

## **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.**

Publicato sulla Gazzetta Ufficiale N. 213 del 13 Settembre 2007

#### 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 è 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 qualita' 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 piu' 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 finalita'

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 qualita' 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.

Avvertenza:

Il testo delle note qui pubblicato e' stato redatto dall'amministrazione competente per materia, ai sensi dell'art. 10, commi 2 e 3, del testo unico delle disposizioni sulla promulgazione delle leggi, sull'emanazione dei decreti del Presidente della Repubblica e sulle pubblicazioni ufficiali della Repubblica italiana, approvato con D.P.R. 28 dicembre 1985, n. 1092, al solo fine di facilitare la lettura delle disposizioni di legge modificate o alle quali e' operato il rinvio. Restano invariati il valore e l'efficacia degli atti legislativi qui trascritti.

Per regolamenti e direttive CE vengono forniti gli estremi di pubblicazioni nella Gazzetta Ufficiale dell'Unione europea (GUUE).

Note alle premesse:

- L'art. 76 della Costituzione stabilisce che l'esercizio della funzione legislativa non puo' essere delegato al Governo se non e soltanto per tempo limitato e per oggetti definiti con determinazione di principi e criteri direttivi.

- L'art. 87 della Costituzione conferisce, tra l'altro, al Presidente della Repubblica il potere di promulgare le leggi e di emanare i decreti aventi valore di legge ed i regolamenti.

- Il testo dell'art. 1 e dell'allegato A della legge 25 gennaio 2006, n. 29, recante disposizioni per l'adempimento di obblighi derivanti dall'appartenenza dell'Italia alle Comunita' europee (legge comunitaria 2005), pubblicata nella Gazzetta Ufficiale 8 febbraio 2006, n. 32, 2005, n. 9, e' il seguente:

“Art. 1 (Delega al Governo per l'attuazione di direttive comunitarie). - 1. Il Governo e' delegato ad adottare, entro il termine di diciotto mesi dalla data di entrata in vigore della presente legge, i decreti legislativi recanti le norme occorrenti per dare attuazione alle direttive comprese negli elenchi di cui agli allegati A e B.

2. I decreti legislativi sono adottati, nel rispetto dell'art. 14 della legge 23 agosto 1988, n. 400, su proposta del Presidente del Consiglio dei Ministri o del Ministro per le politiche comunitarie e del Ministro con competenza istituzionale prevalente per la materia, di concerto con i Ministri degli affari esteri, della giustizia, dell'economia e delle finanze e con gli altri Ministri interessati in relazione all'oggetto della direttiva.

3. Gli schemi dei decreti legislativi recanti

attuazione delle direttive comprese nell'elenco di cui all'allegato B, nonché, qualora sia previsto il ricorso a sanzioni penali, quelli relativi all'attuazione delle direttive elencate nell'allegato A, sono trasmessi, dopo l'acquisizione degli altri pareri previsti dalla legge, alla Camera dei deputati e al Senato della Repubblica perché su di essi sia espresso il parere dei competenti organi parlamentari. Decorsi quaranta giorni dalla data di trasmissione, i decreti sono emanati anche in mancanza del parere. Qualora il termine per l'espressione del parere parlamentare di cui al presente comma, ovvero i diversi termini previsti dai commi 4 e 9, scadano nei trenta giorni che precedono la scadenza dei termini previsti ai commi 1 o 5 o successivamente, questi ultimi sono prorogati di novanta giorni.

4. Gli schemi dei decreti legislativi recanti attuazione della direttiva 2003/123/CE, della direttiva 2004/9/CE, della direttiva 2004/36/CE, della direttiva 2004/49/CE, della direttiva 2004/50/CE, della direttiva 2004/54/CE, della direttiva 2004/80/CE, della direttiva 2004/81/CE, della direttiva 2004/83/CE, della direttiva 2004/113/CE della direttiva 2005/14/CE, della direttiva 2005/19/CE, della direttiva 2005/28/CE, della direttiva 2005/36/CE e della direttiva 2005/60/CE sono corredati dalla relazione tecnica di cui all'art. 11-ter, comma 2, della legge 5 agosto 1978, n. 468, e successive modificazioni. Su di essi è richiesto anche il parere delle commissioni parlamentari competenti per i profili finanziari. Il Governo, ove non intenda conformarsi alle condizioni formulate con riferimento all'esigenza di garantire il rispetto dell'art. 81, quarto comma, della Costituzione, ritrasmette alle Camere i testi, corredati dei necessari elementi integrativi di informazione, per i pareri definitivi delle commissioni competenti per i profili finanziari, che devono essere espressi entro venti giorni.

5. Entro diciotto mesi dalla data di entrata in vigore di ciascuno dei decreti legislativi di cui al comma 1, nel rispetto dei principi e criteri direttivi fissati dalla presente legge, il Governo può emanare, con la procedura indicata nei commi 2, 3 e 4, disposizioni integrative e correttive dei decreti legislativi emanati ai sensi del comma 1, fatto salvo quanto previsto dal comma 6.

6. Entro tre anni dalla data di entrata in vigore del decreto legislativo di cui al comma 1 adottato per l'attuazione della direttiva 2004/109/CE, di cui all'allegato B, il Governo, nel rispetto dei principi e criteri direttivi di cui all'art. 3 e con la procedura prevista dal presente articolo, può emanare disposizioni integrative e correttive al fine di tenere conto delle eventuali disposizioni di attuazione adottate dalla

Commissione europea secondo la procedura di cui all'art. 27, paragrafo 2, della medesima direttiva.

7. In relazione a quanto disposto dall'art. 117, quinto comma, della Costituzione e dall'art. 16, comma 3, della legge 4 febbraio 2005, n. 11, si applicano le disposizioni di cui all'art. 11, comma 8, della medesima legge n. 11 del 2005.

8. Il Ministro per le politiche comunitarie, nel caso in cui una o piu' deleghe di cui al comma 1 non risulti ancora esercitata trascorsi quattro mesi dal termine previsto dalla direttiva per la sua attuazione, trasmette alla Camera dei deputati e al Senato della Repubblica una relazione che dia conto dei motivi adottati dai Ministri con competenza istituzionale prevalente per la materia a giustificazione del ritardo. Il Ministro per le politiche comunitarie ogni quattro mesi informa altresì la Camera dei deputati e il Senato della Repubblica sullo stato di attuazione delle direttive da parte delle regioni e delle province autonome nelle materie di loro competenza.

9. Il Governo, quando non intende conformarsi ai pareri parlamentari di cui al comma 3, relativi a sanzioni penali contenute negli schemi di decreti legislativi recanti attuazione delle direttive comprese negli allegati A e B, ritrasmette con le sue osservazioni e con eventuali modificazioni i testi alla Camera dei deputati e al Senato della Repubblica. Decorsi trenta giorni dalla data di ritrasmissione, i decreti sono emanati anche in mancanza di nuovo parere.”

#### “Allegato A

2004/10/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, dell'11 febbraio 2004, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative all'applicazione dei principi di buona pratica di laboratorio e al controllo della loro applicazione per le prove sulle sostanze chimiche.

2004/23/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 31 marzo 2004, sulla definizione di norme di qualità e di sicurezza per la donazione, l'approvvigionamento, il controllo, la lavorazione, la conservazione, lo stoccaggio e la distribuzione di tessuti e cellule umani.

2004/41/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 21 aprile 2004, che abroga alcune direttive recanti norme sull'igiene dei prodotti alimentari e le disposizioni sanitarie per la produzione e la commercializzazione di determinati prodotti di origine animale destinati al consumo umano e che modifica la direttiva 89/662/CEE e la direttiva 92/118/CEE del Consiglio e la decisione 95/408/CE del Consiglio.

2004/68/CE del Consiglio, del 26 aprile 2004, che stabilisce norme di polizia sanitaria per le importazioni e

il transito nella Comunità di determinati ungulati vivi, che modifica la direttiva 90/426/CEE e la direttiva 92/65/CEE e che abroga la direttiva 72/462/CEE.

2004/107/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 15 dicembre 2004, concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente.

2004/114/CE del Consiglio, del 13 dicembre 2004, relativa alle condizioni di ammissione dei cittadini di Paesi terzi per motivi di studio, scambio di alunni, tirocinio non retribuito o volontariato.

2004/117/CE del Consiglio, del 22 dicembre 2004, che modifica la direttiva 66/401/CEE, la direttiva 66/402/CEE, la direttiva 2002/54/CE, la direttiva 2002/55/CE e la direttiva 2002/57/CE per quanto riguarda gli esami eseguiti sotto sorveglianza ufficiale e l'equivalenza delle sementi prodotte in Paesi terzi.

2005/1/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 9 marzo 2005, che modifica la direttiva 73/239/CEE, la direttiva 85/611/CEE, la direttiva 91/675/CEE, la direttiva 92/49/CEE e la direttiva 93/6/CEE del Consiglio e la direttiva 94/19/CE, la direttiva 98/78/CE, la direttiva 2000/12/CE, la direttiva 2001/34/CE, la direttiva 2002/83/CE e la direttiva 2002/87/CE al fine di istituire una nuova struttura organizzativa per i comitati del settore dei servizi finanziari.

2005/29/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, dell'11 maggio 2005, relativa alle pratiche commerciali sleali tra imprese e consumatori nel mercato interno e che modifica la direttiva 84/450/CEE del Consiglio e le direttive 97/7/CE, 98/27/CE e 2002/65/CE del Parlamento europeo e del Consiglio e il regolamento (CE) n. 2006/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio ("direttiva sulle pratiche commerciali sleali").

2005/50/CE della Commissione, dell'11 agosto 2005, relativa alla riclassificazione delle protesi articolari dell'anca, del ginocchio e della spalla nel quadro della direttiva 93/42/CEE concernente i dispositivi medici."

- Il testo dell'art. 14 della legge 23 agosto 1988, n. 400, recante: "Disciplina dell'attività di Governo e ordinamento della Presidenza del Consiglio dei Ministri", pubblicata nella Gazzetta Ufficiale 12 settembre 1988, n. 214, supplemento ordinario, così recita:

"Art. 14 (Decreti legislativi). - 1. I decreti legislativi adottati dal Governo ai sensi dell'art. 76 della Costituzione sono emanati dal Presidente della Repubblica con la denominazione di "decreto legislativo" e con l'indicazione, nel preambolo, della legge di delegazione, della deliberazione del Consiglio dei Ministri e degli altri adempimenti del procedimento prescritti dalla legge di delegazione.

2. L'emanazione del decreto legislativo deve avvenire entro il termine fissato dalla legge di delegazione; il testo del decreto legislativo adottato dal Governo e' trasmesso al Presidente della Repubblica, per la emanazione, almeno venti giorni prima della scadenza.

3. Se la delega legislativa si riferisce ad una pluralita' di oggetti distinti suscettibili di separata disciplina, il Governo puo' esercitarla mediante piu' atti successivi per uno o piu' degli oggetti predetti. In relazione al termine finale stabilito dalla legge di delegazione, il Governo informa periodicamente le Camere sui criteri che segue nell'organizzazione dell'esercizio della delega.

4. In ogni caso, qualora il termine previsto per l'esercizio della delega ecceda i due anni, il Governo e' tenuto a richiedere il parere delle Camere sugli schemi dei decreti delegati. Il parere e' espresso dalle commissioni permanenti delle due Camere competenti per materia entro sessanta giorni, indicando specificamente le eventuali disposizioni non ritenute corrispondenti alle direttive della legge di delegazione. Il Governo, nei trenta giorni successivi, esaminato il parere, ritrasmette, con le sue osservazioni e con eventuali modificazioni, i testi alle commissioni per il parere definitivo che deve essere espresso entro trenta giorni.”.

- La direttiva 15 dicembre 2004, n. 2004/107/CE del Parlamento europeo e del Consiglio “Concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente” e' pubblicata nella G.U.U.E. 26 gennaio 2005, n. L 23 ed entrata in vigore il 15 febbraio 2005.

- La decisione 97/101/CE della Commissione 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” e' pubblicata nella G.U.C.E. 5 febbraio 1997, n. L 35 ed e' entrata in vigore il 6 febbraio 1997.

- La decisione 2001/752/CE della commissione che modifica gli allegati della decisione 97/101/CE del Consiglio e' pubblicata nella G.U.C.E. 26 ottobre 2001, n. L 282.

- Il decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351 “Attuazione della direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualita' dell'aria ambiente” e' pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 13 ottobre 1999, n. 241.

- Il decreto ministeriale 1 ottobre 2002, n. 261 “Regolamento recante le direttive tecniche per la valutazione preliminare della qualita' dell'aria ambiente, 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” pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 20 novembre 2002, n. 272.

- Il testo dell'art. 2, comma 1, lettera h) e dell'art. 8, comma 1, del decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59 “Attuazione integrale della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento”, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 22 aprile 2005, n. 93, supplemento ordinario, e' il seguente:

“Art. 2 (Definizioni). - 1. Ai fini del presente decreto si intende per:

a) - g) (omissis);

h) norma di qualita' ambientale: la serie di requisiti, inclusi gli obiettivi di qualita', che sussistono in un dato momento in un determinato ambiente o in una specifica parte di esso, come stabilito nella normativa vigente in materia ambientale;”.

“Art. 8 (Migliori tecniche disponibili e norme di qualita' ambientale). - 1. Se, a seguito di una valutazione dell'autorita' competente, che tenga conto di tutte le emissioni coinvolte, risulta necessario applicare ad impianti, localizzati in una determinata area, misure piu' rigorose di quelle ottenibili con le migliori tecniche disponibili, al fine di assicurare in tale area il rispetto delle norme di qualita' ambientale, l'autorita' competente puo' prescrivere nelle autorizzazioni integrate ambientali misure supplementari particolari piu' rigorose, fatte salve le altre misure che possono essere adottate per rispettare le norme di qualita' ambientale.”

- Il testo dell'art. 8 del decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281 “Definizione ed ampliamento delle attribuzioni della Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le regioni e le province autonome di Trento e di Bolzano ed unificazione, per le materie ed i compiti di interesse comune delle regioni, delle province e dei comuni, con la Conferenza Stato-citta' ed autonomie locali”, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 30 agosto 1997, n. 202, e' il seguente:

“Art. 8 (Conferenza Stato-citta' ed autonomie locali e Conferenza unificata). - 1. La Conferenza Stato-citta' ed autonomie locali e' unificata per le materie ed i compiti di interesse comune delle regioni, delle province, dei comuni e delle comunita' montane, con la Conferenza Stato-regioni.

2. La Conferenza Stato-citta' ed autonomie locali e' presieduta dal Presidente del Consiglio dei Ministri o, per sua delega, dal Ministro dell'interno o dal Ministro per gli affari regionali nella materia di rispettiva competenza; ne fanno parte altresì il Ministro del tesoro e del bilancio e della programmazione economica, il Ministro delle finanze, il Ministro dei lavori pubblici, il Ministro della sanita', il presidente dell'Associazione

nazionale dei comuni d'Italia - ANCI, il presidente dell'Unione province d'Italia - UPI ed il presidente dell'Unione nazionale comuni, comunita' ed enti montani - UNCEM. Ne fanno parte inoltre quattordici sindaci designati dall'ANCI e sei presidenti di provincia designati dall'UPI. Dei quattordici sindaci designati dall'ANCI cinque rappresentano le citta' individuate dall'art. 17 della legge 8 giugno 1990, n. 142, Alle riunioni possono essere invitati altri membri del Governo, nonche' rappresentanti di amministrazioni statali, locali o di enti pubblici.

3. La Conferenza Stato-citta' ed autonomie locali e' convocata almeno ogni tre mesi, e comunque in tutti i casi il presidente ne ravvisa la necessita' o qualora ne faccia richiesta il presidente dell'ANCI, dell'UPI o dell'UNCEM.

4. La Conferenza unificata di cui al comma 1 e' convocata dal Presidente del Consiglio dei Ministri. Le sedute sono presiedute dal Presidente del Consiglio dei Ministri o, su sua delega, dal Ministro per gli affari regionali o, se tale incarico non e' conferito, dal Ministro dell'interno."

## 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 puo' 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 densita' di popolazione per km<sup>2</sup> 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 rappresentativita' 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 regolarita' 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 piu' anelli aromatici fusi, formati interamente da carbonio e idrogeno;

n) mercurio gassoso totale: vapore di mercurio elementare ( $Hg^0$ ) 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 conformita' 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 conformita' 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 prioritari 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 piu' 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 qualita' definito e individuato dagli allegati II e IV di tale decreto. In

tali aree urbane, le regioni e le province autonome 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.

Note all'art. 3:

- Per i riferimenti al decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59, si vedano le note alle premesse.

- Il decreto del Ministro dell'ambiente 25 novembre 1994 (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), è pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 13 dicembre 1994, n. 290, supplemento ordinario.

- Per i riferimenti al decreto del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio 1° ottobre 2002, n. 261, si vedano le note alle premesse.

- Il testo delle articoli 7, 8 e 9 del citato decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, è il seguente:

“Art. 7 (Piani d'azione). - 1. Le regioni provvedono, sulla base della valutazione preliminare di cui all'art. 5, in prima applicazione, e, successivamente, sulla base della valutazione di cui all'art. 6, ad individuare le zone del proprio territorio nelle quali i livelli di uno o più inquinanti comportano il rischio di superamento dei valori limite e delle soglie di allarme e individuano l'autorità competente alla gestione di tali situazioni di rischio.

2. Nelle zone di cui al comma 1, le regioni definiscono i piani d'azione contenenti le misure da attuare nel breve periodo, affinché sia ridotto il rischio di superamento dei valori limite e delle soglie di allarme.

3. I piani devono, a seconda dei casi, prevedere misure di controllo e, se necessario, di sospensione delle attività, ivi compreso il traffico veicolare, che contribuiscono al superamento dei valori limite e delle soglie di allarme.”

“Art. 8 (Misure da applicare nelle zone in cui i livelli sono più alti dei valori limite). - 1. Le regioni provvedono, sulla base della valutazione preliminare di cui all'art. 5, in prima applicazione, e, successivamente,

sulla base della valutazione di cui all'art. 6, alla definizione di una lista di zone e di agglomerati nei quali:

a) i livelli di uno o più inquinanti eccedono il valore limite aumentato del margine di tolleranza;

b) i livelli di uno o più inquinanti sono compresi tra il valore limite ed il valore limite aumentato del margine di tolleranza.

2. Nel caso che nessun margine di tolleranza sia stato fissato per uno specifico inquinante, le zone e gli agglomerati nei quali il livello di tale inquinante supera il valore limite, sono equiparate alle zone ed agglomerati di cui al comma 1, lettera a).

3. Nelle zone e negli agglomerati di cui al comma 1, le regioni adottano un piano o un programma per il raggiungimento dei valori limite entro i termini stabiliti ai sensi dell'art. 4, comma 1, lettera c). Nelle zone e negli agglomerati in cui il livello di più inquinanti supera i valori limite, le regioni predispongono un piano integrato per tutti gli inquinanti in questione.

4. I piani e programmi, devono essere resi disponibili al pubblico e agli organismi di cui all'art. 11, comma 1, e riportare almeno le informazioni di cui all'allegato V.

5. Con decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro della sanità, sentita la Conferenza unificata, entro dodici mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto, sono stabiliti i criteri per l'elaborazione dei piani e dei programmi di cui al comma 3.

6. Allorché il livello di un inquinante è superiore o rischia di essere superiore al valore limite aumentato del margine di tolleranza o, se del caso, alla soglia di allarme, in seguito ad un inquinamento significativo avente origine da uno Stato dell'Unione europea, il Ministero dell'ambiente, sentite le regioni e gli enti locali interessati, provvede alla consultazione con le autorità degli Stati dell'Unione europea coinvolti allo scopo di risolvere la situazione.

7. Qualora le zone di cui ai commi 1 e 2 interessino più regioni, la loro estensione viene individuata d'intesa fra le regioni interessate che coordinano i rispettivi piani.”.

“Art. 9 (Requisiti applicabili alle zone con i livelli inferiori ai valori limite). - 1. Le regioni provvedono, sulla base della valutazione preliminare di cui all'art. 5, in prima applicazione, e, successivamente, sulla base dell'art. 6, alla definizione delle zone e degli agglomerati in cui i livelli degli inquinanti sono inferiori ai valori limite e tali da non comportare il rischio di superamento degli stessi.

2. Nelle zone e negli agglomerati di cui al comma 1, le regioni adottano un piano di mantenimento della qualità

dell'aria al fine di conservare i livelli degli inquinanti al di sotto dei valori limite e si adoperano al fine di preservare la migliore qualita' dell'aria ambiente compatibile con lo sviluppo sostenibile secondo le direttive emanate con decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro della sanita', sentita la Conferenza unificata.”.

#### Art. 4.

##### Valutazione della qualita' 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 qualita' 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 1Â° ottobre 2002, n. 261.

3. Successivamente al termine di cui al comma 2 le regioni e province autonome effettuano la valutazione della qualita' 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 qualita' 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 conformita' 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 attivita' che incidono in modo rilevante sulle concentrazioni degli inquinati di cui all'articolo 1.

Nota all'art. 4:

- Il testo dell'allegato I del citato decreto ministeriale 1° ottobre 2002, n. 261, e' il seguente:

#### “Allegato I

(Direttive tecniche concernenti la valutazione preliminare)

Introduzione.

Obiettivo della valutazione preliminare della qualita' dell'aria e' individuare in prima approssimazione le zone di cui agli articoli 7, 8 e 9 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, al fine di stabilire il regime di monitoraggio e la modalita' di gestione della qualita' dell'aria.

Se sono disponibili misure rappresentative dei livelli degli inquinamenti di cui all'art. 4 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, si passa alla fase di determinazione della distribuzione spaziale delle concentrazioni, piu' avanti descritta, seguita dalla fase di interpretazione dei dati pervenendo cosi' all'individuazione delle zone.

Nel caso in cui non siano disponibili misure rappresentative dei livelli degli inquinanti di cui all'art. 4 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, e' necessario effettuare e integrare misure in siti fissi con altre tecniche come metodi di misura indicativi, tecniche di stima obiettiva [1] e modelli di diffusione e trasformazione degli inquinanti in atmosfera. Le fasi successive della valutazione preliminare riguardano, anche in questo caso, la determinazione della distribuzione spaziale delle concentrazioni, piu' avanti descritta, seguita dalla fase di interpretazione dei dati pervenendo cosi' all'individuazione delle zone.

[1] Le tecniche di stima obiettiva (o misure obiettive) sono metodi matematici per calcolare le concentrazioni da valori misurati in altre locazioni e/o tempi, basati su conoscenze scientifiche della distribuzione delle concentrazioni: un esempio e' l'interpolazione lineare basata sull'ipotesi che l'andamento delle concentrazioni e' sufficientemente uniforme. Un altro esempio e' un modello di dispersione adattato per riprodurre concentrazioni misurate nel suo dominio.

1. Tecniche di valutazione che integrano le misure in siti fissi.

1.1. Metodi di misura indicativi.

I metodi di misura indicativi prevedono misure che sono generalmente meno accurate di quelle fatte con il metodo di riferimento. Tecniche di misure indicative basate sull'uso

di un laboratorio mobile (o ogni altro supporto alla misura mobile o trasportabile) e metodi di misura manuale, come le tecniche di campionamento diffusivo in particolare, sono di particolare interesse, a causa dei costi relativamente bassi e della semplicità delle operazioni in confronto con quanto necessario per il funzionamento di stazioni di misure fisse.

#### 1.1.1. Uso della tecnica di campionamento diffusivo.

Il basso costo e la facilità di realizzazione di campagne di monitoraggio dell'aria ambiente con la tecnica del campionamento diffusivo consentono l'effettuazione d'indagini con un'elevata risoluzione spaziale (alta densità di campionamento).

La tecnica è particolarmente adatta alla determinazione della distribuzione di inquinanti su un'area estesa e per valutare livelli di concentrazione integrati su periodi temporali abbastanza lunghi (valori limite di lungo termine).

Valore limite di un breve periodo (medie orarie espresse in percentili) possono essere derivati statisticamente, comparando le misure su lungo periodo - ottenute dal campionamento diffusivo - con misure, effettuate in luoghi simili e/o vicini, realizzate con strumentazione ad alta risoluzione temporale.

La metodologia del campionamento diffusivo può essere usata per ottenere mappe di concentrazioni in aree estese, per determinare aree di concentrazione massima ed eventualmente può essere combinata con l'uso di laboratori mobili. Inoltre, può essere utilizzata come metodo per l'ottimizzazione di reti di monitoraggio fisse.

Quando la metodologia del campionamento diffusivo è utilizzata per la valutazione preliminare devono essere compiute le seguenti azioni:

- 1) individuazione delle principali sorgenti d'emissione;
- 2) costruzione di una griglia dell'area investigata, prendendo in considerazione la densità dei siti di campionamento;
- 3) selezione per ogni cella della griglia di un sito rappresentativo della concentrazione di fondo, non direttamente influenzato da sorgenti locali;
- 4) se importante, selezione di ulteriori siti di campionamento in prossimità di sorgenti d'inquinamento rilevanti;
- 5) installazione dei campionatori ed esposizione per un periodo rappresentativo, considerando il tempo minimo di copertura temporale;
- 6) a supporto di controllo e assicurazione di qualità delle misure (QA/QC), si raccomanda l'installazione di alcuni campionatori in duplicato/triplicato per valutare la riproducibilità delle

determinazioni. Campionatori non esposti ("bianco di campo") dovrebbero essere maneggiati con le stesse modalita' dei campionatori esposti al fine di stabilire l'effetto dello stoccaggio e del trasporto sul valore di concentrazione misurato;

7) realizzazione delle analisi dei campionatori diffusivi in laboratorio secondo le modalita' indicate dal produttore e calcolo dei livelli di concentrazione;

8) calcolo della distribuzione dei livelli d'inquinamento per interpolazione delle misure fatte in ciascuna cella della griglia di campionamento. Le misurazioni effettuate in prossimita' di sorgenti rilevanti (hot spot) non sono rappresentative di superfici estese, quindi, non dovrebbero essere incluse nei calcoli per l'interpolazione;

9) rappresentazione grafica nella forma di carta topografica. Gli hot spot sono indicati come un punto;

10) stime dei percentili comparando i dati con serie di dati ottenuti in luoghi simili e/o vicini con strumentazione automatica;

11) confronto dei risultati con i valori limite.

Va assicurata una elevata qualita' dei dati, se possibile corrispondente a quanto indicato nei decreti di cui all'art. 4 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351.

Ulteriori indicazioni sull'uso della tecnica di campionamento diffusivo possono essere trovate nella documentazione di supporto al presente allegato.

1.1.2. Uso di un laboratorio mobile per la valutazione di aree di massima concentrazione.

I laboratori mobili o le stazioni di misura trasferibili usualmente combinano i vantaggi dei metodi di misura automatici con la mobilita' e flessibilita' d'utilizzo.

Per gli inquinanti per cui i sistemi automatici di misura non esistono o non sono metodi ufficiali i laboratori mobili possono essere equipaggiati con strumentazione non automatica in grado di eseguire il prelievo del campione.

La durata, i periodi e la frequenza delle campagne di misura o dei periodi di rilevamento dovranno essere fissati in modo da essere rappresentativi del periodo di riferimento del valore limite (un ora, ventiquattro ore, un anno).

L'area di massima concentrazione in una zona viene determinata considerando la distribuzione delle sorgenti, le condizioni meteorologiche locali e l'orografia.

Le tipologie delle sorgenti presenti in un'area sono molto importanti quando si deve individuare il sito di misurazione.

L'impatto di sorgenti collocate in punti elevati

(camini) e' spesso difficile da misurare al livello del suolo perche' la direzione e la velocita' del vento e la loro variazione con l'altezza modificano la localizzazione dei massimi di concentrazione al livello del suolo.

Per il monitoraggio dell'inquinamento da vie di comunicazione, l'impatto diminuisce con la distanza dalla strada ed il livello d'inquinamento sara' in media proporzionale al volume di traffico.

Serie temporali di concentrazione orarie dovrebbero riflettere le variazioni nell'intensita' del traffico. Le piu' alte concentrazioni per periodi di ventiquattro ore dovrebbero verificarsi in aree dove la strada corre parallela alla direzione piu' frequente del vento o dove la curvatura della strada permette il rimescolamento di masse d'aria provenienti da piu' direzioni.

Per il monitoraggio dell'inquinamento da sorgenti di uno specifico territorio (un'area) il sito di misura dovrebbe essere scelto al centro dell'area indagata e comunque dovrebbero essere evitati gli impatti da sorgenti specifiche (es.: rifornimenti di carburante, piccoli inceneritori, ecc.).

In situazioni complesse risultanti in un'alta variabilita' della distribuzione spaziale dell'inquinante e' opportuno eseguire le misurazioni in piu' punti.

Quando si applica la tecnica sopraddeata dovrebbero essere espletate le seguenti azioni:

1) individuazione dell'area in cui s'ipotizza la massima concentrazione, utilizzando misure pregresse o informazioni derivate da similitudine con aree comparabili o inventari d'emissione o studi di modellistica. La tecnica di campionamento diffusivo usata come un mezzo per determinare la distribuzione spaziale degli inquinati, puo' essere una possibile alternativa per la determinazione dell'area di massima concentrazione;

2) dalle serie temporali di misurazioni pregresse o da informazione derivata da similitudine con aree comparabili, determinare il lasso di tempo in cui e' probabile misurare il massimo livello d'inquinamento;

3) realizzazione delle misurazioni;

4) confronto dei risultati ottenuti con i valori e selezione del regime di monitoraggio.

Va assicurata una elevata qualita' dei dati, se possibile corrispondente a quanto indicato nei decreti di cui all'art. 4 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351.

Informazioni specifiche per gli inquinanti.

Il laboratorio mobile dovrebbe essere equipaggiato con un analizzatore per ognuno degli inquinanti considerati.

Un laboratorio mobile puo' facilmente realizzare la misurazione contemporanea di vari inquinanti, puo' costituire un mezzo di screening per quegli inquinanti per

cui tecniche d'analisi di basso costo non sono disponibili (PM10, metalli pesanti ed I.P.A.).

1.1.3. Uso di un laboratorio mobile per il monitoraggio a griglia.

Un laboratorio mobile può essere utilizzato anche per valutare la distribuzione spaziale di inquinanti su grandi aree.

Il monitoraggio su una griglia è realizzato dividendo l'area d'interesse in una griglia a maglia quadrata e misurando l'inquinamento in ciascuna cella. Le misure sono realizzate per brevi periodi di tempo a ciascuna intersezione delle linee della griglia e ripetute durante il corso dell'anno.

Le date e le ore delle misure sono scelte in modo casuale ma comunque tenendo in considerazione che devono essere equamente distribuite sui mesi, giorni della settimana ed ore del giorno. È opportuno fissare uno schema di misura per cui le intersezioni adiacenti sulla griglia non siano monitorate nello stesso giorno.

I valori singoli misurati ai quattro angoli di ciascuna cella sono usati per calcolare il valore medio della concentrazione nella cella e per le isoplete sull'area. I percentili possono essere stimati dalla distribuzione di frequenza.

Il metodo non è applicabile per la caratterizzazione di hot spot.

Quando la metodologia è utilizzata per la valutazione preliminare devono essere compiute le seguenti azioni:

- 1) costruzione della griglia sull'area d'indagine prendendo in esame la densità della griglia;
- 2) preparazione di uno schema di misurazione, scegliendo in modo casuale nell'anno le date e le ore per le misurazioni, ma comunque tenendo in considerazione che debbono essere equamente distribuite sui mesi, giorni della settimana ed ore del giorno, inoltre, particolare attenzione deve essere posta nel non far coincidere nello stesso giorno le misurazioni sulle intersezioni adiacenti della griglia;
- 3) realizzazione delle misurazioni all'intersezione di ciascuna cella della griglia;
- 4) calcolo delle medie annuali per ciascuna cella della griglia dai singoli valori misurati alle intersezioni di cella;
- 5) costruzione di una mappa riportante le isoplete sull'area studiata;
- 6) stima dei percentili comparando i dati con serie estese di dati ottenuti in siti simili con strumentazione automatica.

Va assicurata una elevata qualità dei dati, se possibile corrispondente a quanto indicato nei decreti di cui all'art. 4 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n.

351.

## 1.2. Modelli.

In generale, i modelli di dispersione sono un utile strumento per:

- ottenere campi di concentrazione anche in porzioni di territorio ove non esistano punti di misura, o estendere la rappresentatività spaziale delle misure stesse;

- ottenere informazioni sulle relazioni tra emissioni e immissioni (matrici sorgenti-recettori) discriminando quindi fra i contributi delle diverse sorgenti;

- valutare l'impatto di inquinanti non misurati dalla rete di monitoraggio;

- studiare scenari ipotetici di emissioni alternativi rispetto al quadro attuale o passato.

Il risultato della simulazione modellistica è connotato da un certo grado di incertezza che risulta dalla composizione dell'incertezza intrinseca al modello (dovuta alla incapacità di descrivere perfettamente i fenomeni fisici) e di quella associata ai dati di ingresso, in particolare alle emissioni e ai parametri meteorologici.

Una corretta applicazione modellistica necessita di una procedura rigorosa di confronto con le misure, che consenta la verifica e la taratura del modello. Questo punto presuppone un disegno ottimale della rete di monitoraggio, sufficiente affidabilità, accuratezza e rappresentatività delle misure, e una buona conoscenza delle emissioni delle sostanze inquinanti che influenzano la qualità dell'aria, sia in termini quantitativi che di distribuzione spaziale e temporale.

### 1.2.1. Caratteristiche generali dei modelli.

La scelta del modello o dei modelli da applicare deve essere effettuata rispondendo, in successione, ad alcune domande di carattere generale. Dapprima, deve essere correttamente definito lo scenario di applicazione, cioè l'insieme degli elementi caratteristici del problema che consentono di individuare la categoria di modelli appropriata: scala spaziale e temporale, complessità territoriale, orografica e meteorologica dell'area, tipologia delle sorgenti di emissione, sostanze inquinanti da considerare (in particolare, se soggette a reazioni chimiche o no). In seconda battuta, si devono verificare, in dettaglio, i requisiti delle uscite che si desiderano dal modello e la disponibilità di tutti i dati di ingresso necessari e delle risorse hardware e software, e procedere quindi alla selezione del modello più opportuno.

Per quanto riguarda la scala spaziale, si dovranno considerare anzitutto i modelli in grado di riprodurre efficacemente i fenomeni che, alla scala locale o alla microscala (per esempio, in un canyon urbano) determinano i valori di inquinamento più alti, da confrontare con gli standard di qualità. D'altra parte, gli stessi fenomeni

hanno, in molti casi, origini e caratteristiche a scala piu' grande, per cui puo' essere opportuno l'uso di un modello a mesoscala a elevata risoluzione o l'uso di piu' modelli in cascata (nested) con estensione decrescente e risoluzione crescente.

Per quanto riguarda la scala temporale, partendo dai tempi di riferimento e dal tipo di indicatore contemplato dalla normativa, occorre fare ricorso sia a modelli di "breve periodo", in grado cioe' di simulare episodi di inquinamento atmosferico intenso, sia a modelli di "lungo periodo", in grado di stimare gli indicatori da confrontare con gli standard di qualita' che hanno periodo di riferimento di un anno. Per contemperare le due esigenze e' auspicabile disporre di serie temporali significative di dati meteorologici, e di modelli in grado di calcolare la serie temporale dei campi di concentrazione in aria. Da quest'ultima e' poi possibile ricavare la distribuzione spaziale degli indicatori da confrontare con gli standard di qualita' della sostanza inquinante considerata. Un indicatore e' definito, in generale, dal parametro statistico (media, percentile, ecc.), dal tempo di media (o di campionamento) e dal periodo di riferimento.

La valutazione della complessita' dell'area su cui si effettua la valutazione deve tenere conto delle caratteristiche orografiche del territorio, di disomogeneita' superficiali (discontinuita' terra-mare, citta-campagna, acque interne) e condizioni meteo-diffusive non omogenee (calma di vento negli strati bassi della troposfera, inversioni termiche eventualmente associate a regimi di brezza); l'uso di modelli analitici (gaussiani e non) si considera generalmente appropriato nel caso di siti non complessi, mentre qualora le disomogeneita' spaziali e temporali siano rilevanti per la dispersione, e' opportuno ricorrere all'uso di modelli numerici tridimensionali, articolati in un preprocessore meteorologico (dedicato principalmente alla ricostruzione del campo di vento) e in un modello di diffusione.

I modelli devono ovviamente includere un modulo di trasformazione chimica qualora si debba simulare il comportamento di inquinanti reattivi in atmosfera e la formazione di inquinanti secondari.

Anche la tipologia delle principali sorgenti di emissione determina la categoria di modelli da prendere in considerazione. Per sorgenti puntuali, lineari e areali in un numero limitato e riconducibili a geometrie standard, possono essere impiegati modelli analitici e lagrangiani a particelle. Nel caso piu' generale di un insieme di sorgenti puntuali e diffuse sul territorio, occorre partire da un inventario delle emissioni su grigliato regolare alla risoluzione opportuna, che viene normalmente accoppiato a un modello di dispersione euleriano.

In via preliminare puo' essere vantaggioso valutare l'esistenza di condizioni critiche per la qualita' dell'aria attraverso modelli basati su ipotesi conservative, che cioe' per loro natura generalmente sovrastimano le concentrazioni in aria. In questo contesto i modelli sono applicati per valutazioni di breve periodo calcolate su una casistica di possibili condizioni meteorologiche, senza tenere conto delle reali frequenze di occorrenza sul territorio di interesse. I valori di picco cosi' ottenuti vengono sommati al livello del fondo, misurato o stimato, e la somma risultante confrontata con il valore limite della qualita' dell'aria per l'inquinante in esame. Se i valori cosi' calcolati sono al di sotto del valore limite il territorio in esame puo' essere ritenuto non critico e non e' necessaria l'applicazione di modelli piu' complessi o l'utilizzo di dati di ingresso piu' raffinati. Nei casi in cui si disponga dei dati meteorologici appropriati, questi modelli possono rappresentare l'unico approccio possibile.

Ulteriori indicazioni relative alle caratteristiche generali dei modelli possono essere trovate nella documentazione di supporto al presente allegato.

#### 1.2.2. Procedura di applicazione dei modelli.

Una procedura di applicazione dei modelli per la valutazione della qualita' dell'aria puo' essere schematizzata nei seguenti passi.

1. Definizione chiara dell'obiettivo, cioe' dell'informazione che ci si attende dall'applicazione dei modelli, a integrazione dell'informazione che proviene dalle misure. Cio' implica la definizione dei seguenti elementi dello scenario: le dimensioni dell'area su cui sono attesi i risultati del modello; la risoluzione spaziale (cioe' la distanza minima per la quale il modello e' in grado di calcolare variazioni spaziali significative del campo di concentrazione); le sostanze inquinanti da prendere in considerazione; l'indicatore di qualita' dell'aria che si vuole stimare (il tempo di media determina anche la risoluzione temporale del modello, cioe' l'intervallo di tempo che intercorre tra due campi di concentrazione consecutivi calcolati dal modello); la tipologia e la quantita' delle sorgenti di emissione da considerare.

2. Ricerca e raccolta di tutti i dati necessari o utili alla simulazione modellistica: dati territoriali (cartografia, orografia, uso del territorio); dati meteorologici (osservazioni da stazioni meteorologiche standard, parametri micrometeorologici, dati telerilevati, campi di variabili meteorologiche calcolati con modelli a elevata risoluzione); dati di emissione (localizzazione e quantificazione delle emissioni nel caso di sorgenti specifiche, inventario delle emissioni nel caso di sorgenti

numerose e diffuse); concentrazioni in aria degli inquinanti (da reti di monitoraggio o da campagne sperimentali), anche al fine di determinare le condizioni al contorno degli inquinanti che vengono trasportati all'interno del dominio di calcolo.

3. Identificazione della categoria di modelli appropriata per raggiungere l'obiettivo di cui al punto 1, e in grado di utilizzare al meglio i dati di cui al punto 2. Essa puo' variare dai modelli analitici "a pennacchio" per una sorgente puntiforme che emette una sostanza chimicamente inerte a scala locale su terreno piatto, ai modelli euleriani di trasporto, diffusione e trasformazione chimica accoppiati a un inventario delle emissioni a elevata risoluzione, per il caso piu' generale.

Valutazione delle risorse necessarie e disponibili rispetto alla categoria di modelli identificata, in termini di risorse hardware, di tempo e umane, esperienza nell'uso dei modelli, tipo e quantita' di dati necessari. Se la valutazione da' complessivamente esito negativo e non e' possibile intraprendere ulteriori azioni per rendere possibile l'applicazione modellistica, rivedere l'obiettivo al punto 1 e conseguentemente il punto 2.

4. Predisposizione di tutti i dati di ingresso nel formato necessario ed esecuzione del modello. Calcolo degli indicatori da confrontare con gli standard di qualita' e con le misure disponibili.

5. Valutazione critica dei risultati del modello, verificandone anche la congruenza con eventuali misure disponibili; valutazione dell'accuratezza e dell'incertezza dei risultati, anche attraverso il calcolo di indicatori statistici standard di performance dei modelli. Se l'esito e' insoddisfacente, passare al punto 7.

6. Utilizzo dei risultati. Tracciatura di mappe relative al territorio in esame per ogni indicatore e per ogni inquinante anche non monitorato dalla rete; valutazione dell'influenza dei diversi comparti emissivi sui livelli di inquinamento e valutazione percentuale delle interferenze e sovrapposizioni tra diverse sorgenti; rilievo della necessita' di misure su aree di ricaduta segnalate dal modello e non monitorate; eventuale ottimizzazione della rete di monitoraggio; predisposizione di simulazioni con scenari emissivi generati da ipotesi di risanamento e confronto quantitativo della loro efficacia.

7. Nuova definizione delle modalita' di esecuzione del modello, attraverso una o piu' delle seguenti azioni. Modifica di parametrizzazioni del modello rivelatesi inadeguate; sostituzione o integrazione di dati di ingresso risultati insufficienti o inadeguati, con particolare riguardo all'inventario delle emissioni; svolgimento di campagne sperimentali ad hoc finalizzate alla raccolta di misure in aree segnalate come critiche dal modello, e non

monitorate; scelta di un modello alternativo e ripetizione dei passi 3-6.

#### 1.2.6. Incertezza delle stime effettuate con i modelli.

Si possono elencare almeno quattro elementi di difficoltà nel confronto tra misure di concentrazione in aria e stime ottenute con i modelli:

le stime dei modelli rappresentano generalmente valori medi su un volume definito in relazione alla risoluzione spaziale del modello, e su un intervallo di tempo definito dalla frequenza delle osservazioni meteorologiche e dei dati di emissione, mentre le misure sono puntuali e relative a intervalli di tempo non necessariamente uguali a quelli del modello;

le misure sono affette a loro volta da errori ed incertezze;

il modello rappresenta comunque la realtà dei fenomeni fisici con un certo grado di approssimazione e di inaccuratezza;

errori e incertezze nei dati e nei parametri di ingresso ai modelli influenzano i risultati dei modelli.

L'incertezza da associare alle stime prodotte dai modelli andrebbe determinata caso per caso sulla base della natura della grandezza da stimare (l'incertezza sui valori massimi o sul 98° percentile di una distribuzione può essere molto diverso da quello sul valore medio annuo), della complessità territoriale e meteorologica dello scenario, delle dimensioni del dominio di calcolo, e delle caratteristiche delle emissioni. Sulla base delle esperienze più frequenti di applicazioni e di validazione dei modelli, e tenendo anche presente alcune peculiarità geografiche e meteorologiche del territorio italiano, che ne accrescono l'incertezza, si può stimare orientativamente in un fattore due l'incertezza tipica dei valori medi annui su un punto recettore, e un'incertezza inferiore, di alcune decine di punti percentuali, se si considera l'integrale delle concentrazioni sulla superficie.

Vanno in linea generale raggiunti livelli di qualità dei dati, se possibile, analoghi a quelli indicati nei decreti di cui all'art. 4 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351.

Per quanto riguarda i metodi statistici per valutare l'accuratezza di un modello attraverso il confronto dei suoi risultati con un set di misure di riferimento, si può fare riferimento all'annesso 2 del rapporto europeo "Guidance report on preliminary assessment under EC air quality directives".

#### 1.2.3. Fonti di informazione.

Informazioni sui modelli e codici disponibili possono essere trovati nella biblioteca dell'EPA (U.S. Environment Protection Agency - sito: <http://www.epa.gov/scram001>), che

contiene in maggioranza modelli gaussiani, o al CARB (California Air Research Board - sito: <http://www.arb.ca.gov/homepage.htm>) che presenta un'ottima scelta di modelli per il trattamento delle reazioni chimiche degli inquinanti in atmosfera. Inoltre in ambito europeo si può fare riferimento allo European Topic Centre on Air Quality dell'Agenzia europea dell'ambiente (sito: <http://www.etcaq.rivm.nl>), che tra l'altro predispone, organizza e aggiorna una "banca modelli" (MDS - Model Documentation System) accessibile all'indirizzo <http://aix.meng.auth.gr/lhtee/database.html>, attraverso la quale si ha una descrizione delle caratteristiche di più di ottanta modelli, e informazioni sulla loro disponibilità.

Da alcuni anni si tiene una serie di conferenze (International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, giunta quest'anno alla stessa edizione) originariamente dedicate alla definizione e applicazione di criteri standard di validazione, al fine di pervenire a una armonizzazione dei modelli regolatori. In questo ambito, è stato messo a punto un model evaluation kit (Olesen, 1997) che contiene alcuni set di dati sperimentali e alcune routines per la validazione mediante indicatori statistici standard di performance dei modelli.

L'ANPA, attraverso il Centro tematico nazionale atmosfera clima emissioni (CTN-ACE) ha realizzato sul sito web [www.sinanet. anpa.it](http://www.sinanet. anpa.it) (percorso: aree tematiche &#2; qualità dell'aria &#2; modellistica), alcune pagine in cui sono presentati criteri di guida alla scelta di modelli di dispersione degli inquinanti atmosferici; il sito contiene anche la documentazione disponibile per alcuni modelli selezionati, sulla base di una rassegna delle principali esperienze di utilizzo dei modelli effettuate in Italia.

Ulteriori indicazioni sui modelli possono essere trovate nella documentazione di supporto al presente allegato.

## 2. Determinazione della distribuzione spaziale delle concentrazioni.

Nel seguito si descrivono alcune possibili modalità di generalizzazione spaziale dei livelli misurati.

### 2.1. Misure + interpretazione.

Si usa quando le misure fisse sono la sola sorgente di informazione e si assume che la rete copra e sia rappresentativa dell'intero territorio. In questi casi i metodi di misura della concentrazione devono essere combinati con una accurata strategia di macro-siting, in cui la rappresentatività spaziale delle stazioni è ben documentata e la copertura spaziale della rete è

assicurata.

Le misure indicative possono essere usate per supplementare l'informazione fornita dalle misure fisse per la determinazione della distribuzione spaziale delle concentrazioni. Il loro costo relativamente basso permette il loro utilizzo per misurare la qualità dell'aria in numerosi siti e valutare la distribuzione degli inquinanti in una data area. Mappe delle concentrazioni degli inquinanti possono essere ottenute interpolando le misure. La combinazione misure + interpretazione può essere usata per la mappatura di inquinanti dell'aria in un'area in particolare per le seguenti applicazioni: valutare i superamenti dei valori limite dell'area e popolazione esposta; dare supporto per la definizione di zone; classificazione di un territorio in aree di omogenea qualità dell'aria; progettazione e ottimizzazione della rete di rilevamento; aiutare nella validazione di modelli matematici e nel controllo dell'efficacia di misure di abbattimento.

## 2.2. Misure + tecniche di stima obiettiva.

Per stima obiettiva si intende la valutazione della qualità dell'aria tramite metodi matematici per calcolare le concentrazioni da valori misurati in altre località e/o tempi, basati su conoscenze scientifiche della distribuzione delle concentrazioni. Anche questo approccio fa riferimento ai risultati del monitoraggio ma il processo di generalizzazione è più elaborato.

Un metodo comune per generalizzare i dati misurati in un punto è l'interpolazione spaziale. Questa tecnica è utile per aree uniformi con gradienti di concentrazione uniformi tra le stazioni, ma variazioni a piccola scala tra stazioni non possono essere identificate. È usata per la distribuzione a larga scala (livello continentale, rurale) e talvolta anche per urban background. Dalle mappe prodotte, possono essere desunte statistiche spaziali.

L'interpolazione è migliorata usando relazioni tra i livelli di inquinamento dell'aria e le caratteristiche geografiche.

L'approccio di usare le caratteristiche locali per traslare le concentrazioni misurate in altre località può anche essere usato per la descrizione di insiemi di situazioni simili a piccola scala come strade o dintorni di certi tipi di piccole imprese per i quali non è utile dare mappe individuali dettagliate.

Per parametri chiave selezionati (riguardo alla dimensione delle sorgenti, condizioni meteorologiche, configurazione) è possibile stabilire relazioni empiriche con i livelli di qualità dell'aria il che permette di valutare i livelli di inquinamento in località simili. Queste tecniche usano i parametri chiave per le interpolazioni invece delle distanze fisiche in caso di

interpolazione spaziale.

Quando le relazioni tra i livelli di qualità dell'aria e le caratteristiche locali hanno una grande quantità di dettagli possono essere considerate insieme come costituenti un modello. I modelli costruiti da relazioni empiriche tendono ad essere semplici, mentre i modelli basati su processi di informazioni fisiche, chimiche e tecnologiche possono variare da semplici a complessi. Ma anche nei modelli complessi, alcuni parametri dei modelli di cui non si conosce a priori il valore esatto possono essere scelti per adattare i risultati del modello alle misure. Queste procedure di adattamento dei modelli possono dare una mappa dettagliata o rassegne statistiche dei livelli di concentrazione. Questa procedura non tiene in conto l'incertezza dei risultati misurati. In alcune variazioni il modello può essere aggiustato per riprodurre esattamente i dati chiave misurati (interpolazione intelligente) ma in generale i risultati dei modelli adattati non sono identici ai dati misurati.

### 2.3. Modellistica.

Quando i livelli di concentrazione sono calcolati da un modello validato si ha un'idea dell'accuratezza dei risultati. Questa idea tende a essere migliore per modelli che sono stati validati nelle stesse aree dove si applicano. Spesso i modelli usati sono stati validati in altre aree, con condizioni a volte considerevolmente differenti (emissioni, topografia, clima) da quelle prevalenti nell'area considerata. Poiché non solo l'affidabilità del modello di dispersione, ma anche la qualità delle emissioni e i parametri di input di dispersione possono essere differenti, una valutazione dell'incertezza dei risultati del modello può includere la validazione locale. Una validazione completa dovrebbe in principio anche includere una delineazione dei limiti di applicabilità del modello.

### 3. Interpretazione dei dati ai fini della definizione delle zone.

Allorché si utilizzano modelli ai fini della valutazione preliminare della qualità dell'aria è necessario considerare la possibilità che le eccedenze dei valori limite siano valutate attraverso l'uso di modelli. È importante considerare che le misure hanno un valore diverso dai risultati ottenuti con modelli o altre tecniche matematiche. La possibilità che un modello calcoli un massimo che la misura non coglie non è del tutto improbabile e questo rende più complessa l'interpretazione degli andamenti delle concentrazioni. Per questi casi si danno le seguenti raccomandazioni:

- 1) se misure di alta qualità mostrano eccedenze, e

non i modelli, l'area di riferimento viene considerata in superamento;

2) nel caso in cui il monitoraggio non evidenzia eccedenze mentre i modelli le evidenzino deve essere tenuto in considerazione quanto segue:

a) in prima approssimazione, i modelli sono meno accurati, almeno nella maggior parte dei casi, delle misure. Il superamento calcolato dal modello dovrebbe essere confermato da misure fisse di alta qualità;

b) d'altra parte non è possibile misurare ovunque mentre i limiti si applicano anche dove non ci sono siti di misura fissi;

c) è importante che l'affidabilità dei modelli utilizzati sia elevata al fine di considerare un massimo individuato dai modelli e non dal monitoraggio per valutare il superamento o meno dei livelli di concentrazione.

#### 4. Zonizzazione.

Il decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, stabilisce che le regioni devono suddividere il loro territorio in zone ai fini della gestione della qualità dell'aria (dove il termine zona include gli agglomerati intesi come un particolare tipo di zona). Nel definire un sistema di zone si deve perseguire il più possibile il soddisfacimento contemporaneo dei criteri di idoneità per la gestione della qualità dell'aria e di quelli per la valutazione della qualità dell'aria. Quando si considera la possibilità di combinare delle aree territoriali in zona, deve essere dato debito riguardo alle similarità nella qualità dell'aria. È però importante notare che le zone devono primariamente essere guardate come territori amministrativi per i quali il decreto legislativo n. 351 del 1999 definisce obblighi (per la valutazione, il reporting e la gestione). Quando si designano le zone l'obiettivo principale è assicurare un buon collegamento con le azioni da intraprendere; questo viene generalmente soddisfatto nel modo migliore quando si associano le zone alle aree amministrative e quando vengono fornite al pubblico in modo efficace le informazioni sulle azioni intraprese.

Per arrivare ad un sistema di zone soddisfacente è utile seguire il seguente processo di designazione delle zone. Tutti i parametri rilevanti della qualità dell'aria (medie annuali, superamenti di valori orari o giornalieri, ecc.) devono essere presi in considerazione. Successivamente viene fatto un tentativo per identificare aree con caratteristiche simili di qualità dell'aria, in termini di superamenti, tipi di sorgenti emmissive, caratteristiche climatologiche o topografiche. Il quadro della qualità dell'aria che ne deriva viene quindi

proiettato su una mappa del territorio delle amministrazioni locali con competenze relative al controllo delle sorgenti emmissive. Prendendo i confini delle amministrazioni locali come possibili limiti delle zone, vengono ricercate le combinazioni dei territori amministrativi che hanno caratteristiche simili di qualità dell'aria.

Nel seguito vengono indicati alcuni principi di riferimento:

le zone sono in definitiva aree che in termini pratici consistono di uno o più comuni o province o loro combinazioni;

i confini delle zone devono essere costanti nel tempo ed eventuali variazioni devono essere formalizzate a seguito di comprovate modifiche della qualità dell'aria;

il territorio deve essere suddiviso in zone specificando le aree amministrative o suddiviso in base a confini individuati sulla base di precisi punti di riferimento geografici.

Le condizioni da tenere presente nel processo di individuazione delle zone sono le seguenti:

definire le zone quanto più possibile come aree amministrative omogenee;

raggruppare aree amministrative con caratteristiche di qualità dell'aria omogenee in un'unica zona;

aree non adiacenti, ad esempio due città di medie dimensioni, possono essere raggruppate in una singola zona;

non è raccomandato raggruppare un agglomerato isolato di più di 250.000 abitanti con altre aree;

le esigenze di valutazione per gli agglomerati e per le zone non agglomerati sono un po' diverse: per inquinanti per i quali è stata posta una soglia di allarme, come SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> le misure sono obbligatorie negli agglomerati, non in molte zone;

un'area estesa senza problemi di qualità dell'aria potrebbe essere designata come una unica zona;

non è raccomandato includere in agglomerati significative aree che non sono costruite;

è raccomandato considerare un'ampia conurbazione di, ad esempio, un milione di abitanti come un agglomerato e non dividerlo in diversi agglomerati più piccoli;

se viene ritenuto più opportuno definire uno specifico insieme di zone per un particolare inquinante, è raccomandato di farlo suddividendo o aggregando zone usate per altri inquinanti, mantenendo gli stessi confini delle zone per quanto è possibile;

la zonizzazione riferita ai valori limite per la protezione degli ecosistemi o della vegetazione non necessariamente coincide con quella riferita ai valori limite per la protezione della salute.”.

## 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 macroscala, i criteri di ubicazione su microscala 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.

Nota all'art. 5:

- Per i riferimenti al decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, si vedano le note alle premesse.

#### 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 è 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 informazioni 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.

Nota all'art. 9:

- Il decreto legislativo 19 agosto 2005, n. 195 (attuazione della direttiva 2003/4/CE sull'accesso del pubblico all'informazione ambientale), è pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 23 settembre 2005, n. 222.

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. Al 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

Note all'art. 10:

- Per i riferimenti al decreto ministeriale 25 novembre 1994, si vedano le note all'art. 3.
- Il decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203 (attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell'art. 15 della legge 16 aprile 1987, n. 183), e' pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 16 giugno 1988, n. 140, supplemento ordinario.
- Il decreto ministeriale 21 aprile 1999, n. 163 (regolamento recante norme per l'individuazione dei criteri ambientali e sanitari in base ai quali i sindaci adottano le misure di limitazione della circolazione), e' pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 11 giugno 1999, n. 135.
- Il decreto ministeriale 20 settembre 2002 (modalità per la garanzia della qualità del sistema delle misure di inquinamento atmosferico, ai sensi del decreto legislativo n. 351 del 1999), e' pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 2 ottobre 2002, n. 231.
- Il testo dell'art. 6, comma 9, del citato decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, e' il seguente:  
"Art. 6 (Valutazione della qualità dell'aria ambiente). 1.-8.(Omissis).  
9. Con decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro della sanità, sentita la Conferenza unificata istituita ai sensi del decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, sono stabilite le modalità e le norme tecniche per l'approvazione dei dispositivi di misurazione quali metodi, apparecchi, reti e laboratori."
- Il testo dell'art. 17, comma 3, della legge 23 agosto 1988, n. 400 "Disciplina dell'attività di Governo e ordinamento della Presidenza del Consiglio dei Ministri",

pubblicata nella Gazzetta Ufficiale 12 settembre 1988, n. 214, supplemento ordinario, e' il seguente:

“ Con decreto ministeriale possono essere adottati regolamenti nelle materie di competenza del Ministro o di autorità sottordinate al Ministro, quando la legge espressamente conferisca tale potere. Tali regolamenti, per materie di competenza di più Ministri, possono essere adottati con decreti interministeriali, ferma restando la necessità di apposita autorizzazione da parte della legge. I regolamenti ministeriali ed interministeriali non possono dettare norme contrarie a quelle dei regolamenti emanati dal Governo. Essi debbono essere comunicati al Presidente del Consiglio dei Ministri prima della loro emanazione.”.

- Per il testo dell'art. 8 del decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, si vedano le note alle premesse.

- Per il testo dell'art. 13 della legge 4 febbraio 2005, n. 11 (norme generali sulla partecipazione dell'Italia al processo normativo dell'Unione europea e sulle procedure di esecuzione degli obblighi comunitari), pubblicata nella Gazzetta Ufficiale 15 febbraio 2005, n. 37, e' il seguente:

“Art. 13 (Adeguamenti tecnici). - 1. Alle norme comunitarie non autonomamente applicabili, che modificano modalità esecutive e caratteristiche di ordine tecnico di direttive già recepite nell'ordinamento nazionale, e' data attuazione, nelle materie di cui all'art. 117, secondo comma, della Costituzione, con decreto del Ministro competente per materia, che ne da' tempestiva comunicazione alla Presidenza del Consiglio dei Ministri - Dipartimento per le politiche comunitarie.

2. In relazione a quanto disposto dall'art. 117, quinto comma, della Costituzione, i provvedimenti di cui al presente articolo possono essere adottati nelle materie di competenza legislativa delle regioni e delle province autonome al fine di porre rimedio all'eventuale inerzia dei suddetti enti nel dare attuazione a norme comunitarie. In tale caso, i provvedimenti statali adottati si applicano, per le regioni e le province autonome nelle quali non sia ancora in vigore la propria normativa di attuazione, a decorrere dalla scadenza del termine stabilito per l'attuazione della rispettiva normativa comunitaria e perdono comunque efficacia dalla data di entrata in vigore della normativa di attuazione di ciascuna regione e provincia autonoma. I provvedimenti recano l'esplicita indicazione della natura sostitutiva del potere esercitato e del carattere cedevole delle disposizioni in essi contenute.

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

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

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

[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 <sup>3</sup> )	60% (3 ng/m <sup>3</sup> )	70% (14 ng/m <sup>3</sup> )	60% (0,6 ng/m <sup>3</sup> )
Soglia di valutazione inferiore in percentuale del valore obiettivo	40% (2,4 ng/m <sup>3</sup> )	40% (2 ng/m <sup>3</sup> )	50% (10 ng/m <sup>3</sup> )	40% (0,4 ng/m <sup>3</sup> )

**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 m<sup>2</sup> in caso di stazioni di traffico, ad almeno 250 m × 250 m, ove tecnicamente fattibile, in caso di stazioni industriali e ad alcuni km<sup>2</sup> 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
<b>Incertezza</b>				
Misurazioni fisse e indicative	50%	40%	50%	70%
Tecniche di modellizzazione	60%	60%	60%	60%
Tecniche di stima obiettiva	100%	100%	100%	
<b>Raccolta minima di dati validi</b>				
Misurazioni fisse e indicative	90%	90%	90%	90%
<b>Periodo minimo di copertura</b>				
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 soppresse.

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 ( $\text{Hg}^0$ ) ed in misura minore come Metil e Dimetil mercurio (MHg; MMHg), cloruro di mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ), idrossido di mercurio [ $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ] e mercurio divalente libero ( $\text{Hg}^{2+}$ ). 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 $\Omega$ /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 HNO<sub>3</sub> 0.56 M (preparato con HNO<sub>3</sub> 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 mercurio<sup>1</sup>.
  - 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.

<sup>1</sup> 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.

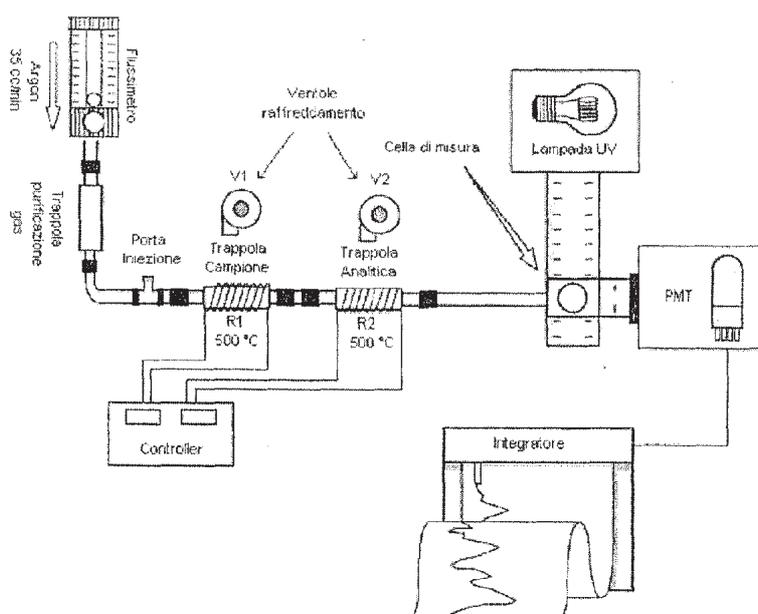


Figura 2 – Schema del sistema analitico

## 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.

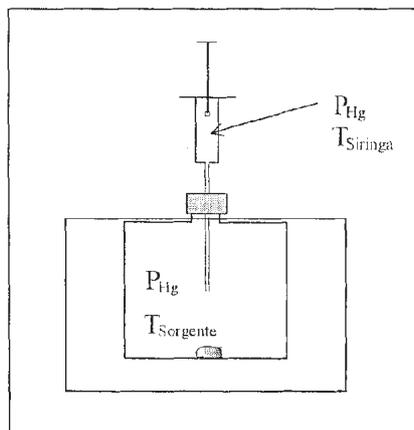


Figura 3 - Schema dell'unità di calibrazione<sup>2</sup>

<sup>2</sup> 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  $\mu\text{L}$  di standard iniettato. Il punto a 0  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$  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  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

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 m<sup>3</sup>.

## 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 HNO<sub>3</sub> 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.

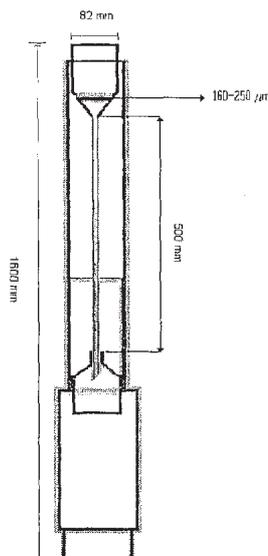
I campionatori utilizzati possono essere di due tipi:

- 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 HNO<sub>3</sub> 0.56 M (preparato con HNO<sub>3</sub> 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 mercurio<sup>1</sup>.
- 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 (Hg<sup>2+</sup>) per aggiunta al campione di Bromo mono-Cloruro (BrCl). Dopo 12 ore il BrCl viene neutralizzato con una soluzione di Idrossilammina Idrocloruro (NH<sub>2</sub>OH·HCl). Tutto il mercurio divalente (Hg<sup>2+</sup>) viene ridotto a mercurio elementare (Hg<sup>0</sup>) per addizione al campione di Stagno Cloruro (SnCl<sub>2</sub>).

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

---

<sup>1</sup> 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 $\Omega$ /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 (KBrO<sub>3</sub>)<sup>2</sup>. 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 SnCl<sub>2</sub> 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 HNO<sub>3</sub>).

## 5.9 Standard Secondario (100ng Hg/ml)

Lo Standard Secondario si ottiene trasferendo 100 µL della soluzione madre (1mg/ml in HNO<sub>3</sub>) 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.

---

<sup>2</sup> 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 KBrO<sub>3</sub>, 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 swagelook 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.

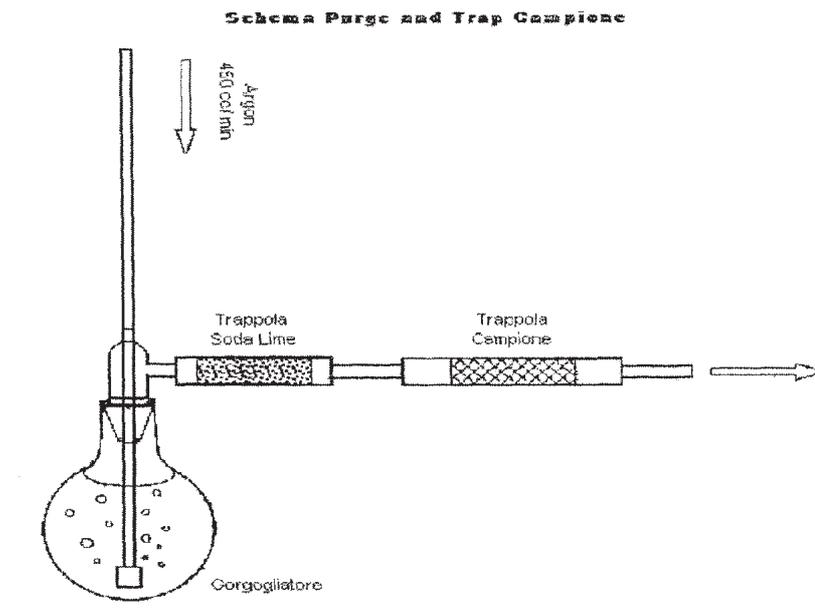
## 6 Analisi

### 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.

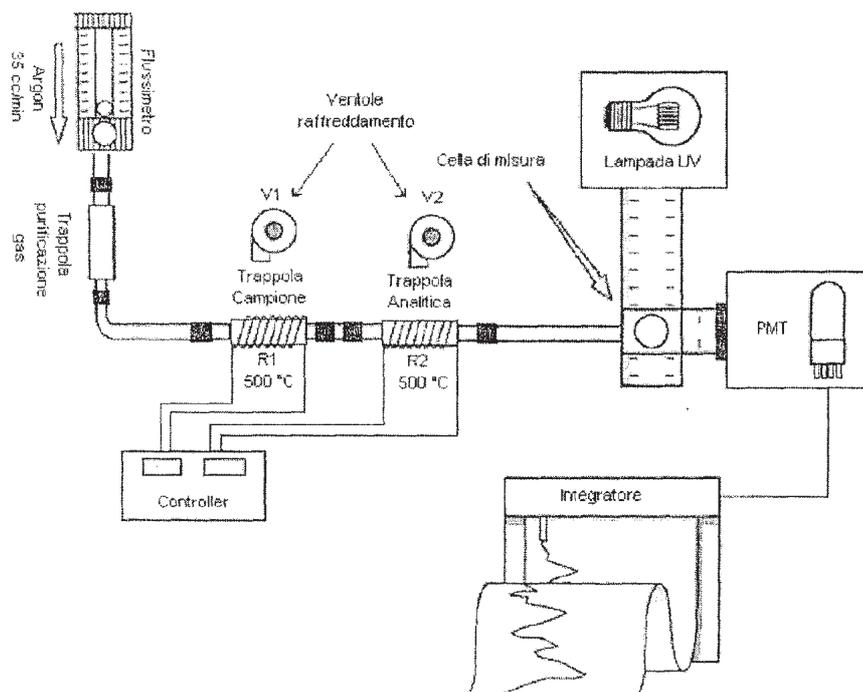


Figura 4 - Schema della Linea Analitica CVFAS

## 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  $\text{SnCl}_2$  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  $\text{SnCl}_2$  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  $\text{BrCl}$ , 0.25ml di  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  e 0.5ml di  $\text{SnCl}_2$ .

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 SnCl<sub>2</sub> 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>).