato anche dal Dlgs 30/2009) prevedono che i campioni vengano filtrati in campo, immediatamente dopo il prelievo, preferibilmente sotto modesta pressione di azoto che limita l'alterazione del campione per ossidazione, con filtri da 0,45 µm. In alternativa si usano siringhe di volume adeguato collegate ad un portafiltro o sistemi a vuoto (Fig. 6). Soprattutto nel caso di campioni scarsamente ossigenati, si consiglia di eseguire sia la filtrazione che il campionamento in linea, per evitare che il campione venga a contatto con l'ossigeno e ne vengano alterate le condizioni redox.

BOX 1 – Filtrazione campioni di acqua

Obiettivi:

Assicurare che i campioni prelevati non siano influenzati negativamente dai solidi sospesi.

Punti chiave:

- La filtrazione deve essere effettuata se l'obiettivo è quello di determinare le concentrazioni degli analiti veramente disciolti in acqua.
- La filtrazione non deve essere usata per compensare una inadeguata tecnica di campionamento (es. eccessiva torbidità).
- Se la filtrazione è necessaria, va effettuata in campo, immediatamente dopo aver prelevato il campione e prima di aggiungere sostanze conservanti (es. acido). Si consiglia di effettuare la filtrazione in linea.

Parametro	Tipo di contenitore	Trattamento	Modalità di conservazione
Alcalinità	HDPE	Filtrato	T<4°C, max 24 ore
Anioni	HDPE	Filtrato	T<4°C, max 24/48 ore
Cationi	HDPE	Filtrato e acidificato HNO ₃ fino a pH<2	T<4°C
Elementi in traccia	HDPE	Filtrato e acidificato HNO ₃ fino a pH<2	T<4°C
Ione ammonio	HDPE	Filtrato	T<4°C

Tabella 3 – Tipologia di contenitori, trattamento e conservazione campioni acque sotterranee

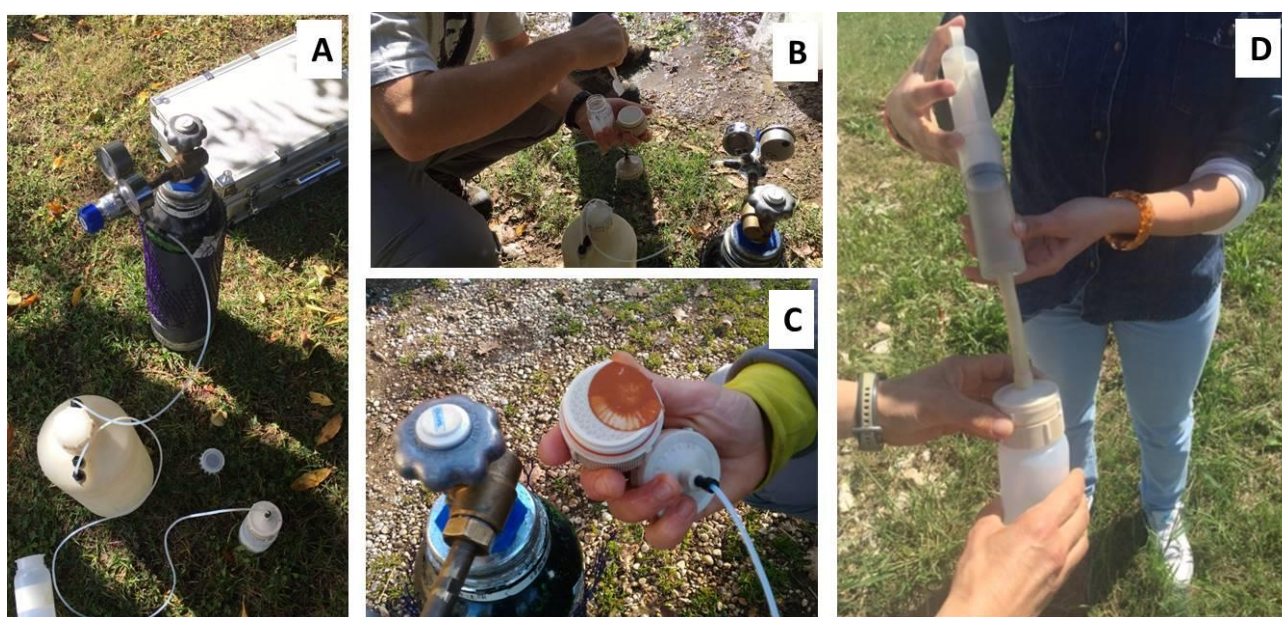


Fig. 6 – Filtrazione del campione in campo sotto modesta pressione di azoto (A, B, C) e con siringa collegata ad un portafiltro (D)

La porosità nominale dei filtri a 0,45 μm (consigliata da USGS, 2015 e Barcelona et al., 1985) è dovuta al fatto che, per convenzione, il materiale solido che è trattenuto dai filtri è definito materiale in sospensione, mentre quello che passa attraverso la membrana filtrante è definito materiale disciolto (APAT-IRSA.CNR 2003). A seconda del produttore, in commercio, sono reperibili filtri con valore nominale 0,45 o 0,4 μm (una sola cifra significativa) che possono essere assimilabili.

L'uso dei filtri a 0,45 μm è oramai largamente diffuso a livello internazionale e viene considerato lo standard per i monitoraggi della acque sotterranee. Tuttavia, occorre sottolineare che diversi Autori (ad es Kennedy & Zellweger, 1974, EPA, 2000) evidenziano come l'utilizzo di filtri da 0,45 μm non impedisca del tutto il passaggio di particolato di dimensioni minori di 0,45 μm e arricchito di alcuni elementi quali, Al, Fe, Ti e Mn e quindi, specie per questi metalli, la filtrazione potrebbe non

assicurare che il campione sia rappresentativo esclusivamente dell'elemento disciolto in falda. Tale aspetto viene invece notevolmente ridotto nel caso vengano utilizzati filtri da 0,1 μm , o 0,05 μm , senza aumentare eccessivamente i tempi di filtrazione.

I filtri comunemente usati per le analisi dei composti inorganici sono in policarbonato, per i quali viene seguita la stessa procedura utilizzata per i contenitori in HDPE: trattamento con HNO_3 fino a $\text{pH} < 2$ per 24 ore e successivo risciacquo con acqua ad elevato grado di purezza fino a pH neutro. Una volta trattati e pronti all'uso, i filtri possono essere conservati in un contenitore in HDPE in acqua deionizzata.

Trattamento

Il trattamento per i campioni destinati alle analisi degli anioni prevede solo la filtrazione, mentre per quelli destinati alla determinazione dei cationi, dei metalli e degli elementi in traccia, oltre alla filtrazione è richiesta anche l'acidificazione con HNO_3 fino a $\text{pH} < 2$.

4.7) Trasporto e conservazione del campione

Il trasporto viene effettuato in contenitori refrigerati ed i campioni vengono poi conservati in frigorifero a $T < 4^\circ\text{C}$ (Fig. 7). È di fondamentale importanza che la fase di trasporto sia adeguatamente progettata, e che quindi il laboratorio sia avvertito dell'arrivo dei campioni, al fine di evitare che i campioni restino stoccati per periodi di tempo molto lunghi prima di essere analizzati.



Fig. 7 – Conservazione dei campioni i frigorifero a $T < 4^\circ\text{C}$

5. Bianchi e qualità

Al fine di effettuare un controllo di qualità del campionamento o per identificare possibili contaminazioni ambientali, vengono effettuati periodicamente dei “bianchi di campo”. Questi sono ottenuti mediante la raccolta e stoccaggio di aliquote di acqua ultrapura ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) negli stessi

contenitori utilizzati per i campioni, con filtrazione (l'aliquota da analizzare in IC) e acidificazione (l'aliquota da analizzare in ICP-MS per i metalli) in campo, e sono successivamente sottoposti a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri campioni di controllo sono i cosiddetti "bianchi dell'attrezzatura" che si ottengono facendo scorrere acqua potabile o deionizzata attraverso l'attrezzatura usata per il prelievo e la conservazione dei campioni, al fine di valutare l'efficacia delle procedure di decontaminazione dell'attrezzatura usata per il campionamento e l'eventuale rilascio di contaminanti da parte dell'attrezzatura monouso (APAT, 2006). Altri sistemi adoperati per il controllo della qualità del campionamento e delle analisi consistono nell'uso di campioni replicati (senza preavviso al laboratorio), nella predisposizione di dispositivi che assicurino la protezione di ciascun campione per evitare la contaminazione esterna e nell'avvinamento regolare dei recipienti al momento del prelievo.

ALLEGATO A- ESEMPIO SCHEDA DI CAMPAGNA UTILIZZATA DA IRSA - CNR

Compilatore	Data censimento	Nome risorsa	Cod. IRSA (sito)
Provincia	Comune	Località/Indirizzo risorsa	
Rif.cartografico	Longitudine GPS	Latitudine GPS	Precisione GPS (m)
			33T
Quota GPS (m slm)	Quota altimetro (m slm)	Quota cartografia (m slm)	

Gestore/Proprietario	Indirizzo
Telefono	Fax
e-mail	
Anno di realizzazione	Stato di conservazione
Accessibilità	

Informazioni pozzo reperite in situ (riferite)			
Uso	Profondità (m)	Diametro (mm)	Rivestimento
Profond. pompa (m da pc)	Filtri da a (m)	Portata esercizio	Prof. Livello stat. (m da pc)
Informazioni pozzo – misure odierne			
Prof. livello Stat. (m da BP)	prof. livello Din. (m da BP)	Altezza BP da PC (m)	Spurgo: Q (l/s) – dur. (min)

Informazioni sorgente reperite in situ (riferite/misurate)			
Presenza sfioro	Q sfioro misurata (L/sec)	Q totale (L/s)	note geologiche

Codice campione	Temperatura acqua (°C)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th rowspan="2">Campione</th> <th rowspan="2">Capacità (mL)</th> <th colspan="3">Trattamento</th> </tr> <tr> <th>Avv</th> <th>Filtr</th> <th>Acid</th> </tr> <tr><td>Anioni</td><td>250</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Metalli</td><td>250</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Riserva congelat.</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Sterili</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Citometria</td><td>1500/2000</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Carbonio</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Inquinanti organ.</td><td>5000</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Ossigeno Winkler</td><td>250 vetro</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td> </td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td> </td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td> </td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	Campione	Capacità (mL)	Trattamento			Avv	Filtr	Acid	Anioni	250				Metalli	250				Riserva congelat.	100				Sterili	100				Citometria	1500/2000				Carbonio	100				Inquinanti organ.	5000				Ossigeno Winkler	250 vetro																		
Campione	Capacità (mL)				Trattamento																																																												
			Avv	Filtr	Acid																																																												
Anioni	250																																																																
Metalli	250																																																																
Riserva congelat.	100																																																																
Sterili	100																																																																
Citometria	1500/2000																																																																
Carbonio	100																																																																
Inquinanti organ.	5000																																																																
Ossigeno Winkler	250 vetro																																																																
Modello pH metro	pH																																																																
Modello Conducimetro	Conducibilità (µS/cm)																																																																
Modello Ossimetro	O ₂ (mg/L) (%)																																																																
Modello Eh meter	Eh (mV)																																																																
Alcalinità (decimi di ml HCl 0,01N)	media																																																																
Note																																																																	

BIBLIOGRAFIA

- APAT-IRSA.CNR (2003) - Metodi analitici per le acque. Manuali e Linee Guida 29/2003, ISBN 88-448-0083-7
- APAT (2006) - Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati, Manuali e Linee guida 43/2006, www.apat.gov.it
- Barcelona M.J., Gibb J.P., Helfrich J.A., and Garske E.E., (1985) - Practical Guide for Ground-Water Sampling. Contract Report No. 374, Illinois State Water Survey, Champaign, IL.
- Barcelona, M.J., M.D. Varljen, R.W. Puls, and D. Kaminski, (2005). Ground Water Purging and Sampling Methods: History vs. Hysteria, Ground Water Monitoring and Remediation, 25(1), Winter 2005, pp. 52-62.
- Cal-EPA (2008) – Representative Sampling of Groundwater for Hazardous Substances. Guidance Manual for Groundwater Investigations. California EPA Department of Toxic Substances Control. July 1995, Revised February 2008.
- EPA (1996) – Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. EPA/540/S-95/504, April 1996
- EPA (2000) – Groundwater Sampling Guidelines. EPA Publication 669, April 2000.
- ISPRA (2009) - Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee.
- ISPRA (2014) – Progettazione di reti e programmi di monitoraggio delle acque ai sensi del D. Lgs. 152/2006 e relativi decreti attuativi. ISPRA, Manuali e Linee Guida 116/2014. ISBN 978-88-448-0677-4
- ISS (2007) – Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL.vo 31/2001. Metodi chimici. Rapporti ISTISAN 07/31.
- Kennedy V. C. & Zellweger G.W. (1974) – Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in Water. Water Resources Research, Vol. 10., no. 4, pp. 785-790.
- Peruzzi L. (2007) - Monitoraggio delle acque sotterranee: criteri per l'elaborazione di protocolli di campionamento e per la valutazione della qualità dei dati, Arpa Umbria, Dicembre 2007.
- USGS (2011) – Quality assurance and quality control of geochemical data: a primer for the research scientist. Open-File Report 2011-1187
- USGS (2015) – National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data. <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/>