

Procedura operativa per attività di campionamento ambientale su sedimenti marini superficiali



RAPPORTO TECNICO

A. Mercadante, S. Gherardi, A. Guarino

Napoli, Giugno 2022

PREMESSA

Lo studio dei fondali marini e l'analisi delle caratteristiche chimiche e fisiche dei sedimenti riveste una notevole importanza nella valutazione dell'ambiente marino. I sedimenti, infatti, possono svolgere un ruolo di trasporto diretto dei contaminanti e possono inoltre fungere da ricettacolo transitorio e definitivo degli stessi. Inoltre i livelli sedimentari più superficiali sono sede di un complesso sistema ecologico, quali le comunità bentoniche e le praterie a Posidonia oceanica, utili per caratterizzare le condizioni ambientali di aree marine e costiere. La notevole variazione spaziale e temporale dei parametri chimico fisici dei sedimenti e l'obiettivo dell'indagine richiedono una strumentazione opportuna per l'investigazione del livello sedimentario di interesse.

SCOPO

Lo scopo del seguente rapporto tecnico è descrivere le prescrizioni messe in atto dal personale scientifico e tecnico afferente al CNR-ISMAR per assicurare la qualità e la fluidità del processo di campionamento ambientale, ovvero la modalità di prelievo e gli accorgimenti da adottare nel corso di campionamenti di sedimenti marini superficiali.

CARATTERISTICHE DEI FONDALI

Il campionamento fornisce informazioni relative a singole stazioni di prelievo e la strumentazione utilizzata è funzione delle caratteristiche dei sedimenti. I fondali a substrato mobile generalmente presentano una morfologia a debole pendenza (0,5% – 5%) e sono ricoperti da sedimenti incoerenti di natura terrigena, dovuti ad apporto prevalentemente continentale e/o fluviale. Su fondali a substrato duro gli affioramenti rocciosi spesso presentano una sottile copertura organogena.

PIANO DI CAMPIONAMENTO

Un'operazione di campionamento deve far riferimento ad un "piano di campionamento", un elaborato tecnico definito sulla base delle indagini necessarie a raccogliere le informazioni di rilievo riguardanti le caratteristiche del sito in esame. L'insieme delle informazioni concertate prima dell'attività da svolgersi comprendono:

- Obiettivo del campionamento;
- Descrizione del sito di campionamento;
- La strategia di campionamento;
- L'indicazione della matrice da campionare;

- La metodica di campionamento adottata;
- Il numero dei campioni da prelevare;
- La frequenza del campionamento;
- La durata del campionamento;
- Il numero di operatori e le competenze necessarie per svolgere l'attività;
- La pianificazione logistica dell'attività;
- Le modalità di trasporto dei campioni;
- La modalità di conservazione dei campioni;
- Il controllo qualità;
- La definizione della documentazione necessaria durante l'esecuzione del campionamento.

CAMPIONAMENTO

Il campionamento può definirsi come l'operazione di prelevamento della parte di una sostanza di dimensione tale che la proprietà misurata nel campione prelevato rappresenti, entro un limite accettabilmente noto, la stessa proprietà nella massa di origine. In altre parole, il fine ultimo del campionamento ambientale è sempre quello di consentire la raccolta di porzioni rappresentative della matrice che si vuole sottoporre ad analisi. Il campionamento costituisce quindi la prima fase di ogni processo analitico che porterà a risultati la cui qualità è strettamente complessa e delicata che condiziona i risultati di tutte le operazioni successive e che di conseguenza incide in misura non trascurabile sull'incertezza totale del risultato dell'analisi.

Il campionamento di sedimenti superficiali viene effettuato con strumenti meccanici (benna o box corer), calati nella stazione di campionamento mediante un verricello. Nel momento in cui lo strumento arriva sul fondo marino l'operatore deve registrare profondità e coordinate geografiche/chilometriche mediante GPS differenziale e scandaglio di bordo. Di norma, le coordinate geografiche fanno riferimento all'ellissoide WGS84, in particolare, longitudine e latitudine devono essere espresse in gradi, primi e frazioni di primo.

Lo strumento meccanico viene opportunamente pulito prima di ogni nuovo campionamento.

L'attività di prelievo dei sedimenti deve avvenire arrecando il minor disturbo possibile, evitando anche possibili contaminazioni a causa di un uso improprio della strumentazione. Per questo motivo non è consentito l'uso di fluidi o detergenti per la pulizia o l'ottimizzazione della funzionalità degli strumenti.

Il sedimento recuperato viene deposto su di un telo di plastica mono uso o all' interno di una vaschetta di plastica pulita di dimensioni opportune. Il quantitativo di materiale recuperato può variare notevolmente a seconda delle dimensioni dello strumento utilizzato e delle caratteristiche del sedimento (granulometriche, fisico meccaniche e chimico fisiche).

Nel rispetto delle indicazioni EN ISO 5667 – 19 (2004), i campioni di sedimento prelevati vengono maneggiati con cura in modo da non alterare le condizioni chimico fisiche del sedimento prima di effettuare le analisi.

Prima di intervenire sul sedimento il materiale viene fotografato ed identificato per mezzo di una lavagnetta dove vengono riportati i dati del campione.

Dopo l'identificazione fotografica è possibile eseguire misure speditive (figura 1) con apposite sonde/strumenti (Temperatura, XRF, suscettività magnetica ecc..). Tutti i dati ottenuti andranno trascritti direttamente sui registri di campo.

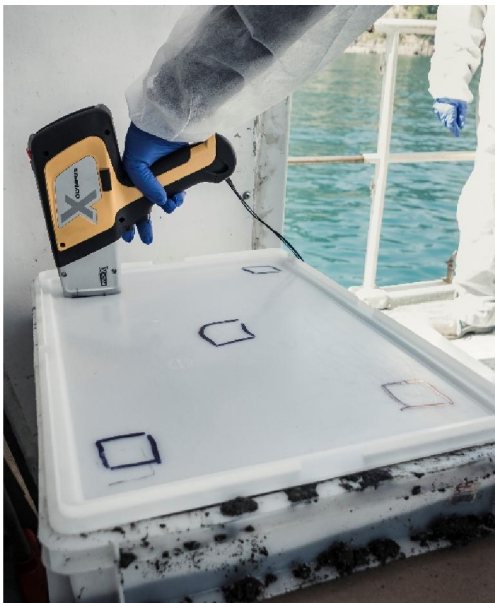


Fig. n1 Misura XRF.



Fig. n2 Omogeneizzazione del sedimento.

Successivamente avviene l'omogeneizzazione (figura 2) ed eventuale quartatura (riduzione di volume del campione nel caso in cui il sedimento recuperato sia sovrabbondante rispetto al volume strettamente necessario per il campionamento) evitando la miscelazione dei sedimenti venuti a contatto con le pareti dello strumento campionatore.

Al fine di evitare eventuali contaminazioni incrociate, qualora non si utilizzino spatole e/o palette monouso tali dispositivi di prelievo dovranno essere decontaminati. La procedura di decontaminazione (Come da UNICHIM 196/2 2004), che dipende in qualche modo dalle caratteristiche del sito, dal tipo di attrezzatura e dalla natura dei contaminanti presenti, deve comunque prevedere quanto segue:

- Rimozione fisica dei residui del prelievo precedente;
- Risciacquatura abbondante con acqua di rete;
- Risciacquatura con acqua distillata/deionizzata (se disponibile);
- Asciugatura all'aria in ambiente privo di polvere.

A questo punto viene formato il campione riempiendo un numero di contenitori predisposti in base a tipologie e volumi inerenti il tipo e il numero di determinazioni previste per il campione da sottoporre a prova.

Nel caso sia prevista la determinazione analitica di sostanze volatili (VOC idrocarburi C<12, BTEX, composti alifatici clorurati e cancerogeni), al fine di evitare la volatilizzazione delle componenti ricercate, prima dell'apertura della benna, deve essere prelevato un campione puntuale attraverso la finestra superiore dello strumento prelevatore. Tramite una spatola in acciaio inox decontaminata con acqua bidistillata, viene decorticata la porzione più superficiale del campione a contatto con l'aria. Vengono quindi recuperati circa 5 grammi di sedimento e posti in vials in vetro pyrex per analisi in HEAD-SPACE per GC-MS (figura 3). Tali contenitori del volume di circa 20 ml sono preventivamente riempite con una soluzione satura di cloruro di sodio e acido fosforico allo 0.1%. Dopo l'inserimento del campione, la vials viene sigillata mediante crimper con una ghiera di alluminio con setto in PTFE (figura 4) e prontamente stoccata a -18°C. All'arrivo in laboratorio verrà aggiunto lo standard interno: il bromofluorobenzene (BFB). Vista l'impossibilità di rendere il campione omogeneo, per ogni punto di campionamento vengono prelevate 3 incrementi di sedimento la cui media dei risultati saranno rappresentativi di tutto il contenuto della benna.

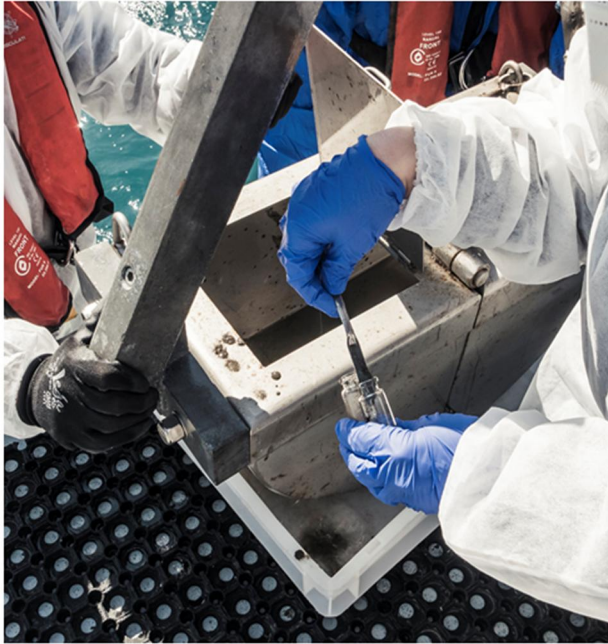


Fig. n3 e n4 Fase di campionamento puntuale con vials da sportello superiore della benna Van veen.

Tutti i contenitori che compongono il campione devono essere etichettati riportando le seguenti informazioni:

- Committente/Campagna;
- Località;
- Identificativo del campione;
- coordinate e profondità;
- Data e ora.

Per ogni stazione di campionamento deve essere compilata una scheda/verbale di campionamento dove riportare i dati inerenti il punto di campionamento (nome stazione, data, ora, coordinate teoriche e reali, strumentazione utilizzata ecc.), il nome dell'operatore e dell'imbarcazione, il numero e la sigla dei campioni prelevati, la metodica di campionamento ed infine la descrizione macroscopica del campione (caratteristiche fisiche, colore, odore, grado di idratazione, presenza di resti vegetali o frammenti di materiale organogeno, eventuali variazioni cromatiche e dimensionali).

BENNA VAN VEEN O BENNA SHIPEK

La benna preleva una porzione del sedimento superficiale. Durante il campionamento, la benna Van Veen e la Shipek arrecano al sedimento un disturbo comparabile, funzione del volume dello strumento e delle caratteristiche granulometriche del campione. La benna Van Veen durante la sua

apertura arreca un maggiore disturbo al campione rendendo più difficile il prelievo del livello superficiale (0-3 cm); a tale problema si può ovviare utilizzando il modello dotato di sportellini superiori. Entrambi i tipi di benna, sia Van Veen che Shipek, non consentono di apprezzare le variazioni verticali delle caratteristiche fisiche del materiale recuperato né di campionare i livelli profondi.

BOX CORER

Il box corer permette di ottenere un ampio volume di sedimento con una profondità di penetrazione di circa 30 cm. Si tratta di una “scatola” a base quadrata o rettangolare, zavorrata e in grado di penetrare il fondale; il recupero del sedimento è assicurato da una chiusura basale. Date le modalità di campionamento e di recupero, il campione, ed in particolare la sua parte centrale, può essere considerato indisturbato. Tale strumento consente sia il campionamento del livello superficiale (0-3 cm) sia quello di livelli più profondi; permette inoltre di effettuare una accurata descrizione del sedimento (variazioni fisiche e cromatiche laterali e verticali, strutture sedimentarie ecc.) lungo tutto lo spessore recuperato.

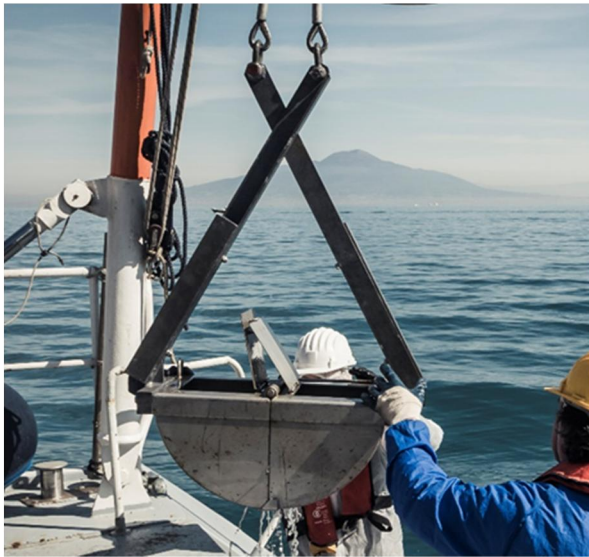


Fig. n5 Benna Van Veen



Fig. n6 Box Corer

CONSERVAZIONE E TRASPORTO DEI CAMPIONI

Conservare e trasportare correttamente un campione significa garantire la stabilità e l'inalterabilità di tutti i suoi costituenti nell' intervallo di tempo che intercorre tra il prelievo e l'analisi. Un campione nel momento stesso in cui viene separato e confinato in un recipiente non rappresenta più, a stretto

rigore, il sistema di origine. Da quel momento il campione inizia a modificarsi fisicamente (evaporazione, sedimentazione, adsorbimento alle pareti del contenitore ecc.) chimicamente (reazione di neutralizzazione, trasformazioni ossidative ecc.) e biologicamente (attacco batterico, fotosintesi ecc.). Inoltre vari fattori di tipo meccanico concorrono all'alterazione della composizione del campione, tra cui la chiusura del contenitore ed il deposito o rilascio di sostanze sulle o dalle pareti dei contenitori. Per ovviare a questi inconvenienti e per ridurre entro limiti accettabili le variazioni delle caratteristiche del campione è necessario utilizzare contenitori costituiti da materiali scelti di volta in volta, in funzione del parametro da determinare.

Ogni campione prelevato mediante benna, dopo prelievo dell'aliquota per analisi di VOC, viene preventivamente omogenizzato in-situ e suddiviso in due sub campioni, uno destinato alle analisi e l'altro per produrre un archivio in caso di ulteriori controlli e/o contraddittori.

Il sub campione destinato alle analisi viene prontamente suddiviso in aliquote di tipologie e volume differenti a seconda delle determinazioni previste dal piano di campionamento:

- analisi fisiche e granulometriche: il campione viene raccolto in contenitori di polietilene ad alta densità, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4°C e +6°C;
- analisi chimica organica idrocarburi C>12, IPA, PCB, OCP, clorobenzeni, diossine, furani, TBT...): il sedimento viene raccolto in contenitori decontaminati in teflon o in alternativa in HDPE dotati di sottotappo, trasportato e conservato a temperatura compreso tra i 18 e i 25°C
- analisi chimica inorganica (metalli ed elementi in tracce): il sedimento viene raccolto in contenitori in HDPE decontaminati, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4°C e +6°C;
- Saggi biologici: Si preleva uno spessore di circa 3 cm di sedimento superficiale. Il sedimento dovrà essere riposto in contenitori di materiale plastico (polietilene) o di vetro opportunamente decontaminati tramite miscela diluita di HCl e HNO₃, avendo cura di riempire totalmente il recipiente. Il campione deve essere trasportato a temperature comprese tra i +4 e +6°C ed analizzati entro 10 giorni dal prelievo
- analisi microbiologica: il sedimento viene raccolto in contenitori sterili di polietilene, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4° C e +6° C, ed analizzato entro le 24 ore successive al prelievo.

I campioni di sedimento in archivio vengono conservati in appositi depositi per un anno dalla data di consegna dei risultati e della relazione finale del lavoro. Oltre tale termine l'Istituto non è più responsabile della custodia.

Tutti i campioni prelevati devono essere spediti/trasportati in giornata presso il laboratorio di analisi e qualora ciò non fosse possibile, gli stessi dovranno essere temporaneamente conservati in campo, riposti in frigoriferi/contenitori alimentati elettricamente (a pozzetto o verticali) per stoccaggio campioni in sito, di adeguate temperature (come sopra specificato) e dimensioni idonee a contenere il materiale campionato considerando tutte le aliquote. Si ricorda che i campioni destinati alle seguenti determinazioni possono essere conservati per un ridotto periodo di tempo:

- Composti organici volatili: i composti devono essere sottoposti ad analisi entro 14 giorni dal prelievo;
- Parametri microbiologici: i campioni devono essere sottoposti ad analisi entro 24 ore dal prelievo;
- Saggi ecotossicologici: i campioni devono essere sottoposti ad analisi entro 10 giorni dal prelievo.

CONTROLLO QUALITA'

Per il campionamento e l'analisi in qualità è opportuno adottare appropriate procedure in linea con le indicazioni della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025.

In particolare è opportuno avere una traccia chiara per quanto concerne la fase di raccolta e di pretrattamento dei campioni, sino al loro recapito in laboratorio con la predisposizione e la compilazione di un modulo di "catena di custodia". In questo modo è possibile verificare a posteriori l'effettiva osservanza delle disposizioni impartite al personale tecnico circa la modalità di campionamento, trattamento, etichettatura, conservazione e trasporto dei campioni.

Le azioni di controllo sono commisurate ai fini ed alla complessità dell'attività che si andrà a svolgere e devono essere stabilite a priori. Tipicamente una procedura che abbracci sia la fase di campionamento che quella analitica deve prevedere che:

- Il campione venga effettuato in doppio;
- Il 10% dei campionamenti complessivi venga effettuato in triplo;
- Le analisi vengano effettuate su uno solo dell'insieme di campioni prelevati in un singolo punto, conservando gli altri per eventuali controlli futuri;

- Il 10% dei campioni complessivi (con un minimo di due) venga analizzato in doppio (all'interno dello stesso insieme di campioni);
- Il 10% dei campioni complessivi (con un minimo di due) venga analizzato in doppio (nell'ambito di differenti insieme di campioni);
- Il 10% dei campioni complessivi (con un minimo di due) venga addizionato di quantità note e degli analiti di interesse o di loro surrogati;
- Venga preparato un numero di "bianchi", prelevati in campo, pari al 10% dei campioni pretrattati, addizionando le stesse quantità di preservanti utilizzate per i campioni reali (ciò è particolarmente stringente nel caso di campioni liquidi);
- Si faccia ricorso a materiali di riferimento (meglio se certificati), con matrice e livello di concentrazione vicini a quelli attesi, per ogni serie di campioni analizzati.

SMALTIMENTO DEL MATERIALE IN ESUBERO

Lo smaltimento del materiale in esubero prodotto durante le operazioni di omogeneizzazione e quartatura precedentemente menzionate, avviene in appositi contenitori, in accordo con il Decreto Legislativo n. 22 del 1997 e successive integrazioni. Ad ogni modo si dovrà evitare lo sversamento delle stesse durante le operazioni di lavoro.

CONDIZIONI DI SICUREZZA DURANTE IL CAMPIONAMENTO

Preliminarmente all'inizio dell'attività il personale Tecnico addetto all'esecuzione del campionamento dovrà prendere visione delle condizioni di sicurezza riportate sul Piano di Campionamento. Per lo svolgimento delle operazioni in mare vanno seguite le procedure e le istruzioni prescritte dalle vigenti norme sulla salute e la sicurezza dei lavoratori a bordo delle navi e precisamente il DL n. 272/1999 e più in generale nel DL n. 81/08. In caso di condizioni di rischio di sito specifico, andranno predisposti i DPI opportuni. Dotazioni minime di sicurezza dovranno sempre essere previste sia nel transito dell'area operativa che durante il campionamento stesso.

Si dovranno inoltre verificare prima dell'inizio delle attività le condizioni meteo-climatiche, le operazioni vengono sospese in caso di condizioni meteo avverse.

ATTREZZATURE DA PREDISPORRE PER LE ATTIVITA' DI CAMPIONAMENTO.

Di seguito viene riportato un elenco indicativo dell'attrezzatura da predisporre prima dell'avvio delle operazioni di prelievo:

- Imbarcazione dotata di argano;
- Benna o Box corer;
- Teli in plastica monouso o vaschette pulite;
- Spatole/palette in acciaio inossidabile;
- Vetreria/Contenitori adeguati al tipo di analisi programmata;
- Frigoriferi portatili alimentati per il trasporto/stoccaggio;
- Eventuali ghiaccine per frigobox non alimentati;
- Etichette campione;
- Schede campione;
- Catena di custodia;
- Acqua distillata;
- Carta per pulizia attrezzatura;
- Guanti monouso;
- Dispositivi di protezione individuale;
- Contenitori per lo smaltimento di materiale in esubero.

BIBLIOGRAFIA:

- Larson R., Morang A., Gorman L. (1997) Monitoring the coastal environment; part II: sediment sampling and geotechnical methods. *J. Coastal Research*, 13, 2, 308-330;
- Weaver P.P.E., Schultheiss P.J. (1990) Current methods for obtaining, logging and splitting marine sediment cores. *Marine Geophysical Researches*, 12, 85-100;
- ICRAM, 2001. "Metodologie analitiche di riferimento" – Schede sedimento, Ministero dell'Ambiente e della tutela del territorio – Servizio Difesa Mare, in "Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino-costiero (triennio 2001-2003)", Ed. ICRAM.;
- AA.VV., 2007. Manuale per la Movimentazione di Sedimenti Marini. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - ICRAM – APAT; pp 72.;
- ASTM International Designation: D854, 2010. Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. pp 7;
- P. P. E. WEAVER and P. J. SCHULTHEISS, 1989 Current Methods for Obtaining, Logging and Splitting Marine Sediment Cores.;
- EPA, 2001. Methods for collection, Storage and Manipulation of sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual.;
- D.Lgs 152/2006 (Diritto Ambientale) e successive modifiche;
- EPA Method n. 823/2001: Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual;
- METHOD 5021A: VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN VARIOUS SAMPLE MATRICES USING EQUILIBRIUM HEADSPACE ANALYSIS;
- UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018;
- D.Lgs n. 272/1999: adeguamento della normativa sulla sicurezza e salute dei lavoratori nell'espletamento di operazioni e servizi portuali, nonché di operazioni di manutenzione, riparazione e trasformazione delle navi in ambito portuale, a norma della legge 31/12/1998, n. 485;
- D.lgs. 9 aprile 2008, n. 81 Testo coordinato con il D.Lgs. 3 agosto 2009, n. 106 TESTO UNICO SULLA SALUTE E SICUREZZA SUL LAVORO Attuazione dell'articolo 1 della Legge 3 agosto 2007, n. 123 in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro
- UNICHIM 196/2 2004.