



**REGIONE
PUGLIA**



MONITORAGGIO CORPI IDRICI SOTTERRANEI

[2016-2021]

PIANO OPERATIVO DELLE ATTIVITÀ - POA1 -

APPENDICE 02

PROTOCOLLO OPERATIVO

PER L'ESECUZIONE DEI CAMPIONAMENTI

Sommario

1	SCOPO DEL DOCUMENTO	3
2	PROGRAMMA DI CAMPIONAMENTO	3
3	ESECUZIONE DEL CAMPIONAMENTO	4
3.1	MISURA DEL LIVELLO PIEZOMETRICO	4
3.2	OPERAZIONI DI SPURGO.....	5
3.3	MISURA DEI PARAMETRI DI CAMPO	8
3.4	PRELIEVO DELLE ALIQUOTE	10
3.5	COMPILAZIONE DEL RAPPORTO DI CAMPIONAMENTO	21
4	TRASPORTO E CONSEGNA DEI CAMPIONI.....	22
5	BIBLIOGRAFIA	25

1 SCOPO DEL DOCUMENTO

Il presente protocollo operativo descrive le procedure da attuare per l'esecuzione dei campionamenti delle acque di falda nell'ambito del monitoraggio qualitativo dei corpi idrici sotterranei.

Il protocollo è stato redatto con riferimento ai seguenti documenti:

- D.Lgs. 152/2006 "Norme in materia ambientale"
- Norma UNI EN ISO 5667-3:2018
- Manuale ISPRA 43/2006 "Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati"
- Manuale ISPRA-IRSA-CNR 29/2003 "Metodi analitici per le acque"
- Procedura gestionale ARPA "Gestione dei campionamenti" (PG 27 DG rev.7 del 21/06/2021)
- "Buone pratiche per il campionamento delle acque sotterranee: proposta di un protocollo" (CNR-IRSA, 2017)

Le procedure descritte nel presente documento si intendono valide nelle more dell'attuazione del SIT (Sistema informativo Territoriale), in fase di implementazione nell'ambito delle attività di monitoraggio dei corpi idrici sotterranei, e dei correlati processi di gestione dei flussi di dati e informazioni.

2 PROGRAMMA DI CAMPIONAMENTO

In base alle frequenze stabilite per il ciclo di monitoraggio in corso, l'ARIF organizza la campagna di monitoraggio predisponendo un cronoprogramma dei campionamenti nel quale vengono indicati: i punti di prelievo, le classi di parametri oggetto del monitoraggio, le date previste per il campionamento e per la consegna del campione presso il Laboratorio del Dipartimento Ambientale Provinciale (DAP) ARPA di riferimento, e qualsiasi altra eventuale informazione utile per la programmazione delle attività.

Il cronoprogramma viene trasmesso alla Direzione Scientifica di ARPA e ai Laboratori interessati, almeno 15 giorni prima del previsto inizio dei campionamenti, al fine di consentire l'organizzazione dell'attività analitica e di concordare modifiche/integrazioni che si rendessero necessarie.

I contenitori da utilizzare per il campionamento sono forniti da ARPA che provvede, a seguito della condivisione del cronoprogramma, a renderli disponibili almeno 5 giorni prima del previsto inizio dei campionamenti, salvo diverse esigenze e modalità organizzative che si dovessero rendere necessarie, nella more della messa a regime delle attività. L'ARIF ha cura preventivamente di reperire i contenitori per la raccolta delle aliquote presso il Laboratorio di riferimento.

Le attività devono essere eseguite con personale tecnico e operativo idoneo, per numero e qualità, alla perfetta esecuzione dei servizi richiesti. L'attività di sopralluogo e campionamento

deve essere eseguita almeno da due tecnici specializzati operanti in coppia al fine di garantirne la reciproca sicurezza e piena operatività.

3 ESECUZIONE DEL CAMPIONAMENTO

Le operazioni di campionamento rivestono un'importanza fondamentale, non inferiore a quella dell'analisi in laboratorio e possono talvolta condizionarne il risultato. La rappresentatività di un campione in relazione all'acquifero di provenienza dipende infatti dalle modalità con cui viene eseguito il prelievo.

Prima di effettuare il campionamento devono essere effettuate:

- la verifica dell'integrità e della corretta identificazione della stazione di campionamento, annotando sul rapporto di campionamento eventuali anomalie o condizioni di non integrità;
- la decontaminazione preventiva delle apparecchiature prima del loro utilizzo;
- la verifica della funzionalità e della pulizia di tutte le apparecchiature da utilizzare.

Le stazioni di rilevamento interessate, la loro ubicazione e le frequenze di rilevamento sono indicate nelle relazioni tecniche di progetto (rif. DGR n. 2417 del 19/12/2019). Le analisi chimiche sui campioni saranno eseguite dall'ARPA attraverso i Laboratori dei Dipartimenti provinciali.

3.1 MISURA DEL LIVELLO PIEZOMETRICO

Tale operazione verrà eseguita nei pozzi non attrezzati con impianto di sollevamento, nonché nei casi in cui, pur in presenza di impianto, vi sia spazio sufficiente per calare lo strumento di misura in condizioni di sicurezza, senza produrre danni all'opera di captazione o perdita dello strumento di misura.

Preliminarmente all'inizio delle operazioni di campionamento, deve essere misurato il livello statico nel perforo, allo scopo di verificare lo stato di conservazione dello stesso, in conformità alle indicazioni metodologiche contenute nel paragrafo 3.1 del *Protocollo operativo per l'esecuzione dei rilievi piezometrici (POA1 - Appendice 03)*.

Dopo la misura del livello statico, ove possibile, si misura la profondità del fondo foro; tale misurazione permette di calcolare lo spessore della colonna d'acqua all'interno di ciascun pozzo la quale, insieme al suo diametro, fornisce il volume di acqua da emungere nella fase di spurgo, come descritto nel successivo paragrafo.

3.2 OPERAZIONI DI SPURGO

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.

Le operazioni di spurgo dei piezometri e/o dei pozzi può essere eseguito con due distinti metodi in funzione delle produttività dell'acquifero.

In particolare per **acquiferi produttivi** si consiglia di eseguire lo spurgo secondo il *Metodo volumetrico (norma UNICHIM 196/2 semplificata)*. Le operazioni saranno effettuate secondo la seguente sequenza:

- a) Stendere un telo di nylon in prossimità del piezometro per posare le attrezzature o comunque evitare che si sporchino.
- b) Introdurre la pompa nel pozzo/piezometro fino a raggiungere il fondo foro, verificandone la profondità; quindi, sollevarla di circa 1-2 metri. Nel caso in cui sia conosciuta la profondità della zona filtrante, posizionare la pompa in corrispondenza della zona centrale di tale livello. Qualora il pozzo risulti più profondo della quota raggiungibile con le pompe portatili e non si conosca la posizione dei setti filtranti, sfruttare l'intera lunghezza dei cavi delle pompe sommerse, annotando tale circostanza sul rapporto di campionamento.
- c) Misurare col freatometro la soggiacenza riferita alla bocca del pozzo prima di iniziare il pompaggio, annotandola come riferita al tempo iniziale t_0 . Questa misura non rappresenta il livello piezometrico statico, ma il valore di riferimento per la misura degli abbassamenti durante le operazioni di spurgo.
- d) Impostare la portata della pompa, per evitare il rischio di prosciugamento del pozzo, tenendo conto del diametro del pozzo e del volume d'acqua contenuto nello stesso e delle caratteristiche idrogeologiche dell'acquifero.
- e) Mettere in funzione la pompa ad una portata costante, inferiore a quella impiegata (se conosciuta) per lo sviluppo iniziale del pozzo/piezometro e comunque inferiore alla portata di spurgo calcolata, controllando di tanto in tanto la soggiacenza dinamica della falda, al fine di prevenire il prosciugamento del pozzo. Nel caso il pozzo non sia mai stato ispezionato o campionato, durante le operazioni di spurgo, si deve procedere a misurare ad intervalli di tempo determinati la soggiacenza dinamica della falda annotando le variazioni. Per pozzi di piccole

dimensioni ($D < 10/15$ cm), bisogna misurare il battente d'acqua nell'opera di captazione ed aver cura di non indurre un abbassamento del livello freaticometrico superiore al 50% del battente misurato.

f) Lo spurgo deve essere eseguito per consentire il ricambio di 3-5 volte il volume d'acqua (V_1) presente al momento del sopralluogo e possibilmente fino alla "chiarificazione" dell'acqua, ossia fino a quando l'acqua non appare priva di particelle in sospensione in un tempo non superiore a 3-5 ore nel caso di piezometri.

Il volume di spurgo può essere calcolato con la seguente formula:

$$V_1 = \pi(\phi/2)^2 \times (P - H_{sg})$$

dove V_1 =Volume d'acqua da spurgare; ϕ =diametro del pozzo/piezometro da spurgare; P =profondità del pozzo/piezometro da spurgare; H_{sg} =soggiacenza della falda misurata nel pozzo/piezometro da spurgare.

Segue che il volume totale da spurgare è :

$$V_{tot} = V_1 \times 3 \div 5$$

È possibile inoltre calcolare anche i tempi di spurgo mediante la seguente formula:

$$t_s = \frac{V_{tot}}{Q}$$

La portata Q della pompa utilizzata per lo spurgo può essere determinata speditivamente in situ con il metodo volumetrico applicando al seguente formula:

$$Q = \frac{V_{noto}}{t}$$

Operativamente si procede misurando con un cronometro il tempo impiegato dall'acqua emunta a riempire un recipiente *graduato* (o comunque di volume noto).

Si consiglia di verificare durante lo spurgo, ad intervalli pari a $V_1/2$, la stabilizzazione di alcuni parametri chimico-fisici (es. pH, conducibilità elettrica). Tre letture consecutive devono avere uno scostamento di ± 0.1 per il pH, $\pm 3\%$ per la conducibilità elettrica e torbidità visivamente costante (i trend di stabilizzazione seguono percorsi asintotici verso un valore stabilizzato), il cui controllo può essere effettuato ad intervalli determinati in un contenitore con flusso costante, evitando gorgogliamenti.

Nel caso di **formazioni poco produttive**, l'operazione di spurgo può generare una significativa discesa del livello dell'acqua del piezometro. L'operazione di spurgo non va spinta fino a prosciugare il piezometro per non sollevare sedimenti presenti sul fondo del piezometro e non

intorbidire le acque.

In questi casi si consiglia di utilizzare il *Metodo Low flow purging* (norma EPA/540/S-95/504 – Aprile 1996, *semplificata*), secondo la seguente sequenza di operazioni:

- 1) Utilizzare basse portate (max 1L/min) durante lo spurgo e il successivo campionamento in modo da produrre il minimo abbassamento nel livello del pozzo e ridurre la turbolenza;
- 2) Minimizzare i fattori di disturbo sulla colonna d'acqua stagnante al di sopra dell'intervallo fessurato durante le operazioni di misura del livello e di inserimento del mezzo campionante;
- 3) Effettuare gli aggiustamenti del flusso per stabilizzare la portata il più velocemente possibile;
- 4) Durante lo spurgo controllare ad intervalli regolari i parametri caratteristici dell'acquifero (pH, Temperatura, conducibilità elettrica, potenziale redox, ossigeno disciolto, torbidità) sino alla stabilizzazione dei valori.

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).

La scelta del valore di Q è legato alle condizioni idrogeologiche caratteristiche del sito e, pertanto, va determinato di volta in volta tenendo conto delle caratteristiche del sito.

Nel caso di spurgo a basso flusso, lo svuotamento di 3 o più volumi del pozzo, non è ritenuto una garanzia di avere un campione rappresentativo della falda (EPA, 1996), mentre va certamente verificata la stabilizzazione dei parametri chimico-fisici con apposita strumentazione da campo (sonda multiparametrica in cella di flusso).

Alcuni autori suggeriscono che tale stabilizzazione venga registrata in almeno 2 volumi consecutivi del pozzo (Peruzzi, 2007; Barcelona et al., 1995) o per almeno tre letture consecutive a diversi minuti di distanza (EPA, 1996).

Parametro	Criterio di stabilizzazione	Riferimento bibliografico
Temperatura	±3% della lettura (inferiore a ±0.2°C)	Cal-EPA, 2008
pH	± 0,1	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Conducibilità elettrica	±3%	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Potenziale redox	± 10 mV	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Ossigeno disciolto e Torbidità	± 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 dei parametri è il seguente: pH, conducibilità elettrica e temperatura, seguiti da ossigeno disciolto e potenziale di ossido-riduzione. Durante lo spurgo, quando si opera la misura dei parametri chimico-fisici per verificarne la stabilizzazione, ad intervalli prestabiliti dipendenti dalla portata e dalle caratteristiche del pozzo, si procede anche alla misura della torbidità al fine di verificarne il valore ed assicurarsi che lo scostamento rispetto alle misure precedenti non sia superiore al 10%.

I dettagli delle attività di spurgo (procedura adottata, tempo e portata) devono essere riportati e ben documentati nel rapporto di campionamento, anche al fine di costituire il riferimento per i campionamenti successivi.

Se non fosse possibile neppure con la portata minima della pompa spurgare il pozzo piezometro, interrompere lo spurgo quando il livello dell'acqua è sceso a meno di un metro dal fondo, attendere la ricarica del pozzo fino al 90% del volume iniziale e riprendere lo spurgo. Ripetere l'operazione fino a quando è stato rimosso un volume di acqua pari a $2xV_1$ ed attendere 2 ore per il prelievo del campione.

3.3 MISURA DEI PARAMETRI DI CAMPO

Talune determinazioni, quali temperatura, conducibilità elettrica, pH, ossigeno disciolto, potenziale di ossidoriduzione, torbidità devono essere eseguite in situ all'atto del prelievo del campione idrico da sottoporre successivamente ad analisi; tali parametri, infatti, subiscono delle variazioni abbastanza veloci nel tempo e pertanto al fine di ottenere dei valori significativi è indispensabile effettuare la loro misura simultaneamente al prelievo.

Per il rilievo dei parametri di campo, l'ARIF impiega proprie sonde multiparametriche, dotate di certificato di taratura e con la seguente sensibilità strumentale:

- Conducibilità elettrica specifica: 1 μ S/cm,

- Ossigeno disciolto: 0.01 mg/l,
- pH: 0.01 unità pH,
- Potenziale red-ox: 0.1 mV,
- Temperatura: 0.1 °C.

Prima dell'esecuzione di ogni campagna di campionamento va verificato il corretto funzionamento dell'attrezzatura e, come già messo in atto nelle precedenti campagne, deve essere effettuata presso i Laboratori ARPA la taratura della strumentazione utilizzata in campo.

L'ARIF verifica in campo l'attendibilità del campionamento tramite il confronto dei valori rilevati nel prelievo per i parametri di campo (pH, conducibilità elettrica) con quelli attesi sulla base dei valori storici, come riportati nell'appendice al POA1 (**POA1 – Appendice 05**) predisposta dal Direttore Operativo a seguito del triennio di monitoraggio 2016-2018. Nel caso in cui ci sia significativa discordanza, gli operatori ripetono il campionamento. Qualora, anche a seguito di un ulteriore campionamento, verificata la correttezza delle modalità operative adottate, si ritengano confermate le letture di campo, pur se discordanti con quelle dei range attesi, gli operatori annotano sul rapporto di campionamento i valori misurati, specificando nel campo "Annotazioni" l'anomalia rilevata e le verifiche effettuate. È buona norma, in tali circostanze, allegare al rapporto di campionamento anche la documentazione fotografica delle letture visualizzate sullo strumento.

Per la misura della torbidità, atteso che non vi sono valori guida per la sua misura, può essere utilizzata strumentazione che garantisca la conformità alla norma UNI EN ISO 7027 "Qualità dell'acqua – Determinazione della Torbidità" o al metodo EPA 180.1 "METHOD 180.1 DETERMINATION OF TURBIDITY BY NEPHELOMETRY", per cui diverse aziende propongono strumentazioni e Kit di calibrazione portatili. La torbidità deve essere monitorata per consentire al personale che opera in campo di determinare il momento in cui l'acqua di formazione, e non l'acqua stagnante nel pozzo, inizia a fluire nel campionatore. Infatti, nel caso di eccessiva torbidità la successiva filtrazione non garantisce il prelievo di un campione rappresentativo dell'acqua di falda.

I parametri chimico-fisici rilevati in campo devono essere riportati sul rapporto di campionamento nell'unità di misura prevista dal format, indipendentemente dalla tipologia di lettura restituita dallo strumento utilizzato in campo.

I dati complessivi dei rilievi eseguiti in campo saranno trasmessi in formato excel dall'ARIF ad ARPA entro 15 giorni dalla chiusura della campagna di monitoraggio, utilizzando il format riportato in allegato al presente documento (**POA1 - Appendice 02B**). Il file compilato dovrà contenere tutte le stazioni presenti nel cronoprogramma di campionamento condiviso, specificando se sono state o meno campionate e, nel caso non sia stato eseguito il campionamento, indicando il motivo nelle note. Con riferimento alle stazioni campionate, i dati trasmessi si intendono confermati e validati

dal Soggetto esecutore e, pertanto, utilizzabili per le successive elaborazioni sul monitoraggio qualitativo.

3.4 PRELIEVO DELLE ALIQUOTE

Per acquifero, così come definito dal D. Lgs. 152/06 e s.m.i., all'art. 54, comma 1, si intende *“uno o più strati sotterranei di roccia o altri strati geologici di porosità e permeabilità sufficiente da consentire un flusso significativo di acque sotterranee o l'estrazione di quantità significative di acque sotterranee”*.

Il campionamento di acque sotterranee da pozzi può avvenire in modo statico o dinamico.

Per ***campionamento di tipo statico***, si intende un campione prelevato con pozzo/piezometro non in emungimento, mediante metodo manuale (es. bailer), ad una quota di campionamento prestabilita, sulla base delle caratteristiche costruttive del pozzo e delle modalità di circolazione della falda.

Per ***campionamento di tipo dinamico o in flusso***, si intende un prelievo di acque effettuato tramite pompa, subito dopo lo spurgo. Durante il campionamento la portata usata nella fase di spurgo deve essere diminuita, compatibilmente all'attrezzatura utilizzata. Questa modalità è utilizzata per ottenere un campione composito con acque provenienti da differenti profondità e, quindi, approssimativamente rappresentativo della composizione media dell'acquifero indagato.

Le problematiche derivanti dal classico campionamento dinamico, nel caso in cui l'acqua presenti particolare tendenza all'intorbidimento, possono essere mitigate dalla tecnica di ***campionamento cosiddetta tipo Low Flow (a basso flusso)***, con portate di max 1 L/min che inducono un minimo abbassamento del livello del pozzo e limita i flussi turbolenti. Questa tecnica di campionamento presenta il vantaggio di ottenere una buona rappresentatività dell'acqua di falda, con un minimo “stress” dell'acquifero. La medesima tecnica è particolarmente consigliabile nel caso di prelievi volti alla determinazione di sostanze organiche volatili i cui campioni debbono essere assoggettati alla minima turbolenza possibile onde evitare fenomeni di strippaggio delle sostanze volatili.

Campionamento statico

Si ricorre al campionamento di tipo statico nei pozzi non attrezzati con pompa di sollevamento e conseguente boccaforo libero, qualora la profondità di campionamento è tale da non consentire il campionamento con pompa mobile a basso flusso in totale sicurezza (in linea generale oltre i 50 m).

Il campionamento statico è altresì indicato nei casi in cui sia accertata o si ipotizzi una stratificazione della falda, o per verificare la presenza in fase separata di sostanze non miscibili e/o per prelevare campioni in presenza di sostanze a densità diversa (tipo percolato) a profondità differenziate.

Per tale tipo di campionamento si utilizzeranno bottiglie di campionamento con doppia chiusura, che andranno calate alla profondità di campionamento prevista dal programma; una volta raggiunta tale profondità, sarà buona norma muovere su e giù alcune volte la bottiglia per garantire il ricambio del campione, prima di sollevarla verso la superficie.

Nel caso si intenda determinare la presenza di sostanze a densità minore dell'acqua, si eseguirà il prelievo all'interfaccia acqua/aria e nelle porzioni superficiali dell'acquifero con campionatori di superficie (apposito bailer dotato di specifico accessorio per il campionamento di superficie); per sostanze aventi densità maggiore dell'acqua, invece, si utilizzeranno campionatori di profondità, annotando la profondità di campionamento. Si sottolinea che, anche in caso di campionamento statico, salvo casi particolari, dovranno sempre essere effettuate le operazioni preliminari di spurgo descritte in precedenza, in quanto l'acqua all'interno del pozzo potrebbe aver subito effetti di diluizione con acque meteoriche, fenomeni di interazioni con i materiali con i quali è stato costruito il pozzo stesso, fenomeni di riequilibrio alle pressioni parziali atmosferiche di CO₂ e O₂, o per azione batterica.

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).

Campionamento low-flow

In acquiferi poco produttivi e/o nella formazioni a bassa permeabilità, per il prelievo è suggerito l'uso di una pompa low-flow (0.1-0.5 L/min). Il campionamento può avere inizio una volta che si è raggiunta la stabilizzazione dei parametri chimico-fisici. 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).

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 permette di ridurre i tempi impiegati nelle fasi di set-up, campionamento e decontaminazione.

Di seguito vengono indicate le azioni da svolgere per effettuare un corretto campionamento:

- Controllare la profondità del pozzo.
- Inserire la pompa posizionando il pescante alla metà, o leggermente più in alto della metà, della zona "finestrata" del pozzo, facendo riferimento alla profondità indicata dal Direttore Tecnico (cfr. Allegato A alla DGR n. 2417 del 19/12/2019 di approvazione della ridefinizione della Rete Maggiore).
- Eseguire il campionamento Low-Flow. La portata deve rimanere la stessa utilizzata durante lo spurgo o può essere leggermente modificata in caso si debba minimizzare l'areazione, la formazione di bolle, il riempimento troppo turbolento del contenitore o la perdita di volatili dovuti a lunghi tempi di prelievo. Avviare il pompaggio e controllare, tramite l'utilizzo di strumenti multiparametrici, i parametri indicatori della qualità dell'acqua (pH, conducibilità, ossigeno disciolto, potenziale redox, temperatura e torbidità), in modo da identificare il momento in cui prelevare il campione. Quando si ottiene la stabilizzazione dei parametri (almeno due letture confrontabili secondo le indicazioni fornite in tabella 1) si può eseguire il campionamento.
- Ispezionare visivamente le bottiglie destinate al campionamento.
- Avvinare almeno tre volte il contenitore prima del riempimento.
- Il campione d'acqua deve essere versato direttamente nel contenitore dal tubo di mandata della pompa avendo cura di far scorrere l'acqua lungo le pareti del contenitore con la minima turbolenza possibile.
- Riempire il contenitore secondo le prescrizioni previste per la specifica determinazione e tappare. Aggiungere, se previsti, gli eventuali preservanti e/o stabilizzanti nelle quantità opportune.

Campionamento dinamico in pozzi attrezzati

Alcuni pozzi facenti parte della rete di monitoraggio sono attrezzati con pompa propria. Nei casi in cui non sia possibile rimuoverla, si procederà al prelievo tramite raccolta del campione con l'attrezzatura già installata nel pozzo alla portata minima, per garantire il minor disturbo possibile del campione.

Campionamento delle sorgenti costiere

Nel prelievo del campione dalle manifestazioni sorgentizie costiere, si avrà cura di prelevare il campione nel punto della sezione in cui si rileva la massima velocità del deflusso, avendo cura di non interessare con il prelievo zone prossime alle sponde, o con limitato battente idrico, ovvero caratterizzate dalla presenza di vegetazione.

Per le misure quantitative sulle sorgenti si rimanda a quanto definito nell'apposito "*Protocollo operativo per la misurazione della portata delle sorgenti*" della Rete Maggiore (**Appendice 04 POA1**).

Raccolta del campione

La fase di raccolta del campione all'interno del contenitore, che verrà poi trasportato al laboratorio, è molto delicata al fine di ottenere risultati analitici significativi.

È necessario assicurarsi che il campione prelevato sia rappresentativo delle caratteristiche del corpo idrico e che non possa essere alterato da contaminazioni o reazioni chimico-fisiche conseguenti all'azione stessa di campionamento. Il prelievo dei campioni dei pozzi da sottoporre ad analisi chimiche verrà effettuato o in condizioni dinamiche o statiche, a seconda delle caratteristiche del pozzo, alle quote indicate nella DGR n. 2417 del 19/12/2019.

Prima di iniziare il riempimento del recipiente o dei recipienti destinati a ciascun campione, questi devono essere "avvinati", ossia sciacquati con l'acqua proveniente dal piezometro (in genere l'acqua di spurgo immediatamente prima del campionamento): questa operazione assicura che il campione non venga in contatto con sostanze estranee eventualmente presenti nel recipiente o non venga diluito dai liquidi di risciacquo utilizzati per la sua pulizia. L'operazione si esegue di norma sciacquando energicamente il recipiente per tre volte. L'avvinamento non va operato nei contenitori che contengono conservanti per non perderne il contenuto.

I contenitori devono essere riempiti, sigillati, etichettati e consegnati, insieme ai rapporti di campionamento, al laboratorio di analisi secondo le modalità di conservazione, trasporto e stoccaggio descritte in tabella 2. Ogni unità campionaria deve essere tracciabile attraverso idonea etichettatura identificativa del punto di monitoraggio, con la denominazione del campione (corrispondente al codice del pozzo/sorgente), della famiglia di parametri da ricercare, della data e ora del prelievo. Onde ridurre al minimo la possibilità di errori materiali, l'etichetta adesiva plastificata dovrebbe essere apposta sui contenitori prima di recarsi in campo per effettuare il campionamento. Sul rapporto di campionamento, al momento del prelievo, va annotata qualsiasi informazione utile ai fini dell'analisi successiva.

Il riempimento del contenitore dovrà essere adeguato alle caratteristiche dell'inquinante, al fine di evitare fenomeni di alterazione del campione stesso, quali volatilizzazioni o aderenze con il contenitore; nel caso di analisi di composti volatili, si avrà cura di riempire completamente il contenitore minimizzando lo spazio di testa. In determinate circostanze la preparazione dei campioni richiede la loro filtrazione per eliminare le particelle in sospensione. Tali circostanze possono dipendere da:

- esigenze analitiche, qualora si proceda al campionamento per la determinazione di sostanze il cui risultato analitico può essere influenzato dalla presenza di particelle organiche o inorganiche che sono disciolte dalla successiva acidificazione del campione;
- presenza di solidi sospesi dovuti ad uno scorretto completamento e manutenzione del pozzo (calibrazione dreno, spurgo del dreno, dimensionamento dei tubi filtro,

dimensionamento e posizionamento dell'impianto di emungimento, accumulo di particelle fini a fondo foro).

In particolare, le aliquote destinate alla determinazione dei costituenti chimici inorganici (p.es. cationi, metalli, Cr VI) devono essere filtrate sul campo, poiché esse prevedono una successiva stabilizzazione allo scopo di non consentire la formazione di precipitati.

Qualora si rinvenga nel pozzo del prodotto surnatante in fase libera, occorre provvedere ad un campionamento selettivo del prodotto ed effettuare solo successivamente spurgo del pozzo e campionamento, annotando quanto riscontrato in campo sul rapporto di campionamento.

In *Tabella 2* sono riportate le indicazioni utili al corretto campionamento e alla corretta gestione delle aliquote per ogni tipologia di parametro da determinare: vengono indicati i contenitori da utilizzare, la modalità di raccolta, la tecnica di stabilizzazione e conservazione, e il tempo massimo di conservazione dell'aliquota. La norma tecnica di riferimento è la UNI EN ISO 5667-3:2018 "*Qualità dell'acqua – Campionamento – Parte 3: Conservazione e trattamento di campioni d'acqua*", salvo i casi diversamente indicati dove è descritto quanto specificato nei relativi metodi di prova.

Nelle more della messa a regime delle modalità operative da parte di ARIF, i laboratori di ARPA supporteranno le squadre di campionamento fornendo settimanalmente i contenitori già provvisti degli eventuali reattivi di stabilizzazione e le relative istruzioni per la corretta gestione del campione.

Tabella 2 – Elenco e raggruppamento dei parametri da monitorare con le indicazioni sulla raccolta, la stabilizzazione e la conservazione delle aliquote prelevate

Gruppo	Parametro	Aliquota indicata nel rapporto di campionamento	Tipo di contenitore	Modalità di raccolta	Tecnica di stabilizzazione e conservazione a cura di ARIF	Tempo massimo di conservazione	Commenti
PB	Ammoniaca (ione ammonio)	Ammoniaca (ione ammonio)	n.1 Falcon in plastica da 50 ml	Riempire al collo (a 42,5 ml se deve essere congelata)	Filtrare a 0.45 µm, refrigerare a 1-5 °C	1 giorno	Se congelato a meno di -18 °C il tempo massimo di conservazione è di 30 giorni
	Nitrati	Nitrati	n.1 Falcon in plastica da 50 ml	Riempire al collo (a 42,5 ml se deve essere congelata)	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	1 giorno	Se congelato a meno di -18 °C il tempo massimo di conservazione è di 30 giorni
	Conducibilità elettrica specifica pH					1 giorno	Misurati in campo
PI	Bromuri	PB + PI	n.1 bottiglia in plastica da 1.000 ml	Riempire a stramazzo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	30 giorni	Su richiesta della Regione, nel caso di consegna oltre le 24 ore si procederà comunque all'analisi nel minore tempo possibile, in deroga alle tempistiche previste dalla norma tecnica
	Cloruri					30 giorni	
	Fluoruri					30 giorni	
	Fosfati					30 giorni	
	Nitriti					1 giorno	
	Solfati					30 giorni	
	Alcalinità totale (come HCO ₃ ⁻)					14 giorni	
	Calcio					n.1 Falcon in plastica da 50 ml	
Magnesio							

Gruppo	Parametro	Aliquota indicata nel rapporto di campionamento	Tipo di contenitore	Modalità di raccolta	Tecnica di stabilizzazione e conservazione a cura di ARIF	Tempo massimo di conservazione	Commenti
	Potassio						
	Sodio						
CN.Lib	Cianuri liberi	CN.Lib	n.1 Falcon in plastica da 50 ml	Riempire al collo	Non filtrare, stabilizzare con NaOH fino a pH 12, conservare al buio, refrigerare a 1-5 °C	7 giorni	
M	Antimonio	M	n.2 Falcon in plastica da 50 ml	Riempire al collo	Filtrare a 0.45 µm, stabilizzare con a HNO ₃ fino a pH <2, refrigerare a 1-5 °C	30 giorni	
	Arsenico						
	Boro						
	Cadmio						
	Cromo totale						
	Ferro						
	Manganese						
	Mercurio						
	Nichel						
	Piombo						
	Rame						
	Selenio						
	Vanadio						
	Zinco						
	Cromo VI	Cr (VI)	n.1 Falcon in plastica da 50 ml	Riempire al collo	Filtrare a 0.45 µm, stabilizzare con tampone ammoniacale, refrigerare a 1-5 °C	14 giorni	
POC	Cloruro di vinile	POC	n.4 vial in vetro scuro da 40 ml	Riempire a stramazzo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	7 giorni	
	1,2-Dicloroetano						
	Triclorometano						
	Tricloroetilene						
	Tetracloroetilene						

Gruppo	Parametro	Aliquota indicata nel rapporto di campionamento	Tipo di contenitore	Modalità di raccolta	Tecnica di stabilizzazione e conservazione a cura di ARIF	Tempo massimo di conservazione	Commenti
	Esaclorobutadiene						
	1,2-Dicloroetilene						
	Bromodiclorometano						
	Dibromoclorometano						
	Benzene						
	Toluene						
	Etilbenzene						
	m+p-Xilene						
	Monoclorobenzene						
	1,4 - Diclorobenzene						
	Triclorobenzeni						
	Pentaclorobenzene						
Esacorobenzene							
I.TOT	Idrocarburi totali (come n-esano)	I.TOT (frazione estraibile)	n.2 bottiglie in vetro scuro da 1.000 ml con tappo a vite ricoperto in Teflon	Riempire all'90%	Non filtrare, acidificare con HCl a pH=2 (circa 1 mL di HCl 12N), refrigerare a 4 °C	1 mese	
		I.TOT (frazione volatile)	n. 2 vial in vetro scuro da 40 ml	Riempire a stramazzo, assicurandosi che non ci sia spazio di testa	Non filtrare, acidificare con HCl a pH=2 (circa 30µl di HCl 12N), refrigerare a 2-6 °C	1 mese	

Gruppo	Parametro	Aliquota indicata nel rapporto di campionamento	Tipo di contenitore	Modalità di raccolta	Tecnica di stabilizzazione e conservazione a cura di ARIF	Tempo massimo di conservazione	Commenti
NI.BE	Nitrobenzene	NI.BE	n. 2 vial in vetro scuro da 40 ml	Riempire a stramazzo	Non filtrare, non stabilizzare, refrigerare a 1-5 °C	5 giorni	
IPA	Benzo(a)pirene	IPA/PE (GC)	n.2 bottiglie in vetro scuro da 1.000 ml	Riempire al collo	Non filtrare, non stabilizzare, refrigerare a 1-5 °C	14 giorni	L'estrazione dei campioni deve essere effettuata entro 14 giorni e l'estratto può essere conservato fino ad un massimo di 28 gg a temperature inferiori a 6 °C.
	Benzo(b)fluorantene						
	Benzo(k)fluorantene						
	Benzo(g,h,i)perilene						
	Dibenzo(a,h)antracene						
	Indeno(1,2,3-c,d)pirene						
PE	Fitosanitari (rif. POA2 - Appendice_03)	PE (LC)	n.2 vial in vetro scuro da 40 ml	Riempire al collo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	28 giorni	
		PE (GC-purge & trup)	n.2 vial in vetro scuro da 40 ml	Riempire a stramazzo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	7 giorni	L'aliquota è da prelevare per i campioni che prevedono la determinazione dei PE ma non dei POC
		PE (CNR IRSA)	n.1 Bottiglia in vetro scuro da 1.000 ml	Riempire alla base collo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	14-28 giorni	I tempi di conservazione dipendono dalla tecnica analitica utilizzata
			n.1 contenitore in plastica da 250 ml	Riempire alla base collo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	14-28 giorni	I tempi di conservazione dipendono dalla tecnica analitica utilizzata
			n.1 Vial (vetro scuro) da 40 ml	Riempire a stramazzo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	14-28 giorni	I tempi di conservazione dipendono dalla tecnica analitica utilizzata

Gruppo	Parametro	Aliquota indicata nel rapporto di campionamento	Tipo di contenitore	Modalità di raccolta	Tecnica di stabilizzazione e conservazione a cura di ARIF	Tempo massimo di conservazione	Commenti
PCB e PCDD/F	Policlorobifenili e Policlorodibenzodiossine / Policlorodibenzofurani	PCB, PCDD/F	n.1 bottiglia in vetro scuro da 2.500 ml	Riempire al collo	Non filtrare, refrigerare a 1-5 °C	7 giorni	

3.5 COMPILAZIONE DEL RAPPORTO DI CAMPIONAMENTO

Le attività di campionamento eseguite devono essere accompagnate da un rapporto di campionamento che dovrà essere consegnato presso i Laboratori unitamente ai campioni.

Il format del rapporto di campionamento riportato in allegato al presente documento (**POA1 - Appendice 02A**) viene periodicamente revisionato in funzione delle eventuali esigenze specifiche che emergono nel corso del ciclo di monitoraggio.

Nel format del rapporto di campionamento devono essere comunque riportati tutti gli elementi utili a garantire la tracciabilità dei campioni, ovvero almeno:

- il codice del punto di campionamento;
- le coordinate del punto di prelievo in WGS84 UTM 33N;
- la data e l'ora del campionamento, e la durata delle attività;
- le modalità di effettuazione dello spurgo;
- le modalità di campionamento (statico/dinamico/low flow);
- i risultati delle determinazioni chimico-fisiche svolte in campo;
- il numero e la tipologia delle aliquote raccolte;
- il personale esecutore;
- la modalità e le condizioni di trasporto;
- l'ora di avvenuta consegna al laboratorio con firma di consegna;
- ogni altra eventuale annotazione utile.

Le informazioni riportate sul rapporto di campionamento sono fondamentali per identificare, tracciare e qualificare il campione, oltre che per eseguire correttamente le successive attività di accettazione da parte del Laboratorio. È importante quindi che il rapporto di campionamento sia compilato, con particolare cura e dovizia di particolari, in tutte le sue parti, e che sia comprensivo di tutte le informazioni utili alla completa tracciabilità delle operazioni compiute. Tale condizione garantisce la corretta esecuzione e la medesima sequenza delle operazioni anche nei successivi prelievi da effettuarsi in relazione al monitoraggio periodico.

Il rapporto di campionamento deve essere comprensivo di report fotografico che documenti almeno le seguenti informazioni:

- identificazione del punto di campionamento con riferimenti fissi;
- aliquote campionate;
- qualsiasi anomalia/segnalazione relativa a situazioni particolari o criticità emerse nel corso del campionamento e che possono aver condizionato i prelievi.

Nel caso in cui in campo si verificano criticità operative non immediatamente risolvibili con l'intervento del *direttore operativo delle attività di campo*, che compromettono la possibilità di prelevare il campione o l'attendibilità dello stesso, le stesse saranno comunicate ai soggetti coinvolti

nel monitoraggio entro 5 giorni dall'evento, al fine di consentire la tempestiva risoluzione delle problematiche e la messa in atto di azioni correttive.

A conclusione della campagna di monitoraggio, e nello specifico entro 15 giorni dalla conclusione della stessa, l'ARIF trasmette ad ARPA e alla Regione tutte le schede di campo comprensive della documentazione fotografica unitamente al prospetto riepilogativo dei rilievi eseguiti, secondo il format allegato al presente documento (**POA1 - Appendice 02B**).

i dati così trasmessi si intendono confermati e validati da ARIF e, pertanto, utilizzabili per le successive elaborazioni sul monitoraggio qualitativo.

4 TRASPORTO E CONSEGNA DEI CAMPIONI

Tutti i campioni, durante il trasporto, devono essere conservati al buio e alla temperatura di $3\pm 2^{\circ}\text{C}$ e devono essere provvisti di un sistema in grado di garantire il rispetto della catena del freddo dal campionamento alla consegna.

Il trasporto dei contenitori deve avvenire mediante l'impiego di idonei imballaggi refrigerati (frigo box rigidi o scatole pannellate in polistirolo), resistenti e protetti dagli urti, al fine di evitare la rottura dei contenitori in vetro e il loro surriscaldamento. I contenitori devono essere protetti e sigillati in modo che il campione non si deteriori e che non vi siano perdite durante il trasporto. Gli imballaggi dei contenitori devono garantire l'assenza di contaminazioni esterne ed evitarne la rottura.

La consegna dei campioni da parte di ARIF presso il laboratorio di riferimento (DAP Foggia e Lecce) potrà avvenire - previa opportuna conservazione a temperatura adeguata secondo quanto riportato nella tabella 2 - congiuntamente alla documentazione di accompagnamento (rapporto di campionamento) nelle giornate di:

- martedì e giovedì dalle 8 alle 16.

Le **consegne in giornata** dovranno avvenire preferibilmente entro le 20 ore dal prelievo. I campioni pervenuti entro le 24 ore saranno comunque accettati.

Qualora non sia possibile la consegna entro le 24 ore, ARIF procederà al congelamento delle aliquote relative all'ammoniaca ed ai nitrati, secondo quanto indicato nella colonna "*commenti*" della Tabella 2. Per l'aliquota relativa ai nitriti, sulla base di una verifica congiunta effettuata su richiesta della Regione, si procederà all'analisi oltre le 24 ore, e comunque nel minor tempo possibile, in deroga alle tempistiche individuate come "*best practice*" dalla norma UNI ISO 5667-3:2018¹.

¹ I nitriti sono trasformati facilmente e rapidamente in nitrati e pertanto difficilmente riscontrabili nelle acque sotterranee, a meno di un fenomeno di inquinamento biologico in atto, riscontrabile comunque dall'alterazione contestuale di altri parametri.

Al momento della consegna, il laboratorio provvederà ad eseguire i controlli preliminari di accettabilità del campione. L'accettazione da parte del Laboratorio è subordinata alla verifica dell'integrità del contenitore e della corretta temperatura del campione, oltre che della corretta compilazione del rapporto di campionamento. In caso di superamento della temperatura riscontrata in accettazione rispetto alla temperatura di prelievo e/o trasporto, verrà interpellato il Dirigente Responsabile del Laboratorio per le decisioni da assumere.

Le altre cause principali di respingimento del campione sono le seguenti:

- rapporto di campionamento assente o carente di informazioni;
- codice della stazione di campionamento non coerente con l'anagrafica della rete di monitoraggio;
- attribuzione del corpo idrico non corrispondente a quella presente in anagrafica;
- mancata compilazione della sezione relativa allo spurgo;
- mancata compilazione dei parametri misurati in campo;
- etichettatura dei campioni assente o non leggibile;
- aliquote consegnate non corrispondenti a quelle indicate nel rapporto di campionamento. A prescindere dal protocollo analitico previsto per la stazione di monitoraggio, tutte le aliquote indicate nel rapporto di campionamento saranno accettate e analizzate, in quanto la verifica relativa al rispetto del protocollo di monitoraggio previsto non è eseguibile al momento dell'accettazione. Ciò implica che saranno quindi analizzate anche eventuali aliquote aggiuntive e che sia segnalata successivamente l'eventuale assenza di aliquote previste dal protocollo analitico per la specifica stazione di monitoraggio.
- consegna in orari e giorni differenti da quanto previsto negli allegati.

Per i campioni non accettati, i laboratori ARPA adotteranno le ordinarie procedure di respingimento del campione, e la relativa modulistica, previste dalle procedure interne di qualità.

Ai fini della corretta gestione della catena di custodia, la procedura di accettazione dovrà essere chiusa rigorosamente nella giornata di consegna, con il contestuale rilascio della ricevuta di accettazione, senza deroga alcuna a questa prassi.

Nel caso in cui si renda necessario effettuare campionamenti di aliquote integrative relative a stazioni già campionate nella campagna in corso, dovrà essere redatto distinto rapporto di campionamento (che comunque richiami il precedente) con propria procedura e numero di accettazione.

In caso di consegna in Laboratorio di un campione di acqua di colore scuro o comunque anomalo, tale campione sarà accettato solo in caso ciò sia dovuto a possibile contaminazione da acqua di vegetazione e presenza di olii esausti o altre casistiche similari, comunque desumibili dalle annotazioni riportate sul rapporto di campionamento, dove l'ARIF dovrà dichiarare che l'esecuzione del campionamento è conforme al presente Protocollo Operativo. Ove ciò sia dovuto ad acqua

stagnante o ad un'errata esecuzione dello spurgo del pozzo, desumibile da annotazioni sul rapporto di campionamento, il campione sarà rifiutato.

Il campione e relativo rapporto di campionamento, una volta consegnato in ARPA, si intende validato e confermato dall'ARIF in tutte le sue parti. Pertanto i campioni, una volta accettati presso il Laboratorio, saranno processati ed analizzati con emissione del Rapporto di Prova.

Eventuali successive valutazioni sulla rappresentatività del campione ai fini della classificazione di qualità dei corpi idrici non incideranno sull'emissione del RdP per eventuali adempimenti ulteriori rispetto alle finalità del monitoraggio.

5 BIBLIOGRAFIA

- APAT-IRSA CNR (2003) -Metodi analitici per le acque. Manuali e Linee Guida 29/2003, ISBN 88-448-0083-7.
- APAT (2006) - Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati, Manuali e Linee guida 43/2006.
- CNR-IRSA (2017) - “Buone pratiche per il campionamento delle acque sotterranee: proposta di un protocollo”.
- Barcelona M.J., Gibb J.P., Helfrich J.A., and Garske E.E., (1985) - Practical Guide for Ground-Water Sampling. Contract Report No. 374, Illinois State Water Survey, Champaign, IL.
- Barcelona, M.J., M.D. Varljen, R.W. Puls, and D. Kaminski, (2005). Ground Water Purging and Sampling Methods: History vs. Hysteria, Ground Water Monitoring and Remediation, 25(1), Winter 2005, pp. 52-62.
- Cal-EPA (2008) – Representative Sampling of Groundwater for Hazardous Substances. Guidance Manual for Groundwater Investigations. California EPA Department of Toxic Substances Control. July 1995, Revised February 2008.
- EPA (1993) – Method 180.1: Determination of Turbidity by Nephelometry. Environmental monitoring systems laboratory office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268, August 1993.
- EPA (1996) – Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. EPA/540/S-95/504, April 1996.
- EPA (2000) – Groundwater Sampling Guidelines. EPA Publication 669, April 2000.
- ISPRA (2009) - Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee.
- ISPRA (2014) – Progettazione di reti e programmi di monitoraggio delle acque ai sensi del D. Lgs. 152/2006 e relativi decreti attuativi. ISPRA, Manuali e Linee Guida 116/2014. ISBN 978-88-448-0677-4.
- Manuale UNICHIM 196/2 ed.2004.