



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

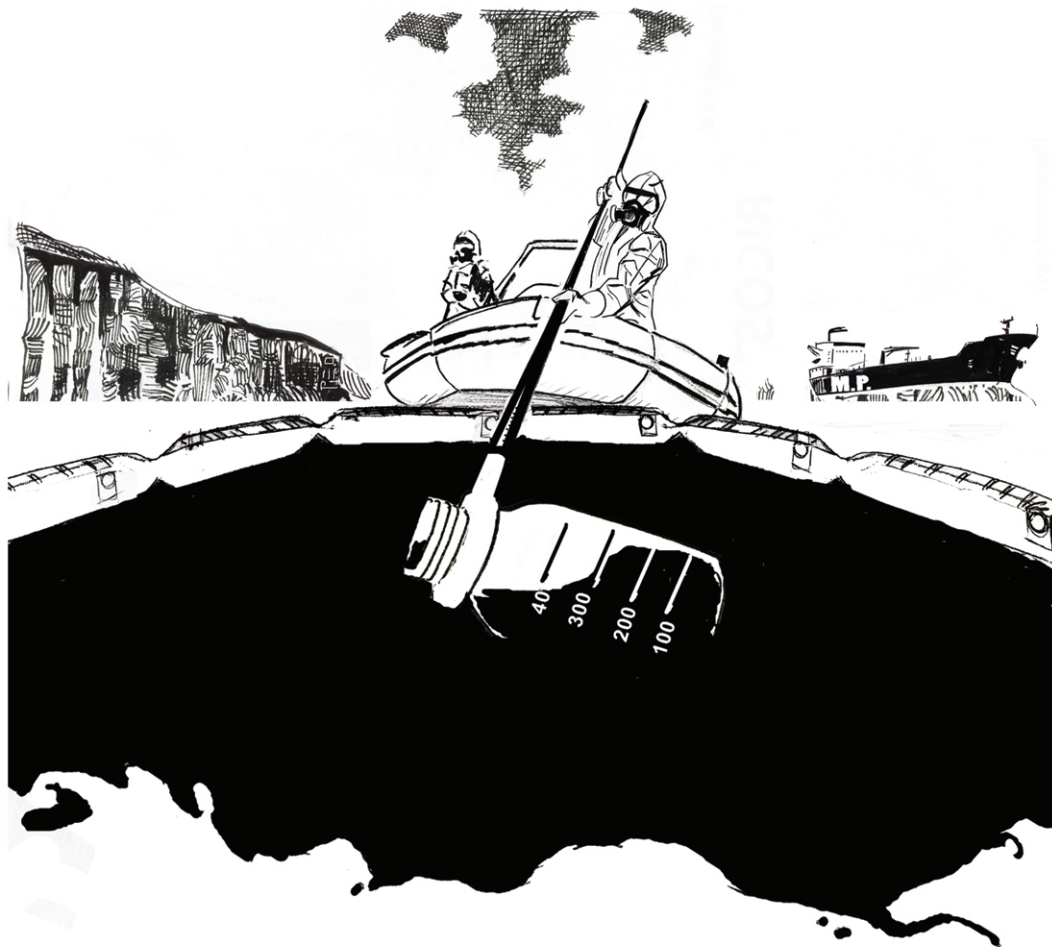
MINISTERO DELL'AMBIENTE
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE



QUADERNI delle **EMERGENZE**

04 AMBIENTALI IN MARE

Modalità di campionamento degli idrocarburi in mare e lungo la costa



Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo quaderno.

I Quaderni sono stati realizzati dal Servizio Emergenze Ambientali in Mare dell'ISPRA, nell'ambito del progetto "Supporto alle Emergenze in Mare", finanziato dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Divisione VII "Difesa del mare dagli inquinamenti".

MATM - Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Direzione Generale per la Protezione della Natura e del Mare.
Via Cristoforo Colombo 44 - 00147 Roma
www.minambiente.it

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

Allegato al Quaderno - Ricerca Marina ISPRA n. 6/2014

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

Franco Iozzoli, Alessia Marinelli, Elena Porrazzo, Sonia Poponessi (ISPRA - Ufficio Grafica)

Coordinamento tipografico Daria Mazzella (ISPRA - Settore Editoria)

Amministrazione Olimpia Girolamo (ISPRA - Settore Editoria)

Distribuzione Michelina Porcarelli (ISPRA - Settore Editoria)

Marzo 2014

Autori

Michela Mannozi, Stefano Di Muccio, Pierpaolo Giordano, Marco Matiddi, Valerio Sammarini e Luigi Alcaro (ISPRA)

Hanno collaborato

Giuseppe Italiano, Massimo Avancini, Irene Di Girolamo, Stefania Sacripanti
Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - Direzione Generale per la Protezione della Natura e del Mare

Aurelio Caligiore, Rodolfo Giovannini, Gabriele Peschiulli, Vincenzo Ventra
Reparto Ambientale Marino del Corpo delle Capitanerie di Porto

Fotografie: Pierpaolo Giordano (ISPRA)

Illustrazioni di copertina: Marco Pisapia (ISPRA)



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

MINISTERO DELL'AMBIENTE
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE

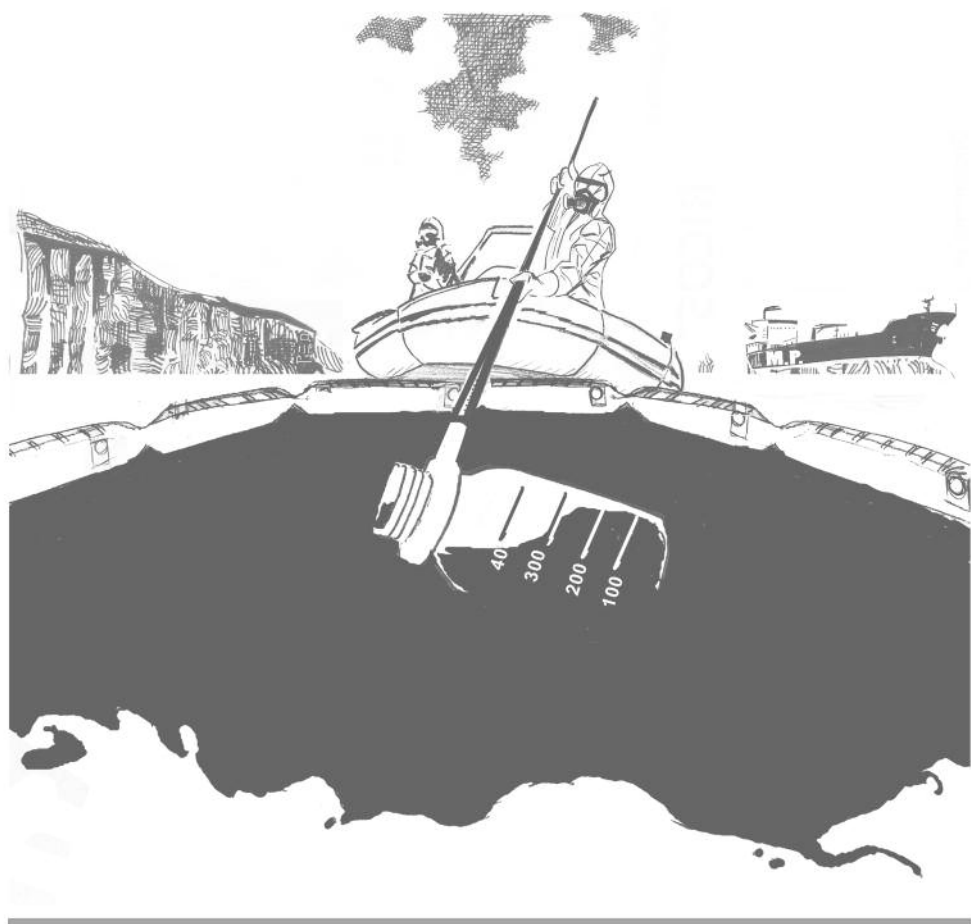


QUADERNI delle EMERGENZE

04

AMBIENTALI IN MARE

Modalità di campionamento degli idrocarburi in mare e lungo la costa



SOMMARIO

INTRODUZIONE	1
1. ORGANIZZAZIONE FINALIZZATA ALLE ATTIVITÀ DI CAMPIONAMENTO IN CASO DI SVERSAMENTO	5
1.1 Strumentazioni ed Equipaggiamento	5
1.1.1 Tipologia di contenitori	5
1.1.2 Altro materiale di consumo	7
1.2 Coordinamento con laboratori e istituzioni di riferimento	8
2. SICUREZZA: DISPOSITIVI DI PROTEZIONE INDIVIDUALE (DPI)	9
3. INTRODUZIONE AL CAMPIONAMENTO IN CASO DI SVERSAMENTO IN MARE DI PRODOTTI PETROLIFERI	12
3.1 Principali Tipi di Prelievi	12
3.2 Tempistica	13
3.3 Volume di campioni da prelevare	14
3.4 Numero di campioni da prelevare	14
3.5 Campionamento in ambito Giudiziario	15
3.6 La contaminazione dei campioni	16
4. TECNICHE DI CAMPIONAMENTO	18
4.1 Tecniche di Campionamento di chiazze oleose cospicue (spessore >1 mm) sulla superficie del mare	19
4.1.1 Metodo della bottiglia	19
4.1.2 Cono di Teflon®	21
4.2 Tecniche di Campionamento di residui catramosi galleggianti	24
4.2.1 Prelievo con retino	24
4.3 Tecniche di campionamento di strati sottili di idrocarburi (< 1 mm) e delle iridescenze sulla superficie del mare	24
4.3.1 Campionatore Schomaker	24
4.3.2 Strisce di polimeri (Teflon®)	27
4.4 Tecniche di campionamento del prodotto sommerso (operatori subacquei e R.O.V.)	29

4.5 Tecniche di campionamento di prodotto spiaggiato	31
4.6 Campionamento sorgenti Sospette	37
4.6.1 <i>Prelievo a bordo di navi</i>	38
4.6.2 <i>Campionamento da serbatoi di impianti situati a terra, da taniche e condotte</i>	43
5. CAMPIONAMENTO IN FASE EMERGENZIALE PER LA VALUTAZIONE DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO - FISICHE DELL'OLIO	45
6. ETICHETTATURA DEI CAMPIONI E SCHEDE CAMPIONAMENTO	51
6.1 Etichetta	51
6.2 Scheda di campionamento	52
7. TRATTAMENTO, CONSERVAZIONE E TRASPORTO DEL CAMPIONE	53
7.1 Trattamento e conservazione del campione	53
7.2 Trasporto dei campioni	54
7.2.1 Confezionamento/Sigilli	54
7.2.2 Modulo di trasporto e consegna dei campioni	55
ALLEGATI	
Allegato A - Format di etichetta	56
Allegato B - Schede di Campionamento	57
Allegato C - Modulo di trasporto e consegna del campione al laboratorio	58
Allegato D - Elenco delle azioni da intraprendere per effettuare un corretto campionamento	59
Allegato E - Equipaggiamento consigliato per il campionamento	60
QUADRO SINOTTICO DELLE ATTIVITÀ DI CAMPIONAMENTO IN CASO DI SVERSAMENTO DI PRODOTTI PETROLIFERI IN MARE	64
GLOSSARIO DEI TERMINI	68
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	71

INTRODUZIONE

Una delle prime attività intraprese a seguito di uno sversamento in mare di prodotti petroliferi consiste nel campionamento di idrocarburi dalle matrici ambientali marine contaminate, quali colonna d'acqua, litorale, fondale marino e nel prelievo di prodotto petrolifero tal quale da navi, impianti e condotte qualora sospettate del rilascio.



Fondamentalmente il campionamento viene eseguito con due principali obiettivi:

1. Determinazione dei principali parametri chimico - fisici dell'olio per valutare le sue caratteristiche e il comportamento dell'olio in ambiente marino, così da determinare le migliori misure di contrasto da porre in essere nella fase emergenziale;
2. Esecuzione di analisi di laboratorio utili per la valutazione del danno ambientale e degli impatti a carico degli ecosistemi marini, nonché per la ricerca e identificazione delle possibili sorgenti inquinanti (*fingerprinting*) qualora esse non siano chiaramente note, nella fase emergenziale e post emergenziale.

La misura dei parametri chimico - fisici è sempre necessaria soprattutto nei casi di sversamenti estesi e nei casi di spill di ignota origine. Tale misura deve essere replicata a brevi intervalli di tempo (almeno quotidianamente) in considerazione del fatto che l'olio subisce processi di trasformazione (*weathering*)

La misura dei parametri chimico - fisici è sempre necessaria soprattutto nei casi di sversamenti estesi e nei casi di spill di ignota origine. Tale misura deve essere replicata a brevi intervalli di tempo (almeno quotidianamente) in considerazione del fatto che l'olio subisce processi di trasformazione (*weathering*)

che determinano variazioni delle sue caratteristiche ovvero del suo comportamento e destino in mare. Le principali caratteristiche da misurare sono viscosità e densità; con la stessa frequenza vengono eseguiti anche dei test per determinare la tendenza alla dispersione del prodotto petrolifero. Tali caratteristiche e la loro influenza sull'applicazione delle migliori tecniche di lotta all'inquinamento sono meglio riportate nel Quaderno delle Emergenze Ambientali n.1 della presente collana "Sversamento di idrocarburi in mare: stima delle conseguenze ambientali e valutazione delle tipologie di intervento". Nel capitolo 5 del presente quaderno si riportano alcune specifiche sulle modalità di campionamento dedicato a tale scopo.

Qualora il campionamento venga eseguito per effettuare analisi di laboratorio più complesse, per una valutazione degli impatti a carico degli ecosistemi marini o per individuare la più probabile fonte di inquinamento (*fingerprinting*), è assolutamente necessaria l'applicazione di corrette procedure per il prelievo dei campioni volte a evitare fenomeni di contaminazione, determinante per garantire l'affidabilità dei dati analitici. La tecnica del *fingerprinting* si applica soprattutto nel caso dei cosiddetti sversamenti operazionali, ovvero quando nel corso della navigazione le petroliere eseguono un lavaggio illegale delle cisterne o un rilascio volontario di reflui oleosi (i cosiddetti *slop*) che si accumulano a seguito delle normali attività a bordo nave.

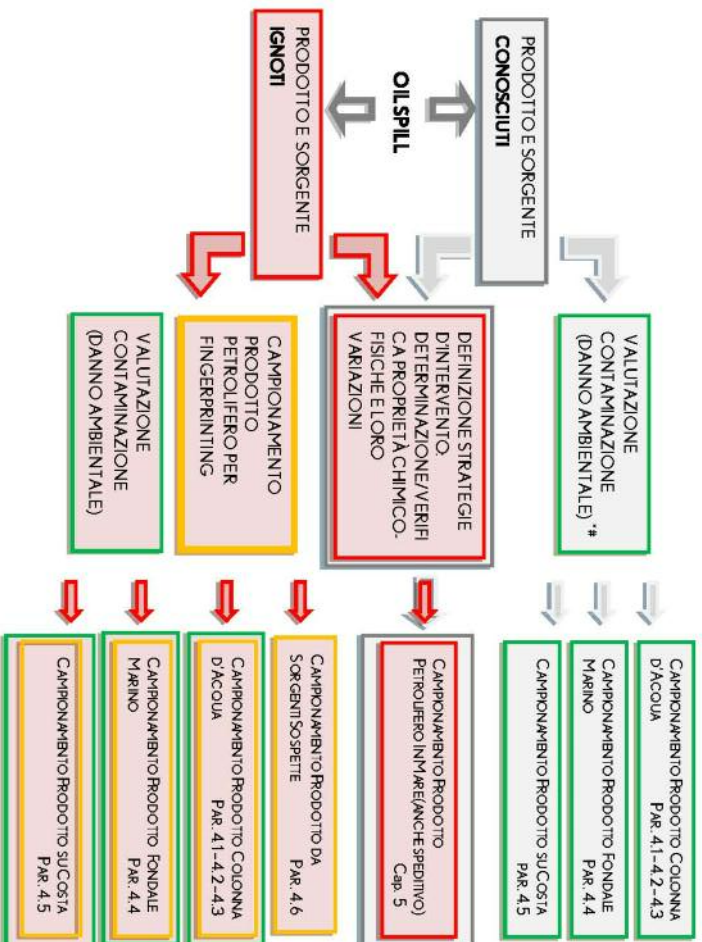
Poiché uno sversamento accidentale od operativo non può essere previsto da parte delle autorità competenti in materia di intervento, è opportuno predisporre preventivamente il materiale di campionamento necessario. Allo stesso modo è anche necessaria la formazione adeguata del personale che potrebbe essere impiegato in questa delicata attività.

I protocolli e le procedure di campionamento maggiormente applicati in campo internazionale, sono quelli elaborati e condivisi da gruppi di esperti di organizzazioni tecnico-scientifiche e organizzazioni internazionali come l'IMO, il *Bonn Agreement* e il *CEN*.

Tali protocolli sono stati di ispirazione per questa pubblicazione, che si propone di fornire, agli operatori che intervengono nei casi di versamenti in mare di idrocarburi, gli strumenti e le conoscenze utili a realizzare un corretto prelievo dei campioni. Altro ambizioso obiettivo del presente lavoro è gettare le basi per rendere uniformi e confrontabili le indagini analitico-strumentali nei casi di sversamento in mare di idrocarburi, delle quali il campionamento rappresenta il primo step.



Figura 1 - Controllo documentazione per il campionamento di idrocarburi lungo la costa



* Il campionamento interesserà una o più matrici ambientali in aria, in base alla natura e al comportamento del prodotto sversato in mare.

* Se la contaminazione coinvolge un'area estesa e in presenza di residui idrocarburi di origine apparentemente diversa, si consiglia di procedere anche con le analisi di fingerprinting.

Figura 2 - Diagramma esplicativo delle tipologie di campionamento da effettuare in caso di sversamento di idrocarburi in mare (casi della sorgente e prodotti conosciuti e ignoti)

1 ORGANIZZAZIONE FINALIZZATA ALLE ATTIVITA' DI CAMPIONAMENTO IN CASO DI SVERSAMENTO

La squadra incaricata del campionamento deve essere pronta all'intervento in mare e sulla costa e pertanto dovrebbe stabilire e condividere preventivamente i protocolli, le procedure e la preparazione di tutto il materiale e la strumentazione necessaria ad effettuare i prelievi. Solo in questo modo si riesce a garantire la tempestiva operatività in caso di incidente.

1.1 Strumentazioni ed Equipaggiamento

La squadra incaricata del campionamento deve avere in dotazione equipaggiamenti e materiali il più possibile completi e pronti all'uso (Allegato E - equipaggiamento consigliato per il campionamento), relativo a:

- registrazione e catalogazione (etichette, sigilli, schede di campionamento, buste in plastica, moduli per il trasporto e consegna dei campioni ai laboratori di riferimento);
- prelievo e trattamento dei campioni (contenitori, utensili e strumentazione preventivamente puliti e decontaminati);
- stoccaggio e trasporto dei campioni in laboratorio (*contenitori isotermitici*, *piastre eutettiche*, materiale utile alla protezione dei campioni da urti e sollecitazioni meccaniche, ecc.)

1.1.1 Tipologia di contenitori

Per ridurre il rischio di contaminazione dei campioni e garantirne l'ottimale conservazione è raccomandato l'uso di contenitori in *vetro borosilicato*, possibilmente ambrato, con apertura larga che agevola l'inserimento del materiale prelevato, dotati di tappi a vite, chiusura in plastica e contro tappo in materiale inerte (*Teflon®*). La capacità del contenitore solitamente varia da

100 a 500 ml ma per campioni più diluiti possono essere necessari prelievi di volumi fino a 3000 ml. Se non si hanno a disposizione contenitori in vetro ambrato, dopo il campionamento occorre procedere avvolgendo gli stessi con fogli di alluminio.



Figura 3 - Materiale per il campionamento

Devono essere evitati contenitori in materiale plastico che possono causare fenomeni di contaminazione del campione. Se, eccezionalmente, non si fosse nella possibilità di lavorare con l'equipaggiamento indicato è, in ogni caso, consigliabile procedere comunque con il prelievo, impiegando i contenitori che si hanno a disposizione. In tali casi l'operatore deve assicurarsi che la chiusura possa garantire l'ermeticità del contenitore disponibile al momento. Inoltre, è bene che lo spessore del materiale prelevato sia sufficientemente grande da consentire l'utilizzo, in laboratorio, della sola parte interna da destinare alle analisi; in tal modo si riduce la probabilità che il campione sia contaminato dal contenitore di fortuna impiegato.

La strumentazione dedicata al prelievo dei campioni è descritta nel paragrafo 3.6 ed elencata in Allegato D.

Pulizia dell'attrezzatura dedicata al campionamento

Il materiale, la strumentazione e i contenitori impiegati per il prelievo e la conservazione dei campioni devono essere preventivamente trattati e decontaminati per eliminare ogni eventuale residuo, anche in traccia.

Per i contenitori in vetro dedicati alla conservazione del campione, anche al primo uso, è necessario il lavaggio con detersivo, meglio se specifico per vetreria di laboratorio, risciacquo con acqua distillata e successivo lavaggio con solventi organici (diclorometano e n-esano, per eliminare tracce d'idrocarburi polari e apolari) e, in ultimo, l'asciugatura dovrà essere effettuata preferibilmente a temperatura ambiente.

È buona norma interfacciarsi con i laboratori di riferimento che eseguiranno le successive analisi anche in questa fase, eventualmente incaricando i laboratori stessi della preparazione e predisposizione del materiale necessario, qualora le autorità e/o gli enti coinvolti nel campionamento non avessero a disposizione le dotazioni e strutture necessarie per tali operazioni.

1.1.2 Altro materiale di consumo

Occorre avere a disposizione della cancelleria utile alle fasi di etichettatura (etichette adesive resistenti all'acqua e al petrolio) e compilazione delle schede di campionamento già predisposte (Allegato A), come pennarelli e matite vetrografiche resistenti all'acqua, cartelle plastificate, ecc. Sono utili rotoli di carta assorbente, guanti monouso in nitrile al 100%, nastro adesivo per la chiusura di scatole e contenitori durante il trasporto. Pinze, spatole, possibilmente in *Teflon*[®] per maneggiare i campioni, e altro materiale come anche indicato in Allegato D.

Dovranno essere messi a disposizione della squadra di campionamento anche

un numero adeguato di *contenitori isotermitici* e *piastre eutettiche* pronti all'uso. Si consiglia di predisporre il materiale in valigie o in box dedicati, pronti in caso d'intervento.

1.2 Coordinamento con laboratori e istituzioni di riferimento

L'ente o l'istituzione che procede con il prelievo dei campioni dovrebbe interfacciarsi, preventivamente, con il laboratorio di riferimento per la scelta, la fornitura e la preparazione del materiale necessario, condividendo il protocollo di campionamento e le procedure di trasporto e consegna dei campioni.

Nei casi in cui si prefigurasse l'eventualità che il prelievo e le analisi dei campioni possano essere usati ai fini legali, per l'individuazione dei responsabili dello sversamento per la valutazione del danno ambientale, è consigliabile un coordinamento con le autorità competenti in materia, condividendo preventivamente i protocolli di prelievo, consegna e custodia dei campioni, a garanzia del valore probatorio dei prelievi e delle successive analisi.

Per le analisi finalizzate alla determinazione dei parametri chimico-fisici, fondamentali nella gestione della fase emergenziale, ci si può rivolgere a laboratori pubblici che eseguono analisi chimiche forensi (Facoltà di Chimica delle Università, Istituti di Ricerca, Agenzia delle Dogane, ARPA Regionali, laboratori di raffinerie).

Le analisi finalizzate alla individuazione delle sorgenti inquinanti (*fingerprinting*), prevedono l'interpretazione di spettri di massa e la comparazione dei dati riferiti a sostanze presenti in tracce, caratteristiche per tipologia e abbondanza del prodotto petrolifero. Prevedendo l'applicazione di specifici e particolari protocolli analitici e di analisi dei dati, è particolarmente importante individuare e scegliere preventivamente i laboratori di riferimento per tali indagini, individuabili anche in questo caso nelle Università, negli Istituti di Ricerca e nei laboratori di raffinerie.

2. SICUREZZA: DISPOSITIVI DI PROTEZIONE INDIVIDUALE (DPI)

La scelta dei dispositivi di protezione idonei per i tecnici che svolgono le operazioni di campionamento degli idrocarburi deve garantire una protezione contro tutti i pericoli potenziali che possono sussistere, sia rispetto alle sostanze contaminanti, sia rispetto ai pericoli relativi al luogo in cui si effettua il campionamento. In generale possiamo individuare due differenti tipologie di rischi, determinati da:

- Esposizione ad agenti chimici e fisici, come solventi, oli, lubrificanti, polveri sottili, aerosol, vapori e gas tossici. In taluni casi, può sussistere il rischio di dover operare in presenza di atmosfere potenzialmente esplosive;
- Esposizione ai pericoli intrinseci del lavoro in mare come nei casi di attività a bordo d'imbarcazioni o su costa (es. scivolamento, caduta dall'alto, caduta a mare, ecc.).

La squadra d'intervento dovrà avere sempre a disposizione l'equipaggiamento, pronto all'utilizzo in caso d'emergenza.



Figura 4 - Principali DPI impiegati per il sopralluogo e il campionamento di versamenti di prodotti petroliferi

Durante le attività di prelievo e conservazione dei campioni si raccomandano di indossare sempre:

- tuta tipo Tyvek® per la copertura dell'intero corpo;
- stivali o scarpe antinfortunistica con puntale e suola antistatica, antiscivolo, antiolio;
- guanti di protezione da rischi chimici;

In particolari situazioni, possono essere necessari ulteriori dispositivi:

- copri calzari, da indossare in siti di prelievo contaminati da petrolio (costa, impianto, nave);
- maschera a filtri per Composti Organici Volatili (COV), per ambienti chiusi (impianti) e/o confinati con possibilità di esposizione a concentrazioni pericolose di idrocarburi volatili.

Nel caso si operi a bordo di navi o in impianti industriali dovranno essere seguite le prescrizioni previste per i singoli luoghi di lavoro in materia di sicurezza.



Figura 5 - Campionamento di idrocarburi da una tubatura: l'operatore indossa una tuta tipo tyvek® guanti e respiratore

3. INTRODUZIONE AL CAMPIONAMENTO IN CASO DI VERSAMENTO IN MARE DI PRODOTTI PETROLIFERI

3.1 Principali Tipi di Prelievi

A seguito di uno sversamento di prodotti petroliferi in mare, vengono attivate le seguenti procedure di campionamento:

1) Campionamento nella colonna d'acqua:

- chiazze oleose presenti sulla superficie del mare (macchie cospicue spessore > 1 mm; residui catramosi solidi galleggianti; strati sottili < 1 mm di spessore e iridescenze);
- residui catramosi galleggianti.

2) Campionamento di residui idrocarburici sommersi o depositati lungo la costa (sabbia, roccia, ghiaia).

3) Campionamento delle sorgenti sospette:

- prodotto presente a bordo di una nave o all'interno di impianti industriali o nelle condutture.



Figura 6 - Sopralluogo propedeutico al campionamento

3.2 Tempistica

La squadra di campionamento, a segnalazione avvenuta, deve agire con la massima rapidità per procedere con i prelievi su navi e/o impianti sospetti, preventivamente individuati. L'obiettivo è evitare che eventuali prove dell'avvenuto versamento accidentale o doloso vengano manipolate o che la nave indiziata si allontani dalle acque di competenza.

In parallelo, quando è possibile, o in una fase immediatamente successiva, si procede col campionamento dei residui idrocarburici in ambiente marino. Tale tempestività è finalizzata ad evitare una modificazione eccessiva del prodotto petrolifero sversato, determinata principalmente all'esposizione alle condizioni meteomarine (processo di *weathering*), che potrebbe rendere più complessa il *fingerprinting* e/o altre valutazioni sulla contaminazione e sul danno ambientale conseguente l'incidente.

Solitamente la fase di campionamento si esaurisce nei giorni immediatamente

successivi allo sversamento. Ad ogni modo, se l'intervento di contenimento degli idrocarburi dovesse protrarsi per più giorni, sarà necessario, di conseguenza, prolungare anche il campionamento.

3.3 Volume di campioni da prelevare

Il volume di prelievo sufficiente per le analisi di laboratorio viene stabilito in base a:

1. la concentrazione presunta degli idrocarburi nella matrice da campionare;
2. la tecnica analitica applicata in laboratorio.

In genere, ogni singolo campione deve, possibilmente, prevedere un volume tra 10 e 200 ml di prodotto. Nel caso di campioni molto diluiti come, ad esempio, i prelievi in colonna d'acqua, possono essere necessari dei volumi maggiori, in genere variabili da 1000 ml a 3000 ml.

Nei casi di rilevanza probatoria del campionamento e delle analisi di laboratorio in procedimenti legali, il campione deve essere ripartito in tre aliquote e, pertanto, si dovrà tener conto di questo aspetto triplicando i volumi da prelevare (Par. 3.5).

Se i laboratori hanno necessità di congelare i campioni, è buona norma non riempire mai i contenitori oltre $2/3$ della loro capacità.

3.4 Numero di campioni da prelevare

Il numero di prelievi può variare in base a fattori quali l'estensione dell'area contaminata, numero e tipologia di sorgenti sospette. Laddove possibile è consigliabile procedere effettuando più prelievi, ovvero più repliche, nello stesso punto di campionamento.

Sorgenti sospette: si procede prelevando almeno un campione (o più d'uno in caso di sospetta eterogeneità) da ogni possibile cisterna o serbatoio o altra fonte che potenzialmente può aver versato in mare, incluse le cisterne dedi-

cate allo stoccaggio degli oli esausti e delle acque di sentina, ecc. Il numero di campioni dipende anche dal livello del liquido nel serbatoio/cisterna.

Residui idrocarburici in matrici marine: il numero dei prelievi dipende dall'estensione dell'area contaminata e dalla quantità di prodotto versato. Effettuare almeno tre prelievi nei casi di versamenti più rilevanti, in punti differenti. Quando l'area interessata è molto vasta, può essere sufficiente prelevare un campione per ogni sito o località indagati. In caso di piccoli sversamenti procedere prelevando almeno uno o due campioni.

3.5 Campionamento in ambito Giudiziario

Di seguito si riportano, per punti, gli elementi e i requisiti utili affinché un campionamento possa avere rilevanza in procedimenti legali per perseguire presunti "inquinatori", anche ai fini della quantificazione del danno ambientale. Infatti, il mancato rispetto di una corretta tecnica di campionamento non consente di elaborare e fornire dei dati analitici attendibili ed interpretabili ai fini giudiziari.

1. In primo luogo è necessario stabilire un coordinamento con le autorità competenti in materia, condividendo preventivamente i protocolli di prelievo, consegna e custodia dei campioni, a garanzia del valore probatorio dei prelievi e delle successive analisi.
2. Il prelievo, preventivamente omogeneizzato, deve essere ripartito in tre aliquote e, pertanto, si dovrà tener conto di questo aspetto nella valutazione dei volumi di campionamento.
3. Le tre aliquote andranno consegnate:
 - a) al laboratorio che effettua le analisi;
 - b) alla controparte sospettata dello sversamento per eventuali perizie di parte;
 - c) alla magistratura.
4. Ogni contenitore deve essere opportunamente etichettato con tutte le in-

formazioni minime (codice del campione, data e luogo di prelievo, operatore, riferimento al versamento) e accompagnato da una scheda di campionamento riepilogativa di tutte le informazioni a contorno (Allegato A).

5. Ogni aliquota-campione deve essere confezionata e recapitata ai destinatari in contenitori o buste sigillate per evitare le manipolazioni e a garanzia della loro integrità. Il sigillo o la piombatura vengono apposti sulle singole aliquote-campione corredate di un cartellino di riconoscimento integro, da apporre a ciascuna delle tre aliquote-campione che riporti la data, il tipo di matrice, i numeri/lettere di riferimento delle varie aliquote, le firme dei tecnici, informazioni sul punto di prelievo. Nell'allegato A si propone un formato di etichetta e del cartellino da apporre insieme ai sigilli.
6. Nei casi di prelievi da navi o impianti si dovrà compilare la scheda di campionamento che riporti le informazioni minime elencate di seguito:
 - numero d'ordine del verbale, data, ora, luogo;
 - tecniche e modalità di prelievo;
 - generalità e qualifica del tecnico che esegue il prelievo;
 - eventuali dichiarazioni del personale che ha assistito al prelievo;
 - indicazioni dell'avvenuta lettura del verbale alla presenza degli interessati e della contestuale assegnata consegna di una copia assieme ad una aliquota per ogni tipologia di campione;
 - le firme (se qualcuno rifiuta la firma occorre farne menzione).

Si consiglia, anche per la fase di verbalizzazione, di interfacciarsi con le autorità competenti.

3.6 La contaminazione dei campioni

È di fondamentale importanza attuare tutte le azioni necessarie ad evitare la contaminazione dei campioni prelevati con ogni altra sostanza, anche presente in tracce, che possa alterarne la composizione e mettere in dubbio

l'accuratezza del campionamento.

Residui di precedenti prelievi o altre sostanze provenienti dall'ambiente esterno presenti su contenitori, spatole, campionatori, sulle mani degli operatori, sui guanti e su ogni altro dispositivo impiegato per manipolare i campioni, possono essere trasferiti sulla matrice prelevata ed inficiare, così, il risultato analitico (*cross contamination*).

Le azioni finalizzate a minimizzare tale rischio consistono in:

- evitare di campionare in corrispondenza degli scarichi dell'imbarcazione o di altre sorgenti emissive;
- evitare di manipolare i campioni a mani nude o con guanti che possano rilasciare sostanze interferenti con le analisi; può essere utile scegliere guanti di materiale adatto (es. 100% nitrile) ed effettuare i prelievi usando spatole o cucchiari o pinze, possibilmente in *Teflon*[®] o *PET*;
- garantire la pulizia delle attrezzature e materiali dedicati al prelievo e allo stoccaggio dei campioni.

Si consiglia pertanto l'uso di attrezzature monouso o costituite da materiali che garantiscano una semplice ed efficace pulizia e decontaminazione.

4. TECNICHE DI CAMPIONAMENTO

Le modalità di campionamento e la strumentazione impiegata dipendono dalle caratteristiche del prodotto (solido, liquido, che affonda, che galleggia, ecc.) e dalla matrice da prelevare (emulsioni in acqua, prodotto solido depositato sul fondale o sulla costa, ecc.).

Anche qualora gli idrocarburi nella matrice collezionata fossero molto diluiti e i campioni apparissero come se costituiti solo da acqua, può risultare utile procedere comunque al prelievo e alle indagini di laboratorio. In questi casi, indizi della presenza di idrocarburi sono l'odore pungente e l'iridescenza.

Laddove possibile, è utile cercare di prelevare il prodotto petrolifero limitando la presenza di matrici ambientali (acqua, sabbia, detriti, e organismi).

Indicazioni sulla buona pratica di campionamento, trattamento, conservazione e trasporto del campione sono illustrati nei Par. 3.3, 3.4, 3.5 e nei Cap. 6 e 7.

Di seguito verranno illustrati gli strumenti e le procedure da adottare nei prelievi da effettuare sulla costa e in mare, operando da bordo di un mezzo nautico anche non provvisto di specifiche dotazioni. Si ribadisce di operare avendo cura di evitare che gli scarichi del mezzo nautico contaminino l'attrezzatura di prelievo, il sito di prelievo o i campioni raccolti.



Figura 7 - Criterio per una corretta procedura di prelievo a bordo del mezzo nautico.

4.1 Tecniche di Campionamento di chiazze oleose cospicue (spessore >1 mm) sulla superficie del mare

Il prelievo di campioni in queste condizioni richiede particolare cura poiché le sostanze oleose si presentano nei corpi idrici sotto forma di sottili pellicole superficiali o di goccioline. Il campionamento dovrebbe privilegiare le chiazze di idrocarburi più spesse e, se il versamento è esteso, dovranno essere effettuati più prelievi sulla stessa chiazza.

4.1.1 Metodo della bottiglia

Il metodo prevede il prelievo di acqua superficiale con l'impiego di una bottiglia in vetro borosilicato, solitamente da 250 ml o di un volume inferiore, con tappo e chiusura dotata di inserti in *Teflon*[®] o in *PET*. La bottiglia viene manovrata con l'ausilio di un bastone telescopico munito di un meccanismo a pinza o a vite, che aggancia la bottiglia, posto all'apice al bastone. In mancanza di detto attrezzo si può operare con un mezzo marinaio opportunamente "equipaggiato" per assicurare il corretto impiego della bottiglia da campionamento.

La procedura di prelievo prevede le seguenti fasi:

Step 1. La bottiglia viene immersa in posizione orizzontale rispetto alla superficie del mare, in modo tale che metà del collo rimanga fuori dall'acqua;

Step 2. La bottiglia viene fatta scorrere sulla superficie del mare fino a riempirla;

Step 3. Effettuato il campionamento si procede con la rimozione di quanta più acqua possibile dalla fase idrocarburica. Tale operazione può essere eseguita capovolgendo la bottiglia chiusa con tappo dotato di setto in *Teflon*[®] e attendendo il tempo necessario alla completa stratificazione delle due fasi immiscibili. Pertanto, l'acqua e l'olio si disporranno rispettivamente nella parte inferiore e superiore del contenitore. A questo punto la bottiglia viene aperta con cautela manovrando il tappo in modo tale da consentire l'uscita della sola acqua (Fig. 8);

Step 4. La fase idrocarburica che costituisce il campione viene trasferita in una bottiglia in *vetro borosilicato* da 250 ml;

Step 5. Schermare la bottiglia, se non ambrata, con fogli di alluminio e conservare a 4°C fino al momento delle analisi.

Se il volume del campione prelevato risulta non sufficiente, si ripete l'operazione per un numero di volte necessario a raccogliere un volume sufficiente; tale necessità si presenta anche nei casi di prelievo con valenza legale (Par. 3.5).



Figura 8 - Metodo della bottiglia: separazione dell'olio dall'acqua

4.1.2 Cono di *Teflon*[®]

Questo metodo ha la peculiarità di limitare notevolmente il contenuto di acqua dal campione attraverso l'impiego di un telo in *Teflon*[®] (o in *PET*) ripiegato a forma di cono, la cui parte più larga è mantenuta da un anello metallico che si incastra a un bastone telescopico (o un mezzo marinaio), come illustrato nella figura sottostante.

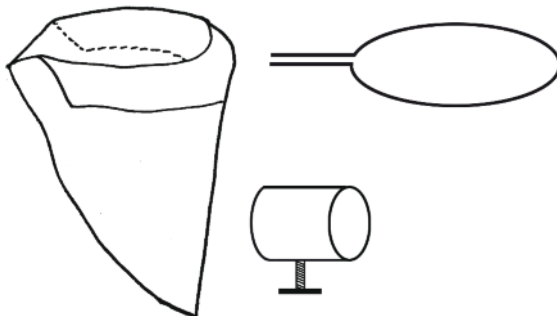


Figura 9 - Struttura di un campionatore in *Teflon*[®] o polietilene: cono di *Teflon*[®] o polietilene, supporto e anello in metallo (fonte: Bonn Agreement Guidelines)

Il prelievo prevede i seguenti step (Fig. 10 e 11):

- Step 1.** Lo strumento viene manovrato in modo da immergere il cono in *Teflon*[®] appena sotto la superficie marina, in corrispondenza della chiazza di prodotto da campionare (chiazza superficiale, residuo catramoso, ecc.);
- Step 2.** Sollevare il cono in *Teflon*[®] così da prelevare idrocarburi dispersi in acqua di mare, insieme alla fase acquosa;
- Step 3.** Attendere il tempo necessario (in genere qualche minuto) al completamento della stratificazione degli idrocarburi e dell'acqua, rispettivamente nella parte superiore e inferiore del cono;
- Step 4.** Applicare un foro del diametro di 1 - 1,5 cm nella parte inferiore del cono e far defluire lentamente la fase acquosa sino al raggiungimento dello strato di olio dopo di che bloccare il flusso con l'ausilio di una pinza o semplicemente con le dita;
- Step 5.** Posizionare una bottiglia in *vetro borosilicato* da 250 ml in corrispondenza del foro del campionatore e versare la fase idrocarburica nel contenitore, come illustrato in figura;
- Step 6.** Schermare la bottiglia, se non ambrata, con fogli di alluminio e conservare a 4°C.

Se il volume del campione prelevato risulta non sufficiente si ripete l'operazione per un numero di volte necessario a raccogliere un volume sufficiente; tale necessità si presenta anche nei casi di prelievo con valenza legale (Par. 3.5).

Indicazioni sulla buona pratica di campionamento, trattamento, conservazione e trasporto del campione sono illustrati nei Par. 3.3 e 3.4 e nei Cap. 6 e 7.



Figura 10 - Campionamento superficiale di idrocarburi con campionatore in Teflon®

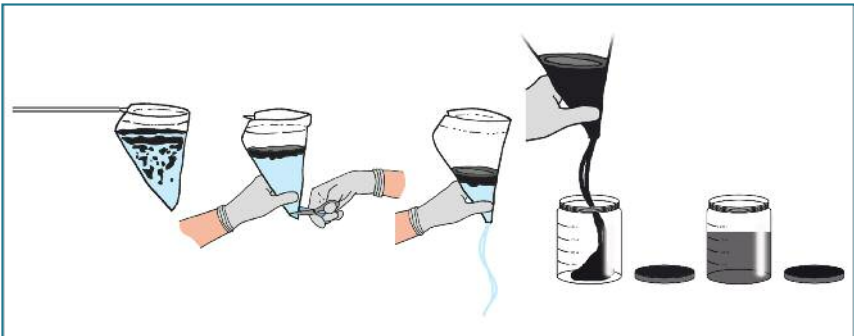


Figura 11 - Impiego del campionatore in Teflon® (fonte: Bonn Agreement Guidelines)

4.2 Tecniche di Campionamento di residui catramosi galleggianti

In seguito a sversamento possono essere rilevati dei residui idrocarburici, bituminosi o catramosi che flottano in superficie o più in profondità nella colonna d'acqua. Si tratta di prodotti petroliferi aventi per loro natura una viscosità elevata, o prodotti che hanno subito processi di *weathering* (principalmente processi di emulsione) con formazione di *chocolate mousse*, e/o idrocarburi che in condizioni ambientali particolari (es. temperatura dell'acqua inferiore al *pour point*) tendono ad abbandonare la forma dispersa per effetto di un incremento della *viscosità cinematica*.

4.2.1 Prelievo con retino

Nei casi di residui idrocarburici che si presentano in forma aggregata e galleggiano o flottano negli strati più superficiali della colonna d'acqua o a profondità facilmente raggiungibili, il prelievo può essere effettuato con l'ausilio di retini montati su delle aste telescopiche (o su mezzo marinaio).

4.3 Tecniche di campionamento di strati sottili di idrocarburi (< 1 mm) e delle iridescenze sulla superficie del mare

4.3.1 Campionatore Schomaker

Il campionatore *Schomaker* è stato progettato e sviluppato dal *Deutsches Hydrografisches Institut* (DHI), per la raccolta di prelievi di strati superficiali nell'interfaccia aria/acqua. Pertanto viene impiegato anche per campionare idrocarburi che, date le loro caratteristiche chimico-fisiche, si possono osservare in pellicole dello spessore < 1mm che galleggiano sulla superficie marina.

Lo strumento è composto da un'unità costituita da due galleggianti inseriti trasversalmente in un corpo di nylon anch'esso galleggiante che, nella parte inferiore, presenta l'alloggiamento della bottiglia di prelievo (solitamente di 150-200 ml di volume) e nella corrispondente parte superiore, un'apertura

per l'ingresso del campione nella bottiglia.

I galleggianti (laterali e centrale) sono tarati in modo da mantenere la bottiglia in una posizione tale da consentire di prelevare solo uno strato superficiale spesso pochi millimetri, costituito da una miscela di idrocarburi e acqua.

Nei casi di cattive condizioni del mare, il campionatore può essere equipaggiato con una retina in *Teflon*[®], allo scopo di sfruttare la capacità adsorbente di tale materiale nei confronti della componente oleofila.

Il campionamento tramite *Schomaker* prevede i seguenti step:

Step 1. Lo strumento, opportunamente assemblato nelle sue parti e assicurato mediante un cordino in nylon, viene calato sulla superficie marina da imbarcazione o da elicottero (Fig. 12a);

Step 2. Si attende un tempo sufficiente a che l'acqua faccia ingresso nella bottiglia con un volume sufficiente a riempirla (Fig. 12b);

Step 3. Il campionatore viene recuperato tirando a sé il cordino di nylon;

Step 4. Il campione viene preparato per la conservazione nei seguenti modi:

- a) Se il campione appare concentrato si procede con la rimozione di quanta più acqua possibile; tale operazione può essere eseguita capovolgendo la bottiglia chiusa con tappo dotato di setto in *Teflon*[®], aspettando il tempo necessario a sfruttare la differenza di densità che determinerà lo stratificarsi dell'acqua in basso e del prodotto oleoso in alto. Dopodiché la bottiglia viene aperta con cautela manovrando il tappo in modo tale da consentire l'uscita della sola acqua stratificata in basso. I campioni vengono quindi trasferiti in bottiglie da 250 ml e conservati a 4°C e al riparo dalla luce;
- b) Se il campione appare diluito, ovvero se non sono presenti evidenti stratificazioni degli idrocarburi, o se essi appaiono piuttosto diluiti in acqua, si procede collezionando un volume maggiore (fino a 3000 ml). Qualora il volume prelevato con una singola operazione fosse non sufficiente, si dovrà ripetere la manovra di campionamento. Il cam-

pioni vengono quindi trasferiti in bottiglie da 250 ml e conservati a 4°C e al riparo dalla luce.

Indicazioni sulla buona pratica di campionamento, trattamento, conservazione e trasporto del campione sono illustrati nei Par. 3.3 (volume di campioni da prelevare), 3.4 (numero di campioni da prelevare), 3.5 (campionamento in ambito giudiziario) e nei Cap. 6 (etichettatura e schede campionamento) e 7 (trattamento, conservazione e trasporto campioni).

a)



b)



Figura 12 - Campionatore tipo "Schomaker" per il prelievo di strati sottili di idrocarburi e loro iridescenze in due momenti del suo utilizzo: lancio sulla superficie da unità natante (a) e campionamento (b).

4.3.2 Strisce di polimeri (*Teflon*[®])

L'alternativa al campionatore "Schomaker" consiste in un metodo di prelievo per *adsorbimento* su strisce di polimeri di *Teflon*[®]. Recentemente sono stati messi in commercio dei kit per facilitare le operazioni di prelievo in mare, composti da una rete o striscia o foglio in *Teflon*[®] collegata a un'asta tramite una pinza e un cavo. È importante utilizzare fogli in *Teflon*[®] poiché altri materiali potrebbero contaminare e alterare il campione e non avere la stessa capacità adsorbente.



Figura 13- Dettaglio del foglio in Teflon®

In alternativa al *kit* si può procedere con l'allestimento di un'unità di prelievo dotandosi di una pinza (anche una semplice molletta da bucato) necessaria per assicurare il foglio in Teflon®, una cima corta per governare meglio la fase di prelievo (circa 50 cm) con la quale pinza e foglio vengono assicurati ad un'asta, un bastone telescopico o ad un mezzo marinaio. Cima e pinza devono chiaramente essere mono uso.

Per agevolare le operazioni di prelievo si consiglia di seguire alcuni accorgimenti:

1. Mantenere sempre l'asta circa 20-30 cm sopra la chiazza per evitare contaminazioni;
2. Far scorrere il foglio sulla chiazza ripetutamente fino a che non assuma una colorazione dovuta al prodotto oleoso adsorbito;
3. Il foglio di Teflon® sarà introdotto in contenitori in vetro borosilicato a bocca larga, conservati a 4°C e al riparo dalla luce avendo cura di non contaminarlo con mani o guanti di materiale non idoneo (in tali casi aiutarsi nella manipolazione del foglio con una pinza e con la molletta stessa);

4- Inviare al laboratorio di analisi anche un foglio di *Teflon*[®] inutilizzato, secondo la procedura indicata nel punto 3, da analizzare come *bianco*.

Se il prelievo realizzato con una singola operazione non fosse sufficiente si dovrà ripetere la manovra di campionamento.

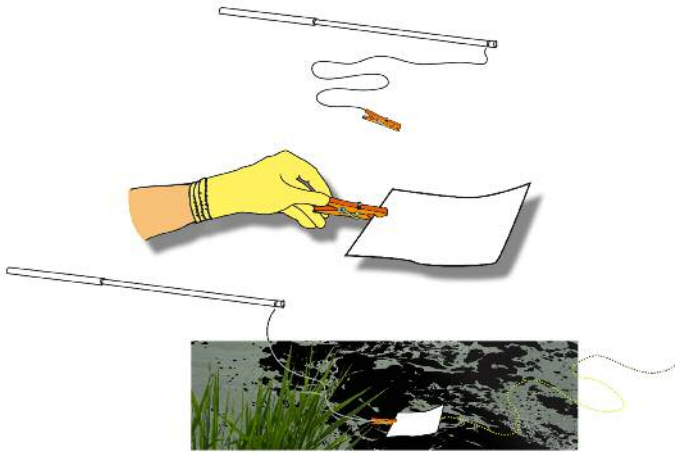


Figura 14 - Impiego di fogli in *Teflon*[®] nel campionamento di strati sottili di idrocarburi e loro iridescenze

4.4 Tecniche di campionamento del prodotto sommerso (operatori subacquei e R.O.V.)

Il campionamento di idrocarburi sommersi, depositati sul fondo, avviene generalmente mediante operatori subacquei, quando le condizioni lo rendono possibile; la raccolta manuale resta, infatti, la più accurata e precisa. In base alla consistenza del prodotto, normalmente semi-solida o semi-liquida, il prelievo può avvenire sul fondo, direttamente con contenitore in vetro o magari con l'ausilio degli stessi raccoglitori in *Teflon*[®] o acciaio descritti in precedenza; una volta in superficie si provvederà all'eliminazione dell'acqua in eccesso, secondo le modalità illustrate in precedenza.

Nel caso sia disponibile, e soprattutto qualora la profondità di campionamento non sia raggiungibile da operatori subacquei, è possibile utilizzare un robot

filoguidato (*R.O.V. - Remotely Operative Vehicle*) attrezzato con braccetto campionatore (Fig. 15 e 16); in genere però tale metodo richiede un maggior impiego di tempo e di personale specializzato.



Figura 15 - R.O.V. pronto per eseguire l'ispezione

I campioni vengono quindi trasferiti in contenitori a bocca larga e conservati a 4°C e al riparo dalla luce.

Indicazioni sulla buona pratica di campionamento, trattamento, conservazione e trasporto del campione sono illustrati nei Par. 3.3, 3.4, 3.5 e nei Cap. 6 e 7.



Figura 16 - Dettaglio di una benna montata su un R.O.V. tipo Work class per campionamenti ad elevate profondità

4.5 Tecniche di campionamento di prodotto spiaggiato

È consigliabile prelevare campioni sia in corrispondenza dei margini estremi dell'area coinvolta dallo sversamento, sia in diversi punti all'interno della stessa, in funzione dell'ampiezza dell'area impattata e della distribuzione del prodotto versato.

Qualora sulla costa risultassero tracce di residui catramosi apparentemente d'origine diversa dal prodotto oggetto d'indagine, o elementi che facciano supporre un impatto da sorgenti diverse (es. nei casi di accumuli di prodotto petrolifero con differente colore, viscosità, odore ecc.), si deve prestare particolare attenzione a campionare solo il prodotto. In ogni caso è bene procedere anche alla raccolta di questi campioni al fine di individuare e distinguere eventuali contaminazioni pregresse rinvenibili sulla costa.

Il prelievo sulla costa è un'operazione manuale, che prevede l'impiego di rac-

coglitori (spatole o cucchiai), preferibilmente in *Teflon*[®] o *PET*, o anche in acciaio inossidabile. Particolare cura andrà prestata nell'evitare la contaminazione del campione con sedimento, sabbia o *rifiuti marini*.

Lo studio del fenomeno di contaminazione della costa a seguito di uno sversamento prevede anche l'esecuzione di scavi in aree apparentemente non interessate dallo spiaggiamento di petrolio, ma adiacenti a zone contaminate o, ancora, situate tra due zone imbrattate da idrocarburi.

Si procede facendo dei saggi in punti specifici, valutati come significativi, che prevedono l'esecuzione di uno scavo per mezzo di una pala di tipo americana (Fig. 17). Lo scopo è duplice: l'osservazione di eventuali stratificazioni di idrocarburi e il loro campionamento. Ovviamente, in caso di costa ghiaiosa e ciottolosa bisogna riservare particolari attenzioni alla realizzazione dello scavo in modo da evitare il collasso dello stesso.



Figura 17 - Sondaggio sub-superficiale su costa sabbiosa

Campionamento su costa sabbiosa:
(granulometria: 0,063 - 2 mm)

- Prelievo residui depositati in superficie, con l'ausilio di idonei utensili e contenitori (Fig. 18);
- Prelievi sub superficiali: si procede eseguendo, per ogni punto stabilito, uno scavo fino al livello di affioramento dell'acqua che, in caso di contaminazione da idrocarburi, produrrà delle iridescenze a causa del dilavamento della sabbia. L'osservazione della sezione verticale dello scavo consente di individuare eventuali stratificazioni di idrocarburi che verranno opportunamente prelevate con l'ausilio di idonei utensili e contenitori.

Campionamento su costa ghiaiosa:
(granulometria: 2 - 64 mm)

- Prelievo residui depositati in superficie, con l'ausilio di idonei utensili e contenitori (Fig. 19). Quando le dimensioni della ghiaia imbrattata rendono difficile il campionamento del solo prodotto petrolifero (granulometrie molto piccola), generalmente si procede con il prelievo di prodotto e substrato, cercando di massimizzare la quantità di prodotto;
- Prelievi sub superficiali: si procede eseguendo, per ogni punto stabilito, uno scavo fino al livello di affioramento dell'acqua che, in caso di contaminazione da idrocarburi, produrrà delle iridescenze a causa del dilavamento dalla ghiaia. L'osservazione da effettuare alle diverse profondità dello scavo consente di individuare eventuali stratificazioni di idrocarburi che verranno opportunamente prelevate con la strumentazione idonea.



Figura 18 - Campionamento di idrocarburi su costa sabbiosa

Campionamento su costa ciottolosa: (granulometria 64 - 256 mm)

- Prelievo del materiale idrocarburico dalla superficie di ciottoli imbrattati reso possibile dalle maggiori dimensioni di questo substrato rispetto alla ghiaia;
- Prelevi sub superficiali: si procede eseguendo dei saggi con pala tipo americana e scavando fino al livello di affioramento dell'acqua che, in caso di contaminazione da idrocarburi, produrrà delle iridescenze a causa del dilavamento dai ciottoli. L'osservazione da effettuare alle diverse profondità dello scavo consente di individuare eventuali stratificazioni di idrocarburi che verranno opportunamente prelevate con l'ausilio di idonei utensili e contenitori.

Campionamento su costa rocciosa:

Prelievo residui depositati in superficie, con l'ausilio di idonei utensili e contenitori (Fig. 19). Per i residui catramosi particolarmente difficili da asportare, si suggerisce di impiegare utensili usa e getta, ideati per altri scopi ma egualmente efficaci, come ad esempio le palette abbassalingua in legno.



Figura 19 - Campionamento di idrocarburi su costa rocciosa

Campionamento di Tar Balls spiaggiati:

Gli ammassi catramosi saranno punti preferenziali di campionamento in quanto dentro la crosta semisolido esterna, sarà presente prodotto ben conservato e con minor effetti dovuti al *weathering* (Fig. 20). Si consiglia quindi di aprire delicatamente la parte crostosa con un bisturi e di prelevare con un cucchiaino il prodotto interno.



Figura 20 - La parte interna di accumuli catramosi (Tar balls) rappresenta spesso la parte preferenziale da campionare

Campionamento su detriti/vegetazione marina:

Si specifica che è possibile campionare alghe, residui conchigliari, piccoli pezzi di legno o detriti, se imbrattati di olio e qualora ritenuti importanti ai fini delle investigazioni analitiche. Qualora la componente biologica sia preponderante si può optare per il congelamento del campione che blocca i processi di degradazione.

I campioni, con l'eccezione del prelievo da matrice biologica, vengono quindi

trasferiti in contenitori a bocca larga e conservati a 4°C e al riparo dalla luce. Indicazioni sulla buona pratica di campionamento, trattamento, conservazione e trasporto del campione sono illustrati nei Par. 3.3, 3.4, 3.5 e nei Cap. 6 e 7.

4.6 Campionamento sorgenti sospette

Il campionamento delle fonti di inquinamento sospette (principalmente navi, impianti a terra e condutture), è una fase molto importante e delicata dal punto di vista legale e pertanto **andrebbe sempre affidata a personale di comprovata esperienza in materia di Polizia Giudiziaria.**

L'aspetto tecnico-procedurale del campionamento di prodotti petroliferi liquidi è normato dalla EN ISO 3170:2005.

Una fase propedeutica al corretto campionamento è l'acquisizione delle informazioni sulla disposizione e sulla capacità delle cisterne, serbatoi, condutture e in generale sul sistema di trasporto del prodotto.

Si distinguono due tipologie principali di possibili sorgenti di sversamento d'idrocarburi:

1. Cisterne di navi (principalmente tank di petroliere, bunker tank, acque di zavorra e di sentina, *slop*);
2. Impianti, serbatoi situati a terra e condutture lungo la linea di costa, con possibile contaminazione marina.

Il campionamento deve essere supervisionato da un ingegnere navale (o ingegnere industriale nel caso di impianti a terra) che abbia la capacità di individuare speditamente le possibili sorgenti di inquinamento (cisterne, sala macchine, contenitori delle acque di sentina, delle morchie, ecc.) e stabilire i relativi punti di prelievo.

È importante seguire e rispettare sempre tutte le norme di sicurezza vigenti a bordo della nave o in impianti industriali. Nel caso il campionamento debba essere eseguito in aree ritenute a rischio, è possibile far eseguire il prelievo dei campioni al personale addetto della nave (o dell'impianto), sotto la super-

visione dei tecnici dell'ente o istituzione incaricata del campionamento.

Non si devono mai accettare campioni consegnati da membri della nave o addetti all'impianto oggetto di investigazione o da rappresentanti della Società di Navigazione o della Proprietà dell'Impianto, prelevati senza nessuna supervisione.

Si raccomanda, inoltre, di impiegare la strumentazione video-fotografica per documentare le fasi di campionamento e ogni osservazione ritenuta utile.

Usualmente, il campionamento a bordo di una nave o in un impianto industriale può presentare alcune criticità di natura tecnica dovute alla difficoltà di prelievo all'interno di serbatoi o altri spazi poco accessibili che vengono superate grazie alla attenta progettazione e alle peculiarità degli strumenti di prelievo disponibili in commercio.

4.6.1 Prelievo a bordo di navi

Di seguito si riporta i principi del corretto campionamento del prodotto petrolifero tal quale da cisterne, bunker tank, ecc, a bordo in navi sospettate di aver determinato lo sversamento.

Per la corretta esecuzione di prelievi da cisterne delle acqua di zavorra, o di sentina, potenzialmente contaminate dal prodotto sversato in mare, si rinvia anche alla consultazione della norma EN-ISO 31700:2005.

Campionamento di prodotto tal quale da cisterne

Sul mercato sono disponibili diversi dispositivi finalizzati a tale tipologia di prelievi; uno di questi consiste in una sonda costituita da un cilindro in ottone con pareti dello spessore di 24 mm, in cui alloggia un cilindro in vetro di volume pari a 10 ml, opportunamente decontaminato e monouso. Questo campionario è dotato di un anello per l'alloggiamento di un nastro in acciaio, di lunghezza utile per la misurazione al livello al quale è effettuato il prelievo oltre che per il recupero del campionario; pertanto questo dispositivo può essere

inserito anche all'interno di tubazioni relativamente strette (Fig. 21).



Figura 21 - Strumento idoneo per il prelievo di campioni a bordo di una nave (fonte: Bonn Agreement Guidelines)

Il prodotto petrolifero viene raccolto e trasferito in una bottiglia da 100 ml in vetro borosilicato; il prelievo dovrà essere ripetuto fino all'ottenimento del volume sufficiente di campione. Al termine della procedura il cilindro in vetro da 10 ml viene smaltito e le restanti parti riutilizzate dopo accurata pulizia.

Il fondo del campionatore, di forma conica, fa sì che esso possa essere calato per disporsi orizzontalmente così da riuscire a campionare anche da serbatoio semi vuoti, grazie all'assetto asimmetrico; il peso dello strumento è tale che ne garantisce il funzionamento anche in caso di liquidi molto viscosi.

Alcuni modelli di questo stesso campionatore sono dotati anche di un sistema di valvole unidirezionali, comandate dall'operatore, che consentono di effettuare il prelievo alla profondità desiderata.

Di seguito si schematizzano le fasi del prelievo da cisterna:

1. Assemblare la sonda per il campionamento al nastro d'acciaio e assicurare la messa a terra;

2. Calare la sonda dall'apposito accesso alla cisterna, fino al livello stabilito (eventualmente anche fino a toccare il fondo);
3. Registrare la profondità del prelievo;
4. Il prodotto viene raccolto nel contenitore di vetro alloggiato nel cono di metallo (o nella fase di recupero o in seguito ad attivazione delle valvole unidirezionali, se in dotazione);
5. Recuperare il campionatore e trasferire il prodotto prelevato in una bottiglia in *vetro borosilicato* da 100 ml e conservato a 4°C.

Attenzione: prima del campionamento deve essere assicurata la messa a terra del nastro d'acciaio che assicura il campionatore, tramite collegamento a massa con le strutture metalliche della nave.

Indicazioni sulla buona pratica di campionamento, trattamento, conservazione e trasporto del campione sono illustrati nei Par. 3.3, 3.4, 3.5 e nei Cap. 6 e 7.



Figura 22 – Kit per il prelievo di campioni a bordo di una nave (fonte Bonn Agreement Guidelines)

Nel caso sia necessario effettuare prelievi di piccole tracce e residui di prodotto, come ad esempio in presenza di serbatoi vuoti/semivuoti, può essere più appropriato procedere utilizzando panni assorbenti in *Teflon*[®], secondo le stesse modalità illustrate per il campionamento da condotte (Par. 4.6.2).

Cenni al campionamento delle acque di zavorra, della sentina e dello slop

Buona parte dell'inquinamento da idrocarburi in mare deriva da sversamenti, accidentali e volontari, del contenuto di cisterne dedicate al deposito di residui oleosi miscelati ad acqua, o contenenti anche fase acquosa:

1. Cisterne dello *slop*;
2. Cisterne delle *Acque oleose di sentina*;
3. *Acque di zavorra* venute a contatto con il carico o con suoi residui.

La criticità di tale tipologia di prelievi è insita nella difficoltà di ottenere campioni omogenei e rappresentativi, data la tipologia di materiale raccolto, che si differenzia sia per le diverse fasi presenti, sia per l'eterogeneità tipica della componente petrolifera (idrocarburi liquidi più o meno viscosi e densi).

Di conseguenza occorre scegliere campionatori e seguire protocolli che tengano conto della peculiarità del prelievo (si consulti la norma EN-ISO 31700:2004).

Ad ogni modo, il campionatore descritto nel paragrafo precedente, utilizzato per il prelievo del prodotto tal quale (Par. 4.6.1), può essere efficacemente impiegato anche per il campionamento delle fasi liquide da queste cisterne.



Figura 23 - Cassa carburante, incidente Eurobulker IV

Misura del volume di olio

Nella fase di prelievo è necessario rilevare il volume d'idrocarburi nel serbatoio ovvero i livelli della fase acquosa (che si stratifica in basso) e gassosa (che si stratifica nella parte superiore).

Per tale scopo deve essere calcolato il livello d'interfaccia acqua/olio, data la misura del livello del serbatoio normalmente effettuato da appositi sensori. La misura della quota dell'interfaccia acqua/olio può essere effettuata con un metodo che prevede di ricoprire un nastro d'acciaio con una speciale pasta (*water-finding paste*). Il nastro viene calato nel serbatoio e in contatto con l'acqua la pasta si colorerà di rosso fornendo l'informazione della misura. Esistono in commercio anche sistemi che sfruttano la grande differenza di conducibilità tra olio e acqua (bassa per l'olio e alta per l'acqua); sono costituiti da sonde per la misura della conducibilità, assicurate ad un nastro, dal manico dello strumento, che consente la lettura della distanza della sonda, e da un indicatore del valore di conducibilità.

4.6.2 Campionamento da serbatoi di impianti situati a terra, da taniche e condotte

Il primo approccio alla definizione del campionamento vero e proprio è la scelta dei punti di prelievo previa consultazione delle planimetrie dell'impianto.

Il campionamento da serbatoi ripercorre le fasi già descritte per le cisterne di navi petroliere e non solo, che prevede l'impiego di sonde di campionamento eventualmente zavorrate.

In talune circostanze, specie per le condotte, può essere consigliabile l'impiego di fogli in *Teflon*[®] (stesso metodo illustrato per strati superficiali oleosi, Par. 4.3.2) che possono anche essere assicurati ad un cavo o fettuccia o filo metallico, utile a governare il foglio nelle varie fasi di campionamento, anche i punti difficili da raggiungere. Dopo il campionamento il foglio imbrattato di prodotto viene inserito in contenitori o bottiglie di vetro, conservati a 4°C e

al riparo dalla luce fino al momento delle analisi.

Per prelevare campioni da taniche o fusti contenenti prodotti liquidi d'origine petrolifera si procede con l'ausilio di una comune pompa da vuoto manuale (o anche una semplice siringa opportunamente modificata) e il trasferimento del campione nella bottiglia in *vetro borosilicato*.

5. CAMPIONAMENTO IN FASE EMERGENZIALE PER LA VALUTAZIONE DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELL'OLIO

Il campionamento eseguito solo per la valutazione delle caratteristiche chimico - fisiche dell'olio si basa fundamentalmente sulle stesse tecniche riportate negli altri capitoli. Esse però possono essere eseguite con un minore rigore sulla scelta delle caratteristiche dei materiali utilizzati e sui rischi di contaminazione del campione.

Come detto nel capitolo introduttivo, le principali caratteristiche che dovrebbero essere misurate sono: la viscosità, la densità, la tendenza alla dispersione del prodotto petrolifero. La dispersione, generalmente dipendente da viscosità, punto di scorrimento dell'olio e dalla temperatura dell'acqua, può essere valutata eseguendo un test, effettuabile anche in campo, che prevede l'attribuzione di una tendenza alla dispersione "buona", "ridotta", "scarsa" (Quaderno 01, Par. 5.3, box 4).

Tali caratteristiche, soggette a variazioni a seguito di processi di invecchiamento del prodotto petrolifero sversato in mare, determinano il suo comportamento e destino e pertanto influenzano la decisione sulla scelta delle migliori tecniche di lotta all'inquinamento.

Le valutazioni sulla viscosità del prodotto e sulla sua tendenza a miscelarsi con l'acqua a formare emulsioni, per esempio, forniscono altresì indicazioni sui migliori skimmers da utilizzare per il recupero.

Il valore della densità indica, invece, la tendenza del prodotto ad affondare e quindi il potenziale rischio per gli ecosistemi marini del fondale (bentonici).

Per un approfondimento relativo alle sopra menzionate caratteristiche chimico-fisiche, alla loro influenza sui metodi di lotta all'inquinamento e alla loro misura si rimanda al Quaderno delle Emergenze Ambientali n.1 della presente

collana “Sversamento di idrocarburi in mare: stima delle conseguenze ambientali e valutazione delle tipologie di intervento”.

Queste caratteristiche dell’olio variano repentinamente nel tempo; per questo motivo è necessario eseguire diversi campionamenti nel corso della fase emergenziale, con frequenza minima di un campionamento al giorno. Una volta eseguito il campionamento, le analisi dell’olio devono essere eseguite repentinamente assicurandosi che la temperatura dell’olio al momento dell’indagine sia simile a quella al momento del campionamento; le caratteristiche chimico - fisiche possono, infatti, cambiare significativamente per piccole differenze di temperatura.

Il campionamento eseguito per valutare le caratteristiche chimico - fisiche del prodotto deve essere effettuato su chiazze che hanno uno spessore superiore al millimetro. Pertanto, le tecniche di campionamento da prendere in considerazione sono quelle illustrate nei Par. 4.1 e 4.2:

- Metodo della bottiglia (Par. 4.1.1)
- Cono di *Teflon*[®] (Par. 4.1.2)
- Prelievo con retino (Par. 4.2.1)

In questo caso, però, possono essere utilizzati “materiali di fortuna” non sterilizzati o decontaminati poiché non sono necessarie analisi chimiche in tracce. È sempre necessario però ottenere il campione quanto più puro possibile, eliminando l’acqua raccolta con la metodologia illustrata per ciascun metodo riportato. La quantità minima che è necessario prelevare è di circa 100 ml.

Il campionamento speditivo attraverso il metodo della bottiglia può essere effettuato anche ricorrendo al prelievo con recipienti in vetro normalmente usati ad esempio per le conserve alimentari, in sostituzione della bottiglia in *vetro borosilicato*. Possono eventualmente essere impiegati anche contenitori in plastica, purché a bocca larga e provvisti di tappo, in modo da poter eliminare l’acqua rovesciando il contenitore. Il prelievo può avvenire tenendo diretta-

mente il contenitore in mano oppure utilizzando un bastone telescopico con il terminale adattato per poterlo mantenere.

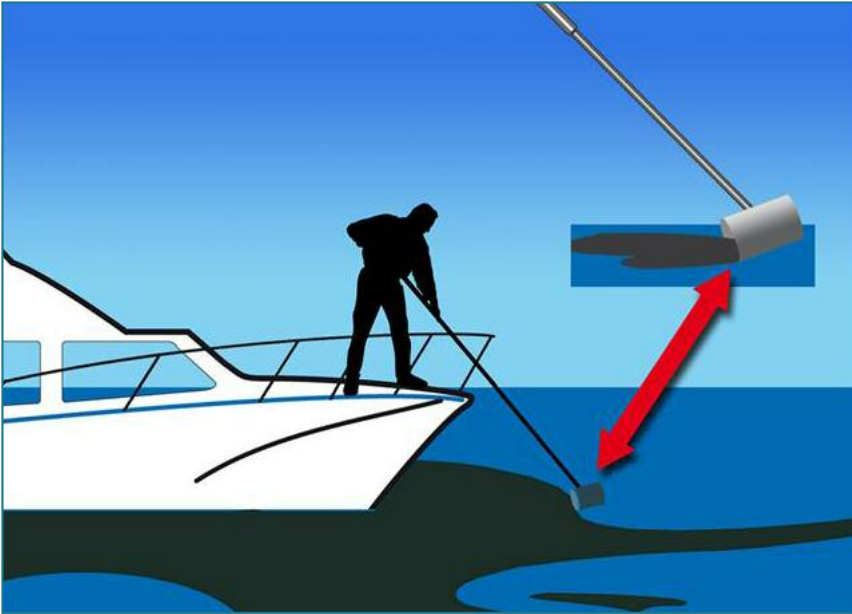


Figura 24 - Campionamento di prodotto in superficie mediante bastone telescopico con meccanismo a pinza o a vite all'apice per mantenere il contenitore - Metodo della Bottiglia - speditivo: la bottiglia è stata sostituita da un barattolo che campiona l'olio sfiorando la superficie

Nel prelievo con il metodo del Cono di *Teflon*[®] la struttura del campionatore può essere realizzata artigianalmente utilizzando un retino normalmente impiegato per raccogliere i residui galleggianti di una piscina, opportunamente adattato: si elimina il retino; viene avvolta, intorno all'apertura circolare, una plastica flessibile e trasparente fermata per mezzo di un nastro adesivo per imballaggi, meglio se retinato. Questo strumento può essere realizzato anche impiegando un normale imbuto per la raccolta del campione, posto che esso sia trasparente, così da rendere visibile il livello dell'interfaccia olio/acqua nella fase di allontanamento della matrice acquosa dal prodotto petrolifero; la principale difficoltà può derivare nell'adattare l'imbuto al terminale di un'asta te-

lescopica. In questo caso è necessario eseguire il campionamento a bordo di una piccola imbarcazione.

Un modo più accurato per la raccolta di campioni di olio in mare è quello di utilizzare i seguenti materiali (Fig. 25):

- Una ciotola in plastica o metallo;
- Una cima a cui legare la ciotola;
- Un imbuto munito di valvola di chiusura;
- Un supporto dove poggiare l'imbuto;
- Una vasca in plastica dove raccogliere l'acqua raccolta.



Figura 25 - Materiale per il prelievo di campioni di olio per analisi chimico - fisiche

- Step 1.** Effettuare un foro al centro della ciotola non più grande di 2 cm e assicurarla alla cima;
- Step 2.** Calare nella parte più consistente della chiazza di idrocarburi la ciotola per raccogliere l'olio;
- Step 3.** Salpare la ciotola e tenerla sospesa in modo che parte dell'acqua possa trafilare dal foro praticato;
- Step 4.** Versare il contenuto della ciotola nell'imbuto, posizionato nell'apposito supporto e sospeso sulla vasca di plastica, assicurandosi prima che la valvola sia chiusa;
- Step 5.** Ripetere le operazioni descritte negli steps da 2 a 4 sino a quando si stima si sia raggiunta a quantità sufficiente per le analisi (almeno 100 ml);
- Step 6.** Dopo aver atteso qualche minuto, aprire la valvola per far defluire l'acqua, che si è stratificata in basso, sino a quando non inizia il deflusso dell'olio.

Nel caso di un olio molto viscoso ed emulsionato, il campionamento può essere eseguito direttamente con una vasca d'alluminio (Fig. 26), normalmente utilizzata per gli alimenti, a cui viene praticato un foro di circa 2 cm, anche utilizzando una penna o una matita. Dopo aver raccolto l'olio bisogna attendere che l'acqua defluisca dal foro per poi trasferire in un contenitore a bocca larga l'olio rimasto. L'operazione deve essere ripetuta sino a quando non si raggiunge il volume desiderato.

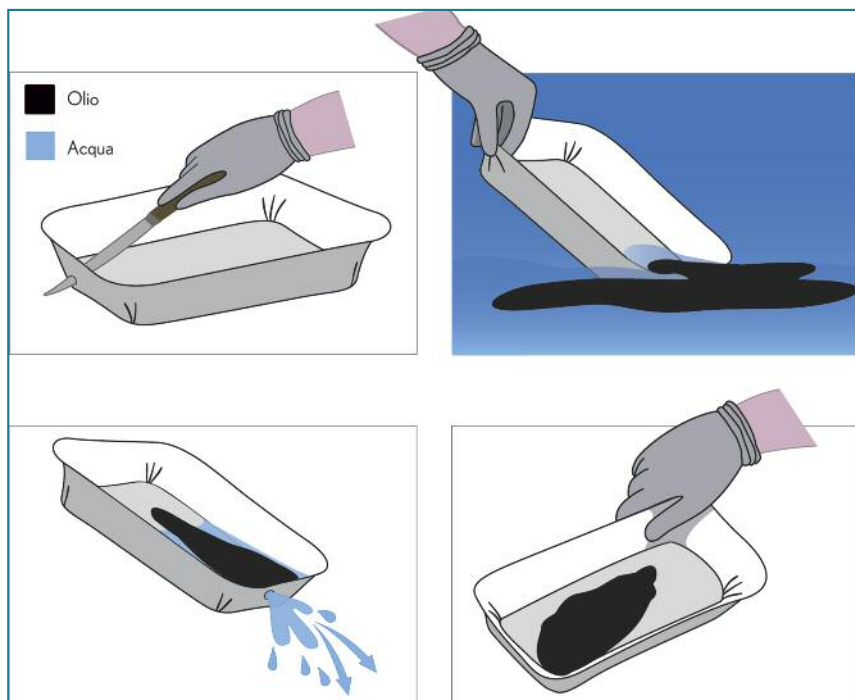


Figura 26 - Procedura per il campionamento di olio viscoso

6. ETICHETTATURA DEI CAMPIONI E SCHEDE CAMPIONAMENTO

Concluse le operazioni di prelievo, si procede con la fase di etichettatura, confezionamento, apposizione dei sigilli al campione e alla compilazione della scheda di campionamento.

6.1 Etichetta

Tutti i campioni raccolti devono essere contrassegnati in modo chiaro e univoco. Si consiglia pertanto di stabilire a priori un codice da dare a ciascun campione da riportare su un'etichetta con matita apposita, resistente all'acqua e all'olio.

L'etichetta deve essere apposta sulla bottiglia/contenitore. In caso fosse necessario prevedere un ricoprimento esterno del contenitore, es. con fogli d'alluminio, è buona norma riportarvi il codice del campione con penna ad inchiostro indelebile per agevolare le operazioni di trasporto, stoccaggio e le procedure di laboratorio.

Le informazioni di base da riportare nell'etichetta sono:

- **il codice**
- **la data**
- **il sito di prelievo**
- **il riferimento all'evento accidentale**

Nell'ALLEGATO A - FORMAT DI ETICHETTA viene rappresentata lo schema consigliato per la corretta etichettatura dei prelievi.

6.2 Scheda di Campionamento

Ad ogni codice campione corrisponderà una scheda (scheda di campionamento) in cui si riportano tutti i dettagli utili che descrivono le condizioni presenti al momento del prelievo. Al fine di evitare contaminazioni del campione è buona norma che l'operatore incaricato della compilazione delle schede non effettui anche le operazioni di prelievo.

Un esempio di scheda è riportato nell'Allegato B.

Si rammenta che è sempre opportuno produrre una documentazione video/fotografica delle attività di campionamento svolte, inclusa la fase di confezionamento dei campioni e di preparazione al trasporto.

Se il trasporto verso il laboratorio avviene tramite corriere o personale differente da quello incaricato del campionamento, è consigliabile produrre anche un modulo di trasporto e di registrazione della consegna dei campioni come da esempio riportato nell'Allegato B.

Nei casi di campionamento con finalità probatorie in procedimenti giudiziari si procede anche con la compilazione dei verbali che accompagnano le tre aliquote di campioni previste in questi casi (Par. 3.5).

7. TRATTAMENTO, CONSERVAZIONE E TRASPORTO DEL CAMPIONE

Anche a valle delle operazioni di prelievo ed etichettatura devono essere attivate tutte le procedure necessarie a limitare il più possibile i processi di alterazione dei campioni (*catena di custodia*). Inoltre, è buona norma seguire delle procedure di trasporto e consegna che hanno l'obiettivo finale di prevenire casi di smarrimento di campioni e di ogni sorta di errori e di imprecisioni che possano precludere l'applicazione delle procedure analitiche o l'utilizzo dei dati di laboratorio, siano essi finalizzati alla individuazione della sorgente inquinante, o alla definizione delle caratteristiche chimico-fisiche utili alla definizione della corretta risposta all'emergenza.

7.1 Trattamento e conservazione del campione

L'impiego di alcuni agenti chimici come inibitori di processi chimici, fisici e biologici che alterano la composizione dei campioni era largamente diffuso fino a qualche tempo fa. Oggi l'uso di tali sostanze è fortemente scoraggiato perché spesso risultano anche tossiche e cancerogene e si opta, di regola, per l'impiego di protocolli meno pericolosi.

Le sostanze di origine idrocarburica sono soggette principalmente a processi di degradazione ossidativa ad opera di microorganismi e per azione della luce (fotochimica, *foto-ossidazione*); pertanto occorre procedere nel seguente modo:

- 1. Inibizione della foto ossidazione:** si consiglia l'impiego di contenitori ambrati per lo stoccaggio dei campioni fino alle analisi; in alternativa, si raccomanda di schermare i campioni avvolgendo i contenitori con fogli di alluminio, sui quali è bene riportare il codice campione per agevolare le operazioni di trasporto e consegna nei laboratori.

2. Inibizione dell'attività batterica: tutti i campioni, indipendentemente dalla loro tipologia (strato oleoso, residui catramosi, ecc.), devono essere conservati a temperature di +4°C e **mai congelati**, dal momento del prelievo fino all'analisi in laboratorio. Alcuni casi molto particolari possono, tuttavia, costituire un'eccezione (es. campionamento di idrocarburi su matrice biologica a rischio di putrefazione) e a seguito di specifiche indicazioni da parte dei laboratori di riferimento può essere richiesto il congelamento.

7.2 Trasporto dei campioni

In questa fase occorre prestare particolare attenzione affinché i campioni, specie se liquidi, non subiscano eccessive agitazioni che possano innescare processi di ossidazione mediati dall'ossigeno presente nello spazio di testa dei contenitori, o anche per evitare il danneggiamento dei contenitori con fuoriuscita di prodotto. Per tale motivo occorre che i contenitori siano ben allocati nei alloggiamenti adibiti al trasporto al fine di ammortizzare gli urti e limitare le vibrazioni. Inoltre, è fondamentale che la refrigerazione venga garantita anche durante il trasporto dalla zona di prelievo al laboratorio e pertanto si consiglia l'impiego di *contenitori isotermici* e *piastre eutettiche* come già indicato nel Par. 11.

Si rammenta che i prodotti petroliferi sono da considerarsi dei prodotti pericolosi ai fini del trasporto. Pertanto, anche nella fase di trasporto, devono essere sempre seguite le normative in materia (trasporto *ADR*).

7.2.1 Confezionamento/sigilli

Se il campionamento eseguito con fini legali per il riconoscimento della responsabilità del danno ambientale, i campioni devono essere confezionati e recapitati in contenitori o buste sigillate per evitare le manipolazioni e a garanzia della loro integrità. Il sigillo

o la piombatura vengono apposte sulle singole aliquote corredate di un cartellino di riconoscimento integro da apporre a ciascuna delle tre aliquote nelle quali il campione è stato suddiviso, che riporti:

- **La data;**
- **Il tipo di matrice;**
- **Il codice campione (incluso il riferimento dell' aliquota in cui il campione è stato suddiviso) (Par. 3.5);**
- **Le firme dei tecnici;**
- **Informazioni sul punto di prelievo.**

Nell' allegato A si propone un format di etichetta e del cartellino da apporre insieme ai sigilli.

7.2.2 Modulo di trasporto e consegna dei campioni

Se il trasporto verso il laboratorio avviene tramite corriere o personale differente da quello incaricato del campionamento, è consigliabile produrre anche un modulo di trasporto e di registrazione della consegna dei campioni.

Il modulo proposto, riportato nell'Allegato C, è composto di tre parti riservate alla compilazione rispettivamente del tecnico campionario, del trasportatore/conducente del mezzo che trasporta i campioni al laboratorio designato, ed infine del responsabile del laboratorio che esegue il controllo del numero di campioni, certificando l'integrità dei contenitori, del contenuto campioni e la rispondenza dei relativi codici.

Nei casi di campionamento con finalità probatorie in procedimenti giudiziari si procede anche con la compilazioni dei verbali che accompagnano le tre aliquote di campioni previste in questi casi (Par. 3.5).

Allegato A - Format di etichetta

(Spazio dedicato al codice campione)	data
ABC XYZ/n (matrice)	ora
	sito di campionamento
	firma

Etichetta da applicare sul contenitore e sull'eventuale sacchetto di sicurezza nel quale il contenitore è inserito:

A. Il **codice alfanumerico** è costituito da:

1. Un campo di 3 lettere (ABC) che indica il luogo di campionamento (nel caso si usassero due lettere, al terzo spazio si attribuisce il carattere speciale “_”);
2. Uno spazio che divide il campo di tre lettere dal campo successivo;
3. Un campo di 5 caratteri (XYZ/n) con i primi tre riportanti la numerazione progressiva associata al campione prelevato seguito dal carattere “/” e da un numero “n” corrispondente al numero ordinale assegnato alla replica effettuata di uno stesso campione (es. 001/2: campione 1, seconda replica). **Qualora uno stesso prelievo venisse ripartito in diverse aliquote**, come nel caso di un campionamento ai fini legali, al suddetto numero ordinale sarà associato il numero romano “I, II o III”, in riferimento alla prima, seconda o terza aliquota in cui lo stesso campione è stato suddiviso (es. 002/1/III: campione 2, seconda replica, terza aliquota);

4. Riferimento alla matrice:

- Campionamento **in acqua**: se in superficie indicare nell'etichetta **H2O_sup**; se sub superficiale indicare nell'etichetta **H2O_sub**; se vengono prelevati più campioni a diverse profondità: **H2O_sub1**, **H2O_sub2**, ecc (nei *log di campionamento* saranno esplicitate le profondità di prelievo);
- Campionamento **su costa** (rocciosa, sabbiosa, ecc.): per prelievo superficiale indicare nell'etichetta **costa_sup**; se sub superficiale indicare nell'etichetta **costa_sub**; per ulteriori prelievi scrivere un codice esplicativo e definirlo nel *log di campionamento*. Se vengono prelevati più campioni a diverse profondità: **costa_sub1**, **costa_sub2**, ecc (nei *log di campionamento* saranno esplicitate le profondità di prelievo);
- Campionamento sul **fondale**: se in superficie indicare nell'etichetta **fondo_sup**; se sub-superficiale indicare nell'etichetta **fondo_sub** per ulteriori prelievi scrivere un codice esplicativo e definirlo nel *log di campionamento*. Se vengono prelevati più campioni a diverse profondità: **fondo_sub1**, **fondo_sub2**, ecc (nei *log di campionamento* saranno esplicitate le profondità di prelievo);
- Campionamento della sorgente sospettata dello sversamento: **TQ** (tal quale). In caso di più prelievi nella stessa sorgente sospettata dello sversamento, inserire una numerazione progressiva (**TQ1**, **TQ2**, ecc.) e il riferimento al punto di prelievo e ad ogni altra informazione utile dovrà essere esplicitato nei *log di campionamento*.

Allegato B - Schede di Campionamento

Scheda di Campionamento		Nome evento
Codice campione	Ora campionamento	Data campionamento
DATI PRELIEVO		
Sito di Campionamento		
<i>(denominazione luogo)</i>		<i>(caratteristiche: costa, mare aperto, impianto...)</i>
<i>(coordinate geografiche Lat. xx°yy'.zzz e Long xxx°yy'.zzz)</i>		
Metodo di Campionamento	Volume di campione (ml)	Conservazione del Campione
<i>(strumento/tecnica di prelievo)</i>	<i>(temperatura, trattamento, ecc.)</i>	
Descrizione del campione		
<i>(colore, viscosità, presenza di sabbia, materiale d'origine vegetale, segni di weathering, ecc.)</i>		
DATI METEOMARINI		
Stato del Cielo		
<i>(sereno/nuvoloso-variabile/precipitazioni)</i>		
Direzione e velocità del vento		
<i>(specificare nodi o m/s)</i>		
Temperatura dell'acqua (°C)		Temperatura dell'aria (°C)
Direzione e intensità corrente		Stato del Mare
<i>(specificare nodi o m/s)</i>		<i>(calmo, poco mosso, mosso, molto mosso)</i>
SQUADRA DI CAMPIONAMENTO		
Tecnico campionatore	<i>Istituto/Ente:</i>	
<i>Cognome nome</i>	<i>telefono</i>	<i>e-mail</i>
<i>Luogo, data</i>	<i>Firma del Tecnico Campionatore</i>	
Tecnico compilatore	<i>Istituto/Ente:</i>	
<i>Cognome nome</i>	<i>telefono</i>	<i>e-mail</i>
<i>Luogo, data</i>	<i>Firma del Tecnico Compilatore</i>	
Note:		

Allegato C - Modulo di trasporto e consegna del campione al laboratorio

MODULO RIEPILOGATIVO DI TRASPORTO E CONSEGNA DEI CAMPIONI AL LABORATORIO				
Sezione riservata alla squadra di campionamento				
Nome evento				
<i>(Riferimenti all'incidente e/o alle sorgenti sospette)</i>				
#	Codici campioni	Data di campionamento	Conservazione	Note
1				
2				
3				
4				
...				
<i>(Data Firma Tecnico Campionatore)</i>				
Sezione riservata al trasportatore/conduttore				
Luogo di ritiro del campione				
Data e ora del ritiro del campione				
Destinazione				
Mezzo di Trasporto				
Compagnia di Trasporto				
Nome del Conducente				
<i>(Data Firma Tecnico Campionatore)</i>				
Sezione da compilare in laboratorio al momento della consegna del campione				
Verifica dei Codici campioni e controllo dell'integrità del campione		Sì No	Note	
Nome dell'operatore del laboratorio				
<i>(Data Firma responsabile laboratorio)</i>				
Note:				

Allegato D - Elenco delle azioni da intraprendere

Si riporta di seguito una lista delle azioni da intraprendere per effettuare il prelievo di campioni di idrocarburi per la realizzazione di analisi di *fingerprinting*. Tale lista riepiloga le attività e la strumentazione da impiegare già illustrati nei paragrafi precedenti:

1. Raccogliere i campioni con l'impiego di idonei strumenti di campionamento; i materiali più appropriati per strumenti, utensili e contenitori sono: *vetro borosilicato (pyrex®)*, *Teflon®*, *PET*, acciaio inossidabile.
2. Aliquota minima di campione: 1 ml; Aliquota raccomandata: 50-100 ml. In caso di campioni diluiti aumentare il volume di prelievo anche fino a 3 litri.
3. Ridurre per quanto possibile la frazione estranea al prodotto petrolifero da campionare (acqua marina, sabbia, o ogni altro materiale di differente natura).
4. Riempire il contenitore al massimo per $\frac{3}{4}$ il suo volume / lasciare uno spazio vuoto di almeno due cm per consentire l'espansione termica del campione conservato a basse temperature.
5. Predisporre almeno tre aliquote per ogni prelievo dedicate alle controanalisi (importante nel prelievo con finalità legali).
6. Il campione deve essere opportunamente etichettato (vedi - Allegato A) e accompagnato da una scheda riepilogativa (vedi Allegato B - Schede di Campionamento). Per i prelievi ai fini legali apporre i sigilli al campione.
7. Conservare il campione a +4°C. Non congelare mai il campione a meno di diverse indicazioni del laboratorio (es. in presenza di elevate quantità di materia organica e biologica).
8. Prolungare le operazioni di prelievo per più giorni nei casi di sversamenti che perdurino nel tempo.
9. Attenzione alla fase di trasferimento dei campioni in laboratorio (refrigerazione protezione dei campioni); tracciarne i movimenti e la consegna ai laboratori con gli appositi moduli (vedi Allegato C - Modulo di trasporto e consegna del campione al laboratorio).
10. Inviare i campioni ai laboratori autorizzati nel più breve tempo possibile, possibilmente concordando preventivamente le procedure.

Allegato E - Equipaggiamento consigliato per il campionamento

EQUIPAGGIAMENTO GENERICO

FASE DI CAMPIONAMENTO

Pinze, spatole e cucchiaini possibilmente in *Teflon*[®] (o *PET* o acciaio inossidabile)

Contenitori/bottiglie in vetro pyrex[®], con varie capacità (le più usate: 250 ml e 1000 ml)
dotate di tappo e controtappo in *Teflon*[®]

Guanti usa e getta in nitrile

Rotoli di carta assorbente/panno

Log di campionamento cartacei o elettronici pronti per la compilazione

Asta o mezzo marinaio

FASE DI ETICHETTATURA, CONSERVAZIONE, TRASPORTO

Etichette

Sigilli numerati (in caso di attività giudiziaria)

Buste per lo stoccaggio del campione, sigillabili e numerabili

Contenitori isotermici e piastre eutettiche, involucro a protezione dei campioni

Moduli di trasporto e consegna dei campioni

Carta di alluminio

ALTRO MATERIALE DI CONSUMO

Buste di plastica

Buste di plastica per rifiuti

Materiale di cancelleria per compilare le etichette e le schede

(pennarelli e matite vetrografiche resistenti all'acqua, cartelle plastificate, ecc.)

Nastro adesivo

Allegato E – Equipaggiamento consigliato per il campionamento

Dispositivi utili al Prelievo di Prodotti Petroliferi Sversati nell'Ambiente Marino

SUPERFICIE MARINA

CAMPIONAMENTO CON CONO IN *TEFLON*[®] O POLIETILENE

Cono in *Teflon*[®] o Polietilene

Bastone Telescopico (o altro dispositivo facente funzione)

Anello metallico (supporto al Cono in *Teflon*[®] o Polietilene)

Supporto per fissare l'anello metallico alla struttura conica in *Teflon*[®]

o Polietilene al bastone telescopico

Bottiglie in *vetro borosilicato* da 250 ml

CAMPIONAMENTO CON UNITÀ "SCHOMAKER"

Campionatore tipo "Schomaker" con relativa retina in *Teflon*[®]

e bottiglie da 150-200 ml in *vetro borosilicato*

Bottiglie in *vetro borosilicato* 250 ml

CAMPIONAMENTO CON FOGLI IN *TEFLON*[®]

Fogli in *Teflon*[®] di circa 200 mm x 300 mm

Cima cotone circa 50 cm e pinza (o molletta per bucato) per assicurare il foglio in *Teflon*[®]

al bastone telescopico

Bastone Telescopico (o altro dispositivo facente funzione)

Contenitori in *vetro borosilicato* a bocca larga da 150-200 ml

CAMPIONAMENTO DI RESIDUI AGGREGATI D'IDROCARBURI

Retino

Bastone Telescopico (o altro dispositivo facente funzione) con supporto

Bottiglie o contenitori in *vetro borosilicato* da 250 ml

Allegato E - Equipaggiamento consigliato per il campionamento

Dispositivi utili al Prelievo di Prodotti Petroliferi Sversati nell'Ambiente Marino

COSTA

CAMPIONAMENTO MANUALE

Pala di tipo Americana per esecuzione scavi (o altro utensile simile allo scopo)

Spatole e cucchiai in *Teflon*[®] o Polietilene o acciaio inossidabile

Palette abbassalingua in legno

Bisturi con lama usa e getta

Contenitori in *vetro borosilicato* 150-200 ml

Dispositivi utili al Prelievo di Prodotti Petroliferi Sversati nell'Ambiente Marino

FONDALE MARINO

CAMPIONAMENTO MANUALE CON OTS

Spatole e cucchiai in *Teflon*[®] o Polietilene o acciaio inossidabile

Spatole e cucchiai in *Teflon*[®] o Polietilene o acciaio inossidabile

Contenitori in *vetro borosilicato* 150-200 ml

CAMPIONAMENTO CON R.O.V.

Robot filoguidato

Braccetto campionatore per *R.O.V.*

Contenitori in *vetro borosilicato* 150-200 ml

Allegato E – Equipaggiamento consigliato per il campionamento

Dispositivi utili al Prelievo di Prodotti Petroliferi Sversati nell'Ambiente Marino

SORGENTI SOSPETTE

RILEVAZIONE LIVELLO INTERFACCIA OLIO/ACQUA SERBATOI/CISTERNE

Water-finding paste o metro a nastro di acciaio inox con filo a piombo

CAMPIONAMENTO CON CILINDRO DI OTTONE A BASE CONICA

Alloggiamento in ottone per la bottiglia di campionamento da 100ml

Tubo di campionamento in ottone;

Tubo di campionamento in vetro da 10 ml (da impiegare per un sola sorgente di versamento);

Bottiglia in *vetro borosilicato* da 100 ml

CAMPIONAMENTO CON POMPA MANUALE (TANICHE E PICCOLI SERBATOI)

Pompa manuale

Linea di trasferimento del tal quale, possibilmente in *Teflon®* o altro materiale inerte

CAMPIONAMENTO CON FOGLI IN *TEFLON®*

Fogli di *Teflon®*

Pinza (o molletta per bucato) per assicurare il foglio in *Teflon®* alla linea di campionamento (fettuccia o filo metallico per direzionare e recuperare il foglio a fine campionamento)

Contenitori in *vetro borosilicato* a bocca larga da 150-200 ml

**Quadro Sinottico delle attività di campionamento
in caso di Sversamento di prodotti petroliferi in Mare**

CAMPIONAMENTO IN MARE - Strato Superficiale Marino-					
<i>Nei casi di campionamento utili ai fini legali è necessario divider e ogni campione in 3 aliquote, di conseguenza i volumi dei campioni di seguito riportati sono da moltiplicare per 3.</i>					
Tipologia di Campione:	Chiazze oleose cospicue (>1mm)	Strati Sottili (<1mm) e iridescenze	Residui aggregati d'idrocarburi		
Tecnica/Strumentazione	Metodo della bottiglia	Cono in Teflon®	Campionatore Schomaker	Adsorbimento su strisce di polimeri / fogli in Teflon®	Prelievo con retino
Dispositivi accessori	1 bottiglia di prelievo + Meccanismo a pinza + Bastone telescopico/ mezzo m arinaio	Telo Teflon® o PET + supporto e anello metallico	Cordino nylon per lanciolo/ recuper o + bottiglia vetro borosilicat o 150-200ml + retino adsorbente	Foglio teflon® + pinza + cm a c ca 50cm + asta	Bastone telescopico/ mezzo m arinaio
Punti di prelievo	Sopra corrente a scarichi mezzo nautico e altri potenziali sorgenti di contaminazioni				
Contenitori	Bottiglie o contenitori in vetro borosilicat o, ambrato o oscurato con fogli di alluminio				
Volume	Campioni concentrati: 10 - 200ml Campioni acquosi molto diluiti: 1000 - 3000 ml				10 - 200ml
Trattamento/Conservazione	4°C (se necessario oscurare con fogli di alluminio)				
Numerosità dei campioni	Sversamenti Importanti almeno 3 campioni in punti diversi o 1 campione per ogni chiazza/porzione di area indagata Piccoli versamenti: 1-2 campioni				

Quadro Sinottico delle attività di campionamento
in caso di Sversamento di prodotti petroliferi in Mare

CAMPIONAMENTO IN MARE - Prodotto (solido e semisolido) Sommerso o Affondato			
<i>Nei casi di campionamento utili ai fini legali è necessario dividere ogni campione in 3 alliche, di conseguenza i volumi dei campioni di seguito riportati sono da moltiplicare per 3.</i>			
Profondità di Prelievo:	< 12 m	12-50 m	> 50 m
Tecnica/Strumentazione	Raccolta manuale con operatori subacquei	Raccolta manuale con operatori subacquei	Raccolta attraverso ROV
Dispositivi accessori	Utensili di uso comune (nometallo e plastica) per agevolare il prelievo. Contenitore in vetro borosilicato o teflon® dedicato alla sola fase di prelievo.		Braccetto campionatore
Punto di prelievo	In corrispondenza di accumulo di prodotto. Prelevare anche eventuali residui catramosi di apparente origine diversa.		
Contenitori	Contenitori a collo largo in vetro borosilicato ambrato o oscurato con fogli di alluminio		
Volume	10 - 200ml		
Trattamento/Conservazione	4°C (se necessario oscurare con fogli di alluminio)		
Numero di campioni	Sversamenti importanti almeno 3 campioni in punti diversi o 1 campione per ogni chiazza/porzione di area indagata Piccoli sversamenti: 1-2 campioni		

** Il ROV è utilizzabile a tutte le batimetrie ma per profondità <12m è consigliabile la raccolta manuale con operatori subacquei, perché tecnicamente e logisticamente meno complessa.*

**Quadro Sinottico delle attività di campionamento
in caso di Sversamento di prodotti petroliferi in Mare**

CAMPIONAMENTO LUNGO LA COSTA - Prodotto Spiaggiato								
<i>Nei casi di cam pionamento utili ai fini legali è necessario dividere ogni campione in 3 aliquote, di conseguenza i volumi dei campioni di seguito riportati sono da moltiplicare per 3.</i>								
Tipologia Costa/ Profondità Prelievo:	Costa Sabbiosa		Costa Ghiaiosa / Costa Ciottolosa		Costa Rocciosa	Tar Balls	Detriti oleati	
	Tecnica/ Strumentazione	Raccolta manuale Superficiale	Prelievo Sub- superficiale	Prelievo Superficiale	Prelievo Sub- superficiale	Solo prelievo superficiale	Raccolta manuale	Raccolta manuale (porzione interna)
Dispositivi accessori	Utensili in teflon o PET	Pala tipo am ericana + utensili in teflon o PET	Utensili in teflon o PET	Pala tipo am ericana + utensili in teflon o PET	Utensili in teflon o PET	Bisturi e utensili in teflon o PET	Utensili in teflon o PET	
Punto di prelievo	1- confini esterni alla zona im pattata e prelievi in zone interne e centrali. 2- prelievi di confronto di residui di idrocarburi di sap parente diversa origine. 3 - nella sezione verticale: un campione per ogni livello di stratificazione.						Laddove individuati	
Contenitori	Contenitori a collo largo in vetro borosilicato am brato o oscurato con fogli di alluminio							
Volume	10 - 200ml							
Trattamento/ Conservazione	4°C (se necessario oscurare con fogli di alluminio)						Se individuati, in numero che si reputa sufficiente allo scopo	
Num erosità dei campioni	Sversamenti importanti: ah meno 3 campioni in punti diversi o 1 campione per ogni chiazza/porzione di area indagata, per livello di prelievo. Piccoli versamenti: 1-2 campioni, per livello di prelievo.							

*Ogni attrezzo, anche di uso comune, utile ad asportare il prodotto petrolifero dal substrato, costituito di un materiale idoneo con le
corrette procedure di campionamento(no metallo/ plastica)*

Quadro Sinottico delle attività di campionamento
in caso di Sversamento di prodotti petroliferi in Mare

CAMPIONAMENTO SORGENTI INQUINANTI SOSPETTE <i>Nei casi di campionamento utili ai fini legali è necessario dividere ogni campione in 3 alquote, di conseguenza i volumi di seguito riportati sono da moltiplicare per 3.</i>			
Tipologia di Prelievo:	NAVI		IMPIANTI (off shore e a terra)
		Bunker/Cisterne di Petroliere/Slop/Sentina/ Acque zavorra	
Tecnica / Strumentazione	Cilindro ottone a base conica	Fogli in Teflon® Linea di campionamento, per governare il foglio nel campionamento	Cilindro ottone a base conica Fogli in Teflon® Linea di campionamento, per governare il foglio nel campionamento
Dispositivi accessori	Messa a terra		Messa a terra
	<i>Water-finding paste</i> ometro a piombo.		<i>Water-finding paste</i> ometro a piombo.
Punto di prelievo	Davalutare in base alla valutazione della documentazione di bordo		Davalutare in base alla valutazione dell'impianto
Contentori	Bottiglie o contenitori a bocca larga in vetro borosilicato, ambrato divari volumi (100ml/150ml/ 200ml/ 250 ml)		
Volume	10 e 200ml		
Trattamento / Conservazione	4°C (se necessario oscurare con fogli di alluminio)		
Numero di campionamenti	Almeno 1 campione per punto di prelievo; più di 1 in caso di eterogeneità del prodotto		

GLOSSARIO DEI TERMINI

ADR (Accord Dangereuses Route)

Accordo europeo relativo ai trasporti internazionali di merci pericolose su strada, firmato a Ginevra il 30 settembre 1957 e ratificato in Italia con la legge n. 1839 del 12 Agosto 1962.

Bianco

Il campione di bianco, nel contesto in cui è riportato, è un campione costituito da un foglio in Teflon® non usato ai fini del campionamento, ma che ha seguito il percorso dei fogli impiegati per il prelievo delle chiazze di idrocarburi. Il bianco viene raccolto negli stessi contenitori utilizzati per i campioni reali e trasportato al laboratorio per l'analisi. Sono usati per valutare l'efficacia delle procedure di decontaminazione dell'equipaggiamento usato per il campionamento e per quantificare eventuali contaminazioni del campione.

Bonn Agreement

Accordo sancito nel 1969 dagli stati rivieraschi del Mar del Nord per assicurare mutua collaborazione nella risposta agli inquinamenti ambientali causati da sversamenti di petrolio. Nel 1983 è stato modificato per ampliarlo agli stati membri dell'Unione Europea.

Catena di Custodia

Le azioni intraprese nei vari passaggi seguiti dal campione, finalizzate ad evitare che lo stesso venga manipolato o alterato accidentalmente.

CEN (European Committee for Standardization)

Associazione internazionale non-profit con sede a Bruxelles, istituita il 30 ottobre 1975. Fornisce una piattaforma per lo sviluppo di norme europee e altre specifiche tecniche. Fornitore standard europei e specifiche tecniche. www.cen.eu/

Chocolate Mousse

Miscela di idrocarburi ed acqua che lascia inalterate le loro singole caratteristiche. In una emulsione una sostanza riveste l'altra, una sospensione di minuscole gocce di liquido all'interno di un secondo liquido". La conseguenza dell'emulsione dell'acqua negli idrocarburi è la formazione di una miscela ad alta viscosità.

Contenitori isotermici

Contenitori in grado di mantenere una temperatura interna costante.

COV

Composti chimici caratterizzati da molecole con gruppi funzionali diversi, con comportamenti fisici e chimici diversi, ma caratterizzati da un certo intervallo di volatilità, a livello grossolano caratteristica ad esempio degli idrocarburi, contenenti carbonio ed idrogeno come unici elementi (suddivisi in alifatici e aromatici).

Cross Contamination

Il potenziale trasferimento di parte del materiale prelevato da un punto di campionamento ad un altro, nel caso in cui non venga accuratamente pulita l'apparecchiatura di campionamento tra un prelievo ed il successivo. È fondamentale pertanto introdurre nell'ambito del processo di campionamento una accurata procedura di decontaminazione delle apparecchiature.

Fingerprinting

Tecnica analitica che usa cromatografia capillare e la spettrometria di massa per informazioni qualitative e quantitative sui campioni attraverso l'identificazione dei cosiddetti Biomarkers (target analitici che caratterizzano con la loro presenza l'identità di un composto idrocarburico).

Foto-ossidazione

Processo degradativo di sostanze chimiche, provocato dall'azione combinata di luce ed ossigeno.

Granulometria

Proprietà delle particelle che compongono una roccia sedimentaria, un suolo, un terreno legata esclusivamente alle dimensioni e non alla natura chimica e mineralogica. Una delle scale di classificazione granulometrica più comunemente usate è la Scala di Wentworth.

Log di campionamento

Registro cartaceo su cui vengono annotati gli eventi in ordine cronologico.

PET

Il polietilene tereftalato fa parte della famiglia dei poliesteri, è una resina termoplastica composta da ftalati utilizzato per le sue proprietà elettriche, resistenza chimica, prestazioni alle alte temperature, autoestinguenza.

Piastra eutettica

La piastra eutettica è un contenitore in plastica contenente un liquido (acqua e glicole o altre miscele) che, dopo il congelamento, viene usato per mantenere a bassa temperatura frigoriferi portatili, borse termiche e simili.

Rifiuti marini

Qualsiasi materiale solido persistente, fabbricato o trasformato e in seguito scartato, eliminato, abbandonato o perso in ambiente marino e costiero. È costituito da plastica, legno, metallo, vetro, gomma, vestiario, carta ecc, mentre non vengono inclusi i residui semisolidi quali oli minerali e vegetali, paraffine e altre sostanze chimiche.

R.O.V.

Robot teleoperato usato in applicazioni sottomarine. Si differenzia da un veicolo sottomarino autonomo (Autonomous Underwater Vehicle) per la necessità di collegamento, generalmente via cavo, con un operatore.

GLOSSARIO DEI TERMINI

Slop

Un residuo costituito da idrocarburi pesanti e altre impurezze, misto ad acqua. Si forma tipicamente dai depositi che si sedimentano sulle pareti dei serbatoi di navi cisterne che va trattata adeguatamente e stivata in cisterne appositamente progettate, secondo la MARPOL.

Tar balls

Grumo di forma sferoidale costituiti da petrolio o sostanza idrocarburica che è stata soggetta alla salinità, movimento costante, pressione, e temperature piuttosto basse dell'acqua marina. I Danni causati dalla loro presenza in ambiente dipendono fortemente dagli ecosistemi che vengono interessati.

Teflon®

Denominazione commerciale del polimero del tetrafluoroetene, una materia plastica liscia al tatto e resistente alle alte temperature (fino a 200 °C e oltre), usata nell'industria per ricoprire superfici sottoposte ad alte temperature alle quali si richiede una "antiaderenza" e una buona inerzia chimica

Tyvek®

È un materiale sintetico simile alla carta, difficile da strappare ma facilmente tagliabile con forbici o coltello. È composto anche da fibre di polietilene ad alta densità (HDPE). Di aspetto simile alla carta in realtà è antistrappo, resistente a molti acidi e basi, traspirante ma impermeabile all'acqua, non tossico e riciclabile. Per le sue caratteristiche è un materiale usato in antinfortunistica nelle tute monouso.

Vetro Borosilicato

Nome commerciale **pyrex®**; prodotto tramite sostituzione di ossidi alcalini con ossidi di boro che conferisce al materiale grande robustezza e resistenza agli sbalzi termici. Resiste agli agenti chimici adatto all'uso nei laboratori, presenta inoltre ottime caratteristiche di trasparenza.

Viscosità cinematica

Consiste nel rapporto tra la viscosità dinamica di un fluido e la sua densità, esprimibile in base alla legge di Poiseuille. È una misura della resistenza a scorrere di una corrente fluida sotto l'influenza della gravità. Questa tendenza dipende sia dalla viscosità (assoluta o dinamica) che dal peso specifico del fluido.

Weathering

Processo di invecchiamento del prodotto dovuto all'esposizione all'ambiente marino che ne modifica la composizione chimica.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

APAT-IRSA, 2004 Campionamento di acque di scarico e superficiali - Metodo 1030 "Metodi di campionamento

Bonn Agreement, 2007. Guidelines for the Exchange of Oil Samples/Results between countries, and on Oil Spill Identification. Volume 3, Chapter 32. pp. 35. <http://www.bonnagreement.org/eng/doc/Chapter32%20-%20Part%20I%20Oil%20Spill%20Sampling.pdf>

DGR n°2922/2003, Definizione delle linee guida per il campionamento e l'analisi dei campioni dei siti inquinati. Protocollo operativo.

IMO, 1998. IMO Guidelines for Sampling and Identification of Oil Spills. Section VI Manual on Oil Pollution, IMO Publication, London 1998 pp 44. ISBN 978-92-801-1451-5-

ISS-APAT-ARPAV, 2003. Linee guida per la validazione dei dati analitici da parte degli enti di controllo.

Norma UNI 10802:2004. Rifiuti - Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi - Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati.

Norma UNI EN ISO 3170:2005. Prodotti petroliferi liquidi. Campionamento manuale.

Wentworth C. K., A scale of grade and class terms for clastic sediments, J. Geology V. 30, 377-392 (1922).

RIFERIMENTI NORMATIVI

Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, Testo unico ambientale.