

Decreto Legislativo 26 giugno 2008, n. 120

Modifiche ed integrazioni al decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, di attuazione della direttiva 2004/107/CE relativa all'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente.

(GU n. 162 del 12-7-2008)

IL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA

Visti gli articoli 76 e 87 della Costituzione;

Visto il decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, recante attuazione della direttiva 2004/107/CE, concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente; Vista la legge 25 gennaio 2006, n. 29, recante disposizioni per l'adempimento degli obblighi derivanti all'Italia dall'appartenenza alle Comunità europee. Legge comunitaria 2006, ed, in particolare, l'articolo 1, comma 5, che consente, entro diciotto mesi dalla data della loro entrata in vigore, di apportare correzioni ed integrazioni ai decreti legislativi ivi previsti;

Considerata la necessità di apportare al decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, correzioni e integrazioni volte a precisarne, in aderenza alla citata direttiva 2004/107/CE, alcune modalità applicative;

Vista la preliminare deliberazione del Consiglio dei Ministri, adottata nella riunione del 27 febbraio 2008;

Acquisito il parere della Conferenza unificata di cui all'articolo 8 del decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, reso nella seduta del 20 marzo 2008;

Vista la deliberazione del Consiglio dei Ministri, adottata nella riunione del 30 maggio 2008;

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, del lavoro, della salute e delle politiche sociali e per i rapporti con le regioni;

E m a n a il seguente decreto legislativo:

Art. 1.

Disposizioni correttive e integrative del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152

1. All'articolo 2, comma 1, lettera h), del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, la parola: «spaziale» e' soppressa e le parole: «e dei modelli» sono sostituite dalle seguenti: «o sulla base dei modelli».

2. All'articolo 3 del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, sono apportate le seguenti modificazioni:

a) il comma 2 e' sostituito dal seguente:

«2. Le regioni e le province autonome individuano, sulla base delle valutazioni effettuate ai sensi dell'articolo 4, le zone e gli agglomerati in cui i livelli degli inquinanti di cui al comma 1 sono inferiori al rispettivo valore obiettivo. In tali zone e agglomerati le regioni e le province autonome assicurano che i livelli di detti inquinanti si mantengano inferiori al rispettivo valore obiettivo e si adoperano per mantenere il migliore stato di qualità dell'aria compatibilmente con le esigenze dello sviluppo sostenibile.»;

b) al comma 3, le parole: «in conformita' alle disposizioni» sono sostituite dalle seguenti: «sulla base delle valutazioni effettuate ai sensi».

3. All'articolo 5 del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, il comma 3 e' sostituito dal seguente:

«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, conformemente alle previsioni dell'allegato III, paragrafo II, e dell'allegato IV, paragrafo I.».

4. All'articolo 8 del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, sono apportate le seguenti modificazioni:

a) al comma 2, le parole: «all'anno 2007» sono sostituite dalle seguenti: «all'anno 2008»;

b) dopo il comma 8 e' aggiunto il seguente:

«8-bis. I dati relativi ai livelli di concentrazione ed alle deposizioni di cui all'articolo 5, commi 4 e 5, sono trasmessi dalle regioni e dalle province autonome al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare e all'APAT, secondo quanto previsto ai commi 2, 3, 5 e 7. Il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare provvede alla trasmissione di tali dati alla Commissione europea secondo quanto previsto al comma 8».

5. All'articolo 9, comma 1, del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, le parole: «,anche in via delegata,» sono soppresse.

6. L'allegato I al decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, e' sostituito dal seguente allegato:

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

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

Inquinante	Valore obiettivo [1]
Arsenico	6,0 ng/m ³
Cadmio	5,0 ng/m ³
Nichel	20,0 ng/m ³
Benzo(a)pirene	1,0 ng/m ³

[1] Il valore obiettivo e' riferito al tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile» 7. All'allegato II, paragrafo II, punto 2, del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, le parole: «e tecniche di modellizzazione, utilizzando a tal fine anche le informazioni ricavate dagli inventari delle emissioni» e' sostituito dal seguente: «con le informazioni derivanti dagli inventari delle emissioni e delle tecniche di modellizzazione».

8. All'allegato III, paragrafo II, del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, sono apportate le seguenti modificazioni:

a) al punto 1, lettera a), le parole: «presso le aree» sono sostituite dalle seguenti: «nelle aree»;
b) al punto 1, lettera b), dopo la parola: «popolazione» sono inserite le seguenti: «in generale»;
c) al punto 3, le parole: «L'area di rappresentativita» sono sostituite dalle seguenti: «In via ordinaria, l'area di rappresentativita»;

d) al punto 5, secondo periodo, le parole: «installata, negli stessi siti,» sono sostituite dalle seguenti: «installata, con riferimento agli stessi siti,» e la parola: «sottovento» e' sostituita dalla seguente: «sopravento».

9. All'allegato III, paragrafo III, punto 2, del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, le parole: «sull'ambiente esterno» sono soppresse e dopo le parole: «pianificazione territoriale» sono aggiunte le seguenti: «ed agli altri vincoli imposti dalla legge».

10. All'allegato III, paragrafo IV, secondo periodo, del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, dopo la parola: «documentazione» sono aggiunte le seguenti: «in modo da garantire che i criteri di selezione restino validi nel tempo».

11. All'allegato IV, paragrafo I, punto 3, del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, dopo le parole: «percentuali di incertezza» sono inserite le seguenti: «riportate in tabella».

12. All'allegato V del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, sono apportate le seguenti modificazioni:

a) il titolo e' sostituito dal seguente: «Metodi di riferimento per la valutazione dei livelli degli inquinanti»;

b) al punto 2.1. il periodo da: «o il metodo previsto dalla norma ISO 12884:2000» fino a: «liquid chromatography» e' soppresso;

c) ai punti 4 e 5, le parole: «dei tassi di» sono sostituite dalla seguente: «della»;

d) al punto 7, le parole: «le procedure», ovunque presenti, sono sostituite dalle seguenti: «le procedure di prova».

13. All'appendice I del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, al punto 3.1, la parola: «Alconox» e' sostituita dalla seguente: «Detergente» e al punto 4.2, ultimo capoverso, la parola: «concentrazione» e' sostituita dalla seguente: «quantita».

14. All'appendice II del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, sono apportate le seguenti modificazioni:

a) il titolo e' sostituito dal seguente: «Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi della deposizione del mercurio»;

b) al punto 4, la parola: «Swagelook» e' sostituita dalle seguenti: «per tubi in teflon»;

c) al punto 5.12, le parole: «(Merk cod. 1.06839.1000)» e le parole: «tipo swagelook» sono soppresse; le parole: «lo swagelook» sono sostituite dalle seguenti: «il raccordo» e la parola: «swagelook» e' sostituita dalla seguente: «raccordo».

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 e' influenzato prevalentemente da emissioni da traffico, provenienti da strade limitrofe con intensita' di traffico medio alta.
- b) Stazioni di misurazione di fondo: stazioni ubicate in posizione tale che il livello di inquinamento non e' 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 e' 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 e' 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 nelle aree, ubicate all'interno di zone o agglomerati, nelle quali la popolazione, secondo la valutazione di cui all'art. 4, puo' essere esposta, in modo diretto o indiretto, alle concentrazioni, calcolate come media su anno civile, piu' elevate tra quelle rilevate;
- b) fornire dati sui livelli degli inquinanti che siano rappresentativi dell'esposizione della popolazione in generale 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. In via ordinaria, l'area di rappresentativita' delle stazioni di misurazione deve essere pari ad almeno 200 m² in caso di stazioni di traffico, ad almeno 250 m x 250 m, ove tecnicamente fattibile, in caso di stazioni industriali e ad alcuni km² in caso di stazioni di fondo in siti urbani.

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

5. Al fine di valutare l'influenza delle fonti industriali devono essere confrontati i dati rilevati da almeno una stazione installata nei siti urbani o suburbani interessati da tali fonti con le concentrazioni di fondo relative agli stessi siti. Ove non si conoscano tali concentrazioni di fondo, deve essere installata, con riferimento agli stessi siti, una stazione di fondo sopravento 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 e' 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 finalita' 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 prossimita' degli edifici, ad una distanza di almeno 0,5 m dalla facciata dell'edificio piu' 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 piu' elevata, fino al limite di 8 m, puo' 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 piu' vicina e ad almeno 25 m di distanza dal limite dei grandi incroci e da altri insediamenti caratterizzati da scarsa rappresentativita' 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 proximita' 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;

possibilita' di accesso;

disponibilita' di energia elettrica e di connessioni telefoniche;

impatto visivo;

sicurezza della popolazione e degli addetti;

opportunita' di effettuare il campionamento di altri inquinanti nello stesso sito fisso di campionamento;

conformita' agli strumenti di pianificazione territoriale ed agli altri vincoli imposti dalla legge.

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 in modo da garantire che i criteri di selezione restino validi nel tempo.

V. Numero delle stazioni di misurazione nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni fisse costituiscono l'unica fonte di informazioni sulla qualita' 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 qualita' dell'aria ambiente, corrispondente a quello indicato nella seguente tabella:

Tabella omessa

[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 proximita' 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 qualita' dell'aria ambiente, deve essere calcolato tenendo conto dei livelli delle emissioni della fonte industriale, delle probabili modalita' 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.».

- Il testo dell'allegato IV del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, come modificato dal presente decreto, cosi' recita:

«Allegato IV

(previsto dall'art. 6, comma 1)

OBIETTIVI DI QUALITA' DEI DATI E STANDARDIZZAZIONE DEI VOLUMI

I. Obiettivi di qualita' 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 qualita':

Tabella omessa

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 riportate in tabella 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 mg/m² 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».

- Il testo dell'allegato V del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, come modificato dal presente decreto, così recita:

«Allegato V

(previsto dall'art. 7, comma 1)

Metodi di riferimento per la valutazione dei livelli inquinanti.

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. 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: «cicloesanico» 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 della deposizione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici. Si applicano i metodi previsti dal Rapporto Istisan 06/38 dell'Istituto Superiore di Sanita'.

5. Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi della 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 di prova 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'art. 6, comma 9, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, tale certificazione e' 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'art. 3 della direttiva 96/62/CE, purché rilasciata secondo i principi, le metodologie e le procedure di prova indicati nelle «Guidances for the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods» pubblicate dalla Commissione europea.».
- Il testo dell'appendice I del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, come modificato dal presente decreto, così recita:

«Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi del mercurio totale gassoso nell'aria 1. Introduzione. Il mercurio in atmosfera e' presente prevalentemente in forma gassosa come mercurio elementare (Hg0) ed in misura minore come Metil e Dimetil mercurio (MHg; MMHg), cloruro di mercurio (HgCl2), idrossido di mercurio [Hg(OH)2] e mercurio divalente libero (Hg2+). 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 puo' essere rimosso dallo stesso mediante il processo di amalgamazione con l'oro. Il principio su cui si basa il campionamento del TGM in atmosfera riportato nel presente metodo consiste proprio nell'amalgama che il mercurio gassoso forma con l'oro. Il mercurio in fase vapore viene campionato ad un flusso di 1 L/min per mezzo di dispositivi (trappole) di campionamento costituiti da un tubicino di quarzo della lunghezza di 10-12 cm e diametro interno di 4 mm contenenti o piccoli granuli di oro (1-2 mm) mescolati con granuli di quarzo (1 mm) o, in alternativa, piccoli granuli di quarzo ricoperti con un sottile film di oro. Dopo il campionamento, il mercurio viene riportato allo stato di vapore mediante desorbimento termico a 500 °C e, successivamente, determinato analiticamente tramite Spettroscopia in Fluorescenza Atomica (CVAFS).

3. Materiale e Apparecchiature.

3.1 Procedura di pulizia e preparazione materiale occorrente.

Cappa a flusso laminare di classe 100

Guanti Antistatici

Pinzette antistatiche

Cuffie, guanti, camice

Acqua Milli-Q 18 M Ω cm

Cappa aspirante

Acetone

Detergente

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, piu' volte, con acqua deionizzata.

Sotto una cappa chimica si predispose una bacinella in polietilene munita di coperchio contenente HCl 3M (preparato con HCl ultra puro e acqua Milli-Q) immersa in un bagno ad acqua e termostato e si immerge tutto il materiale trattato in precedenza ad una temperatura di 80 °C per 6 ore.

Dopo 6 ore, si rimuove la bacinella dal bagno termostatico e si fa raffreddare a T ambiente.

In una seconda bacinella munita di coperchio contenente HNO₃ 0.56 M (preparato con HNO₃ ultra puro e acqua Milli-Q) viene trasferito tutto il materiale trattato in precedenza con la soluzione di HCl e si lascia il tutto immerso per 72 ore a temperatura ambiente. Trascorse le 72 ore, si risciacqua il materiale con acqua Milli-Q e si asciuga usando aria ultra pura esente da mercurio [1].

Tutto il materiale, pronto all'uso, viene riposto in triplice busta di polietilene con chiusura a Zip.

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

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.

(Omissis).

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 dopo la preparazione vengono condizionate mediante campionamento ad un flusso di circa 1 L/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 300 cc/min al fine di eliminare tutte le eventuali impurita' 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 e' 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.

segundo 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 quantità 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 1/4" 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 1000 mV per 1 ng di standard mentre la linea di base viene impostata a 5 mV.

(Omissis).

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 compresa 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

Tabella omessa

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.

(Omissis).

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 mL di standard iniettato. Il punto a 0 uL 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 uL dà 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 uL 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'r². La pendenza della retta deve essere tale che l'intercetta passi per lo zero degli assi e l'area dello standard a 0 uL di Hg viene sottratta all'area degli altri punti.

L'r² deve essere $\geq 0,999$ ed ogni punto della curva non deve discostare più del 5% del suo valore reale. Se non si soddisfano questi requisiti, i punti errati devono essere ripetuti e la regressione lineare ricalcolata. Ogni sei campioni devono essere effettuati degli Standard di controllo posizionando una trappola pulita nella linea analitica e iniettando uno standard. Se il valore dello standard si discosta di oltre il 5% dal valore iniziale della curva di calibrazione, significa che la sensibilità dello strumento è cambiata e quindi si deve ricalcolare la curva.

6.3 Calcolo della Concentrazione di mercurio nei Campioni

La Concentrazione di mercurio presente nelle trappole campione viene misurata in ng/m³.

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

7. Risoluzione dei Problemi

Uno dei problemi piu' ricorrenti e' 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 puo' esser dovuto alla presenza di acqua nel contenitore del calibratore; in tal caso e' necessario versarne il contenuto, lavare bene con HNO₃ 0.56 M 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, e' possibile che vi sia una perdita nella linea analitica o di sensibilita' 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 puo' anch'essere dovuto ad un basso flusso di gas carrier oppure ad un inadeguato riscaldamento delle trappole. In questi casi e' 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 e' consigliabile sostituire la trappola analitica.

Se la linea di base risulta non stabile e' 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 Qualita'

Tutti gli operatori devono essere istruiti per seguire le procedure che minimizzino tutte le possibili contaminazioni dei campioni.

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

Il campionamento che prevede l'utilizzo di due trappole in serie e' 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., Iverfeld, A., Ferrara, R., Ebinghaus, R., Feng, R., Gerdfeldt, 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., Gårdfeldt, 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 Wiehmann-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.».

- Il testo dell'appendice II del decreto legislativo 3 agosto 2007, n. 152, come modificato dal presente decreto, cosi' recita:

«Appendice II

Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi della 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 (imbuti 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 (Hg⁰) 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.

(Omissis).

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 predispose una bacinella in polietilene munita di coperchio contenente HCl 3M (preparato con HCl ultra puro e acqua Milli-Q) immersa in un bagno ad acqua e termostato e si immerge tutto il materiale trattato in precedenza ad una temperatura di 80 °C per 6 ore. Dopo 6 ore, si rimuove la bacinella dal bagno termostatico e si fa raffreddare a temperatura ambiente. In una seconda bacinella munita di coperchio contenente HNO₃ 0.56 M (preparato con HNO₃ ultra puro e acqua Milli-Q) viene trasferito tutto il materiale trattato in precedenza con la soluzione di Acido Cloridrico e si lascia il tutto immerso per 72 ore a temperatura ambiente. Trascorse le 72 ore si risciacqua il tutto con acqua Milli-Q e si asciuga usando Aria ultra pura esente da mercurio [1].

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

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 e' 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_{2+}) per aggiunta al campione di Bromo mono-Cloruro ($BrCl$). Dopo 12 ore il $BrCl$ viene neutralizzato con una soluzione di Idrossilammina Idrocloruro ($NH_2OH \cdot HCl$). Tutto il mercurio divalente (Hg_{2+}) viene ridotto a mercurio elementare (Hg_0) per addizione al campione di Stagno Cloruro ($SnCl_2$).

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 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 e' 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 1/4" e 1/8".

Tubi in Teflon da 3/8" per la preparazione delle trappole di Soda Lime.

Raccordi per tubi in teflon con attacco da 3/8" a 1/4".

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 conducibilita' di 18 M Ω /cm, preparata da un sistema ad Osmosi-Inversa.

Viene utilizzata per la preparazione di tutti i reagenti e per il risciacquo di tutta la vetreria e materiali utilizzati per l'analisi e il campionamento.

5.5 IdrossilAmmina Cloridrato.

Si sciolgono 30 gr di NH₂OH.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 SnCl₂ 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 e' disciolto si aggiungono 15.2 gr. di Potassio Bromato (KBrO₃) [2]. Questo processo porta alla formazione di Bromo e Cloro gassosi, pertanto tutto il trattamento deve essere effettuato rigorosamente sotto cappa chimica. Dopo l'aggiunta del sale, la soluzione deve raggiungere una colorazione giallo scuro. La soluzione di BrCl preparata deve essere conservata a temperatura ambiente sotto cappa. Tale soluzione deve essere preparata nuovamente ogni mese. Prima dell'addizione della quantita' opportuna ai campioni da analizzare, deve essere effettuato un bianco della soluzione stessa come di seguito riportato nella procedura «bianco dei reattivi».

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

5.7 Cloruro Stannoso.

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

5.8 Soluzione Madre di mercurio.

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

5.9 Standard Secondario (100 ng Hg/ml).

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

5.10 Standard di Lavoro (2ng Hg/ml).

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

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 in buste di polietilene con chiusura a zip.

5.12 Soda Lime (Calce Sodata).

La Trappola Soda Lime viene utilizzata per adsorbire l'umidita' e gli alogeni nella fase di Purge and Trap del mercurio dal campione, poiche' la presenza di umidita' e/o alogeni riduce l'efficienza delle trappole e, quindi, l'affidabilita' delle stesse.

La Trappola di Soda Lime puo' essere realizzata con un tubo di teflon della lunghezza di 10 cm e del diametro esterno di 3/8" con alle due estremita' due raccordi in teflon da 3/8" a 1/4". L'impaccamento della trappola viene eseguito nel seguente modo: ad una delle due estremita' avvitare il raccordo 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'estremita' del tubo, inserire uno strato di lana di quarzo di circa 1 cm e avvitare il secondo raccordo in teflon. Nelle due estremita' 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.

(Omissis).

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 300 cc/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 aggiunge 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 particolato 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 Idrossilammina 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.

(Omissis).

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 1000 mV per 1 ng di standard di Hg, mentre la linea di base viene impostata a 5 mV.

(Omissis).

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 SnCl₂ e lasciando gorgogliare per 15-20 min. a 450 cc/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 SnCl₂ alla soluzione utilizzata precedentemente per la pulizia del sistema, quindi si lascia gorgogliare per 5 min. a 450 cc/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: 1 ml di BrCl, 0.25 ml di NH₂OH HCl e 0.5 ml di SnCl₂. 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 addiziona l'aliquota di standard di lavoro e 1 ml di SnCl₂ e si lascia gorgogliare per 7 min. a 450 cc/min. Alla fine del processo si analizza la trappola campione seguendo la procedura descritta per il campione. Gli Standard di controllo devono essere analizzati ogni sei campioni, nella maniera precedentemente descritta.

6.3.1 Calcolo della Concentrazione di mercurio.

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

La Concentrazione di mercurio viene calcolata mediante la seguente formula:

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

Dove:

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

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

B = Bianco dei reagenti + Bianco del sistema analitico;

V = Volume dell'Aliquota Analitica.

7. Risoluzione dei Problemi.

Uno dei problemi piu' ricorrenti e' 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 e' 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 e' 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 puo' anch'essere dovuto ad un basso flusso di gas o condensa all'interno delle trappole, oppure ad un inadeguato riscaldamento. In questi casi e' consigliabile sostituire le trappole.

Se la linea di base risulta non stabile e' 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., Pirrone, 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.iaa.cnr.it/CEN/index.htm>).».

Art. 2.

Disposizioni finanziarie

1. Dall'attuazione del presente decreto non devono derivare nuovi o maggiori oneri, ne' minori entrate a carico della finanza pubblica.

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

Dato a Roma, addi' 26 giugno 2008

NAPOLITANO

Berlusconi, Presidente del Consiglio dei Ministri

Ronchi, Ministro per le politiche europee

Prestigiacomo, Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare

Frattini, Ministro degli affari esteri

Alfano, Ministro della giustizia Tremonti, Ministro dell'economia e delle finanze

Sacconi, Ministro del la-voro, della salute e delle politiche sociali

Fitto, Ministro per i rapporti con le regioni

Visto, il Guardasigilli: Alfano