

Protocollo di campionamento proposto da IRSA-CNR

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

1. INDIVIDUAZIONE DEL PUNTO DI CAMPIONAMENTO

Il punto di campionamento viene individuato sulla base della rete di monitoraggio e in funzione delle finalità di campionamento.

In questa fase dovrà essere individuata, nel caso di piezometri e pozzi, anche le profondità alle quali dovranno essere prelevati i campioni.

2. CENSIMENTO E ISPEZIONE DEL PUNTO DI CAMPIONAMENTO E RACCOLTA DELLE INFORMAZIONI A CORREDO

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

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

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

3. MISURA DEL LIVELLO PIEZOMETRICO/POZZO

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

4. SPURGO DEL PIEZOMETRO/POZZO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. MISURA DEI PARAMETRI CHIMICO/FISICI

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

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

6. RACCOLTA DEL CAMPIONE, FILTRAZIONE E TRATTAMENTO

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

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

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

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

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

CONTENITORI

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

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

Una volta prelevato il campione, sul contenitore devono essere riportati, con un'etichetta e/o con pennarello indelebile, l'identificativo del punto di campionamento, la data di campionamento, la sigla del campione, il tipo di trattamento effettuato e la destinazione analitica.

FILTRAZIONE

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

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

Per la determinazione dei costituenti inorganici (in particolare metalli) nelle acque sotterranee, i manuali APAT-IRSA.CNR 2003 e ISPRA 2009 (come specificato anche dal Dlgs 30/2009) prevedono che i campioni vengano filtrati in campo, immediatamente dopo il prelievo, preferibilmente sotto modesta pressione di azoto che limita l'alterazione del campione per ossidazione, con filtri da 0,45 μm . In alternativa si usano siringhe di volume adeguato collegate ad un portafiltro o sistemi a vuoto.

Soprattutto nel caso di campioni scarsamente ossigenati, si consiglia di eseguire sia la filtrazione che il campionamento in linea, per evitare che il campione venga a contatto con l'ossigeno e ne vengano alterate le condizioni redox.

BOX 1 – Filtrazione campioni di acqua

Obiettivi:

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

Punti chiave:

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

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

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

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

L'uso dei filtri a $0,45\ \mu\text{m}$ è oramai largamente diffuso a livello internazionale e viene considerato lo standard per i monitoraggi della acque sotterranee. Tuttavia, occorre sottolineare che diversi Autori (ad es Kennedy & Zellweger, 1974, EPA, 2000) evidenziano come l'utilizzo di filtri da $0,45\ \mu\text{m}$ non impedisca del tutto il passaggio di particolato di dimensioni minori di $0,45\ \mu\text{m}$ e arricchito di alcuni elementi quali, Al, Fe, Ti e Mn e quindi, specie per questi metalli, la filtrazione potrebbe non assicurare che il campione sia rappresentativo esclusivamente dell'elemento disciolto in falda. Tale aspetto viene invece notevolmente ridotto nel caso vengano utilizzati filtri da $0,1\ \mu\text{m}$, o $0,05\ \mu\text{m}$, senza aumentare eccessivamente i tempi di filtrazione.

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

TRATTAMENTO

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

7. TRASPORTO E CONSERVAZIONE DEL CAMPIONE

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

8. BIANCHI E QUALITA'

Al fine di effettuare un controllo di qualità del campionamento o per identificare possibili contaminazioni ambientali, vengono effettuati periodicamente dei "bianchi di campo". Questi sono ottenuti mediante la raccolta e stoccaggio di aliquote di acqua ultrapura (18 M Ω -cm) negli stessi contenitori utilizzati per i campioni, con filtrazione (l'aliquota da analizzare in IC) e acidificazione (l'aliquota da analizzare in ICP-MS per i metalli) in campo, e sono successivamente sottoposti a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri campioni di controllo sono i cosiddetti "bianchi dell'attrezzatura" che si ottengono facendo scorrere acqua potabile o deionizzata attraverso l'attrezzatura usata per il prelievo e la conservazione dei campioni, al fine di valutare l'efficacia delle procedure di decontaminazione dell'attrezzatura usata per il campionamento e l'eventuale rilascio di contaminanti da parte dell'attrezzatura monouso (APAT, 2006). Altri sistemi adoperati per il controllo della qualità del campionamento e delle analisi consistono nell'uso di campioni replicati (senza preavviso al laboratorio), nella predisposizione di dispositivi che assicurino la protezione di ciascun campione per evitare la contaminazione esterna e nell'avvinamento regolare dei recipienti al momento del prelievo.

