

Decreto Legislativo 3 agosto 2007, n. 152

"Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente "

pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 213 del 13 settembre 2007 - Suppl.Ordinario n. 194

IL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA

Visti gli articoli 76 e 87 della Costituzione;

Vista la legge 25 gennaio 2006, n. 29, ed in particolare l'articolo 1 e l'allegato A;

Visto l'articolo 14 della legge 23 agosto 1988, n. 400;

Vista la direttiva 2004/107/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 15 dicembre 2004, concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente;

Vista la decisione 97/101/CE della Commissione, del 27 gennaio 1997, che instaura uno scambio reciproco di informazioni e di dati provenienti dalle reti e dalle singole stazioni di misurazione dell'inquinamento atmosferico negli Stati membri, così come modificata dalla decisione 2001/752/CE della Commissione, del 17 ottobre 2001;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente in data 25 novembre 1994, recante «Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994», pubblicato nel supplemento ordinario alla *Gazzetta Ufficiale* n. 290 del 13 dicembre 1994;

Visto il decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, recante attuazione della direttiva 96/62/CE, in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio in data 20 settembre 2002, recante «Modalità per la garanzia della qualità del sistema delle misure di inquinamento atmosferico ai sensi del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351», pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 231 del 2 ottobre 2002;

Visto il decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio 1° ottobre 2002, n. 261, concernente «Regolamento recante le direttive tecniche per la valutazione preliminare della qualità dell'aria ambiente, e i criteri per l'elaborazione del piano e dei programmi di cui agli articoli 8 e 9 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351»;

Considerato che il benzo(a)pirene e' stato scelto come marker per il rischio cancerogeno degli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente alla luce dei rapporti quantitativi tra tale sostanza e gli altri idrocarburi policiclici aromatici a maggiore rilevanza cancerogena generalmente rilevati e che, per mantenere la correttezza della scelta, e' necessario verificare la costanza di tali rapporti nel

tempo e nello spazio monitorando, presso stazioni di misurazione opportunamente selezionate, anche gli idrocarburi policiclici aromatici diversi dal benzo(a)pirene;

Considerato che i valori obiettivo di cui al presente decreto non sono da considerarsi norme di qualità ambientale quali quelle definite all'articolo 2, comma 1, lettera *h*), del decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59, le quali, conformemente all'articolo 8, comma 1, di tale decreto, richiedono condizioni più rigorose di quelle ottenibili con l'applicazione delle migliori tecniche disponibili;

Vista la preliminare deliberazione del Consiglio dei Ministri, adottata nella riunione del 15 giugno 2007;

Preso atto che la Conferenza unificata di cui all'articolo 8 del decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, non ha espresso il prescritto parere;

Vista la deliberazione del Consiglio dei Ministri, adottata nella riunione del 3 agosto 2007;

Sulla proposta del Ministro per le politiche europee e del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, di concerto con i Ministri degli affari esteri, della giustizia, dell'economia e delle finanze, della salute e per gli affari regionali e le autonomie locali;

E m a n a
il seguente decreto legislativo:

Art. 1.
Campo di applicazione e finalità

1. Il presente decreto si propone l'obiettivo di migliorare, in relazione all'arsenico, al cadmio, al nichel ed agli idrocarburi policiclici aromatici, lo stato di qualità dell'aria ambiente e di mantenerlo tale laddove buono. Assicura inoltre la raccolta e la diffusione di informazioni esaurienti in merito alle concentrazioni nell'aria ambiente ed alla deposizione dell'arsenico, del cadmio, del nichel, degli idrocarburi policiclici aromatici e del mercurio.

2. Ai fini previsti dal comma 1 sono stabiliti:

- a*) i valori obiettivo per la concentrazione nell'aria ambiente dell'arsenico, del cadmio, del nichel e del benzo(a)pirene;
- b*) i metodi e criteri per la valutazione delle concentrazioni nell'aria ambiente dell'arsenico, del cadmio, del mercurio, del nichel e degli idrocarburi policiclici aromatici;
- c*) i metodi e criteri per la valutazione della deposizione dell'arsenico, del cadmio, del mercurio, del nichel e degli idrocarburi policiclici aromatici.

Art. 2.
Definizioni

1. Ai fini del presente decreto si applicano le seguenti definizioni:

- a*) aria ambiente: l'aria esterna presente nella troposfera, ad esclusione di quella presente nei luoghi di lavoro;
- b*) inquinante: qualsiasi sostanza immessa direttamente o indirettamente dall'uomo nell'aria ambiente che può avere effetti dannosi sulla salute umana o sull'ambiente nel suo complesso;

- c) livello: concentrazione nell'aria ambiente di un inquinante o deposito di questo su una superficie in un dato periodo di tempo;
- d) valore obiettivo: concentrazione nell'aria ambiente stabilita al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente, il cui raggiungimento, entro un dato termine, deve essere perseguito mediante tutte le misure a tale fine necessarie che non comportano costi sproporzionati;
- e) deposizione totale: massa totale di sostanze inquinanti che, in una data area e in un dato periodo, e' trasferita dall'atmosfera al suolo, alla vegetazione, all'acqua, agli edifici e a qualsiasi altro tipo di superficie;
- f) zona: parte del territorio nazionale delimitata ai sensi e ai fini del presente decreto;
- g) agglomerato: zona con una popolazione superiore a 250.000 abitanti o, se la popolazione e' pari o inferiore a 250.000 abitanti, con una densità di popolazione per km² tale da richiedere, secondo la regione competente per territorio, l'applicazione delle disposizioni del presente decreto riferite agli agglomerati;
- h) area di superamento: area, ricadente all'interno di una zona o di un agglomerato, nella quale e' stato rilevato il superamento del valore obiettivo; tale area e' individuata sulla base della rappresentatività spaziale delle misurazioni fisse o indicative e dei modelli di diffusione degli inquinanti;
- i) misurazioni fisse: misurazioni dei livelli degli inquinanti effettuate in stazioni ubicate presso siti fissi di campionamento continuo o discontinuo, eccettuate le misurazioni indicative;
- l) misurazioni indicative: misurazioni dei livelli degli inquinanti effettuate con una regolarità ridotta, alle condizioni stabilite nell'allegato IV, sezione I, in stazioni ubicate presso siti fissi di campionamento o mediante laboratori mobili o, in relazione al mercurio, metodi di misura manuali come le tecniche di campionamento diffusivo;
- m) idrocarburi policiclici aromatici: composti organici con due o più anelli aromatici fusi, formati interamente da carbonio e idrogeno;
- n) mercurio gassoso totale: vapore di mercurio elementare (Hg⁰) e mercurio gassoso reattivo.

Art. 3.

Perseguimento del valore obiettivo

1. L'allegato I stabilisce i valori obiettivo relativi all'arsenico, al cadmio, al nichel ed al benzo(a)pirene.
2. Le regioni e le province autonome individuano, in conformità alle disposizioni dell'articolo 4, le zone e gli agglomerati in cui i livelli degli inquinanti di cui al comma 1 sono al disotto del rispettivo valore obiettivo. In tali zone e agglomerati deve essere assicurato il mantenimento di detti livelli.
3. Le regioni e le province autonome individuano, in conformità alle disposizioni dell'articolo 4, le zone e gli agglomerati in cui i livelli degli inquinanti di cui al comma 1 superano il rispettivo valore obiettivo, evidenziando le aree di superamento e le fonti che contribuiscono al superamento.
4. Nelle zone e negli agglomerati di cui al comma 3 le regioni e le province autonome adottano, nei limiti delle risorse disponibili a legislazione vigente, le misure che non comportano costi sproporzionati necessarie a perseguire il raggiungimento del valore obiettivo entro il 31 dicembre 2012, con priorità per le misure che intervengono sulle principali fonti di emissione. Il perseguimento del valore obiettivo non comporta, per gli impianti soggetti al decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59, condizioni più rigorose di quelle connesse all'applicazione delle migliori tecniche disponibili.
5. Per i livelli del benzo(a)pirene nelle aree urbane elencate nel decreto del Ministro dell'ambiente in data 25 novembre 1994, i commi 2 e 3 si applicano con riferimento all'obiettivo di qualità definito e individuato dagli allegati II e IV di tale decreto. In tali aree urbane, le regioni e le province au-

tonome adottano, in caso di superamento dell'obiettivo di qualità, un piano di risanamento, al quale si applicano le disposizioni contenute nel decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio 1° ottobre 2002, n. 261, e, in caso di rischio di superamento dell'obiettivo di qualità, un piano di azione ai sensi dell'articolo 7 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351. Se tali aree urbane coincidono anche in parte con le zone e gli agglomerati individuati ai sensi degli articoli 7, 8 e 9 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, le regioni e le province autonome possono adottare piani integrati.

Art. 4.

Valutazione della qualità dell'aria ambiente

1. L'allegato II stabilisce, nella sezione I, le soglie di valutazione superiori e inferiori degli inquinanti e, nella sezione II, i criteri per valutarne il superamento.
2. Nel caso in cui i dati previsti dall'allegato II, sezione II, paragrafo 1, relativi ai livelli degli inquinanti di cui all'articolo 1, non siano disponibili per tutto il territorio, le regioni e province autonome effettuano, entro quattro mesi della data di entrata in vigore del presente decreto, una valutazione preliminare della qualità dell'aria ambiente sulla base delle tecniche previste da tale sezione II, paragrafo 2, e, per quanto pertinente, dall'allegato I del decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio 1° ottobre 2002, n. 261.
3. Successivamente al termine di cui al comma 2 le regioni e province autonome effettuano la valutazione della qualità dell'aria ambiente nei modi previsti dai commi successivi.
4. Nelle zone e negli agglomerati in cui i livelli degli inquinanti di cui all'articolo 1 superano la rispettiva soglia di valutazione superiore, le misurazioni fisse sono obbligatorie e possono essere completate da tecniche di modellizzazione per fornire un adeguato livello di informazione circa la qualità dell'aria ambiente.
5. Nelle zone e negli agglomerati in cui i livelli degli inquinanti di cui all'articolo 1 sono compresi tra la rispettiva soglia di valutazione inferiore e la rispettiva soglia di valutazione superiore o uguali a tali soglie, le misurazioni fisse sono obbligatorie e possono essere combinate con misurazioni indicative e tecniche di modellizzazione.
6. Il solo utilizzo di tecniche di modellizzazione o di stima obiettiva e' ammesso nelle zone e negli agglomerati in cui i livelli degli inquinanti di cui all'articolo 1 sono inferiori alla rispettiva soglia di valutazione inferiore.
7. Le regioni e le province autonome provvedono, in conformità alle disposizioni dell'allegato II, sezione II, al riesame della classificazione delle zone di cui ai commi 4, 5 e 6 almeno ogni cinque anni e, comunque, in caso di significative modifiche di attività che incidono in modo rilevante sulle concentrazioni degli inquinati di cui all'articolo 1.

Art. 5.

Stazioni di misurazione in siti fissi di campionamento

1. Alle stazioni di misurazione in siti fissi di campionamento si applicano i criteri di ubicazione su macroscale, i criteri di ubicazione su microscale e le procedure stabiliti dall'allegato III, sezioni II, III e IV. I criteri previsti dall'allegato III, sezioni II e III, si estendono a tutte le misurazioni indicative.

2. Nelle zone e negli agglomerati di cui all'articolo 4, commi 4 e 5, nei quali le misurazioni fisse costituiscono l'unica fonte di informazioni sulla qualità dell'aria ambiente, deve essere assicurato un numero minimo di stazioni di misurazione di ciascun inquinante di cui all'articolo 1, comma 1, pari a quello previsto dall'allegato III, sezione V.

3. Nelle zone e negli agglomerati diversi da quelli previsti al comma 2 il numero delle stazioni di misurazione e la risoluzione spaziale delle tecniche di modellizzazione e di stima obiettiva devono risultare sufficienti a rilevare la concentrazione degli inquinanti di cui all'articolo 1, comma 1. A tal fine, la combinazione di misurazioni, incluse quelle indicative, e tecniche di modellizzazione e di stima obiettiva deve ottenere risultati non inferiori rispetto a quelli che derivano dall'applicazione dei pertinenti punti dell'allegato III, in termini di rappresentatività spaziale e di idoneità a rappresentare le diverse situazioni di inquinamento atmosferico in funzione del numero di abitanti e delle fonti puntuali e diffuse di emissione che insistono nella zona o nell'agglomerato.

4. Al fine di verificare la costanza dei rapporti, nel tempo e nello spazio, tra il benzo(a)pirene e gli altri idrocarburi policiclici aromatici di rilevanza tossicologica, le regioni e le province autonome assicurano, presso almeno sette stazioni di misurazione del benzo(a)pirene presenti sul territorio nazionale, la misurazione di benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene. Tali stazioni sono scelte, con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, d'intesa con il Ministero della salute e con la Conferenza unificata di cui al decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, in modo da individuare le variazioni geografiche e l'andamento a lungo termine delle concentrazioni. A tali stazioni di misurazione si applicano i criteri e le procedure stabiliti dall'allegato III, sezioni II, III e IV.

5. E' assicurata, presso almeno tre stazioni di misurazione di fondo presenti sul territorio nazionale, la misurazione indicativa delle concentrazioni nell'aria ambiente dell'arsenico, del cadmio, del nichel, del benzo(a)pirene e degli altri idrocarburi policiclici aromatici di cui al comma 4, nonché della deposizione totale di tali inquinanti. Tale misurazione indicativa ha altresì ad oggetto le concentrazioni del mercurio gassoso totale nell'aria ambiente e la deposizione totale del mercurio. Sulla base di appositi accordi con altri Stati, nel rispetto degli indirizzi forniti dalla Commissione europea, tali stazioni di misurazione possono essere comuni a più Stati con riferimento a zone confinanti.

6. Le stazioni di misurazione di cui al comma 5 sono scelte con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, d'intesa con il Ministero della salute e con la Conferenza unificata di cui al decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, tra le stazioni di fondo presenti sul territorio nazionale, incluse quelle appartenenti alla rete realizzata in sede di attuazione del programma denominato «European monitoring and evaluation of pollutants» (EMEP). Tali stazioni sono scelte in modo da individuare le variazioni geografiche e l'andamento a lungo termine delle concentrazioni in aria ambiente e delle deposizioni. A tali stazioni di misurazione si applica quanto previsto dall'allegato III, sezioni II, III e IV. Con lo stesso decreto ministeriale si individuano, tra le stazioni prescelte, quelle in cui si effettua anche la misurazione indicativa del mercurio bivalente particolato e gassoso.

7. Con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, di concerto con il Ministero della salute, sentita la Conferenza unificata di cui al decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, sono disciplinate le modalità di utilizzo dei bioindicatori per la valutazione degli effetti degli inquinanti di cui all'articolo 1, comma 1, sugli ecosistemi.

Art. 6.

Obiettivi di qualità dei dati

1. Gli obiettivi di qualità dei dati ottenuti dalle misurazioni fisse, dalle misurazioni indicative, dalle tecniche di modellizzazione e dalle tecniche di stima obiettiva sono stabiliti dall'allegato IV.

Art. 7.

Metodi di riferimento per la valutazione delle concentrazioni nell'aria ambiente e dei tassi di deposizione

1. I metodi di riferimento per la valutazione delle concentrazioni nell'aria ambiente e dei tassi di deposizione sono stabiliti dall'allegato V.

Art. 8.

Comunicazione di informazioni

1. Per le zone e gli agglomerati individuati ai sensi dell'articolo 3, comma 3, le regioni e le province autonome trasmettono al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare e all'Agenzia nazionale per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, di seguito denominata APAT:

- a) l'elenco di tali zone e agglomerati, con individuazione delle aree di superamento;
- b) i livelli di concentrazione degli inquinanti oggetto di valutazione;
- c) le informazioni circa i motivi dei superamenti, con particolare riferimento alle fonti;
- d) le informazioni circa la popolazione esposta ai superamenti.

2. Le informazioni di cui al comma 1 sono trasmesse con cadenza annuale entro il 30 giugno dell'anno successivo a quello a cui si riferiscono e, per la prima volta, con riferimento all'anno 2007.

3. Ai fini della trasmissione delle informazioni di cui al comma 1 si osservano, ove già definite, le modalità stabilite dalla Commissione europea.

4. Le regioni e le province autonome comunicano tempestivamente al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare:

- a) la documentazione relativa all'istruttoria effettuata al fine di individuare le misure necessarie a perseguire il raggiungimento dei valori obiettivo e di individuare, tra le stesse, quelle che non comportano costi sproporzionati;
- b) nei casi in cui l'istruttoria ha esito positivo, le misure adottate ai sensi dell'articolo 3, comma 4;
- c) piani di risanamento adottati ai sensi dell'articolo 3, comma 5.

5. La trasmissione delle informazioni di cui ai commi 1 e 4 e' effettuata tramite supporto informatico non riscrivibile.

6. Le regioni e le province autonome trasmettono al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, entro quattro mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto, informazioni circa i metodi utilizzati per la valutazione preliminare di cui all'articolo 4, comma 2. Il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare trasmette tempestivamente tali informazioni alla Commissione europea.

7. L'APAT verifica la completezza e la correttezza dei dati pervenuti e la conformità del formato e trasmette gli esiti di tale verifica al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare nei due mesi successivi alla data di cui al comma 2.

8. Il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare trasmette alla Commissione europea e al Ministero della salute, nei tre mesi successivi alla data prevista nel comma 2, le informa-

zioni di cui al comma 1 e l'elenco delle misure e dei piani di cui al comma 4 adottati nell'anno precedente.

Art. 9.

Informazione del pubblico

1. Le amministrazioni che esercitano, anche in via delegata, le funzioni previste dal presente decreto assicurano, nel rispetto del decreto legislativo 19 agosto 2005, n. 195, l'accesso del pubblico e la diffusione al pubblico delle informazioni disponibili circa le concentrazioni nell'aria ambiente e i tassi di deposizione di arsenico, cadmio, mercurio, nichel, benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene e circa le misure e i piani di cui all'articolo 3, commi 4 e 5. Ai fini della diffusione al pubblico si utilizzano strumenti di adeguata potenzialità e di facile accesso, quali radiotelevisione, stampa, pubblicazioni, pannelli informativi e reti informatiche.

2. Le informazioni di cui al comma 1 indicano anche i superamenti annuali dei valori obiettivo di cui all'articolo 3, comma 1, segnalando i motivi del superamento e l'area interessata. In tal caso le informazioni devono essere corredate da una breve relazione circa lo stato della qualità dell'aria rispetto al valore obiettivo e circa gli eventuali effetti del superamento sulla salute e sull'ambiente.

3. Le informazioni di cui ai commi 1 e 2 devono essere aggiornate, precise e confrontabili ed essere rese in forma chiara e comprensibile.

Art. 10.

Abrogazioni e disposizioni finali

1. Fatto salvo quanto disposto nel comma 2, sono abrogate le disposizioni inerenti agli idrocarburi policiclici aromatici previste dal decreto del Ministro dell'ambiente in data 25 novembre 1994, ad eccezione di quelle contenute nell'allegato VII, come modificato dall'allegato V, punto 2.2 del presente decreto.

2. Per i livelli di benzo(a)pirene nelle aree urbane elencate nel decreto del Ministro dell'ambiente in data 25 novembre 1994, gli articoli 4, 5, 6, 7, 8 e 9 si applicano con riferimento all'obiettivo di qualità definito e individuato dagli allegati II e IV di tale decreto. Fino all'attuazione dell'articolo 3, comma 5, continuano ad applicarsi i piani e i provvedimenti adottati ai sensi dell'articolo 4, comma 1, lettere *b*) e *c*), del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, e degli articoli 12 e 13 del decreto del Ministro dell'ambiente in data 25 novembre 1994.

3. Sono abrogate le disposizioni relative agli inquinanti di cui all'articolo 1 contenute nel decreto del Ministro dell'ambiente in data 20 maggio 1991, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 126 del 31 maggio 1991, recante criteri per la raccolta dei dati inerenti la qualità dell'aria, e nel decreto del Ministro dell'ambiente in data 15 aprile 1994, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 107 del 10 maggio 1994.

4. All'art. 1 del decreto del Ministro dell'ambiente 21 aprile 1999, n. 163, sono apportate le seguenti modificazioni:

a) il comma 3 e' sostituito dal seguente:

«3. Nelle aree urbane elencate nel decreto del Ministro dell'ambiente 25 novembre 1994 il comma 2 si applica anche in riferimento all'obiettivo di qualità ivi previsto per il benzo(a)pirene.»;

b) i commi 4 e 5 sono abrogati.

5. All'esercizio delle funzioni tecniche previste dal presente decreto provvedono gli organismi individuati dal decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio in data 20 settembre 2002. Le modalità e le norme tecniche per l'approvazione dei dispositivi di misurazione, quali metodi, apparecchi, reti e laboratori, sono stabilite dal decreto previsto dall'articolo 6, comma 9, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351.

6. Alla modifica degli allegati del presente decreto si provvede mediante regolamenti da adottare ai sensi dell'articolo 17, comma 3, della legge 17 agosto 1988, n. 400, su proposta del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, di concerto con il Ministro della salute, sentita la Conferenza unificata di cui all'articolo 8 del decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281. In caso di attuazione di successive direttive comunitarie che modificano le modalità esecutive e le caratteristiche di ordine tecnico previste in tali allegati, alla modifica si provvede mediante appositi decreti da adottare ai sensi dell'articolo 13 della legge 4 febbraio 2005, n. 11, su proposta del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, di concerto con il Ministro della salute.

7. Dall'attuazione del presente decreto non devono derivare nuovi o maggiori oneri, né minori entrate per la finanza pubblica.

Il presente decreto, munito del sigillo dello Stato, sarà inserito nella Raccolta ufficiale degli atti normativi della Repubblica italiana. È fatto obbligo a chiunque spetti di osservarlo e di farlo osservare.

Dato a Roma, addì 3 agosto 2007

NAPOLITANO

Prodi, Presidente del Consiglio dei Ministri

Bonino, Ministro per le politiche europee

Pecoraro Scanio, Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare

D'Alema, Ministro degli affari esteri Mastella, Ministro della giustizia

Padoa Schioppa, Ministro dell'economia e delle finanze

Turco, Ministro della salute

Lanzillotta, Ministro per gli affari regionali e le autonomie locali

Visto, il Guardasigilli: Mastella

Allegato I
(previsto dall'art. 3, comma 1)

Valori obiettivo per l'arsenico, il cadmio, il nichel e il benzo(a)pirene

Inquinante	Valore obiettivo [1] [2] [3]
Arsenico	6 ng/m ³
Cadmio	5 ng/m ³
Nichel	20 ng/m ³
Benzo(a)pirene	1 ng/m ³

[1] Il valore obiettivo é riferito al tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile.
[2] La media annuale calcolata deve essere espressa con una cifra decimale.
[3] Il valore obiettivo si intende superato anche se pari a quello indicato nella tabella, ma seguito da una qualsiasi cifra decimale diversa da zero.

Allegato II
(previsto dall'art. 4, comma 1)

**Soglie di valutazione superiore e inferiore
per arsenico, cadmio, nichel e benzo(a)pirene**

I. Soglie di valutazione superiore e inferiore

Si applicano le seguenti soglie di valutazione superiore e inferiore:

	Arsenico	Cadmio	Nichel	B(a)P
Soglia di valutazione superiore in percentuale del valore obiettivo	60% (3,6 ng/m ³)	60% (3 ng/m ³)	70% (14 ng/m ³)	60% (0,6 ng/m ³)
Soglia di valutazione inferiore in percentuale del valore obiettivo	40% (2,4 ng/m ³)	40% (2 ng/m ³)	50% (10 ng/m ³)	40% (0,4 ng/m ³)

II. Criteri per la determinazione del superamento delle soglie di valutazione superiore e inferiore

1. Il superamento delle soglie di valutazione superiore e delle soglie di valutazione inferiore deve essere determinato in base alle concentrazioni degli inquinanti nell'aria ambiente nei cinque anni civili precedenti. Il superamento si realizza se la soglia di valutazione é stata superata in almeno tre sui cinque anni civili precedenti.

2. Se non si dispone di dati sufficienti per i cinque anni civili precedenti, il superamento deve essere determinato mediante una combinazione di campagne di misurazione di breve durata, da effettuare nel periodo dell'anno e nei luoghi in cui si potrebbero registrare i massimi livelli di inquinamento, e tecniche di modellizzazione, utilizzando a tal fine anche le informazioni ricavate dagli inventari delle emissioni.

Allegato III
(previsto dall'art. 5, comma 1)

**Ubicazione e numero minimo delle stazioni di misurazione
delle concentrazioni in aria ambiente e dei tassi di deposizione**

I. Definizioni

- a) Stazioni di misurazione di traffico: stazioni ubicate in posizione tale che il livello di inquinamento è influenzato prevalentemente da emissioni da traffico, provenienti da strade limitrofe con intensità di traffico medio alta.
- b) Stazioni di misurazione di fondo: stazioni ubicate in posizione tale che il livello di inquinamento non è influenzato prevalentemente da emissioni da specifiche fonti (industrie, traffico, riscaldamento residenziale, ecc.) ma dal contributo integrato di tutte le fonti poste sopravento alla stazione rispetto alle direzioni predominanti dei venti nel sito.
- c) Concentrazioni di fondo: concentrazioni misurate da stazioni di misurazione di fondo o comunque rilevate con riferimento a luoghi non influenzati da emissioni derivanti da specifiche fonti (industrie, traffico, riscaldamento residenziale, ecc.), ma dal contributo integrato di tutte le fonti poste sopravento alla stazione rispetto alle direzioni predominanti dei venti.
- d) Stazioni di misurazione industriali: stazioni ubicate in posizione tale che il livello di inquinamento è influenzato prevalentemente da singole fonti industriali o da zone industriali limitrofe.
- e) Siti fissi di campionamento urbani: siti fissi inseriti in aree edificate in continuo o almeno in modo predominante.
- f) Siti fissi di campionamento suburbani: siti fissi inseriti in aree largamente edificate in cui sono presenti sia zone edificate, sia zone non urbanizzate.
- g) Siti fissi di campionamento rurali: siti fissi inseriti in tutte le aree diverse da quelle di cui alle lettere e) ed f). Il sito fisso si definisce rurale remoto se è localizzato ad una distanza maggiore di 50 km dalle fonti di emissione.

II. Ubicazione su macroscala

1. I siti fissi di campionamento devono essere individuati in modo da:

a) fornire dati sui livelli degli inquinanti presso le aree, ubicate all'interno di zone o agglomerati, nelle quali la popolazione, secondo la valutazione di cui all'articolo 4, può essere esposta, in modo diretto o indiretto, alle concentrazioni, calcolate come media su anno civile, più elevate tra quelle rilevate;

b) fornire dati sui livelli degli inquinanti che siano rappresentativi dell'esposizione della popolazione nelle aree, ubicate all'interno di zone o agglomerati, diverse da quelle di cui alla lettera a);

c) fornire dati sui tassi di deposizione totale utili a valutare l'esposizione indiretta della popolazione agli inquinanti attraverso la catena alimentare.

2. I siti fissi di campionamento devono essere individuati in modo tale da evitare misurazioni rappresentative di microambienti nelle immediate vicinanze.

3. L'area di rappresentatività delle stazioni di misurazione deve essere pari ad almeno 200 m² in caso di stazioni di traffico, ad almeno 250 m × 250 m, ove tecnicamente fattibile, in caso di stazioni industriali e ad alcuni km² in caso di stazioni di fondo in siti urbani.

4. Le stazioni di misurazione di fondo non devono essere influenzate da agglomerati o da insediamenti industriali localizzati entro pochi chilometri.

5. Al fine di valutare l'influenza delle fonti industriali devono essere confrontati i dati rilevati da almeno una stazione installata nei siti urbani o suburbani interessati da tali fonti con le concentrazioni di fondo relative agli stessi siti. Ove non si conoscano tali concentrazioni di fondo, deve essere installata, negli stessi siti, una stazione di fondo sottovento alla fonte industriale rispetto alla direzione predominante dei venti. La scelta dell'ubicazione di tali stazioni deve essere funzionale anche alla verifica degli effetti dell'applicazione delle migliori tecniche disponibili presso gli impianti industriali.

6. Le stazioni di misurazione devono essere ubicate in modo tale da risultare, per quanto possibile, rappresentative anche di aree simili a quelle in cui è inserito il sito fisso di campionamento, incluse quelle che non si situano nelle immediate vicinanze.

7. I siti fissi di campionamento previsti dal presente decreto devono coincidere con quelli previsti per la misurazione delle concentrazioni di materiale particolato PM10 salvo il caso in cui tale ubicazione non risulti funzionale alle finalità di cui al punto 1 del presente paragrafo.

III. Ubicazione su microscala

1. Alle stazioni di misurazione si applicano i seguenti criteri di ubicazione su microscala:

1.1 Il flusso d'aria intorno all'ingresso della sonda di prelievo deve essere libero da qualsiasi ostruzione. Al fine di evitare ostacoli al flusso dell'aria, il campionatore deve essere posto ad una distanza di alcuni metri rispetto ad edifici, balconi, alberi e altri ostacoli e, nel caso in cui si intendano valutare i livelli in prossimità degli edifici, ad una distanza di almeno 0,5 m dalla facciata dell'edificio più vicino.

1.2 Il punto di ingresso della sonda di prelievo deve essere collocato ad un'altezza compresa tra 1,5 m e 4 m sopra il livello del suolo. Una collocazione più elevata, fino al limite di 8 m, può essere richiesta in presenza di particolari situazioni o, anche oltre il limite di 8 m, nel caso in cui la stazione di misurazione sia rappresentativa di un'ampia zona.

1.3 Il punto di ingresso della sonda non deve essere posizionato nelle immediate vicinanze di fonti di emissione al fine di evitare l'aspirazione diretta di emissioni non disperse nell'aria ambiente.

1.4 Lo scarico del campionatore deve essere posizionato in modo da evitare il ricircolo dell'aria scaricata verso l'ingresso della sonda di prelievo.

1.5 I campionatori delle stazioni di misurazione di traffico devono essere localizzati ad almeno 4 m di distanza dal centro della corsia di traffico più vicina e ad almeno 25 m di distanza dal limite dei grandi incroci e da altri insediamenti caratterizzati da scarsa rappresentatività come i semafori, i parcheggi e le fermate degli autobus. Il punto di ingresso della sonda deve essere localizzato in modo tale che la stazione di misurazione rappresenti i livelli in prossimità degli edifici.

1.6 Per la misurazione della deposizione totale presso siti fissi di campionamento rurale, si applicano, in quanto compatibili, gli orientamenti e i criteri elaborati in sede di attuazione del programma EMEP, fermo restando quanto previsto dal presente allegato.

2. Nella realizzazione e nella collocazione delle stazioni di misurazione si deve tenere conto dei seguenti aspetti :

- assenza di fonti di interferenza,
- protezione rispetto all'esterno,
- possibilità di accesso,
- disponibilità di energia elettrica e di connessioni telefoniche,
- impatto visivo sull'ambiente esterno,
- sicurezza della popolazione e degli addetti,
- opportunità di effettuare il campionamento di altri inquinanti nello stesso sito fisso di campionamento,
- conformità agli strumenti di pianificazione territoriale.

IV. Documentazione e riesame della scelta del sito

1. Le procedure di selezione dei siti fissi di campionamento devono essere interamente documentate in fase di classificazione, ad esempio mediante fotografie dell'ambiente circostante in direzione nord, sud, est ed ovest e mappe dettagliate. La selezione deve essere riesaminata a intervalli regolari, producendo lo stesso tipo di documentazione.

V. Numero delle stazioni di misurazione nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni fisse costituiscono l'unica fonte di informazioni sulla qualità dell'aria ambiente

1. Fonti diffuse.

1.1 Nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni fisse costituiscono l'unica fonte di informazioni deve essere garantito un numero minimo di stazioni di misurazione di fondo e di traffico, per la valutazione della qualità dell'aria ambiente, corrispondente a quello indicato nella seguente tabella:

Abitanti dell'agglomerato o della zona (in migliaia)	Se le concentrazioni massime superano la soglia di valutazione superiore [1]		Se le concentrazioni massime sono comprese tra la soglia di valutazione superiore e quella inferiore	
	As, Cd, Ni	B(a)P	As, Cd, Ni	B(a)P
0-749	1	1 [2]	1	1
750-1.999	2	2	1	1
2.000-3.749	2	3	1	1
3.750-4.749	3	4	2	2
4.750-5.999	4	5	2	2
≥ 6.000	5	5	2	2

[1] Deve essere prevista almeno una stazione di misurazione di fondo in siti urbani. Per il benzo(a)pirene deve essere prevista anche una stazione di misurazione di traffico in prossimità di una zona di traffico intenso; tale obbligo non comporta un aumento del numero minimo di stazioni di misurazione indicato in tabella.

[2] In presenza di una sola stazione, la stessa deve essere una stazione di misurazione di fondo in siti urbani.

2. Fonti puntuali.

2.1 Nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni fisse costituiscono l'unica fonte di informazioni il numero di stazioni di misurazione industriali, per la valutazione della qualità dell'aria ambiente, deve essere calcolato tenendo conto dei livelli delle emissioni della fonte industriale, delle probabili modalità di distribuzione degli inquinanti nell'aria ambiente e della possibile esposizione della popolazione. L'ubicazione di tali stazioni deve essere finalizzata anche a verificare l'applicazione delle migliori tecniche disponibili presso gli impianti industriali.

Allegato IV
(previsto dall'art. 6, comma 1)

Obiettivi di qualità dei dati e standardizzazione dei volumi

I. Obiettivi di qualità dei dati

1. I dati ottenuti dalle misurazioni fisse, dalle misurazioni indicative, dalle tecniche di modellizzazione e dalle tecniche di stima obiettiva devono essere conformi ai seguenti obiettivi di qualità:

	B(a)P	As, Cd e Ni	Idrocarburi policiclici aromatici diversi dal B(a)P, Hg gassoso totale	Deposizione totale
Incertezza				
Misurazioni fisse e indicative	50%	40%	50%	70%
Tecniche di modellizzazione	60%	60%	60%	60%
Tecniche di stima obiettiva	100%	100%	100%	
Raccolta minima di dati validi				
Misurazioni fisse e indicative	90%	90%	90%	90%
Periodo minimo di copertura				
Misurazioni fisse	33%	50%		
Misurazioni indicative	14%	14%	14%	33%

2. L'incertezza, ad un livello di confidenza del 95%, deve essere determinata secondo i principi della "Guida all'espressione dell'incertezza di misura" (UNI CEI ENV 13005-2000), la metodologia ISO 5725:1994 e le indicazioni contenute nel rapporto CEN "Air quality — Approach to uncertainty estimation for ambient air reference measurement methods" (CR 14377:2002E).

3. Per le misurazioni fisse e indicative, le percentuali di incertezza riguardano le singole misurazioni che sono mediate sui tempi di prelievo prescritti ad un livello di confidenza del 95%. L'incertezza delle misure va interpretata come applicabile nell'intorno dell'opportuno valore obiettivo.

4. Le misurazioni fisse e indicative devono essere ripartite in modo uniforme nel corso dell'anno al fine di evitare risultati non rappresentativi.

5. Possono essere applicati periodi minimi di copertura inferiori a quelli indicati nella tabella di cui al punto 1, senza violare il limite del 14% per le misurazioni fisse e del 6% per le misurazioni indicative, purché si dimostri che è rispettata l'incertezza estesa al livello di confidenza del 95% riferita alla media annuale, calcolata a partire dagli obiettivi di qualità dei dati indicati in tabella sulla base della norma ISO 11222: 2002, "Air quality – Determination of the uncertainty of the time average of air quality measurements".

6. I requisiti relativi alla raccolta minima di dati validi e al periodo minimo di copertura non comprendono le perdite di dati dovute alla taratura periodica o alla manutenzione ordinaria della strumentazione.

7. Per le misurazioni fisse e indicative delle concentrazioni del benzo(a)pirene e degli idrocarburi policiclici aromatici il campionamento deve avere una durata di 24 ore. I singoli campioni prelevati durante un periodo non eccedente un mese possono essere combinati e analizzati come un campione unico, purché sia garantita la stabilità dei singoli campioni in tale periodo. In caso di difficoltà nella risoluzione analitica del benzo(b)fluorantene, del benzo(j)fluorantene e del benzo(k)fluorantene, le concentrazioni di tali inquinanti possono essere riportate come somma. Per le misurazioni fisse e indicative delle concentrazioni dell'arsenico, del cadmio e del nichel il campionamento deve avere, ove tecnicamente possibile, una durata di 24 ore.

8. I campionamenti di cui al punto 7 devono essere ripartiti in modo uniforme nel corso della settimana e dell'anno.

9. Per la misurazione dei tassi di deposizione il campionamento deve avere una durata di una settimana o di un mese. I campionamenti devono essere ripartiti in modo uniforme nel corso dell'anno. I tassi di deposizione devono essere espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ giornalieri.

10. Per la misurazione dei tassi di deposizione si può effettuare il campionamento della sola deposizione umida se si dimostra che la differenza con il campionamento della deposizione totale non supera il 10%.

11. Per le tecniche di modellizzazione l'incertezza corrisponde alla deviazione massima tra le concentrazioni determinate con tali tecniche e le concentrazioni determinate con le misurazioni, nel corso di un anno intero, indipendentemente dall'ordine cronologico dei periodi a cui si riferiscono i dati.

12. In caso di utilizzo di tecniche di modellizzazione, i dati devono essere accompagnati dalla descrizione del modello e da informazioni relative al grado di incertezza.

II. Standardizzazione dei volumi

1. Per le misurazioni fisse e indicative delle sostanze che devono essere analizzate nella frazione PM10 del materiale particolato, il volume campionato si riferisce alle condizioni ambiente.

Allegato V
(previsto dall'art. 7, comma 1)

Metodi di riferimento per la valutazione delle concentrazioni nell'aria ambiente e dei tassi di deposizione

1. Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi dell'arsenico, del cadmio e del nichel nell'aria ambiente.

Si applica la norma UNI EN 14902:2005 "Ambient air quality – Standard method for the measurements of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter".

2. Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente.

2.1 Si applica il metodo previsto dall'allegato VII del decreto del Ministro dell'ambiente 25 novembre 1994, come modificato dal punto 2.2., o il metodo previsto dalla norma ISO 12884:2000 "Ambient air - Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons - Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses" o il metodo previsto dalla norma ISO 16362:2005 "Ambient air - Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography". Il campionatore d'aria deve possedere una testa di prelievo per il materiale particolato PM10 in conformità alla norma EN 12341. La frequenza del campionamento deve rispettare gli obiettivi di qualità previsti dall'allegato IV.

2.2 Nell'allegato VII del decreto del Ministro dell'ambiente in data 25 novembre 1994 la parola: "cicloesano" è sostituita, nel paragrafo "Principio del metodo", dalle seguenti: "diclorometano o toluene" e, nel paragrafo "Apparecchiatura e materiali", dalla seguente: "diclorometano"; nel paragrafo "Estrazione" le parole: "80 ml di cicloesano" sono sostituite dalle seguenti: "80 ml di diclorometano o toluene" e le parole: "50 ml di cicloesano" sono sostituite dalle seguenti: "50 ml di solvente"; nel paragrafo "Principio del metodo", dopo le parole: "Una quantità nota" sono inserite le seguenti: "della frazione PM10"; nel paragrafo "Concentrazione dell'estratto" la parola: "cicloesano" è soppressa; i paragrafi "Determinazione mediante metodi equivalenti" e "Efficienza di recupero: confronto con il metodo di riferimento" sono soppressi; la nota 3 è sostituita dalla seguente: "[3] Qualora venga adoperato un campionatore operante a diversa portata, si veda la nota 7"; in fine, le note 11, 13 e 18 sono sopresse.

3. Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi del mercurio nell'aria ambiente.

Si applica il metodo elaborato dal CNR, Istituto per l'inquinamento atmosferico, riportato nell'appendice I.

4. Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi dei tassi di deposizione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici.

Si applicano i metodi previsti dal Rapporto Istisan 06/38 dell'Istituto Superiore di Sanità.

5. Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi dei tassi di deposizione del mercurio.

Si applica il metodo elaborato dal CNR, Istituto per l'inquinamento atmosferico, riportato nell'appendice II.

6. I metodi di riferimento stabiliti dal Comitato europeo di normalizzazione (CEN) si sostituiscono, a decorrere dall'adozione delle relative norme, ai metodi di riferimento indicati nei punti precedenti.

7. E' ammesso l'utilizzo di metodi diversi da quelli di riferimento purché dotati di apposita certificazione di equivalenza, rilasciata secondo i principi, le metodologie e le procedure indicati nelle "Guidances for the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods" pubblicate dalla Commissione europea. Fino all'attuazione del decreto di cui all'articolo 6, comma 9, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, tale certificazione è rilasciata, su domanda dei soggetti interessati, dai Laboratori primari di riferimento per l'inquinamento atmosferico operanti presso il Consiglio nazionale delle ricerche e presso l'ISPESL, i quali provvedono tempestivamente a trasmettere alla competente Direzione generale del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare gli atti di certificazione, corredati dalla documentazione tecnica valutata ai fini del rilascio. E' altresì ammesso l'utilizzo di metodi la cui equivalenza sia stata certificata da enti di altri Paesi dell'Unione europea designati ai sensi dell'articolo 3 della direttiva 96/62/CE, purché rilasciata secondo i principi, le metodologie e le procedure indicati nelle "Guidances for the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods" pubblicate dalla Commissione europea.

Appendice I

METODO DI RIFERIMENTO PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI DEL MERCURIO TOTALE GASSOSO NELL'ARIA

1 Introduzione

Il mercurio in atmosfera è presente prevalentemente in forma gassosa come mercurio elementare (Hg^0) ed in misura minore come Metil e Dimetil mercurio (MHg; MMHg), cloruro di mercurio (HgCl_2), idrossido di mercurio [$\text{Hg}(\text{OH})_2$] e mercurio divalente libero (Hg^{2+}). L'insieme di tutte queste forme viene indicato come "Mercurio Totale Gassoso" (TGM).

2 Principio del metodo

Il mercurio presente in un campione d'aria può essere rimosso dallo stesso mediante il processo di amalgamazione con l'oro. Il principio su cui si basa il campionamento del TGM in atmosfera riportato nel presente metodo consiste proprio nell'amalgama che il mercurio gassoso forma con l'oro. Il mercurio in fase vapore viene campionato ad un flusso di 1 L/min per mezzo di dispositivi (trappole) di campionamento costituiti da un tubicino di quarzo della lunghezza di 10-12 cm e diametro interno di 4 mm contenenti o piccoli granuli di oro (1-2 mm) mescolati con granuli di quarzo (1 mm) o, in alternativa, piccoli granuli di quarzo ricoperti con un sottile film di oro. Dopo il campionamento, il mercurio viene riportato allo stato di vapore mediante desorbimento termico a 500°C e, successivamente, determinato analiticamente tramite Spettroscopia in Fluorescenza Atomica (CVAFS).

3 Materiale e Apparecchiature

3.1 Procedura di pulizia e preparazione materiale occorrente

- Cappa a flusso laminare di classe 100
- Guanti Antistatici
- Pinzette antistatiche
- Cuffie, guanti, camice
- Acqua Milli-Q 18 M Ω /cm
- Cappa aspirante
- Acetone
- Alconox
- Contenitori Polietilene
- Acido Cloridrico Ultrapuro
- Bagno termostato
- Acido Nitrico Ultrapuro
- Contenitori in polietilene muniti di coperchio
- Buste in polietilene con chiusura a zip

3.2 Materiale per campionamento

- Pompa per il vuoto con controllo di flusso
- MFC (Mass Flow Controller)
- Tubi in HDPE con attacco rapido
- Tubi in Tigon
- Porta-filtro
- Filtri in fibra di vetro da 47 mm
- Pinzette in teflon
- Trappole di campionamento
- Tubi Teflon
- Guanti antistatici
- Nastro di Teflon
- Etichette campioni
- Contenitori da trasporto

3.3 Analisi

- Rivelatore a fluorescenza atomica munito di mass flow controller per il gas (CVFAS)
- Mass Flow Controller (necessario nel caso in cui il rivelatore CVFAS non ne sia provvisto)
- Integratore
- Argon Ultra-Puro
- Resistenza Ni-Cr
- Trasformatore variabile
- Ventole di Raffreddamento
- Trappole di Campionamento
- Siringa Gas-Tight
- Porta di iniezione
- Bagno Termostato
- Mercurio metallico Tridistillato
- Contenitore mercurio
- Termometro ad Immersione certificato

4 Preparazione dei Campioni

4.1 Procedura di lavaggio

Tutto il materiale occorrente sia per il campionamento che per l'analisi (Tubi in teflon, raccordi, tappi, contenitori ecc.), deve essere pulito scrupolosamente per evitare tutte le possibili contaminazioni indirette dei campioni, secondo la seguente procedura:

- Il materiale occorrente deve essere sottoposto ad un primo lavaggio con acetone, poi ad un secondo lavaggio con acqua calda ed infine con detergente specifico

per analisi in tracce diluito. Si risciacqua abbondantemente, più volte, con acqua deionizzata.

- Sotto una cappa chimica si predispone una bacinella in polietilene munita di coperchio contenente HCl 3M (preparato con HCl ultra puro e acqua Milli-Q) immersa in un bagno ad acqua e termostato e si immerge tutto il materiale trattato in precedenza ad una temperatura di 80°C per 6 ore.
- Dopo 6 ore, si rimuove la bacinella dal bagno termostatico e si fa raffreddare a T ambiente.
- In una seconda bacinella munita di coperchio contenente HNO₃ 0.56 M (preparato con HNO₃ ultra puro e acqua Milli-Q) viene trasferito tutto il materiale trattato in precedenza con la soluzione di HCl e si lascia il tutto immerso per 72 ore a temperatura ambiente. Trascorse le 72 ore, si risciacqua il materiale con acqua Milli-Q e si asciuga usando aria ultra pura esente da mercurio¹.
- Tutto il materiale, pronto all'uso, viene riposto in triplice busta di polietilene con chiusura a Zip.

4.2 Preparazione delle Trappole d'oro e dei pre-Filtri

I granuli di oro o di quarzo ricoperti con oro, usati nelle trappole, vengono impaccati in un tubicino di quarzo di 10 – 12 cm di lunghezza avente all'interno due dentellature come illustrato in Figura 1.

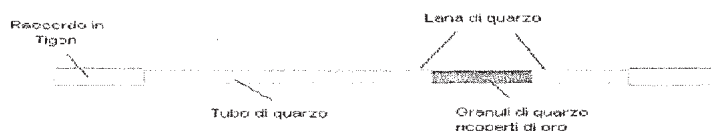


Fig.1 SCHEMA TRAPPOLA DI CAMPIONAMENTO

Figura 1 - Schema della trappola di Campionamento

Ogni trappola contiene approssimativamente 0.7 gr di granuli di quarzo ricoperti d'oro o di oro mescolato con granuli di quarzo e sono impaccati usando della lana di quarzo posizionata all'interno delle dentellature. I granuli, la lana di quarzo ed il tubicino devono essere condizionati a 600°C per un' ora prima della preparazione e tutto l'occorrente (tubicini, tappi e pinzette di teflon) deve essere pulito usando la procedura precedentemente descritta.

¹ L'Aria in bombole di grado UPP, deve essere ulteriormente purificata per lo scopo inserendo nella linea di utilizzo un filtro a carbone attivo.

Dopo la preparazione le trappole vengono identificate tramite un codice per poter rintracciare la data di preparazione, i bianchi e le risposte analitiche di ogni singola trappola.

Le trappole dopo la preparazione vengono condizionate mediante campionamento ad un flusso di circa 1L/min di aria esente da mercurio (aria zero) per due ore. L'aria zero viene ottenuta inserendo nella linea di campionamento, prima dell'ingresso dell'aria nella trappola, un filtro a carbone attivo.

Dopo il condizionamento la trappola si riscalda a 500°C per 5 minuti facendo passare un flusso di Argon a 300cc/min al fine di eliminare tutte le eventuali impurità presenti all'interno della trappola. Questa procedura di condizionamento e pulizia viene eseguita due volte prima che la trappola venga successivamente testata.

Prima di testare la trappola è necessario effettuare un bianco della stessa.

Il bianco della trappola viene eseguito su una trappola pulita e condizionata inserendo la trappola stessa nella linea analitica e riscaldandola a 500°C per 2 min. seguendo la procedura analitica di seguito descritta per i campioni.

La trappola viene testata inserendo una trappola condizionata e pulita, di cui sia noto il valore del bianco, nella linea analitica (Figura 2), al posto della trappola campione. Dopo aver collegato la trappola si lascia passare nella linea Argon UPP ad un flusso 30 cc/min. per 2 - 3 min. in modo da pulire la linea dall'aria ambiente. La pulizia della trappola campione si effettua attivando la resistenza R1 (Figura 2) e riscaldando la trappola per 2 min a 500 °C; a questo punto si attiva il raffreddamento della trappola mediante la ventola V1 e contemporaneamente si avvia il riscaldamento (R2) della trappola analitica per 2 min a 500°C. Si attiva, infine, la ventola V2 per il raffreddamento della trappola analitica.

A questo punto mediante la siringa si preleva una quantità nota di Hg dalla sorgente di vapore di mercurio (Figura 3) e si inietta nella porta di iniezione.

Si esegue, quindi, prima il desorbimento della trappola campione ed infine quello della trappola analitica. Il risultato ottenuto confrontato con uno standard non deve discostare dallo stesso più del 5%. Le trappole testate con la procedura sopra descritta vengono tappate alle due estremità e conservate in sacchetti di polietilene per un massimo di 7 giorni. Se non utilizzate per periodi superiori a 7 giorni è necessario effettuare un ulteriore bianco delle trappole per controllare eventuali contaminazioni delle stesse prima del loro utilizzo.

I bianchi delle trappole campione devono avere una concentrazione di mercurio inferiore ai 15 pg.

5 Campionamento

Il sito di campionamento deve essere selezionato in modo da evitare contaminazione e quindi risultati non-rappresentativi. La presa di campionamento (*inlet*) deve essere

posta ad una distanza maggiore di 1.5 m dal suolo e da altre superfici (i.e., muri ecc.) per evitare l'influenza di flussi locali.

Il sistema di campionamento è costituito da:

- un filtro in fibra di vetro (47 mm),
- due trappole in serie,
- una pompa di campionamento a basso flusso,
- un mass flow controller.

Il filtro in fibra di vetro serve per eliminare dal flusso di aria aspirato attraverso la trappola di campionamento, la frazione grossolana del particolato atmosferico che può interferire con l'analisi. Solitamente tutto il mercurio totale gassoso viene campionato dalla prima trappola. Se sulla trappola successiva viene rilevato del mercurio, la trappola campione deve essere sostituita.

Il filtro in fibra di vetro prima di essere utilizzato deve essere pre-condizionato in muffola a 500°C per un' ora ed immediatamente riposto con delle pinzette di teflon, precedentemente lavate, in porta-filtri anche essi puliti, ben sigillati con del teflon e conservati in tripla busta a chiusura ermetica a -40°C.

6 Analisi

Il mercurio in fase vapore campionato nelle trappole viene desorbito termicamente a 500°C secondo la procedura precedentemente descritta. Il mercurio presente nel campione d'aria desorbito dalla trappola viene trasportato con un flusso di Argon ultra puro (5.0) (carrier gas) all'interno della cella di misura del rivelatore a fluorescenza (CVAFS) ed il segnale è acquisito da un integratore.

6.1 Analisi ed Acquisizione dei Dati

Il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) per l'analisi del mercurio in fase vapore può essere utilizzato in un normale laboratorio poiché i rischi di contaminazione dei campioni sono minimi.

Durante il normale funzionamento dello strumento il flusso di Argon 5.0 (Carrier Gas) viene mantenuto a 35 cc/min da un Mass Flow Controller (MFC) a monte dello strumento per una maggiore caratterizzazione ed individuazione del picco durante l'analisi.

La pressione della bombola di Argon viene regolata a 50 PSI e, all'uscita di quest'ultima, viene posta una trappola filtro prima dell'ingresso nella linea analitica al fine di evitare contaminazioni di mercurio derivanti dalla bombola stessa.

L'analisi della trappola campione prevede l'inserimento della stessa nella linea analitica. Tramite piccoli tubi di innesto in Viton la trappola campione viene collegata a tubi di teflon di ¼" che a loro volta collegano le varie parti del sistema analitico, trappola filtro, trappola campione, trappola analitica e rivelatore (Figura 2).

In particolare, la trappola campione viene inserita all'interno della resistenza che copre completamente la sezione della trappola contenente l'impacco (granuli d'oro/quarzo). Un flusso di Argon viene fatto passare all'interno di tutta la linea per 2 min. in modo da pulire la linea stessa dall'aria ambiente filtrata durante l'inserimento della trappola e per eliminare l'eventuale umidità dalla trappola stessa.

Nella linea analitica, il mercurio è termicamente desorbito dalla trappola campione e successivamente amalgamato nella trappola analitica a temperatura ambiente. Il desorbimento avviene tramite l'attivazione di una resistenza in Nichel-Cromo avvolta intorno alla trappola nel segmento in cui si trova l'impacco dei granuli. Due ventole provvedono successivamente al raffreddamento delle trappole (trappola campione e trappola analitica).

In particolare, ad un Time-Controller vengono collegate le resistenze e le ventole in modo da poter impostare dei tempi di attivazione/disattivazione e le temperature delle resistenze (Figura 2). Come prima operazione si riscalda la resistenza della trappola campione (R1) per 2 min., quindi si procede al suo raffreddamento mediante l'attivazione della ventola (V1) e contemporaneamente si attiva il riscaldamento della resistenza della trappola analitica (R2), quindi l'integratore collegato al rivelatore acquisisce il segnale.

Durante il riscaldamento il flusso del gas carrier trasporta il campione nella cella del rivelatore a fluorescenza, dove l'integratore fornisce l'area del picco corrispondente alla concentrazione di atomi di mercurio presenti nel campione. Alla fine del desorbimento si raffredda la trappola analitica (R2) attivando la ventola (V2) per 2,5 minuti.

L'analizzatore (CVAFS) deve essere settato in modo da dare una risposta di 1000mV per 1 ng di standard mentre la linea di base viene impostata a 5 mV.

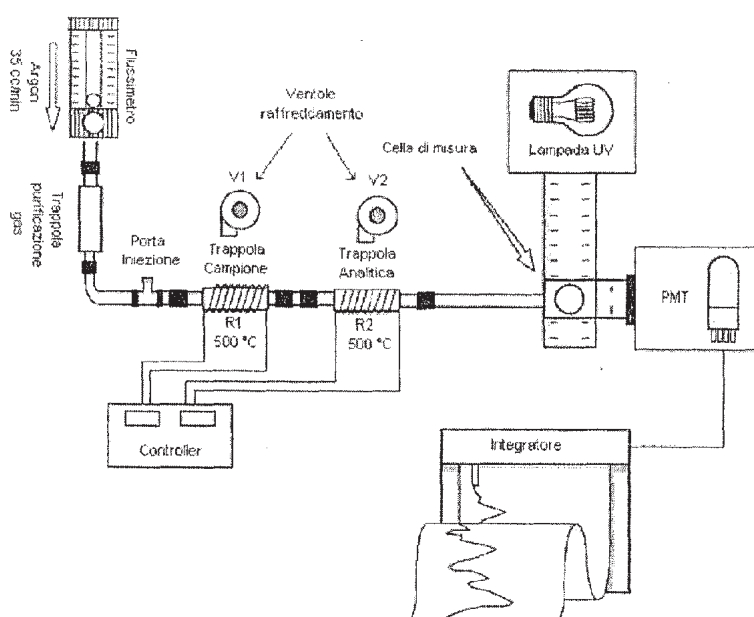


Figura 2 – Schema del sistema analitico

6.2 Curva di Calibrazione e controlli Standard

La Curva di Calibrazione viene costruita iniettando nella linea analitica differenti volumi di mercurio gassoso prelevati da una sorgente di mercurio termostata. Le quantità di mercurio prelevate sono fortemente dipendenti dalla temperatura del mercurio stesso usato come standard. Questa relazione è descritta dalla Legge dei Gas Ideali. La quantità di mercurio iniettato deve essere compreso nel range dei campioni che si sottoporranno ad analisi. Nella Tabella 1 sono indicate le concentrazioni di mercurio alle rispettive temperature di prelievo.

Tabella 1 - Concentrazione di mercurio in funzione della temperatura

°C	pg/μL	°C	pg/μL	°C	pg/μL	°C	pg/μL	°C	pg/μL
5.0	3.519	11.0	6.070	17.0	10.232	23.0	16.879	29.0	27.285
5.1	3.552	11.1	6.124	17.1	10.319	23.1	17.017	29.1	27.500
5.2	3.585	11.2	6.179	17.2	10.407	23.2	17.157	29.2	27.716
5.3	3.619	11.3	6.234	17.3	10.496	23.3	17.297	29.3	27.934
5.4	3.652	11.4	6.289	17.4	10.586	23.4	17.439	29.4	28.154
5.5	3.686	11.5	6.345	17.5	10.676	23.5	17.581	29.5	28.375
5.6	3.720	11.6	6.402	17.6	10.767	23.6	17.725	29.6	28.597
5.7	3.755	11.7	6.459	17.7	10.859	23.7	17.870	29.7	28.821
5.8	3.790	11.8	6.516	17.8	10.951	23.8	18.016	29.8	29.047
5.9	3.825	11.9	6.574	17.9	11.044	23.9	18.163	29.9	29.275
6.0	3.860	12.0	6.632	18.0	11.138	24.0	18.311	30.0	29.504
6.1	3.896	12.1	6.691	18.1	11.233	24.1	18.460	30.1	29.734
6.2	3.932	12.2	6.750	18.2	11.328	24.2	18.610	30.2	29.966
6.3	3.968	12.3	6.810	18.3	11.424	24.3	18.761	30.3	30.200
6.4	4.005	12.4	6.870	18.4	11.521	24.4	18.914	30.4	30.436
6.5	4.042	12.5	6.931	18.5	11.619	24.5	19.068	30.5	30.673
6.6	4.079	12.6	6.992	18.6	11.717	24.6	19.222	30.6	30.912
6.7	4.117	12.7	7.054	18.7	11.816	24.7	19.378	30.7	31.153
6.8	4.155	12.8	7.116	18.8	11.916	24.8	19.535	30.8	31.395
6.9	4.193	12.9	7.179	18.9	12.017	24.9	19.694	30.9	31.639
7.0	4.232	13.0	7.242	19.0	12.118	25.0	19.853	31.0	31.885
7.1	4.271	13.1	7.306	19.1	12.220	25.1	20.014	31.1	32.133
7.2	4.310	13.2	7.370	19.2	12.323	25.2	20.175	31.2	32.382
7.3	4.349	13.3	7.435	19.3	12.427	25.3	20.338	31.3	32.633
7.4	4.389	13.4	7.500	19.4	12.531	25.4	20.502	31.4	32.886
7.5	4.429	13.5	7.566	19.5	12.637	25.5	20.668	31.5	33.141
7.6	4.470	13.6	7.632	19.6	12.743	25.6	20.834	31.6	33.397
7.7	4.511	13.7	7.699	19.7	12.850	25.7	21.002	31.7	33.656
7.8	4.552	13.8	7.766	19.8	12.958	25.8	21.171	31.8	33.916
7.9	4.594	13.9	7.834	19.9	13.067	25.9	21.342	31.9	34.178
8.0	4.636	14.0	7.903	20.0	13.176	26.0	21.513	32.0	34.441
8.1	4.678	14.1	7.972	20.1	13.286	26.1	21.686	32.1	34.707
8.2	4.721	14.2	8.041	20.2	13.398	26.2	21.860	32.2	34.975
8.3	4.764	14.3	8.112	20.3	13.510	26.3	22.035	32.3	35.244
8.4	4.807	14.4	8.182	20.4	13.622	26.4	22.212	32.4	35.515
8.5	4.851	14.5	8.254	20.5	13.736	26.5	22.390	32.5	35.788
8.6	4.895	14.6	8.325	20.6	13.851	26.6	22.569	32.6	36.064
8.7	4.939	14.7	8.398	20.7	13.966	26.7	22.750	32.7	36.341

8.8	4.984	14.8	8.471	20.8	14.083	26.8	22.932	32.8	36.620
8.9	5.029	14.9	8.544	20.9	14.200	26.9	23.115	32.9	36.901
9.0	5.075	15.0	8.619	21.0	14.318	27.0	23.300	33.0	37.183
9.1	5.121	15.1	8.693	21.1	14.437	27.1	23.485	33.1	37.468
9.2	5.167	15.2	8.769	21.2	14.557	27.2	23.673	33.2	37.755
9.3	5.214	15.3	8.845	21.3	14.678	27.3	23.861	33.3	38.044
9.4	5.261	15.4	8.921	21.4	14.800	27.4	24.051	33.4	38.335
9.5	5.308	15.5	8.998	21.5	14.923	27.5	24.243	33.5	38.628
9.6	5.356	15.6	9.076	21.6	15.046	27.6	24.435	33.6	38.923
9.7	5.405	15.7	9.155	21.7	15.171	27.7	24.630	33.7	39.220
9.8	5.453	15.8	9.234	21.8	15.296	27.8	24.825	33.8	39.519
9.9	5.502	15.9	9.313	21.9	15.423	27.9	25.022	33.9	39.820
10.0	5.552	16.0	9.393	22.0	15.550	28.0	25.221	34.0	40.123
10.1	5.602	16.1	9.474	22.1	15.679	28.1	25.420	34.1	40.429
10.2	5.652	16.2	9.556	22.2	15.808	28.2	25.622	34.2	40.736
10.3	5.703	16.3	9.638	22.3	15.938	28.3	25.824	34.3	41.046
10.4	5.754	16.4	9.721	22.4	16.070	28.4	26.029	34.4	41.357
10.5	5.806	16.5	9.804	22.5	16.202	28.5	26.234	34.5	41.671
10.6	5.858	16.6	9.889	22.6	16.335	28.6	26.442	34.6	41.987
10.7	5.910	16.7	9.973	22.7	16.470	28.7	26.650	34.7	42.306
10.8	5.963	16.8	10.059	22.8	16.605	28.8	26.860	34.8	42.626
10.9	6.016	16.9	10.145	22.9	16.742	28.9	27.072	34.9	42.949

Gli Standard per ogni iniezione vengono prelevati dallo spazio di testa di un contenitore di 150 ml contenente 2-3 ml di mercurio metallico e mantenuto al di sotto della temperatura ambiente di 4 – 5 °C tramite il ricircolo di acqua di raffreddamento in un bagno termostato (Figura 3). La temperatura del contenitore va tenuta al di sotto della temperatura ambiente altrimenti durante il prelievo il mercurio gassoso condenserà all'interno della siringa.

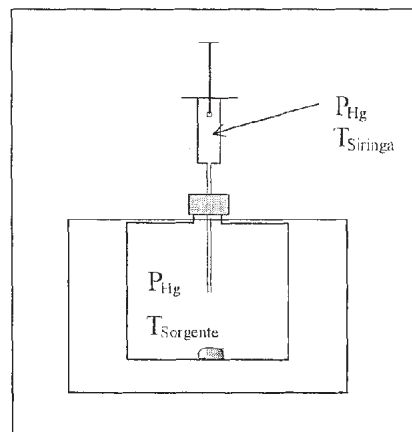


Figura 3 - Schema dell'unità di calibrazione ²

² L'unità di calibrazione deve essere controllata settimanalmente al fine di valutare se la superficie del mercurio metallico si sia o meno ossidata a causa dell'ossigeno presente nel contenitore. L'ossidazione eventualmente presente si vede dalla decolorazione della superficie del mercurio dovuta allo strato di ossidi formatosi. L'ossidazione può essere eliminata solo facendo gorgogliare azoto per 15 min. all'interno del contenitore. Altro caso di contaminazione consiste nella presenza di acqua all'interno del contenitore che si nota ruotando il contenitore stesso ed osservando l'adesione del mercurio sulle superfici dello stesso.

Nel contenitore contenente il mercurio viene periodicamente fatto circolare un flusso di Azoto per ripulire l'ambiente interno dall'ossigeno che andrebbe a ossidare la superficie del mercurio presente all'interno. Il mercurio gassoso deve essere prelevato con una siringa graduata GASTIGHT ed iniettato nella linea analitica come un normale campione da analizzare.

All'inizio di ogni serie di analisi la siringa deve essere condizionata per almeno 15 min. lasciando tutto l'ago inserito nel setto del calibratore e spingendo lo stantuffo 2 o 3 volte su e giù per poi lasciarlo in posizione di massimo carico per 15 minuti. Nel frattempo si inserisce la porta di iniezione nella linea analitica a monte della trappola di campionamento pulita. Trascorsi i quindici minuti la siringa è pronta per l'uso.

La Curva di Calibrazione viene costruita con cinque punti partendo da un punto a 0 μL di standard iniettato. Il punto a 0 μL rappresenta la quantità di mercurio presente nell'ago e nella porta di iniezione, ed il valore dovrebbe essere compreso tra 1-6 pg. Se il punto a 0 μL da un valore più alto di 10 pg verificare il setto della porta di iniezione e se necessario sostituirlo. Dopo trenta iniezioni tra standard e controlli vari il setto della porta di iniezione deve essere sostituito. Dopo l'iniezione si riporta la siringa nel Calibratore, si porta lo stantuffo su e giù per tre volte e lo si lascia in posizione di massimo carico pronto per la prossima iniezione. Dopo che la trappola campione è stata caricata con la quantità di mercurio precedentemente iniettata, si esegue il desorbimento termico e il mercurio rilasciato viene intrappolato sulla trappola analitica. Si esegue la procedura descritta per l'analisi dei campioni annotando ad ogni iniezione sia i μL di Hg che la temperatura del bagno termostatico.

Ogni punto della calibrazione va eseguito per tre volte. Dopo aver calcolato il valore medio dell'area relativo ad ogni punto, si calcola la regressione lineare dei punti per stabilire l' r^2 . La pendenza della retta deve essere tale che l'intercetta passi per lo zero degli assi e l'area dello standard a 0 μL di Hg viene sottratta all'area degli altri punti.

L' r^2 deve essere $\geq 0,999$ ed ogni punto della curva non deve discostare più del 5% del suo valore reale. Se non si soddisfano questi requisiti, i punti errati devono essere ripetuti e la regressione lineare ricalcolata.

Ogni sei campioni devono essere effettuati degli Standard di controllo posizionando una trappola pulita nella linea analitica e iniettando uno standard. Se il valore dello standard si discosta di oltre il 5% dal valore iniziale della curva di calibrazione, significa che la sensibilità dello strumento è cambiata e quindi si deve ricalcolare la curva.

6.3 Calcolo della Concentrazione di mercurio nei Campioni

La Concentrazione di mercurio presente nelle trappole campione viene misurata in ng/m^3 .

Si trasformano in concentrazione i valori delle aree dei campioni analizzati mediante l'equazione della retta ottenuta dalla curva di calibrazione, si sottrae il valore del bianco relativo alla trappola ottenuto come descritto nella procedura di preparazione delle trappole ed infine la concentrazione si ottiene dal rapporto con il volume di aria campionata espresso in m³.

7 Risoluzione dei Problemi

- Uno dei problemi più ricorrenti è quello di un cattivo funzionamento delle trappole che, come accennato in precedenza, devono essere identificate. Ogni campione deve essere associato alla o alle singole trappole in modo da tracciare un'analisi dell'efficienza di campionamento delle stesse. Il contatto delle trappole con fumi organici o il surriscaldamento delle stesse possono renderle inutilizzabili.
- Altra fonte di interferenza può essere dovuta alla presenza di acqua nel contenitore del calibratore; in tal caso è necessario versarne il contenuto, lavare bene con HNO₃ 0.56M e lasciar asciugare. Successivamente si riempie nuovamente il contenitore con 2-3 ml di mercurio metallico e si lascia passare all'interno un flusso di azoto per 5 min. Si ripone a questo punto il contenitore nel bagno termostato e si lascia stabilizzare per almeno tre ore.
- Se durante l'analisi degli standard si osservano basse concentrazioni rispetto a quelle attese, è possibile che vi sia una perdita nella linea analitica o di sensibilità del rivelatore oppure nella porta di iniezione.
- Se durante l'analisi si osservano picchi molto larghi o non se ne rilevano affatto, il problema potrebbe derivare da una possibile perdita nella linea analitica. L'allargamento dei picchi può anche essere dovuto ad un basso flusso di gas carrier oppure ad un inadeguato riscaldamento delle trappole. In questi casi è consigliabile:
 - Controllare tutta la linea analitica
 - Controllare il flusso del gas carrier
 - Controllare la temperatura di desorbimento delle trappole.
- Se si osserva un picco largo subito dopo il picco analitico il problema potrebbe derivare da un danno chimico o termico subito dalla trappola analitica da cui deriva un rilascio di atomi d'oro che migrano fino al rivelatore. In questi casi è consigliabile sostituire la trappola analitica.
- Se la linea di base risulta non stabile è possibile che la lampada UV si sia esaurita. Dopo la sostituzione della stessa lo strumento si deve stabilizzare per almeno 24 ore fin quando la lampada non va a regime. Se il problema persiste, la causa potrebbe derivare da fluttuazioni di corrente o variazioni della temperatura interna della lampada.

La temperatura ambiente della stanza dove viene utilizzato il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) deve essere mantenuta tra i 20-22°C. Per temperature superiori ai 26 °C, potrebbe verificarsi un incremento del rumore di fondo.

8 Obiettivi di Qualità

- Tutti gli operatori devono essere istruiti per seguire le procedure che minimizzino tutte le possibili contaminazioni dei campioni.
- Il duplice campionamento è vivamente consigliato per poter quantificare la precisione del metodo.
- Il campionamento che prevede l'utilizzo di due trappole in serie è consigliato al fine di valutare l'efficienza di campionamento.
- Minimo il 25% dei campioni deve essere composto da bianchi di campo ed analitici.
- Periodicamente si deve procedere alla manutenzione del rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS), includendo, se necessario, sostituzione della lampada UV, pulizia della cella e dei tubi in teflon della linea analitica.

9 Bibliografia

Pirrone, N. (Chair of the EU Working Group), Ahrens R., Barregård L., Boffetta P., Borowiak A., Ehrlich H.C., Fernandez R., Grandjean P., Hansen J.C., Horvat M., Munthe J., Pacyna J.M., Petersen G., Steinnes E. and Wichmann-Fiebig M. (2001) *EU Ambient Air Pollution by Mercury (Hg) - Position Paper on Mercury*. European Commission Publisher, Office for Official Publications of the European Communities, Brussels, ISBN 92-894-2053-7.

Munthe, J., Wangberg, I., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Ferrara, R., Ebinghaus, R., Feng, R., Gardfeldt, K., Keeler, G.J., Lanzillotta, E., Lindberg, S.E., Lu, J., Mamane, Y., Prestbo, E., Schmolke, S., Schroder, W.H., Sommar, J., Sprovieri, F., Stevens, R.K., Stratton, W., Tuncel, G., Urba, A. (2001) *Intercomparison of Methods for Sampling and Analysis of Atmospheric Mercury Species*. Atmospheric Environment. Vol. 35, 3007-3017.

Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, Å., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gardfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Osnat, Y., Prestbo E., Sommar, J., Schmolke, S., Spain, G., Sprovieri, F., Tuncel, G. (2001) *Atmospheric Mercury Distributions in Northern Europe and in the Mediterranean Region*. Atmospheric Environment. 35, 3019-3025.

Sprovieri, F., Pirrone, N., Gardfeldt, K., Sommar, J. (2003) *Mercury Speciation in the Marine Boundary Layer along a 6000 km Cruise path around the Mediterranean Sea*. Atmospheric Environment. Vol. 37- S1, 63-71.

Pirrone, N. and Wichmann-Fiebig, M. (2003) *Some Recommendations on Mercury Measurements and Research Activities in the European Union*. Atmospheric Environment. **Vol.** 37, S-1, 3-8.

Sprovieri, F., Pirrone, N.; Landis, M.S.; Stevens, R.K. (2005) *Oxidation of Gaseous Elemental Mercury to Gaseous Divalent Mercury during 2003 Polar Sunrise at Ny-Alesund*. Environmental Science and Technology, **Vol.** 39 (23), 9156-9165.

Pirrone, N. and Mahaffey K. (2005) *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales*, Springer Verlag Publishers, Norwell, MA, USA, pp. 750.

Appendice II

METODO DI RIFERIMENTO PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI DEI TASSI DI DEPOSIZIONE DEL MERCURIO

1 Campionamento delle Deposizioni atmosferiche

1.1 Campionatori e materiali

Il campionamento delle deposizioni atmosferiche per la determinazione del mercurio viene effettuato mediante l'utilizzo di particolari campionatori. I materiali utilizzati (imbuto e bottiglie di raccolta) per il campionamento del mercurio devono essere di vetro borosilicato, di Teflon o PFA.

I campionatori utilizzati possono essere di due tipi:

- a) Campionatori tipo "wet only" che campionano solo quando un evento di deposizioni atmosferiche "wet" è in atto e sono quelli più comunemente usati poiché evitano la deposizione di particelle in assenza di deposizioni atmosferiche di tipo "wet".
- b) Campionatori tipo "bulk" (wet and dry) dove l'imbuto di raccolta rimane sempre aperto.

I campionatori devono essere in grado di campionare e conservare il campione durante tutte le stagioni e in tutte le condizioni climatiche. Pertanto devono essere provvisti di un sistema di termoregolazione della temperatura in modo tale da riscaldare durante l'inverno per fondere la neve e prevenire la formazione di ghiaccio nell'imbuto e nelle bottiglie, e raffreddare durante l'estate per prevenire l'evaporazione del campione. Per periodi di campionamento lunghi è necessario favorire la diffusione di mercurio elementare (Hg^0) dal campione di deposizioni atmosferiche raccolto, dal momento che il mercurio elementare potrebbe subire l'ossidazione a forme solubili in acqua e quindi contribuire all'aumento della concentrazione di mercurio presente nel campione raccolto. Questo è possibile usando un tubo capillare tra l'imbuto e la bottiglia. È anche necessario schermare il campione raccolto nella bottiglia dalla luce per evitare reazioni fotochimiche indotte che alterino la concentrazione di mercurio presente nel campione di deposizioni atmosferiche.

1.2 Procedura di Campionamento

La procedura descritta di seguito è quella seguita utilizzando il campionatore rappresentato in Figura 1. Per altre tipologie di campionatori può essere adottata la stessa procedura.

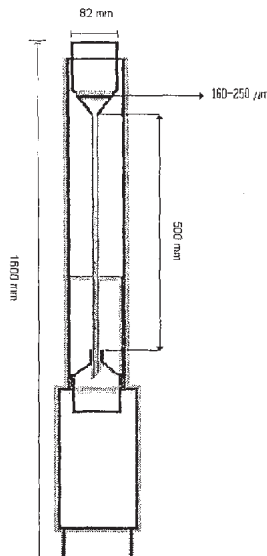


Figura 1 – Schema del campionatore tipo Bulk.

Tutto il materiale occorrente per il campionamento deve essere maneggiato con cura ed attenzione sia durante il trasporto che durante la fase di conservazione dei campioni. Le bottiglie utilizzate per il campionamento devono sempre essere poste in doppia busta, chiuse ermeticamente e maneggiate solo ed esclusivamente usando guanti sterili da laboratorio per evitare problemi di contaminazione dei campioni. Prima di utilizzare le bottiglie per il campionamento, aggiungere HCl ultrapuro 0.5% v/v nel caso si prevede un campionamento mensile. In alternativa, per periodi di campionamento inferiori a 2 settimane, si aggiunge al campione raccolto HCl ultrapuro 1% v/v.

Per controllare ulteriori problemi di contaminazione (i.e., insetti, materiale organico) durante il campionamento si raccomanda l'utilizzo in parallelo di due o tre campionatori. In tal modo, infatti, i campioni contaminati possono essere facilmente individuati e di conseguenza i risultati analitici eliminati.

1.3 Conservazione del campione

I Campioni delle deposizioni atmosferiche contengono basse quantità di elementi in tracce e quindi vanno manipolati con estrema cura per evitare contaminazioni dei campioni stessi. I campioni prelevati vanno stabilizzati, subito dopo il prelievo, con l'aggiunta di HCl ultrapuro 1% v/v, successivamente sigillati in sacchetti di polietilene e conservati in frigorifero a +4 °C. L'analisi può essere effettuata al massimo entro sei mesi.

1.4 Procedura di lavaggio

Tutto il materiale occorrente sia per il campionamento che per l'analisi (tubi in teflon, raccordi, tappi, contenitori ecc.) deve essere pulito in modo da evitare tutte le possibili contaminazioni indirette, secondo la seguente procedura:

- Il materiale occorrente va prima di tutto sciacquato con acetone, poi con acqua calda ed infine con detergente diluito specifico per l'analisi in tracce. Si risciacqua abbondantemente, più volte, con acqua deionizzata.
- Sotto cappa si predispone una bacinella in polietilene munita di coperchio contenente HCl 3M (preparato con HCl ultra puro e acqua Milli-Q) immersa in un bagno ad acqua e termostato e si immerge tutto il materiale trattato in precedenza ad una temperatura di 80°C per 6 ore.
- Dopo 6 ore, si rimuove la bacinella dal bagno termostatico e si fa raffreddare a temperatura ambiente.
- In una seconda bacinella munita di coperchio contenente HNO₃ 0.56 M (preparato con HNO₃ ultra puro e acqua Milli-Q) viene trasferito tutto il materiale trattato in precedenza con la soluzione di Acido Cloridrico e si lascia il tutto immerso per 72 ore a temperatura ambiente. Trascorse le 72 ore si risciacqua il tutto con acqua Milli-Q e si asciuga usando Aria ultra pura esente da mercurio¹.
- Tutto il materiale, pronto all'uso, viene riposto in triplice busta di polietilene con chiusura a Zip.

1.5 Controllo di Qualità

Tutti gli operatori devono essere istruiti al fine di seguire esattamente le procedure che eliminano e/o minimizzano tutte le possibili contaminazioni dei campioni.

Il duplice campionamento è vivamente consigliato per poter quantificare la precisione del metodo.

2 Principio del metodo

Il presente metodo viene utilizzato per la determinazione del mercurio totale nelle deposizioni atmosferiche. Il mercurio presente nelle sue varie forme, viene ossidato a mercurio divalente (Hg²⁺) per aggiunta al campione di Bromo mono-Cloruro (BrCl). Dopo 12 ore il BrCl viene neutralizzato con una soluzione di Idrossilammina Idrocloruro (NH₂OH·HCl). Tutto il mercurio divalente (Hg²⁺) viene ridotto a mercurio elementare (Hg⁰) per addizione al campione di Stagno Cloruro (SnCl₂).

Mediante la tecnica *purge and trap* con Azoto o Argon 5.0 i vapori di mercurio elementare vengono preconcentrati (secondo il principio dell'amalgama con l'oro) su

¹ L'Aria in bombole di grado UPP, deve essere ulteriormente purificata per lo scopo inserendo nella linea di utilizzo un filtro a carbone attivo.

una trappola contenente quarzo ricoperto di oro. Successivamente, per desorbimento termico della trappola (campione), i vapori di mercurio vengono trasportati nella linea analitica da un flusso di Argon (carrier gas) e amalgamati nuovamente su una seconda trappola (analitica). Si procede successivamente al desorbimento termico di quest'ultima ed il mercurio trasportato dal carrier nella cella di misura viene rilevato mediante fluorescenza atomica CVAFS (Cold-Vapor-Atomic-Fluorescence-Spectrometry).

L'Azoto o l'Argon utilizzato per il *purge and trap* del campione deve essere di elevato grado di purezza ed eventuali tracce di mercurio presenti devono essere eliminate mediante una trappola d'oro (Trappola filtro) inserita sulla linea del gas prima dell'ingresso nel gorgogliatore.

3 Campo di applicazione

Questo metodo consente la determinazione del mercurio totale nelle deposizioni atmosferiche nell'intervallo di concentrazione 0.04 - 100 ng/L. Per concentrazioni superiori a 100 ng/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

4 Materiale e Apparecchiature

- Rivelatore a fluorescenza atomica munito di mass flow controller per il gas (CVFAS)
- Mass Flow Controller (necessario nel caso in cui il rivelatore CVFAS non ne sia provvisto)
- Integratore o sistema equivalente di acquisizione segnale dal CVFAS
- Cappa a Flusso Laminare di Classe 100
- Argon 5.0
- Azoto 5.0
- Bilancia analitica precisione 0.1 g.
- Sistema di calibrazione costituito da: bagno termostatico ad acqua, termometro, ampolla di vetro per mercurio metallico, siringa gas tight
- Flussimetro a sfera regolabile a 300-500 cc/min.
- Flussimetro a sfera regolabile a 30-40 cc/min
- Gorgogliatori in vetro borosilicato
- Tubi in Teflon da ¼" e 1/8"
- Tubi in Teflon da 3/8" per la preparazione delle trappole di Soda Lime
- Raccordi Swagelook con attacco da 3/8" a ¼"
- Pompa di campionamento a basso flusso
- Trappole in quarzo
- Quarzo ricoperto d'oro
- Trappola di Soda Lime
- Guanti Anti-Statici
- Pinzette Anti-Statiche

- Occhiali, Cuffie e Camici
- Resistenze Ni-Cr
- Ventole di raffreddamento
- Contenitori in polietilene
- Bacinelle in teflon da 20 L con coperchio per procedura di lavaggio "acid clean"
- Rubinetto in Teflon
- Gorgogliatore per *purge and trap* da 100 ml
- Bottiglie in Teflon da 50, 100, 250, 500, 1000 ml
- Termometro digitale con sonda di temperatura > 500 °C

5 Reattivi

Tutti i reattivi, l'acqua utilizzata per il lavaggio della vetreria e dei materiali utilizzati per la preparazione delle soluzioni devono essere ad elevato grado di purezza.

Tutti i reagenti devono riportare: numero di lotto, data e procedura di preparazione.

Un Bianco reagenti deve essere effettuato per ogni reagente preparato.

5.1 Acido Cloridrico

Viene impiegato Acido Cloridrico concentrato ($d=1.40$) di grado ultrapuro.

5.2 Acido Nitrico

Viene impiegato Acido Nitrico di grado ultrapuro.

5.3 Acetone

Viene impiegato Acetone di grado ACS.

5.4 Acqua Milli-Q

Acqua Deionizzata con una conducibilità di 18 M Ω /cm, preparata da un sistema ad Osmosi-Inversa. Viene utilizzata per la preparazione di tutti i reagenti e per il risciacquo di tutta la vetreria e materiali utilizzati per l'analisi e il campionamento.

5.5 IdrossilAmmina Cloridrato

Si sciolgono 30 gr di $NH_2OH.HCl$ in acqua Milli-Q per arrivare al volume finale di 100 ml in un matraccio. Questa Soluzione viene purificata tramite l'aggiunta di 0,5 ml di $SnCl_2$ e lasciata gorgogliare per 12 ore con Azoto (esente da mercurio). La soluzione preparata deve essere conservata in una bottiglia scura di Teflon in frigorifero per un massimo di trenta giorni, allo scadere dei quali deve essere preparata nuovamente.

5.6 Bromo MonoCloruro

10.8 gr di Potassio Bromuro (KBr) vengono sciolti in 1 L di HCl Conc. di grado ultrapuro agitando la soluzione tramite un piccolo magnete rivestito in Teflon. Quando tutto il KBr è disciolto si aggiungono 15.2 gr. di Potassio Bromato (KBrO₃)². Questo processo porta alla formazione di Bromo e Cloro gassosi, pertanto tutto il trattamento deve essere effettuato rigorosamente sotto cappa chimica. Dopo l'aggiunta del sale, la soluzione deve raggiungere una colorazione giallo scuro. La soluzione di BrCl preparata deve esser conservata a temperatura ambiente sotto cappa. Tale soluzione deve essere preparata nuovamente ogni mese. Prima dell'addizione della quantità opportuna ai campioni da analizzare, deve essere effettuato un bianco della soluzione stessa come di seguito riportato nella procedura "bianco dei reattivi".

5.7 Cloruro Stannoso

In un matraccio da 100 ml si solubilizzano 20 gr di SnCl₂ con circa 70 ml di acqua Milli-Q; si aggiungono alla soluzione 10 ml di HCl Conc. di grado ultrapuro e si porta a volume con acqua Milli-Q. Per eliminare dalla soluzione eventuali tracce di mercurio si lascia passare all'interno della stessa un flusso di Azoto (esente da mercurio) a 300-400 cc/min per una notte. La soluzione preparata viene conservata in frigorifero a + 4 °C in una bottiglia di Teflon scura per un massimo di trenta giorni allo scadere dei quali la soluzione deve essere preparata nuovamente.

5.8 Soluzione Madre di mercurio

La soluzione Madre di mercurio è una soluzione standard (1000 mg/l in HNO₃).

5.9 Standard Secondario (100ng Hg/ml)

Lo Standard Secondario si ottiene trasferendo 100 µL della soluzione madre (1mg/ml in HNO₃) dentro un matraccio da 1L cui si aggiungono 5 ml di BrCl conc., si porta a volume con acqua Milli-Q e si agita vigorosamente. La soluzione è stabile per più di un anno.

5.10 Standard di Lavoro (2ng Hg/ml)

Lo Standard di Lavoro viene preparato prelevando 2 ml di Standard Secondario successivamente trasferiti in un matraccio da 100 ml, con l'aggiunta di 1ml di BrCl e portando a volume con acqua Milli-Q. Lo Standard di Lavoro deve essere preparato ogni trenta giorni.

² Per ridurre il contenuto di mercurio nei reagenti di partenza si consiglia di porre in muffola a 250 °C per una notte il KBr e il KBrO₃, quindi si lasciano raffreddare in essiccatore contenente gel di silice e carbone attivo. Quest'operazione è consigliata ogni qualvolta si deve preparare la soluzione di BrCl.

5.11 Lana di quarzo

Viene utilizzata per la preparazione delle trappole campione, trappole analitiche e trappole soda Lime. Prima dell'uso viene riposta in muffola a 500 °C per due/tre ore al fine di eliminare eventuali tracce di mercurio presenti all'interno della stessa, si lascia raffreddare in essiccatore contenente gel di silice e carbone attivo e si conserva il buste di polietilene con chiusura a zip.

5.12 Soda Lime (Calce Sodata)

La Trappola Soda Lime (Merk cod. 1.06839.1000) viene utilizzata per adsorbire l'umidità e gli alogeni nella fase di *Purge and Trap* del mercurio dal campione, poiché la presenza di umidità e/o alogeni riduce l'efficienza delle trappole e, quindi, l'affidabilità delle stesse.

La Trappola di Soda Lime può essere realizzata con un tubo di teflon della lunghezza di 10 cm e del diametro esterno di 3/8" con alle due estremità due raccordi in teflon tipo swagelook da 3/8" a 1/4" . L'impaccamento della trappola viene eseguito nel seguente modo: ad una delle due estremità avvitare lo swagelook in teflon, inserire dalla parte opposta uno strato di circa 1 cm di lana di quarzo, riempire il tubo con la Soda Lime fino a circa 1.5 cm dall'estremità del tubo, inserire uno strato di lana di quarzo di circa 1 cm e avvitare il secondo swagelok in teflon. Nelle due estremità da 1/4" inserire e avvitare due pezzi di tubo in Teflon da 1/4" della lunghezza appropriata per il posizionamento nella linea del *purge and trap* dove viene condizionata come descritto nella sezione 6.2.

5.13 Preparazione delle Trappole d'oro

I granuli di oro o di quarzo ricoperti con oro, usati nelle trappole vengono impaccati in un tubicino di quarzo di 10 – 12 cm di lunghezza avente all'interno due dentellature come illustrato in Figura 2.

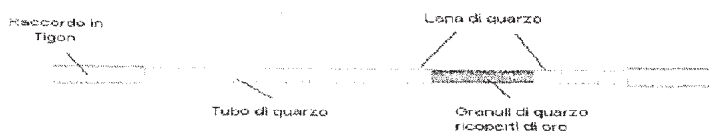


Fig.1 SCHEMA TRAPPOLA DI CAMPIONAMENTO

Figura 2 - Schema della trappola d'oro

Ogni trappola contiene approssimativamente 0.7 gr di granuli di quarzo ricoperti d'oro o di oro mescolato con granuli di quarzo e sono impaccati usando della lana di quarzo posizionata all'interno delle dentellature. I granuli, la lana di quarzo ed il tubicino devono essere condizionati a 600°C per un' ora prima della preparazione e tutto l'occorrente (tubicini, tappi e pinzette di teflon) deve essere pulito usando la procedura precedentemente descritta.

Dopo la preparazione le trappole vengono identificate tramite un codice per poter rintracciare la data di preparazione, i bianchi e le risposte analitiche di ogni singola trappola.

Le trappole prima dell'uso devono essere condizionate mediante riscaldamento a 500°C per 5 minuti facendo passare un flusso di Argon a 300cc/min al fine di eliminare tutte le eventuali impurità presenti all'interno della trappola. Questa procedura di condizionamento e pulizia viene eseguita due volte.

6 Analisi

6.1 Analisi dei campioni

Ad un'aliquota di campione da 100 ml, introdotta in bottiglie di teflon da 125 ml, si addiziona l'1% (v/v) di BrCl, si chiude la bottiglia e si lascia reagire al buio per almeno 24 ore agitando periodicamente. Nel caso in cui i campioni presentino un elevato contenuto di materiale particellare la quantità di BrCl che si aggiunge a 100 ml di campione deve essere del 5%. Allo scadere delle 24h la soluzione deve avere una colorazione giallina dovuta ad un eccesso di BrCl. Nel caso in cui la soluzione risulti incolore deve essere ripetuto il trattamento con il BrCl.

Nel gorgogliatore (Figura 3) si versano 100 ml di campione trattato con il BrCl. Si aggiungono 250 µL della soluzione di Idrossilamina cloridrato o una quantità maggiore rapportata alla quantità di BrCl aggiunta al campione, si chiude e si lascia reagire per 5 min. per ridurre l'eccesso di BrCl nella soluzione. Trascorsi i 5 min. la soluzione diventa incolore indicando che tutto il BrCl è stato ridotto.

Si aggiungono alla soluzione così trattata 500 µL di Cloruro Stannoso, si inserisce nella linea del *purge and trap* una trappola d'oro campione, precedentemente pulita, all'estremità libera della Soda Lime Trap (Figura 3), si apre il regolatore di gas impostato a 450 cc/min e la soluzione si lascia gorgogliare per 7 min. La trappola campione viene successivamente inserita nella linea analitica (Figura 4) assicurandosi che la parte contenente il quarzo ricoperto di oro sia completamente avvolta dalla resistenza. Si lascia passare un flusso di Argon per 2 min. all'interno della linea analitica in modo da pulire completamente la stessa dall'aria ambiente filtrata all'interno del sistema durante l'inserimento della trappola campione.

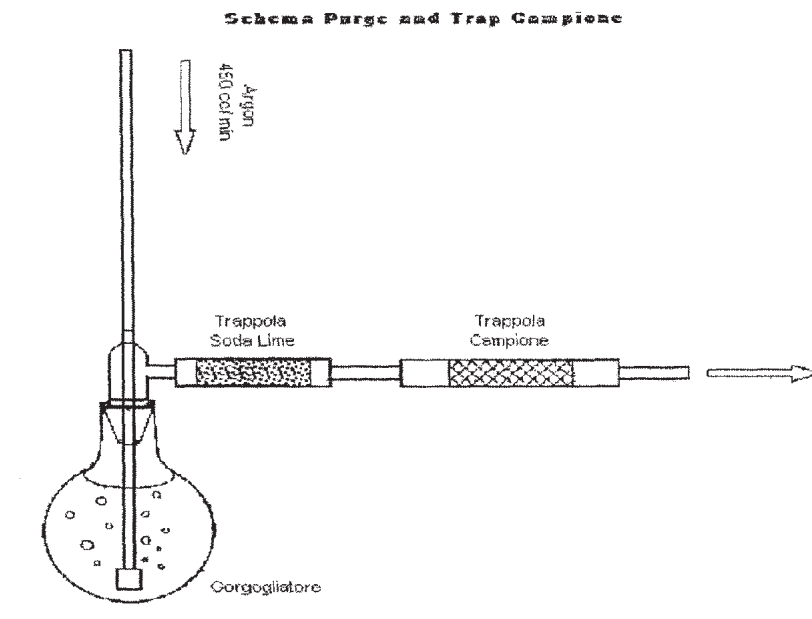


Figura 3 -- Schema della tecnica Purge and Trap

Si procede quindi al desorbimento della trappola campione attivando il riscaldamento della resistenza (R1) per 2 min.; il mercurio desorbito viene trasportato dal gas carrier nella linea ed intrappolato sulla seconda trappola del sistema (trappola analitica). Si procede quindi al raffreddamento della trappola campione mediante l'attivazione della ventola di raffreddamento (V1) e contemporaneamente si attiva il riscaldamento della resistenza (R2) per 2 min. all'interno della quale si trova la trappola analitica. Il mercurio desorbito viene trasportato per mezzo del gas Carrier (Argon), regolato a 35 cc/min da un mass flow controller (MFC), nella cella di misura del rivelatore a fluorescenza atomica. Alla fine dei due minuti si attiva la ventola (V2) per il raffreddamento della trappola analitica.

Il segnale del rivelatore viene acquisito mediante un integratore o un sistema di acquisizione dati per convertire il segnale in area usata successivamente per i calcoli. Il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) deve essere settato in modo da dare una risposta di 1000mV per 1 ng di standard di Hg, mentre la linea di base viene impostata a 5 mV.

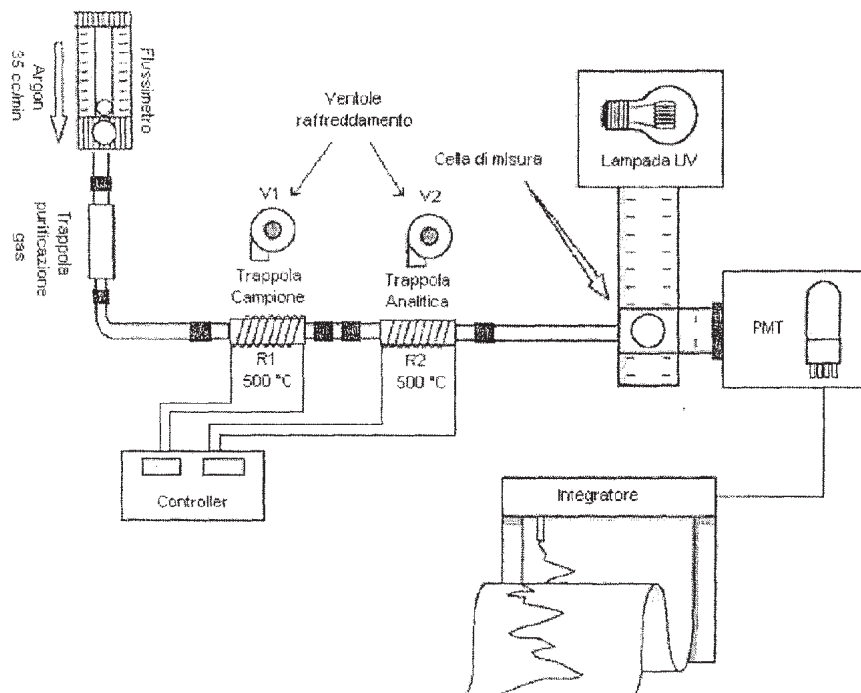


Figura 4 - Schema della Linea Analitica CVFAS

6.2 Condizionamento Trappola Soda lime e Pulizia del Sistema

Prima di analizzare la serie di campioni, è necessario condizionare la Trappola di Soda Lime e pulire la linea riempiendo il gorgogliatore con 50 ml di acqua Milli-Q, aggiungendo 1 ml di SnCl_2 e lasciando gorgogliare per 15–20 min. a 450cc/min. Successivamente si effettua un bianco di sistema per accertare l'assenza di contaminazioni.

6.2.1 Bianco di Sistema

Si collega una trappola pulita alla Trappola Soda Lime e si aggiunge 1 ml di SnCl_2 alla soluzione utilizzata precedentemente per la pulizia del sistema, quindi si lascia gorgogliare per 5 min. a 450cc/min.

Successivamente si procede all'analisi come descritto precedentemente per i campioni.

6.2.2 Bianco Reagenti

Prima di ogni serie di analisi deve essere effettuato un Bianco per testare i reagenti impiegati per l'analisi dei campioni. Il Bianco viene effettuato su un campione precedentemente analizzato e quindi esente da mercurio. Per un'aliquota di 100 ml di campione, si utilizzano: 1ml di BrCl , 0.25ml di $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ e 0.5ml di SnCl_2 .

Si inserisce una trappola pulita immediatamente dopo la Trappola Soda Lime e si lascia gorgogliare per 7 min. a 450cc/min. Successivamente si procede all'analisi come descritto precedentemente per i campioni.

Il risultato ottenuto servirà per determinare il limite di rilevabilità del metodo e per il calcolo della concentrazione del campione.

6.3 Curva di Calibrazione e Standard di Controllo

La curva di calibrazione deve essere effettuata prima di ogni serie di analisi, con un minimo di quattro punti.

Per ogni standard si inserisce una trappola campione pulita immediatamente dopo la Trappola Soda Lime. Nel gorgogliatore contenente 100 ml di acqua Milli-Q, si aggiunge l'aliquota di standard di lavoro e 1 ml di SnCl₂ e si lascia gorgogliare per 7 min. a 450 cc/min. Alla fine del processo si analizza la trappola campione seguendo la procedura descritta per il campione.

Gli Standard di controllo devono essere analizzati ogni sei campioni, nella maniera precedentemente descritta.

6.3.1 Calcolo della Concentrazione di mercurio

La Concentrazione di mercurio totale nelle deposizioni atmosferiche viene espressa in ng/L.

La Concentrazione di mercurio viene calcolata mediante la seguente formula:

$$\text{Hg ng/L} = \frac{C - B}{V} \times 1000$$

Dove:

C = Concentrazione in ng di Hg ricavata dalla curva di calibrazione

B = Concentrazione in ng di Hg del bianco calcolato come segue:

$$B = \text{Bianco dei reagenti} + \text{Bianco del sistema analitico}$$

V = Volume dell'Aliquota Analitica

7 Risoluzione dei Problemi

- Uno dei problemi più ricorrenti è quello di un cattivo funzionamento delle trappole che, come accennato in precedenza, devono essere identificate. Ogni campione deve essere associato alla o alle singole trappole in modo da tracciare un'analisi dell'andamento delle stesse nel corso delle determinazioni.

Il contatto delle trappole con vapori di alogeni o il surriscaldamento delle stesse possono renderle inutilizzabili.

Pertanto è consigliabile controllare spesso la Trappola Soda Lime, sostituirla quando necessario e controllare che la temperatura di desorbimento non superi i 550 °C.

- Se durante l'analisi si osserva una risposta bassa del rivelatore è possibile che vi sia qualche perdita all'interno della linea analitica o in quella di gorgogliamento. Ispezionare le trappole campione e Soda Lime e tutti i raccordi.
- Se durante l'analisi si osservano picchi molto larghi o non se ne rilevano affatto, il problema potrebbe derivare da una possibile perdita nella linea analitica. L'allargamento dei picchi può anch'essere dovuto da un basso flusso di gas o condensa all'interno delle trappole, oppure da un inadeguato riscaldamento. In questi casi è consigliabile sostituire le trappole.
- Se la linea di base risulta non stabile è possibile che la lampada UV sia esaurita. Dopo la sostituzione della stessa lo strumento si deve stabilizzare per almeno 24 ore fin quando la lampada non va a regime. Se il problema persiste, la causa potrebbe derivare da fluttuazioni di corrente o variazioni della temperatura interna della lampada.
- La temperatura ambiente della stanza dove viene utilizzato il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) deve essere mantenuta tra i 20-22°C. Per temperature superiori ai 26 °C potrebbe verificarsi un incremento del rumore di fondo.

8 Bibliografia

Horvat, M., Kotnik, J., Fajon, V., Logar, M., Zvonaric, T., Pirronc, N. (2003) *Speciation of Mercury in Surface and Deep-Sea waters in the Mediterranean Sea*. Atmospheric Environment, Vol. 37/S1 , 93-108.

CEN/TC 264/WG 25: *Speciation for Validation Measurements of a Method for Determination of Mercury in Ambient Air and Deposition*. (URL: <http://www.cs.iiia.cnr.it/CEN/index.htm>).