



Provincia
di Milano

Linee guida 8

*Linee Guida per il controllo
e il monitoraggio
di interventi di bonifica in situ*





**Provincia
di Milano**

Presidente:
Assessora all'Ambiente e Parco Sud:

Filippo Luigi Penati
Bruna Brembilla

A cura della:
Direttore Centrale:

Direzione centrale risorse ambientali
Renzo Compiani

Coordinamento:
Supporto tecnico e redazionale:

Luca Raffaelli
Paola Raimondi, Andrea Zelioli



**Università degli Studi
di Milano
Dipartimento di
Scienze della Terra 'A. Desio'**

Giovanni Pietro Beretta, Roberta Pellegrini

Questa pubblicazione è frutto della convenzione in atto tra la
Provincia di Milano e l'Università degli Studi di Milano

LINEE GUIDA PER IL CONTROLLO ED IL MONITORAGGIO DI INTERVENTI DI BONIFICA IN SITU

1	PREMESSA	5
2	SOIL VAPOUR EXTRACTION	8
2.1	CARATTERISTICHE PRINCIPALI	8
2.1.1	<i>Applicabilità</i>	8
2.1.2	<i>Principi operativi</i>	8
2.1.3	<i>Vantaggi e svantaggi</i>	9
2.2	VERIFICHE PRELIMINARI	9
2.3	MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA	17
2.4	VERIFICHE FINALI	21
2.4.1	<i>Concentrazione e composizione dei gas alle opere di captazione</i>	22
2.4.2	<i>Concentrazione e composizione del gas interstiziale</i>	23
2.4.3	<i>Confronto con valori normativi per il gas interstiziale</i>	23
2.4.4	<i>Esecuzione del bilancio di massa</i>	23
2.4.5	<i>Concentrazione nel suolo</i>	24
3	BIOVENTING	27
3.1	CARATTERISTICHE PRINCIPALI	27
3.1.1	<i>Applicabilità</i>	27
3.1.2	<i>Principi operativi</i>	27
3.1.3	<i>Vantaggi e svantaggi</i>	29
3.2	VERIFICHE PRELIMINARI	29
3.3	MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA	37
3.3.1	<i>Monitoraggio dei gas interstiziali</i>	37
3.3.2	<i>Prove respirometriche in situ</i>	37
3.3.3	<i>Campionamento delle emissioni superficiali</i>	38
3.3.4	<i>Manutenzione ordinaria e monitoraggio del sistema di bioventing</i>	39
3.3.5	<i>Quantificazione della biodegradazione e della volatilizzazione di idrocarburi in sistemi di bioventing con estrazione d'aria</i>	40
3.3.6	<i>Validazione qualitativa della biodegradazione tramite monitoraggio degli isotopi stabili del Carbonio</i>	41
3.4	VERIFICHE FINALI	41
3.4.1	<i>Prove respirometriche</i>	42
3.4.2	<i>Concentrazione nel suolo</i>	42
3.4.3	<i>Bilancio di massa</i>	42
4	AIR SPARGING	43
4.1	CARATTERISTICHE PRINCIPALI	43
4.1.1	<i>Applicabilità</i>	43
4.1.2	<i>Principi operativi</i>	43
4.1.3	<i>Vantaggi e svantaggi</i>	44
4.2	VERIFICHE PRELIMINARI	44
4.3	MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA	54
4.4	VERIFICHE FINALI	55
4.4.1	<i>Riduzione della concentrazione dei VOC nei sistemi di recupero</i>	56
4.4.2	<i>Riduzione della concentrazione di CO₂ o aumento della concentrazione di O₂ nei gas estratti</i>	56
4.4.3	<i>Riduzione della concentrazione di VOC nelle acque sotterranee campionate dopo lo spegnimento del sistema di AS</i>	56
4.4.4	<i>Concentrazione nelle acque sotterranee</i>	56

5	BIOSPARGING	58
5.1	CARATTERISTICHE PRINCIPALI	58
5.1.1	<i>Applicabilità.....</i>	58
5.1.2	<i>Principi operativi.....</i>	58
5.1.2	<i>Vantaggi e Svantaggi.....</i>	60
5.2	VERIFICHE PRELIMINARI	60
5.3	MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA.....	65
5.4	VERIFICHE FINALI.....	67
6	SOIL FLUSHING	69
6.1	CARATTERISTICHE PRINCIPALI	70
6.1.1	<i>Applicabilità.....</i>	70
6.1.2	<i>Principi operativi.....</i>	71
6.2	VERIFICHE PRELIMINARI	72
6.3	MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA.....	77
6.4	VERIFICHE FINALI.....	78
6.4.1	<i>Concentrazione nelle acque sotterranee.....</i>	79
6.4.2	<i>Concentrazione nelle acque interstiziali</i>	81
6.4.3	<i>Concentrazioni nei suoli.....</i>	82
6.4.4	<i>Bilancio di massa</i>	82
	BIBLIOGRAFIA.....	84
	APPENDICE 1 – CAMPIONAMENTO IN SITU DI SOSTANZE VOLATILI NEL MEZZO INSATURO	88
	APPENDICE 2 – INDAGINE SUI GAS INTERSTIZIALI (SOIL GAS SURVEY).....	103
	APPENDICE 3 – CAMPIONAMENTO DELLE ACQUE INTERSTIZIALI	112
	APPENDICE 4 - PROVE DI PERMEABILITA' ALL'ARIA	123
	APPENDICE 5 – PROVE RESPIROMETRICHE.....	129
	APPENDICE 6 – CRITERI PER L'INDIVIDUAZIONE DEI PUNTI DI MONITORAGGIO E DI COLLAUDO DELLE MATRICI AMBIENTALI PER GLI INTERVENTI DI BONIFICA IN SITU.....	137

1 PREMESSA

Le presenti linee guida hanno lo scopo di definire ed illustrare una serie di procedure per la verifica ed il controllo di alcuni tra i sistemi di bonifica in situ dei terreni contaminati attualmente più utilizzati a livello nazionale.

Rispetto alle attività di verifica finale di altri tipi di interventi ex situ (on e off site), che comportano la rimozione diretta delle matrici contaminate, la verifica degli interventi in situ si presenta più complessa per svariate ragioni:

- sono interventi ancora poco utilizzati nella tradizione italiana, rispetto ad altri metodi più tradizionali, anche se la loro applicazione inizia ad essere discretamente diffusa;
- non si ha un accesso diretto al sottosuolo;
- le condizioni litologiche locali ed in particolare l'eterogeneità della matrice da trattare influenzano notevolmente l'efficacia dell'intervento di bonifica;
- mancano valori di riferimento per la matrice ambientale gas interstiziale presente nel mezzo insaturo.

I trattamenti di bonifica in situ, dove applicabili, sono da considerarsi comunque preferibili rispetto ad altre tecniche, in quanto consentono un minore disturbo delle caratteristiche naturali di suolo e sottosuolo ed una riduzione permanente della concentrazione delle sostanze inquinanti.

Infatti nell'Allegato 3 del D.M. 471/99 vengono specificati alcuni criteri per la scelta del tipo di intervento di bonifica e si riporta che:

“Gli interventi di messa in sicurezza d'emergenza, bonifica e ripristino ambientale, le misure di sicurezza e gli interventi di messa in sicurezza permanente devono essere condotti secondo i seguenti criteri generali:

- a. privilegiare le tecniche di bonifica che riducono permanentemente e significativamente la concentrazione nelle diverse matrici ambientali, la tossicità e la mobilità delle sostanze inquinanti;*
- b. privilegiare le tecniche di bonifica tendenti a trattare e riutilizzare il suolo nel sito, trattamento in-situ e on-site del suolo contaminato, con conseguente riduzione dei rischi derivanti dal trasporto e messa a discarica di terreno inquinato”.*

In particolare nelle presenti linee guida vengono individuate le strategie di controllo e monitoraggio dei seguenti metodi di trattamento in situ: Soil Vapour Extraction (o Soil Venting), Bioventing, Air Sparging, Biosparging e Soil Flushing.

Per ciascuna delle tecnologie elencate vengono indicate brevemente le principali caratteristiche tecniche ed i sistemi di monitoraggio, per poi individuare le procedure da seguire per il controllo delle prestazioni raggiunte dal sistema applicato. Il collaudo dei sistemi di bonifica qui descritti potrà essere effettuato solo qualora non sia presente del surnatante sulla superficie di falda, in quanto sorgente di ulteriore contaminazione delle matrici ambientali e pertanto da sottoporre a specifico trattamento.

All'interno dei vari metodi di bonifica vengono riportati sinteticamente alcuni concetti legati alla progettazione, in quanto questi possono essere oggetto del controllo in fase di funzionamento.

Le procedure proposte devono essere adattate al contesto specifico del sito e possibilmente applicate in modo integrato.

In tutte le tecnologie considerate bisogna comunque utilizzare un approccio graduale, con una prima fase di sospensione del funzionamento del sistema di risanamento in cui si effettuano i controlli ed una seconda fase in cui si provvede alla definitiva valutazione dell'avvenuta bonifica o dell'esaurimento delle prestazioni del sistema adottato.

Nel seguente schema di flusso (Figura 1.1) viene illustrato il processo decisionale per la verifica delle prestazioni dei sistemi di trattamento in situ.

Come nel caso degli interventi ex situ, anche per gli interventi in situ, pur applicando le migliori tecnologie disponibili a costi sostenibili, i valori di concentrazione finali possono infatti non essere compatibili con i valori tabellari previsti dal D.M. 471/99, richiedendo in tal caso una successiva analisi di rischio per la verifica delle condizioni di rischio specifico (per la salute dell'uomo e dell'ambiente) associate alle concentrazioni residue dei contaminanti, e quindi per l'adozione di una bonifica con misure di sicurezza.

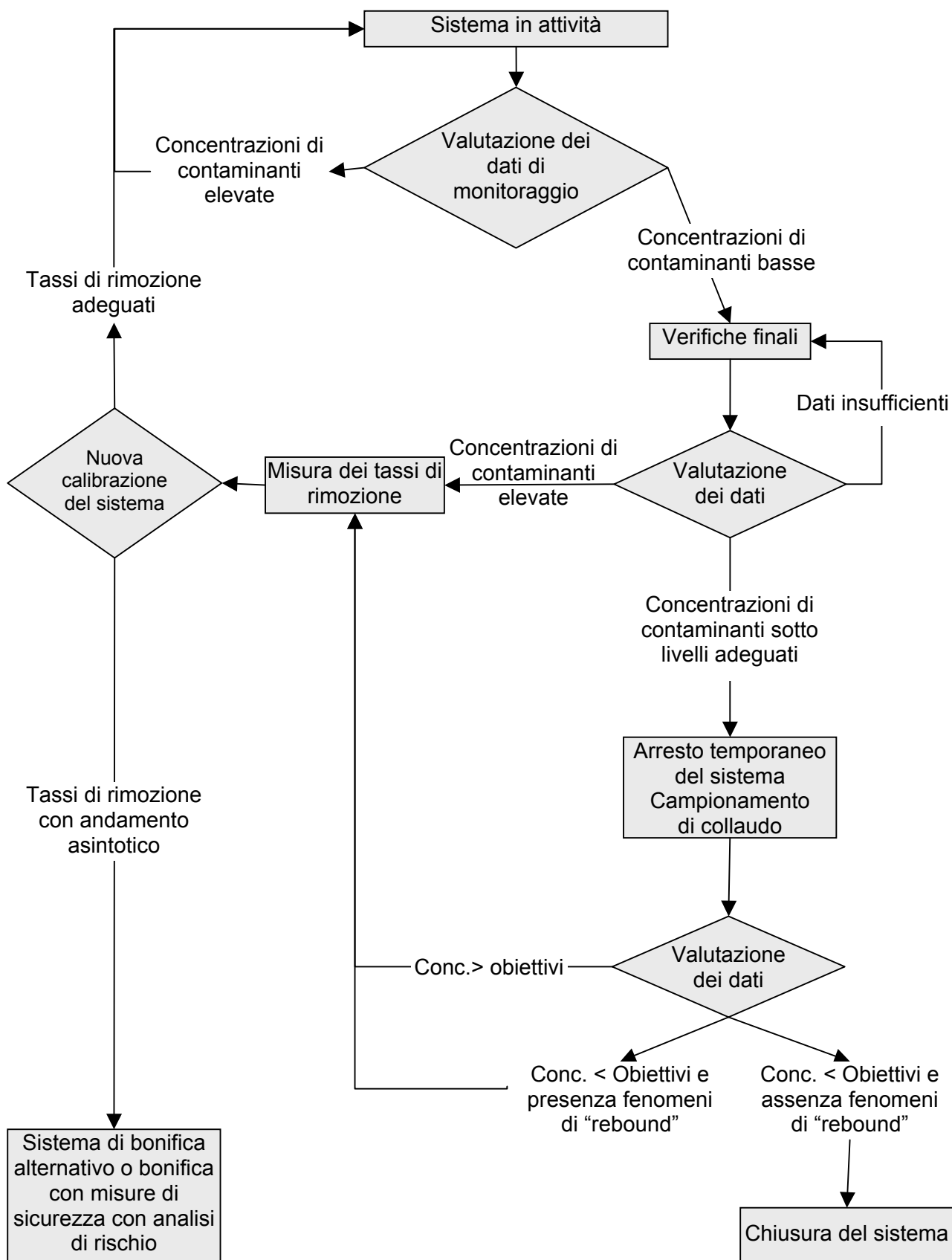


Figura 1.1 – Schema di flusso del processo decisionale per la verifica delle prestazioni dei sistemi di trattamento in situ (da U.S.A.C.E., 1997 modif.)

2 SOIL VAPOUR EXTRACTION

Il Soil Vapour Extraction (SVE) (o "soil venting", o "vacuum extraction") è una tecnologia di trattamento in situ adottata da tempo per ridurre la concentrazione dei componenti volatili dei prodotti petroliferi adsorbiti al suolo nella zona insatura (Texas Research Institute, 1980). La tecnica consiste nell'applicazione di un vuoto tramite pozzi installati in prossimità della sorgente di contaminazione del suolo. I costituenti volatili vengono quindi aspirati dai pozzi e successivamente trattati (generalmente con filtri ai carboni attivi) e poi scaricati in atmosfera. L'aumento del flusso di aria nel sottosuolo stimola contemporaneamente la biodegradazione di alcuni contaminanti meno volatili.

2.1 Caratteristiche principali

2.1.1 Applicabilità

Questa tecnologia si è dimostrata molto efficace su composti organici volatili (VOC) e su alcuni composti organici semi-volatili (SVOC). Il SVE è efficace sui prodotti petroliferi più volatili, come le benzine. I prodotti più pesanti possono essere rimossi tramite bioventing. L'iniezione di aria calda può facilitare la volatilizzazione, sebbene tale accorgimento causi un notevole incremento dei costi di trattamento.

Il SVE non è generalmente applicabile nei siti in cui la superficie di falda si trova a meno di 1 m dal piano campagna. Particolare attenzione va posta anche nei siti in cui il livello della falda si attesta a meno di 3 m dal piano campagna, in quanto la creazione di un vuoto tramite le pompe per il SVE può causare la risalita locale del livello di falda, con la conseguente possibile occlusione dei filtri dei pozzi di estrazione e la riduzione o l'eliminazione del flusso di vapore interstiziale indotto dal pompaggio. In questi casi è possibile utilizzare delle pompe per mantenere basso il livello della falda.

In alcuni casi si possono perforare pozzi di aspirazione con un modesto spessore fenestrato anche nel mezzo saturo, al fine di accelerare la rimozione di inquinanti anche dalla fase liquida; tuttavia tale sistema provoca un significativo aumento dell'acqua in afflusso alle captazioni, con conseguente necessità di trattamento anche dell'acqua. Deve quindi essere effettuato un bilancio tecnico-economico nei termini di una valutazione dell'incremento dei costi a fronte della riduzione dei tempi di intervento e generalmente tale valutazione risulta negativa.

2.1.2 Principi operativi

L'applicazione di un vuoto alla matrice di suolo contaminata attraverso pozzi di estrazione (o meno comunemente trincee) causa un gradiente di pressione negativa ed il conseguente flusso di vapori verso queste captazioni. I costituenti volatili in fase vapore vengono facilmente rimossi dal terreno attraverso i pozzi e i vapori estratti vengono poi trattati e scaricati in atmosfera.

Alcuni dei fattori che determinano l'efficacia del SVE sono:

- permeabilità del suolo all'aria,
- struttura e stratificazione del suolo,
- umidità del suolo,
- profondità della falda.

La permeabilità del suolo condiziona la quantità di aria e di vapore che si possono muovere attraverso il suolo.

La struttura e la stratificazione del suolo sono importanti perché possono influenzare le vie e le modalità di flusso dei vapori nel suolo durante l'estrazione. Le caratteristiche strutturali (es. stratificazione, fratture) possono causare la formazione di vie di flusso preferenziali, che possono prolungare notevolmente i tempi di risanamento o rendere inefficace il trattamento.

Un'alta umidità (contenuto idrico > 50%) nel suolo può ridurre la permeabilità all'aria e quindi ridurre l'efficacia del SVE limitando il flusso gassoso attraverso i pori.

2.1.3 Vantaggi e svantaggi

I vantaggi e gli svantaggi nell'utilizzo del soil venting nella bonifica dei suoli contaminati sono riassunti in Tabella 2.1.

Tabella 2.1 – Vantaggi e svantaggi dei sistemi di SVE

Vantaggi	Svantaggi
Efficacia nota; strumenti facilmente reperibili, semplice installazione.	Difficile ottenere riduzioni di concentrazione superiori al 90%.
Scarso disturbo delle attività del sito.	Scarsa efficacia in siti con suoli a bassa permeabilità o stratificati.
Tempi di trattamento brevi (6 mesi - 2 anni in condizioni ottimali).	Può richiedere trattamenti costosi per i vapori estratti.
Costi competitivi: € 20-50/ton di suolo contaminato.	Generalmente richiede permessi per le emissioni in atmosfera.
Applicabile a siti con prodotto libero, può essere combinato ad altre tecnologie.	Si può trattare solo la zona insatura; possono essere necessari altri metodi per la zona satura e per le acque sotterranee.

2.2 Verifiche preliminari

Nell'ambito della caratterizzazione del sito, oltre alla ricostruzione dell'estensione dell'area contaminata, devono essere state definite le caratteristiche geometriche, litologiche ed idrogeologiche del mezzo insaturo e deve essere stata valutata l'escursione del livello della falda che produce un incremento o una diminuzione dello spessore insaturo che dovrà essere oggetto di trattamento.

Deve essere stata quindi ricostruita anche l'estensione tridimensionale dell'area contaminata, grazie anche all'impiego di tecniche di campionamento specifiche (Appendici 1, 2, 3), tenendo presente che può trattarsi di un'ipotesi, in quanto esistono difficoltà di approccio che si verificano nel caso di campionamento di suoli con presenza di sostanze volatili.

Il funzionamento del SVE si basa sul principio che in relazione alla portate di aspirazione del sistema si crea una zona influenzata dalla depressione e quindi si induce il drenaggio di gas contaminati verso l'opera di captazione.

La relazione tra portata estratta e depressioni indotte in regime stazionario è la seguente (Johnson et al., 1990, Massman, 1989):

$$Q = \pi b \frac{K_a}{\mu_a} P_w \frac{[1 - (P_{atm} / P_w)^2]}{\ln(r_w / R)} \quad [2.1]$$

essendo

Q = portata di aspirazione (cm^3/s)

P_w = pressione ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}^2$) letta al manometro alla distanza r_w (cm) che rappresenta il raggio del pozzo

R = raggio di influenza del pozzo di aspirazione (cm)

b = spessore dello strato indagato, generalmente tratto filtrato del pozzo (cm)

K_a = permeabilità all'aria del suolo (cm^2)

μ_a = viscosità dell'aria ($1.8 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s}$ a 18°C)

P_{atm} = pressione atmosferica ($1.013 \cdot 10^6 \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s}^2$ al livello del mare)

Per il dimensionamento del sistema di bonifica è necessario disporre di un pozzo di aspirazione e di punti di controllo disposti all'incirca a croce e a diverse distanze; inoltre, in presenza di significative variazioni litologiche e di consistenti spessori del messo insaturo, è necessario disporre anche di punti di controllo posti a diversa profondità nell'orizzonte non saturo da trattare (Appendice 6).

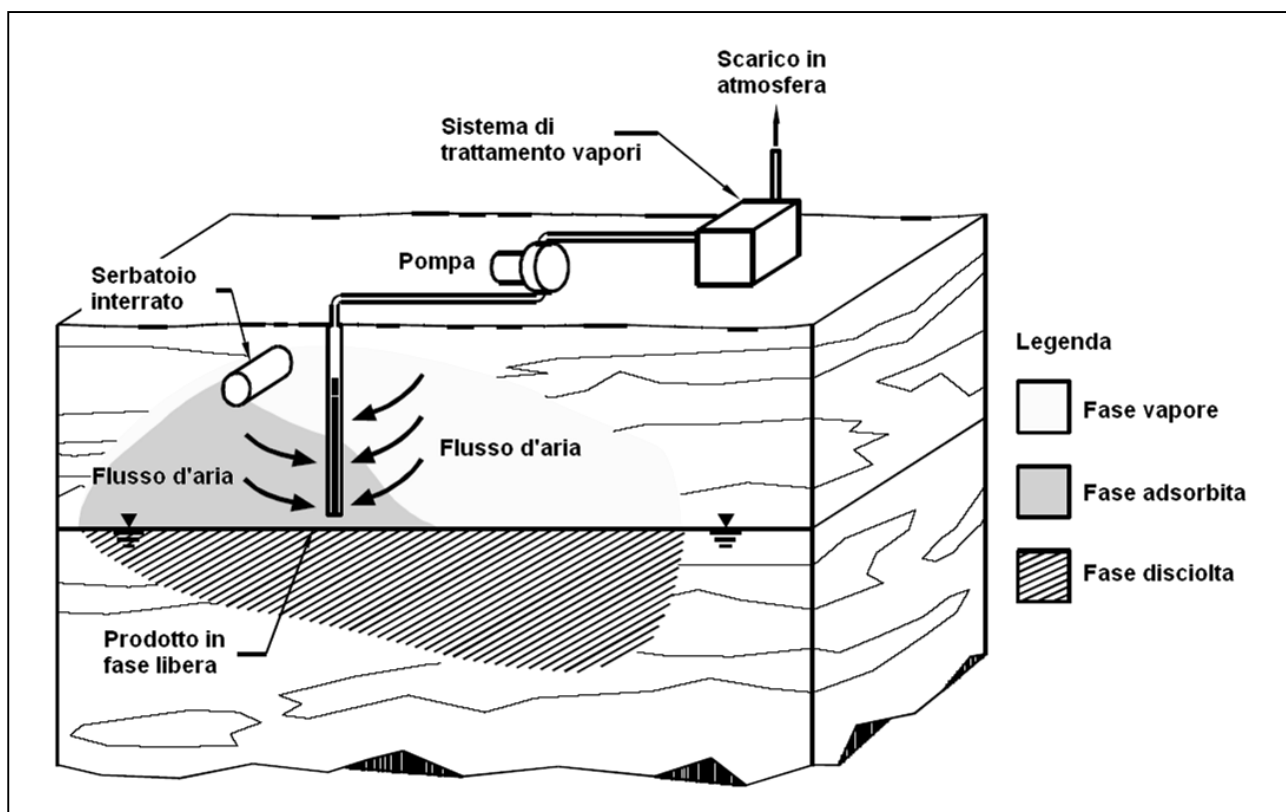


Figura 2.1 - Schema di impianto di SVE (U.S. Environmental Protection Agency, 1995).

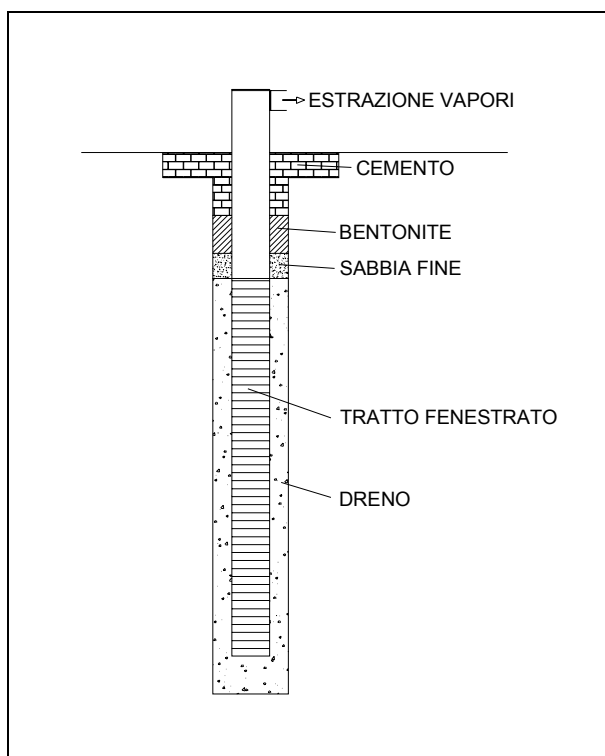


Figura 2.2 – Schema di pozzo di estrazione SVE di diametro 4”

In fase di test pilota ed in fase di monitoraggio in corso d'opera si possono quindi effettuare prove a portata variabile misurando le conseguenti depressioni indotte come nell'esempio di Figura 2.3.

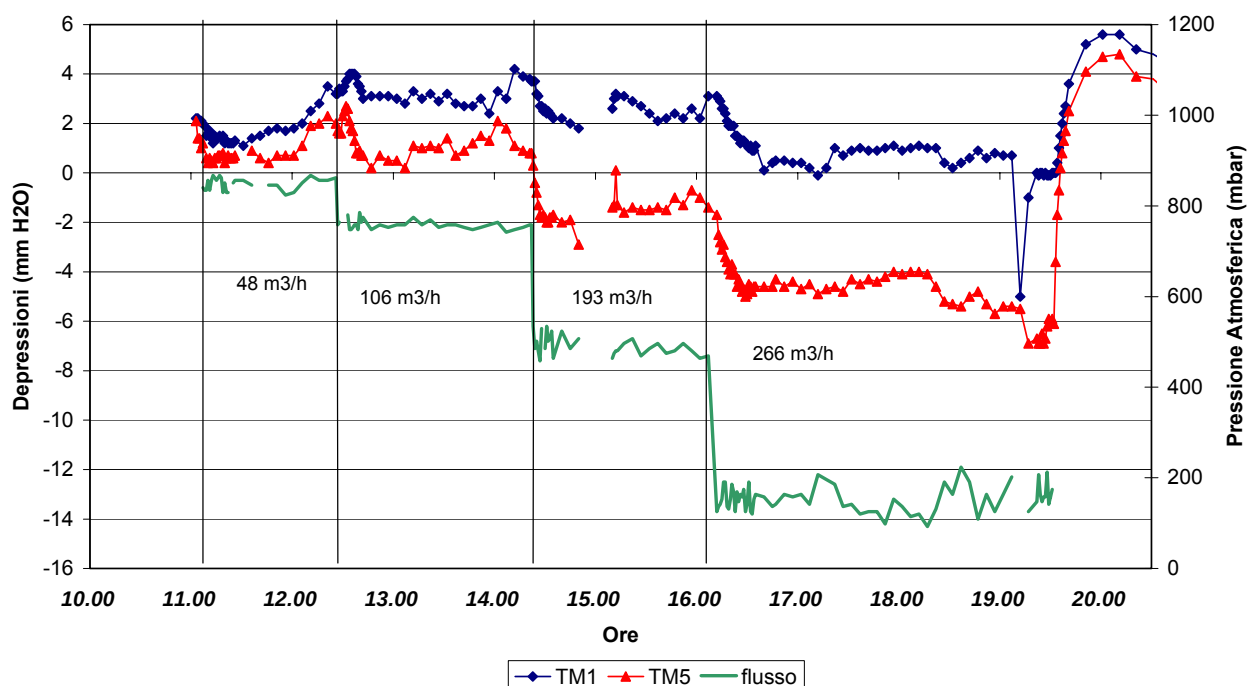


Figura 2.3 – Esempio di prova di aspirazione con portata variabile a gradini

Nella verifica del funzionamento e dello stato di risanamento di un sistema di Soil Vapour Extraction è fondamentale, prima di procedere alle verifiche dirette sul terreno, effettuare una revisione dei dati esistenti. Questo per acquisire elementi utili alla verifica della conformità al progetto e per verificare che sia sfruttata al massimo la potenzialità del sistema rispetto alle condizioni del sito.

Tra i parametri da verificare in corso d'opera, vista la possibile variazione delle condizioni di utilizzo del sistema di SVE, i principali sono il raggio d'influenza (R) ed il raggio di trattamento (ROT), la cui determinazione è di seguito indicata:

- Il raggio di influenza (R) è uno dei parametri più importanti per il corretto ed efficace dimensionamento dell'intervento di bonifica mediante soil venting; esso è definito come la massima distanza da un pozzo di estrazione alla quale è possibile percepire il vuoto applicato dal pozzo ed ottenere un flusso di vapore sufficiente ad estrarre contaminanti dal suolo. I pozzi di estrazione (schema in Fig. 2.2) sono posizionati in modo che la sovrapposizione dei loro raggi d'influenza copra tutta l'area contaminata individuata durante la caratterizzazione.

Per la determinazione del raggio di influenza si procede come segue: si misurano le depressioni nel pozzo di aspirazione e nei punti di controllo circostanti, si riportano i dati su un grafico (Figura 2.4) e si valuta il raggio di influenza.

Con questa rappresentazione grafica (Figura 2.4) è possibile adottare un approccio rigoroso, considerando la distanza alla quale è nulla la depressione indotta, oppure tecnico-operativo, verificando la distanza alla quale la depressione provocata è al

limite della significatività (ad esempio 2.5-5 mmH₂O). In particolare: (A) – approccio tecnico: si determina R di un pozzo di estrazione (PSVE) tramite monitoraggio con nesty probe (NP) posta a distanza di circa 5 m dal pozzo. R viene determinato nei 3 diversi livelli (superiore, intermedio e profondo) monitorati e coincide con l'intersezione delle linee di interpolazione con una linea corrispondente ad un valore del Log delle depressioni indotte = 0,7. In questo caso si osserva un R di circa 5 m per lo strato superiore, di circa 10 m per lo strato intermedio e di circa 12 m per lo strato profondo. (B) – approccio rigoroso: R viene determinato tramite la misura della depressione indotta in tre pozzi posti a diversa distanza radiale dal pozzo, e corrisponde all'intersezione della retta d'interpolazione tra i dati con il valore di depressione = 0 mmH₂O; in questo caso R = 5 m.

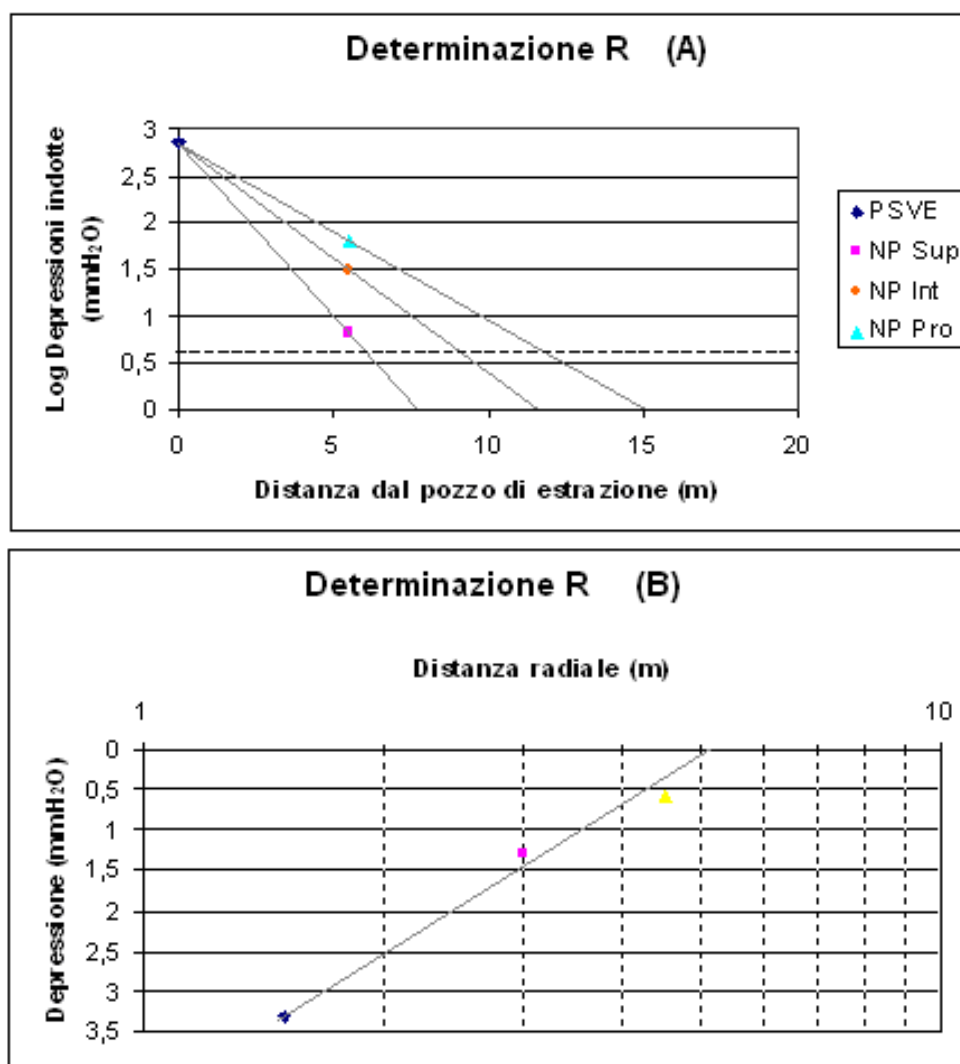


Figura 2.4 – Esempi di determinazione del raggio di influenza R di un pozzo di estrazione

- i raggi di influenza (R) in terreni stratificati: tramite l'esecuzione di test pilota o tramite altri metodi empirici vengono verificati i raggi d'influenza dei pozzi di estrazione, anche in funzione della profondità e dei litotipi attraversati (relazione 2.1).

In presenza di terreni stratificati è necessario calcolare il raggio d'influenza in ciascun litotipo per garantire la copertura areale anche nei livelli a minor permeabilità.

È possibile calcolare il numero di pozzi N (relazione 2.2) da utilizzare per coprire interamente un'area contaminata di superficie A_c (m^2) in relazione al valore assunto dal raggio di influenza R (m).

$$N = \frac{f(A_c)}{\pi R^2} \quad [2.2]$$

dove f è un fattore di sicurezza che considera la necessità di sovrapporre le zone di influenza dei singoli pozzi e la possibilità che i pozzi periferici influenzino anche aree non contaminate. Esso può essere assunto ad esempio uguale a 1.2.

In modo empirico il raggio di influenza viene definito anche mediante fumogeni da dirigere sui punti di monitoraggio disposti intorno ad un punto di aspirazione e verificando in ciascun punto l'effetto prodotto sul fumo.

- utilizzando i valori della prova a portata variabile a gradini è possibile determinare il valore del raggio di trattamento (ROT) che rappresenta la distanza alla quale viene indotta l'ossigenazione del mezzo non saturo da parte del flusso indotto dall'aspirazione. La determinazione di ROT viene effettuata in modo qualitativo, riportando su un diagramma la portata di aspirazione (in ascisse) e la concentrazione di Ossigeno e Anidride carbonica misurati nel corso della prova, valutando l'andamento assunto dal grafico (Figura 2.5). Generalmente ROT è maggiore di R, infatti se nel terreno esistono le condizioni per la biodegradazione aerobica dei contaminanti il dimensionamento del sistema sulla base di R può essere eccessivamente cautelativo. In tal caso può essere utile valutare ROT e dimensionare il sistema sulla base della sua grandezza.

Altri parametri da verificare, in quanto influiscono sul sistema di SVE e sul suo funzionamento sono:

- le fluttuazioni del livello di falda: variazioni periodiche significative possono temporaneamente sommergere parte del suolo contaminato o parte dei filtri dei pozzi di estrazione, limitando il flusso dell'aria. Questo fattore è molto importante soprattutto dove si utilizzino pozzi di estrazione orizzontali, paralleli alla superficie piezometrica, o dove si utilizzino pozzi di estrazione verticali fenestrati anche nella zona satura. In quest'ultimo caso può essere necessario predisporre un sistema di separazione della fase liquida dalla fase vapore e due sistemi separati di trattamento per i gas e per le acque.

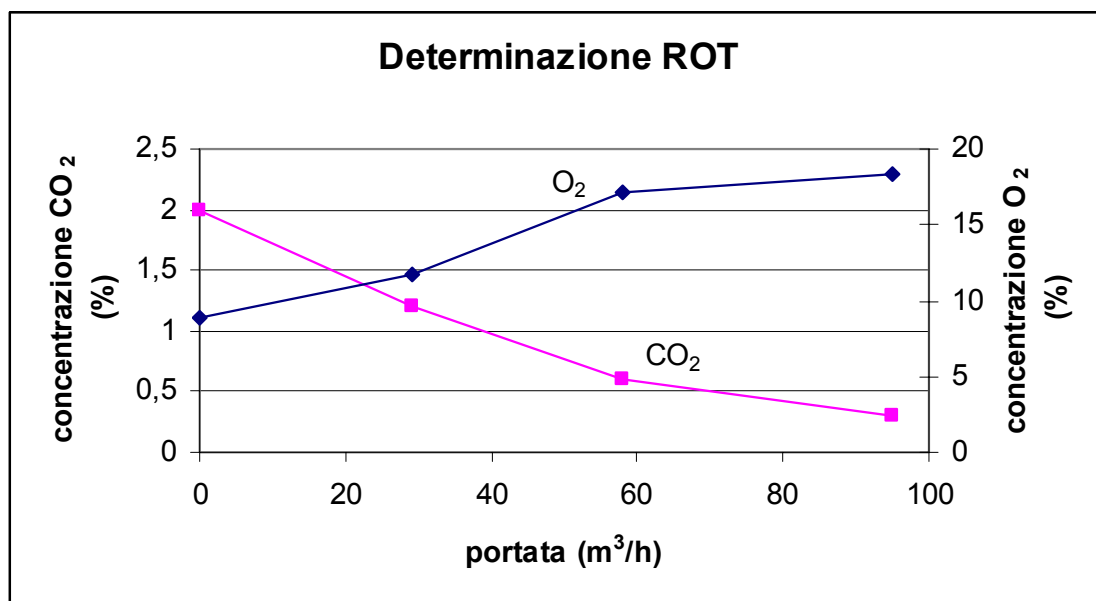


Figura 2.5 – Esempio di prova di determinazione del raggio di trattamento

Per prevenire l'infiltrazione di acque dall'alto è possibile apporre dei sistemi di isolamento superficiale, che aiutano a ridurre le emissioni di vapori nocivi, prevenire la formazione di corto-circuiti verticali del flusso d'aria e aumentare il raggio d'influenza.

- I sistemi di aspirazione dell'aria sono condizionati dalla permeabilità del mezzo ed in particolare:
 - o con alta permeabilità si adottano ventilatori ad alta, media e bassa pressione con portate di 300-2000 m³/ora e pressione fino a 100 mbar;
 - o con permeabilità media si utilizzano soffianti a canale laterale con portate di 100-500 m³/ora e pressione di 100-500 mbar;
 - o con permeabilità bassa si utilizzano pompe a vuoto con portate di 40-500 m³/ora e pressione di 980 mbar.

In Appendice 4 sono riportate le prove che è possibile eseguire per determinare la permeabilità all'aria del mezzo.

In fase di controllo occorre valutare anche l'efficienza nel tempo del sistema per il trattamento dei gas estratti, prima del loro rilascio in atmosfera.

Altri aspetti che devono essere controllati sono i seguenti:

- la struttura e la litologia del sottosuolo: la struttura e la composizione del sottosuolo influenzano notevolmente l'applicabilità del sistema di SVE, in particolare (come descritto in Cap. 2.1.2) le caratteristiche principali che influiscono sul sistema sono la permeabilità del suolo all'aria (in genere il SVE risulta applicabile dove la permeabilità intrinseca del suolo è $k \geq 10^{-8} \text{ cm}^2$), la struttura e stratificazione del suolo, l'umidità del suolo, la profondità della falda. Un altro problema è costituito dal fatto che, poiché si crea una depressione nel mezzo non saturo, il livello della

falda risale di un'altezza che può essere determinata come funzione della variazione di pressione, valutata come equivalenti di cm di acqua. Definendo tale altezza h_{ris} (cm) il suo valore è dato dalla relazione:

$$h_{ris} = 1033[1 - P(r)] \quad [2.3]$$

essendo $P(r)$ espresso in atm, in quanto 1033 cm di acqua = 1 atm.

- l'estensione dell'area contaminata: le indagini effettuate in fase di caratterizzazione devono aver individuato con margine di sicurezza l'estensione volumetrica dell'area contaminata, per garantire che il dimensionamento del sistema di trattamento SVE sia adeguato al risanamento dell'intera area.
- il tipo e le concentrazioni di sostanze contaminati rinvenute nel suolo: a seconda del tipo e della quantità di sostanze contaminanti, il trattamento tramite SVE può risultare più o meno efficace ed i tempi di trattamento più o meno lunghi. In particolare la volatilità dei composti da rimuovere è uno dei parametri più importanti da considerare per l'applicabilità del SVE (in genere i composti con una pressione di vapore > 0.5 mmHg a 20°C , con punto di ebollizione $< 280^\circ\text{C}$ o con costante di Henry > 100 atm sono estraibili tramite SVE).
- la massa totale del contaminante da rimuovere ed il tempo di risanamento previsto: conoscendo l'estensione totale dell'area contaminata e conoscendo le concentrazioni dei contaminati nel suolo, è possibile effettuare una stima della massa totale del contaminante da rimuovere, e quindi il tempo previsto per il risanamento dell'area.

La massa contaminante presente nel sottosuolo (M_{spill}) e oggetto di intervento può essere stimata mediante la seguente relazione:

$$M_{spill} = (C_0 - C_{ob})(M_s) = (C_0 - C_{ob})(V)(\rho_b) \quad [2.4]$$

essendo C_0 e C_{ob} rispettivamente la concentrazione iniziale e quella obiettivo definite dai valori limite di risanamento ed M_s la massa del suolo contaminato (kg). V e ρ_b indicano rispettivamente il volume di suolo contaminato (m^3) e la sua densità (kg/m^3).

Si ricorda che le concentrazioni del gas interstiziale sono espresse in mg/m^3 oppure in ppm_v .

Il passaggio tra le due unità di misura può essere effettuato mediante le seguenti relazioni, basate sulla conoscenza del peso molecolare MW della sostanza in esame:

$$1\text{ppm}_v = \frac{MW}{22.4} [\text{mg}/\text{m}^3] \quad \text{a } 0^\circ\text{C} \quad [2.5]$$

$$1\text{ppm}_v = \frac{MW}{24.05} [\text{mg}/\text{m}^3] \quad \text{a } 20^\circ\text{C} \quad [2.6]$$

$$1\text{ppm}_v = \frac{MW}{24.5} [\text{mg}/\text{m}^3] \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad [2.7]$$

Il tempo richiesto per risanare un'area (t_{ris}), ammettendo che sia stata rimossa la sorgente che provoca la contaminazione delle matrici ambientali quali ad esempio un serbatoio interrato perdente, si calcola mediante la relazione:

$$t_{\text{ris}} = M_{\text{spill}} / M_r \quad [2.8]$$

dove M_r indica la massa di contaminante rimossa ad un certo momento, calcolabile tramite la relazione 2.10.

- le pressioni e le portate di progetto: la pressione applicata alla testa del pozzo per garantire la portata di gas desiderata viene solitamente determinata tramite test pilota o viene calcolata (relazione 2.9), ma in ogni caso non deve essere eccessiva per evitare l'innalzamento del livello di falda e l'eventuale occlusione dei filtri.
- la predisposizione di un sistema di monitoraggio adeguato: i parametri che devono essere controllati durante il funzionamento del sistema di SVE sono: la pressione indotta, la portata estratta ed il tasso di rimozione dei contaminanti. Il sistema di monitoraggio deve comprendere quindi la presenza in diversi punti di flussimetri, manometri, punti di campionamento, valvole per la regolazione del flusso, pompe per il vuoto, sensori di temperatura dei vapori e strumenti per la raccolta di campioni. Inoltre deve prevedere la presenza di piezometri di monitoraggio o di cluster di monitoraggio (Fig. 2.7) per la verifica delle pressioni tra i pozzi di estrazione. In caso il terreno non saturo sia litologicamente omogeneo andranno previsti, a seconda dello spessore della contaminazione, uno o più punti di monitoraggio in profondità (vedi Tab. 2.2). In caso sia presente una stratificazione del terreno, o una serie di disomogeneità (Fig. 2.8), le verifiche dei diversi parametri andranno effettuate per ciascun livello separatamente (cluster di monitoraggio o nesty probe).

Tabella 2.2 – Numero di punti di misura suggeriti per ciascun punto di monitoraggio, in funzione dello spessore del non saturo

Spessore non saturo	N. misure in profondità per ciascun punto di monitoraggio
< 3 m	1 punto di misura
3 ÷ 6 m	2 punti di misura
> 6 m	Almeno 3 punti di misura

2.3 Monitoraggio in corso d'opera

Il monitoraggio del sistema viene eseguito dalla D.L. nell'ambito di un normale processo di verifica dell'efficacia ed efficienza del sistema installato. Il sistema deve essere tenuto sotto controllo durante il suo funzionamento, anche al fine di determinare il momento opportuno per la chiusura del trattamento. I parametri da controllare con cadenza quindicinale o mensile e da registrare possono essere i seguenti:

- portate a ciascun pozzo di estrazione tramite flussimetri, normalizzando il dato di portata prelevata (Nm³/ora);
- composizione e concentrazione dei gas presso ciascun pozzo di estrazione, compresi parametri indicatori quali O₂, CO₂, CH₄ e composti organici volatili (VOC) mediante strumentazioni di campo (FiD-PID) o prelievo di fiale AC (per le successive analisi di laboratorio);
- composizione e concentrazione dei gas interstiziali tramite le metodiche suggerite in Appendice 1 e 2;
- composizione e concentrazione dei contaminanti nell'acqua interstiziale tramite l'utilizzo di lisimetri (Appendice 3)
- concentrazione dei contaminanti nell'acqua di falda;
- temperatura ambiente e dei vapori;
- livello della superficie di falda presso piezometri o pozzi di monitoraggio (in particolare per siti con bassa soggiacenza della falda);
- lettura della pressione a ciascun pozzo tramite manometri e, se possibile, a ciascun punto di monitoraggio per la verifica del raggio di influenza (Fig. 2.4).

Tramite la seguente relazione è infatti possibile, conoscendo le pressioni dei singoli pozzi e in regime stazionario di flusso, calcolarne il raggio d'influenza e quindi verificare la copertura areale del sistema di SVE in funzione.

$$P_r^2 - P_w^2 = (P_R^2 - P_w^2) \frac{\ln(r/r_w)}{\ln(R/r_w)} \quad [2.9]$$

dove: P_r = pressione alla distanza r dal pozzo di venting (atm)

P_w = pressione al pozzo di estrazione dell'aria (atm)

P_R = pressione al raggio di influenza del pozzo (1 atm)

r = distanza radiale dal pozzo di venting (m)

r_w = raggio del pozzo di estrazione dell'aria (m)

R = raggio di influenza del pozzo di venting (m)

Tra i diversi parametri da monitorare sopra elencati si suggerisce un set minimo di rilevazioni costituito da: temperatura dei vapori, caratteristiche dei gas ai punti di estrazione (O₂, CO₂, CH₄ e VOC), portate prelevate e depressioni indotte, livello della falda.

Per gli altri parametri si può invece adottare una minore frequenza delle misure.

Queste misurazioni condotte in sito dall'operatore o dal responsabile della bonifica, nell'ambito di un normale protocollo di verifiche in corso d'opera, possono essere eseguite in accordo e in contraddittorio con gli Enti di controllo o comunque possono essere esplicitamente richieste dagli Enti per verificare il decorso della bonifica.

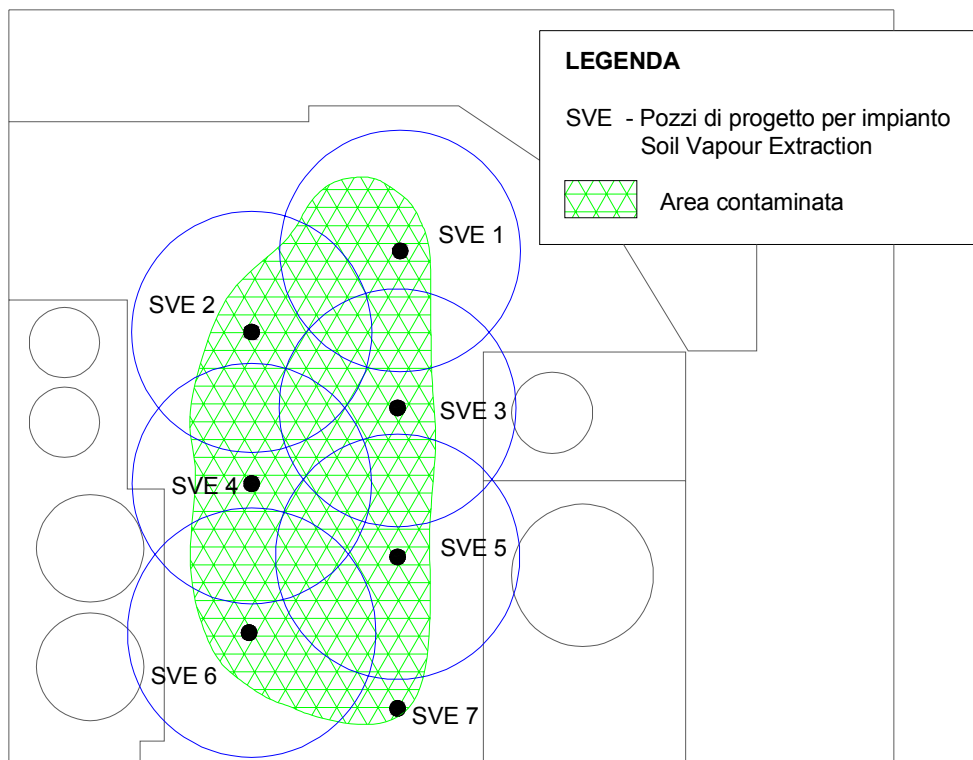


Figura 2.6 - Esempio di copertura areale per sistema di SVE; le aree di influenza dei pozzi di estrazione devono in parte sovrapporsi per garantire la copertura totale dell'area contaminata

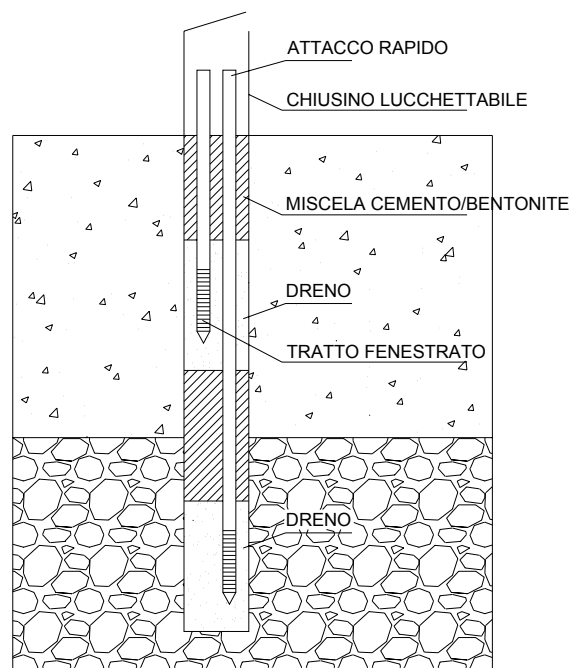


Figura 2.7 - Esempio di cluster di monitoraggio per terreni stratificati; i singoli piezometri di monitoraggio sono da 1''

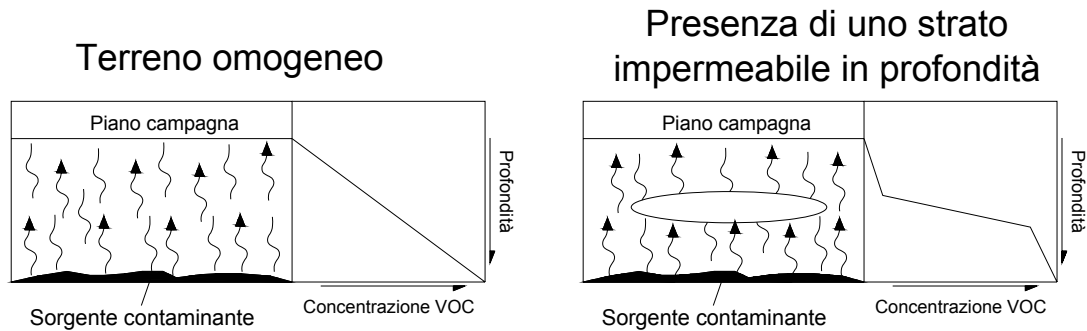


Figura 2.8 – Esempio di diffusione della concentrazione di VOC in differenti tipi di terreno: in caso di disomogeneità locali è necessario disporre di misure di concentrazione dei gas sia sopra che sotto lo strato impermeabile, per evitare errori di valutazione nello stato di avanzamento dell'intervento di SVE (Ministère de l'Environnement, 1995)

L'efficacia del SVE in relazione alla litologia e alle caratteristiche di volatilità dei contaminanti presenti nel sottosuolo viene illustrata in Figura 2.9.

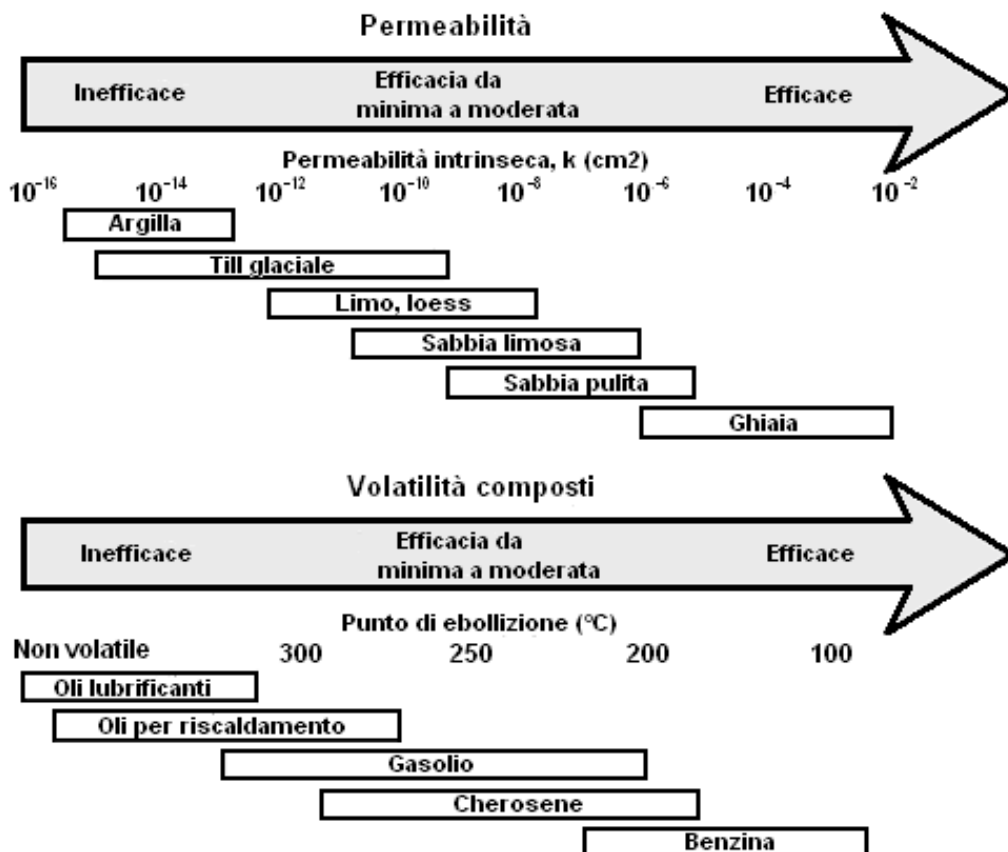


Figura 2.9 – Efficacia dei sistemi di SVE in funzione della permeabilità dei terreni all'aria e della volatilità dei composti (U.S. E.P.A., 2001)

2.4 Verifiche finali

Al fine di procedere a valutare la possibile chiusura dell'intervento di bonifica mediante SVE è necessario che l'operatore valuti una serie di informazioni e proceda a sottoporre agli Enti una relazione sullo stato ambientale accertato a seguito dei sondaggi eseguiti, e quindi sottoponga agli Enti tutti gli elementi utili a ritenere che la bonifica può avere raggiunto i suoi obiettivi. Per la redazione di questa relazione l'operatore tiene conto delle seguenti documentazioni:

- 1) Progetto originario di bonifica completo dei risultati della caratterizzazione del sito.
- 2) Relazione tecnica sull'impianto utilizzato, che evidenzi le eventuali difformità al progetto approvato, realizzate al fine di conseguire una migliore efficienza ed efficacia dell'intervento; in questo caso è necessario allegare una nuova documentazione tecnica.
- 3) Portate di aspirazione utilizzate e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi).
- 4) Concentrazione dei parametri indicatori (O_2 , CO_2 , CH_4 e VOC) e degli inquinanti e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi).
- 5) Massa di contaminanti estratta (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi) e suo confronto con la massa iniziale presente.
- 6) Sistemi di monitoraggio ambientale presenti ed andamento delle misure nello spazio e nel tempo.
- 7) Monitoraggio delle emissioni.
- 8) Incidenti ed eventuali condizioni di gestione straordinaria degli impianti.

Attivato e monitorato il sistema, nel tempo si assiste ad una progressiva diminuzione di concentrazione degli inquinanti estratti dai pozzi (Fig. 2.10) e si presenta quindi la necessità di valutare se effettivamente il suolo sia risanato o se vi sia un limite tecnologico all'efficacia del metodo (Beretta, 2001). È possibile fare riferimento in questa fase al tempo di risanamento stimato all'inizio dell'intervento come tempo in cui effettuare le analisi per lo spegnimento del sistema. Tuttavia è possibile che il decremento delle concentrazioni di inquinanti rilevate non sia legato ai processi di risanamento in atto, ma ad altre cause quali: sollevamento del livello di falda, essiccamento del suolo, limitazioni alla diffusione dei gas, corto circuitazione del sistema o altre limitazioni intrinseche del sistema.

Per il monitoraggio a medio termine e l'acquisizione di elementi utili e necessari a valutare la chiusura dell'intervento si dovranno effettuare quindi diversi controlli in più fasi, volti a verificare le seguenti caratteristiche:

1. tendenza della concentrazione e composizione dei gas alle opere di captazione;
2. tendenza della concentrazione e composizione dei gas interstiziali;
3. confronto delle concentrazioni dei vapori con valori normativi per il gas interstiziale;
4. esecuzione del bilancio di massa;
5. concentrazione di contaminanti nel suolo.

Questi controlli andranno eseguiti in modo graduale, tenendo presente che la fase di verifica diretta delle concentrazioni nel terreno è la fase più costosa ed invasiva e pertanto è opportuno che sia realizzata quando tutte le precedenti fasi hanno permesso l'acquisizione di informazioni positive alla conclusione dell'intervento. Pertanto, prima di giungere alla fase finale di campionamento, l'operatore dovrà effettuare dei controlli sui gas interstiziali.

2.4.1 Concentrazione e composizione dei gas alle opere di captazione

La misura della concentrazione dei gas e della loro composizione fornisce una valutazione dell'efficacia del sistema: infatti se la concentrazione dei gas inquinanti diminuisce senza sostanziali variazioni di composizione, si può pensare ad una scarsa efficacia di rimozione del sistema, dovuta alle cause sopraelencate; mentre se la diminuzione di concentrazione è accompagnata da una variazione di composizione che mostra una diminuzione della percentuale di composti più volatili, il sistema si dimostra efficace nella rimozione dei composti volatili. Nel tempo si dovrebbe notare un progressivo aumento delle frazioni meno volatili nella composizione totale del gas.

Il monitoraggio dei gas presso le opere di captazione è di facile esecuzione, in quanto il gas può essere campionato in testa pozzo o presso i sistemi di collettamento, che devono essere provvisti di porte di campionamento.

Sono possibili due approcci al campionamento:

1. una volta raggiunto un valore asintotico di risanamento (Fig. 2.10), quando cioè non si registrano più variazioni significative nella concentrazione dei gas, misurando concentrazioni e composizione dei gas, si procede allo spegnimento del sistema. Dopo aver atteso un lasso di tempo di un determinato numero di giorni (da 30 a oltre 100 in relazione alla mobilità dei contaminanti) si procede di nuovo al campionamento e se viene confermata la situazione si ritiene superato il controllo e si può eventualmente procedere al prelievo di campioni di terreno per le analisi;
2. una volta raggiunto un valore limite che si suppone il minimo possibile si varia il tipo di estrazione dei gas, introducendo la tecnica del "pulsed pumping". In pratica si alternano periodi di pompaggio a periodi di spegnimento del sistema. I campioni di gas vengono prelevati all'inizio di ogni fase di pompaggio, ed anche in questo caso è possibile individuare un decremento di concentrazione dei composti volatili (Fig.

2.11). In Figura 2.11 si possono osservare gli effetti della variazione dei parametri di pompaggio: la frazione di massa rimossa nel tempo è visibile nelle figure (a) e (d); nelle figure (b), (c), (e) e (f) si osservano le concentrazioni. Le linee tratteggiate rappresentano tassi di pompaggio costanti. Le barre sopra le figure rappresentano i tempi di accensione (in nero) ed i tempi di spegnimento (bianco) del sistema. Quando tale incremento si sarà attestato su valori stabili, si potrà considerare concluso l'intervento e procedere al campionamento del terreno.

2.4.2 Concentrazione e composizione del gas interstiziale

È possibile eseguire il campionamento del gas interstiziale con appositi sistemi (Appendice 1): generalmente si utilizzano sistemi attivi (Beretta, 2000). Una volta raggiunto un andamento asintotico delle concentrazioni nei gas estratti dai pozzi, si può sospendere il pompaggio per un periodo fino a 7 giorni. Dopo tale pausa, che consente il ripristino dell'equilibrio naturale nel terreno, si opera il campionamento del gas interstiziale e, se vengono riscontrati valori analoghi a quelli rilevati nei pozzi prima dello spegnimento, si può procedere al campionamento del terreno per verificare il raggiungimento dei valori normativi.

Per quanto riguarda la composizione dei gas, in questa fase del risanamento una predominanza delle frazioni più pesanti indica che le frazioni leggere sono state rimosse, pertanto il risanamento tramite soil venting può essere considerato concluso.

2.4.3 Confronto con valori normativi per il gas interstiziale

Il D.M. 471/99 non prevede valori normativi di riferimento per il gas interstiziale che indichino la presenza o meno di una contaminazione.

Pertanto un possibile riferimento da considerare potrebbe essere la normativa svizzera (Confederazione Elvetica, 2000) per quanto riguarda le concentrazioni di inquinanti nel gas interstiziale che possono produrre inquinamento atmosferico nocivo alla salute umana. In Tabella 2.3 vengono riportati i valori di concentrazione considerati nocivi per la normativa svizzera.

2.4.4 Esecuzione del bilancio di massa

Un metodo per verificare la quantità dei contaminanti rimossi può consistere nell'esecuzione del bilancio di massa. Conoscendo le quantità di contaminanti presenti nelle diverse matrici ambientali prima dell'intervento e calcolando quelle rilevate in un certo momento dell'intervento, tramite il bilancio di massa è possibile stimare le concentrazioni residue nel terreno e valutarne teoricamente l'accettabilità. Se sono teoricamente accettabili si può passare al campionamento del suolo.

La massa di inquinante rimossa può essere calcolata a ciascun pozzo oppure al collettore (per una stima complessiva). M_r (kg) è data dal prodotto della portata di vapore estratto Q_w (m^3/h) per la sua concentrazione media C_a (kg/m^3) nel tempo t (h).

$$M_r = \eta C_a \cdot Q_w \cdot t \quad [2.10]$$

Tale massa può essere calcolata in modo più preciso mediante la sommatoria delle concentrazioni registrate in un determinato intervallo di tempo.

Il fattore adimensionale $\eta < 1$ tiene conto delle limitazioni al trasferimento di massa durante l'applicazione del soil venting e rappresenta in sostanza l'efficienza del sistema.

Stanti le approssimazioni dei calcoli, questa metodologia può essere considerata solo a titolo indicativo, ma non risolutivo per il problema in questione.

2.4.5 Concentrazione nel suolo

La misura delle concentrazioni dell'inquinante nel suolo può essere condotta a seguito delle altre fasi preliminari. Si potrà infatti procedere al campionamento del suolo solo dopo aver accertato con gli altri metodi che l'intervento di bonifica tramite SVE ha avuto buon esito. Questo controllo finale rappresenta peraltro l'unico approccio avente un riferimento normativo circa la qualità del suolo (Tabella 1, D.M. 471/99).

Il campionamento del suolo per la rilevazione dei composti volatili deve comunque seguire delle procedure particolari, volte a non disperdere i contaminanti durante il campionamento stesso.

Gli schemi di campionamento sono sinteticamente illustrati in Appendice 6.

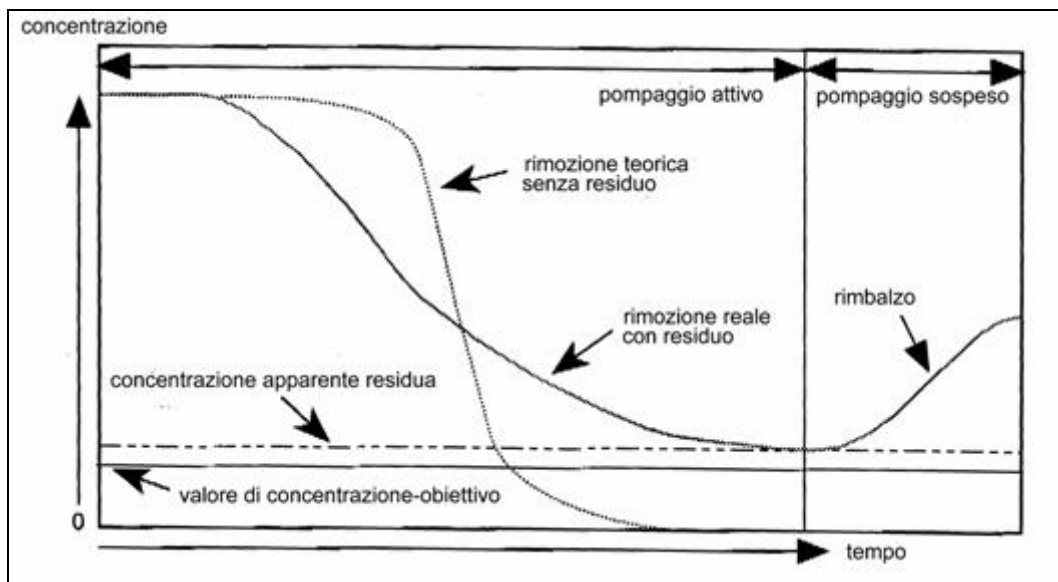


Figura 2.10 - Andamento di una curva di regressione teorica e di una reale con residuo e rimbalzo successivo allo spegnimento del sistema di SVE

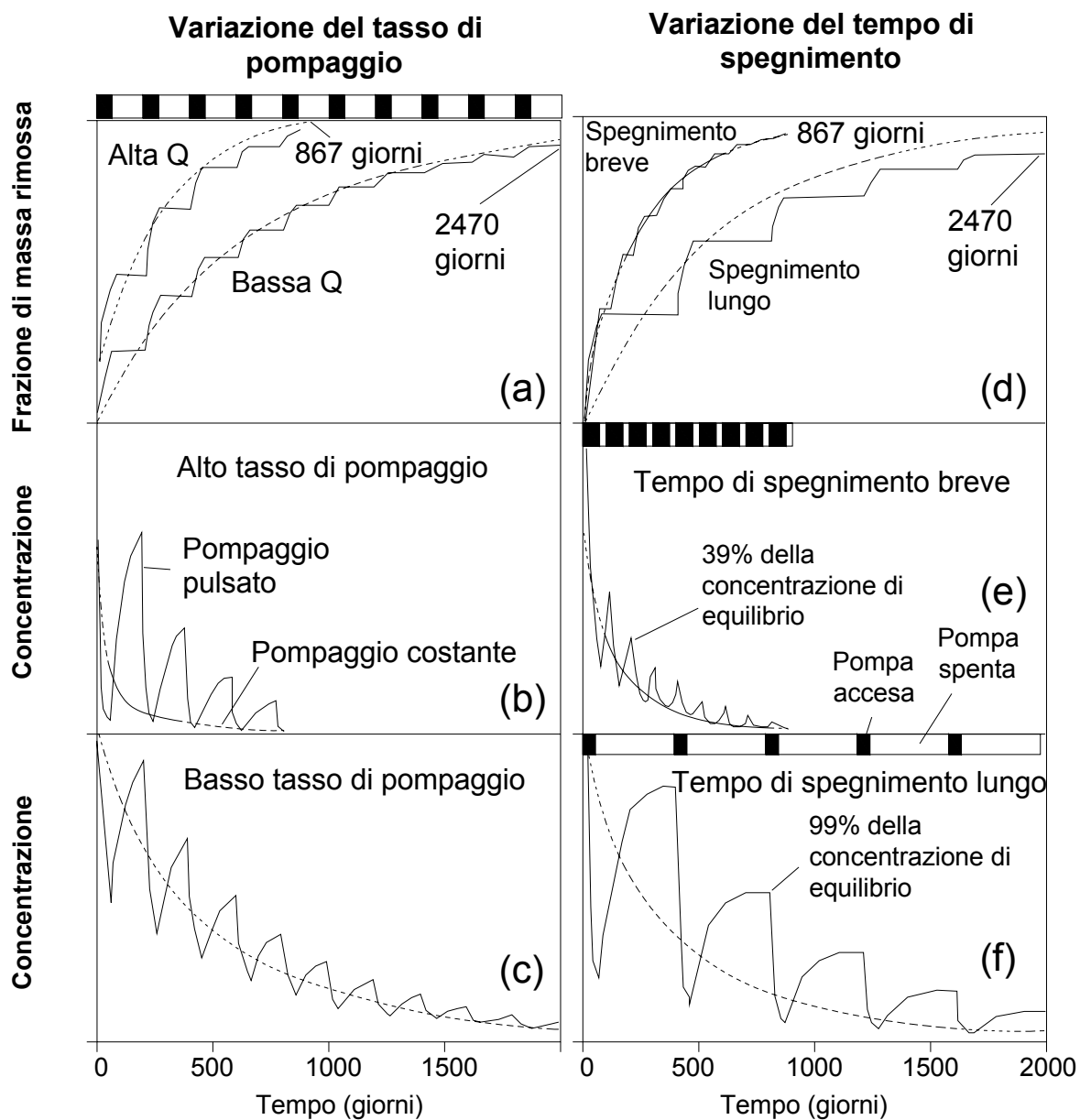


Figura 2.11 – Pompaggio pulsato: effetti della variazione dei parametri di pompaggio (Harvey et al. 1994).

Tabella 2.3: Valori di concentrazione per valutare l'aria contenuta nei pori del suolo dei siti inquinati (Confederazione Elvetica, 2000).

Sostanza	Valori di concentrazione (ml/m ³)
<i>Composti inorganici</i>	
Mercurio	0.005
Anidride carbonica	5000
Acido solfidrico	10
<i>Composti organici</i>	
Benzina (esente da composti aromatici)	500
Benzina leggera (tenore di aromatici 0-10% vol.)	500
Metano	10000
<i>Idrocarburi alogenati</i>	
Clorobenzene	10
1,1 Dicloroetano	100
1,2 Dicloroetano	5
1,1 Dicloroetilene	2
1,2 Dicloroetilene	200
Diclorometano	100
1,2 Dicloropropano	75
1,1,2,2 Tetracloroetano	1
Tetracloroetilene	50
Tetraclorometano	5
1,1,1 Tricloroetano	200
Tricloroetilene	50
Triclorometano	10
Cloruro di vinile	2
<i>Idrocarburi monociclici aromatici</i>	
Benzene	1
Toluene	50
Etilbenzene	100
Xilene	100
<i>Idrocarburi policiclici aromatici</i>	
Benzo(a)pirene	0.0002
Naftaline	10

3 BIOVENTING

Il bioventing (BV) è una tecnologia di trattamento in situ che si avvale della presenza di microrganismi autoctoni nel terreno per biodegradare i costituenti organici adsorbiti dai suoli nella zona insatura. L'attività dei batteri autoctoni viene stimolata inducendo un flusso di Ossigeno nella zona insatura (tramite pozzi di iniezione e meno spesso di estrazione) e, se necessario, con l'aggiunta di nutrienti, qualora il fattore limitante l'entità della biodegradazione dei composti non sia solo l'Ossigeno.

Il processo è simile al Soil Vapour Extraction (SVE), tuttavia il SVE si basa sulla rimozione tramite volatilizzazione, mentre il bioventing promuove la biodegradazione delle sostanze e ne minimizza la volatilizzazione (si utilizzano generalmente flussi di aria minori rispetto al SVE).

3.1 Caratteristiche principali

3.1.1 Applicabilità

Tutti i composti biodegradabili in condizioni aerobiche possono essere trattati con il bioventing. In particolare il bioventing si è rivelato molto efficace nella biodegradazione di prodotti petroliferi di medio peso molecolare, come benzina, benzine avio, cherosene e gasolio, solventi non clorurati, alcuni pesticidi, sostanze per il trattamento del legno ed altri composti organici.

Come per il SVE, il bioventing non è appropriato per siti con un livello di falda troppo prossimo al piano campagna (da 1 a 3 m dal p.c.), a causa della possibile occlusione dei filtri dei pozzi, con conseguente riduzione dei flussi d'aria. Questo problema non viene riscontrato quando si utilizzino dei pozzi di iniezione anziché di estrazione, in quanto il livello della falda viene depresso dall'iniezione di aria.

Generalmente per il bioventing vengono utilizzati i pozzi di iniezione d'aria che comportano un arricchimento in Ossigeno del mezzo insaturo; si ricorda che in condizioni di saturazione del mezzo insaturo si può arrivare a concentrazioni di Ossigeno di circa il 21%, pari a quelle dell'aria atmosferica.

Nelle aree non interessate da contaminazione la concentrazione dell'Ossigeno nei gas interstiziali è dell'ordine del 15-20%, mentre quella dell'Anidride Carbonica è dell' 1-5%.

Per valutare l'efficacia del bioventing nel raggiungere determinati obiettivi di risanamento sito-specifici è necessario eseguire dei test pilota.

3.1.2 Principi operativi

Tra gli organismi naturalmente presenti nel terreno, i batteri sono i più numerosi ed i più attivi dal punto di vista biochimico, soprattutto con livelli bassi di Ossigeno. I batteri, per

la crescita cellulare e per sostenere le funzioni metaboliche, necessitano di una fonte di Carbonio, di una fonte energetica e di nutrienti come Azoto e Fosforo. I batteri aerobi che degradano gli idrocarburi utilizzano l'Ossigeno per metabolizzare la materia organica e produrre anidride carbonica e acqua (respirazione aerobica). Per la degradazione di idrocarburi petroliferi è richiesta una popolazione batterica numerosa; a titolo esemplificativo per degradare 1.5 g di prodotti del petrolio sono richiesti circa da 4 a 5 g di Ossigeno.

Il flusso d'aria può essere ottenuto tramite iniezione di aria dall'atmosfera o meno comunemente tramite estrazione di aria interstiziale. Dato il minore flusso di aria, il rischio di indurre la migrazione di contaminanti volatili in aree dove possono essere risultare dannosi per la salute umana è minore che per il SVE.

I principali fattori che regolano l'efficacia del bioventing sono:

- la permeabilità all'aria dei suoli contaminati.
- la biodegradabilità dei composti da trattare.

In generale il tipo di suolo determina la sua permeabilità; si ricorda che si passa da valori superiori a 100 Darcy per una sabbia a valori inferiori a 0.1 Darcy per un limo.

La biodegradabilità di un prodotto è la sua capacità di essere metabolizzato dai batteri degradatori con la respirazione microbica. I prodotti del petrolio sono generalmente biodegradabili indipendentemente dal loro peso molecolare, se i microrganismi autoctoni dispongono di una quantità sufficiente di Ossigeno e nutrienti; per i composti più pesanti la biodegradazione è generalmente più lenta.

Tabella 3.1: Vantaggi e svantaggi legati all'utilizzo dei sistemi di bioventing

Vantaggi	Svantaggi
Strumenti facilmente reperibili; facile da installare.	Alte concentrazioni dei composti possono essere inizialmente tossiche per i microrganismi.
Scarso disturbo delle attività del sito. Può essere utilizzato nelle aree scarsamente accessibili (es. sotto edifici).	Non è applicabile in certe condizioni sito-specifiche (es. suoli a bassa permeabilità, alto contenuto in argilla, scarsa conoscenza delle condizioni del sottosuolo).
Tempi di trattamento brevi (6 mesi – 2 anni in condizioni ottimali).	Non sempre consente di raggiungere alti livelli di risanamento.
Costo competitivo: € 45-140/ton di suolo contaminato.	Richiesti permessi per l'iniezione di nutrienti, dove richiesta.
Facilmente associabile ad altre tecnologie (es., air sparging, barriere idrauliche).	Si può trattare solo la zona insatura; possono essere necessari altri metodi per la zona satura e per le acque sotterranee.
Può non richiedere il trattamento dei vapori estratti.	

La struttura e la stratificazione del suolo condizionano le vie di flusso dei vapori. Eventuali comportamenti di flusso preferenziale possono causare l'inefficacia del sistema o il prolungamento dei tempi di trattamento per le zone poco permeabili, oppure la diffusione di contaminanti nel caso si utilizzino pozzi di iniezione.

3.1.3 Vantaggi e svantaggi

I vantaggi e gli svantaggi nell'utilizzo del bioventing nella bonifica dei suoli contaminati sono riassunti in Tabella 3.1.

3.2 Verifiche preliminari

Per verificare e quantificare l'efficacia potenziale dei sistemi di bioventing e per ottenere i dati necessari ad una corretta progettazione si esegue solitamente un test pilota, che viene dimensionato sulla base dell'area da risanare, in funzione della quantità di contaminanti da rimuovere e delle concentrazioni finali da raggiungere.

Sia in caso di immissione d'aria, sia in caso di estrazione, i composti oggetto di trattamento possono essere soggetti ad una diversa aliquota di rimozione per volatilizzazione o biodegradazione come illustrato in Figura 3.1; inoltre il livello della falda si abbassa in caso di iniezione di aria e si innalza in caso di estrazione d'aria.

Il raggio d'influenza (R) è una stima della massima distanza da un pozzo alla quale è possibile indurre un flusso di aria sufficiente a mantenere condizioni accettabili di biodegradazione da parte dei microrganismi. Il valore di R dipende da numerosi fattori, inclusa la permeabilità intrinseca del suolo, la composizione chimica, il contenuto d'acqua ed il tempo di risanamento previsto. Generalmente R varia da 1.5 a 30 m ed i valori assunti dal parametro sono utilizzati per determinare il numero e l'interasse dei pozzi di estrazione o di iniezione a seconda della configurazione adottata.

Inoltre nel caso di un mezzo insaturo di spessore significativo, il raggio di influenza viene determinato per intervalli di profondità, disponendo di punti di misura intorno al pozzo di immissione/estrazione nei quali effettuare le misure sperimentali disposti nel sottosuolo a diversa profondità (a esempio a 1, 3 e 5 m).

In siti con suoli a tessitura omogenea i filtri dei pozzi generalmente attraversano tutta la zona contaminata, fino a raggiungere la profondità corrispondente al minimo dell'oscillazione della falda. Un pozzo così costruito consente il trattamento di una grossa porzione di suolo durante l'abbassamento stagionale della falda. In Fig. 3.3 e 3.4 sono illustrati gli schemi di costruzione di un pozzo di bioventing verticale e di una trincea disperdente orizzontale.

In suoli o litologie con struttura stratificata, gli intervalli fessurati vengono posizionati negli strati a maggiore permeabilità.

Il flusso d'aria è particolarmente importante nella frangia capillare, dove spesso si concentra la gran parte dei composti contaminanti. Spesso il contenuto di acqua in questa zona è troppo elevato per consentire una buona aerazione, pertanto può essere

necessario causare una depressione della superficie di falda per poterla trattare, con conseguente necessità di valutare qualità e destinazione finale delle acque drenate.

La portata di estrazione o iniezione Q (m³/ora) dipende dalla domanda di Ossigeno da parte dei microrganismi. A livello orientativo si utilizza la seguente relazione semplificata per il dimensionamento del sistema:

$$Q = \frac{k_o V n_a}{(20.9\% - 5\%)} \quad [3.1]$$

essendo k_o il tasso di utilizzo dell'Ossigeno (%/ora), ricavabile dalle prove respirometriche successivamente descritte, V (m³) il volume di terreno contaminato e n_a la porosità all'aria del terreno.

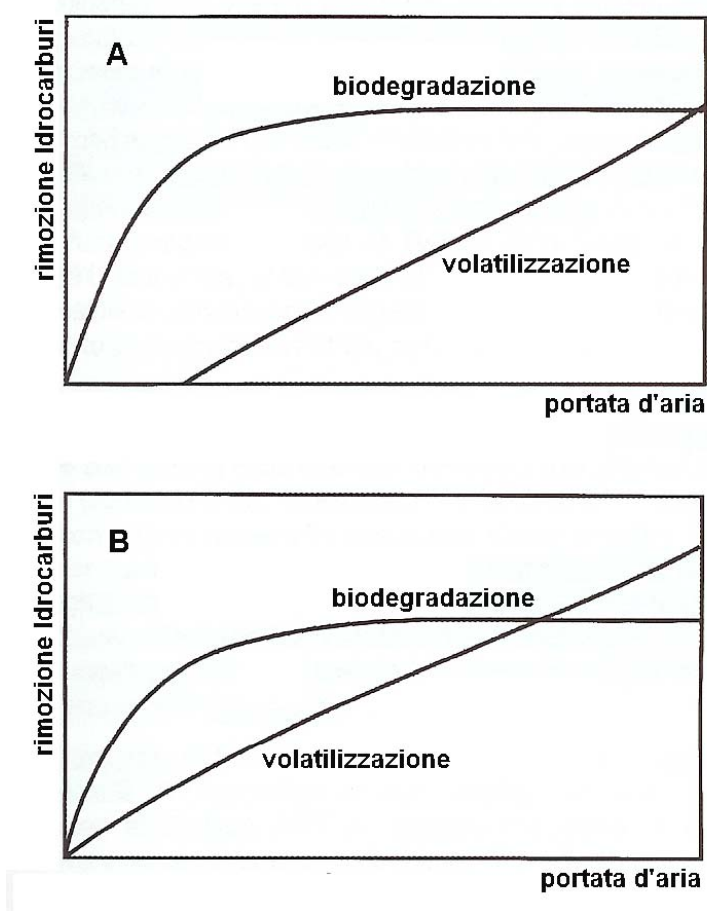


Figura 3.1 – Aliquote di volatilizzazione e biodegradazione in caso di iniezione (A) o estrazione di aria (B) (da Hincsee et al., 1997)

Per la crescita batterica è necessaria una certa umidità del terreno, che tuttavia non deve essere eccessiva per non ridurre la disponibilità di Ossigeno ed il flusso di aria. Il tasso di umidità ideale da mantenere nel suolo per garantire l'efficacia del bioventing è tra il 40 e l'85 % della capacità di ritenzione del suolo.

Il pH ottimale per i batteri è di circa 7, ma un pH tra 6 e 8 è comunque accettabile. Per poter applicare il bioventing in suoli con valori di pH molto diversi da quelli richiesti, sarà necessario correggere il pH al suolo.

Per la verifica della biodegradabilità dei prodotti presenti nel sottosuolo vengono realizzate prove respirometriche, le cui modalità di esecuzione sono riportate in Appendice 5.

Le prove respirometriche in situ costituiscono un metodo rapido per ottenere una stima dei tassi di biodegradazione direttamente sul terreno, quindi consentono di valutare l'applicabilità del bioventing ad un sito contaminato, forniscono informazioni per il progetto del sistema e permettono di valutare il trend e l'efficacia del sistema in corso d'opera.

I batteri necessitano inoltre di alcuni nutrienti come l'Azoto e il Fosforo, normalmente presenti in quantità sufficienti nei suoli; in alcuni casi è necessario aggiungerli al terreno per mantenere in vita la popolazione batterica.

Per questi nutrienti viene generalmente utilizzato un rapporto molare rispetto al Carbonio di circa C:N:P=100:10:1; in altri casi viene consigliato un rapporto di 120:10:1 (U.S. Environmental Protection Agency, 1991).

Ad esempio si utilizzano a tal scopo fosfato di sodio - $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e solfato d'ammonio - $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$.

L'introduzione di nutrienti nel sottosuolo, che deve essere svolta comunque con molta prudenza ed adottando idonei sistemi di sicurezza, viene peraltro prevista a livello generale dall'art.11 della Direttiva 2000/60/CE.

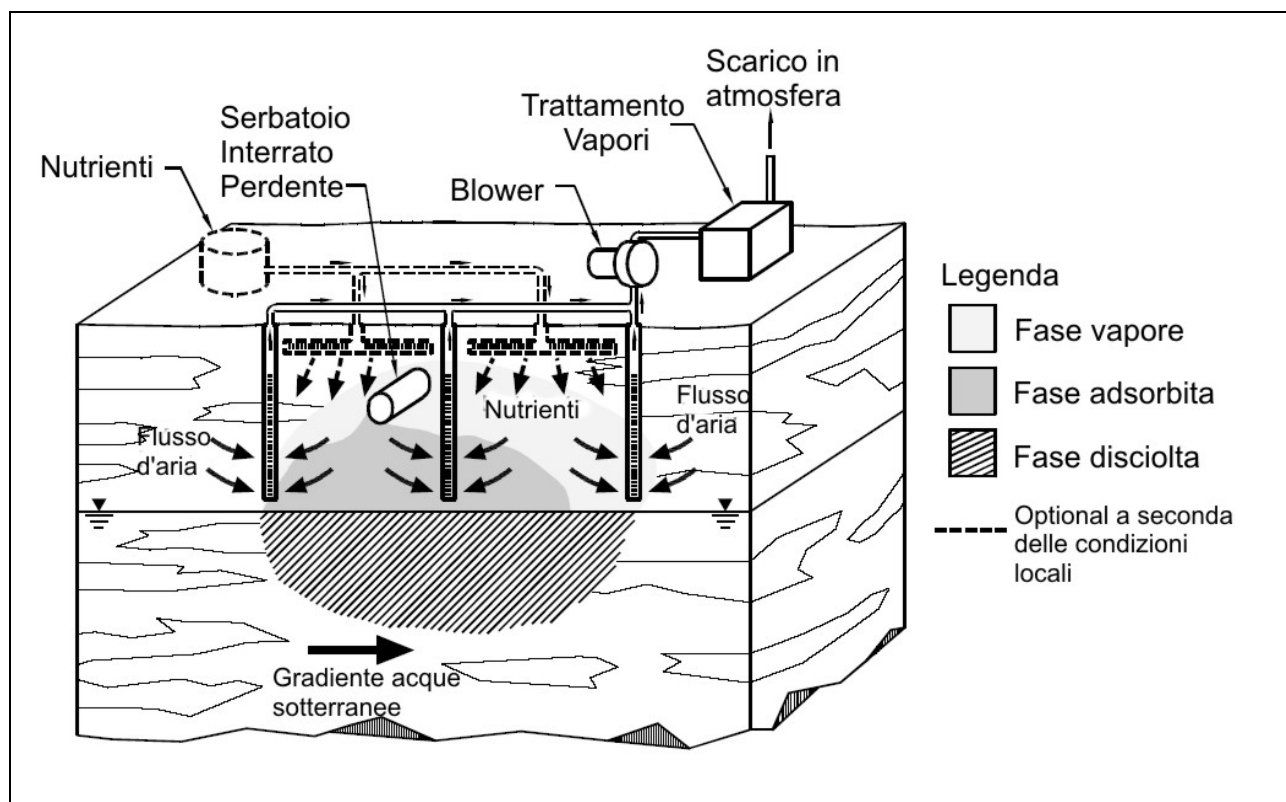


Figura 3.2 - Schema di impianto di bioventing (U.S. Environmental Protection Agency, 1995)

Concentrazioni troppo alte di contaminanti organici o di metalli pesanti possono essere tossiche per i microrganismi che operano la biodegradazione ed inibirne la crescita e la riproduzione. Allo stesso modo concentrazioni troppo basse di materia organica causano una diminuzione dell'attività batterica.

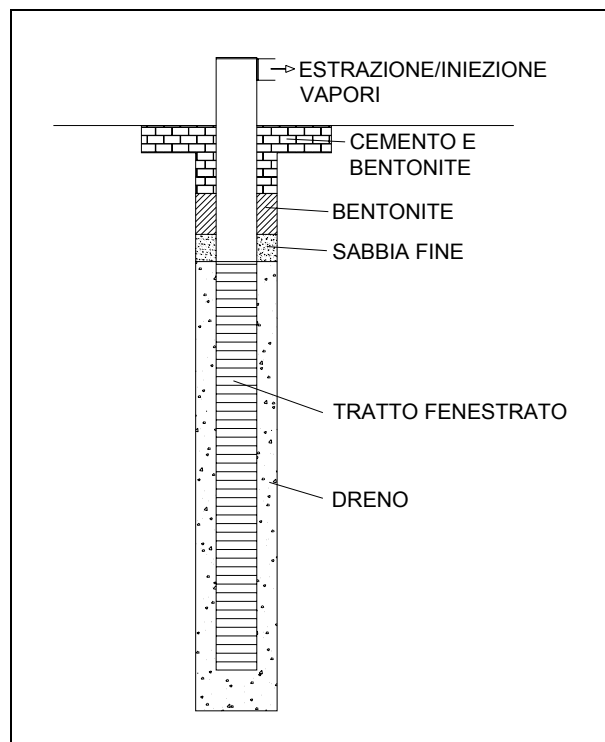


Figura 3.3 – Schema di pozzo verticale per bioventing

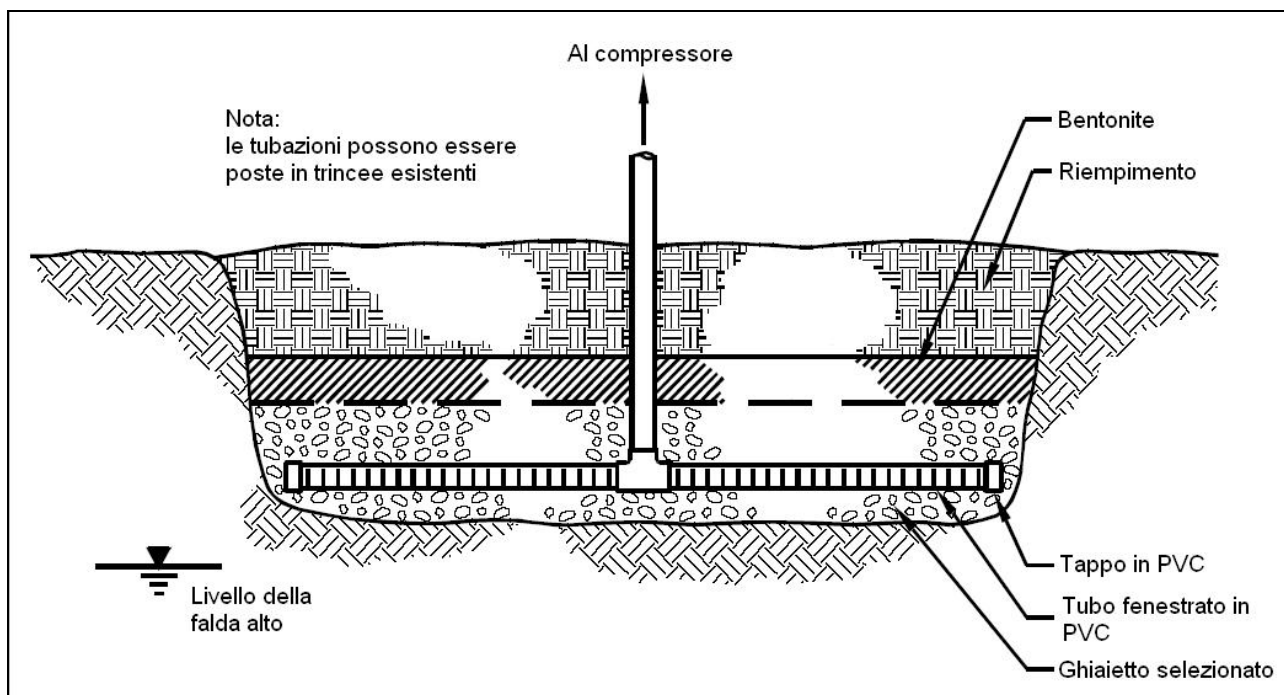


Figura 3.4 – Schema di trincea disperdente orizzontale per bioventing

Nella verifica del funzionamento e dello stato di risanamento di un sistema di BV è fondamentale, prima di procedere alle verifiche dirette sul terreno, effettuare una revisione dei dati esistenti. Questo per verificare le condizioni di massima efficacia del sistema in corso d'opera e quando l'intervento viene considerato ultimato.

In particolare devono essere controllati i seguenti aspetti:

- la struttura e la litologia del sottosuolo: la struttura e la composizione del sottosuolo influenzano notevolmente l'applicabilità del sistema di bioventing. In particolare si tenga conto dell'omogeneità del terreno e della sua permeabilità all'aria, oltre alla profondità della falda ed alla presenza di opere in superficie (come strutture in cemento e asfalto) che possano in qualche modo interferire con il sistema di bioventing.

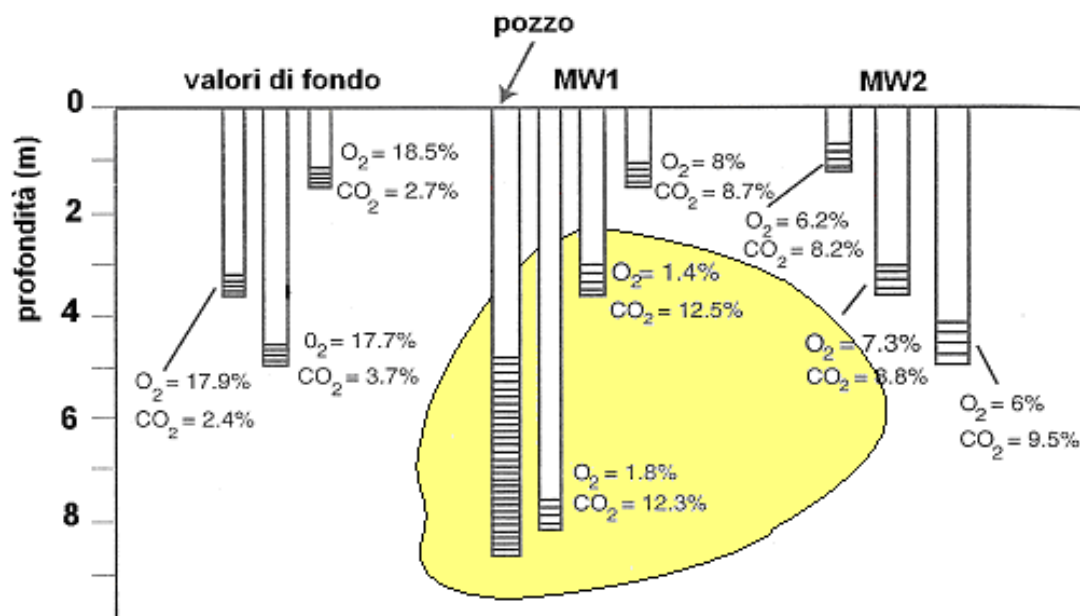


Figura 3.5 - Esempio di distribuzione di Ossigeno e Anidride carbonica in vicinanza e all'interno di un sito interessato dalla presenza di un pennacchio di idrocarburi e da sottoporre ad un intervento di bioventing: MW1 ed MW2 rappresentano cluster di monitoraggio (da Testa S.M., Winegardner D.L., 2000 modificato)

- presenza microbica: perché il bioventing sia applicabile presso un sito, è necessario che siano presenti microrganismi autoctoni aerobi in grado di degradare i composti organici. Per questo si devono controllare i risultati delle prove respirometriche effettuate. All'inizio di una attività di bioventing si ha una situazione come quella sintetizzata in Figura 3.5.
- caratteristiche del terreno: è indispensabile che le condizioni naturali siano favorevoli allo sviluppo e alla crescita dei microrganismi, pertanto devono essere monitorate nel tempo le condizioni di pH, umidità, temperatura e concentrazione dei nutrienti nel terreno, in modo da poter intervenire in caso di raggiungimento di condizioni di inefficienza del sistema. I fattori critici per l'applicabilità del bioventing sono riportati in Tabella 3.2.
- l'estensione dell'area contaminata: il sistema sarà stato dimensionato in base all'estensione volumetrica dell'area contaminata. La stima dell'estensione dell'area contaminata fornisce anche i dati necessari per effettuare un "soil gas survey" in fase di monitoraggio.
- il tipo e le concentrazioni di sostanze contaminati rinvenute nel suolo: si ricorda che il bioventing è applicabile solo a composti che possono essere biodegradati aerobicamente, come gli idrocarburi del petrolio. Altri tipi di composti, come ad esempio i composti organoalogenati, si degradano meglio in condizioni anaerobiche. Inoltre, soprattutto in caso si operi in modalità di estrazione di vapori, è fondamentale conoscere la composizione per poter valutare la necessità e le modalità di un trattamento delle emissioni in atmosfera.

- la massa totale del contaminante da rimuovere ed il tempo di risanamento previsto: conoscendo l'estensione totale dell'area contaminata e conoscendo le concentrazioni dei contaminati presenti è possibile calcolare la massa totale del contaminante da rimuovere e, sulla base dei risultati delle prove respirometriche iniziali, viene stimato il tempo di risanamento previsto.

Il tempo di risanamento può essere stimato con la seguente relazione:

$$t_{\text{ris}} = \frac{C_0}{k_B} \quad [3.2]$$

dove C_0 indica la concentrazione iniziale dei contaminanti (mg/kg), mentre k_B indica il tasso di biodegradazione basato sul tasso di utilizzo di Ossigeno (mg/kg-giorno), come illustrato in Appendice 5. Questo metodo fornisce una stima approssimata del tempo di risanamento per un sito. Infatti si ha una sottostima del tempo di risanamento dovuta al fatto che k_B diminuisce nel tempo; una parziale sovrastima è dovuta al fatto che non viene considerata l'area "allargata" di trattamento dovuta all'utilizzo della modalità di iniezione.

- i raggi di influenza (R) utilizzati in relazione alle pressioni indotte ed alla copertura areale: in fase di progetto saranno stati calcolati i raggi d'influenza dei pozzi di iniezione/estrazione anche in funzione della profondità. Per il corretto dimensionamento dei sistemi di bioventing è necessario effettuare delle prove respirometriche (Appendice 5), sia in fase di progettazione, per valutare la risposta del sistema a questo tipo di trattamento, sia in fase di monitoraggio per verificare che l'attività microbica sia adeguata al progetto e copra interamente l'area contaminata.

Il calcolo del raggio d'influenza può essere dedotto dalla relazione [3.1], tramite opportuna trasformazione:

$$R = \sqrt{\frac{Q(20.9\% - 5\%)}{\pi h k_0 n_a}} \quad [3.3]$$

essendo h lo spessore (m) del tratto soggetto a trattamento.

Il numero di pozzi N da utilizzare per coprire interamente un'area contaminata di superficie A_c in relazione al valore assunto dal raggio di influenza sarà stato calcolato nel primo metodo mediante la relazione 3.3: viene divisa la superficie della zona contaminata per l'area d'influenza di un pozzo per ottenere il numero totale di pozzi, considerando anche un opportuno fattore di sicurezza f .

$$N = \frac{f(A_c)}{\pi R^2} \quad [3.4]$$

Nel secondo metodo (relazione 3.5) viene determina la portata totale necessaria per sostituire tutto il volume di pori contaminato in un tempo ragionevole (3 ÷ 7 giorni). Il numero di pozzi totale si determina dividendo il tasso di la portata totale necessaria per la portata ottenibile con un singolo pozzo.

$$N = \frac{n_a V / t_e}{q} \quad [3.5]$$

dove:

V = volume di terreno da trattare (m₃)

q = portata di gas da un singolo pozzo (m₃/h)

t_e = tempo per la sostituzione del volume di pori (h)

- le pressioni e le portate di progetto: la pressione da applicare alla testa del pozzo per produrre il flusso d'aria desiderato sarà stata determinata tramite test pilota. È fondamentale che le pressioni e le portate di progetto siano state progettate in modo da essere sufficienti a mantenere il raggio d'influenza desiderato e non siano eccessive, per evitare la migrazione di vapori contaminanti fuori dall'area di biodegradazione. Particolare attenzione sarà posta anche alla possibile risalita del livello della falda in caso di estrazione dei gas.

Tabella 3.2 - Fattori critici per il biorisanamento (da U.S. Environmental Protection Agency, 1991)

Fattore	Condizione ottimale
Umidità del suolo	25-85% della capacità di campo
Ossigeno	Metabolismo aerobico: >0.2 mg/l (porosità all'aria superiore al 10%) Metabolismo anaerobico: <1% in volume
Potenziale redox	Aerobi e anaerobi facoltativi: > 50 mV Anaerobi: < 50 mV
Nutrienti	Sufficienti aliquote di N, P e altre sostanze (rapporto molare suggerito di C:N:P=120:10:1)
pH	5.5-8.5 (per molti batteri)
Temperatura	14-45 °C (per i mesofili)

- la predisposizione di un sistema di monitoraggio adeguato: i parametri che devono essere controllati durante il funzionamento del sistema di bioventing sono: la pressione (o la depressione), il flusso d'aria (o di vapori), la concentrazione dell'Anidride carbonica o dell'Ossigeno nei vapori, il tasso di estrazione della massa di contaminanti, la temperatura e l'apporto di nutrienti. I diversi sistemi sono da utilizzare in relazione al funzionamento con immissione di aria o estrazione dell'intervento di bioventing. Pertanto il sistema di monitoraggio deve comprendere la presenza in diversi punti di flussimetri, manometri per il vuoto o per la pressione, diversi punti di campionamento, valvole per il controllo del flusso, sensori per la temperatura dei vapori, strumentazioni per la raccolta dei campioni dai punti di campionamento. Il sistema deve inoltre comprendere la presenza di cluster di monitoraggio (Fig. 2.7) per la misura delle concentrazioni dei gas interstiziali a diverse profondità e piezometri per il monitoraggio della qualità delle acque sotterranee.

3.3 Monitoraggio in corso d'opera

Per garantire il corretto funzionamento di un impianto di bioventing è necessario predisporre un piano di monitoraggio che consenta di controllare nel tempo le prestazioni del sistema. A tale scopo è possibile utilizzare diversi metodi tra cui:

- monitoraggio dei gas interstiziali;
- prove respirometriche in situ (Appendice 5);
- campionamento delle emissioni superficiali;
- manutenzione ordinaria e monitoraggio del sistema di bioventing;
- quantificazione della biodegradazione e della volatilizzazione per sistemi di bioventing con estrazione d'aria;
- validazione qualitativa della biodegradazione tramite monitoraggio degli isotopi stabili del carbonio.

Di seguito verranno trattati con maggiore dettaglio i metodi di monitoraggio sopra elencati.

3.3.1 Monitoraggio dei gas interstiziali

È necessario monitorare i gas interstiziali, per assicurarsi che il terreno sia adeguatamente ossigenato (tramite esecuzione di Soil Gas Survey (Appendice 2) o tramite prove respirometriche (Appendice 5)). Inizialmente il monitoraggio dovrebbe essere eseguito con cadenza settimanale, fino al raggiungimento della condizione di aerazione ottimale. Una volta raggiunta una buona aerazione del terreno è possibile ridurre progressivamente la frequenza del monitoraggio, da mensile-trimestrale fino ad un monitoraggio semestrale nel mese più caldo e più freddo nel primo anno e successivamente un monitoraggio annuale. Se non fosse possibile condurre prove respirometriche durante le diverse stagioni, allora dovranno essere condotte durante la stessa stagione della prova iniziale.

3.3.2 Prove respirometriche in situ

Le prove respirometriche in situ dovrebbero essere condotte periodicamente per verificare lo stato di avanzamento della bonifica del sito. Infatti, con il progredire dell'intervento, le concentrazioni dei contaminanti diminuiscono, pertanto i dati delle prove respirometriche si attestano su valori prossimi a quelli misurati nelle aree non contaminate.

Le prove devono essere effettuate con cadenza trimestrale nel primo anno e successivamente una volta all'anno. Le prove respirometriche per il monitoraggio del sistema sono leggermente diverse da quelle per la caratterizzazione descritte in Appendice 5. In questo caso infatti si misurano prima le concentrazioni di Ossigeno, Anidride carbonica ed idrocarburi locali con l'impianto in funzione. Successivamente l'impianto viene fermato e le misure dei gas vengono effettuate periodicamente per misurare la scomparsa dell'Ossigeno e la produzione di Anidride carbonica. Il calcolo del

tasso di biodegradazione viene effettuato come per le prove respirometriche di caratterizzazione.

Queste prove sono uno degli indicatori principali per la chiusura dell'intervento di bioventing, tramite il confronto con i tassi respirometrici nelle aree non contaminate. Pertanto, una volta effettuato questo confronto è possibile procedere al campionamento del terreno per la valutazione definitiva.

I tassi di respirazione generalmente variano nel tempo. Le variazioni a breve termine (durante un anno) più significative sono indotte dalla temperatura; le variazioni a lungo termine (più anni) sono dovute alla effettiva riduzione dei contaminanti.

Per avere dei dati affidabili, la posizione ottimale dei punti di monitoraggio è nelle aree più contaminate. In questo modo si possono ridurre gli errori di interpretazione dovuti alla diffusione disomogenea dei contaminanti nel terreno.

3.3.3 Campionamento delle emissioni superficiali

Questo tipo di campionamento non è necessario presso tutti i siti di bioventing. Normalmente infatti le emissioni in superficie, anche dove si operi in modalità di iniezione di aria, sono molto basse; tuttavia, qualora ci si trovi in aree particolarmente sensibili o in aree dove si possa avere accumulo di gas pericolosi in spazi chiusi, è necessario effettuare questo tipo di monitoraggio.

Dove sia necessario è possibile effettuare il campionamento delle emissioni superficiali con una camera di isolamento del flusso (Fig. 3.6). Il sistema consiste in un box di teflon che ricopre un'area di circa 0.45 m². Il box viene collegato a due aperture per l'entrata e l'uscita di aria pura. Nel box c'è un collettore che distribuisce l'aria uniformemente su tutta la superficie. Lo stesso tipo di collettore è posto all'uscita del box. In questo modo viene creato un flusso uniforme di aria su tutta la superficie del terreno per generare un campione significativo. L'aria in uscita dal box di teflon viene inviata ad un box per il campionamento composto da un tubo assorbente ed una pompa. Una valvola controlla che la pressione nulla venga mantenuta nell'intero sistema. Comunque viene utilizzato un sistema completamente inerte.

Per il calcolo delle emissioni di composti organici dalla superficie all'atmosfera si può utilizzare la seguente relazione:

$$F_x = \frac{C_v V_r}{A} \quad [3.6]$$

dove:

F_x = flusso (g/m²-min)

C_v = concentrazione del gas (g/m³)

V_r = tasso di flusso volumetrico del gas (m³/min)

A = area di superficie del terreno coperta del box (m²)

In generale comunque le emissioni in superficie risultano molto basse, pertanto di effettuano campionamenti generalmente presso quei siti in cui disposizioni normative o prescrizioni progettuali li richiedano esplicitamente.

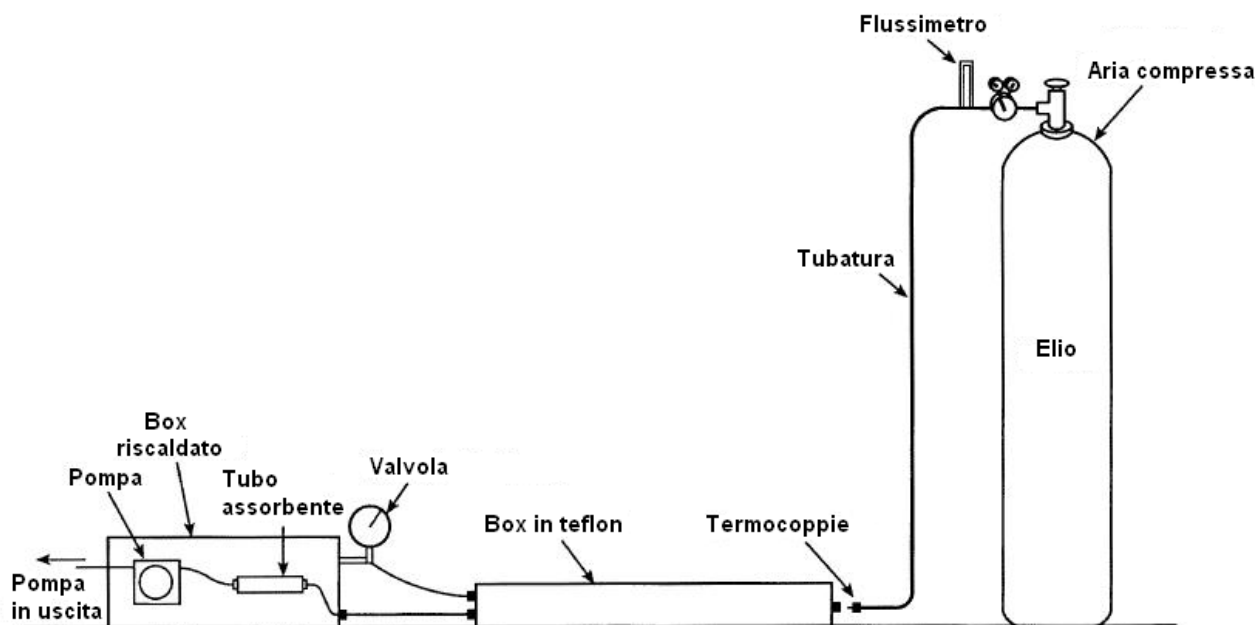


Figura 3.6 – Schema di un sistema di monitoraggio delle emissioni superficiali

3.3.4 Manutenzione ordinaria e monitoraggio del sistema di bioventing

Data la semplicità dei sistemi di bioventing, nel caso il sistema preveda l'iniezione di aria, per il monitoraggio è sufficiente un controllo visivo per la verifica del funzionamento del compressore alla portata ed alla pressione volute. I controlli vanno effettuati con cadenza settimanale. Eventuali opere di manutenzione prevedono la sostituzione di filtri, flussimetri o valvole.

Se invece si opera in regime di estrazione/reiniezione d'aria, il monitoraggio e la manutenzione risultano più articolati e più frequenti. I sistemi di estrazione hanno dei tamburi di abbattimento che richiedono drenaggio e trattamento del condensato. Inoltre, nel caso di sola estrazione, le concentrazioni dei gas devono essere tenute sotto controllo per garantire la rispondenza degli scarichi in atmosfera alle regole locali. Eventuali impianti di trattamento dei gas necessitano di revisioni periodiche che ne garantiscano il corretto funzionamento.

I compressori utilizzati per il bioventing durano molti anni, pertanto nel tempo di vita di un impianto di bioventing non necessitano di sostituzione.

3.3.5 Quantificazione della biodegradazione e della volatilizzazione di idrocarburi in sistemi di bioventing con estrazione d'aria

Tramite misure dirette delle concentrazioni di Ossigeno e di Anidride carbonica nei gas estratti dai sistemi di bioventing, è possibile quantificare la biodegradazione e la volatilizzazione degli Idrocarburi; generalmente viene preso come riferimento l'esano.

Per ottenere questi dati dai sistemi che operano in modalità di iniezione d'aria, è sufficiente riconfigurarli temporaneamente in modalità estrattiva; questo tuttavia porta ad una sovrastima della massa di Idrocarburi volatilizzati.

È possibile calcolare la massa di idrocarburi volatilizzati tramite la seguente relazione:

$$HC_{vol} = \frac{C_{V,HC}}{10^6} \cdot Q \cdot \rho_{esano} \cdot MW_{esano} \cdot \frac{kg}{1000g} \cdot \frac{1440min}{giorno} \quad [3.7]$$

dove:

HC_{vol} = massa di Idrocarburi volatilizzati (kg/giorno)

$C_{V,HC}$ = concentrazione degli idrocarburi nei gas estratti (ppm_v)

Q = portata (l/min)

ρ_{esano} = densità dell'esano (moli)

MW_{esano} = peso molecolare dell'esano (g/mole)

La massa di idrocarburi biodegradati può essere calcolata come segue:

$$HC_{bio} = \left(\frac{C_{V,f} - C_{V,O_2}}{100} \right) \cdot Q \cdot C \cdot \rho_{O_2} \cdot MW_{O_2} \cdot \frac{kg}{1000g} \cdot \frac{1440min}{giorno} \quad [3.8]$$

dove:

HC_{bio} = massa di idrocarburi biodegradati (kg/giorno)

$C_{V,f}$ = concentrazione di Ossigeno nel fondo naturale (aree non contaminate) (%)

C_{V,O_2} = concentrazione di Ossigeno nei gas estratti (%)

C = rapporto di massa tra Idrocarburi degradati e Ossigeno secondo il rapporto stechiometrico (1/3.5)

ρ_{O_2} = densità dell'Ossigeno (moli/l)

La frazione di Idrocarburi rimossi tramite biodegradazione in modalità di iniezione è maggiore rispetto ai sistemi di estrazione. Infatti in modalità di iniezione, i vapori vengono spinti anche nella zona non contaminata circostante l'area in trattamento, dove vengono biodegradati, formando un bioreattore ingrandito. Operando in modalità estrattiva si aumenta la componente di volatilizzazione dei gas rispetto alla biodegradazione.

3.3.6 Validazione qualitativa della biodegradazione tramite monitoraggio degli isotopi stabili del Carbonio

La misura degli isotopi stabili del Carbonio può dare ulteriori indicazioni riguardo alla biodegradazione in atto (Aggarwal e Hinchee, 1991). Infatti il Carbonio prodotto dalla degradazione degli Idrocarburi è, da un punto di vista isotopico, differente da quello prodotto da altri processi. In genere il Carbonio generato da materiale organico naturale ha un $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -10 e -15, mentre il carbonio generato da idrocarburi del petrolio ha un $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -20 e -30.

Per il calcolo del $\delta^{13}\text{C}$ normalmente viene utilizzato come standard di riferimento un rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.01124$. Il valore di $\delta^{13}\text{C}$ si calcola tramite la relazione 3.5.

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{campione}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} \cdot 1000 \quad [3.9]$$

3.4 Verifiche finali

Al fine di procedere a valutare la chiusura dell'intervento di bonifica è necessario raccogliere una serie di documentazioni, di cui si seguito viene fornito un elenco sintetico.

- 1) Progetto originario di bonifica completo dei risultati della caratterizzazione del sito.
- 2) Relazione tecnica sull'impianto utilizzato, che evidenzia le eventuali difformità rispetto al progetto approvato, realizzate al fine di conseguire una migliore efficienza ed efficacia dell'intervento; in questo caso è necessario allegare una nuova documentazione tecnica.
- 3) Portate di immissione/aspirazione utilizzate e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di immissione/aspirazione e complessivi).
- 4) Nel caso di aspirazione, concentrazioni di inquinanti e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi).
- 5) Massa di contaminanti biodegradata e suo confronto con la massa iniziale presente.
- 6) Sistemi di monitoraggio ambientale presenti ed andamento delle misure nello spazio e nel tempo.
- 7) Monitoraggio delle emissioni.
- 8) Incidenti ed eventuali condizioni di gestione straordinaria degli impianti.

Durante il monitoraggio del sistema si assiste nel tempo ad una progressiva diminuzione di concentrazione degli inquinanti nel terreno e si presenta quindi la necessità di chiudere l'intervento, valutando se effettivamente il suolo sia risanato o se vi sia un limite tecnologico all'efficacia del metodo (Beretta, 2001). È possibile fare riferimento ai risultati delle prove respirometriche in situ effettuate durante il funzionamento del sistema per stabilire quando il trattamento può considerarsi concluso, e successivamente è possibile effettuare il campionamento del terreno per una verifica diretta delle concentrazioni di contaminanti nel terreno.

3.4.1 Prove respirometriche

In generale si può rilevare come il confronto tra le prove respirometriche eseguite in fase iniziale, durante le operazioni di bonifica e alla supposta chiusura dell'intervento possano fornire indicazioni circa la riduzione di concentrazioni di inquinanti nel suolo. È necessario che vengano eseguite prove respirometriche iniziali sull'area di trattamento e su aree limitrofe non contaminate. Le stesse prove devono poi essere eseguite periodicamente durante il trattamento, fino ad un tempo paragonabile a quello previsto per il risanamento dell'area. Gli obiettivi di risanamento si considerano raggiunti quando i valori di consumo di Ossigeno del sito sono paragonabili a quelli del fondo. A questo punto è possibile procedere al campionamento finale del suolo.

È comunque sempre necessario considerare come il tasso di biodegradazione stimato sia fortemente influenzato dall'elevata variabilità della concentrazione dei contaminanti e come inoltre sia dipendente dalle variazioni stagionali di temperatura e dalla diminuzione progressiva delle concentrazioni.

3.4.2 Concentrazione nel suolo

La misura delle concentrazioni dei contaminanti nel suolo è l'ultimo e l'unico dei metodi da applicare per la decisione di chiusura dell'intervento di bioventing. Il campionamento finale va effettuato solo quando si ha il riscontro tramite le prove respirometriche della pulizia del sito, anche in funzione degli alti costi del campionamento del suolo, se paragonati con i costi delle prove respirometriche.

Per quanto riguarda le modalità di campionamento, è necessario tener conto dei possibili effetti dovuti alla formazione di vie preferenziali di migrazione in superficie dell'aria iniettata. Pertanto il prelievo di suolo per le determinazioni analitiche deve essere eseguito ad una determinata distanza dal punto di iniezione.

Per una configurazione caratterizzata da più pozzi di bioventing il campionamento potrà essere effettuato come indicato in Appendice 6.

3.4.3 Bilancio di massa

E' possibile eseguire un bilancio di massa sull'aliquota di contaminante biodegradata durante il periodo di funzionamento del sistema.

Confrontando il valore ottenuto con la massa originariamente presente nel sito, stimata durante la caratterizzazione, è possibile ricavare una indicazione circa l'efficacia dell'intervento.

Poiché nelle elaborazioni intervengono diversi gradi di approssimazione, il calcolo assume un valore orientativo ma non può assumere un significato decisivo.

4 AIR SPARGING

L'air sparging (AS) è una tecnologia di risanamento in situ che agisce attraverso riduzione della concentrazione dei composti volatili (VOC) adsorbiti dal suolo e disciolti in falda. Si basa sull'iniezione di aria nella zona satura che favorisce il passaggio degli idrocarburi da fase disciolta a fase gassosa. Generalmente viene installato anche un sistema di soil venting per recuperare i vapori migrati nel mezzo insaturo. Questo sistema combinato viene denominato con la sigla AS/SVE.

4.1 Caratteristiche principali

4.1.1 Applicabilità

Se utilizzato appropriatamente l'AS risulta efficace nel ridurre le concentrazioni di composti organici volatili (VOC) e di alcuni combustibili. È infatti particolarmente adatto al trattamento dei composti più leggeri (ad esempio i BTEX), perché passano velocemente dalla fase disciolta a quella gassosa. L'efficacia dell'AS è maggiore quando viene associato ad altri metodi (ad es. SVE o pump-and-treat).

L'AS non deve essere utilizzato se nel sito sussistono le seguenti condizioni:

- presenza di prodotto libero: l'air sparging può causare la risalita locale della falda, con conseguente migrazione del prodotto libero e diffusione della contaminazione;
- presenza di fondazioni o di altri spazi confinati nel sito: si possono accumulare concentrazioni pericolose di contaminanti;
- presenza di un acquifero contaminato è di tipo confinato, in questo caso l'aria iniettata rimarrebbe confinata nell'acquifero senza possibilità di rifluire attraverso la zona insatura.

4.1.2 Principi operativi

L'efficacia dell'air sparging dipende soprattutto da due fattori:

- 1) la partizione tra fase gassosa e liquida determina la distribuzione di equilibrio di un composto tra le due fasi ed è quindi un fattore fondamentale per determinare il tasso a cui i composti disciolti possono passare alla fase gassosa;
- 2) la permeabilità del suolo determina il tasso di iniezione dell'aria nella zona satura.

In genere l'air sparging è più efficace sui composti più volatili e meno solubili e nei suoli con alta permeabilità. Il tasso di rimozione dei contaminanti diminuisce progressivamente con il procedere del trattamento e con la conseguente riduzione di concentrazione dei contaminanti.

La presenza di suoli molto eterogenei o stratificati può essere d'impedimento all'applicazione dell'AS, in quanto può favorire la migrazione preferenziale dei vapori nelle zone a granulometria più grossolana.

4.1.3 Vantaggi e svantaggi

I vantaggi e gli svantaggi nell'utilizzo dell'air sparging nella bonifica dei suoli contaminati sono riassunti in Tabella 4.1.

Tabella 4.1– Vantaggi e svantaggi connessi con l'uso della tecnica dell'air sparging

Vantaggi	Svantaggi
Strumenti facilmente reperibili; facile da installare.	Non può essere utilizzato in presenza di prodotto libero (il prodotto libero deve essere rimosso prima del trattamento).
Scarso disturbo delle attività del sito.	Non può essere usato in acquiferi confinati.
Tempi di trattamento brevi (meno di 1 – 3 anni in condizioni ottimali).	La presenza di suoli stratificati ne può ridurre l'efficacia.
Al costo di € 20-50/ton di suolo saturo contaminato, risulta meno costoso dei trattamenti in superficie.	Mancano dati di campo e di laboratorio che supportino le scelte progettuali.
Non richiede rimozione, trattamento, accumulo, o scarico per le acque.	Può indurre la migrazione dei contaminanti.
Può promuovere la rimozione tramite SVE.	Richiede l'esecuzione dei test pilota ed il monitoraggio per il controllo dei vapori e l'eventuale migrazione.

4.2 Verifiche preliminari

Durante la progettazione di un sistema di AS, schematizzato in Figura 4.1, viene prestata particolare attenzione alla configurazione dei pozzi e dei punti di monitoraggio che deve consentire di:

- 1) ottimizzare l'azione sul pennacchio contaminato, massimizzando l'efficacia di rimozione del sistema;
- 2) disporre di punti di monitoraggio e di estrazione che consentano una migrazione minima del pennacchio di contaminazione. Per applicazioni a basse profondità, in aree con pennacchi molto ampi, o in aree ubicate sotto costruzioni, l'utilizzo di pozzi orizzontali può essere molto utile, economico ed efficiente.

Per la progettazione ed il dimensionamento dei sistemi di AS è necessario effettuare dei test pilota sul campo, avendo cura che non sussistano le condizioni precedentemente illustrate che non consentono l'applicabilità del sistema.

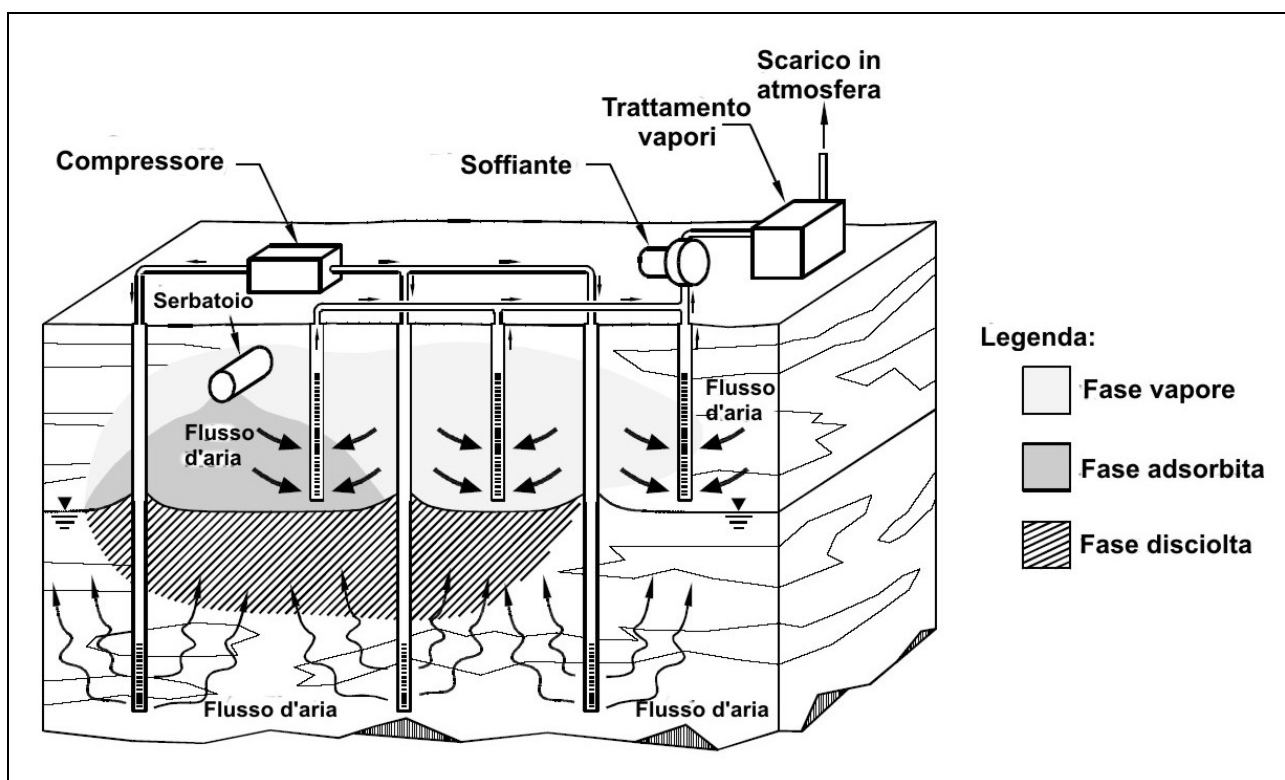


Figura 4.1 – Schema di impianto di air sparging (da U.S. Environmental Protection Agency, 1995)

I pozzi utilizzati per i test pilota devono essere ubicati in aree con concentrazioni moderate di composti contaminanti. Effettuare i test pilota in aree con scarse concentrazioni può fornire dati insufficienti, mentre in aree con concentrazioni troppo elevate si può causare la migrazione incontrollata dei contaminanti.

I test pilota necessitano della presenza di:

- un pozzo di iniezione con un manometro, un flussimetro, valvole di regolazione e punti di campionamento;
- un sistema di iniezione d'aria con un filtro, un compressore e un serbatoio di pressione;
- tre o più pozzi di monitoraggio con disposizione appropriata (vedi Figura 4.2);
- un sistema di SVE per evitare la migrazione dei vapori in zone adiacenti l'area trattata.

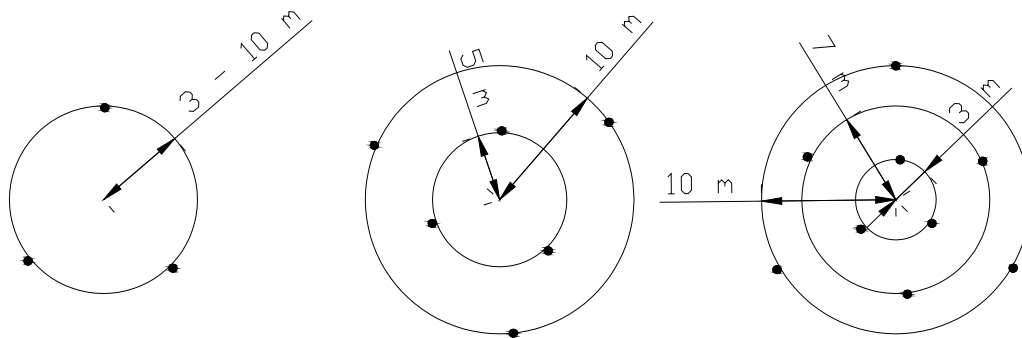


Figura 4.2 – Esempio di ubicazione dei punti di monitoraggio (Leeson et al., 1999)

Quali elementi dimensionali di un sistema di iniezione di aria nel mezzo saturo, si possono illustrare i seguenti elementi.

- **Pressione minima:** si tratta della pressione necessaria per superare il carico idrostatico dovuto alla presenza di una massa idrica al di sopra del filtro. Tale pressione è all'incirca stimata in 10 kPa per metro di spessore di falda. La pressione minima è data dalla pressione della colonna d'acqua più la pressione di entrata nel dreno e nella formazione; questi ultimi due fattori si possono ragionevolmente ritenere trascurabili.

La pressione minima $P_{\min}$ è quindi data dalla seguente relazione:

$$P_{\min} = \rho_w g h = \gamma_w h \quad [4.1]$$

essendo ρ_w (kg/m^3) la densità dell'acqua, g (m/s^2) l'accelerazione di gravità, h (m) il carico idrostatico e γ_w il peso di volume dell'acqua (kg/m^3).

- **Pressione massima:** si tratta del valore di pressione che non deve essere superato. In caso contrario si verifica una distruzione della struttura del terreno (fratturazione) e la creazione conseguente di percorsi preferenziali in vicinanza del punto di iniezione. Tali percorsi preferenziali non consentono la migrazione laterale dell'aria e quindi il trattamento di un maggiore volume di acquifero intorno al punto di iniezione. In sostanza la pressione massima è data dalla somma della pressione della colonna di suolo più la pressione della colonna d'acqua

La pressione massima $P_{\max}$ è quindi data dalla seguente relazione:

$$P_{\max} = [\gamma_d (h_s - h_w) + (\gamma_s - \gamma_w)(h_w - h_i) + \gamma_d (h_w - h_{ww})] \quad [4.2]$$

essendo γ_d il peso di volume del suolo secco (kg/m^3), γ_s il peso di volume del suolo umido (kg/m^3), h_s il livello del suolo (m), h_i il livello superiore del filtro di iniezione (m) e h_{ww} il livello dell'acqua misurata nel pozzo (m).

La pressione di esercizio P_{es} , da misurarsi in testa-pozzo, viene scelta con un valore intermedio tra i valori così calcolati:

$$P_{\min} < P_{\text{es}} < P_{\max} \quad [4.3]$$

Per sicurezza in genere si adotta che:

$$P_{\text{es}} < 0.6 \div 0.8 P_{\max} \quad [4.4]$$

Sulla base di tali considerazioni vengono selezionate le caratteristiche del compressore da utilizzare.

Durante l'esecuzione del test pilota, condotto normalmente in due fasi, si misurano i seguenti parametri:

- livelli piezometrici;
- pressioni e portate di iniezione dell'aria;
- distribuzione delle vie di flusso tramite test con traccianti o tramite metodi geofisici (le tecniche Neutron Probe Logging, Time Domain Reflectometry ed Electrical Resistivity Tomography che consentono di rilevare il contenuto d'acqua nel suolo, il quale subisce variazioni con la presenza dei canali d'aria);
- concentrazione dell'Ossigeno nelle acque sotterranee;
- concentrazione dei VOC nel non saturo.

Il test pilota si articola in due fasi: una fase di monitoraggio delle condizioni iniziali ed un fase in cui si effettua una prova con portate di iniezione e pressioni diverse (normalmente si opera su almeno tre gradini di portata). Per ogni gradino di portata si ripetono in ciascun pozzo di monitoraggio le misure sopra indicate a determinati intervalli di tempo (generalmente a 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 e 30 minuti). Prima di passare al gradino di portata successivo è necessario attendere la stabilizzazione del livello piezometrico e della concentrazione dei VOC. In Tabella 4.2 ed in Figura 4.3 sono riportati i risultati di un test pilota.

Tabella 4.2 – Esempio di dati di una prova di iniezione di aria sottofalda (Mangherini e Pozzi, 2003)

Iniezione aria		Pozzi di monitoraggio									Pozzi di AS		
AS3		PM3 (dist. 2 m)			PM4 (dist. 10 m)			PM2 (dist. 6.8 m)			AS1 (dist. 8.4 m)		
Δp	Q	Sogg falda	Δh falda	VOC	Sogg falda	Δh falda	VOC	Sogg falda	Δh falda	VOC	Sogg falda	Δh falda	VOC
Bar	m ³ /h	M	Cm	ppm	M	cm	ppm	m	cm	ppm	m	cm	Ppm
0	0	3.625	0.0	652	3.730	0.0	120	3.546	0.0	1	3.625	0.0	127
1.1	5	3.010	61.5	743	3.710	2.0	265	3.410	13.6	41	3.350	27.5	83
1.2	10	3.010	61.5	1251	3.605	12.5	293	3.295	25.1	241	3.020	60.5	368
1.5	15	3.085	54.0	1202	3.595	13.5	310	3.265	28.1	242	3.050	57.5	284

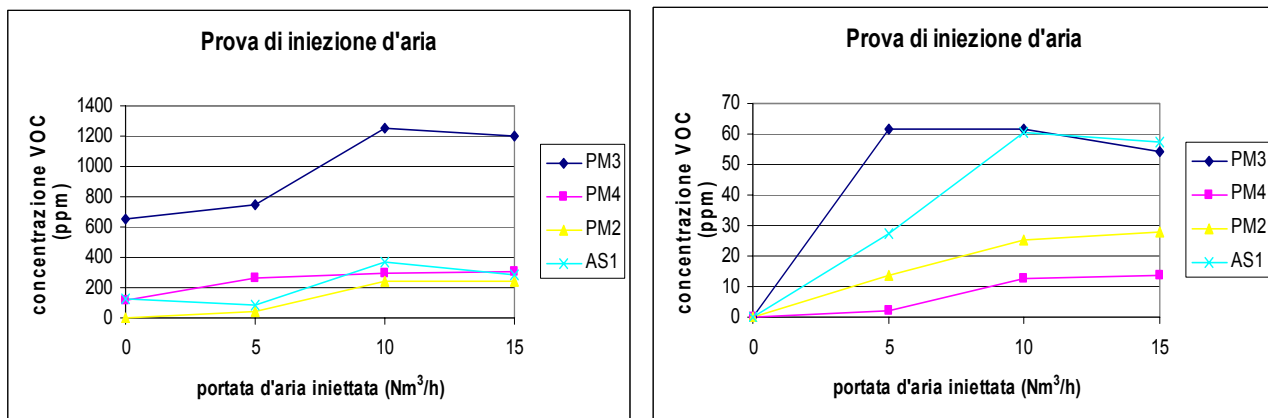


Figura 4.3 – Esempio di una prova di iniezione d'aria sottofalda sulla base dei dati di Tabella 4.2 (Mangherini e Pozzi, 2003)

Il raggio di influenza R (zona d'influenza dei pozzi di iniezione) è definito come il volume di zona satura entro la quale i canali d'aerazione sono relativamente ravvicinati, con un grado di saturazione d'aria > 10%. In questo modo il flusso d'aria è sufficiente a promuovere il trasferimento dei contaminanti dalla fase disciolta a quella gassosa.

Per la determinazione di R si utilizzano i risultati dei test pilota. In questo caso si disegna un grafico (Figura 4.4) in scala lineare che abbia come ascisse le distanze del pozzo di misura dal pozzo di iniezione e come ordinate gli innalzamenti della falda. Si interpolano i dati relativi a ciascun gradino di portata e si ricava la distanza alla quale l'innalzamento della falda non è più significativo (generalmente 1 cm). Quindi si ricava R per ciascun gradino di portata. È possibile inoltre valutare l'andamento di R in funzione della portata (Figura 4.5) per decidere quale sia la portata che offre la miglior resa.

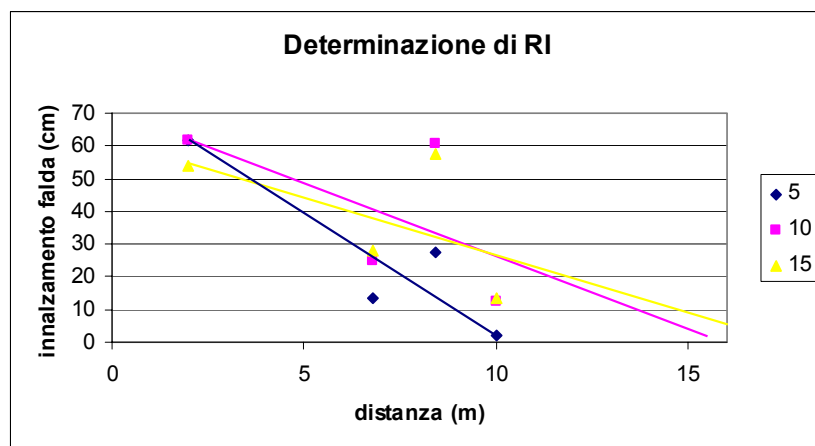


Figura 4.4 – Determinazione del raggio di influenza R: R = 10 m per una portata di 5 Nm³/h, R = 15.5 m per una portata di 10 Nm³/h, R = 17 m per una portata di 15 Nm³/h

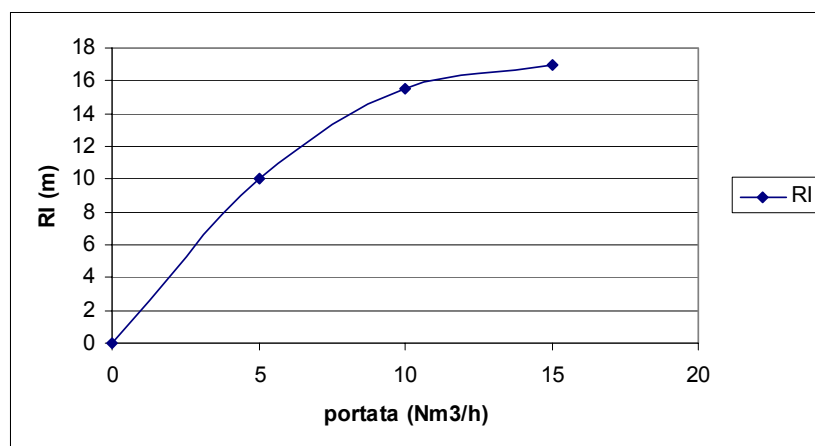


Figura 4.5 – Andamento di del raggio di influenza R in funzione della portata di iniezione

La determinazione di R consente di dimensionare il numero di pozzi di iniezione e la loro spaziatura. I pozzi vengono posizionati in modo che la parziale sovrapposizione delle loro zone d'influenza copra completamente la zona da trattare. Generalmente si opera una distinzione tra trattamento del pennacchio e trattamento della sorgente. Per il trattamento del pennacchio si può operare con un interasse tra i pozzi di $1.5 \div 1.8 R$, mentre per il trattamento della sorgente si può operare con un interasse di $1.2 \div 1.5 R$ (Marley et al., 1996).

Un'ulteriore prova sperimentale può essere effettuata mediante l'utilizzo di traccianti. In Figura 4.6 viene illustrato un esempio di campo prova in cui viene iniettato Elio nel mezzo saturo e una serie di pozzi, posti nel mezzo non saturo sovrastante a diversa distanza, sono utilizzati per captare le emissioni di gas.

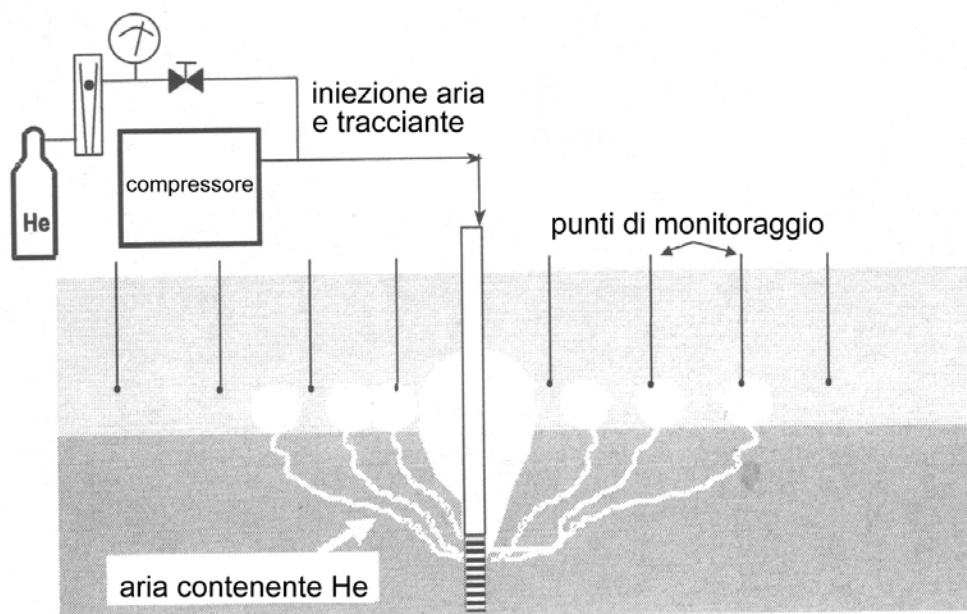


Figura 4.6 - Schema di installazione di una prova con traccianti per il dimensionamento dell'air sparging (da Lesson et al., 2002)

Per quanto riguarda la portata di iniezione si utilizza la seguente relazione:

$$Q_s = Q_m \frac{T_s}{T_a} \frac{P_s}{P_a} \sqrt{\frac{T_s}{T_a}} \quad [4.5]$$

essendo:

Q_s = portata misurata in condizioni standard (m³/ora)

Q_m = portata misurata (m³/ora)

P_s = pressione standard (atm)

P_m = pressione misurata (atm)

T_s = temperatura standard (°C)

T_a = temperatura misurata (°C)

Le portate iniziali possono essere dell'ordine di 10 l/s.

In Tabella 4.3 vengono riportati i parametri tipici per il dimensionamento degli impianti di air sparging.

Tabella 4.3 – Parametri tipici per il dimensionamento dei sistemi di AS (Marley e Bruell, 1995)

Parametro e intervallo di valori	Valore più utilizzato	Secondo valore più utilizzato	Terzo valore più utilizzato
Lunghezza del tratto filtrante (0.15 – 2 m)	~ 0.60 m	~ 0.90 m	~ 1.50 m
Diametro del pozzo (2.54 – 10.16 cm)	5.08 cm	10.16 cm	2.54 cm
Sovrapressione (38-1970 kPa)	38-540 kPa	540-1080 kPa	1080-1620 kPa
Profondità del tratto filtrante sotto il livello di falda (0.6 – 8 m)	~ 1.5 – 3 m	~ 3 – 4.5 m	~ 0.6 – 1.5 m
Portata di iniezione d'aria (2.2 – 68 m ³ /ora)	2.2 – 8. 5 m ³ /ora	8.5 – 17 m ³ /ora	25 – 34 m ³ /ora
Pressione di iniezione (380-2700 kPa)	540–1080 kPa	1080–1620 kPa	2160-2700 kPa
Rapporto fra raggio di influenza SVE e raggio di influenza AS (0.16 – 7.42)	1 – 2	0.16 – 1	3 – 4

Un ulteriore elemento è costituito infine dalla presenza di Ferro che, in presenza di Ossigeno, può precipitare in forma insolubile (Fe^{3+}) e ridurre la permeabilità dell'acquifero.

Ciò produce una minore efficienza dei pozzi di iniezione e un loro rapido invecchiamento che ne richiede la sostituzione.

Una valutazione dell'incidenza della presenza di Ferro nelle acque sotterranee sulla fattibilità dell'air sparging è riportata schematicamente in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 - Concentrazione di Ferro disciolto e applicabilità del sistema di air sparging

Concentrazione Fe^{2+} (mg/l)	Applicabilità air sparging
<10	Il sistema risulta efficace senza particolari limitazioni
10-20	Il sistema richiede test periodici per verificarne l'efficienza ed eventuali interventi di manutenzione straordinaria (ad esempio; sostituzioni di pozzi)
>20	Il sistema di air sparging non è raccomandato

Nella verifica del funzionamento e dello stato di risanamento di un sistema di Air sparging è fondamentale, prima di procedere alle verifiche dirette sul terreno, effettuare una revisione dei dati esistenti. Questo per essere sicuri che il sistema sia conforme agli assunti progettuali e che sia sfruttata al massimo la sua potenzialità. La revisione dei dati va comunque completata con un sopralluogo sul terreno per meglio comprenderne le caratteristiche.

Per quanto riguarda i dati da revisionare, le categorie principali riguardano le proprietà fisiche e le condizioni del sito, la chimica e la distribuzione dei contaminanti.

- caratteristiche fisiche del terreno: influenzano notevolmente l'applicabilità dell'AS e servono per una corretta progettazione del sistema. È molto importante che si siano verificate sia le caratteristiche della zona satura sia quelle della zona insatura, in quanto entrambe influenzano le modalità di dispersione dei gas iniettati. I parametri del terreno da revisionare sono: la permeabilità all'aria, la distribuzione granulometrica, la porosità, la densità, il contenuto idrico della zona satura e della zona insatura.
- stratigrafia del terreno: è fondamentale che si conosca in dettaglio la struttura del terreno e che i sondaggi effettuati (almeno uno) si siano spinti fino alla profondità del pozzo più profondo per avere un profilo geologico completo e dettagliato, poiché anche variazioni minime nella tessitura e composizione del terreno possono influenzare le vie di diffusione dei gas. In particolare è importante che siano state individuate eventuali lenti di argilla che possono modificare le vie di flusso dei gas verso la superficie. Nelle Figure 4.7 e 4.8 è illustrato il comportamento del sistema

di AS all'inizio del trattamento, rispettivamente in terreni omogenei ed in mezzi stratificati.

- contenuto idrico del terreno: una misura della capacità di ritenzione del terreno è necessaria per valutare la pressione che si deve applicare per consentirne l'aerazione. Tale misura si ottiene in laboratorio costruendo una curva a gradini di pressione in un grafico pressione capillare/contenuto idrico.
- caratteristiche idrogeologiche: devono essere note la profondità e le fluttuazioni della falda, il gradiente idraulico e la direzione di flusso, la conducibilità idraulica. Inoltre è fondamentale conoscere la porosità e la permeabilità per poter prevedere il grado di innalzamento della falda a seguito dell'iniezione d'aria nel sottosuolo.
- presenza di strutture superficiali o interrato: anche questo tipo di strutture può fortemente influenzare la diffusione dei gas. Infatti la presenza di strutture interrato, di pozzi abbandonati o di vecchi fori di sondaggio può causare la formazione di vie preferenziali di flusso e non consentire al sistema di aerare uniformemente il sottosuolo.
- estensione dell'area contaminata: le indagini effettuate in fase di caratterizzazione devono aver individuato l'estensione volumetrica dell'area contaminata, necessaria per progettare il sistema di Air Sparging, la profondità dei filtri e per poter dimensionare correttamente il sistema. La stima dell'estensione dell'area contaminata può essere effettuata tramite soil gas survey sul terreno con strumenti portatili quali PID o FID. In questo caso il soil gas survey dovrà aver individuato i composti contaminanti quali VOC nel terreno. Il soil gas survey serve anche a prevedere la migrazione dei gas durante l'intervento di AS, e quindi a posizionare eventuali pozzi di SVE.
- caratteristiche chimiche, tipo e concentrazioni di sostanze contaminati nelle acque: è necessario verificare la presenza nelle acque di VOC e simili; inoltre va verificata la presenza di composti o elementi inorganici (come il Ferro) che potrebbero ossidarsi e precipitare occludendo i fori dei pozzi per lo sparging. I parametri chimici delle acque che possono condizionare i processi chimici devono essere noti (alcalinità, solidi totali disciolti, Ferro, Nitrati e Nitriti, Solfati, Solfuri, pH, temperatura, Ossigeno disciolto, conducibilità elettrica specifica, potenziale redox).
- esistenza di prodotto libero: le analisi dei contaminanti devono prevedere anche la verifica della presenza di NAPL (LNAPL o DNAPL), in quanto la loro massiccia presenza può richiedere un trattamento particolare, poiché in grandi quantità non sono rimuovibili tramite AS. In caso siano presenti NAPL, deve essere stimato il loro volume totale e la loro estensione. E' raccomandato che i LNAPL siano rimossi prima di procedere con l'intervento di air sparging.
- caratteristiche chimiche del terreno: nella fase di caratterizzazione devono essere state individuate le concentrazioni di contaminanti nel terreno; infatti la maggior parte della massa di idrocarburi è adsorbita al terreno o è presente come fase libera negli spazi interstiziali. Solo tramite l'analisi del terreno è possibile quantificare con esattezza la massa di contaminante da asportare.

- raggi di influenza utilizzati in relazione alle pressioni indotte ed alla copertura areale: si deve verificare che in fase di monitoraggio vengano mantenuti i raggi d'influenza dei pozzi di iniezione determinati in fase di progetto.

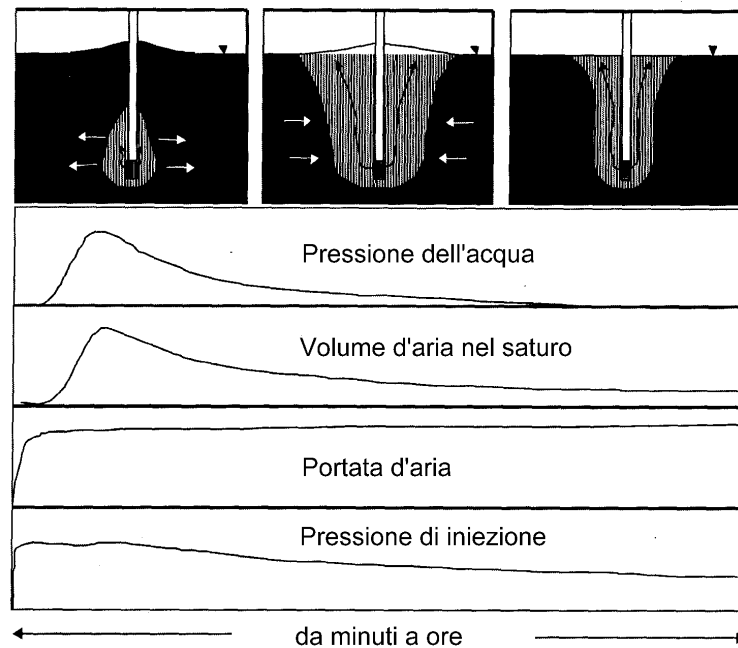


Figura 4.7 - Schema di funzionamento dell'air sparging in un mezzo omogeneo (da Lesson et al., 2002)

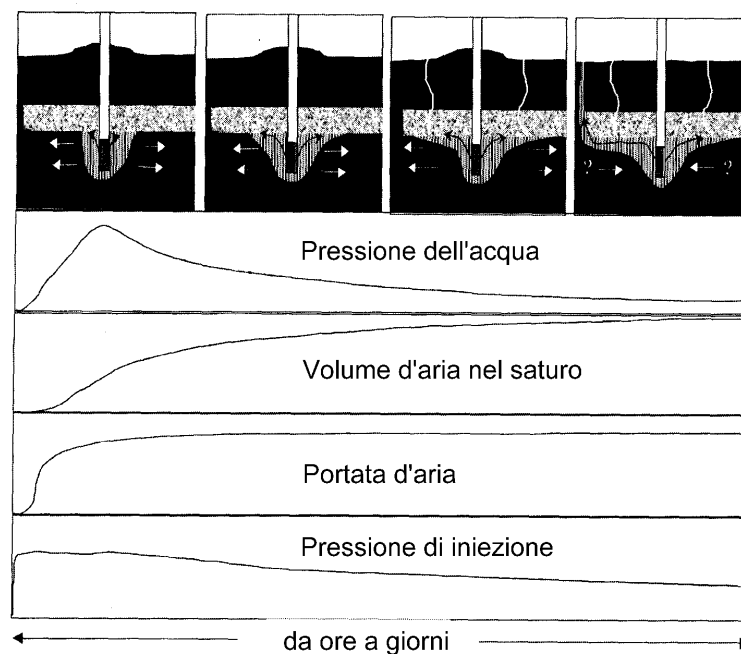


Figura 4.8 – Schema di funzionamento dell'AS in un mezzo stratificato (da Lesson et al., 2002)

- le pressioni e le portate di progetto: la pressione da applicare alla testa del pozzo per produrre un flusso d'aria nella zona d'influenza desiderata può essere determinata tramite test pilota. È fondamentale che le pressioni e le portate di progetto siano sufficienti a mantenere la zona d'influenza desiderata e non siano eccessive, per evitare la migrazione di vapori contaminanti fuori dall'area in trattamento. La portata di iniezione deve garantire un minimo del 10% di saturazione dell'aria nella zona di intervento.
- sollevamento della falda: l'iniezione di aria nel mezzo saturo comporta un sollevamento della falda che può assumere valori trascurabili in mezzi molto permeabili o fino a circa un metro in altre situazioni (Brown et al., 1993, Boersma et al., 1993), dissipandosi dopo 3-4 ore dall'iniezione continua di aria. Per altri casi in mezzi stratificati è stato osservato un sollevamento massimo di circa 0.4 m che si è risentito fino ad una distanza di 33 m. Tale sollevamento si è quasi completamente dissipato nell'arco di oltre 5 ore (Lundegard, 1995). L'intervallo temporale di dissipazione del sollevamento della falda deve essere considerato nel caso si adotti una strategia di iniezione di aria ad impulsi; adottando impulsi di durata superiore a quella di dissipazione della perturbazione.
- sistema di monitoraggio: i parametri che devono essere controllati durante il funzionamento del sistema di air sparging sono: la pressione, il flusso d'aria o di vapori, la concentrazione dell'Anidride carbonica o dell'Ossigeno nei vapori estratti, il tasso di estrazione della massa di contaminanti, la temperatura e l'apporto di nutrienti. Pertanto il sistema di monitoraggio deve comprendere la presenza in diversi punti di flussimetri, manometri per il vuoto o per la pressione, diversi punti di campionamento, valvole per il controllo del flusso, sensori per la temperatura dei vapori, strumentazioni per la raccolta dei campioni dai punti di campionamento. Il sistema deve inoltre comprendere la presenza di cluster di monitoraggio (Figura 2.7) per la misura delle concentrazioni dei gas interstiziali a diverse profondità e cluster di piezometri per il monitoraggio della qualità delle acque sotterranee a diverse profondità e dei livelli di falda.

4.3 Monitoraggio in corso d'opera

Il monitoraggio di un sistema di air sparging deve consentire di controllare sia l'operatività del sistema, sia la sua efficacia. Per questo i seguenti parametri devono essere tenuti sotto controllo con cadenza quindicinale tramite le strumentazioni indicate:

- tassi di flusso presso i pozzi di estrazione e di iniezione tramite flussimetri;
- vuoto indotto presso i pozzi di estrazione tramite un indicatore del vuoto o un manometro;
- pressione applicata presso i pozzi di iniezione tramite manometro;
- concentrazione e composizione dei gas estratti tramite gas cromatografo e FID;
- concentrazione e composizione dei gas interstiziali tramite soil gas survey (campionamenti trimestrali);

- livello piezometrico presso i piezometri di monitoraggio e se possibile presso i pozzi;
- concentrazione e composizione dei contaminanti e dell'Ossigeno disciolto nelle acque sotterranee tramite analisi in sito e di laboratorio (campionamenti trimestrali).

L'andamento dei parametri controllati può essere utile per decidere eventuali variazioni di portata durante il trattamento. In particolare è possibile valutare quando sia opportuno terminare il trattamento di AS e passare a meccanismi differenti quali il "pulsed pumping" (pompaggio ad impulsi), il Biosparging (tramite una riduzione delle portate si promuove la biodegradazione dei contaminanti), l'attenuazione naturale (comporta lo spegnimento del sistema ma un costante monitoraggio delle concentrazioni dei contaminanti).

Nel caso di presenza anche di un impianto di SVE, valgono le indicazioni precedentemente riportate riguardanti l'operatività di questo tipo di tecnologia.

4.4 Verifiche finali

Al fine di procedere a valutare la chiusura dell'intervento di bonifica è necessario raccogliere una serie di documentazioni, di cui si seguito viene fornito un elenco sintetico.

- 1) Progetto originario di bonifica completo dei risultati della caratterizzazione del sito.
- 2) Relazione tecnica sull'impianto utilizzato, nella quale devono essere evidenziate le eventuali difformità del sistema realizzato rispetto al progetto approvato. Tali difformità possono essere state realizzate al fine di conseguire una migliore efficienza ed efficacia dell'intervento.
- 3) Portate di immissione/aspirazione utilizzate e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di immissione/aspirazione e complessivi).
- 4) Nel caso di aspirazione mediante soil vapour extraction, concentrazioni di inquinanti e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi).
- 5) Massa di contaminanti estratta (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi) e suo confronto con la massa iniziale presente.
- 6) Sistemi di monitoraggio ambientale presenti ed andamento delle misure nello spazio e nel tempo.
- 7) Monitoraggio delle emissioni.
- 8) Incidenti ed eventuali condizioni di gestione straordinaria degli impianti.

La chiusura dell'intervento di air sparging avverrà al raggiungimento degli obiettivi prefissati dal progetto approvato, oppure nel momento in cui si determini che il sistema non è più efficace; pertanto essa sarà il risultato di una continua azione di monitoraggio delle tendenze in atto. Successivamente alla chiusura dell'impianto si deve continuare per un certo periodo il monitoraggio, in quanto si potrebbe verificare un fenomeno di "rebound" (cfr. Figura 6.3), soprattutto nei siti con presenza di NAPL. In particolare i fenomeni di rebound dopo la chiusura dell'intervento si possono verificare a partire da 1 mese dopo la chiusura dell'impianto, ma a volte sono rilevabili solo molti mesi dopo (da 2 fino a 16 mesi).

Una volta determinato tramite il monitoraggio che il sistema può essere definitivamente chiuso (fino a 1 anno dopo lo spegnimento), si può passare al campionamento di verifica del raggiungimento degli obiettivi di bonifica, cioè il campionamento e l'analisi delle acque.

I parametri da considerare per la decisione di spegnimento del sistema sono vari, anche se la decisione finale relativa al risanamento riguarda solo la matrice originariamente contaminata, cioè l'acqua. In particolare per procedere allo spegnimento del sistema si dovranno valutare le seguenti situazioni e, una volta accertate, si potrà procedere al campionamento finale delle acque sotterranee per la conferma della chiusura del sistema.

4.4.1 Riduzione della concentrazione dei VOC nei sistemi di recupero

Una riduzione graduale delle concentrazioni di VOC nei flussi di gas estratti (generalmente presso i pozzi di SVE) può indicare un impoverimento dei livelli di contaminanti nel terreno, almeno all'interno del raggio di influenza.

4.4.2 Riduzione della concentrazione di CO₂ o aumento della concentrazione di O₂ nei gas estratti

Se si è effettuato un monitoraggio dei gas respirometrici, un cambiamento nelle loro concentrazioni può indicare l'esaurimento del materiale biodegradabile. Per la verifica di queste tendenze è possibile effettuare prove respirometriche (vedi Appendice 5).

4.4.3 Riduzione della concentrazione di VOC nelle acque sotterranee campionate dopo lo spegnimento del sistema di AS

In un primo tempo è possibile che vengano rilevate concentrazioni ancora alte di composti biodegradabili, che possono agire come solventi per altro materiale organico nelle acque sotterranee, risultando in un temporaneo aumento delle concentrazioni di VOC. Quando si verifica un decremento di queste concentrazioni, questo può essere effettivamente dovuto all'abbattimento definitivo dei composti biodegradabili.

4.4.4 Concentrazione nelle acque sotterranee

Le analisi sulle acque sotterranee durante la gestione dell'impianto di air sparging possono mettere in rilievo tre situazioni prima dell'interruzione dell'insufflazione di aria:

- 1) La concentrazione dei contaminanti di interesse si mantengono sempre al di sotto di un valore limite, anche dopo diverse campagne di monitoraggio. Dopo l'interruzione della bonifica non si manifestano effetti di rimbalzo. In questo caso si può dichiarare ultimata l'operazione di risanamento e si può procedere alla sospensione delle attività.
- 2) La concentrazione dei contaminanti di interesse si mantengono al di sotto di un valore limite, ma una volta interrotta la bonifica si manifestano effetti di rimbalzo

delle concentrazioni. In questo caso si può procedere alla ripresa impulsiva del funzionamento del sistema, prolungando il monitoraggio, oppure considerare al limite delle prestazioni il sistema e quindi procedere a scelte conseguenti (utilizzo di altri sistemi di bonifica, monitoraggio dell'attenuazione naturale, esecuzione di analisi di rischio per adottare bonifica con misure di sicurezza, etc.).

- 3) La concentrazione dei contaminanti di interesse si mantiene al di sopra del valore limite. In questo caso si ritiene opportuna una ricalibrazione del sistema, verificando la possibilità di integrazioni del sistema o se si sia stato raggiunto un limite nelle sue prestazioni. Si procede quindi a scelte conseguenti (utilizzo di altri sistemi di bonifica, monitoraggio dell'attenuazione naturale, esecuzione di analisi di rischio per adottare bonifica con misure di sicurezza, etc.).

5 BIOSPARGING

Il biosparging (BS) è una tecnologia di trattamento in situ che sfrutta la presenza di microrganismi autoctoni per biodegradare i composti organici nella zona satura; consiste nell'iniezione di aria e nutrienti (se necessari) nella zona satura, per stimolare l'attività biologica. Tramite il biosparging è possibile ridurre le concentrazioni dei composti che si trovano disciolti nelle acque sotterranee, adsorbiti al suolo sotto la superficie di falda e nella frangia capillare.

Nel caso siano presenti anche composti volatili, il biosparging può essere utilizzato in combinazione con un sistema di SVE o di BV o con altre tecniche tradizionali di risanamento.

5.1 Caratteristiche principali

5.1.1 Applicabilità

Il biosparging risulta essere particolarmente efficace sui prodotti petroliferi di peso medio (es. gasolio, benzine avio, etc.), su VOC e SVOC non alogenati.

Il biosparging non deve essere utilizzato nel caso sussistano le seguenti condizioni:

- presenza di prodotto libero: il biosparging può causare la risalita locale della falda, con conseguente migrazione del prodotto libero e migrazione della contaminazione;
- presenza di spazi confinati nel sito: in questi spazi si possono accumulare concentrazioni pericolose di contaminanti;
- acquifero contaminato di tipo confinato: l'aria iniettata rimarrebbe confinata nell'acquifero senza possibilità di rifluire attraverso la zona insatura.

5.1.2 Principi operativi

L'applicazione di un sistema di biosparging è simile a quello dell'air sparging. Tuttavia mentre l'air sparging rimuove i composti contaminanti principalmente tramite volatilizzazione, il biosparging ne stimola la biodegradazione e anche per questa ragione si utilizzano portate d'aria minori rispetto all'air sparging, dell'ordine del 20-30%.

In relazione a questo aspetto risultano di minore entità il sollevamento della falda in seguito all'iniezione di aria e il tempo di dissipazione della perturbazione indotta, con conseguente rapido ripristino delle condizioni iniziali.

L'efficacia del biosparging dipende principalmente da due fattori:

1. la permeabilità del suolo.
2. la biodegradabilità dei composti oggetto di trattamento.

Per mantenere le funzioni metaboliche e per la crescita cellulare, i batteri necessitano di una fonte di Carbonio e di una fonte energetica. Generalmente i derivati del petrolio hanno una buona biodegradabilità, a prescindere dal loro peso molecolare. Tuttavia concentrazioni molto alte di derivati del petrolio o di metalli pesanti possono risultare tossiche o inibire la crescita e la riproduzione dei batteri, mentre concentrazioni troppo basse possono causare una diminuzione dell'attività batterica.

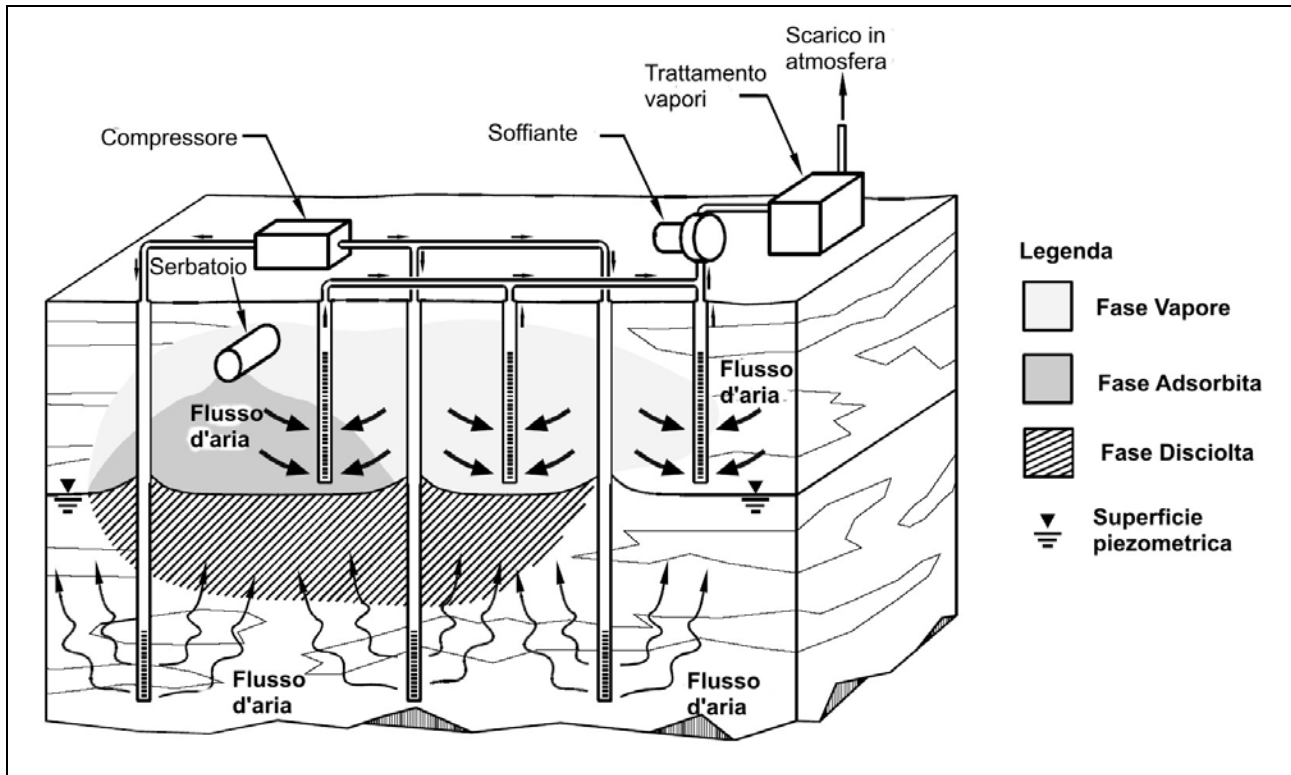


Figura 5.1 – Schema di impianto di biosparging (da U.S. Environmental Protection Agency, 1995)

Altri fattori che influenzano l'attività dei microrganismi sono i seguenti:

- temperatura delle acque sotterranee;
- valori del pH;
- presenza di elettroni accettori in numero sufficiente;
- concentrazione dei nutrienti.

L'attività microbica risulta inibita a temperature inferiori ai 10°C e superiori ai 45°C. Nell'intervallo di temperature tra i 10°C ed i 45°C, per ogni aumento di temperatura di 10 °C, il tasso di attività microbica raddoppia.

Il valore ottimale di pH dovrebbe essere compreso tra 6 e 8 (7 è il valore 'ottimale). Dove necessario è possibile modificare il pH, anche se tale pratica non sempre è economicamente consigliabile. Inoltre spesso cambiamenti repentini delle condizioni di pH possono danneggiare la comunità batterica.

Il biosparging sfrutta principalmente l'azione batteri aerobi. Il tasso di biodegradazione quindi dipende in parte dall'afflusso di Ossigeno all'area contaminata. Inoltre dipende dalla presenza di nutrienti come composti azotati e fosfatici, naturalmente presenti negli acquiferi; in caso di una loro carenza è possibile aggiungerli al terreno.

Tale operazione, che deve essere comunque svolta con molta prudenza ed adottando idonei sistemi di sicurezza, viene peraltro prevista a livello generale dall'art.11 della Direttiva 2000/60/CE.

La concentrazione a saturazione di Ossigeno nelle acque sotterranee a 20 °C è di circa 9 mg/l. Il quantitativo di Ossigeno disponibile per la biodegradazione è regolato dal coefficiente di efficienza di trasferimento dell'Ossigeno nell'acqua (ETO), che è dato dal rapporto:

$$ETO = \frac{\text{Ossigeno} \cdot \text{disciolto}}{\text{Ossigeno} \cdot \text{iniettato}} \quad [5.1]$$

Sono disponibili scarse informazioni sul valore assunto da questo parametro, la cui conoscenza è limitata (in condizioni controllate) alle acque superficiali e di scarico, laddove raggiunge un'aliquota di poche unità percentuali.

Ciò significa che solo una piccola parte dell'Ossigeno iniettato viene disciolta, mentre la restante non disciolta è disponibile per i microrganismi.

I batteri necessitano inoltre di alcuni nutrienti come l'Azoto e il Fosforo, normalmente presenti in quantità sufficienti nei suoli; in alcuni casi è necessario aggiungerli al terreno per mantenere in vita la popolazione batterica e ad esempio si utilizzano fosfato di sodio e solfato d'ammonio.

In relazione allo sfruttamento dell'attività di batteri aerobi autoctoni, devono essere prelevati campioni di terreno saturo per valutare la popolazione microbica presente e le quantità di nutrienti disponibili.

Generalmente in un suolo sono presenti da 10^4 a 10^7 CFU/g (Colonie Formanti Unità per grammo di suolo); con un quantitativo di batteri di 10^3 CFU/g si ritiene possibile l'applicazione del biosparging (U.S. Environmental Protection Agency, 1995).

5.1.2 Vantaggi e Svantaggi

In Tabella 5.1 vengono schematizzati i principali vantaggi e svantaggi legati all'uso della tecnologia di biosparging.

5.2 Verifiche preliminari

I pozzi ed i punti di monitoraggio di un sistema di biosparging vengono progettati in modo tale da:

- ottimizzare l'influenza sul pennacchio inquinato, massimizzando l'efficienza di rimozione del sistema;
- fornire punti di estrazione e di monitoraggio ottimali che assicurino una minima migrazione del pennacchio di vapori ed evitino la migrazione della fase disciolta e della fase vapore. In applicazioni molto superficiali, in aree con pennacchi molto allargati o in aree ubicate sotto costruzioni preesistenti, l'utilizzo di pozzi di estrazione orizzontali risulta molto efficiente e poco costoso.

L'ubicazione ed il numero dei punti di biosparging dipende innanzitutto dalla permeabilità e dalla struttura del suolo, che determinano la pressione di iniezione e la distribuzione di aria nella zona satura. Il raggio d'influenza viene definito come la massima distanza dal pozzo alla quale vengono percepiti gli effetti di pressione e di flusso d'aria indotti dai pozzi. Il raggio d'influenza viene calcolato sulla base dei test pilota e dipende dalla conducibilità idraulica dell'acquifero e dalla sua eterogeneità. Generalmente il raggio d'influenza varia da 2 a 30 m circa per terreni da fini a grossolani.

Tabella 5.1 – Vantaggi e svantaggi legati all'uso del biosparging

Vantaggi	Svantaggi
Strumenti facilmente reperibili; facile da installare.	Può essere utilizzato solo in ambienti adatti (es, suoli omogenei e permeabili, acquiferi non confinati, assenza di idrocarburi liberi, assenza di spazi chiusi nelle vicinanze).
Scarso disturbo delle attività del sito.	L'interazione tra alcuni processi chimici, fisici e biologici non sono ancora del tutto note.
Tempi di trattamento brevi (da 6 mesi a 2 anni in condizioni ottimali).	Mancano dati di campo e di laboratorio che supportino le scelte progettuali.
Costi competitivi.	Può indurre la migrazione dei contaminanti.
Migliora l'efficacia dell'air sparging consentendo il trattamento di una maggiore varietà di idrocarburi.	
Non richiede rimozione, trattamento, accumulo, o scarico per le acque.	
Bassi tassi di iniezione d'aria riducono la necessità di sistemi di cattura e trattamento dei vapori.	

È possibile effettuare test di laboratorio sulla biodegradazione per stimare il tasso di immissione di Ossigeno e per valutare l'eventuale necessità di aggiungere nutrienti inorganici. Tuttavia i test di laboratorio risultano sempre meno affidabili dei test in situ, in relazione alla forte variabilità delle condizioni ambientali.

I test in situ di trattabilità con Biosparging determinano l'efficacia del biosparging, fornendo indicazioni sul tasso di biodegradazione, sul raggio d'influenza e sul potenziale di

migrazione del pennacchio; essi devono avere una maggiore durata (circa 24 ore) rispetto alle prove per i dimensionamenti dell'AS (circa 8 ore).

Durante il test vanno monitorati i seguenti parametri:

- flussi dell'aria di iniezione (misurati alla soffiante);
- pressioni indotte misurate nei pozzi di iniezione e di monitoraggio;
- presenza di bolle o altre evidenze osservabili;
- livello piezometrico;
- Ossigeno disciolto ed Anidride carbonica disciolta nei punti di monitoraggio;
- concentrazione di VOC nei pozzi di monitoraggio;

In particolare vengono effettuate prove respirometriche nel mezzo saturo con modalità simili a quelle eseguite nel mezzo insaturo e illustrate in Appendice 5.

Per un maggior dettaglio si rimanda comunque agli elementi progettuali riportati per l'AS.

Nel controllo del funzionamento e dello stato di risanamento operato da un sistema di BS è fondamentale, prima di procedere alle verifiche dirette sul terreno, effettuare una revisione dei dati esistenti. Questo per essere sicuri che il sistema sia conforme agli assunti progettuali e che sia sfruttata al massimo la sua potenzialità. In particolare è necessario verificare che siano stati studiati con attenzioni i seguenti aspetti:

- permeabilità intrinseca: questo parametro fornisce una stima della capacità del terreno di trasmettere i fluidi. È la caratteristica più importante per la determinazione dell'efficacia del bioparging perchè controlla il processo di diffusione dell'Ossigeno nel terreno e ai microrganismi degradatori. Per la biodegradazione 1 g di idrocarburi, sono necessari $3 \div 3.5$ g di Ossigeno. La permeabilità intrinseca del terreno varia generalmente tra 10^{-13} e 10^{-5} cm^2 . Per la determinazione di questo parametro si eseguono delle prove in situ, anche se è possibile effettuare una sua stima dalle stratigrafie dei sondaggi e da test di laboratorio. In Tabella 5.2 viene indicata l'efficacia del bioparging in funzione del valore della permeabilità intrinseca del terreno.

Tabella 5.2 – Efficacia del bioparging in funzione della permeabilità del terreno

Permeabilità intrinseca (k) (cm^2)	Efficacia del bioparging
$k > 10^{-9}$	Generalmente efficace
$10^{-9} < k < 10^{-10}$	Può essere efficace, necessita di verifiche
$k < 10^{-10}$	Scarsamente efficace o inefficace

La permeabilità intrinseca della zona satura generalmente si ricava da prove di permeabilità in situ o da prove di pompaggio che servono a ricavare la conducibilità idraulica. Questa è legata alla permeabilità intrinseca dalla seguente relazione:

$$K = k(\mu / \rho g) \quad [5.2]$$

dove:

K = permeabilità intrinseca (cm^2)

k = conducibilità idraulica (cm/s)

μ = viscosità dell'acqua ($\text{g/cm} \cdot \text{s}$)

ρ = densità dell'acqua (g/cm^3)

g = accelerazione di gravità (cm/s^2)

è possibile introdurre la seguente approssimazione considerando una temperatura di 20°C:

$$K = k \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s} \quad [5.3]$$

La permeabilità della zona satura può essere estesa alla zona non satura se il tipo di terreno è simile. Altrimenti è possibile condurre prove di permeabilità all'aria (Appendice 4).

- struttura e stratificazione del terreno: i tipi di terreni presenti e le loro strutture influiscono sulla pressione da applicare per il biosparging e sulla distribuzione di Ossigeno e nutrienti nella zona satura. La conoscenza dettagliata della struttura del terreno è fondamentale per la corretta gestione del sistema; infatti, anche se le portate d'aria iniettate per il biosparging sono basse e quindi il rischio di migrazione di vapori è minimo, il tasso di iniezione è sicuramente sito-specifico.

Le caratteristiche del terreno inoltre influenzano le vie di flusso preferenziali nella zona non satura. La presenza di terreni stratificati o molto eterogenei è un fattore fortemente limitante per l'applicabilità del biosparging, infatti l'aria iniettata ed i vapori estratti possono migrare lungo le zone di minore resistenza (fratture o zone a granulometria più grossolana) riducendo l'efficacia dell'intervento.

È quindi necessario che in fase di caratterizzazione siano stati eseguiti sondaggi, i cui dati siano stati utilizzati per la ricostruzione di sezioni geologiche che abbiano individuato la struttura del suolo.

- temperatura e pH dell'acqua: è fondamentale verificare che la temperatura dell'acqua sia effettivamente adatta allo sviluppo delle popolazioni batteriche, quindi compresa tra 10°C e 45°C. Allo stesso modo il pH deve essere tenuto sotto costante controllo, a livelli prossimi a 7 (compreso tra 6 e 8). In caso il pH si discosti da questi valori è possibile modificarlo, dove sia tecnicamente fattibile ed economicamente conveniente.
- densità ed efficacia della popolazione batterica: per valutare la presenza di una popolazione batterica adeguata al raggiungimento degli obiettivi di bonifica tramite biosparging, è possibile effettuare delle prove in laboratorio su campioni di terreno raccolti in sito nella zona satura. Durante queste prove viene valutata la quantità di batteri presenti che deve essere maggiore di 10^3 CFU/g.

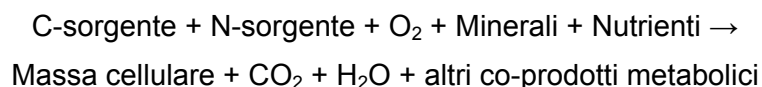
- prove di biodegradabilità in laboratorio: consentono di definire il tasso di ossigeno necessario e l'eventuale necessità di aggiungere nutrienti. Le prove vengono effettuate su diversi campioni, ai quali possono essere aggiunti solo Ossigeno o nutrienti, oppure entrambi con diversi dosaggi. Successivamente si osserva l'evoluzione dei batteri e dei contaminanti nei diversi campioni con frequenza settimanale, protrando le prove per alcuni mesi (3 ÷ 6). I risultati ottenuti sono ovviamente riferibili solo a condizioni ottimali, in quanto non tengono conto delle condizioni locali o delle eterogeneità presenti nel sito.

Per migliorare o rendere più realistici questi test è possibile effettuare dei test in colonna, che meglio rappresentano le dinamiche che avvengono in sito, pur restando a scala di laboratorio (Abbondanzi et al., 2003). Dai test viene valutata l'evoluzione delle condizioni dei campioni, tramite il monitoraggio del consumo di Ossigeno e della produzione di CO₂, oltre all'eventuale quantità di nutrienti da fornire.

- test pilota in situ: l'esecuzione dei test pilota per il biosparging è analoga a quella che si effettua per l'AS (cfr. Cap. 4.1.3), a parte che le portate vengono definite in base alla necessità di fornire Ossigeno alla zona di trattamento. Oltre ai parametri normalmente monitorati durante l'esecuzione di test pilota per l'AS, in questo caso si deve valutare anche la presenza di CO₂ disciolta nelle acque e sotto forma gassosa nella zona non satura, non solo durante il trattamento ma anche per un certo periodo successivo all'esecuzione del test.

Durante il test è possibile valutare il raggio d'influenza dell'iniezione (Cap. 4.1.3). Inoltre in caso vi sia necessità di attivazione di un sistema di SVE si effettuano prove per la determinazione del raggio di influenza (R) dell'impianto di SVE e si determina la presenza di CO₂ nei vapori estratti. I test possono durare da 15 giorni a 3 mesi e consentono un corretto dimensionamento dell'impianto.

- concentrazione dei nutrienti: è necessario verificare che i nutrienti presenti nel terreno o forniti durante il trattamento siano sufficienti a mantenere attiva la popolazione batterica. È possibile ottenere una stima approssimativa della quantità di nutrienti necessari tramite la stechiometria della reazione del processo di biodegradazione:



Per la massa cellulare le formule chimiche più utilizzate sono C₅H₇O₂N e C₆₀H₈₇N₁₂P. La proporzione tra Carbonio, Azoto e Fosforo necessaria a mantenere la biodegradazione è compresa tra 100:10:1 e 100:1:0.5, a seconda del tipo di batteri coinvolti.

Devono quindi essere previste analisi chimiche dei terreni saturi per verificare la biodisponibilità dell'Azoto (espresso come ione Ammonio) e del Fosforo.

- presenza di Ferro disciolto nelle acque sotterranee: la presenza di Ferro disciolto può causare una riduzione della permeabilità del terreno durante il trattamento di biosparging, infatti quando il Ferro viene esposto all'ossigeno si ossida e può precipitare occludendo i pori e riducendo la permeabilità. La precipitazione avviene

prevalentemente nella zona satura in prossimità dei pozzi di iniezione, dove la concentrazione di ossigeno è maggiore. È quindi opportuno verificare che i pozzi di iniezione siano stati installati in aree dove il contenuto in Ferro non sia troppo alto, per evitare la rapida occlusione dei filtri. Devono essere state effettuate misure relative al Ferro totale disciolto sui campioni delle acque, prima dell'inizio del trattamento. In Tabella 5.3 vengono sintetizzate le condizioni di applicabilità del biosparging in relazione ai valori di concentrazione del Ferro.

- caratteristiche dei contaminanti: è necessario che i contaminanti siano stati identificati con precisione, perché alcune caratteristiche peculiari degli stessi possono fortemente influenzare l'efficacia del biosparging. Tra le caratteristiche critiche dei contaminanti si deve focalizzare l'attenzione sui seguenti aspetti: la struttura chimica (influenza il grado di biodegradabilità del composto, quindi il tempo di risanamento previsto va tarato sui composti più difficilmente biodegradabili), concentrazione e tossicità (concentrazioni troppo alte, oltre le 50000 ppm, o troppo basse, inferiori a 2500 ppm, dei contaminanti possono inibire la crescita batterica), la pressione di vapore (indica la tendenza del composto a volatilizzare, quindi pressioni di vapore superiori a 0.5 mmHg indicano che il composto è più facilmente volatilizzabile che biodegradabile, indicando una maggiore efficacia dell'AS rispetto al biosparging; se sono presenti molti composti volatili, è necessario accoppiare al sistema di biosparging un sistema di SVE). Nelle seguenti Tabelle viene indicata l'efficacia del biosparging in funzione delle diverse caratteristiche dei contaminanti.

5.3 Monitoraggio in corso d'opera

Il monitoraggio di un sistema di biosparging deve consentire di controllare sia l'operatività del sistema, sia la sua efficacia. Per questo i seguenti parametri devono essere tenuti sotto controllo costante:

- Pressione
- Flusso dell'aria e dei gas estratti
- Concentrazione della CO₂ e dell'Ossigeno nei gas interstiziali e nelle acque
- Concentrazione dei contaminanti nei gas interstiziali e nelle acque
- Tasso di immissione dei nutrienti

Per il controllo di questi parametri è necessario che il sistema sia dotato di flussimetri presso ogni testa di pozzo di sparging e di estrazione, all'uscita del soffiante e al sistema di iniezione dei nutrienti; di valvole per la regolazione della pressione e/o manometri presso ogni testa pozzo, prima del soffiante e prima e dopo il sistema di trattamento dei gas estratti; punti di campionamento ad ogni pozzo di estrazione e allo scarico del soffiante; valvole per la regolazione del flusso.

Tabella 5.3 – Efficacia del biosparging in funzione della concentrazione di Ferro disciolto

Concentrazione di Fe ²⁺ (mg/l)	Efficacia del biosparging
< 10	Efficace
10 ÷ 20	Richiede verifiche periodiche e può richiedere sostituzioni periodiche dei filtri
> 20	Non raccomandato l'uso del biosparging

Tabella 5.4 – Biodegradabilità in funzione della struttura chimica del contaminante

Biodegradabilità	Composti	Prodotti in cui si trovano i composti
Più degradabili	n-butano, l-pentano, n-ottano	Benzina
	Nonano	Gasolio
	Metil butano, dimetilpentene, metilottano	Benzina
Mediamente degradabili	BTEX	Benzina
	Propilbenzene	Gasolio, cherosene
	Decano	Gasolio
	Dodecano	Cherosene
	Tridecano	Combustibili da riscaldamento
	Tetradecano	Oli lubrificanti
Meno degradabili	Naftalene	Gasolio
	Fluorantene	Cherosene
	Pirene	Oli da riscaldamento
	Acenaftene	Oli lubrificanti

Tabella 5.5 – Efficacia del biosparging in funzione della concentrazione di contaminanti

Concentrazione contaminanti	Efficacia del biosparging
Composti del petrolio ≤ 50000 ppm e Metalli pesanti ≤ 2500 ppm	Efficace
Composti del petrolio > 50000 ppm o Metalli pesanti > 2500 ppm	Inefficace: condizioni tossiche o inibitorie per la crescita batterica. Prevedibili lunghi tempi di trattamento.

Con cadenza quindicinale o settimanale andranno infine controllati i seguenti parametri per verificare l'efficacia del sistema di biosparging:

- livelli dei contaminanti, di CO₂, dell'Ossigeno disciolto e del pH nelle acque sotterranee;
- livelli dei contaminanti, di CO₂ e dell'Ossigeno nei gas estratti tramite il sistema di SVE (se presente);

- pressioni e portate nei pozzi di biosparging e nei pozzi di estrazione (se presenti).

L'andamento dei parametri controllati può essere utile per decidere eventuali variazioni di portata durante il trattamento. In particolare è possibile valutare quando sia opportuno terminare il trattamento di biosparging e passare a meccanismi di intervento differenti quali il monitoraggio dell'attenuazione naturale, che comporta lo spegnimento del sistema ma un costante controllo qualitativo delle acque sotterranee.

E' possibile inoltre eseguire prove respirometriche con cadenza periodica (ad esempio mensile) per verificare la tendenza del tasso di utilizzo di Ossigeno; in presenza di progressive minori aliquote di composti organici tale parametro dovrebbe diminuire nel tempo rispetto alle condizioni iniziali.

5.4 Verifiche finali

Al fine di procedere a valutare la chiusura dell'intervento di bonifica è necessario raccogliere una serie di documentazioni, di cui di seguito viene fornito un elenco sintetico.

- 1) Progetto originario di bonifica completo dei risultati della caratterizzazione del sito.
- 2) Relazione tecnica sull'impianto utilizzato, che evidenzi le eventuali difformità rispetto al progetto approvato, realizzate al fine di conseguire una migliore efficienza ed efficacia dell'intervento; in questo caso è necessario allegare una nuova documentazione tecnica.
- 3) Portate di immissione/aspirazione utilizzate e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di immissione/aspirazione e complessivi).
- 4) Nel caso di aspirazione, concentrazioni di inquinanti e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi).
- 5) Massa di contaminanti estratta (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi) e suo confronto con la massa iniziale presente.
- 6) Sistemi di monitoraggio ambientale presenti ed andamento delle misure nello spazio e nel tempo.
- 7) Monitoraggio delle emissioni.
- 8) Incidenti ed eventuali condizioni di gestione straordinaria degli impianti.

La valutazione di chiusura di un intervento di biosparging è del tutto analoga a quella utilizzata per l'AS (cfr. Cap. 4.5).

Si può effettuare un bilancio di massa delle sostanze biodegradate, da confrontare con la massa stimata inizialmente presente; nel calcolo, oltre alla presenza dei composti organici, deve essere considerata anche la reazione di ossidazione del Ferro.

Sostanzialmente però le decisioni sono basate sull'osservazione dei livelli di contaminanti nei pozzi di monitoraggio delle acque sotterranee e, se è stato applicato anche un sistema di SVE, dei livelli di contaminanti nei gas estratti.

Si può visualizzare graficamente l'andamento dei contaminanti nel tempo (Figura 5.2) e si valuta l'impatto del BS. Il BS perde efficacia quando la riduzione di composti contaminanti nelle acque raggiunge condizioni asintotiche.

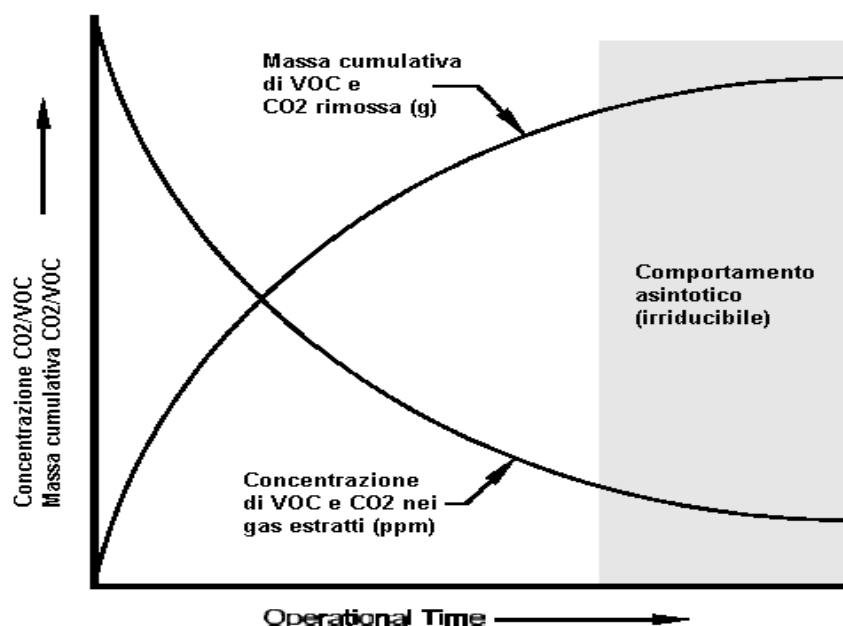


Figura 5.2 – Riduzione delle concentrazioni e rimozione della massa contaminate nei sistemi di biosparging

I parametri da considerare per la decisione di spegnimento del sistema sono vari, anche se la decisione finale relativa al risanamento riguarda solo la matrice originariamente contaminata, cioè l'acqua. In particolare per procedere allo spegnimento del sistema si dovranno valutare i seguenti parametri:

- riduzione della concentrazione dei VOC nei sistemi di recupero. Una riduzione graduale delle concentrazioni di VOC nei flussi di gas estratti (generalmente presso i pozzi di SVE) può indicare un impoverimento dei livelli di contaminanti nel terreno, almeno all'interno del raggio di influenza R.
- riduzione della concentrazione di CO₂ o aumento della concentrazione di O₂ nei gas estratti. Se si è effettuato un monitoraggio dei gas che riguardano il processo di respirazione, un cambiamento nelle loro concentrazioni può indicare l'esaurimento del materiale biodegradabile. Per la verifica di queste tendenze è possibile effettuare prove respirometriche.
- riduzione della concentrazione di VOC nelle acque sotterranee campionate dopo lo spegnimento del sistema di BS. In un primo tempo è possibile che vengano rilevate concentrazioni ancora alte di composti biodegradabili, che possono agire come solventi per altro materiale organico nelle acque sotterranee, risultando in un temporaneo aumento delle concentrazioni di VOC. Quando si verifica un decremento di queste concentrazioni, questo può essere effettivamente dovuto all'abbattimento definitivo dei composti biodegradabili.

Una volta verificata l'occorrenza di una di queste situazioni, e la sua persistenza per almeno un anno, si può procedere al campionamento finale delle acque sotterranee per la conferma della chiusura del sistema.

6 SOIL FLUSHING

Il lavaggio in situ del terreno contaminato o soil flushing (SF), che si differenzia da quello ex situ o soil washing (SW) consiste nell'immettere acqua sul suolo o nel sottosuolo, con eventuale aggiunta di additivi (per aumentare la solubilità degli inquinanti).

I contaminanti trasportati nel mezzo non saturo e saturo, successivamente soggetti al flusso idrico sotterraneo, devono poi essere estratti, ad esempio con prelievo da pozzi. Successivamente le acque estratte portate in superficie sono sottoposte a trattamento, prima di un loro eventuale riutilizzo per reiniezione.

Il lavaggio in situ migliora le prestazioni del tradizionale sistema di pump and treat in quanto, agendo direttamente sulla sorgente di contaminazione presente nel mezzo insaturo, favorisce un trasporto più veloce dei contaminanti verso la falda, consentendo una diminuzione dei tempi di intervento complessivi.

Nonostante la relativa scarsa diffusione a livello nazionale dell'intervento, si rivela in prospettiva una buona tecnica, anche se esistono difficoltà nella sua accettazione in ambito autorizzativo.

Tali difficoltà nascono anche dalle normative esistenti, in quanto il D.Lgs. 152/99 e modificazioni all'art. 30 (comma 1 e comma 2) prevede che:

1. E' vietato lo scarico diretto nelle acque sotterranee e nel sottosuolo.

2. In deroga a quanto previsto al comma 1 l'autorità competente, dopo indagine preventiva, può autorizzare gli scarichi nella stessa falda delle acque utilizzate per scopi geotermici, delle acque di infiltrazione di miniere o cave o delle acque pompate nel corso di determinati lavori di ingegneria civile, ivi comprese quelle degli impianti di scambio termico.

In condizioni particolari sono previste anche altre deroghe riguardanti lo scarico di acque risultanti dall'estrazione di idrocarburi nelle unità geologiche profonde da cui gli stessi idrocarburi sono stati estratti

Si consideri d'altronde che le acque utilizzate ai fini dell'applicazione del soil flushing non rientrano propriamente nella definizione di scarico che è così prevista all'Art. 2 del D.Lgs. 152/99:

bb) "scarico": qualsiasi immissione diretta di acque reflue liquide o semiliquide o comunque convogliabili tramite condotta, indipendentemente dalla loro natura inquinante e comunque effettuata anche previa depurazione, nelle acque superficiali, sotterranee, sul suolo, nel sottosuolo, nonché in reti fognarie. Sono escluse dalla nozione di scarico le immissioni di cui all'articolo 40".

Per quanto riguarda le acque reflue sempre all'Art. 2 del D.Lgs. 152/99 si hanno poi le seguenti definizioni:

g) "acque reflue domestiche": acque reflue provenienti da insediamenti di tipo residenziali e da servizio e derivanti prevalentemente dal metabolismo umano e da attività domestiche;

h) "acque reflue industriali": qualsiasi tipo di acque reflue scaricate da edifici in cui si svolgono attività commerciali o industriali, diverse dalle acque reflue domestiche e dalle acque meteoriche di dilavamento;

i) "acque reflue urbane": acque reflue domestiche o il miscuglio di acque reflue civili, di acque reflue industriali ovvero meteoriche di dilavamento;"

Inoltre la Comunità Europea prevede a tal proposito all'Art. 11 della Direttiva 2000/60/CE che:

"Gli Stati membri possono autorizzare inoltre, a determinate condizioni..... gli scarichi di piccoli quantitativi di sostanze finalizzati alla marcatura, alla protezione e al risanamento del corpo idrico, limitati al quantitativo strettamente necessario per le finalità in questione"

Appare quindi possibile risolvere a livello nazionale anche gli aspetti giuridico-amministrativi legati all'applicazione del soil flushing.

Stante comunque l'attenzione posta al problema della qualità delle acque sotterranee da parte delle Amministrazioni, le esperienze realizzate sono per ora limitate alla sola introduzione di acqua con elevate caratteristiche di qualità al fine della lisciviazione di terreni contaminati.

6.1 Caratteristiche principali

6.1.1 Applicabilità

Il soil flushing è applicabile su composti quali i composti in fase non acquosa (NAPL), i composti volatili (VOC) e semivolatili (SVOC), i PCB, i pesticidi alogenati, le diossine ed i furani, i cianuri ed i metalli.

La bassa permeabilità dei litotipi riduce le possibilità di trattamento. La permeabilità può anche essere modificata dalle sostanze introdotte nel trattamento, ad esempio i tensioattivi possono aderire al suolo modificandone la porosità originaria. Inoltre le reazioni dei fluidi iniettati possono ridurre la mobilità dei contaminanti.

Anche la profondità della zona contaminata rappresenta un'importante limitazione all'utilizzo della tecnica, in quanto influisce sui costi delle installazioni da realizzare, sulle manutenzioni periodiche e sul consumo energetico.

Un altro parametro importante è costituito dalla conducibilità idraulica del sottosuolo che, perché il sistema di trattamento tramite soil flushing sia efficiente, deve essere generalmente maggiore di 10^{-5} m/s, anche se è possibile avere minori efficienze con valori fino a 10^{-7} m/s.

In generale il soil flushing è maggiormente efficace laddove si ha una relativa omogeneità del sottosuolo, in cui i valori di conducibilità idraulica si mantengono all'interno di una variazione di un ordine di grandezza. Le condizioni di eterogeneità che rendono non applicabile o complessa l'applicazione del soil flushing sono costituite da: matrice fine

all'interno dei depositi permeabili, presenza di materiali vari di riporto, macroporosità e vie preferenziali di circolazione delle acque, fatturazione.

6.1.2 Principi operativi

Secondo lo schema riportato in Figura 6.1, relativo al trattamento di un acquifero non confinato, il soil flushing prevede i seguenti sistemi per poter trattare i terreni contaminati sopra o sotto il livello di falda:

- un sistema di iniezione dell'acqua che può essere costituito da: pozzi verticali o orizzontali, trincee o bacini disperdenti, gallerie di infiltrazione;
- un sistema di ripresa dell'acqua di lavaggio contaminata costituito da: pozzi verticali, trincee, dreni sotterranei;
- un sistema di trattamento delle acque contaminate prima dello scarico, riuso nel ciclo di lavaggio o riutilizzo per altri scopi.

L'iniezione di acqua può essere a gravità o in pressione.

Ai fini della gestione in sicurezza del lavaggio possono essere introdotti ulteriori elementi, quali ad esempio una barriera fisica che può costituire una cinturazione parziale dell'area da trattare. Il sistema di ripresa dell'acqua di lavaggio può essere integrato da un sistema di sicurezza mediante pozzo di spurgo posto più a valle, secondo la direzione del flusso idrico sotterraneo, al fine di poter affrontare situazioni di emergenza.

La rimozione dei contaminanti avviene per mezzo di solubilizzazione, formazione di emulsioni, reazioni chimiche. Allo stesso modo possono essere accelerate reazioni quali l'adsorbimento/desorbimento, acido/base, ossidazione/riduzione, soluzione/precipitazione, complessazione e biodegradazione. Per questa ragione il soil flushing ha una resa generalmente migliore rispetto al tradizionale sistema di pump and treat.

Per il lavaggio del suolo è possibile utilizzare alcune sostanze che favoriscano le reazioni desiderate. Le sostanze che possono essere utilizzate per le operazioni di soil flushing sono le seguenti:

- Acqua. Viene utilizzata per sostanze che hanno una elevata solubilità; per le sostanze organiche si ha come indicazione anche un $K_{ow} < 10$ come ad esempio nel caso di alcool a basso peso molecolare, fenoli, acidi carbossilici, etc..
- Tensioattivi e cosolventi. Mediante una selezione di idonei tensioattivi (detergenti o emulsionanti) è possibile rimuovere dal suolo anche composti idrofobici con scarsa solubilità come ad esempio i pesticidi clorurati, PCB, IPA, BTEX, etc.. L'azione dei cosolventi, come ad esempio l'alcool, permette di aumentare la solubilità di contaminanti idrofobici.
- Acidi e basi. Le soluzioni acide possono essere utilizzate per la rimozione di metalli, Sali acidi di metalli e di contaminanti organici basici. Le soluzioni basiche possono essere utilizzate per il trattamento di fenoli e metalli che possono essere legati a suoli ricchi di sostanza organica.

- Riducenti/ossidanti. L'utilizzo di agenti riducenti ed ossidanti è legato alle conoscenze delle condizioni presenti nel sito di trattamento, che possono essere esaminate mediante i diagrammi Eh-pH, in modo tale che si possa creare una diminuzione della tossicità dei contaminanti. Agenti riducenti possono ridurre gli ossidi di Ferro e Manganese che possono legare i metalli nei suoli. Agenti ossidanti possono essere utilizzati per ossidare composti clorurati e solventi organici. Riducenti ed ossidanti trasformano i metalli pesanti in forme più solubili.

Le sostanze aggiunte che possono comportare la trasformazione in composti meno tossici e solubili rispetto a quelli presenti nel sottosuolo comportano reazioni definite di fissazione geochimica. È il caso ad esempio dell'utilizzo di composti quali il metabisolfito di sodio, l'ossalato di sodio, il polifosforo di calcio e il solfato ferroso per il trattamento con soil flushing del Cromo esavalente, ridotto in Cromo trivalente con conseguente immobilizzazione nel terreno.

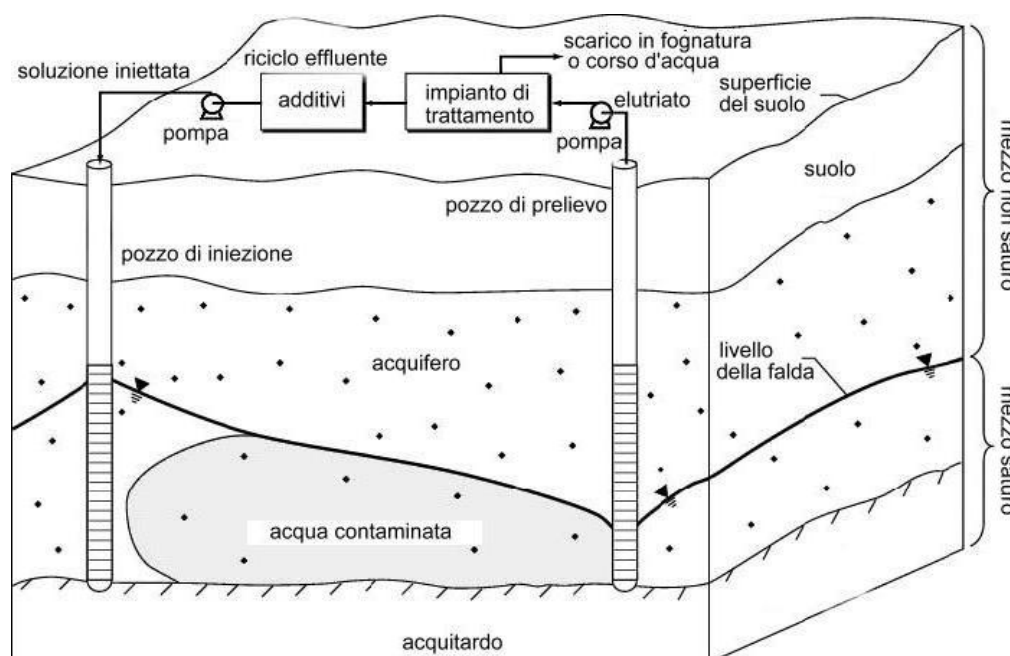


Figura 6.1 - Schema del soil flushing (da Roote D.S., 1997)

6.2 Verifiche preliminari

Affinché il sistema sia correttamente dimensionato, è necessario condurre diverse prove con le metodologie più appropriate. Generalmente tali prove consentono anche di valutare la distribuzione dei valori di conducibilità idraulica.

In genere sono utilizzate nel mezzo insaturo prove infiltrometriche e prove Lefranc (in foro); i valori sperimentali misurati tramite questo tipo di prove risultano generalmente sottostimati in quanto la saturazione dei terreni durante la prova non risulta completa.

Per il mezzo insaturo è possibile la ricostruzione della curva di conducibilità (variazione della conducibilità con il contenuto idrico del terreno) con metodi diretti ed indiretti.

La relazione tra conducibilità e contenuto idrico, indicata dalla funzione $k(\theta)$, e quella tra conducibilità e potenziale matriciale, indicata dalla funzione $k(\psi)$, sono entrambe rappresentabili con una funzione denominata curva di conducibilità idraulica, variabile con le caratteristiche del terreno.

Tabella 6.1 – Fattori critici di valutazione dell'efficacia del soil flusing: (da Mann et al., 1993, Rote D.S., 1997, U.S. Environmental Protection Agency, 1993 modificato)

Fattore critico per il sito	Efficacia			Dati necessari
	Bassa	Media	Alta	
Fase da trattare	Vapore	Liquida	disciolta	Partizione inquinante tra solido e liquido
Conducibilità idraulica*	Bassa ($<10^{-7}$ m/s)	Media (10^{-7} - 10^{-5} m/s)	Alta ($>10^{-5}$ m/s)	Caratterizzazione idrogeologica
Superficie*	Alta (>1 m ² /kg)	Media (0.1-1 m ² /kg)	Bassa (<0.1 m ² /kg)	Area specifica del suolo
Contenuto di Carbonio	Alto ($>10\%$ in peso)	Medio (1-10% in peso)	Basso ($<1\%$ in peso)	Carbonio organico totale del suolo (TOC)
pH, capacità tamponante	NS	NS	NS	pH del suolo, capacità tamponante
CEC e contenuto in argilla	alta	Media	bassa	Composizione del suolo, tessitura, CEC
Fatturazione	presente	-	assente	Caratterizzazione geologica
Fattore critico per la sostanza	Efficacia			Dati necessari
	bassa	Media	Alta	
Solubilità in acqua	Bassa (>100 mg/l)	Media (100-1000 mg/l)	Alta (>1000 mg/l)	Solubilità del contaminante
Adsorbimento nel suolo	Alta (>10000 l/kg)	Media (100-10000 l/kg)	Bassa (<100 l/kg)	Coefficiente di adsorbimento
Pressione di vapore	Alta (>100 mmHg)	Media (10-100 mmHg)	Bassa (<10 mmHg)	Pressione di vapore alla temperatura di campo
Viscosità del liquido	Alta (>20 cPoise)	Media (2-20 cPoise)	Bassa (<2 cPoise)	Viscosità del liquido alla temperatura di campo
Densità del liquido	Bassa (<1 g/cm ³)	Media (1-2 g/cm ³)	Alta (>2 g/cm ³)	Densità del liquido alla temperatura di campo
Kow	NS	NS	10-1000	Coefficiente di partizione – ottanolo/acqua

* fattori di importanza primaria, NS livelli di azione non specificati

Frequentemente tali funzioni vengono espresse anche in termini relativi rispetto alla conducibilità idraulica satura k_s (m/s) come:

$$k_r(\theta) = \frac{k(\theta)}{k_s} \quad [6.1]$$

$$k_r(\psi) = \frac{k(\psi)}{k_s} \quad [6.2]$$

in cui la conducibilità idraulica relativa è dunque compresa tra 0 ed 1.

La curva di conducibilità può essere misurata in laboratorio con i seguenti metodi: colonna di terreno, “provino lungo”, profili istantanei, psicrometri a termocoppia, permeametro a carico costante in foto, infiltrometro a tensione, crust test, ecc.

Il contenuto idrico volumetrico di aria, di acqua e totale, dal quale dipende la conducibilità idraulica satura, sono tra di loro in stretta relazione in quanto la porosità del terreno, che rappresenta la frazione di volume vuoto e occupabile da fluidi all'interno di un volume di riferimento del mezzo poroso, è occupata in condizioni ordinarie da acqua o aria e pertanto si avrà la seguente situazione:

$$\theta = \theta_a + \theta_s \quad [6.3]$$

essendo:

θ_w = contenuto idrico volumetrico

θ_a = contenuto volumetrico aria

$\theta = n$ = porosità totale (o contenuto idrico volumetrico a saturazione)

Questi parametri, oltre a rivestire un significato locale in quanto determinabili correntemente mediante analisi su campioni e in conseguenza condizionati dall'eterogeneità del mezzo, subiscono variazioni nel tempo ed è quindi difficoltoso stabilire un valore medio o una distribuzione.

Oltretutto la presenza di un maggiore quantitativo di acqua o aria determina un differente trasferimento della contaminazione nei diversi percorsi.

Il contenuto idrico volumetrico potrebbe essere definito mediante la conoscenza della curva di ritenzione di un terreno e dell'uso di tensiometri; esistono anche altri metodi di maggiore impegno tecnico economico, quali l'uso delle sonde TDR o a neutroni.

Stanti quindi queste limitazioni si possono utilizzare anche valori di letteratura (Clapp R.B., Homberger G.M., 1978) in relazione alla tessitura del suolo.

$$\theta_w = \theta \left(\frac{I_f}{k_s} \right)^{\frac{1}{2b+3}} \quad [6.4]$$

Essendo I_f il tasso di infiltrazione (m/anno) e k_s (m/anno) la conducibilità idraulica satura; il parametro $1/(2b+3)$ viene determinato mediante la Tabella 6.2.

Per quanto riguarda il mezzo saturo l'approccio sperimentale è maggiormente consolidato e si possono eseguire prove in foro e prove di pompaggio per caratterizzare la conducibilità idraulica satura di un terreno.

Un ulteriore elemento da considerare è rappresentato dall'esistenza delle diverse componenti del gradiente idraulico, in quanto è di fondamentale importanza il

contenimento delle acque di lavaggio. In presenza di limiti idrogeologici quali fiumi, laghi o substrato impermeabile si possono avere variazioni delle direzioni di flusso che complicano l'applicabilità e quindi l'efficienza del sistema.

Tabella 6.2 - Valori di porosità totale, contenuto idrico volumetrico, conducibilità idraulica satura e parametri di Brooks & Corey per diversi tipi di suoli

Classificazione USDA	Ks (m/anno)	θ	θ_w	λ_{BC}	$1/(2b+3)$
Argilla	5	0.38	0.38	0.09	0.039
Franco argilloso	20	0.41		0.31	0.050
Franco	60	0.43	0.26	0.56	0.073
Sabbioso franco	540	0.41	0.12	1.28	0.085
Limo		0.46	0.30	0.37	
Franco limoso	120	0.45		0.41	0.074
Argilla limosa	8	0.36	0.34	0.09	0.042
Franco argilloso-limoso	13	0.43		0.23	0.054
Sabbia	1830	0.43	0.076	1.68	0.090
Argilla sabbiosa	10	0.38	0.31	0.23	0.042
Franco sabbioso argilloso	40	0.39	0.24	0.48	0.058
Franco sabbioso	230	0.41	0.23	0.89	0.080

λ_{BC} = indice di distribuzione dei pori (Brooks, Corey, 1964)

In fase di progettazione di un sistema di soil flushing è importante determinare il volume dei pori, che viene definito come il volume di acqua contenuto in un determinato volume di suolo; all'interno della procedura di bonifica il volume dei pori è quello complessivamente interessato dal flusso imposto dall'opera (compreso tra l'area contaminata e il punto di presa dell'acqua di lavaggio).

Ai fini del risanamento il volume dei pori di acqua contaminata deve essere sostituito con la soluzione di lavaggio che provoca anche il progressivo risanamento anche della matrice solida con la quale l'acqua è a contatto. Si deve determinare il volume di soluzione inizialmente richiesto per il lavaggio e il tempo di sostituzione di un volume dei pori, determinato dalle caratteristiche di conducibilità idraulica del mezzo e dal suo grado di saturazione.

Ai fini del dimensionamento e della gestione in sicurezza dell'impianto devono essere considerati anche i seguenti aspetti:

- L'eccessiva infiltrazione di acque può provocare una mancata efficienza del sistema di recupero; è quindi consigliabile un lavaggio per fasi successivi di lavaggio, interrotti da pause, più che una immissione continua.
- Il freddo può danneggiare le apparecchiature di iniezione delle acque di lavaggio.
- La crescita di film batterici, soprattutto in presenza di Ferro e di soluzioni biodegradabili, può ostruire i sistemi di prelievo delle acque e di trattamento.
- In relazione alla molteplicità di contaminanti eventualmente presenti è da valutare la necessità di modificare in corso d'opera la qualità delle acque di lavaggio.

Mediante l'utilizzo di modelli di flusso ed eventualmente di trasporto, ormai di larga diffusione, è possibile dimensionare il sistema di iniezione, il sistema di recupero e il sistema di sicurezza.

Un'attenta revisione dei dati deve prevedere il controllo dei seguenti parametri:

- stratigrafia del sottosuolo nel mezzo saturo e insaturo;
- valori di conducibilità idraulica nel mezzo saturo ed insaturo;
- porosità del mezzo saturo ed insaturo;
- posizione ed escursione stagionale del livello della falda;
- distribuzione tridimensionale della contaminazione (tipo e concentrazioni).

In sede di test possono essere eseguite prove di laboratorio su colonne, ma è auspicabile una prova di campo.

Nell'ambito della revisione dei dati di progetto e realizzazione delle opere devono essere valutati gli elementi di seguito proposti:

- Inquadramento della struttura idrogeologica: deve essere stata definita la struttura idrogeologica dell'area fino al substrato dell'acquifero interessato dal trattamento, indicando anche i suoi rapporti con eventuali acquiferi più profondi. In particolare devono essere stati dettagliati i seguenti elementi: la litologia del mezzo non saturo, la litologia del mezzo saturo, i parametri idrogeologici, il flusso idrico sotterraneo e le variazioni stagionali, le escursioni del livello di falda.
- Prove di trattabilità laboratorio: devono essere esaminate le prove di laboratorio che sono state eseguite per poter verificare la fattibilità del trattamento. I campioni di suolo e acque sotterranee prelevate in sito sono utilizzati per questo tipo di prove. E' possibile effettuare prove in batch e prove in colonna, operando eventuali aggiustamenti del pH. I risultati sono espressi graficamente ed in tabelle in termini di: concentrazioni e massa estratte dopo le n fasi di flussaggio; bilancio di massa in termini di massa e concentrazione iniziale rispetto alla massa e concentrazione fluída e alla massa e concentrazione rimaste nel terreno.

E' possibile inoltre che sia stata eseguita una prova di estrazione per valutare in numero dei volumi dei pori da sostituire per raggiungere gli obiettivi progettuali. Mediante grafici e tabelle si esprime la diminuzione delle concentrazioni rispetto al numero di volumi dei pori.

- Eventuali sostanze aggiunte: nel caso di introduzione di ulteriori sostanze che provocano la fissazione geochimica dei composti presenti è necessario che siano specificati i seguenti elementi: tipo di sostanza utilizzata e concentrazione aggiunta; concentrazione iniziale e finale nel suolo e nelle acque di eluizione del contaminante; concentrazione finale del prodotto di trasformazione nel suolo e nelle acque; bilancio di massa.

Ulteriori prove possono essere eseguite ai fini della verifica della stabilizzazione ottenuta, valutando la reversibilità delle reazioni. Ad esempio se è avvenuta una

reazione di riduzione si opera un trattamento di ossidazione, ad esempio con acqua satura di Ossigeno e sottoponendo a flushing il terreno. Si misura successivamente la concentrazione dei contaminanti di partenza nel suolo e nelle acque di eluizione.

- Test pilota in sito: il test pilota deve essere eseguito in condizioni di sicurezza e per tale ragione deve essere attivo il sistema di recupero a valle e trattamento delle acque di lavaggio. Tale sistema deve essere stato dimensionato mediante modellazione matematica, che deve essere stata poi verificata sul campo mediante le misure piezometriche da eseguire, in modo tale che possa essere garantita la completa cattura del contaminante dilavato. Nella documentazione deve essere descritta l'installazione del campo prova, le caratteristiche dell'area contaminata e dei sistemi di iniezione, prelievo e trattamento delle acque, la tipologia e la frequenza del monitoraggio da eseguire. Deve essere riportata la descrizione e il risultato delle prove eseguite.
- Progettazione delle opere: nel progetto devono essere descritti: il sistema di immissione delle acque, il sistema di prelievo delle acque, il sistema di trattamento delle acque, il sistema di monitoraggio, i rifiuti prodotti durante le operazioni e il loro trattamento/smaltimento, il piano di sicurezza.

Una particolare attenzione sarà stata dedicata al sistema di iniezione-recupero mediante una sua modellazione che individui gli scenari cautelativi suddivisi in: scenari di intervento, considerando ad esempio il minimo e massimo piezometrico stagionale; scenari di emergenza, valutando gli interventi da attuare in caso di avarie del sistema.

6.3 Monitoraggio in corso d'opera

Durante il funzionamento del sistema, è necessario operare un'azione di monitoraggio continua, per verificare il corretto funzionamento del sistema, la sua tenuta idraulica e la sua efficacia in termini di effettiva rimozione dei contaminanti.

In particolare dovranno essere controllati periodicamente:

- i volumi di acqua utilizzata (iniettata e prelevata);
- la concentrazione e la massa degli eventuali reagenti utilizzati;
- la concentrazione delle acque prelevate;
- la concentrazione delle acque scaricate e/o riutilizzate;
- l'eventuale avanzamento del fronte umido (nel caso di presenza di tensiometri) e la concentrazione delle acque nel mezzo non saturo (nel caso di presenza di lisimetri);
- la massa degli inquinanti recuperati.

I dati raccolti in questa fase dovranno essere presentati sotto forma di tabelle e grafici; dovranno inoltre essere fornite indicazioni sulle modalità gestionali del sistema di soil flushing e sui controlli della tenuta idraulica del sistema, oltre ai certificati analitici originali.

Per quanto riguarda il monitoraggio del mezzo non saturo in Appendice 3 sono riportati sinteticamente i metodi di misura dell'umidità e per il prelievo di acque da sottoporre alle determinazioni analitiche.

6.4 Verifiche finali

Al fine di procedere a valutare la chiusura dell'intervento di bonifica è necessario raccogliere una serie di documentazioni, di cui si seguito viene fornito un elenco sintetico:

- 1) Progetto originario di bonifica completo dei risultati della caratterizzazione del sito.
- 2) Relazione tecnica sull'impianto utilizzato, che evidenzi le eventuali difformità al progetto approvato, realizzate al fine di conseguire una migliore efficienza ed efficacia dell'intervento; in questo caso è necessario allegare una nuova documentazione tecnica.
- 3) Portate di iniezione e di aspirazione utilizzate e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi).
- 4) Concentrazioni di inquinanti e loro distribuzione nello spazio e nel tempo (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi).
- 5) Massa di contaminanti estratta (valori suddivisi per punto di aspirazione e complessivi) e suo confronto con la massa iniziale presente.
- 6) Sistemi di monitoraggio ambientale presenti ed andamento delle misure nello spazio e nel tempo.
- 7) Monitoraggio delle emissioni.
- 8) Incidenti ed eventuali condizioni di gestione straordinaria degli impianti.

I parametri su cui effettuare le determinazioni analitiche dovranno essere:

- gli elementi o composti sottoposti a trattamento;
- le sostanze eventualmente aggiunte ai fini di migliorare la resa del lavaggio del suolo;
- le sostanze aggiunte ai fini della fissazione geochimica;

- gli eventuali prodotti di reazione tra sostanze sottoposte a trattamento e soluzioni di lavaggio.

Andranno nel complesso misurate le concentrazioni di questi parametri nelle diverse matrici ambientali: acque sotterranee, acque interstiziali e suoli.

Inoltre dovrà essere eseguito il bilancio di massa per essere sicuri che il quantitativo di contaminanti rimossi coincida con il quantitativo stimato inizialmente.

6.4.1 Concentrazione nelle acque sotterranee

A conclusione dell'intervento deve essere possibile raggiungere la concentrazione obiettivo di risanamento prevista. A tale scopo deve essere in prima istanza analizzata l'acqua prelevata da pozzi a valle della zona di lavaggio. Riportando su un grafico le concentrazioni si avrà un andamento del grafico del tipo rappresentato in Figura 6.2.

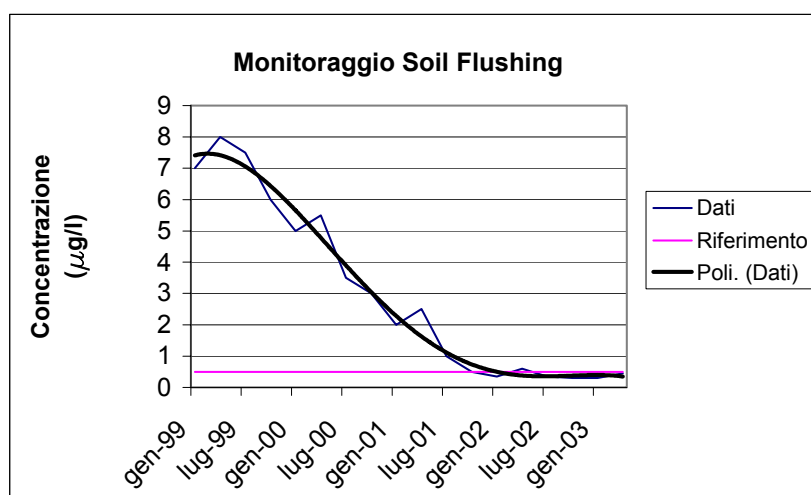


Figura 6.2 – Andamento delle concentrazioni dei contaminanti nel tempo durante un intervento di soil flushing

E' possibile che si verifichino anche fenomeni particolari quali:

- le concentrazioni delle sostanze contaminanti sono maggiori nell'acquifero e la concentrazione al pozzo risulta inferiore in seguito ad effetti di diluizione provocati dall'arrivo di acque da settori con minore contaminazione;
- gli inquinanti arrivano in modo ritardato e da settori dell'acquifero con velocità inferiori rispetto a quelle mediamente presenti.

Ciò provoca i noti fenomeni di rimbalzo delle concentrazioni rappresentati in Figura 6.3.

Per questa ragione è opportuno estendere nel tempo le misure sui sistemi di recupero (pozzi, trincee, etc.); la valutazione della conformità dovrà essere registrata in questi sistemi di recupero e non in quelli eventuali dei sistemi di sicurezza posti più a valle.

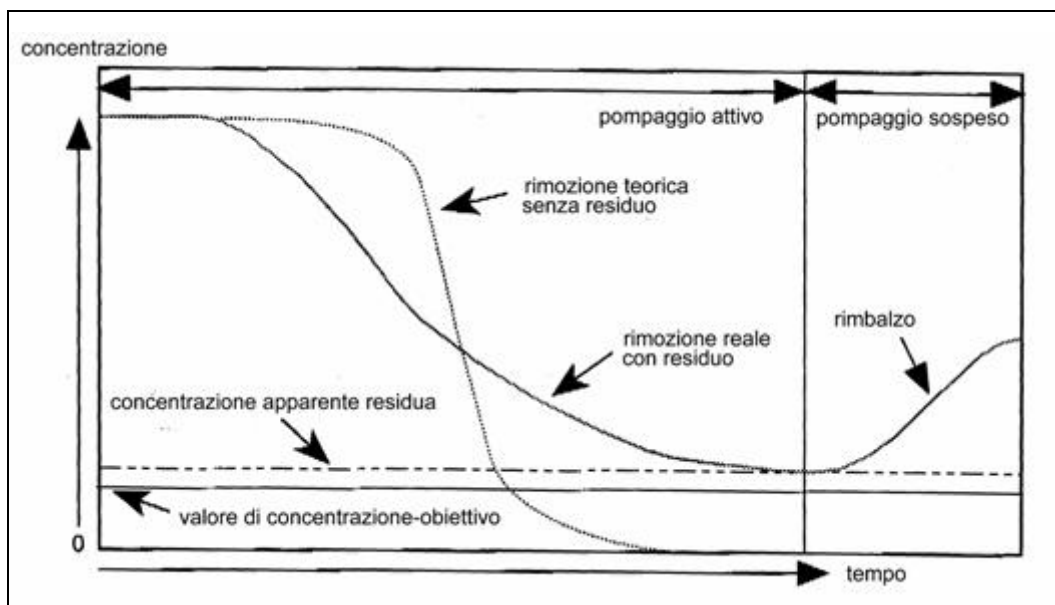


Figura 6.3 - Andamento di una curva di regressione teorica e di una reale con residuo e “rebound” (rimbalzo) successivo allo spegnimento del sistema di trattamento

Si possono manifestare diverse situazioni che sono illustrate negli schemi teorici di Figura 6.4.

- Il caso (a), nel quale si assiste ad una decrescita delle concentrazioni, può essere dovuto all'effettiva sottrazione di contaminanti alle acque sotterranee, che affluiscono così più pulite ai pozzi. Risultano tuttavia da valutare le situazioni in cui l'andamento registrato possa essere dovuto ad una marginalità del pozzo di monitoraggio rispetto al pennacchio e all'arrivo di acque pulite da un altro acquifero per drenanza.
- Il caso (b) presenta una rapida decrescita della contaminazione e ciò potrebbe essere dovuto ad una involontaria contaminazione del pozzo e pertanto devono essere valutati i dati costruttivi per escludere tale ipotesi.
- I casi (c) e (d) possono indicare l'arrivo di acque contaminate in modo impulsivo, come in presenza di mezzi fessurati, oppure l'effetto di rimbalzo dovuto alla scarsa miscibilità dei contaminanti (NAPL) con le acque sotterranee.
- I casi (e) ed (f) sono simili ed in particolare possono essere dovuti il primo ad un richiamo di acque contaminate provocato dai pozzi in pompaggio, in seguito alla deviazione delle linee di flusso. Il secondo può essere ascrivibile ad effetti di parziali reazioni chimico-fisiche e biologiche che avvengono nel pozzo senza flusso, provocato dal pompaggio e che sono interrotte dall'arrivo di acque nuove (caso f).
- I casi (g) e (h) rappresentano condizioni in cui è stato interessato un pennacchio isolato e per il secondo si può pensare anche ad una non idonea modalità di realizzazione del pozzo.

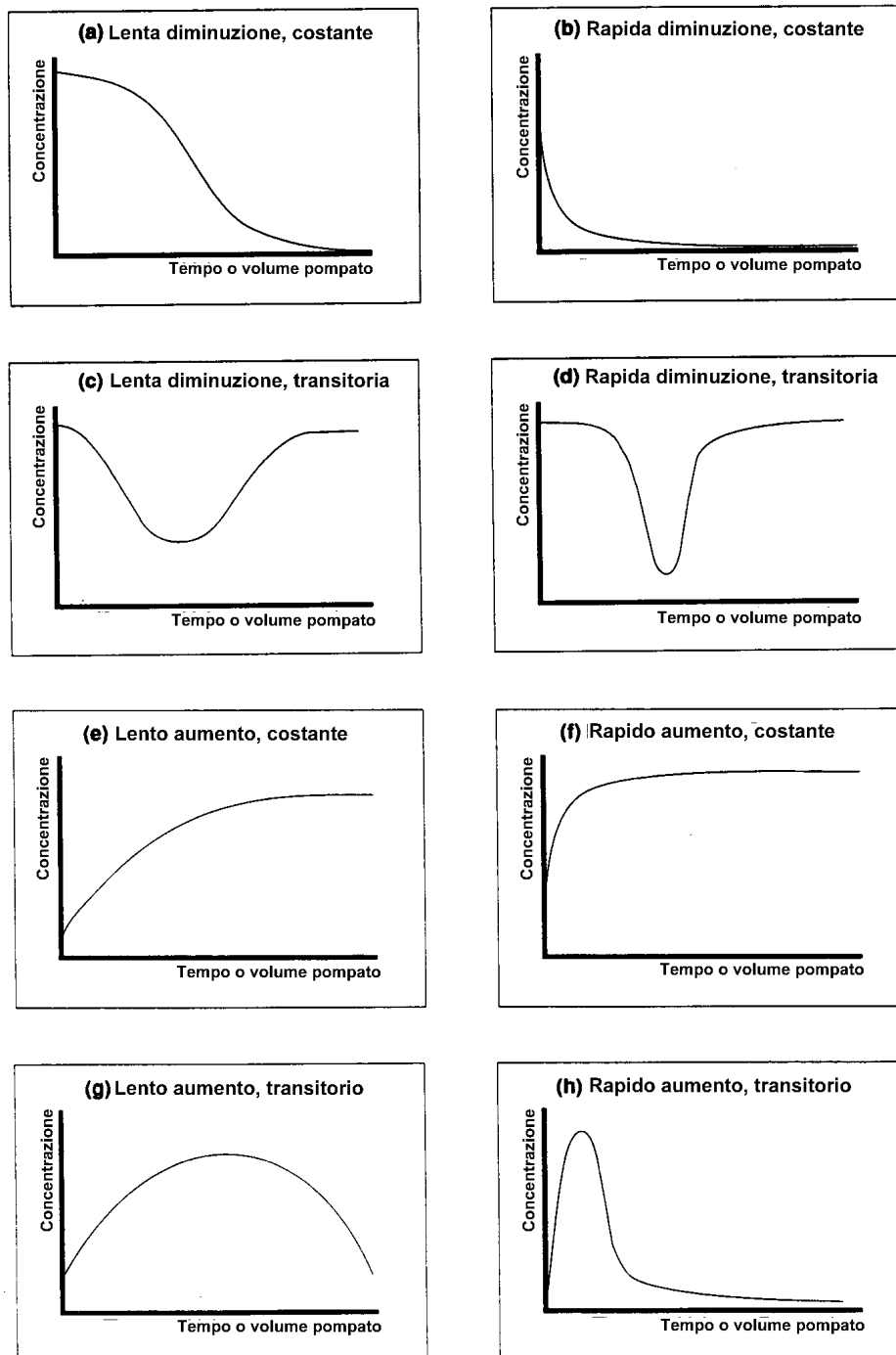


Figura 6.4 - Schema di andamento delle concentrazioni di un contaminante nei pozzi di monitoraggio

6.4.2 Concentrazione nelle acque interstiziali

Nel caso siano stati installati lisimetri per il prelievo di acque nel mezzo non saturo (Appendice 3) possono essere eseguiti prelievi per caratterizzare la qualità delle acque interstiziali.

Le concentrazioni di contaminanti nelle acque interstiziali, che costituiscono un eluato di campo, dovranno essere misurate per un certo periodo di tempo, in modo tale che i dati ottenuti possano essere rappresentativi dei diversi eventi idrologici che possono portare le acque nel sottosuolo.

6.4.3 Concentrazioni nei suoli

Nell'area interessata dal trattamento devono essere eseguiti sondaggi per il prelievo di campioni di terreni da sottoporre a determinazioni analitiche.

Si dovranno determinare le concentrazioni sul solido e sull'eluato. In Appendice 6 viene riportata la quantità di campioni suggerita per la determinazione delle concentrazioni dei contaminati nel terreno.

Deve essere prelevato ed analizzato un campione anche in presenza di variazioni significative di litologia o di evidenze di contaminazione.

6.4.4 Bilancio di massa

Il bilancio di massa relativo al lavaggio del suolo prende in considerazione le concentrazioni del contaminante nel suolo prima S_o (mg/kg) e alla conclusione dell'intervento S_f (mg/kg) secondo la seguente relazione:

$$S_o M_s = S_f M_s + C_w V_w \quad [6.5]$$

essendo M_s la massa di suolo lavato (kg), C_w la concentrazione dell'acqua di eluizione (mg/l) e V_w il volume di acqua utilizzato (l).

Il termine di sinistra rappresenta la massa di contaminante prima dell'intervento, mentre i termini di destra costituiscono la massa di contaminante residua dopo il trattamento con soil flushing e quella dilavata.

Considerando il raggiungimento di condizioni di equilibrio, le concentrazioni nelle due matrici ambientali sono in rapporto mediante la relazione:

$$S_f = K_d C_w \quad [6.6]$$

dove K_d rappresenta il coefficiente di partizione (l/kg).

Pertanto la concentrazione finale sarà data da:

$$S_f = \frac{1}{1 + \left(\frac{V_w}{M_s K_d} \right)} S_o \quad [6.7]$$

Poiché durante l'intervento, per avere un migliore controllo del sistema e anche per altre ragioni, si utilizzano n fasi in serie di lavaggio, la concentrazione finale sarà data da:

$$S_f = \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{V_{w1}}{M_s K_d} \right)} \times \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{w2}}{M_s K_d} \right)} \times \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{w3}}{M_s K_d} \right)} \times \dots \times \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{wn}}{M_s K_d} \right)} \right] S_o \quad [6.8]$$

Stante le condizioni di eterogeneità del sottosuolo, le conoscenze sulla effettiva concentrazione dei contaminanti e i valori assunti dai diversi parametri questo approccio serve solo a livello orientativo, per valutare l'ordine di grandezza delle concentrazioni e delle masse trattate.

BIBLIOGRAFIA

Abbondanzi F., Agostani L., Campisi T., Gussoni A., Malaspina F., Mingozi L., Raccagni M., Visani M., Iacondini A. (2003) – Bioremediation of a Soil Contaminated by PAHs: Effects of the Addition of Two Different Amendments on the Contaminant Final Concentration. *Atti del convegno CONSOIL, 2003*.

Aggarwal P.K., Hinchey R.E. (1991) - Monitoring in situ biodegradation of hydrocarbons by using stable carbon isotopes. *Environmental Science and Technology* 25: 1178-1180.

ASTM (1992) - Guide for pore-liquid sampling from the vadose zone. ASTM Committee D-18, D-4696, Philadelphia, Pennsylvania

ASTM (1993) - Guide for soil gas monitoring in the vadose zone. ASTM Committee D-18, D-5314, Philadelphia, Pennsylvania

ASTM (1995) - Standard practice for sampling waste and soils for volatile organics. ASTM Committee D-18, D4547-91, Philadelphia, Pennsylvania

Augustign D.C., Jessup R.E., Rao S.C., Wood A.L. (1994) – Remediation of Contaminated Soil by Solvent Flushing. ASCE, in *Journal of Environmental Engineering*, Jan/Feb 1994, Vol. 120, No. 1, 42-57.

Beretta G. P. (2001) – Gestione dei dati analitici in fase di caratterizzazione, bonifica e certificazione dei siti contaminati. *Atti della Giornata di Studio "Bonifica dei siti contaminati: Aspetti Giuridici e Amministrativi"*; Milano, 16 Novembre 2001.

Boersma P.M., Petersen F.S., Newman P., Huddleston R. (1993) – Use of Groundwater Sparging to effect Hydrocarbon Biodegradation. *Proc. 1993 Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration*. Nov. 11-12, Houston TX, API and NGWA, pp. 557-559, Washington D.C.

BRGM – Ministère de l'environnement (1992) – Méthodes d'analyses des gaz dans le sols pour diagnostic des pollution des sols et des nappes. Rapport BRGM R 35155, Orléans.

Brooks R.H., Corey A.J. (1964) - Hydraulic properties of porous media. *Hydrol. Paper* 3, Colo. State Univ., Fort Collins, CO.

Brown A.B., Payne R.E., Perlwitz P.F. (1993) – Air Sparging Pilot Testing at a Site Contaminated with Gasoline. *Proc. 1993 Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration*. Nov. 11-12, Houston TX, API and NGWA, pp. 429-444, Washington D.C.

Chini A., Del Frate A., Ruggeri C., Veggi S. (2003) – Soluzioni Tecniche per l'Applicazione dello Sparging e del Biosparging. In *"Siti Contaminati"* n. 3, 2003.

Clapp, R.B., Homberger G.M. (1978) - Empirical equations for some soil hydraulic properties. *Water Resources Research*, vol.14.

Confederazione Elvetica (2000) – Ordinanza sul risanamento dei siti inquinati (Ordinanza sui siti contaminati, Ositi). Consiglio federale svizzero, Ordinanza del 26 agosto 2000 (Stato 28 marzo 2000).

Corvaglia M.A., Riberti R. (2002) – Approccio metodologico per l'investigazione iniziale delle stazioni di servizio di distribuzione di carburanti. Atti del seminario "La caratterizzazione e la bonifica dei siti contaminati; Ravenna, 20 settembre 2002.

DiGiulio D.C., Varadhan R. (2001) - Development of recommendations and methods to support soil venting performance and closure. U.S. EPA, ORD, EPA/600/R-01/070.

Di Luise G., Sacchetti L. (2000) – Air Sparging. *Atti del 51° corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria-Ambientale; Milano, 26-30 Giugno 2000.*

Ducco F. (2000) – Bioventing e Soil Vapor Extraction. *Atti del 51° corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria-Ambientale; Milano, 26-30 Giugno 2000.*

Guerini A., Renoldi F., Saponaro S. (2003) – Bioventing ed estrazione di vapori. *Atti del 57° corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria-Ambientale; Milano, 17-22 Febbraio 2003.*

Harvey C.F., Haggerty R. e Gorelick S.M. (1994) – Aquifer remediation: A method for estimating mass transfer rate coefficients and an evaluation of pulsed pumping, *Water Resources Research*, 30(7):1979-1991.

Hinchee R.E. (1994) - Air Sparging for Site Remediation. Boca Raton, FL: Lewis Publishers.

Hinchee R.E., Leeson A. (1997) – Soil Bioventing: Principles and Practice. Lewis Publishers.

Hinchee R.E., Ong S.K. (1992) - A rapid in situ respiration test for measuring aerobic biodegradation rates of hydrocarbons in soil. *J. Air & Waste Management Association* 42(10): 1305-1312.

Johnson P.C., Kemblowski M.W., Clothart J.D. (1990) Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon Contaminated Soils by in-Situ Soil Venting. *Groundwater*, Vol. 28, No. 3

Lesson A., Johnson P.C., Johnson R.L., Hinchee R.E., McWhorter D.B. (1999) – Air Sparging Design Paradigm. Battelle, Columbus, Ohio.

Lundegard P.D. (1995) – Air Sparging: Much Ado About Mounding. In Hinchee R.E., Miller R.N., Johnson P.C. Editors, *In Situ Aeration: Air Sparging, Bioventing, and Related Remediation Processes*. Pp. 21-30, Battelle Press, Columbus OH

Mangherini E., Pozzi C. (2003) – Air Sparging. *Atti del 57° corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria-Ambientale; Milano, 17-22 Febbraio 2003.*

Mann M.J., Dalhstrom D., Esposito P., Everett L.G., Peterson G., Traver R.P., Kimball S.L., McKee C.R., Way S., Whitman D.L. (1993) – Soil Washing/Soil Flushing. *Innovative Site Remediation Technology*, Vol. 3 of 8, WASTECH, Anderson W.C. Editor, American Academy of Environmental Engineers.

Marley M.C., Bruell C.J. (1995) – In Situ Air Sparging: Evaluation of Petroleum Industry Sites and Considerations for Applicability, Design and Operation. American Petroleum Institute, Washington D.C., Publication Number 4609.

Marley M.C., Droste E.X., Hopkins H.H., Bruell C.J. (1996) – Use Air Sparging and Vapour Extraction to Remediate Subsurface Organics. *Environmental Engineering World* (March, April).

Marrin D.L. (1987). Soil gas sampling strategies: deep vs. shallow aquifers. *Proc., 1st National Outdoor Action Conf. of Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods; National Water Well Association, Dublin, OH*

Massman J.W. (1989) – Applying Groundwater Flow models in Vapour Extraction System Design. *Journal of Environmental engineering, vol.115, No.1.*

Repubblica Italiana (1999a) – “Disposizioni sulla tutela delle acque dall’inquinamento e recepimento della Direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall’inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole”. D.Lgs 11 maggio 1999, n.152, Suppl.Ord. alla G.U. n. 124 del 29 maggio 1999, Roma

Repubblica Italiana (1999c) – “Regolamento recante criteri, procedure e modalità di messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell’articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n.22 e successive modificazioni e integrazioni”. D.M. del 25 ottobre 1998, n. 471, Ministero dell’Ambiente, G.U. del 15 dicembre 1999, n. 293 Serie generale, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma

Roote D.S. (1997, 1998) - In Situ Flushing. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA.

Ruggeri R., Alberio S., Acquistapace C. (2004) – Ottimizzazione degli Interventi di Bioventing: Trattamento Termico Finalizzato al Miglioramento dei Processi di Biodegradazione.

Steimle R. (1997) – In Situ Flushing Team Meeting. U.S. Environmental Protection Agency for Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA.

Ta N., Leeson A., Smith L.A., Gibbs, J.T. (1996) – Technical Requirements to Consider When Preparing a Scope of Work for Full Scale Implementation of Bioventing. Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, California.

Texas Research Institute (1980) – Examination of Venting for Removal of Gasoline Vapors from Contaminated Soil. American Petroleum Institute, Washington D.C.

Thomas J., Ward H. (1989) – In situ bioremediation of organic contaminants in the subsurface. *Env. Sci. and Tech.*, 23:7.

Unione Europea (2000) – Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l’azione comunitaria in materia di acque. G.U. CEE L327/1 del 22 dicembre 2000

U.S. Army Corps of Engineers (1997) – In Situ Air Sparging. Engineering and Design. Engineer Manual (EM 1110-1-4005).

U.S. Army Corps of Engineers (1995) – Soil Vapor Extraction and Bioventing. Engineering and Design. Engineer Manual (EM 1110-1-4001).

U.S. Department of Energy (2001) – Well Injection Depth Extraction (WIDE) Soil Flushing. Office of Environmental Management, Office of Science and Technology.

U.S. Environmental Protection Agency (1982) – Aquatic Fate Process Data For Organic Priority Pollutants. Office of Water Regulation and Standards. Washington D.C.

U.S. Department of the Air Force (1992) – Test Plan and Technical Protocol for a Field Treatability Test for Bioventing. Environmental Services Office. Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE).

U.S. Environmental Protection Agency, (1991a) – Engineering Issue: In Situ Soil Flushing. EPA/540-2-91-021, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (1991b) – Site Characterization for Subsurface Remediation. EPA/625/R-91/026, Office of Research and Development, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency, (1993) – Engineering Forum Issue: Considerations in Deciding to Treat Contaminated Unsaturated Soils in Situ. EPA/540/S-94/500, Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (1995) - How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. (EPA 510-B-95-007).

U.S. Environmental Protection Agency (1995) – Bioventing Principles and Practice. Volume I: Bioventing Principles. (EPA 540-R-95-534a).

U.S. Environmental Protection Agency (1995) – Bioventing Principles and Practice. Volume II: Bioventing Design. (EPA 540-R-95-534a).

U.S. Environmental Protection Agency (1997a) - Expedited Site Assessment Tools for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Regulators. (EPA 510-B-97-001).

U.S. Environmental Protection Agency (1997) – Test Methods Evaluating Solid Waste, Physical-Chemical Methods. Update III of SW-846-Method 5035: Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Sample, Federal Register, June

U.S. Environmental Protection Agency (2001) - How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; and EPA 510-R-04-002).

Wayt H.J., Wilson D.J. (1989) – Soil clean up by in situ surfactant flushing. II. Theory of micellar solubilization. Separation Sci. and Tech., 24(12-13), 905-937.

Wilson D.J. (1989) – Soil clean up by in situ surfactant flushing. I. Mathematical modeling. Separation Sci. And Tech. 24(1), 863-892.

Wilson D.J. (1990) – Soil Washing and Flushing with Surfactants. Tennessee Water Resources Research Center, September 1990.

APPENDICE 1 – CAMPIONAMENTO IN SITU DI SOSTANZE VOLATILI NEL MEZZO INSATURO

Una notevole difficoltà nel monitoraggio di un sito contaminato è rappresentata dal campionamento dei composti volatili, in particolare quelli organici distinti in volatili (VOC) e semivolatili (SVOC). Si è spesso potuto notare che il campionamento del terreno può non mostrare traccia apprezzabile della loro presenza.

Questi composti possono essere così definiti:

- VOC: composti organici che volatilizzano velocemente a temperatura (20 °C) e pressione (1 atm) standard;
- SVOC: composti organici che volatilizzano in modo relativamente lento a temperatura (20 °C) e pressione (1 atm) standard.

Una definizione più precisa di questi composti può considerare parametri chimico-fisici sulla base dei quali sono stati compilati elenchi di sostanze (U.S. Environmental Protection Agency, 1982).

Un altro esempio di possibile definizione dei composti volatili può essere costituito dall'adozione dei limiti di utilizzo della tecnica del gas interstiziale (soil gas survey) con il metodo attivo che è dato da:

- indicatore di volatilità dei composti: pressione di vapore > 0.5 mm Hg;
- indicatore della tendenza di partizione tra l'acqua e il vapore: costante di Henry: > 0.1.

Definizioni più semplici di composti organici volatili potrebbero invece prevedere l'adozione di un punto di ebollizione inferiore a 280 °C a pressione di 1 atmosfera, in relazione anche alla maggiore disponibilità ed affidabilità di tale informazione nelle banche-dati.

Qualora si dovesse ad esempio procedere alla verifica dell'avanzamento di una bonifica tramite SVE, sarebbe opportuno porre particolare cautela nella produzione dei campioni da analizzare, in quanto la perdita di frazioni significative di questi composti può causare errori di valutazione.

I metodi di soil gas survey, generalmente adottati per questo scopo, sono esaminati in Appendice 2 a cui si rimanda.

Come indicato nel testo (Capitolo 2.3), al fine di orientare le successive indagini sul Come definito nel D.M. 471/99 il metodo attivo consiste nell'effettuare *"...una perforazione di piccolo diametro all'interno della quale viene immessa una sonda con una punta forata per il passaggio dell'aria. Creando una depressione viene pompato un volume di gas al di fuori del mezzo non saturo, che può essere analizzato in situ mediante fialette colorimetriche o gascromatografo da campo oppure può essere raccolto un campione da trasportare in laboratorio per le analisi. L'operazione dura poco tempo..."*.

In Tabella 1 è illustrata una rassegna dei metodi di indagine di campo più diffusi.

- **Fialette colorimetriche**

Le fialette colorimetriche consentono di misurare gas volatili e sono in grado di analizzare singoli elementi o composti. Sono molto versatili per la valutazione della contaminazione da idrocarburi volatili e VOC in genere.

Tabella 1 - Caratteristiche delle attrezzature da campo utilizzate per l'analisi di composti organici (U.S. Environmental Protection Agency, 1997b)

Metodo	Mezzo ¹			Analita	Prestazioni ²	Tempo analisi	Livello di esperienza	Limitazioni
	S	G	A					
Fialette colorimetriche		x	x	> 100 composti	1A/1B	5-15 minuti	Basso	Elevato grado di reattività incrociata
Sensori a fibre ottiche		x	x	VOC e SVOC $\geq$ C ₆	1A/1B	3-15 minuti	Basso	Non misura specifici costituenti
Test colorimetrici	x		x	Idrocarburi aromatici	1A/1B	10-20 minuti	Basso-medio	I colori possono essere poco distinguibili
FID/PID	x	x	x	VOC totali	1A/1B	1-30 minuti	Basso-medio	Non misura specifici costituenti
Test torbidimetrici	x			TPH di medio range	1B	15-20 minuti (25 per ora) ⁴	Medio	Non utilizzata per benzine
Test immunologici	x		x	TEX/TPH/PAH ⁽⁵⁾	1B	30-45 minuti (5-8 all'ora) ⁴	Medio	La reattività incrociata influenza le interpretazioni
Rilevatori portatili all'infrarosso	x		x	TPH con C ₆ – C ₂₆	2	5-20 minuti	Medio	VOC non accuratamente analizzati
Gascromatografo da campo	x	x	x	VOC e SVOC	2-3	10-60 minuti ⁵⁾	Medio-alto	Richiede tecnico esperto

1) S-suolo, G-gas interstiziale, A-acque

2) 1A-screening qualitativo (alto,medio,basso), 1B-screening qualitativo per ordine di grandezza concentrazioni, 2-delimitazione quantitativa-delimitazione specifici contaminanti, 3-delimitazione zone pulite (monitoraggio normativo, campioni puliti)

3) Se si opera in batch

4) Tempi lunghi se richiesti metodi di preparazione di elevata qualità

5) TEX-toluene, etilbenzene e xilene, TPH-idrocarburi totali, PAH-Idrocarburi Policiclici Aromatici

Si tratta di tubetti di vetro riempiti di sostanze reagenti che cambiano colore quando vengono esposti ad alcuni tipi di gas. I tubetti sono sigillati e riempiti con un materiale poroso ricoperto da reagenti colorati. Le estremità del tubetto vengono rotte e un volume noto di aria viene fatto passare attraverso il tubo con una determinata portata utilizzando una pompa a mano o elettrica. Durante il passaggio dell'aria i reagenti nel tubo si colorano per reazione con i gas ed è possibile leggere direttamente sul tubetto il valore di concentrazione del contaminante (Figura 1).

Le fiale colorimetriche forniscono una misura dei VOC nell'atmosfera, ma possono fornire un'indicazione indiretta della contaminazione nel suolo e nelle acque sotterranee se utilizzate con strumentazioni idonee per l'analisi del gas interstiziale e dello spazio di testa per i liquidi.

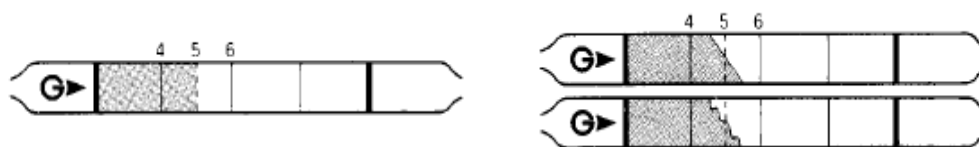


Figura 1 – Esempio di fiale colorimetriche

Per l'analisi dei gas interstiziali si utilizza una sonda che viene spinta nel suolo fino ad una determinata profondità e a questo punto viene inserita una fiala nel campionatore vicino alla punta della sonda e collegata alla superficie con un tubo. Dopo aver fatto passare l'aria attraverso la fiala, la sonda viene estratta ed è possibile effettuare la lettura della concentrazione del gas.

Tramite altri equipaggiamenti di prova per liquidi è possibile analizzare anche lo spazio di testa.

Esistono due tipi di equipaggiamento:

- una bottiglia dove il liquido viene areato, causando la separazione dei volatili dal liquido e concentrandoli nello spazio di testa;
- una bottiglia sigillata che viene agitata consentendo la concentrazione dei volatili nello spazio di testa.

Nel primo tipo di equipaggiamento, un tubetto fenestrato è inserito in una bottiglia contenente un certo volume d'acqua (Figura 2). Una quantità d'aria nota viene fatta passare attraverso il tubetto per aerare il campione. L'aria raccolta nello spazio di testa viene poi fatta passare attraverso una fiala colorimetrica per essere analizzata. Successivamente la concentrazione nello spazio di testa viene trasformata in una concentrazione nel liquido tramite correzioni di calibrazione e di temperatura.

Esistono fiale colorimetriche in grado di rilevare molti composti. Generalmente le fiale per gli Idrocarburi forniscono letture espresse in parti per milione in volume (ppm_V). I dati ottenuti sono di tipo qualitativo (alto, medio, basso) per le analisi di gas interstiziali, mentre per le acque forniscono anche l'ordine di grandezza delle concentrazioni.

Un limite di questo metodo è la possibilità di reazioni incrociate tra composti a comportamento simile, che possono fornire false letture e inoltre le fiale funzionano solo in determinati intervalli di temperature (tra 0 e 30-40°C).

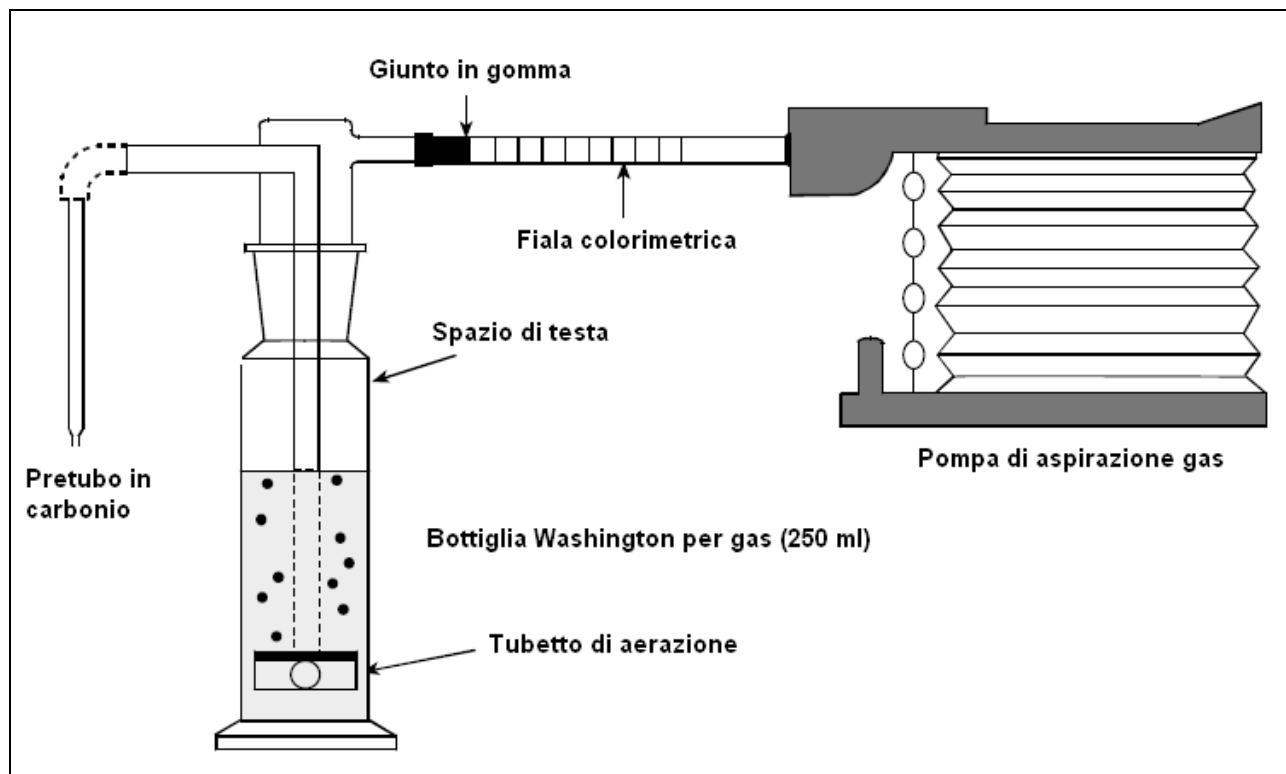


Figura 2 - Equipaggiamento per la misura delle concentrazioni di gas nello spazio di testa (U.S. Environmental Protection Agency, 1997)

- **Sensori chimici a fibre ottiche**

I sensori chimici a fibre ottiche possono essere utilizzati per misure semiquantitative di VOC e SVOC nelle acque e nei gas interstiziali, ma possono anche essere utilizzati per misure in continuo nei pozzi di estrazione di gas, nei pozzi di monitoraggio o nei pozzi per acqua.

Questi sensori utilizzano una fibra ottica ricoperta da una sostanza idrofobica/organofillica che misura gli Idrocarburi. L'indice di rifrazione della copertura della fibra ottica cambia in modo direttamente proporzionale alla concentrazione di Idrocarburi nell'acqua o nell'aria. La variazione dell'indice di rifrazione viene determinata misurando la quantità di luce trasmessa dalla fibra ottica. Il risultato dipende dal numero e dal tipo di Idrocarburi presenti.

Per le analisi nei pozzi per acqua, prima di procedere all'analisi è necessario pulire il sensore e calibrarlo sullo zero in una soluzione di acqua distillata a temperatura simile ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) a quella dell'acqua del pozzo. La calibrazione deve essere controllata periodicamente tramite l'uso di standard forniti dal costruttore. Per misurare la concentrazione di Idrocarburi nei pozzi per acqua si effettuano misure in continuo; si rimuove la pompa dalla soluzione di acqua distillata e la si immerge nel pozzo alla profondità desiderata. Se

durante la prova si nota una forte variazione della temperatura ($> 0.1^{\circ}\text{C}$ ogni 4 secondi), è necessario prolungare l'analisi fino a 5 minuti per compensare le variazioni.

Per le analisi nei pozzi di estrazione di gas in sistemi tipo SVE o bioventing, il sistema va pulito e azzerato tramite una borsa Tedlar contenente 5 l di aria zero (Idrocarburi totali $< 0,1$ ppm) e calibrato tramite standard di cantiere o forniti dal costruttore. Prima della misura si utilizza un tubo di umidità per azzerare la sonda alla stessa umidità a cui avverrà la misura. La sonda viene successivamente calata alla profondità voluta. Quando le letture si stabilizzano, la misura può essere registrata. Il tempo richiesto dipende dalla differenza di temperatura tra l'azzeramento della sonda ed il pozzo. Dopo aver effettuato la misura la sonda deve essere lasciata all'aria aperta per 5 minuti per consentire ai vapori di dissiparsi.

Questi sensori sono in grado di rilevare VOC e SVOC con 6 atomi di Carbonio o più. La risposta, che è proporzionale alla quantità di Idrocarburi presenti nel campione, può essere influenzata dalla temperatura. La temperatura ottimale per i sensori a fibre ottiche è tra 10 e 30°C .

- **Test colorimetrici**

I test colorimetrici forniscono una stima semiquantitativa degli Idrocarburi aromatici nei terreni e nelle acque. Possono fornire dati sia su gruppi di composti (BTEX, IPA, ecc.) sia sui singoli composti. Il metodo di valutazione più utilizzato è il confronto visivo dei risultati del campione con fotografie campione di alcune sostanze specifiche (benzina, gasolio, ecc.).

I test colorimetrici per l'analisi di idrocarburi creano composti di colori intensi tramite la reazione di alchilazione di Friedel-Crafts. Il colore (es. arancio, viola) indica il tipo di composto, mentre l'intensità del colore è direttamente proporzionale alla concentrazione.

Esistono equipaggiamenti di analisi per i suoli e per le acque, che comprendono i reagenti e gli strumenti per l'estrazione e l'analisi colorimetrica degli Idrocarburi aromatici. Per il raffronto dei risultati di terreno si utilizzano carte dei colori create con concentrazioni note di diversi composti e consentono di determinare il tipo di composto e la sua concentrazione approssimata.

Per l'analisi delle acque si versa l'acqua in un imbuto separatore, si aggiunge il solvente/estratto (un radicale alchilico) al campione e si agita e si attende finché il solvente/estratto si deposita sul fondo dell'imbuto separatore. Si svuota l'estratto in un tubetto per il test, si aggiunge il catalizzatore e si agita mentre avviene la reazione. Infine si confronta il colore del campione nel tubetto di analisi (precipitato) con la carta dei colori standard.

Per l'analisi dei suoli si misura il campione di terreno, si aggiunge il solvente/estratto al suolo e si agita vigorosamente, dopodiché si attende che il solvente e l'estratto si separino. Si versa l'estratto in un tubetto, si aggiunge il catalizzatore e si agita. Infine si confronta il colore del precipitato nel tubetto con le carte standard dei colori.

I kit per i test colorimetrici possono essere utilizzati per l'analisi degli Idrocarburi aromatici e policiclici aromatici nei terreni e nelle acque. Nei terreni il limite di rilevabilità è tra 1 e 10

ppm, mentre per le acque è <1 ppm. Un limite di questo metodo è che nel confronto con le carte standard dei colori può risultare difficile individuare i colori e le concentrazioni dei composti, soprattutto quando le concentrazioni sono basse. Inoltre in presenza di miscele di composti, alcuni aromatici leggeri (come i BTEX) che assumono un colore arancio, possono essere coperti da composti più pesanti (come gli IPA) che assumono un colore violetto. In pratica è necessario sapere quali composti sono presenti prima di effettuare l'analisi.

Questo tipo di analisi può essere inficiata da diversi fattori:

- la presenza di solventi clorurati può dare falsi positivi per i suoli e le acque;
- interferenze di colore per suoli ricchi in materia organica o argillosi possono rendere difficile l'interpretazione dei colori;
- l'estrazione del contaminante da terreni argillosi è difficile perché tendono a compattarsi;
- i prodotti delle reazioni sono sensibili ai raggi UV e tendono a scurirsi nel tempo, causando possibili sovrastime delle concentrazioni dei composti e pertanto l'analisi ed il confronto vanno effettuati entro 30 minuti dalla formazione del colore.

L'analisi di campioni con test colorimetrici comporta la produzione di sostanze tossiche che vanno smaltite dopo l'utilizzo. Normalmente i test esausti vengono rispediti al costruttore per lo smaltimento.

I risultati ottenuti tramite questi test, per quanto riguarda i suoli, sono di tipo qualitativo a causa dei possibili errori di interpretazione, delle possibili interferenze, ecc. I risultati ottenibili sulle acque sono più accurati e risultano di tipo semiquantitativo.

È possibile utilizzare uno spettrofotometro portatile con un software dedicato che consente una misura strumentale e quindi oggettiva dell'intensità del colore, migliorando notevolmente la qualità delle analisi ottenute.

- **Metodi analitici con FID (Flame Ionization Detectors) e PID (Photoionization Detectors)**

Questi metodi servono per individuare i VOC totali in un campione. Non sono comunque in grado di individuare i singoli composti, ma solo il grado di contaminazione totale.

I due tipi di strumenti più comunemente usati nell'analisi dei VOC totali sono i rivelatori a ionizzazione di fiamma (FID) o i rivelatori a fotoionizzazione (PID).

Il FID sfrutta una fiamma ad Idrogeno per ionizzare i vapori organici. La corrente elettrica generata dagli ioni liberi, chiamata risposta strumentale, è proporzionale alla concentrazione di composti volatili presenti nel campione. Si ottengono buoni risultati sulla maggior parte dei gas organici, ma i risultati migliori si ottengono sugli Idrocarburi alifatici, perché bruciano meglio degli Idrocarburi aromatici. La strumentazione viene generalmente calibrata con metano.

Il PID sfrutta una luce ultravioletta per ionizzare i vapori organici. Come per i FID la risposta strumentale è proporzionale alla concentrazione dei gas analizzati. I composti a maggiori potenziali di ionizzazione (gli alifatici) richiedono una maggiore energia di ionizzazione, quindi la forza della lampada UV determina il tipo di composto che viene ionizzato. L'energia della lampada UV varia tra 8.4 e 11.7 eV. La strumentazione viene generalmente calibrata con isobutilene e fornisce risultati migliori sugli Idrocarburi aromatici, ma con lampade ad alta energia è possibile rilevare anche alcuni alifatici.

Oltre alla differente capacità di rilevare alifatici ed aromatici, quando si sceglie di utilizzare un PID o un FID vanno considerati altri aspetti:

- i fattori di risposta verso composti specifici, diversi da costruttore a costruttore, sono importanti da conoscere quando si effettua il calcolo delle concentrazioni; quindi si opta per il rivelatore che amplifica di più la risposta sui composti di interesse;
- i FID rimangono lineari da 1 a 1000 ppm_V ed alcuni raggiungono le 10000 ppm_V; i PID restano lineari da 1 a 300 ppm_V ed in casi particolari fino a 750 ppm_V;
- la maggior parte dei PID sono disturbati dalle correnti elettriche (linee elettriche vicine);
- i PID possono operare in condizioni di alta umidità relativa e scarsità di Ossigeno, ma necessitano di calibrazione tramite gas per approssimare le condizioni di prova;
- i FID possono operare con alta umidità relativa, ma scarsità di Ossigeno o un eccesso di CO₂ possono estinguere la fiamma;
- i FID richiedono una certa esperienza di utilizzo;
- i FID richiedono una fonte di Idrogeno che non sempre è disponibile e necessita di particolari cautele nel trasporto e nell'utilizzo;
- i PID sono soggetti a falsi bassi valori quando la concentrazione di metano è > 1% mentre i FID hanno il problema opposto di essere molto sensibili al metano e di dare falsi positivi;
- entrambi gli strumenti sono disturbati da bassi flussi d'aria e nessuno di essi è accurato a temperature inferiori a 0°C.

Questi metodi analitici forniscono un'indicazione indiretta delle concentrazioni di contaminanti nelle acque e nei suoli, misurando i composti organici che si frazionano nello spazio di testa. Esistono tre metodi che si possono utilizzare con i PID e i FID: misure della qualità atmosferica, esame qualitativo dello spazio di testa ed analisi dello spazio di testa, ciascuna con livelli di qualità diversi.

Le misure della qualità atmosferica vengono effettuate tramite lettura diretta con FID o PID appena sopra la superficie del campione di terreno o di acqua. È un metodo comunemente utilizzato per determinare quali campioni dovranno essere analizzati con una maggiore qualità o per ubicare eventuali campionamenti futuri.

Per effettuare un esame dello spazio di testa si deve posizionare il campione di acqua o di terreno in un contenitore a tenuta, riempiendolo per metà o per due terzi. Il contenitore può

essere riscaldato o agitato per stimolare la partizione degli Idrocarburi nello spazio di testa. Lo spazio di testa viene quindi misurato tramite PID o FID. Questo metodo fornisce buoni risultati, che possono essere utilizzati per stimare le concentrazioni relative, tuttavia le letture possono essere inficiate da numerosi fattori quali: il tipo di terreno e la sua umidità, la diluizione di aria nel contenitore, le variazioni di temperatura, i tempi di preparazione ed analisi del campione.

L'analisi dello spazio di testa è simile allo screening del metodo precedente, ma le procedure sono più controllabili e risultano più accurate. Una quantità nota di terreno o di acqua viene posta in una borsa di polietilene. Ai campioni di terreno viene aggiunto un certo volume di acqua deionizzata per facilitare la partizione dei vapori organici. La borsa viene poi gonfiata ed il campione agitato. Dopo un determinato lasso di tempo si misura lo spazio di testa tramite PID o FID. Queste procedure prevedono anche lo sviluppo di una curva di calibrazione tramite standard di terreno. Ciò consente una migliore interpretazione della risposta strumentale e il confronto tra campioni a concentrazioni note.

Le misure dell'aria sono di tipo qualitativo ed hanno un limite di rilevabilità di 100 ppm_v. L'esame dello spazio di testa è anch'esso di tipo qualitativo pur avendo limiti di rilevabilità da 10 a 100 ppm_v. L'analisi dello spazio di testa è di tipo semiquantitativo perché fornisce un'indicazione dell'ordine di grandezza della contaminazione, ma non fornisce dati di concentrazione di specifici composti. Il limite di rilevabilità è di circa 1 ppm_v. Per tutti e tre i metodi, terreni con alta percentuale di materia organica o molto argillosi possono fornire pessimi risultati. Inoltre si hanno pessimi risultati anche su benzine non fresche o alterate.

- **Test torbidimetrici**

I kit per i test torbidimetrici si utilizzano per misurare il contenuto di Idrocarburi totali nel suolo. Questi test forniscono una valutazione quantitativa della presenza di idrocarburi a peso medio (gasolio, oli combustibili, grassi) nei suoli. I test torbidimetrici possono essere utilizzati per identificare aree sorgente di contaminazione nella zona insatura. Questo metodo si adatta anche all'analisi degli Idrocarburi nelle acque.

La quantità di Idrocarburi nel suolo viene misurata in modo indiretto portando in sospensione gli Idrocarburi estratti dal terreno e poi misurando la torbidità della sospensione tramite un torbidimetro. In sospensione gli Idrocarburi, essendo poco solubili, restano separati dall'acqua ma sospesi. La concentrazione degli Idrocarburi nel terreno è direttamente proporzionale alla torbidità misurata, pertanto è possibile sviluppare una curva di calibrazione per stimare la quantità di idrocarburi presenti.

I kit di analisi per i terreni fanno uso di solventi di estrazione, reagenti analitici e torbidimetro portatile per valutare il livello di contaminazione. Il test viene condotto in tre fasi:

- estrazione: per estrarre gli idrocarburi dal campione di terreno si utilizza un solvente a base di metanolo (senza CFC) e il campione viene agitato lasciando poi sedimentare il terreno;
- filtrazione: l'estratto viene separato dal terreno tramite un filtro e messo in una boccetta con una soluzione rivelatrice;

- analisi: quando la soluzione raggiunge l'equilibrio si esegue una lettura con il torbidimetro e il valore di torbidità è proporzionale alla quantità di Idrocarburi presenti.

I composti dovrebbero essere identificati prima di utilizzare questo metodo, per poter selezionare un fattore di risposta dalle tabelle fornite dal produttore. La calibrazione può essere effettuata utilizzando come bianco una fialetta di solvente di estrazione e lo standard di calibrazione fornito nel kit. I campioni possono essere analizzati individualmente o a gruppi. La prestazione migliore si ottiene analizzando gruppi di 10 campioni insieme ad un bianco e ad uno standard.

Questo metodo, che è più sensibile per gli Idrocarburi ad alto peso molecolare, fornisce i migliori risultati con idrocarburi con C_{10} e C_{12} . Questi test forniscono risultati con concentrazioni di 1 ppm. I terreni ricchi in materia organica possono limitare l'efficacia dell'estrazione o causare interferenze positive. I livelli di fondo nelle aree adiacenti non contaminate possono essere utilizzati per correggere i risultati. La temperatura di utilizzo di questi test varia dai 4 ai 40°C. L'eccessiva umidità del campione può causare una diluizione degli Idrocarburi nell'estratto e quindi un'interferenza negativa.

• **Test immunologici**

I test immunologici possono essere utilizzati per misurare gli Idrocarburi nei terreni e nelle acque. Questi test forniscono un esame quantitativo dei campioni e possono determinare se un campione supera o meno un determinato valore (ad esempio se il campione è pulito).

I test immunologici fanno uso di anticorpi (proteine sviluppate dagli organismi viventi come parte del loro sistema immunitario per identificare oggetti estranei) per individuare e misurare i composti di interesse (gli antigeni) con l'uso di reazioni anticorpi-antigeni. Gli anticorpi sono molto utili nella rilevazione di alcuni composti specifici.

Per semplificare le analisi, i kit per i test immunologici utilizzano particolari reagenti, chiamati coniugati di enzimi, che consentono lo sviluppo di colori. Questi enzimi sono una combinazione di molecole del composto da rilevare e di molecole specializzate dell'enzima. Durante l'analisi il coniugato di enzimi ed il campione vengono miscelati con gli anticorpi contemporaneamente, sviluppando così una lotta per l'occupazione dei legami sugli anticorpi disponibili (Figura 3).

Dopo un certo tempo necessario agli anticorpi per legarsi, il sistema viene lavato e viene aggiunta una soluzione di fondo. Questa soluzione reagisce con i coniugati di enzimi legati agli anticorpi, producendo un colore. Pertanto, per la maggior parte dei test immunologici, il colore è inversamente proporzionale alla concentrazione del contaminante (più scuro risulta il colore, minore risulta la concentrazione del contaminante). La concentrazione finale viene determinata confrontando il colore con gli standard di riferimento, visivamente, con un fotometro portatile o con un misuratore di riflesso ottico.

Le procedure dei test immunologici variano a seconda del produttore, ma è comunque possibile individuare delle procedure comuni. Esistono metodi per le analisi sia delle acque che dei terreni. I campioni di acqua possono essere analizzati direttamente, mentre

i campioni di terreno richiedono un processo di estrazione ed un'analisi indiretta. I kit di analisi vengono utilizzati per esami semiquantitativi.

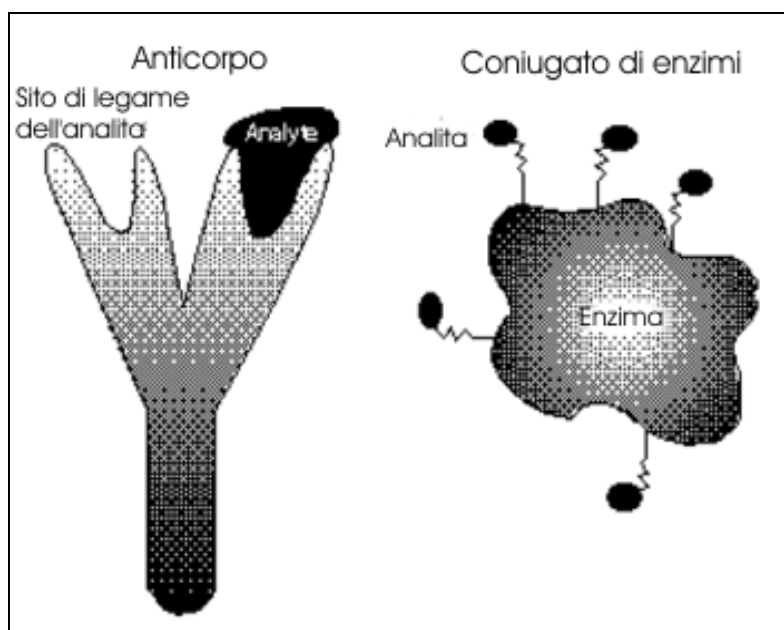


Figura 3 – Schema dei possibili legami tra analiti e enzimi (U.S. Environmental Protection Agency, 1997)

La procedura consiste nel fissare un livello di azione ed osservare se la concentrazione del contaminante risulta sopra o sotto quel livello. È anche possibile fissare diversi livelli d'azione e vedere se il campione cade in un determinato intervallo. Si possono utilizzare curve di calibrazione con più punti per definire ulteriormente le concentrazioni. Queste curve vengono generate tramite gli standard forniti dai produttori. È possibile effettuare analisi multiple a gruppi insieme a standard e bianchi.

Per analizzare le acque si adotta la seguente procedura:

- il campione viene posizionato in una cella di reazione o in un tubicino contenente gli anticorpi specifici per l'analita;
- si aggiunge un coniugato di enzimi;
- dopo un certo tempo il campione viene lavato, mantenendo l'analita e i coniugati di enzimi legati agli anticorpi;
- si aggiungono i reagenti coloranti e si lasciano agire;
- si aggiunge una soluzione di arresto e si valuta la concentrazione del contaminante.

Per l'analisi di campioni di terreno si utilizza lo stesso kit delle acque ma con alcuni passaggi in più per l'estrazione degli analiti, adottando la seguente procedura:

- si aggiunge al campione di terreno un solvente a base di alcool (metanolo) per estrarre il contaminante;

- la miscela viene agitata per disgregare il terreno e migliorare l'estrazione;
- l'estratto viene posto in una cella di reazione o in tubetto contenente gli anticorpi;
- si aggiungono i coniugati di enzimi e si procede come per l'acqua.

I test immunologici per le acque e per i terreni sono adatti alla rilevazione di Idrocarburi a catena corta (BTEX), IPA e di Idrocarburi totali. I test possono essere condotti come esami semiquantitativi, ma possono essere utilizzati con valori di riferimento per determinare se un campione sia pulito o meno. Questi test non sono adatti per l'analisi di oli lubrificanti ed idraulici. I limiti di rilevabilità per le analisi nelle acque sono dell'ordine dei ppb, mentre per i suoli sono dell'ordine dei ppm.

Esistono numerosi fattori che possono inficiare i risultati dei test immunologici:

- i test sono progettati per specifici analiti o per gruppi di analiti, ma non sono in grado di misurare una categoria ampia come gli Idrocarburi, pertanto le analisi sugli Idrocarburi totali non rilevano tutti i composti presenti nel carburante;
- possono verificarsi reazioni incrociate con risultati di falso positivo, pur essendo possibile effettuare correzioni per molti composti tramite dati forniti dal produttore.
- i kit per i BTEX rilevano un gran numero di Idrocarburi a catena corta perché il benzene è difficile da rilevare. Questi kit forniscono risultati che corrispondono alle concentrazioni di TEX per i composti delle benzine e sono tarati per selezionare gli xileni con varia sensibilità verso gli altri aromatici.
- la temperatura di esercizio dei test immunologici varia tra i 4 e i 32°C ed inoltre la conservazione deve avvenire tra 4°C e la temperatura ambiente e il materiale deve essere utilizzato entro la data di scadenza.

Esistono infine due problemi connessi alle analisi dei terreni. I suoli ricchi in materia organica o in argilla possono limitare l'efficacia dell'estrazione degli analiti e quindi prolungare i tempi di lavoro. L'estrazione di IPA sul terreno può essere meno efficace di quella ottenuta in laboratorio; inoltre la presenza eccessiva di olio nei campioni di terreno può interferire con l'analisi degli IPA.

- **Rilevatori portatili ad infrarossi**

I rilevatori portatili a infrarossi misurano gli Idrocarburi totali in campioni di acque e di terreni. Questi rilevatori sono efficaci soprattutto per idrocarburi medi e pesanti.

I rilevatori portatili a IR sono spettrofotometri che misurano l'assorbanza della radiazione IR dopo il passaggio attraverso gli estratti dei campioni. Il metodo si basa sul principio che il legame idrogeno – carbonio assorbe alcune lunghezze d'onda della radiazione IR, tipicamente tra 3.3 e 3.5 μm . Dopo aver estratto i contaminanti dai campioni di acqua o di terreno, le misure di assorbimento possono essere correlate direttamente alle concentrazioni di Idrocarburi totali attraverso l'uso di standard di calibrazione.

In Figura 4 viene mostrato lo spettro di molti Idrocarburi. Il grafico a sinistra rappresenta lo spettro IR per due alifatici (esano ed esadecano); il grafico a destra rappresenta lo spettro di alcuni aromatici (benzene, toluene, cilene e clorobenzene). La concentrazione per questi composti è di circa 500 ppm, eccetto per l'esano, per il quale è di 250 ppm circa. Si noti che il picco di risposta per gli alifatici è su lunghezze d'onda tra 3.4 Fm e 3.5 Fm, mentre per gli aromatici è tra 3.3 Fm e 3.4 Fm. Si noti inoltre che la scala di assorbanza è diversa per gli alifatici e per gli aromatici, l'assorbanza per gli alifatici è molto più grande e quindi le misure possono essere deviate verso di essi.

Per l'analisi degli idrocarburi con rilevatori a IR è necessario che gli standard di calibrazione siano sviluppati in modo che le misure possano essere correlate direttamente alle concentrazioni. È preferibile che gli standard di calibrazione vengano preparati con i composti presenti nel sito. Per l'analisi dei terreni, i campioni devono essere essiccati tramite aggiunta di solfato di sodio anidro. Sia per i terreni che per le acque, viene aggiunto un solvente, che non interferisca con l'analisi, per l'estrazione degli Idrocarburi e viene agitato manualmente per un certo tempo. Le procedure di estrazione sul terreno si sviluppano in tre fasi. Prima si aggiunge un gel di silice per rimuovere gli Idrocarburi polari non-petroliferi (es. esteri e acidi grassi) che possono dare falsi positivi. L'estratto viene poi versato in una provetta per la misura con lo spettrofotometro a IR.

La spettroscopia a IR è utile per misurare gli idrocarburi totali nella gamma tra C6 a C26, sebbene i risultati siano devianti verso gli idrocarburi maggiori di C12 a causa della loro maggiore risposta agli IR e perché si volatilizzano meno durante l'estrazione.

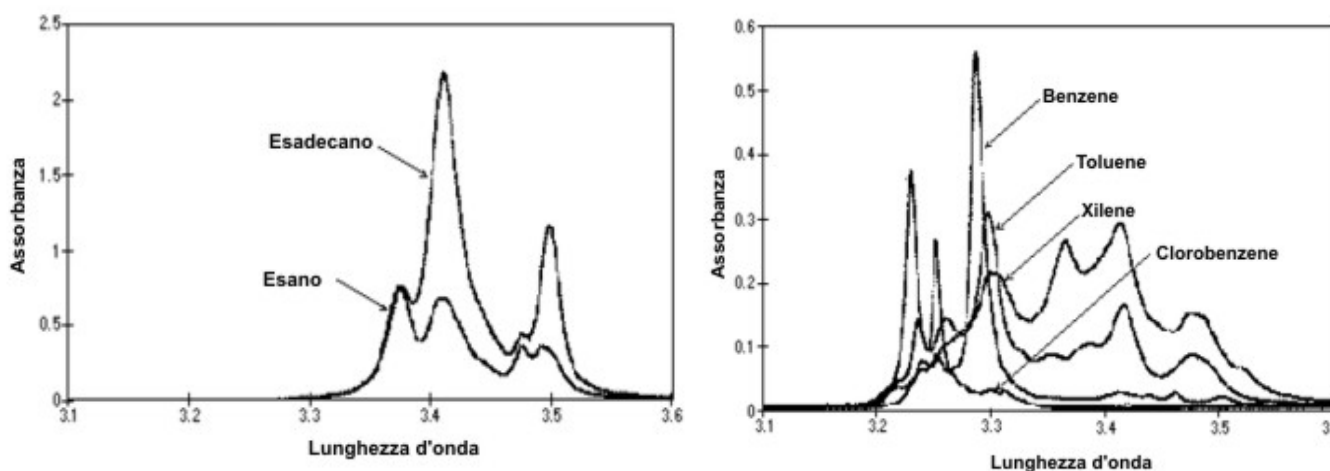


Figura 4 – Spettri di alcuni idrocarburi: a sinistra gli spettri di due alifatici; a destra gli spettri di alcuni aromatici

Pertanto questo metodo non è idoneo per la misura dei VOC. Inoltre se si utilizzano lunghezze d'onda tra i 3.4 Fm e i 3.5 Fm la risposta viene deviata verso gli idrocarburi alifatici a causa della loro maggiore risposta, mentre se si usano lunghezze d'onda di circa 3.3 Fm si possono misurare anche gli aromatici senza molte interferenze da parte degli alifatici, con l'accortezza di utilizzare degli standard appropriati e di conoscere i composti presenti. I limiti di rilevabilità sono di circa 2 ppm per le analisi dei terreni e di 0.08 ppm per le analisi delle acque. Un altro limite di questo metodo è che i risultati non possono essere correlati con i rischi per la salute o per l'ambiente perché tutti gli Idrocarburi sono raggruppati e presentati con un solo numero. Risultati positivi possono essere correlati con composti naturalmente presenti in terreni ricchi di materia organica o di argilla, o in prodotti

petroliferi, che non sono cancerogeni. Pertanto, anche se questi metodi forniscono risultati per la delimitazione quantitativa e la delimitazione di specifici contaminanti, i dati da IR richiedono una correlazione con metodi per composti specifici (analisi gas cromatografica).

Inoltre esistono anche numerose interferenze naturali con questo metodo. Il tipo di terreno influenza la facilità di estrazione. Inoltre, anche se la maggior parte degli idrocarburi non-petroliferi possono essere estratti tramite gel di silice, i terpeni, che si trovano in alcune piante, non possono essere rimossi e causano falsi positivi. La temperatura di esercizio della spettroscopia a IR è generalmente compresa tra 4 e 40°C, ma può variare leggermente a seconda del produttore. La complessità del metodo è media se confrontata con gli altri metodi. I costi ed il tempo di analisi dipendono soprattutto dal numero di estrazioni utilizzate per ciascun campione e dal tipo di terreno. Ogni estrazione richiede circa 5 minuti ed il tempo di analisi è minore di 1 minuto.

- **Gas cromatografi da campo**

I gas cromatografi (GC) vengono utilizzati per le analisi di idrocarburi SVOC e VOC nei suoli, nei gas interstiziali e nelle acque per gli idrocarburi.

I GC sono composti da due parti principali: una colonna che separa i singoli composti ed un rilevatore che misura il segnale di risposta dei composti. La colonna è costituita da un tubo lungo, sottile a spirale. Un gas inerte (es. idrogeno, elio, azoto) viene utilizzato per trasportare i composti lungo la colonna. I composti con pesi molecolari bassi ed alta volatilità viaggiano lungo la colonna più velocemente rispetto ai composti più pesanti, pertanto i composti presenti in un campione si separano percorrendo la colonna. Se due composti raggiungono il termine della colonna contemporaneamente è molto difficile distinguerli, tuttavia per ovviare a questo inconveniente è possibile utilizzare una colonna più lunga. All'uscita della colonna viene posto il rilevatore. Per la ricerca di idrocarburi, i rilevatori più pratici sono i PID e i FID modificati per l'analisi gas cromatografica. La risposta del rilevatore viene plottata su un diagramma cartaceo o su un computer, formando il cromatogramma (cioè le risposte del rilevatore nel tempo di analisi del campione). L'integrale dell'area sottesa da ciascun picco è proporzionale alla concentrazione di quel composto. L'identificazione dei composti avviene tramite il raffronto dei tempi di ritenzione con gli standard.

Esistono due tipi di GC utilizzati per gli sversamenti di prodotti petroliferi: portatili e trasportabili. Entrambi i tipi si basano sugli stessi principi operativi, tuttavia le prestazioni sono differenti ed anche le applicazioni.

I GC portatili sono durevoli, compatti e leggeri. Sono forniti di batterie interne e scorte di gas trasportatori. Queste caratteristiche tuttavia ne limitano l'autonomia, in quanto per il riscaldamento rapido della colonna è necessaria una grande quantità di energia. Invece, le colonne dei GC portatili vengono riscaldate isotermicamente.

I GC trasportabili generalmente sono montati su laboratori mobili, ma poiché richiedono una fonte energetica e di gas non sono portatili. Questi GC sono in grado di riscaldare la colonna molto rapidamente, e quindi sono in grado di riprodurre dati con la stessa qualità dei GC di laboratorio.

Il principale vantaggio dei GC portatili è proprio la loro maneggevolezza sul terreno e la loro rapidità di analisi (10 minuti contro i 40 minuti dei GC trasportabili). Tuttavia i GC portatili, facendo uso di rilevatori tipo PID non sono in grado di rilevare alcuni composti alifatici. I GC trasportabili invece possono fornire una migliore separazione dei composti e quindi una migliore identificazione e quantificazione degli stessi. La migliore separazione che si ottiene con i GC trasportabili è dovuta alla maggiore lunghezza della colonna rispetto ai GC portatili (30 ÷ 60 m contro i 10 ÷ 15 m dei portatili). Infine i GC trasportabili possono essere accoppiati a diversi tipi di rilevatori, inclusi i PID e i FID.

Con i GC da campo si possono effettuare analisi di terreni, di gas interstiziali e di acque. I campioni di gas sono i più semplici da analizzare in quanto non richiedono alcuna preparazione del campione.

L'analisi dei campioni di gas interstiziali può essere effettuata tramite iniezione diretta del campione nel GC.

Per i campioni di terreno e di acqua esistono tre diversi metodi di analisi con i GC:

- Spazio di testa statico: questo sistema consiste nel porre un campione di acque in una provetta sigillata (per i terreni si pone il campione in una provetta con acqua pura), lo si agita e poi lo si mette in una vasca d'acqua a temperatura costante. I volatili si concentrano nello spazio di testa raggiungendo l'equilibrio. La concentrazione di Idrocarburi volatili (VOC) nello spazio di testa è rappresentativa della concentrazione di volatili disciolti in acqua. Un'aliquota dello spazio di testa viene poi estratta dalla provetta ed iniettata direttamente nel GC per l'analisi.
- Estrazione con solventi: questo metodo consente un maggior recupero di Idrocarburi del precedente per gli SVOC. Una massa nota di terreno viene dispersa in un solvente organico che discioglie gli idrocarburi. Il solvente poi può essere introdotto nel GC tramite iniezione diretta.
- "Purge and trap": viene condotto solo con GC trasportabili perché richiede molta energia. I campioni preparati vengono aerati con un gas inerte (generalmente Elio) in una camera di spurgo a temperatura ambiente: questo causa un trasferimento degli idrocarburi volatili dalla fase acquosa a quella gassosa. Il gas così ottenuto passa poi in una trappola assorbente che trattiene gli idrocarburi. L'assorbente viene poi riscaldato per consentire il rilascio degli Idrocarburi ed il gas così ottenuto viene fatto passare direttamente nel GC.

I GC da campo consentono di effettuare analisi quantitative di composti specifici (sia VOC che SVOC). Raggiungono la precisione dei ppb per i terreni, per i gas interstiziali e per le acque, con un limite inferiore di rilevabilità compreso tra 1 e 10 ppb. I campioni con concentrazioni inferiori alle 1000 ppb possono essere analizzati senza diluizione. Le analisi con GC sono il metodo principale per determinare le aree pulite in fase di caratterizzazione. Inoltre consentono di determinare anche il tipo di contaminante; sono l'unico metodo in campo disponibile per la determinazione degli MTBE.

I principali limiti dei GC sono i seguenti:

- le variazioni di temperatura devono essere minimizzate e l'atmosfera non deve essere contaminata;

- non sono in grado di rilevare Idrocarburi poco o non volatili;
- molti tipi di Idrocarburi non possono essere misurati in una singola analisi;
- campioni molto contaminati richiedono una diluizione prima dell'analisi;
- alcuni composti non contaminanti possono interferire con l'analisi se hanno tempi di ritenzione simili a quelli dei composti di interesse e in questi casi è necessario utilizzare l'integrazione totale del cromatogramma per determinare i VOC totali;
- è necessaria la presenza di un operatore esperto.

APPENDICE 2 – INDAGINE SUI GAS INTERSTIZIALI (SOIL GAS SURVEY)

Per siti in cui la contaminazione è abbastanza superficiale (profondità < 6 m), è consigliabile effettuare un'indagine sui gas interstiziali per valutare se esistano condizioni di Ossigeno limitanti. L'esistenza di condizioni limitanti (< 5%) di Ossigeno indica con buona probabilità la presenza di batteri biodegradatori, in quanto in terreni incontaminati la concentrazione di Ossigeno è normalmente pari a quella atmosferica.

Il soil gas survey può essere di grande aiuto anche nel determinare l'estensione della contaminazione e nel localizzare i punti più adatti al posizionamento dei pozzi di ventilazione e dei punti di monitoraggio. I gas che forniscono indicazioni importanti sono: Ossigeno, anidride carbonica e idrocarburi (TPH).

Composizione chimica dei gas interstiziali

La composizione chimica dei gas interstiziali può variare notevolmente rispetto a quella dei gas atmosferici, in funzione di diverse reazioni minerali e chimiche che avvengono nel sottosuolo. I composti ed elementi principali che interessano particolarmente i siti contaminati sono: i gas indicatori della respirazione microbica (O_2 e CO_2) e gli idrocarburi in fase vapore. La concentrazione di questi gas, se confrontata con quella dei gas atmosferici o dei gas in aree non contaminate, fornisce indicazioni sia sul grado ed estensione della contaminazione, sia sulla biodegradazione naturale in atto.

Ossigeno ed Anidride carbonica

A seguito di uno sversamento di Idrocarburi, se nel terreno sono presenti popolazioni microbiche, le concentrazioni di Ossigeno nel terreno sono generalmente basse (inferiori al 5%), mentre le concentrazioni di Anidride carbonica sono alte (maggiori del 10%).

Le concentrazioni di Ossigeno sono generalmente più basse in prossimità dell'area contaminata, rispetto a quelle nei terreni puliti, in quanto la biodegradazione consuma Ossigeno. Con la crescita della popolazione di microrganismi degradatori si impoverisce la scorta di Ossigeno nel terreno e si crea un volume di terreno contaminato privo di Ossigeno. In condizioni anaerobiche la biodegradazione procede molto più lentamente che in condizioni aerobiche. In certi terreni però, dove il suolo risulta naturalmente ben areato, la diffusione o la avvezione di Ossigeno è sufficiente a coprire le necessità biologiche, quindi le concentrazioni di contaminanti subiscono un'attenuazione naturale.

L'anidride carbonica è un sottoprodotto della biodegradazione aerobica completa degli idrocarburi e può essere prodotta o tamponata dal ciclo del carbonio nel terreno. Le concentrazioni di CO_2 nei terreni contaminati sono generalmente più elevate che nei terreni puliti. Normalmente alte concentrazioni di CO_2 corrispondono a basse concentrazioni di O_2 , anche se non è sempre vero. Ad esempio i suoli alcalini hanno una forte azione tampone, pertanto in tali terreni la concentrazione di CO_2 non è un buon indicatore di attività microbica. Infatti in suoli alcalini e con pH superiori a 7.5 la CO_2 può

contribuire alla formazione di carbonati invece di restare in fase gassosa. In suoli acidi invece la produzione di anidride carbonica è direttamente proporzionale al consumo di Ossigeno.

I risultati di un'indagine sui gas interstiziali in un'area contaminata devono essere confrontati con quelli di un'area non contaminata con caratteristiche ambientali analoghe. Generalmente la concentrazione di O₂ interstiziale in aree non contaminate è molto simile a quella dell'Ossigeno nell'ambiente e la concentrazione di CO₂ è molto bassa (< 0.5%).

Idrocarburi in fase vapore

Gli Idrocarburi presenti nei gas interstiziali possono fornire indicazioni sull'estensione ed entità della contaminazione. Alcuni carburanti come la benzina, che contiene una frazione significativa di C6 e di composti più leggeri, vengono facilmente individuati tramite le tecniche di soil gas survey; carburanti più pesanti contengono meno volatili e quindi sono più difficili da individuare con queste tecniche. Il metano costituisce spesso un sottoprodotto della degradazione aerobica e, come l'impoverimento in Ossigeno, viene quindi utilizzato per localizzare i terreni più contaminati in un sito.

In Tabella 1 sono riportate le caratteristiche principali dei contaminanti in funzione delle indagini sui gas interstiziali.

Raccolta ed analisi dei campioni di gas

Vengono di seguito descritte le procedure e gli strumenti per effettuare indagini sui gas interstiziali, per monitorare i gas interstiziali nei sistemi di bioventing e per installare punti temporanei di monitoraggio dei gas. Le procedure e la strumentazione qui descritte sono solo indicative, in quanto si deve tener conto dell'alta variabilità delle condizioni locali e del tipo di applicazioni sito-specifiche.

Se possibile le indagini sui gas interstiziali dovrebbero essere condotte prima di ubicare i pozzi per i test pilota ed i punti di monitoraggio. Infatti queste indagini servono appunto per verificare le condizioni del terreno, l'applicabilità del bioventing, determinare l'estensione ed entità della contaminazione. Infatti se l'Ossigeno è naturalmente disponibile in quantità sufficiente a mantenere l'attività microbica, i contaminanti possono subire un'attenuazione naturale, senza ricorrere ad alcun tipo di trattamento. L'indagine sui gas interstiziali può essere utile per definire l'estensione areale e verticale della contaminazione.

Tutte le informazioni sulla distribuzione dei contaminanti servono per poter ubicare i pozzi di ventilazione ed i punti di monitoraggio e per determinare la profondità ideale degli intervalli fenestrati. I punti di indagine dei gas dovrebbero essere disposti secondo una griglia centrata nell'area che si suppone contaminata. Le sonde vengono quindi posizionate ai nodi della griglia, mentre l'indagine dovrebbe iniziare dal centro della zona contaminata spostandosi progressivamente verso l'esterno, fino al raggiungimento della zona non contaminata. È possibile effettuare più misure per ogni punto, a diverse profondità, per determinare la distribuzione verticale dei contaminanti e la disponibilità di Ossigeno.

**Tabella 1 – Caratteristiche dei contaminanti in funzione del soil gas survey (SGS)
(adattato da Marrin, 1987)**

Gruppo di contaminanti	Composti	Applicabilità del SGS
Gruppo A: metani alogenati, etani ed eteni	Cloroformio, cloruro di vinile, tetracloruro di carbonio	Rilevabili nei gas interstiziali in diverse condizioni ambientali. I DNAPL vanno a fondo nell'acquifero.
Gruppo B: propani alogenati, propeni e benzeni	Clorobenzene, triclorobenzene, 1,2-dicloropropano	Limitata; rilevabili solo con sonde che possono campionare vicino al suolo o all'acqua contaminata. DNAPL.
Gruppo C: policiclici aromatici alogenati	Aldrin, DDT, PBC	Non partizionano in fase gassosa abbastanza da essere rilevati nei gas interstiziali in circostanze normali. DNAPL.
Gruppo D: idrocarburi $C_1 \div C_8$	BTEX, metano, cicloesano, benzine, JP-4	Sono più facilmente rilevabili negli acquiferi poco profondi o vicino a serbatoi dove possono essere spinte sonde vicino alla sorgente di contaminazione. Gli LNAPL galleggiano sulla falda; possono fungere da solventi per i DNAPL mantenendoli più vicini alla superficie. Soprattutto LNAPL.
Gruppo E: idrocarburi $C_9 \div C_{12}$	DNAPL, Trimetilbenzene, naftaline, decano, benzine avio	Limitata; rilevabili solo con sonde che possono campionare vicino al suolo o all'acqua contaminata. DNAPL.
Gruppo F: idrocarburi policiclici aromatici	Antracene, benzopirene, fluorantene, crisene, oli motore, DNAPL	Non partizionano in fase gassosa abbastanza da essere rilevati nei gas interstiziali in circostanze normali. DNAPL.
Gruppo G: composti ossigenati a basso peso molecolare	Acetone, etanolo, formaldeide, metiletilchetone	LNAPL, ma si dissolvono rapidamente in acqua. Possono essere rilevati nei gas interstiziali se la contaminazione è in terreni asciutti.

Per la determinazione del numero di campioni da prelevare in profondità per ogni punto di indagine si può fare riferimento alla Tabella 2. Inoltre la raccolta di più campioni lungo la verticale di indagine può essere necessaria anche in presenza di terreni stratificati, per verificare lo stato di contaminazione di ciascun livello.

Tabella 2 – Numero di campioni da prelevare a diverse profondità in funzione dell'estensione verticale del non saturo

Spessore del non saturo	Numero di campioni / m
< 5 m	1
5 ÷ 10 m	0.5
> 10 m	0.5 nei primi 10 m + 2 campioni di cui uno a metà dell'orizzonte tra 10 m e la superficie di falda e uno appena sopra la superficie di falda

Per quanto riguarda le metodologie di campionamento si possono utilizzare sistemi attivi e passivi, successivamente descritti, i cui vantaggi e svantaggi di applicazione sono riassunti in Tabella 3.

Tabella 3 – Vantaggi e svantaggi nell'utilizzo di sistemi attivi e passivi di soil gas survey

Metodo	Vantaggi	Svantaggi
Attivo	I campioni sono analizzati on site e si può disporre di una mappatura in "tempo reale"	Non efficiente per individuare SVOC o composti poco volatili
	Si possono prelevare ed analizzare da 8 a 30 campioni/giorno	Esigenza di procedure di assicurazione di qualità/controllo qualità
	Si può individuare e delimitare la sorgente e il pennacchio di VOC	Non applicabile in terreni poco permeabili o saturi
	SVOC e prodotti pesanti possono essere individuati indirettamente misurandone i prodotti di biodegradazione	L'equipaggiamento analitico può non essere in grado di individuare tutti i costituenti presenti
Passivo	Possono essere individuati una gran parte di VOC, SVOC e composti poco volatili	I dati non possono essere utilizzati per stimare la massa dei contaminanti
	Maggiore possibilità di applicazione in terreni poco permeabili o con elevato contenuto idrico	Non si può identificare la distribuzione sulla verticale dei contaminanti
	Possono essere installati da 40 a 100 dispositivi/giorno	Il tempo per raccogliere ed analizzare un campione varia da 3 a 6 settimane
	Minimo disturbo alle caratteristiche del sottosuolo e alle operazioni in sito	Il desorbimento dei composti può distruggere alcuni componenti
	Facile da installare	Le misure sono dipendenti dal tempo e non sono comparabili con i metodi di laboratorio per le acque sotterranee ed i suoli
		La distribuzione e la geometria degli orizzonti poco permeabili possono causare erronee informazioni

Metodi attivi

Un'indagine sui gas interstiziali può essere condotta utilizzando sonde di acciaio di piccolo diametro (da 5/8 a 1 pollice). Una tipica sonda è composta da una punta forata avvitata su una serie di aste di prolungamento. In Figura 1 è illustrato un tipico impianto per la misura dei gas interstiziali.

L'installazione temporanea delle sonde viene effettuata tramite martello elettrico (profondità massima raggiunta: 3 ÷ 4.5 m) o una testa idraulica (profondità oltre i 9 m). Se tali metodi non sono sufficienti si può utilizzare una sonda tipo GeoProbe, che consente

anche la raccolta di campioni di terreno. In siti con contaminazioni più profonde, dove la tessitura del terreno non consente l'uso di martelli o di teste idrauliche, o dove è richiesto un sistema di monitoraggio permanente, i punti di monitoraggio possono essere installati tramite perforazione con sonde.

Le concentrazioni di CO₂ ed O₂ possono essere analizzate tramite rilevatori portatili a batteria, con un intervallo di rilevabilità da 0 a 25% per entrambi i gas. Il rilevatore deve essere calibrato ogni giorno con i gas atmosferici (20.9% di Ossigeno e 0.05% di anidride carbonica) e con uno standard contenente lo 0.0% di Ossigeno, il 5% di anidride carbonica ed il 95% di azoto.

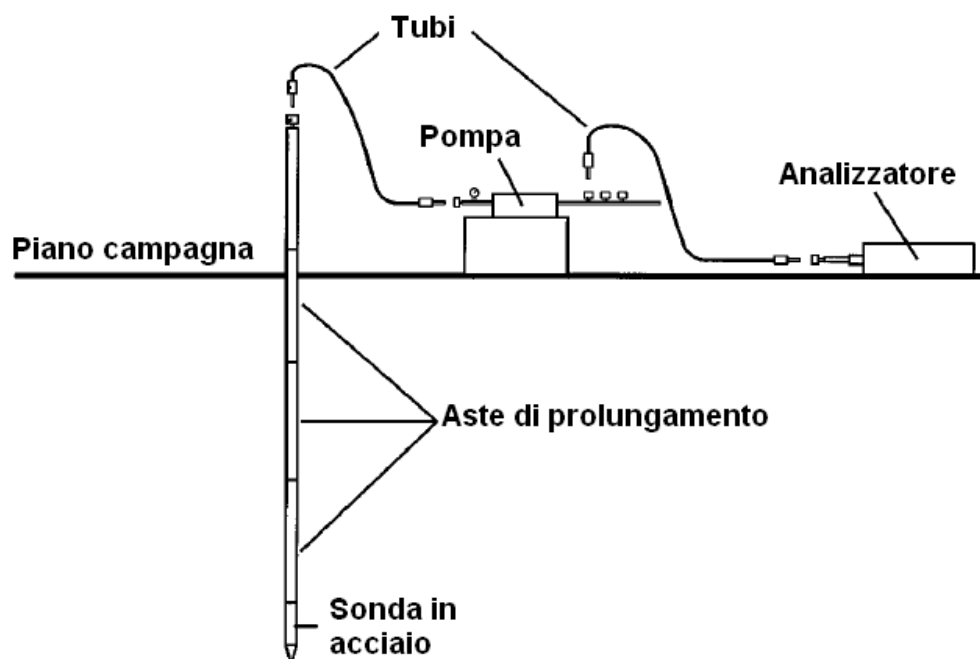


Figura 1 – Schema di sistema di misura dei gas interstiziali

Esistono molti strumenti utilizzabili per le misure sul terreno. Il requisito fondamentale dello strumento scelto è che deve poter misurare concentrazioni di idrocarburi comprese tra 1 e 10000 ppm_v e deve essere in grado di distinguere tra idrocarburi del metano e non. I FID sono uno dei metodi migliori per la misura degli idrocarburi sul terreno. I PID sono meno raccomandabili a causa delle alte concentrazioni di idrocarburi volatili presenti in molti siti.

Qualsiasi strumento si decida di utilizzare, è comunque sempre necessario calibrarlo con un gas di esano per essere sicuri dell'esattezza delle misure. L'analizzatore scelto deve anche avere la possibilità di escludere il contributo del metano alla lettura della concentrazione di idrocarburi. Infatti il metano è un gas molto comune nel terreno, in presenza di materia organica, pertanto la sua presenza può causare una sovrastima delle concentrazioni di idrocarburi. Il contenuto naturale di metano può essere stimato posizionando una trappola al carbonio davanti al rilevatore di idrocarburi. Il carbonio intrappola gli idrocarburi più pesanti, mentre il metano e gli altri idrocarburi passano nel rilevatore.

Per lo spurgo dei pozzetti di monitoraggio e dei pozzi e per la raccolta di campioni, si utilizzano delle pompe a motore. Queste devono avere una portata di circa 28 l/min di aria con un vuoto massimo di 6.7×10^4 Pa. Devono avere dei filtri per eliminare le particelle dal

flusso di aria e non devono avere parti lubrificate a olio. In terreni a bassa permeabilità si possono utilizzare pompe a basso flusso anche a batteria per ridurre i rischi di corto circuiti. Degli indicatori vengono utilizzati per tenere sotto controllo il vuoto durante lo spurgo e come indicatori della permeabilità relativa del terreno. Valori tipici di vuoto sono da 0 a 1.2×10^4 Pa (terreni sabbiosi) e da 0 a 6.2×10^4 Pa (terreni argillosi). Il valore di pressione misurato durante il pompaggio è inversamente proporzionale alla permeabilità del terreno. Lo spurgo viene protratto fino alla stabilizzazione dei valori di Ossigeno e anidride carbonica.

In caso si misurino valori di vuoto inferiori a 2.5×10^3 Pa si devono utilizzare metodi di campionamento per terreni ad alta permeabilità. Il campionamento e l'analisi dei gas richiedono la stessa strumentazione dello spurgo, a parte l'indicatore di vuoto. La valvola di campionamento viene aperta e successivamente i gas estratti vengono analizzati per concentrazioni stabili di O_2/CO_2 e idrocarburi.

Per il campionamento in terreni a bassa permeabilità si utilizza una procedura diversa. Infatti l'alto vuoto necessario al campionamento incrementa il rischio di corto circuiti nel sistema, con l'introduzione di aria pulita e la diluizione dei gas interstiziali. Per questi terreni, dopo lo spurgo del pozzetto di campionamento, prima dell'analisi si raccoglie un campione di gas in una borsa Tedlar. Il sistema è illustrato in Figura 2. La borsa viene posizionata in una camera a tenuta d'aria, collegata al punto di campionamento tramite un tubicino. La camera viene chiusa e sigillata ed in seguito collegata alla pompa. Per raccogliere il campione si apre la valvola di campionamento, si accende la pompa e, per il vuoto creato, la borsa Tedlar si riempie di gas. Quando la borsa è quasi piena si chiude la valvola di campionamento e si spegne la pompa. Successivamente si apre la camera e si preleva al borsa Tedlar. Il campione viene poi analizzato collegando il rilevatore direttamente alla borsa Tedlar.

I principali problemi che si possono incontrare durante il campionamento dei gas sono i seguenti:

- difficoltà nell'estrazione dei gas dei punti di campionamento: questo problema si riscontra particolarmente nei terreni a bassa permeabilità e può essere risolto diminuendo il tasso di estrazione del gas. In alcuni casi può essere dovuto ad un intasamento dei filtri del pozzetto di monitoraggio da parte di articolato e di residui di idrocarburi pesanti; in questo caso i filtri vanno puliti o sostituiti.
- ingresso di acqua durante il campionamento: può essere dovuto al posizionamento del punto di monitoraggio nella zona satura o, nel caso di punti di monitoraggio permanenti, alla saturazione dei filtri con acqua durante la costruzione. Nel primo caso è sufficiente spostare la sonda a profondità minori; nel secondo caso è necessario rimandare il campionamento finché la superficie di falda non sia tornata a livelli più bassi per variazioni naturali o per interventi di pompaggio. È inoltre possibile che l'acqua entri nel sistema di campionamento se la pressione applicata dalla pompa supera la pressione capillare. In questo caso si dovrà posizionare prima del campionatore un separatore per poter comunque campionare il gas.
- concentrazioni elevate di Ossigeno in aree contaminate: può essere dovuto a perdite nel sistema di campionamento o di spurgo. Questo problema è più frequente in terreni a bassa permeabilità, dove è necessario applicare pressioni maggiori. È necessario ispezionare tutte le giunture per verificare che non vi siano perdite.

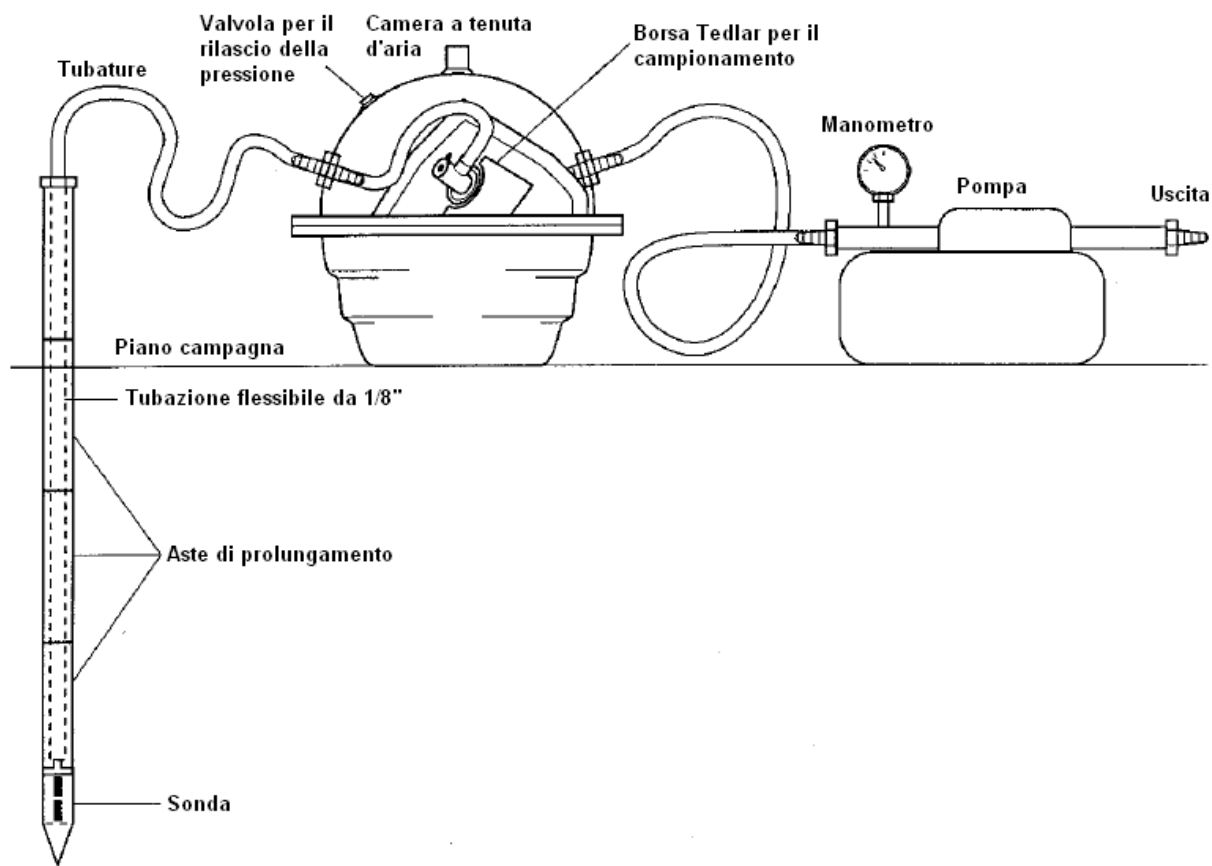


Figura 2 – Schema di un sistema di campionamento per la raccolta di gas in terreni a bassa permeabilità

Metodi passivi

I metodi passivi prevedono di lasciare in sito una sonda che adsorbe i composti volatili presenti nel mezzo insaturo.

Si tratta di metodi di misura meno diffusi rispetto a quelli attivi, ma che possono rivestire un interesse in particolari condizioni geologiche (ridotta permeabilità) e a conclusione degli interventi.

Viene messo in posto un apposito materiale (carbone attivo) all'interno di una sonda campionatrice fino a quando i composti organici presenti nel non saturo sono adsorbiti selettivamente.

La sonda che contiene il materiale adsorbente viene prelevata dopo qualche giorno o meglio settimana di permanenza in situ e i composti sono analizzati in laboratorio.

Due tipi di sonde utilizzate in Italia sono rappresentate dal sistema PETREX® (Figura 3) e dal sistema GORE-SORBER® (Figura 4).

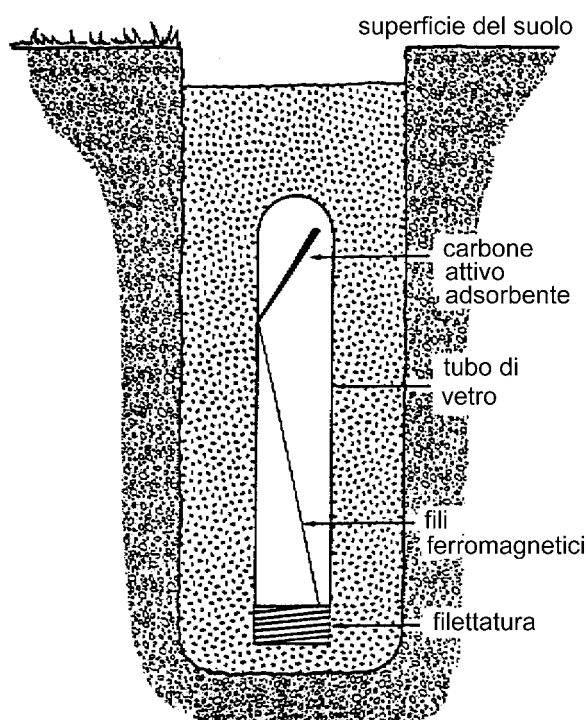


Figura 3 – Metodo passivo di campionamento dei gas interstiziali: sistema Petrex®

La sonda PETREX® (NERI), che ha dimensioni di una decina di cm di lunghezza e diametro di circa 2 cm, viene posta all'interno di uno scavo o perforazione ed è costituita da una fiala di vetro all'interno della quale è posto un filamento metallico rivestito di carbone attivo sul quale vengono adsorbiti i composti volatili presenti nel sottosuolo.

La sonda GORE-SORBER®, (W.L.Gore & Associates, Inc.) è costituita da granuli di carbone attivo, che adsorbono i composti volatili, racchiusi all'interno di una membrana in ePTFE di GORE-TEX®; la sonda, che ha una lunghezza superiore al metro, può essere posta nel sottosuolo, mediante una apposita attrezzatura di diametro inferiore ai 2 cm, ma a profondità limitata a qualche metro.

Interpretazione dei risultati del soil gas survey

Lo scopo del soil gas survey, oltre a quello di determinare l'estensione della contaminazione, nel caso del bioventing è quello di localizzare le zone in cui l'aggiunta di Ossigeno può stimolare la biodegradazione rendendola più efficace. La presenza di basse concentrazioni di Ossigeno è un buon indizio per la fattibilità del bioventing, e necessita di approfondimenti tramite prove respirometriche.

Se le concentrazioni di Ossigeno sono elevate (tra 5 e 10%) ed il terreno è contaminato è possibile che ci siano altri fattori che limitano la biodegradazione. Il fattore limitante più frequente è la scarsa umidità del terreno.

Un eventuale test pilota deve essere effettuato in una delle aree a bassa concentrazione di Ossigeno individuate tramite il soil gas survey. Per l'applicazione del sistema di bioventing è necessario determinare l'estensione areale completa della contaminazione e la profondità dei terreni scarsamente ossigenati (Ossigeno < 5%).

Se si osservano alte concentrazioni di Ossigeno nel sito, si deve mettere in discussione l'esistenza di una contaminazione significativa. In questo caso se i livelli di contaminazione risultano bassi (idrocarburi totali < 1000 mg/kg) l'Ossigeno naturalmente presente nel terreno può garantire la biodegradazione naturale dei contaminanti. Se invece i livelli di contaminazione sono alti (idrocarburi totali > 1000 mg/kg) l'Ossigeno naturalmente presente non è sufficiente a garantire la biodegradazione, quindi possono esistere altri fattori limitanti. Il fattore limitante più frequente è il basso contenuto idrico del terreno, seguito dalla presenza di sostanze tossiche che possono ridurre l'attività microbica.

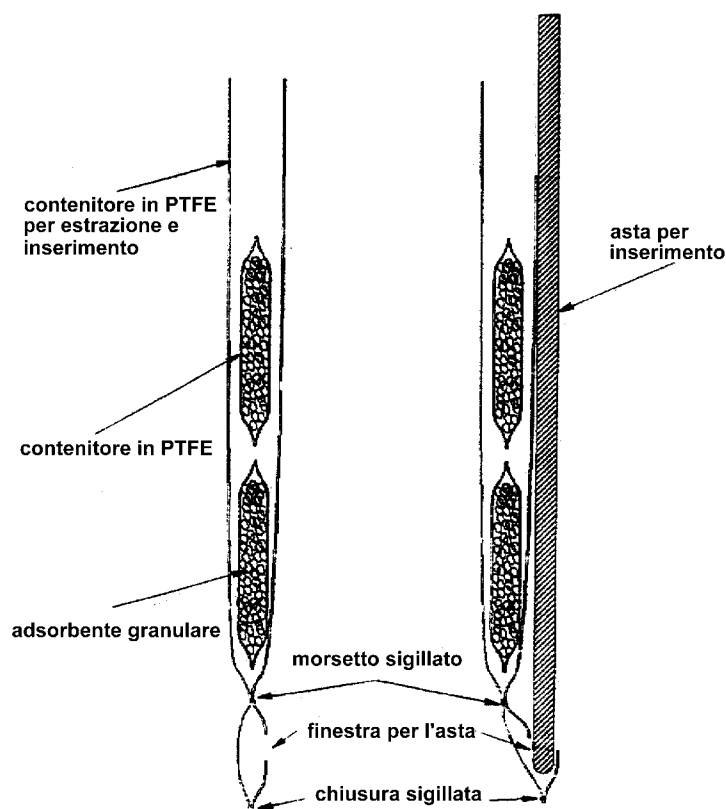


Figura 4 – Metodo passivo di campionamento dei gas interstiziali: sistema Gore Sorber®

APPENDICE 3 – CAMPIONAMENTO DELLE ACQUE INTERSTIZIALI

In alcuni interventi di bonifica risulta opportuno controllare anche la complessa migrazione delle acque e dei soluti nel mezzo insaturo.

Possono essere utilizzati strumenti ed apparecchiature che dal punto di vista quantitativo indicano il contenuto idrico del terreno e dal punto di vista qualitativo consentono il prelievo di acque per le successive determinazioni analitiche.

Misure di contenuto idrico

Esistono diversi sistemi che consentono di determinare l'umidità del terreno, misurando alcune proprietà collegate al suo contenuto idrico.

Essi sono costituiti da:

- Blocchetti di gesso. Sono blocchetti di gesso poroso assorbente che si mantiene in equilibrio con l'umidità del terreno circostante. All'interno del blocchetto sono localizzati due elettrodi mediante i quali si misura la resistività (mediante corrente alternata ad alta frequenza) che è in relazione all'umidità del gesso, in equilibrio con quella del terreno.
- Celle in vetroresina. Sono costituite da un corpo poroso in vetroresina, da una coppia di elettrodi in lega anticorrosiva e da un termistore. Viene effettuata una misura della resistività che risulta proporzionale all'umidità della vetroresina e del terreno limitrofo con cui risulta in equilibrio; si può effettuare la correzione per le condizioni termiche del terreno sulla base della temperatura letta al termistore.
- Psicrometri a termocoppia. Misurano mediante dei sensori l'umidità del terreno entro un campo di variazione di 0.0.9-2 bar.
- Sensori dielettrici. Lo strumento è costituito da una coppia di sensori elettrici che sono posti a contatto con il terreno e mediante i quali si determina la sua costante dielettrica; la matrice solida ha una costante dielettrica 20-40 volte inferiore a quella dell'acqua.
- Sensori a dissipazione di calore. Viene prodotto calore all'interno di un corpo poroso di un apposito strumento, di conduttività termica analoga a quella del mezzo insaturo e si misura la sua dissipazione mediante sensori; il corpo poroso rimane in equilibrio con il terreno da cui assorbe l'umidità.
- Tensiometri. Sono gli strumenti tradizionali più diffusi e sono costituiti da una coppa porosa e da un circuito idraulico di saturazione e di spurgo nel campo di variazione di 0-0.9 bar; viene misurata la suzione (o potenziale matriciale) e mediante calibrazione si può determinare l'umidità del terreno.

Prelievo di campioni di acqua

Le apparecchiature che consentono di prelevare le acque interstiziali sono costituite dai lisimetri che a loro volta sono suddivisi in attivi e passivi.

LISIMETRI ATTIVI

Lo strumento consiste in un tubo di lunghezza variabile con un tratto di materiale poroso in punta o nella sua parte mediana grazie al quale, una volta posizionato alla profondità desiderata, risulta idraulicamente collegato con i pori del terreno.

Con questo strumento producendo il vuoto all'interno del tubo, è possibile creare una suzione nel terreno circostante superiore alle forze di tensione dell'acqua presente nei pori e quindi un gradiente di pressione che richiama il fluido interstiziale dal terreno all'interno del tubo. Da qui può essere infine estratto con semplici procedimenti.

L'utilizzo di un lisimetro attivo consente di campionare essenzialmente le sole soluzioni acquose del terreno. I campioni ottenuti con questo metodo rispecchiano la composizione chimica dell'acqua presente nei pori tra loro intercomunicanti, per cui i valori di concentrazione ottenuti dai campioni idrici sono variabili in funzione del grado di saturazione del terreno, dell'intensità della tensione capillare in esso presente ed infine del valore di suzione applicata al terreno mediante la coppa porosa.

Il volume di acqua che può essere ottenuto mediante campionamento con lisimetri attivi è comunque generalmente limitato.

Sono disponibili diversi tipi di lisimetri attivi, le cui caratteristiche sono sinteticamente descritte nella Tabella 1, tuttavia i modelli principali sono sostanzialmente di tre tipi.

Lisimetro attivo a depressione

Lo strumento, illustrato in Figura 1, è completato con un singolo tubo, generalmente del diametro di 1/8", che ne raggiunge il fondo e che viene collegato in superficie ad una bottiglia campionatrice. Il vuoto applicato alla bottiglia campionatrice, si trasmette al lisimetro attivo richiamando l'acqua dal terreno attraverso le pareti porose e da qui in superficie nella bottiglia campionatrice. Il limite operativo dello strumento è fino a 6 m di profondità.

Lisimetro attivo a depressione-pressione

Lo strumento, illustrato in Figura 2, è collegato in superficie mediante due tubi, generalmente del diametro di 1/4", uno per creare alternativamente una depressione od una pressione nel tubo, l'altro per il campionamento; quest'ultimo raggiunge il fondo del tubo.

L'operazione di campionamento avviene aprendo una valvola posta presso la pompa sulla linea depressione/pressione e applicando il vuoto al lisimetro attivo. La valvola viene quindi chiusa e l'apparecchio lasciato in depressione per il periodo necessario affinché si raccolga acqua nella coppa porosa. Il campione viene portato in superficie applicando, con

la medesima linea, una pressione al lisimetro attivo che spinge l'acqua nella seconda linea, una volta aperta la valvola su di essa installata, fino alla bottiglia campionatrice.

Qualora lo strumento sia posizionato ad elevate profondità si ha la necessità di applicare una pressione nella fase di recupero che può forzare parte del campione fuori dalla coppa porosa o, in casi estremi, danneggiando la stessa coppa porosa o comprometterne il contatto idraulico col terreno; anche una applicazione troppo rapida della pressione comporta effetti analoghi.

Tabella 1 - Campionatori a suzione (ASTM, 1992)

Tipologia dei campionatori	Materiale della sezione porosa	Dimensione massima dei pori (μm)	Pressione d'ingresso dell'aria (cbar)	Campo operativo di suzione (cbar)	Profondità massima d'utilizzo (m)
Lisimetri depressione a	Ceramica	da 1.2 a 3.0	> 100	< 60 a 80	< 7.5
	PTFE	da 15 a 30	da 10 a 21	< 10 a 21	< 7.5
	Acciaio inossidabile	Non disponibile	da 49 a 5	da 49 a 5	< 7.5
Lisimetri pressione depressione a -	Ceramica	da 1.2 a 3.0	> 100	< 60 a 80	< 15
	PTFE	da 15 a 30	da 10 a 21	< 10 a 21	< 15
Lisimetri ad alta pressione depressione -	Ceramica	da 1.2 a 3.0	> 100	< 60 a 80	< 91
	PTFE	da 15 a 30	da 10 a 21	< 10 a 21	< 91
Campionatori con punta a filtro	Polietilene	Non disponibile	Non disponibile	Non disponibile	Nessuno
	Ceramica	da 2 a 3	> 100	< 60 a 80	< 7.5
	Acciaio inossidabile	Non disponibile	Non disponibile	Non disponibile	Nessuno
Campionatori a fibra cava in acetato di cellulosa a di	Cellulosa	< 2.8	> 100	< 60 a 80	< 7.5
	Acetato	—	—	—	—
	Non cellulosico	—	—	—	—
	Polimero	< 2.8	> 100	< 60 a 80	< 7.5
Campionatore con filtro membrana	Cellulosa	< 2.8	> 100	< 60 a 80	< 7.5
	Acetato	—	—	—	—
	PTFE	da 2 a 5	Non disponibile	Non disponibile	< 7.5
Campionatore con disco a depressione a	Alundum	Non disponibile	Non disponibile	Non disponibile	< 7.5
	Ceramica	da 1.2 a 3.0	> 100	< 60 a 80	< 7.5
	Vetro poroso	da 4 a 5.5	Non disponibile	Non disponibile	< 7.5
	Acciaio inossidabile	Non disponibile	da 49 a 5	da 49 a 5	< 7.5

Per tale ragione l'impiego di questo tipo di lisimetro modello è utile fino alla profondità massima di 15 m.

Esistono anche versioni modificate di tale tipo di lisimetro attivo le quali permettono di limitare il tempo di contatto del campione con la coppa porosa, oppure che, avendo il setto poroso a metà dello strumento anziché in punta, limitano la possibilità di perdere parte del campione attraverso la coppa porosa in fase di recupero.

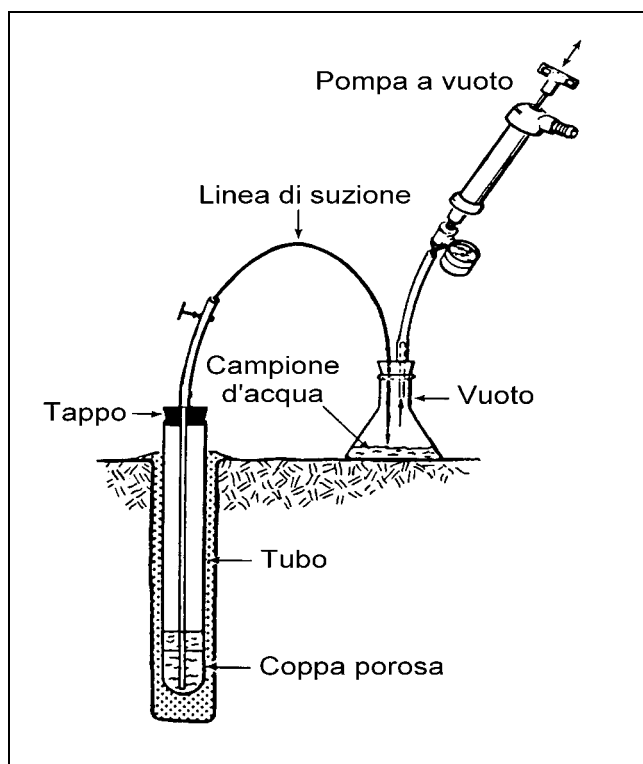


Figura 1 - Lisimetro a vuoto (ASTM, 1992)

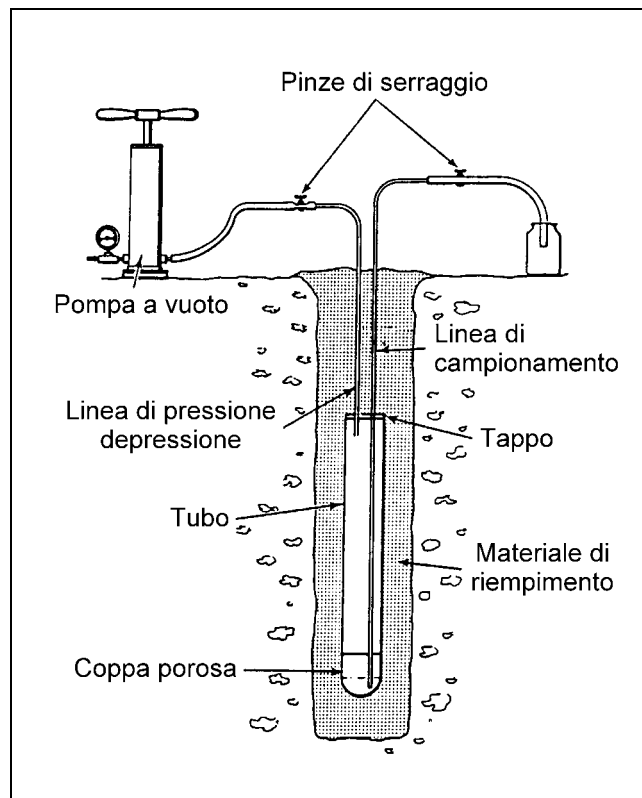


Figura 2 - Lisimetro a vuoto e pressione (ASTM, 1992)

Lisimetro attivo a depressione-alta pressione

Come nel lisimetro a depressione-pressione lo strumento comunica con la superficie mediante due tubi, generalmente del diametro di 1/4", uno per operare la depressione/pressione, l'altro per il campionamento, come illustrato in Figura 3.

Se ne differenzia in quanto la parte terminale del lisimetro attivo dotata di coppa porosa è separata dal resto dello strumento mediante un setto che, attraversato da un tubo munito di valvola, permette al fluido il solo movimento di risalita alla camera superiore. All'interno di tale camera arrivano le due linee rispettivamente di depressione/pressione e di campionamento, la prima alla parte superiore, la seconda sul fondo.

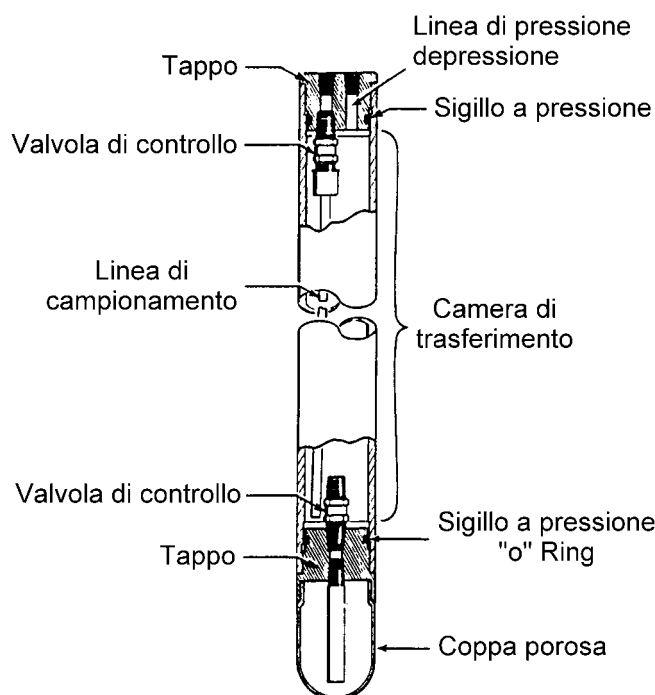


Figura 3 - Lisimetro a vuoto per alte pressioni (ASTM, 1992)

L'operazione di campionamento avviene con le medesime modalità illustrate nel modello a vuoto-pressione, ma in questo strumento la depressione applicata richiama l'acqua nella coppa porosa e da qui direttamente alla camera superiore, dove si raccoglie.

Il campione viene quindi portato in superficie applicando una pressione che spinge l'acqua dalla camera nella seconda linea fino alla bottiglia campionatrice.

Questo apparecchio permette di applicare pressioni anche elevate per far risalire il campione evitando possibili perdite di fluido o danneggiamenti della coppa porosa e/o del dreno circostante.

Viene consigliato il suo utilizzo fino a profondità di 46 m, ma in letteratura sono descritte installazioni fino a 91 m.

Per quanto riguarda i materiali utilizzati, il tubo può essere in PVC, PTFE (Teflon), nylon o altro materiale e la coppa porosa è generalmente in ceramica, alternativamente in PTFE (Teflon), ossido di alluminio od altri materiali.

Limiti di funzionamento dei lisimetri attivi

La capacità dei menischi capillari di sopportare la suzione decresce all'aumento delle dimensioni dei pori e della idrofobicità della coppa porosa; tale capacità viene indicata mediante una grandezza caratteristica denominata pressione d'ingresso dell'aria che traduce il comportamento della coppa porosa.

Coppe porose con basse pressioni d'ingresso dell'aria possono essere utilizzate solo per campionare in terreni con basse tensioni capillari, quindi prossimi alla saturazione.

In quei lisimetri in cui la pressione d'ingresso dell'aria raggiunge i 600 mbar, la tessitura del terreno e le tensioni capillari controllano sia la quantità di fluido che può essere rimossa sia il raggio d'influenza dello strumento.

In terreni umidi una sabbia presenta una maggior pendenza della curva di ritenzione rispetto all'argilla per cui, a parità di variazione di pressione, la prima rilascia maggiori quantità di acqua. Per contro il fatto che al crescere delle tensioni capillari la curva dell'argilla mantenga una certa pendenza, mentre quella della sabbia tenda all'orizzontale, indica che l'argilla rilascia maggiori quantità di liquido e che ad elevate tensioni capillari non è possibile ottenere campioni da una sabbia.

In pratica al di sopra di 600 mbar di depressione per terreni grossolani e di 800 mbar per terreni fini le velocità dell'acqua nel terreno sono nulle e non è possibile effettuare campionamenti.

Qualora invece si utilizzi un materiale con bassa pressione d'ingresso dell'aria, inferiore a 600 mbar di depressione, lo stesso lisometro attivo diventa il fattore limitante del campionamento al prosciugarsi del terreno in quanto l'alta suzione necessaria per rimuovere il campione comporta la rottura dei menischi capillari del setto poroso e l'ingresso di aria nel lisometro.

La velocità con la quale si raccoglie la soluzione nei lisimetri attivi dipende quindi dallo stato idrico del terreno, dalla sua conducibilità idraulica, dall'entità della ricarica e dal valore di suzione creato.

A titolo d'esempio, in terreni limosi e limoso-argillosi con ghiaia sono stati campionati in circa 24 ore, con 600 mbar di depressione, 200-300 ml o soli pochi millilitri rispettivamente in prossimità della capacità di campo e immediatamente al di sotto di essa.

Invece in terreni sabbiosi soggetti ad irrigazione sono stati ottenuti 50-400 ml in 8 ore.

Al termine di operazioni di irrigazione e di spagliamento su terreni sabbiosi e limoso-argillosi sono stati ottenuti fino a 1500 ml in 24 ore.

Il raggio d'influenza di un lisometro attivo, rappresentato dal volume all'interno del quale risulta alterato il normale flusso idrico, viene determinato dalla depressione operata, dalle caratteristiche del terreno e dalla sezione della coppa porosa. A tal proposito sono stati misurati valori di circa 10 cm in terreni grossolani e di 92 cm in terreni fini.

Si osserva che i fluidi che costituiscono i campioni provengono dai macropori o dai micropori rispettivamente in condizioni di bassa od alta suzione; inoltre la composizione del liquido contenuto nei macropori e nelle fratture è diversa da quella del liquido contenuto nei micropori in quanto il flusso inquinante può fluire attraverso i primi senza interessare i secondi. In particolare nei periodi asciutti i campionatori hanno un raggio di misura superiore e drenano i micropori raccogliendo basse quantità di liquido, mentre in periodi umidi vengono drenati i macropori in un raggio d'influenza più ristretto.

Poichè i campionamenti avvengono con suzioni decrescenti nel tempo, la composizione del campione è quella media dei liquidi rilasciati dal terreno nel range di suzione applicata.

Tale media deve però essere pesata rispetto alle porzioni di fluido raccolte in quanto al decrescere della suzione diminuisce il flusso idrico.

Per quanto riguarda l'aspetto temporale, i campioni raccolti rappresentano la media temporale del flusso chimico che ha attraversato il terreno durante il periodo di campionamento e che presenta spesso ampie escursioni.

L'effetto del campionamento sulla composizione dei campioni può essere minimizzata anche avendo cura di adottare lisimetri attivi di larghe dimensioni e di posizionare la coppa porosa in corrispondenza di un'interfaccia tra materiale grossolano, in quanto ciò facilita le procedure sopra descritte.

Anche la scelta del tipo di campionatore può influenzare il chimismo delle acque campionate in funzione delle caratteristiche dei materiali che lo costituiscono, della possibilità di intasamento della coppa porosa e del tempo necessario per il campionamento.

Per esempio qualora le concentrazioni del fluido campionato siano basse è possibile osservare azioni di adsorbimento o di repulsione operate dalla ceramica nei confronti soprattutto di sostanze con carica negativa o di sostanze organiche.

Nelle medesime condizioni sono stati osservati fenomeni di rilascio di elementi in traccia da parte delle coppe porose in ceramica, ossido di alluminio, PTFE possono alterare le concentrazioni dei metalli.

Un incremento dei fenomeni di adsorbimento può essere inoltre incrementato dal prolungarsi dei tempi di campionamento e di contatto con il materiale della coppa porosa in seguito all'intasamento della coppa porosa da parte di particelle del terreno.

Qualora tale evento si verifichi lo strumento deve essere rimosso e pulito mediante lavaggio con HCl.

Sono stati anche osservati fenomeni di precipitazione chimica di ioni metallici qualora si generino condizioni ambientali particolari, quali ad esempio la precipitazione dello ione ferro in condizioni anaerobiche.

La pulizia dello strumento in tali casi si presenta più complessa.

Ulteriori variazioni chimiche possono essere legate alla depressione che viene applicata ai lisimetri attivi la quale determina un degassamento della soluzione, che comporta una perdita di CO₂ e la conseguente modificazione del valore di pH di circa 0.3-0.4 unità.

La depressione influisce ovviamente anche sulla concentrazione di eventuali sostanze volatili presenti, tuttavia tale inconveniente può essere evitato utilizzando il modello di lisimetro con punta a filtro.

LISIMETRI PASSIVI

Il lisimetro passivo consiste in una sorta di camera campionatrice sepolta nel terreno (Figura 5). Esso interessa superfici estese e può quindi essere rappresentativo dell'influenza esercitata sui campioni dalla eterogeneità del terreno qualora si abbia cura di metterlo in opera senza alterare le caratteristiche del terreno stesso.

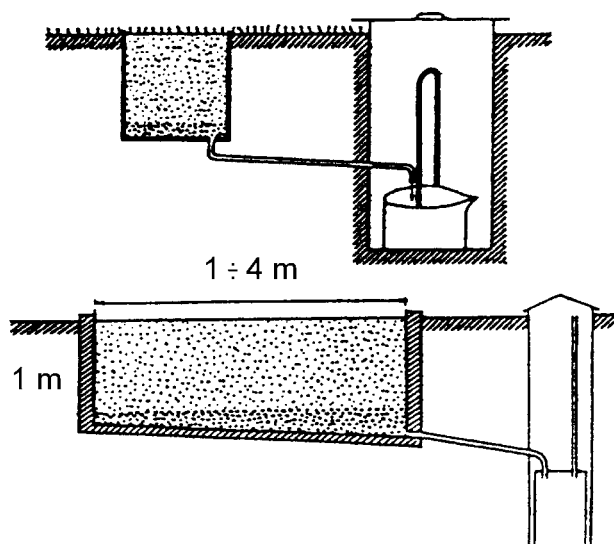


Figura 5 - Schema di scatola lisimetrica superficiale: 1. terreno; 2. strato drenante di ciottolini; 3. recipiente di raccolta e misura delle acque di infiltrazione

A tal fine questi strumenti vengono installati nel terreno lateralmente alle pareti di una trincea che, per non drenare il flusso superficiale, deve essere coperta o nuovamente riempita una volta terminata l'installazione.

Tra le tipologie di lisimetri passivi può essere classificato anche il lisimetro a tubo filtrante consistente in un tubo fenestrato che, posizionato orizzontalmente nel terreno, campiona l'acqua gravifica.

In esso viene quindi applicata una depressione per il recupero del campione.

Sempre in quei casi in cui l'intento si limiti al campionamento dell'acqua gravifica, è stato sperimentato anche l'utilizzo di dreni in sabbia, di attraversamenti in acciaio, di blocchi di vetro concavi e di pannelli campionatori capaci di operare una suzione di circa 60 mbar.

L'utilizzo di un lisimetro passivo in senso lato si presenta particolarmente efficace in presenza di acque libere e di terreni dotati di struttura, nei quali i lisimetri attivi presentano l'inconveniente di avere un ridotto rapporto tra le dimensioni della coppa e quello delle macroporosità.

Ulteriori vantaggi presentati da lisimetro passivo sono quelli di non deformare il flusso idrico, di campionare anche batteri e sostanze colloidali e di fornire infine dati più validi per la stesura di bilanci chimici quantitativi in quanto interessano superfici estese.

Per contro utilizzando lisimetri passivi i campioni possono essere ottenuti solo a contenuti idrici superiori alla capacità di campo e le concentrazioni rilevate sono anche funzione del tempo di contatto con i granuli del terreno e quindi del grado di saturazione e della velocità del flusso idrico relativi all'intervallo temporale di campionamento.

Considerate le modalità di funzionamento dei lisimetri passivi, si osserva che i campioni ottenuti non sono confrontabili con campioni corrispondenti prelevati mediante lisimetri attivi.

Infine, per quanto concerne le falde sospese, queste possono essere campionate utilizzando semplici piezometri oppure, considerate le caratteristiche effimere di tali acque, utilizzando particolari modelli di campionatori adatti ad ambienti saturi ed insaturi.

Il campionamento delle falde sospese presenta un discreto interesse in quando queste sono costituite da acque infiltratesi attraverso superfici estese e fornisce quindi valori rappresentativi.

In esse infatti si raccolgono acque e contaminanti che invece potrebbero aver oltrepassato il lisimetro attivo e forniscono inoltre campioni di maggiore entità.

SIGNIFICATIVITA' DEI CAMPIONI DI ACQUE INTERSTIZIALI

Un importante elemento di valutazione riguarda le possibili reazioni che si possono manifestare al passaggio dell'acqua all'interno dei lisimetri, rendendo poco significativo il risultato di una successiva analisi chimica.

Numerosi sono i motivi che portano a queste condizioni e tra di essi si citano:

- l'eterogeneità del mezzo anche in termini di composizione chimica che porta a differenze locali nelle caratteristiche dei fluidi interstiziali;
- differenze di mobilità delle acque nei micropori rispetto ai macropori, laddove si ha anche un maggiore scambio di Ossigeno durante gli eventi meteorici che portano ad una rapida infiltrazione;
- interazione tra il materiale poroso dei lisimetri e i liquidi che circolano nel mezzo insaturo in quanto si possono manifestare, adsorbimento, desorbimento, selezione, etc. che, in caso di precipitazione di ferro, possono portare ad occludere i pori;
- variazioni di pH conseguenti al degassamento dell'anidride carbonica durante il campionamento;
- perdita di composti volatili in seguito a volatilizzazione.

Nella Tabella 2 sono riportati alcuni dati, derivati da AA.VV. (in ASTM, 1992), circa le possibili interazioni tra il materiale dei dispositivi che si utilizzano per raccogliere le acque nel mezzo insaturo e gli elementi e composti disciolti in acqua.

Le condizioni riscontrate possono avere un valore locale (anche con il concorso di altri fattori) e quindi l'uso della tabella deve essere solo a livello orientativo.

Anche l'assenza di indicazioni (caselle vuote della Tabella 2) non deve essere considerata come assenza di interazione.

Tabella 2 – Possibili interazioni tra il materiale dei dispositivi di campionamento delle acque interstiziali (C – materiale in ceramica, PTFE – materiale in PTFE, A – alundum poroso, CAF-fibre di acetato di cellulosa, FG-vetro, SF-farina silicea) e diversi elementi e composti disciolti

Elemento o composto	Materiale adsorbente	Materiale desorbente	Materiale selezionato	Interazione non significativa	Assenza di interazione
Al		C – A		C-A-SF	
Alcalinità					
Ca		C-CAF-A		C-PTFE-A-FG-CAF	PTFE
C		FG			
CO ₃		C			
HCO ₃		C			
Cd	C			C-PTFE-A	
Cl				C-SF	PTFE
Cr	C	C-PTFE-A			
Cu	C	C-PTFE		A	
Fe	C	PTFE-A		C-A	PTFE
H				SF	
K	C	C-A		C-CAF-FG	
Mg	C	C-A-CAF		C-PTFE-CAF-FG	PTFE
Mn	C	A		C-PTFE-A	PTFE
Na	C	C-A-CAF		C	PTFE
NH ₄	C			PTFE	
N		FG			
NO ₂				C-PTFE	
NO ₃			CAF	C-PTFE	
N-NO ₃			C-CAF		
(NO ₃ + NO ₂)-N				C	
P	C			CAF-FG	
PO ₄	C			PTFE-CAF	
PO ₄ -P				C-CAF	
Pb					PTFE
SiO ₂		C			
Si				C-PTFE	
SO ₄				C	
Sr		C			
Zn		C			PTFE
Composti ad alto peso molecolare			C-CAF		
4-nitrofenolo	PTFE				
Composti clorurati	PTFE				
Dietilftalato	PTFE			PTFE	
Naftalene	PTFE				
Acenaftene					

APPENDICE 4 - PROVE DI PERMEABILITA' ALL'ARIA

La permeabilità all'aria del mezzo non saturo può essere determinata in vari modi di diversa complessità ed affidabilità: infatti si può passare da un approccio basato su dati di letteratura all'esecuzione di prove in sito.

La relazione tra permeabilità all'aria K_a e permeabilità intrinseca K è data dalla relazione:

$$K_a = K \cdot K_{ra} \quad [1]$$

essendo K_{ra} la permeabilità relativa all'aria.

La permeabilità relativa all'aria può essere stimata mediante la relazione:

$$K_{ra} = (1 - S_e)^2 \left[1 - S_e^{\frac{2-\pi}{\lambda}} \right] \quad [2]$$

In cui λ rappresenta l'indice di distribuzione dei pori di Brooks & Corey (si veda la Tabella 6.2) e la saturazione effettiva S_e è data da:

$$S_e = \frac{S_w - S_r}{1 - S_r} \quad [3]$$

in cui S_w è il grado di saturazione in acqua ed S_r il grado di saturazione residua.

Sulla base del grado di saturazione effettiva si ottiene il rapporto tra permeabilità relativa all'aria e all'acqua rappresentato in Figura 1.

La permeabilità all'aria si ottiene quindi mediante la relazione finale:

$$K = (1 - S_e)^2 \left[1 - S_e^{\frac{2-\pi}{\lambda}} \right] \frac{k\mu}{\rho g} \quad [4]$$

essendo μ la viscosità dinamica dell'acqua (g/cm/s), ρ la sua densità (g/cm³) e g l'accelerazione di gravità (cm/s²).

La stima della permeabilità all'aria può essere quindi effettuata in modo indiretto, conoscendo la permeabilità intrinseca o la conducibilità idraulica, oppure mediante prove specifiche.

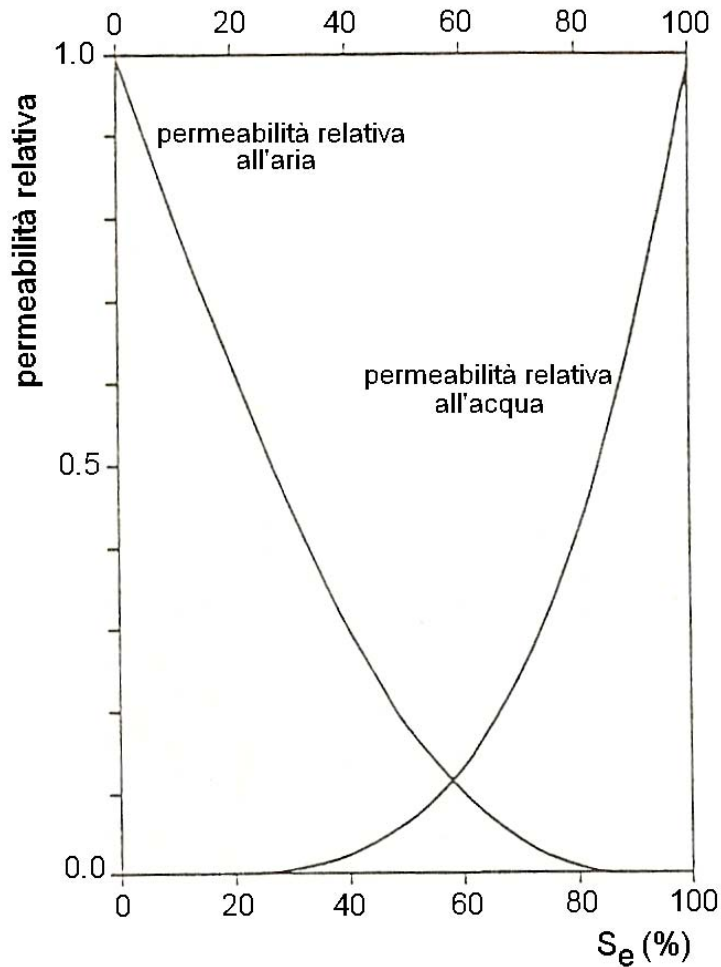


Figura 1 – Relazione tra saturazione in acqua e permeabilità relativa all'aria (da U.S. Army Corps of Engineers, 1995)

Permeabilità stimata sulla base di prove granulometriche

In modo empirico la permeabilità K (cm^2) può essere stimata sulla base della relazione (Massman, 1989):

$$K = 1.25 D_{15}^2 \quad [5]$$

essendo D_{15} il diametro delle particelle per le quali il 15% è passante al setaccio.

Permeabilità intrinseca stimata sulla base della conducibilità idraulica

Una stima delle permeabilità può esser derivata in modo indiretto dalla misura della conducibilità idraulica k (cm/s), derivante da letteratura o da prove in situ, sapendo che:

$$k = K \frac{\rho g}{\mu} \quad [6]$$

e conoscendo la viscosità dinamica dell'acqua μ (g/cm/s), la sua densità ρ (g/cm) e l'accelerazione di gravità g (cm/s²) ad una determinata temperatura e sapendo che la viscosità cinematica dell'acqua è data da:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad [7]$$

ed i valori assunti da questo parametro sono illustrati in Figura 2.

Si determina in questo modo la permeabilità intrinseca K (cm²).

A titolo informativo si ricorda inoltre che l'aria ha le seguenti proprietà:

$$\rho_a = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \quad [8]$$

$$\mu_a = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm} \cdot \text{s} (= 0.018 \text{ cP}) \quad [9]$$

mentre il suo peso molecolare è 28 g/moli.

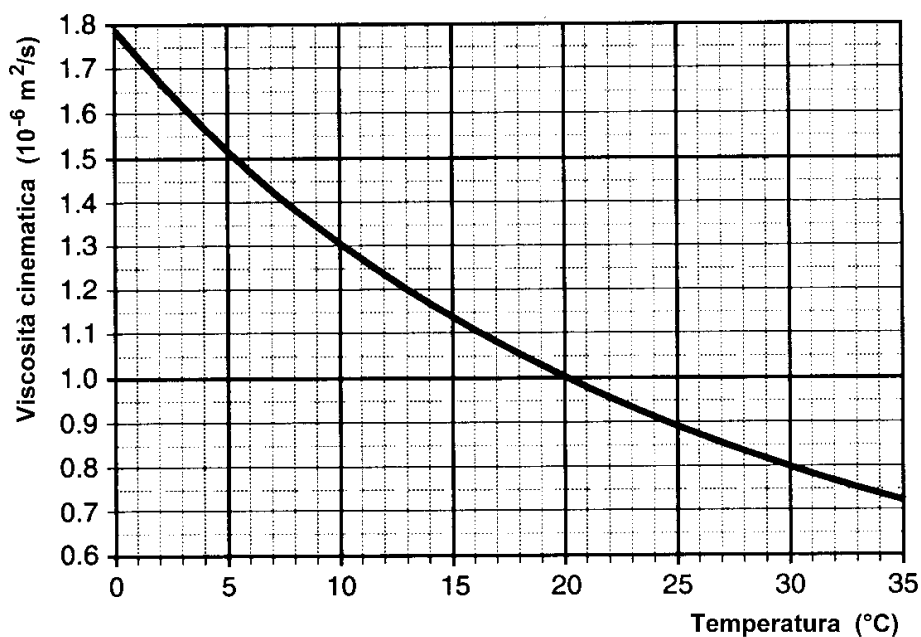


Figura 2 – Viscosità cinematica dell'acqua in funzione dalla temperatura

Prove di aspirazione

Le prove di aspirazione possono essere eseguite similmente alle prove di pompaggio riguardanti le acque sotterranee.

Esse possono essere eseguite in regime transitorio o stazionario misurando le depressioni indotte a determinate distanze in seguito all'applicazione di una portata di aspirazione costante.

In caso di regime stazionario, conoscendo il raggio di influenza R , è possibile ricavare la permeabilità all'aria K_a (cm^2) dalla seguente relazione:

$$K_a = \frac{\mu_a Q \ln(r_w / R)}{\pi b P_w [1 - (P_w / P_{\text{atm}})^2]} \quad [10]$$

in cui i vari simboli rappresentano:

μ_a = viscosità dell'aria ($1.8 \cdot 10^{-4}$ g/cm·s a 18 °C)

Q = portata d'aria di aspirazione (cm^3/s)

b = spessore dello strato indagato, generalmente tratto filtrato del pozzo (cm)

R = raggio di influenza del pozzo di aspirazione (cm)

r_w = raggio del pozzo (cm)

P_w = pressione al pozzo (atm)

P_{atm} = pressione atmosferica (atm)

In regime transitorio la relazione che lega le depressioni indotte alla portata prelevata e alla permeabilità all'aria del mezzo insaturo è data da:

$$P = \frac{Q}{4\pi b(K_a / \mu_a)} W(u) \quad [11]$$

essendo:

$W(u)$ la funzione del pozzo

P = pressione ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}^2$) letta al manometro alla distanza r (cm) dal pozzo (in termini di variazione rispetto a quella atmosferica P_{atm})

t = tempo dall'inizio del prelievo di aria (s)

P_{atm} = pressione atmosferica ($1.013 \cdot 10^6$ g/cm·s² al livello del mare)

Nel caso si abbia che:

$$\frac{r^2 n_a \mu_a}{4 K_a P_{\text{atm}} t} < 0.1 \quad [12]$$

con n_a pari alla porosità all'aria, si può utilizzare la seguente relazione per descrivere il rapporto tra depressioni indotte e portata prelevata:

$$P = \frac{Q}{4\pi b(K_a / \mu_a)} \left[-0.5722 - \ln\left(\frac{r^2 n \mu}{4kP_{atm}}\right) + \ln(t) \right] \quad [13]$$

Come nel caso dell'interpretazione delle prove di pompaggio nei pozzi per acqua, si riportano i dati in un diagramma bilogarithmico P rispetto a t e dopo sovrapposizione con il diagramma $W(u)-1/u$ si identifica un match point conveniente, mediante il quale si calcola:

$$K_a = \frac{Q\mu_a W(u)}{4\pi bP} \quad [14]$$

$$n_a = \frac{4KPt}{\mu_a r^2} \quad [15]$$

Inoltre, adottando l'approssimazione di Cooper-Jacob in caso di $u < 0.01$, si può procedere riportando su un diagramma le depressioni P (in ordinate) e il $\ln(t)$ in ascisse.

Si ottiene, dopo interpolazione dei dati nel primo tratto, una retta che ha una pendenza Δ data da:

$$\Delta = \frac{Q\mu_a}{4\pi bK_a} \quad [16]$$

da cui è possibile ricavare K_a .

Nel caso il sistema non sia perfettamente isolato, ad esempio mediante una impermeabilizzazione superficiale, si utilizza invece la relazione:

$$P = \frac{Q}{4\pi b(K_a / \mu_a)} W(u, r/B) \quad [17]$$

e si interpretano i dati sperimentali risultanti su diagrammi bilogarithmici confrontandoli con le curve-tipo, essendo $W(u, r/B)$ la funzione del pozzo di Hantush per acquifero semiconfinato. In questo caso si ricava anche la permeabilità all'aria dell'orizzonte poco permeabile sovrastante l'orizzonte di prova.

Un esempio di dati sperimentali di una prova di aspirazione è riportata in Figura 3.

Si ottengono i seguenti ordini di grandezza dei valori di permeabilità all'aria (Tabella 1), ricordando che (ad una temperatura di 20 °C):

$$1 \text{ darcy} = 9.87 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 = 10^{-5} \text{ m/s}$$

Inoltre, ai fini operative, si riportano di seguito i fattori di conversione tra le diverse unità di misura della pressione:

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 1.033 \text{ kg/cm}^2 = 10332 \text{ mmH}_2\text{O}$$

Tabella 1 – Permeabilità all'aria di alcuni litotipi

Litotipo	K (darcy)
Sabbia grossa	100 – 1000
Sabbia media	1 – 100
Sabbia fine	0.1 – 1
Limo-argilla	< 0.1

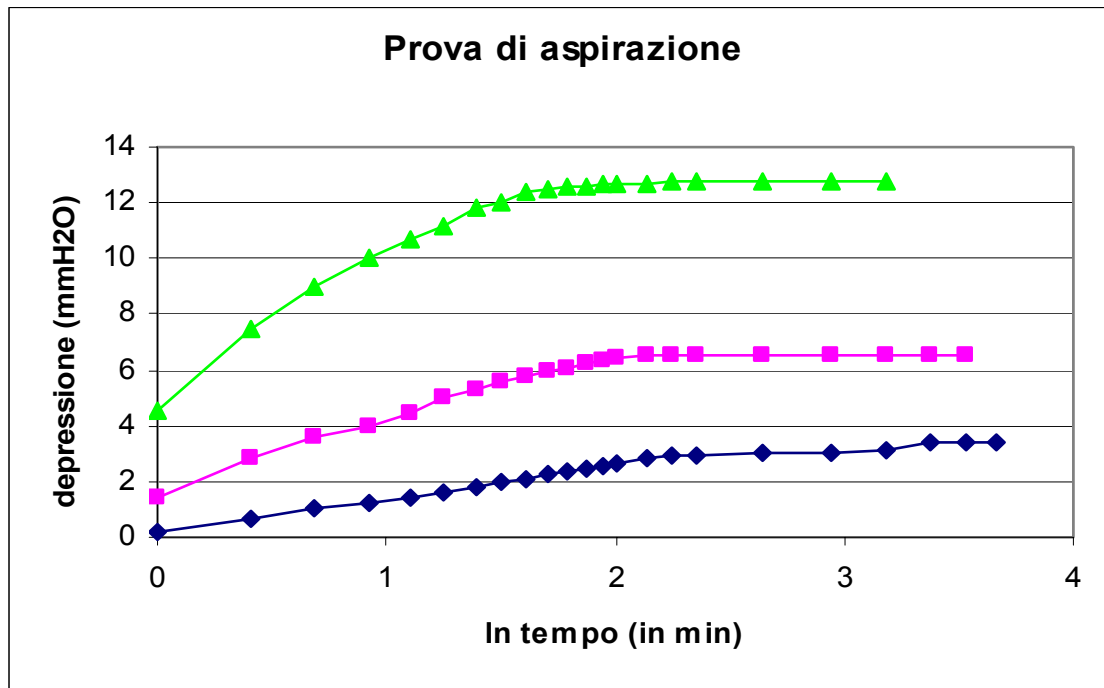


Figura 3 - Esempio dei risultati di una prova di aspirazione

APPENDICE 5 – PROVE RESPIROMETRICHE

Le prove respirometriche in situ costituiscono un metodo rapido per ottenere una stima dei tassi di biodegradazione direttamente sul terreno, quindi consentono di valutare l'applicabilità del bioventing ad un sito contaminato e forniscono informazioni per il progetto del sistema di bioventing. Di seguito viene descritto il metodo di prova proposto da Hinchee e Ong (1992), che è stato utilizzato in diversi siti.

Procedure per le prove respirometriche in situ

Per l'esecuzione delle prove respirometriche si devono mettere in opera dei punti di monitoraggio dei gas interstiziali fittamente fenestrati e si devono ventilare i terreni con aria contenente dei traccianti (gas inerti, più comunemente Elio) per un certo periodo di tempo. La strumentazione per queste prove è illustrata in Figura 1.

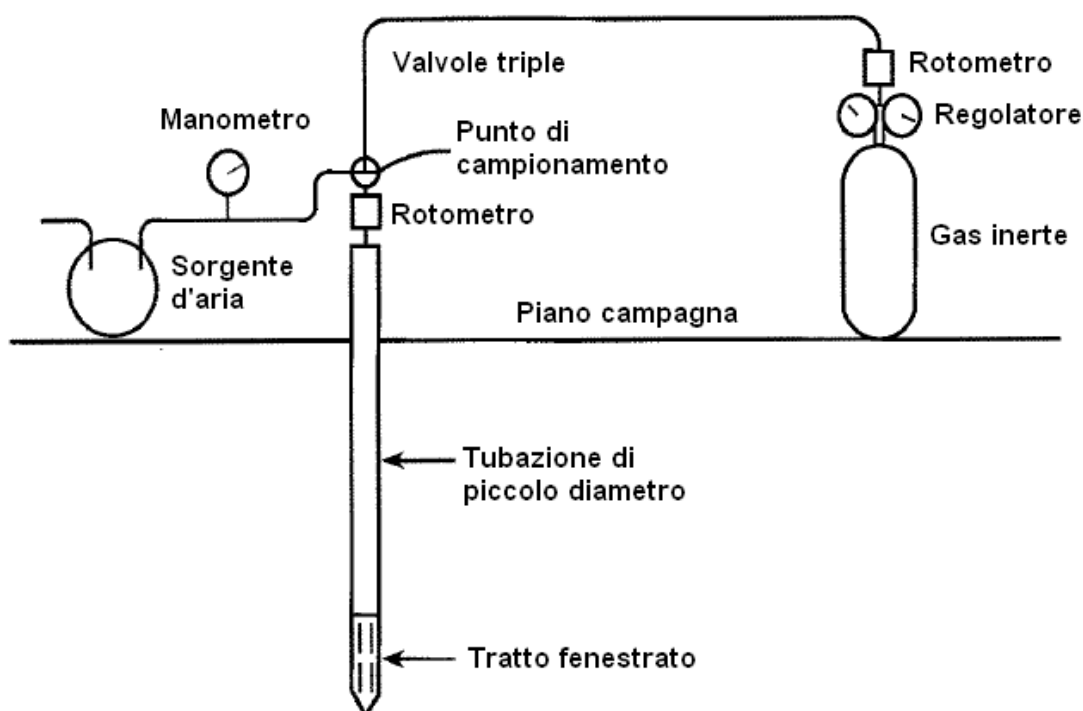


Figura 1 - Schema di strumentazione per le prove respirometriche in situ

La prova consiste nel posizionare un cluster di tre o quattro sonde per la misura dei gas interstiziali nel terreno contaminato in esame. Queste sonde devono essere posizionate nel centro delle aree contaminate, dove si sono misurate concentrazioni basse di Ossigeno ed alte di Idrocarburi.

Prima di procedere all'iniezione del tracciante si effettuano delle misure della concentrazione di Anidride carbonica e di Ossigeno. Successivamente si inietta aria con una concentrazione da 1% a 3% di gas inerte per circa 24 ore, con una portata da 28 a 48

l/min. Il flusso d'aria fornisce Ossigeno al terreno, mentre le misure sul gas inerte forniscono informazioni sulla diffusione dell'Ossigeno dalla superficie e nel sottosuolo e provano l'eventuale presenza di perdite nel sistema di campionamento. La postazione di controllo delle condizioni naturali di fondo viene posizionata in terreni simili in una zona non contaminata, per valutare quindi i tassi di respirazione naturali di fondo.

Dopo aver interrotto l'iniezione d'aria e di tracciante vengono controllate le concentrazioni di Ossigeno, Anidride carbonica e tracciante nel tempo. Prima di effettuare la lettura è necessario spurgare la sonda per alcuni minuti finché le letture di Ossigeno ed Anidride carbonica risultano costanti. In seguito si devono effettuare letture ogni 2 ore, diminuendo progressivamente fino ad intervalli di 4 ed infine di 8 ore. Se la decrescita dell'Ossigeno è rapida le letture devono essere più frequenti, viceversa possono essere più lontane nel tempo. Si considera terminata la prova quando la concentrazione di Ossigeno nei gas interstiziali è di circa il 5%.

Per garantire le prestazioni della prova è necessario mantenere una portata molto bassa, che sia sufficiente a garantire la presenza di Ossigeno nel terreno. Per questo scopo è possibile utilizzare una pompa di estrazione a bassa portata da circa 0.85 a 2 l/min.

Interpretazione dei risultati delle prove respirometriche

I tassi di utilizzo dell'Ossigeno vengono determinati durante le prove respirometriche. I tassi sono calcolati tramite una relazione di ordine zero tra la percentuale di Ossigeno rispetto al tempo. Generalmente si ha una rapida diminuzione dell'Ossigeno, seguita da un ritardo al raggiungimento di concentrazioni di Ossigeno del 5% circa. Per calcolare il tasso di utilizzo dell'Ossigeno si utilizza solo la prima parte (lineare) dei dati, in quanto rappresenta il reale utilizzo dell'Ossigeno, quando non è una condizione limitante.

Per ricavare i tassi di biodegradazione dai tassi di utilizzo dell'Ossigeno, si utilizza una relazione stechiometrica per l'ossidazione dei contaminanti. L'esano viene in questo caso utilizzato come composto rappresentativo degli Idrocarburi. Se il sito risulta contaminato da composti diversi dagli Idrocarburi del petrolio, si deve utilizzare un composto adatto per determinare la relazione stechiometrica. Nel caso più comune degli Idrocarburi la relazione stechiometrica utilizzata per la determinazione dei tassi di degradazione prende in considerazione l'esano ed è la seguente:



Sulla base dei tassi di utilizzo (percentuale di Ossigeno al giorno), il tasso di biodegradazione, in termini di mg di esano-equivalente per kg di terreno al giorno, viene stimato tramite la seguente relazione:

$$-k_B = \frac{-\frac{k_o}{100} \theta_a \frac{1L}{1000\text{cm}^3} \rho_{\text{O}_2} C}{\rho_k \left(\frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} \right)} = \frac{-k_o \theta_a \rho_{\text{O}_2} C (0.01)}{\rho_k} \quad [2]$$

dove:

k_B = tasso di biodegradazione (mg/kg-giorno)

k_O = tasso di utilizzo dell'Ossigeno (%/giorno)

θ_a = contenuto volumetrico di aria (m^3 gas/ m^3 suolo)

ρ_{O_2} = densità dell'Ossigeno (mg/l)

C = rapporto tra Idrocarburi ed Ossigeno necessario per la mineralizzazione (1:3.5)

ρ_k = densità del terreno (g/cm^3)

Questi parametri possono essere determinati tramite misure dirette o stime.

Il tasso di utilizzo dell'Ossigeno (k_O) viene misurato direttamente durante la prova respirometrica.

In letteratura sono riportati valori di utilizzo dell'Ossigeno variabili tra 0.02 e 0.99 % O_2 /h (Hinchee e Ong, 1992). Il rapporto tra idrocarburi ed Ossigeno si ricava dalla stechiometria (relazione [1] per l'esano), ma generalmente è compreso tra 0.29 e 0.33. La densità dell'Ossigeno si ricava dalla legge dei gas ideali in funzione di temperatura e pressione (vedi Tabella 2). La densità del terreno si può misurare o ricavare dalla letteratura con una buona approssimazione. La Tabella 1 riporta alcuni valori di densità e di porosità totale; si consideri che quest'ultimo parametro subisce una riduzione in profondità in relazione ai fenomeni di compattazione del terreno.

Il volume di pori contenenti gas, θ_a , è il parametro più variabile. Teoricamente può essere correlato con la porosità totale, con la densità e l'umidità del terreno. Tuttavia una sua scorretta determinazione causa pesanti errori nel calcolo del tasso di degradazione degli idrocarburi. Per poter consentire la raccolta di campioni di gas interstiziali, il volume dei pori contenenti gas deve essere sufficiente a consentire il flusso dei gas. Normalmente θ_a varia tra 0.1 e 0.4. Il terreno campionato normalmente risulta compresso, pertanto il valore di θ_a risulta ridotto. Può essere stimato con la seguente relazione:

$$\theta_a = \theta - \theta_w \quad [3]$$

dove:

$\theta = n$ = porosità totale (adimensionale)

θ_w = porosità all'acqua (adimensionale)

Il volume totale dei vuoti, corrispondente alla porosità totale, può essere stimato come:

$$\theta = 1 - \frac{\rho_k}{\rho_T} \quad [4]$$

dove:

ρ_k = densità apparente del terreno (g/cm^3)

ρ_T = densità del terreno (g/cm^3) ≈ 2.65

La porosità rispetto all'acqua può quindi essere calcolata come:

$$\theta_w = W \frac{\rho_k}{\rho_T} \quad [5]$$

dove W = contenuto idrico del terreno (adimensionale)

Poiché la porosità efficace è difficile da stimare accuratamente, normalmente viene assunta pari a 0.2 o 0.3.

Tramite varie ipotesi è possibile approssimare tutti i parametri finora discussi ed inserirli nella relazione [2] per il calcolo del tasso di biodegradazione.

Le approssimazioni adottate sono le seguenti:

- $\theta_a = 0.25$
- $\rho_k = 1.4 \text{ g/cm}^3$
- $\rho_{O_2} = 1330 \text{ mg/l}$
- $C = 0.29$ per l'esano

Tabella 1 – Porosità totale e densità di alcuni tipi di terreno (da U.S. Environmental Protection Agency, 1996)

Tipo di terreno	Porosità totale	Densità del terreno - ρ_k (g/cm ³)
Sabbia uniforme sciolta	0.46	1.43
Sabbia uniforme compatta	0.34	1.75
Sabbia eterogenea sciolta	0.40	1.59
Sabbia eterogenea compatta	0.30	1.86
Loess	0.50	1.36
Till glaciale molto eterogeneo	0.20	2.12
Argilla glaciale soffice	0.55	1.22
Argilla glaciale compatta	0.37	1.70
Argilla soffice debolmente organica	0.66	0.93
Argilla soffice fortemente organica	0.75	0.68
Argilla montmorillonitica soffice	0.84	0.43

L'equazione risultante è quindi la seguente:

$$k_B = \frac{-(k_O)(0.25)(1330)(0.29)(0.01)}{1.4} = -0.68k_O \quad [6]$$

I tassi di biodegradazione misurati durante le prove respirometriche in situ risultano essere generalmente rappresentativi delle condizioni riscontrate per gli impianti di bioventing.

Generalmente si considera fattibile l'intervento di bioventing se si ha un tasso di respirazione maggiore di 1.0%/giorno; a quel punto si possono effettuare i test di permeabilità del terreno all'aria. Se i tassi di utilizzo dell'Ossigeno sono inferiori all'1%/giorno ed è presente una forte contaminazione, allora è possibile che esistano altri fattori limitanti il consumo di Ossigeno.

Tabella 2 – Densità dell'Ossigeno in funzione della temperatura (da U.S. Environmental Protection Agency, 1996)

Temperatura (°C)	Densità (mg/l)
-33	1627
-3	1446
0	1429
5	1403
10	1378
15	1354
20	1331
27	1301
30	1287
35	1266
40	1246
57	1182
87	1083
127	975

Si riportano in Tabella 3 ed in Figura 2 l'esempio dei risultati di una prova respirometrica, ed in seguito è riportato anche il risultato del calcolo del tasso di biodegradazione.

Il tasso di utilizzo dell'Ossigeno viene determinato come la pendenza della linea dell'Ossigeno sul grafico concentrazione/tempo. Per la determinazione della pendenza si utilizzano solo i dati che hanno un andamento lineare nel tempo. Un tasso di utilizzo di Ossigeno interpretabile con una reazione di zero ordine è tipico della maggior parte dei siti.

Per un tasso di utilizzo dell'Ossigeno $k_O = 0.071\% / h$, il tasso stimato di biodegradazione è $k_B = 1.16 \text{ mg/kg-giorno}$. Questi tassi indicano che il sito è adatto all'applicazione del bioventing come tecnologia di risanamento. Inoltre l'andamento stabile del tracciante (He) mostra che non vi sono perdite nel sistema.

Tabella 3 – Esempio di dati di una prova respirometrica

Tempo (h)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	He (%)
0	20.7	0	1.4
5	20.6	0	1.6
10	20.1	0.1	1.4
25	19.0	0	1.75
37	17.8	0	1.4
50	16.9	0.6	1.4
75	15.2	1.2	1.6
99	14.0	2.0	1.4

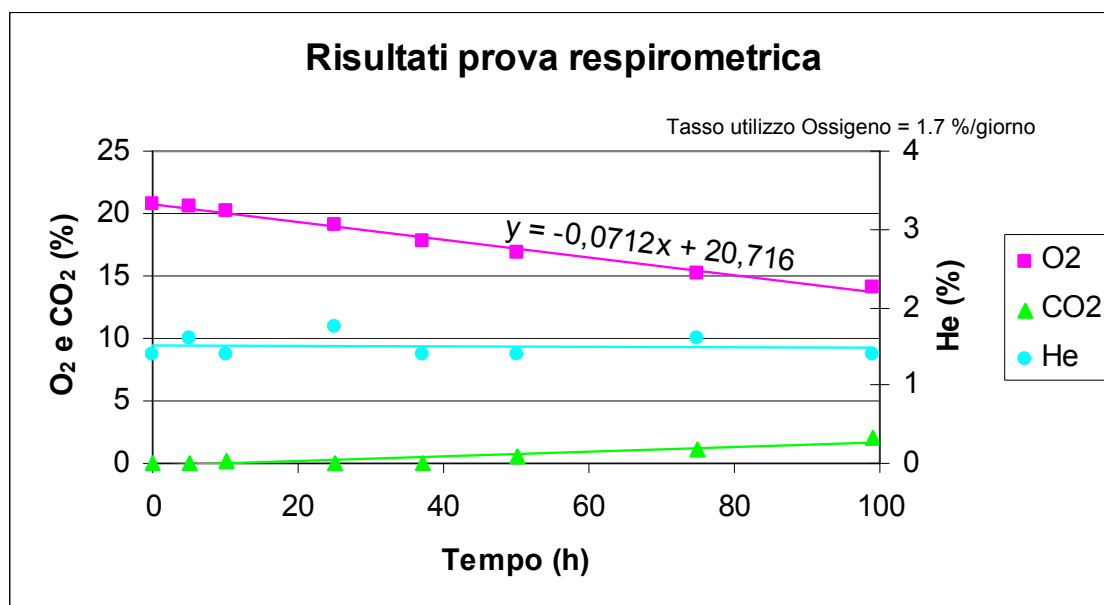


Figura 2 – Esempio di interpolazione dei dati di una prova respirometrica con andamento lineare (sulla base dei dati di Tabella 3)

In questo caso, avendo i dati un andamento lineare, l'interpretazione della prova risulta immediata. Tuttavia in alcuni casi (Tabella 4, Figura 3), dove l'andamento non è rettilineo, si utilizzano solo i dati che a partire dal tempo $t=0$ hanno andamento rettilineo, e per concentrazioni di Ossigeno $> 5\%$, cioè non limitanti.

Tabella 4 – Esempio di dati di una prova respirometrica

Tempo (h)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	He (%)
0	20.5	0	1.6
6.3	18.1	0.05	1.6
9.3	16.5	1.0	1.6
15	14	2.2	1.8
22	11	3.2	1.5
31	6.8	5.0	1.5
48	3.7	5.1	1.5
57	2.9	5.1	1.5

Nella prova si osservano delle variazioni di concentrazione dell'Ossigeno molto alte, in particolare il tasso di utilizzo dell'Ossigeno stimato interpolando solo i dati fino a 31 h è $k_0 = 0.44\% / h$, cioè $k_0 = 11\%/giorno$.

In letteratura sono riportati valori dei tassi di biodegradazione compresi tra 0.4 e 19 mg/kg·giorno (Hinchee e Ong, 1992).

Per verificare che il sistema funzioni correttamente e che non vi siano perdite o cortocircuitazioni, è indispensabile verificare che il tracciante utilizzato non abbia

diminuzioni eccessivi. Infatti, mentre leggeri cali della concentrazione del tracciante possono essere considerati normali, forti cali indicano vie di fuga dei gas. Come esempio è possibile osservare i grafici in Figura 4: il primo grafico mostra un comportamento accettabile della concentrazione di He, mentre il secondo mostra una possibile corto circuitazione, rendendo pertanto i dati respirometrici non attendibili per la valutazione del tasso di biodegradazione.

Fattori che influiscono sui tassi di biodegradazione osservati in situ

I tassi di biodegradazione in situ vengono ricavati indirettamente tramite le misure dell'Ossigeno interstiziale e dell'anidride carbonica, tuttavia alcuni processi abiotici possono agire su questi gas ed influire sui tassi di biodegradazione misurati. I fattori che possono maggiormente influire sulle concentrazioni di Ossigeno e di Anidride carbonica sono: pH del suolo, alcalinità e contenuto in Ferro. Inoltre ogni parametro che condiziona l'attività microbica, condiziona indirettamente anche il consumo di Ossigeno.

Ad esempio la temperatura del terreno è un fattore non trascurabile nei siti di applicazione del bioventing.

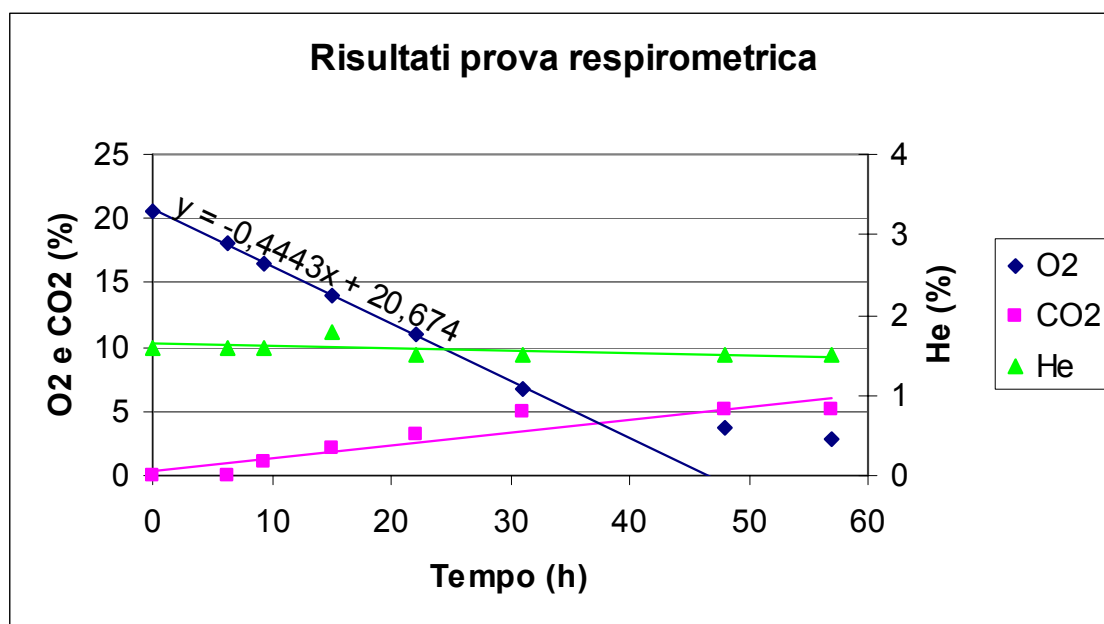


Figura 3 - Esempio di interpolazione dei dati di una prova respirometrica con andamento non lineare (dati di origine in Tabella 4)

Presso molti siti si è osservato come la misura del consumo di Ossigeno sia più utile per la determinazione del tasso di biodegradazione rispetto a quella della produzione di Anidride carbonica. Generalmente infatti il tasso di biodegradazione calcolato sulla base della produzione di anidride carbonica risulta sottostimato. In alcuni siti con pH molto elevato e terreni alcalini non si misura alcuna produzione di anidride carbonica. Questo può essere dovuto alla formazione di carbonati in seguito alla produzione di CO₂ per biodegradazione.

Il Ferro è un elemento necessario allo sviluppo dei microrganismi, tuttavia può reagire con l'Ossigeno nella formazione di ossidi. Se si verifica una forte ossidazione, il tasso di consumo dell'Ossigeno può rispecchiare sia l'ossidazione del Ferro sia l'attività microbica. Questo causerebbe una sovrastima del tasso di biodegradazione. Tuttavia perché questo avvenga sono necessarie concentrazioni di Ferro molto elevate (dell'ordine di 100000 mg/kg).

In realtà anche il periodo dell'anno in cui vengono effettuate le misure può influenzare notevolmente i risultati. Infatti le prove respirometriche dovrebbero essere condotte preferibilmente nella tarda estate, quando l'attività microbica è al massimo, per dimensionare correttamente il sistema di approvvigionamento di Ossigeno.

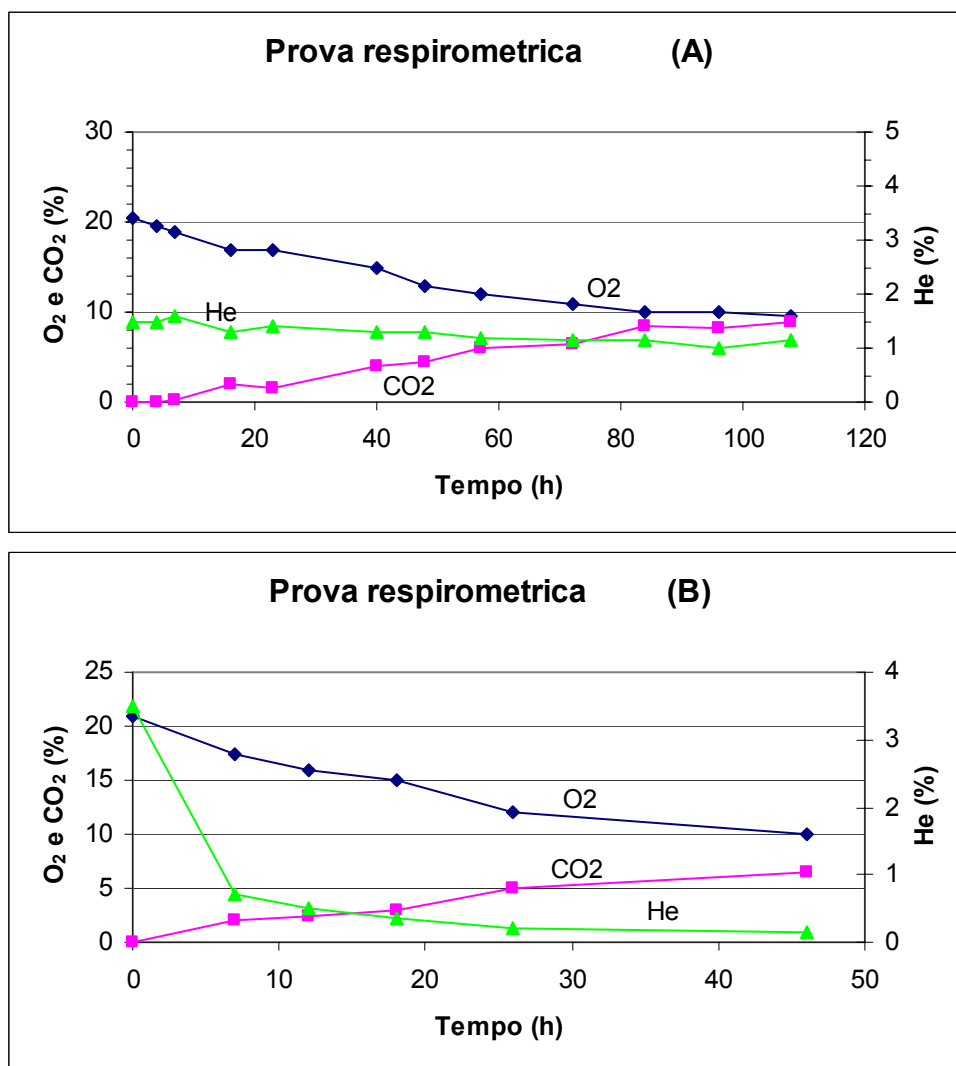


Figura 4 – Esempio di prove respirometriche: nel grafico in alto (A) si osserva una leggera decrescita della concentrazione di He, considerata accettabile: la prova viene considerata attendibile; nel grafico in basso (B) si osserva una rapida diminuzione della concentrazione di He, indice di una possibile corto circuitazione: la prova viene considerata non attendibile.

APPENDICE 6 – CRITERI PER L'INDIVIDUAZIONE DEI PUNTI DI MONITORAGGIO E DI COLLAUDO DELLE MATRICI AMBIENTALI PER GLI INTERVENTI DI BONIFICA IN SITU

Ai fini della predisposizione di un piano di campionamento delle matrici ambientali per una valutazione della chiusura degli interventi di bonifica in situ si propongono di seguito una serie di indicazioni di massima, la cui attuazione pratica deve comunque essere valutata sulla base delle condizioni sito-specifiche quali ad esempio: l'estensione dell'area contaminata, il tipo di contaminanti presenti, la natura del sottosuolo, la presenza di elementi sensibili, ecc.

Nell'individuazione dei punti di controllo delle prestazioni finali dei diversi sistemi si deve presupporre comunque l'omogeneità degli obiettivi di risanamento in tutta l'area trattata. Inoltre a livello delle verifiche finali viene sottintesa la totale assenza di surnatante sulla superficie di falda.

I tempi per la verifica finale di tutti i parametri relativi alla qualità della matrice ambientale acque sotterranee dovranno prevedere un periodo minimo di un anno dallo spegnimento del sistema, per poter individuare eventuali fenomeni di "rebound" in conseguenza della tipologia di contaminanti soggetti a trattamento e delle diverse condizioni idrologiche che si manifestano nell'arco di tempo indicato.

Soil Vapour Extraction e Bioventing

Per quanto riguarda il monitoraggio in corso d'opera, il sistema di monitoraggio generalmente comprende piezometri o cluster di monitoraggio (Fig. 1) sia per la misura delle pressioni sia per la misura delle concentrazioni dei gas. Questi punti di monitoraggio saranno ubicati in posizione intermedia tra i pozzi di venting (Fig. 2).

Ulteriori punti di monitoraggio sono costituiti dai pozzi stessi. Per quanto riguarda le verifiche finali, in caso il terreno non saturo sia litologicamente omogeneo, saranno previsti per ciascun cluster, a seconda dello spessore della contaminazione, uno o più punti di monitoraggio in profondità secondo quanto indicato in Tab. 1.

In caso sia presente una stratificazione del terreno, o una serie di disomogeneità, le verifiche dei diversi parametri andranno effettuate per ciascun livello separatamente, indagando solamente i livelli oggetto di trattamento e permeabili all'aria. Anche in questo caso il numero di punti di monitoraggio in profondità per ciascun cluster varierà in funzione dello spessore di ciascuno strato (Tab. 2), mantenendo un minimo di 1 punto di misura per ciascun litotipo.

Si può valutare anche l'eventualità di installare nel sito un sistema di monitoraggio di soil gas survey passivo, soprattutto se sono presenti litotipi a medio-bassa permeabilità.

Per il monitoraggio della qualità delle acque sotterranee, se non si è riscontrata alcuna contaminazione della falda, verranno utilizzati i punti già predisposti in fase di caratterizzazione. Il controllo finale andrà eseguito su un piezometro posto a monte e su un piezometro posto a valle dell'area trattata. Nel caso invece in fase di caratterizzazione si sia riscontrata una contaminazione della falda, i controlli finali andranno eseguiti su un

numero maggiore di piezometri, utilizzando sempre i punti di monitoraggio esistenti. I dati da acquisire durante le verifiche finali saranno in questo caso così distribuiti: un punto a monte ed uno a valle dell'area trattata, almeno due punti periferici e uno all'interno della zona di trattamento, sempre in funzione della direzione del flusso idrico sotterraneo (il numero complessivo dipenderà comunque dall'estensione dell'area trattata).

In Fig. 3 è riportata una possibile disposizione dei piezometri per il monitoraggio della qualità delle acque sotterranee.

Per quanto riguarda il campionamento finale del terreno, i sondaggi potranno essere ubicati secondo i seguenti criteri (Fig. 4):

- nelle zone di sovrapposizione dei raggi d'influenza dei pozzi, per i soli sistemi di SVE, in quanto costituiscono zone d'ombra potenziali; per i sistemi di BV queste zone andranno indagate con una minore densità di punti;
- nelle aree marginali della zona contaminata;
- nelle zone con concentrazioni di contaminanti più elevate e nelle zone in cui il monitoraggio dei gas, delle acque e le prove respirometriche indicano una minore efficacia della bonifica.

Per quanto riguarda il numero di campioni da prelevare lungo ciascuna verticale di sondaggio, il criterio da adottare sarà sito-specifico.

Tabella 1 – Numero di punti di misura dei gas in profondità suggeriti per ciascun punto di monitoraggio, in funzione dello spessore del non saturo e in litotipi omogenei

Spessore non saturo	N. misure in profondità per ciascun punto di monitoraggio
< 3 m	1 punto di misura
3 ÷ 6 m	2 punti di misura
> 6 m	Almeno 3 punti di misura

Tabella 2 – Numero di punti di misura dei gas in profondità suggeriti per ciascun punto di monitoraggio in terreni stratificati, in funzione dello spessore di ciascuno strato permeabile oggetto di aspirazione

Spessore dello strato permeabile oggetto di aspirazione	N. misure in profondità per ciascun punto di monitoraggio
< 3 m	1 punto di misura
3 ÷ 6 m	2 punti di misura
> 6 m	Almeno 3 punti di misura

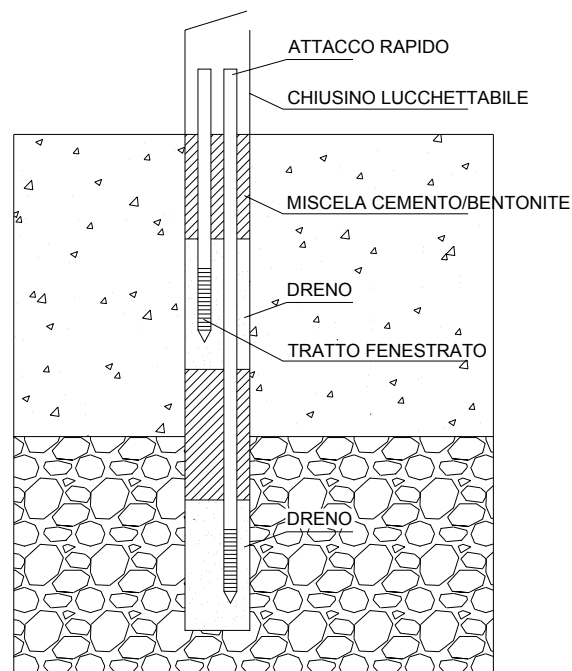


Figura 1 - Esempio di cluster di monitoraggio; i singoli piezometri di monitoraggio sono da 1"

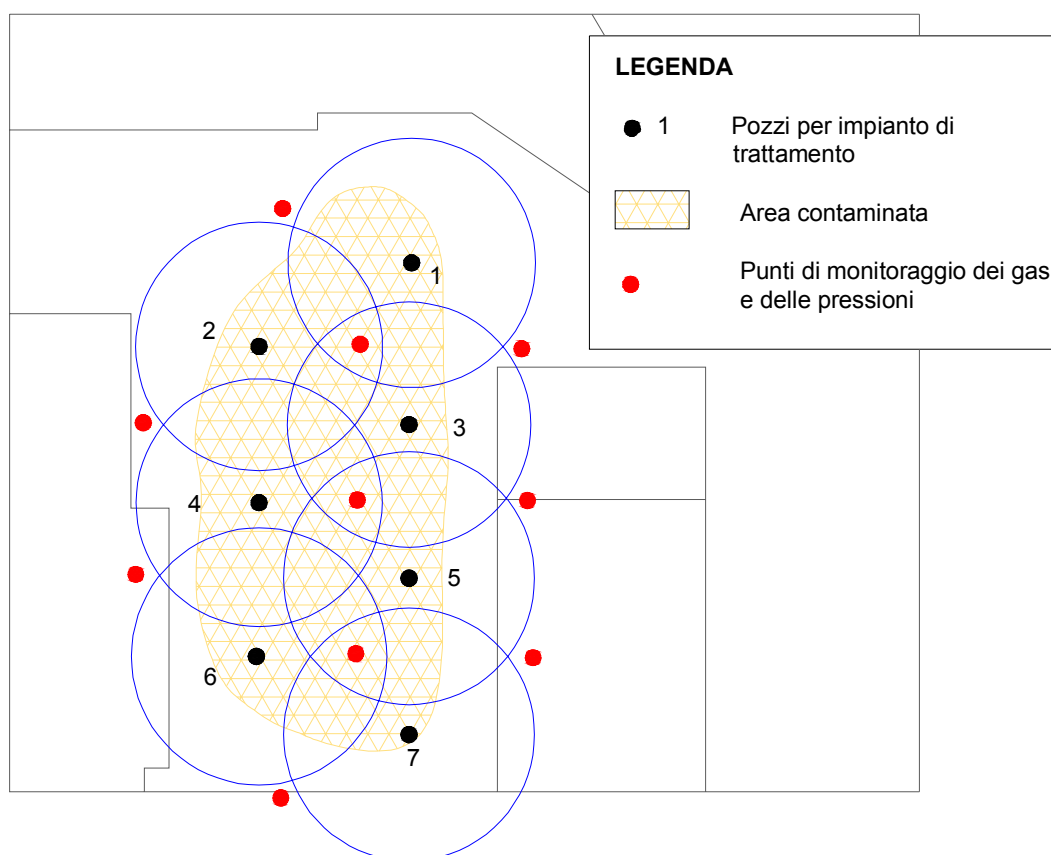


Figura 2 – Esempio di posizionamento dei punti di monitoraggio dei gas e delle pressioni (di aspirazione o iniezione) nei sistemi di SVE, BV, AS e BS

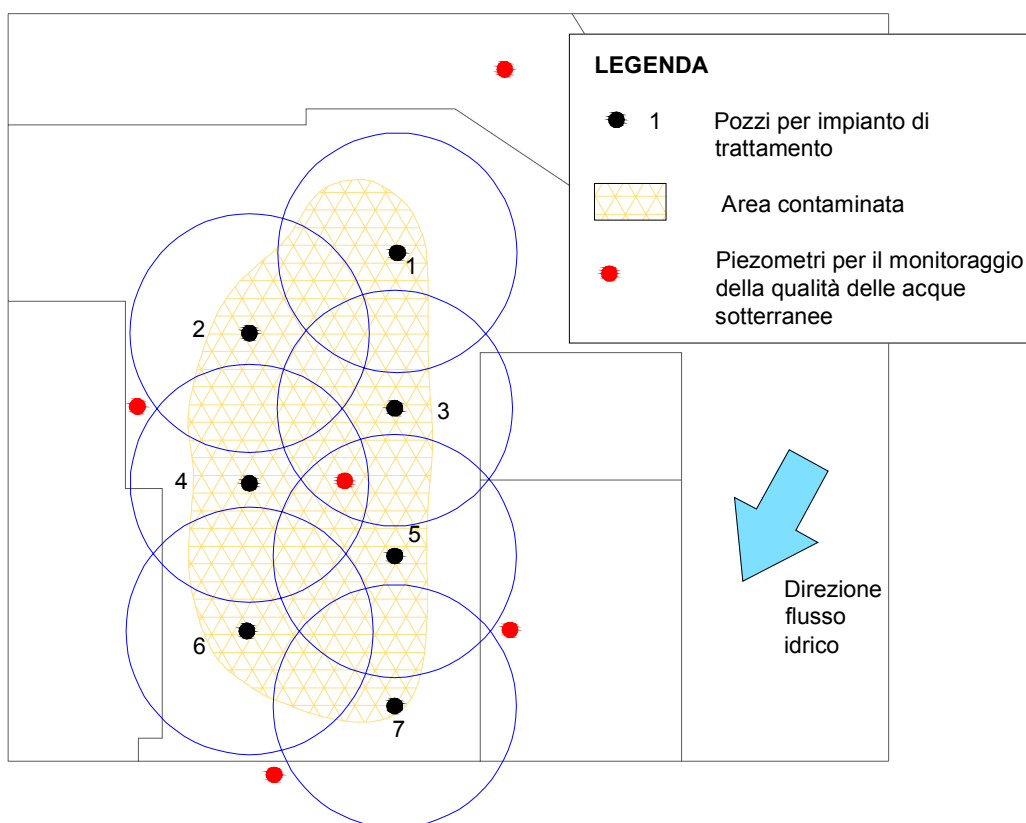


Figura 3 – Esempio di posizionamento dei piezometri per il controllo della qualità delle acque sotterranee nei sistemi di SVE, BV, AS e BS

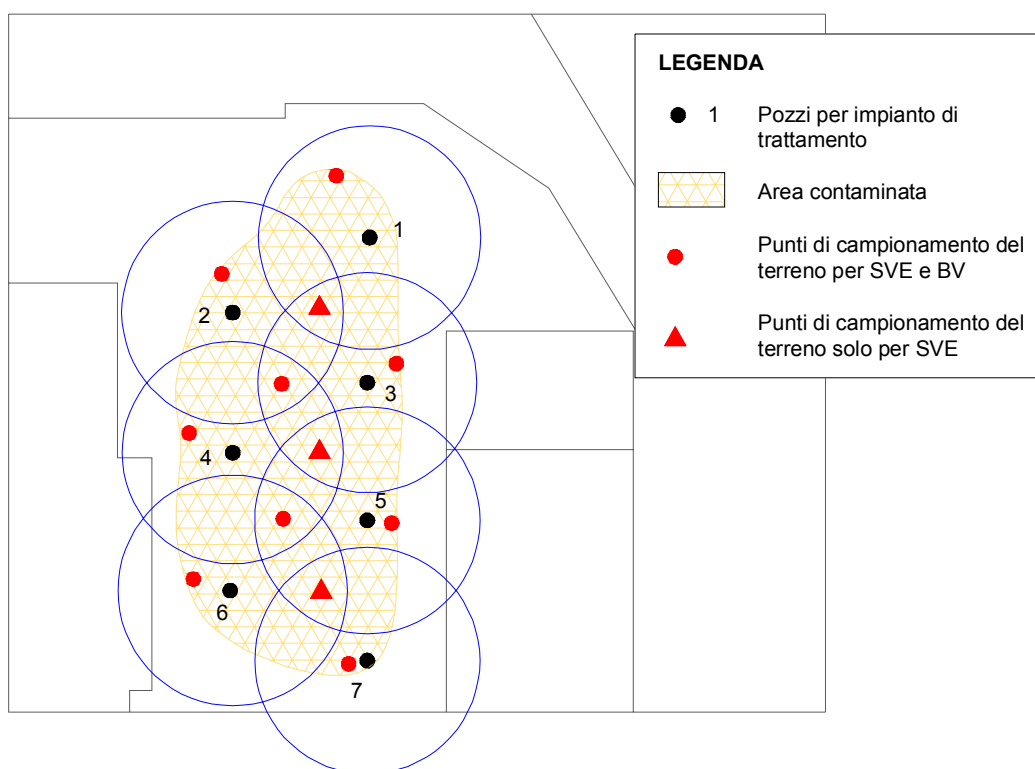


Figura 4 – Esempio di schema di campionamento finale del suolo per chiusura degli interventi di SVE e BV

Air Sparging e Biosparging

Il sistema di monitoraggio per i sistemi di AS e BS generalmente comprende la presenza in diversi punti di cluster di monitoraggio (Fig. 1) per la misura delle concentrazioni dei gas interstiziali a diverse profondità e di cluster di piezometri per il monitoraggio della qualità delle acque sotterranee a diverse profondità e dei livelli di falda.

Per quanto riguarda le verifiche finali dei gas interstiziali nel non saturo, i punti di misura saranno distribuiti come nel caso dei sistemi di Soil Vapour Extraction e di Bioventing (Fig. 2). Pertanto si seguiranno le indicazioni riportate nelle Tabelle 1 e 2, rispettivamente per i suoli omogenei e per quelli stratificati.

La verifica dello stato qualitativo delle acque sotterranee avverrà utilizzando alcuni dei punti di monitoraggio predisposti in fase di caratterizzazione, seguendo lo schema di Figura 3. I criteri da seguire per l'individuazione dei punti di misura per le verifiche finali sono i seguenti:

- un punto a monte dell'area trattata;
- almeno due punti nelle zone perimetrali (il numero effettivo dipenderà dall'estensione dell'area trattata);
- un punto nel punto di conformità deciso nel progetto

Per la verifica finale della qualità del terreno andranno riverificati alcuni dei punti che in fase di caratterizzazione erano risultati contaminati.

Soil Flushing

Per gli interventi di Soil Flushing, il campionamento finale delle acque sotterranee andrà effettuato su tutti i piezometri della rete di monitoraggio. Inoltre potrà essere richiesta un'eventuale verifica della qualità delle acque sui punti di sondaggio all'interno dell'area di trattamento che si può decidere di attrezzare a piezometri.

In Tabella 3 vengono riportati il numero minimo dei sondaggi da effettuare e la quantità di campioni da prelevare per la verifica delle concentrazioni finali di contaminanti nel terreno. Si può procedere ad analisi di campioni alternati (ad esempio uno ogni 2 m) e, in funzione dei risultati acquisiti, infittire le successive analisi con i campioni intermedi.

Tabella 3 – Numero dei sondaggi e quantità di campioni per la determinazione delle concentrazioni di contaminanti nel terreno nel sistema di Soil flushing

Densità	Numero dei sondaggi e quantità dei campioni
Areale	• 2 sondaggi interni all'area di trattamento. • 4 sondaggi in area periferica all'area di trattamento al fine di evidenziare eventuali migrazioni laterali dei contaminanti.
Verticale	• 1 campione ogni metro fino al raggiungimento della superficie di falda (l'analisi dei campioni potrà essere eseguita per approfondimenti successivi)