

SITI CONTAMINATI

Il rischio chimico per i lavoratori

Roma, 1 giugno 2017

Sala "Convegni"

Consiglio Nazionale delle Ricerche

Piazzale Aldo Moro, 3



ROMA



REMTECH EXPO

BONIFICA | RIQUALIFICAZIONE | TUTELA | RECUPERO



SISTEMA SANITARIO REGIONALE

ASL
ROMA 1

IL CAMPIONAMENTO PASSIVO COME METODO PER IL MONITORAGGIO DI SOSTANZE INQUINANTI IN AMBIENTE

Riferimenti ed Applicazioni

Paolo Matacotta

AMS Analitica

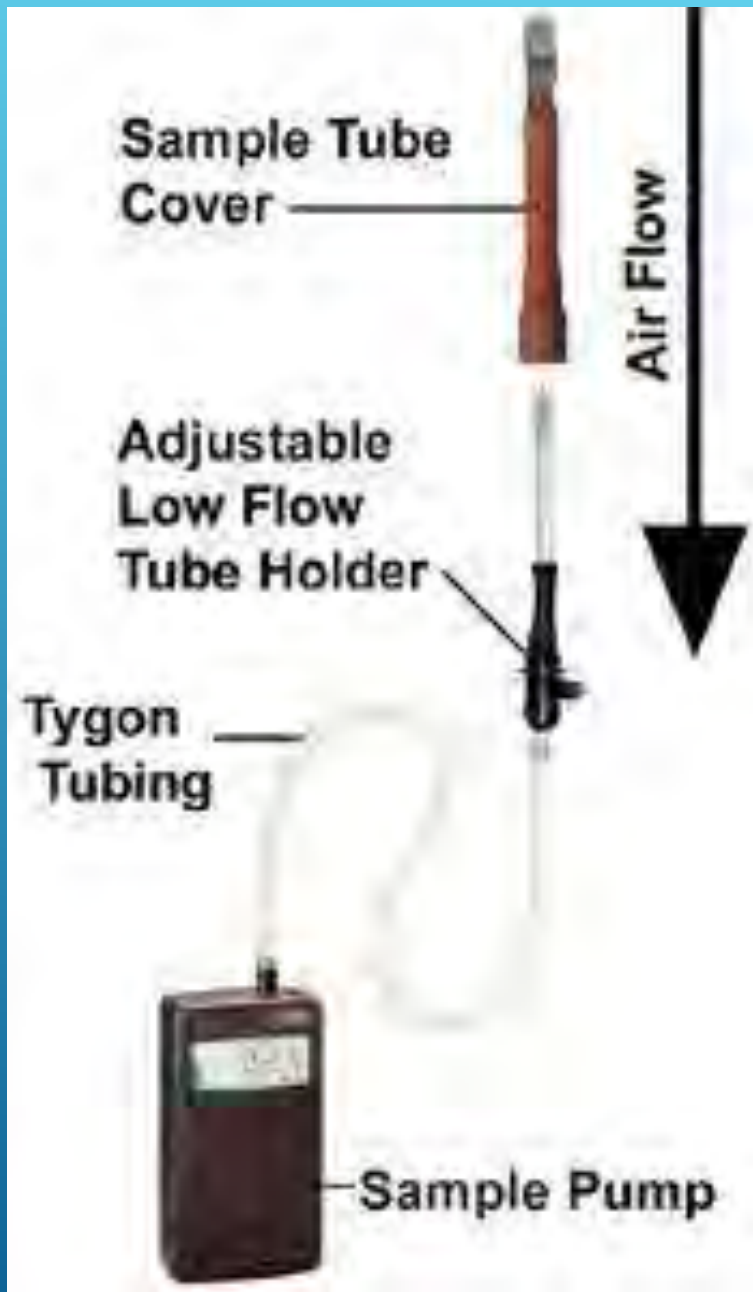
pmatacotta@gmail.com

- Diverse sono le attività praticate dall'uomo che possono essere intese come causa di diverse forme di inquinamento
- Attività industriali
- Traffico veicolare
- Attività nel campo agricolo
- Attività svolte in ambienti di lavoro

INQUINAMENTO ATMOSFERICO

- Ad ogni forma di inquinamento disperso in aria è possibile collegare un dispositivo per intrappolarlo con l'obiettivo di analizzarlo per valutazioni qualitative e quantitative
- Il campionamento delle sostanze presenti in atmosfera sotto forma gassosa si può dividere in due parti: Campionamento Attivo e Campionamento Passivo

INQUINAMENTO ATMOSFERICO



CAMPIONAMENTO ATTIVO

- Un volume noto di aria è aspirato tramite un dispositivo di campionamento attivo (Pompa) e fatto passare attraverso una sostanza adsorbente selettiva in grado di intrappolare i composti inquinanti
- Maggiore volume di campione
- Maggiore possibilità di scelta di composti adsorbenti specifici per inquinanti dispersi in formato gassoso

CAMPIONAMENTO PASSIVO

- Il campionatore a diffusione è una scatola chiusa, nella quale una delle due facce piane è “trasparente” alle molecole gassose e quella opposta le adsorbe. La prima è chiamata superficie diffusiva, la seconda superficie adsorbente





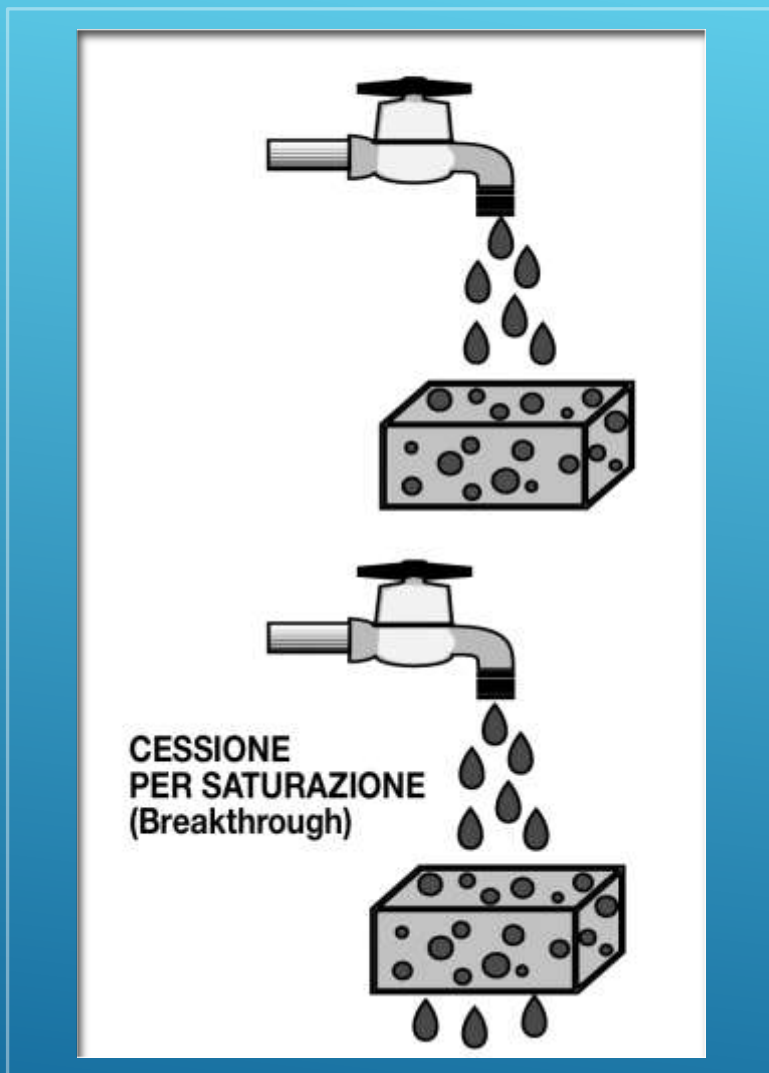
IL PRIMO CAMPIONATORE PASSIVO

- Anticamente, come valutazione nel lungo termine di inquinanti in atmosfera, erano utilizzate alcune tipologie di piante e relative foglie, il Pino in primis, per la valutazione dei POP's (acronimo inglese di Persistent Organic Pollutants), Inquinanti organici persistenti.
- Tali inquinanti sono intrappolati nelle cere epicuticolari presenti su piante e foglie che fungono da materiale adsorbente e l'analisi degli inquinanti era possibile tramite procedura di estrazione con solvente

- Le cere epicuticulari rappresentano un'interfaccia tra la pianta e l'esterno svolgendo importanti ruoli funzionali e fisiologici.
- l'adsorbimento arriva fino al raggiungimento di un punto di equilibrio o saturazione, oltre il quale parte dei contaminanti comincia ad essere riemesso in atmosfera
- Questo meccanismo è noto come Retro Diffusione

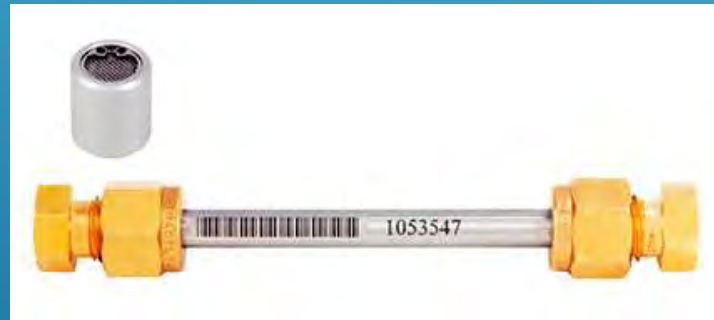
SATURAZIONE O BREAKTHROUGH

- La saturazione, meglio conosciuta con il termine di “Breakthrough” si applica al campionamento attivo con l’utilizzo di una fiala adsorbente. E’ la fase di rilascio del composto target da parte del materiale adsorbente causa raggiungimento del limite di adsorbimento
- Ogni ulteriore pompaggio conduce ad una perdita di composto e ad una sottostima della concentrazione reale. Il fenomeno dipende poco dalla concentrazione ma molto dal flusso e dal volume complessivo di aria che ha attraversato la fiala e dalla natura della sostanza adsorbita.



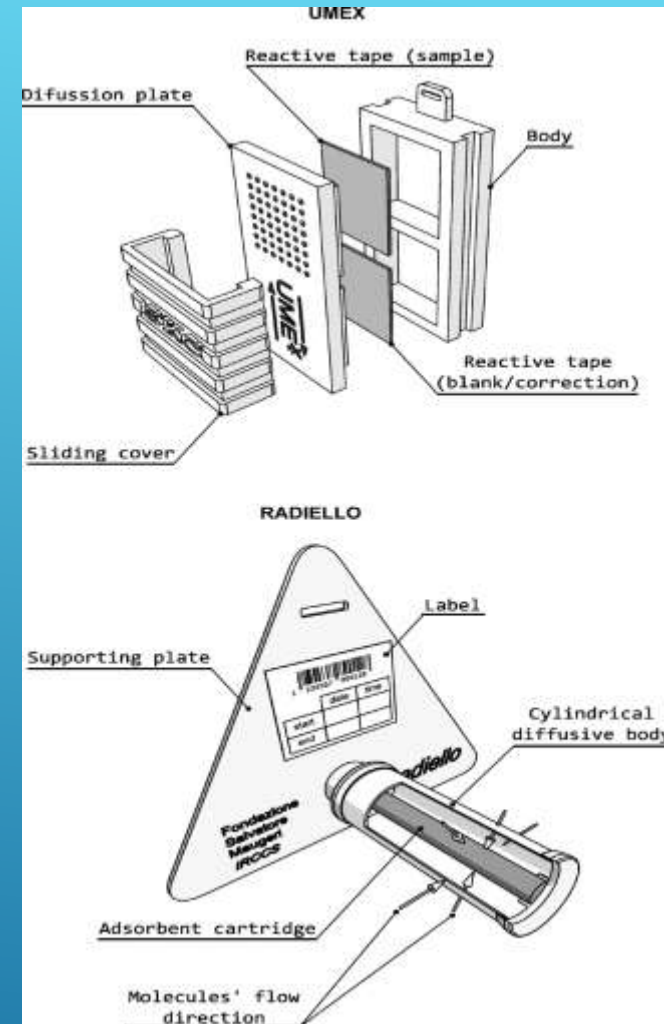
- Un fenomeno simile si verifica anche con i campionatori passivi.
- In tal caso, però, non si tratta di vero breakthrough, non essendoci alcun flusso d'aria forzata reale, ma di **retrodiffusione**
- Questo termine si utilizza quando la quantità di sostanze captate si avvicina al massimo consentito dalla capacità dell'adsorbente
- Tale fenomeno dipende dalla concentrazione e dal tempo di esposizione del campionatore passivo

RETRODIFFUSIONE



TIPOLOGIE DI CAMPIONATORI PASSIVI

- Campionatori passivi a simmetria assiale
- Campionatori passivi a simmetria radiale



TIPOLOGIE DI CAMPIONATORI PASSIVI

- Il campionatore assiale ha un flusso teorico calcolato più basso dovuto prevalentemente ad una minore superficie di esposizione del materiale adsorbente. Alcuni campionatori a simmetria assiale, contemplanò una sezione da utilizzare come bianco (SKC UMEX™)
- Un campionatore diffusivo a simmetria radiale è caratterizzato da una superficie diffusiva cilindrica, da un dispositivo adsorbente anch'esso di forma cilindrica, interno e coassiale alla superficie diffusiva, e un percorso diffusivo parallelo al raggio. A parità di accuratezza e precisione, c'è una velocità di captazione maggiore di quella ottenibile con la simmetria assiale e quindi una sensibilità più elevata a determinate condizioni.
- Tale principio è però strettamente correlato al tipo di matrice adsorbente che si utilizza ed alle condizioni ambientali a cui è sottoposto

TIPOLOGIE DI CAMPIONATORI PASSIVI

- Una parte fondamentale nella valutazione dei flussi teorici di campionamento la fanno i materiali adsorbenti
- Difficile comparare due campionatori passivi in carbone attivo quando le fonti di approvvigionamento della materia prima sono diverse così come diverse sono le caratteristiche del carbone
- Superficie adsorbente in cm^2 o dimensione granulometrica, idrofobicità, tutto concorre all'influenza dei flussi di campionamento
- Nel campo dei materiali per desorbimento termico, i valori di flusso tendono a livellarsi di molto e verso il basso, a causa della bassa capacità adsorbente dei materiali di campionamento

TIPOLOGIE DI CAMPIONATORI PASSIVI

Composto	Materiale TD	Flusso camp. assiale (ml/min) (7gg)	Flusso camp. radiale (ml/min) (7gg)
Benzene	Carbone Grafitato	16,5	27,0
n-Esano	Carbone Grafitato	14,3	25,5

Composto	Materiale Adsorb.	Flusso camp. assiale (ml/min) (7gg)	Flusso camp. radiale (ml/min) (7gg)
Formaldeide (SKC Umex)	Supp.cellulosa+DNPH	39,9	
Formaldeide (Radiello)	Florisil + DNPH		99,0
Formaldeide (TraceAir)	Fibra di vetro + DNPH	110	

FLUSSI DI CAMPIONAMENTO 7 GG

Composto	Materiale TD	Flusso camp. assiale (ml/min) (14gg)
Benzene	Carbopack X	0,67
Benzene	Anasorb GCB1	0,63



Il metodo prevede il monitoraggio in continuo perimetrale dei siti riguardanti impianti petrolchimici. Il campionatore diffusivo previsto dal metodo ha un flusso teorico di 0,67 ml/min che ne consentono un utilizzo fino a 14 giorni di campionamento.



METODO EPA 325A BENZENE

FLUSSI DI CAMPIONAMENTO 14 GG

- La principale applicazione per il campionamento passivo, era rivolta al monitoraggio di VOC. Ecco spiegato quindi il numero di applicazioni ed i protocolli di validazione largamente disponibili
- Da qualche tempo, l'applicazione sui campionatori passivi, è stata allargata anche ad altri composti, grazie all'utilizzo di materiali adsorbenti su base silice o resina, attivati con reagenti chimici per incrementarne la sensibilità di adsorbimento
- Tale allargamento applicativo è ormai largamente diffuso sia nella configurazione assiale che in quella Radiale

SOSTANZE CAMPIONABILI TRAMITE CAMPIONAMENTO PASSIVO

- **Controllo inquinamento del traffico automotive.** Controllo di background su traffico stradale o collocamento combinato con analizzatori ambientali NO₂, SO₂, Benzene, BTEX ed immissioni di VOC, comprendendo Idrocarburi, TPH, IPA.
- **Controllo qualità dell'aria in Discariche,** monitoraggio qualità dell'aria, campionamento di "soil gas" per l'identificazione della distribuzione di sostanze tossiche oppure odori, VOC, Mercaptani, Formaldeide ed Idrogeno Solforato
- **Qualità dell'aria in Agricoltura:** L'utilizzo di pesticidi in agricoltura e il monitoraggio in allevamenti intensivi portano a controlli su NO₂, Ammoniaca, ed erbicidi
- **Emissioni industriali diffuse,** Ricadute di inquinanti da emissioni industriali, campionamento di VOC (Sostanze organiche volatili).



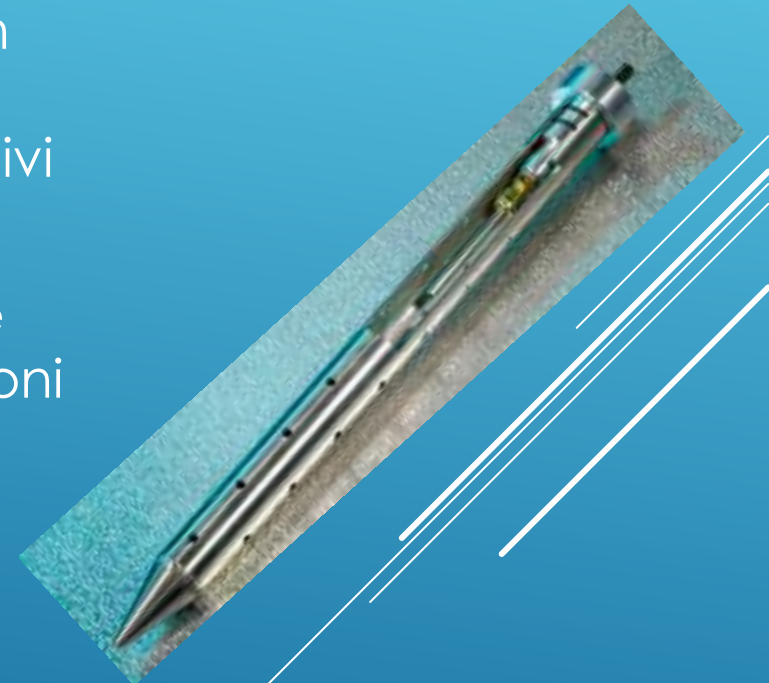
APPLICAZIONI CON SISTEMI A CAMPIONAMENTO
PASSIVO IN AMBIENTE ESTERNO

- **Monitoraggio personale in ambienti di lavoro:** Gas Anestetici, VOC, Inquinanti specifici per tipologia di lavorazione industriale.
- **Vernici, componenti di arredo in legno, superfici con trattamenti chimici.** Valutazione di inquinanti presenti in ambiente indoor provenienti da prodotti come vernici o collanti o stabilizzatori. VOC e Formaldeide.
- **Ambiti museali:** Le sostanze tossiche possono danneggiare i beni in mostra ponendone a rischio la conservazione: VOC, Ozono, SO₂, Ammoniaca, H₂S, Formaldeide, NO₂.

APPLICAZIONI CON SISTEMI A CAMPIONAMENTO
PASSIVO IN AMBIENTE INDOOR

- Precedenti destinazioni d'uso di terreni o sversamenti accidentali, possono esporre a gravi contaminazioni i terreni. Composti volatili o semi volatili, possono penetrare nel terreno e possono persistere per diverso tempo
- Questa tipologia di contaminazione può essere individuata attraverso l'utilizzo del campionatore passivo combinato con una speciale sonda a penetrazione per la ricerca di VOC. L'utilizzo di tale sonda consente anche di tracciare i progressivi benefici dovuti alla bonifica.
- **Potenziali aree applicative includono:** Aree deindustrializzate coperte da bonifica, Discariche, Impianti petrolchimici, Stazioni di rifornimento carburanti

APPLICAZIONI CON SISTEMI A CAMPIONAMENTO
PASSIVO IN AMBITO "SOIL GAS"



Tipologia	Radiale	Assiale
VOC (Benzene des.chimico)	80 ml/min	16/66 ml/min
VOC (Benzene des.termico)	27 ml/min	16 ml/min (0,67 con TD tube)
Formaldeide	99 ml/min	39,9/110 ml/min
Ozono	24,6 ml/min	15,2 ml/min
H ₂ S	0,14 ml/min	N.D.
Acqua Ossigenata	N.D	137 ml/min
Ammoniaca	235 ml/minuto	28,8 ml/min
Mercurio (vapore)	N.D.	14,90 ml/min
HC/HF	103/187 ml/min	N.D.
Anestetici	0,9-4,43 ml/min	7,87-8,70 (Alogenati)
NO ₂ e SO ₂		17,3/15,2 ml/min

ELENCO SOSTANZE CAMPIONABILI E RELATIVI FLUSSI OPERATIVI

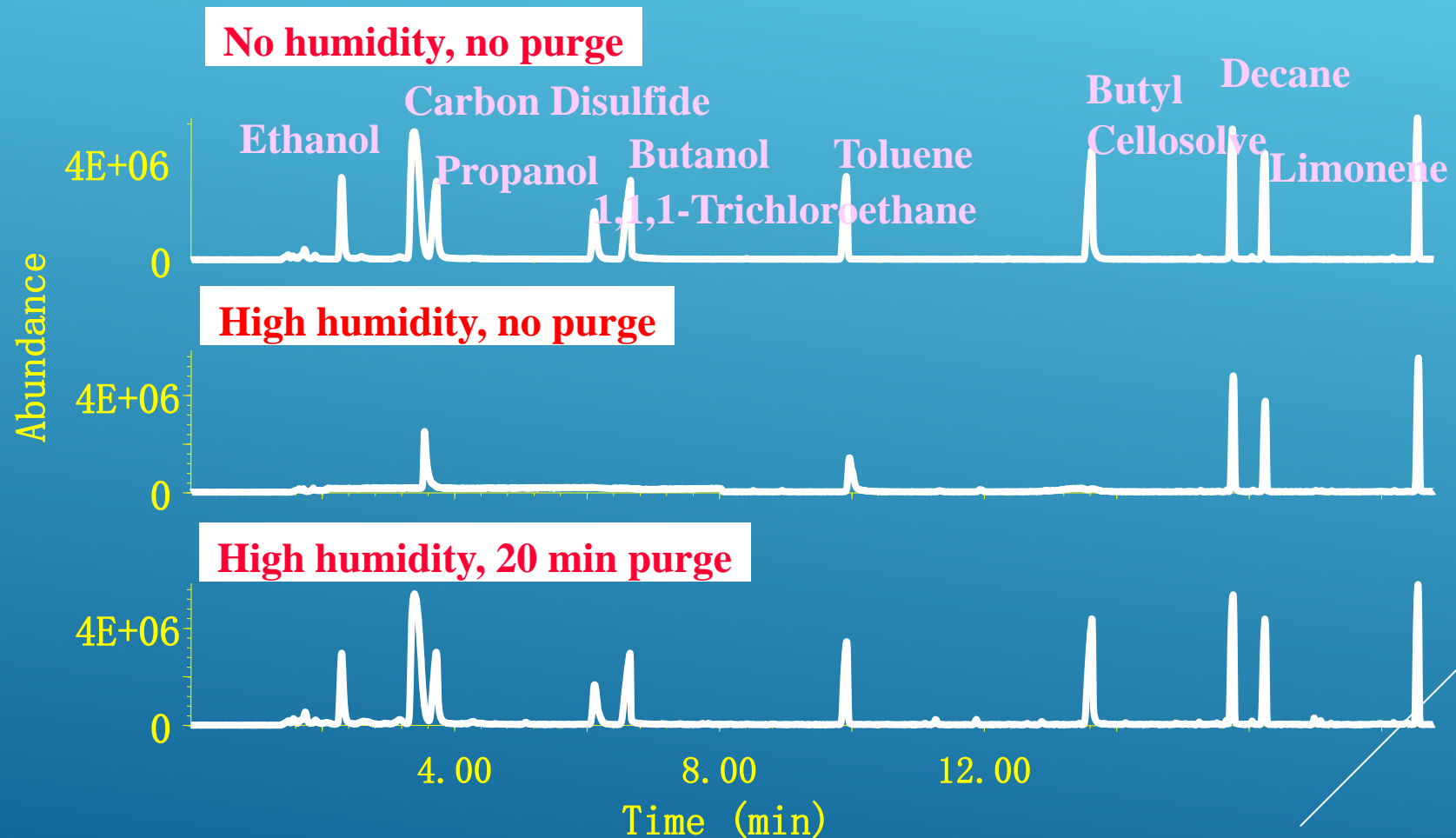
- Presenza eccessiva di vento: I valori di tolleranza variano tra un composto adsorbente ed un altro. Generalmente un campionamento passivo con presenza di vento porta ad alterare i flussi teorici di aspirazione. E' consigliato l'utilizzo di dispositivi di protezione come piccole capannine o aree riparate
- La temperatura influisce in modo importante, per questo motivo per un risultato corretto, la compensazione della temperatura è fortemente richiesta. La pressione atmosferica, per quanto da tenere in considerazione, influisce in modo minore.
- I valori standard di correzione sono: 25°C (298°K) e 760 mm/Hg (1013 mBar)
- Questa la formula per il calcolo della compensazione:
 $PT=(T_1/T_2)^{1.5}(P_2/P_1)$ dove: T_1 è la temperatura di campionamento in °K, T_2 è la temperatura standard (298°K), P_1 è la pressione al campionamento e P_2 quella di riferimento

I NEMICI DEL CAMPIONATORE PASSIVO

- Umidità Relativa: considerando che ogni tipologia di matrice adsorbente e del relativo composto chimico attivante, dove presente hanno precisi riferimenti, possiamo considerare un intervallo medi di umidità relativa in grado di non fornire problematiche particolari, quello compreso tra 20 e 70%
- Discorso a parte deve essere fatto per i passivi contenenti carbone attivo tradizionale. SKC per i gas anestetici utilizza un carbone reso idrofobo da un trattamento chimico. Tale sostanza (Anasorb 747) ha una forte resistenza all'umidità relativa
- Il carbone attivo standard di origine vegetale ha un indice di igroscopicità estremamente elevato. Un'eccessiva presenza di umidità nell'aria, potrebbe ridurre le capacità adsorbenti e proporzionalmente aumentare le difficoltà di estrazione con CS₂

I NEMICI DEL CAMPIONATORE PASSIVO

EFFETTO DELL'UMIDITÀ NEL DESORBIMENTO TERMICO IN RAPPORTO ALLO SPURGO



Normativa	Descrizione
EN 838:1995	Diffusive samplers for the determination of gases and vapors – requirements and test methods
EN 13528-1:2002 EN 13528-2:2002 EN 13528-3:2002	Ambient air quality – Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours
EN 14412:2004	Indoor air quality- Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours – Guide for selection, use and maintenance
EN 14662-4:2005	Ambient air quality – Standard method for measurement of benzene concentrations – Part 4: Diffusive sampling followed by TD and GC
ISO-16000- 4:2004	Indoor air – Part 4: Determination of formaldehyde – Diffusive Sampling method
OSHA 1007	Determination of formaldehyde – Diffusive Sampling method
EPA 325-A	Volatile Organic Compounds from Fugitive and Area

ALCUNI RIFERIMENTI NORMATIVI PER CAMPIONATORI PASSIVI



CAMPIONAMENTO PASSIVO

Domande ?

pmatacotta@gmail.com