

6. Per le tecniche di modellizzazione l'incertezza corrisponde allo scarto massimo tra le concentrazioni determinate con tali tecniche e quelle rilevate nel 90% di una selezione di siti fissi di campionamento, indipendentemente dall'ordine cronologico a cui si riferiscono i dati nel periodo considerato, rapportato al valore limite o al valore obiettivo. Per le sostanze inquinanti di cui alla tabella 2 tale incertezza è riferita a tutti i siti fissi di campionamento ed il periodo di mediazione corrisponde ad un anno. L'incertezza è calcolata come indicato all'appendice III, paragrafo 1.4.

7. Ai fini dell'applicazione del punto 6, i siti fissi di campionamento selezionati devono fornire dati rappresentativi della scala coperta dal modello.

8. Per le tecniche di modellizzazione l'incertezza va interpretata come applicabile nell'intorno del pertinente valore limite o valore obiettivo.

9. 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.

10. Per le tecniche di stima obiettiva l'incertezza corrisponde alla deviazione massima tra le concentrazioni determinate con tali tecniche e le concentrazioni rilevate con le misurazioni e relative al periodo di mediazione del valore limite o del valore obiettivo, indipendentemente dall'ordine cronologico dei periodi a cui si riferiscono i dati.

11. Per le misurazioni in siti fissi 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 in siti fissi e indicative delle concentrazioni dell'arsenico, del cadmio e del nichel il campionamento deve avere, ove tecnicamente possibile, una durata di 24 ore.

12. I campionamenti di cui al punto 11 devono essere ripartiti in modo uniforme nel corso della settimana e dell'anno.

13. 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.

14. 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%.

2. Risultati della valutazione della qualità dell'aria.

1. Per le zone e gli agglomerati in cui, in relazione alle sostanze inquinanti di cui alle tabelle 1 e 2, le misurazioni in siti fissi sono integrate o combinate con tecniche di modellizzazione o misurazioni indicative e per le zone e gli agglomerati in cui in relazione alle sostanze inquinanti di cui alle tabelle 1 e 2, le tecniche di modellizzazione o di stima obiettiva o le misurazioni indicative sono l'unica fonte di informazioni, le regioni e le province autonome elaborano una apposita relazione contenente:

- a) una descrizione delle attività di valutazione svolte;
- b) i metodi utilizzati e loro descrizione;
- c) le fonti dei dati e delle informazioni;
- d) una descrizione dei risultati, compresa l'incertezza e, in particolare, l'estensione di ogni area di superamento o, se del caso, la lunghezza della strada, all'interno di una zona o agglomerato, nonché l'estensione di ogni area dove le concentrazioni superano la soglia di valutazione superiore o inferiore;
- e) la popolazione potenzialmente esposta a livelli che superano i valori limite, i valori obiettivo e gli obiettivi a lungo termine per la protezione della salute umana;
- f) una mappa che mostri la distribuzione dei livelli all'interno di ogni zona e agglomerato.

3. Qualità della valutazione in materia di aria ambiente

1. Al fine di assicurare il rispetto degli obiettivi di qualità del presente allegato e l'accuratezza delle misurazioni:

- a) le misurazioni della qualità dell'aria effettuate ai sensi del presente decreto devono essere riferibili ai campioni e agli strumenti di riferimento secondo i requisiti previsti nella sezione 5.6.2.2. delle norma ISO/IEC 17025:2005;
- b) devono essere predisposte ed applicate procedure di garanzia di qualità per le reti di misura, per le stazioni di misurazione e per il rilevamento, in cui si prevedano anche le attività di manutenzione periodica volte a garantire l'accuratezza degli strumenti di misura;
- c) devono essere predisposte e applicate apposite procedure di garanzia di qualità per la comunicazione dei dati rilevati;
- d) devono essere effettuati i controlli volti ad accertare il rispetto delle procedure di garanzia di qualità.



Allegato II

(art. 4, comma 1, art. 19 comma 3)

Classificazione di zone e agglomerati ai fini della valutazione della qualità dell'aria ambiente. Soglie di valutazione superiore e inferiore per biossido di zolfo, biossido di azoto, ossidi di azoto, particolato (PM10 e PM2,5), piombo, benzene, monossido di carbonio, arsenico, cadmio, nichel e benzo(a) pirene.

1. Soglie di valutazione superiore e inferiore

Si applicano le seguenti soglie di valutazione superiore e inferiore:

1. BISSIDO DI ZOLFO

	Protezione della salute umana	Protezione della vegetazione
Soglia di valutazione superiore	60% del valore limite sulle 24 ore (75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 3 volte per anno civile)	60% del livello critico invernale (12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Soglia di valutazione inferiore	40% del valore limite sulle 24 ore (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 3 volte per anno civile)	40% del livello critico invernale (8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

2. BISSIDO DI AZOTO E OSSIDI DI AZOTO

	Protezione della salute umana (NO ₂)	Protezione della salute umana (NO ₂)	Protezione della vegetazione (NO _x)
Soglia di valutazione superiore	70% del valore limite orario (140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 18 volte per anno civile)	80% del valore limite annuale (32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	80% del livello critico annuale (24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Soglia di valutazione inferiore	50% del valore limite orario (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 18 volte per anno civile)	65% del valore limite annuale (26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	65% del livello critico annuale (19,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

3. MATERIALE PARTICOLATO (PM10 PM2,5)

	Media su 24 ore PM10	Media annuale PM10	Media annuale PM2,5
Soglia di valutazione superiore	70% del valore limite (35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 35 volte per anno civile)	70% del valore limite (28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	70% del valore limite (17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Soglia di valutazione inferiore	50% del valore limite (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 35 volte per anno civile)	50% del valore limite (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	50% del valore limite (12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4. PIOMBO

	Media annuale
Soglia di valutazione superiore	70% del valore limite (0,35 µg/m ³)
Soglia di valutazione inferiore	50% del valore limite (0,25 µg/m ³)

5. BENZENE

	Media annuale
Soglia di valutazione superiore	70% del valore limite (3,5 µg/m ³)
Soglia di valutazione inferiore	40% del valore limite (2 µg/m ³)

6. MONOSSIDO DI CARBONIO

	Media su 8 ore
Soglia di valutazione superiore	70% del valore limite (7 mg/m ³)
Soglia di valutazione inferiore	50% del valore limite (5 mg/m ³)

7. ARSENICO, CADMIO, NICHEL E BENZO(A)PIRENE.

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

2. Procedura di classificazione

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 è stata superata in almeno tre sui cinque anni civili precedenti.

2. I dati relativi ai precedenti anni civili derivano dalla valutazione effettuata ai sensi dell'articolo 5. Se tuttavia 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

(art. 2, comma 1, e art. 5, commi 1 e 8)

Valutazione della qualità dell'aria ambiente
ed ubicazione delle stazioni di misurazione delle concentrazioni in aria ambiente per
biossido di zolfo, biossido di azoto, ossidi di azoto,
particolato (PM10 e PM2,5), piombo, benzene, monossido di carbonio,
arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici

1. Definizioni

1. Per le stazioni di misurazione e i siti fissi di campionamento si applicano le seguenti definizioni:

a) stazioni di misurazione di traffico: stazioni ubicate in posizione tale che il livello di inquinamento sia 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 sia 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 sia 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.



2. Disposizioni generali

1. La qualità dell'aria ambiente è valutata in tutte le zone e gli agglomerati.
2. I criteri di ubicazione su macroscala e su microscala previsti dai paragrafi 3 e 4 si applicano ai siti fissi di campionamento ed alle stazioni di misurazione, al di fuori dei luoghi previsti al punto 4.
3. I criteri previsti da paragrafi 3 e 4 si applicano, se utili, anche per individuare le ubicazioni in relazione alle quali i livelli degli inquinanti sono valutati con misurazioni indicative.
4. In relazione ai valori limite finalizzati alla protezione della salute umana la qualità dell'aria ambiente non deve essere valutata:
 - a) nei luoghi in cui il pubblico non ha accesso e in cui non esistono abitazioni fisse;
 - b) nei luoghi di lavoro di cui all'articolo 2, comma 1, lettera a);
 - c) presso le carreggiate delle strade e, fatti salvi i casi in cui i pedoni vi abbiano normalmente accesso, presso gli spartitraffico.
5. L'esposizione media della popolazione è valutata attraverso le stazioni di misurazione di fondo nei siti urbani.

3. Ubicazione su macroscala

1. Siti fissi di campionamento in cui si valuta la qualità dell'aria ambiente ai fini della protezione della salute umana.

1.1 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 5, può essere esposta, in modo diretto o indiretto, per un periodo significativo in relazione al periodo di mediazione del valore limite o del valore obiettivo, alle concentrazioni più elevate;
- 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 di arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici, utili a valutare l'esposizione indiretta della popolazione agli inquinanti attraverso la catena alimentare.



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

1.3. L'area di rappresentatività delle stazioni di misurazione deve essere:

a) tale da rappresentare la qualità dell'aria su un tratto di strada di almeno 100 m in caso di stazioni di traffico, ove tecnicamente fattibile, per la valutazione dei livelli degli inquinanti di cui all'articolo 1, comma 2, eccetto arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici;

b) pari ad almeno 200 m² in caso di stazioni di traffico, per la valutazione dei livelli di arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici;

c) pari ad almeno 250 m x 250 m, ove tecnicamente fattibile, in caso di stazioni industriali;

d) pari ad alcuni km² in caso di stazioni di fondo in siti urbani.

1.4. Le stazioni di misurazione di fondo in sito fisso rurale non devono essere influenzate da agglomerati o da insediamenti industriali localizzati entro cinque chilometri.

1.5. 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 una stazione di fondo sopravento alla fonte industriale rispetto alla direzione predominante dei venti. In caso di valutazione dei livelli di arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici, 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.

1.6 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. La valutazione della qualità dell'aria effettuata nell'area in cui è inserito il sito fisso di campionamento può essere considerata rappresentativa della qualità dell'aria anche presso le aree simili. L'area di rappresentatività della stazione di misurazione è in questo caso estesa alle aree simili.

1.7 I siti fissi di campionamento devono essere individuati anche sulle isole, ove necessario ai fini della protezione della salute umana.

1.8 Per la valutazione dei livelli di arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici, i siti fissi di campionamento devono coincidere con quelli previsti per la misurazione delle concentrazioni di PM10 salvo il caso in cui tale

ubicazione non risulti funzionale alle finalità di cui al punto 1.1 del presente paragrafo.

2. Siti fissi di campionamento in cui si valuta la qualità dell'aria ambiente ai fini della protezione della vegetazione e degli ecosistemi naturali.

2.1 Le stazioni di misurazione devono essere localizzate ad oltre 20 km dalle aree urbane e ad oltre 5 km da altre zone edificate, impianti industriali, autostrade o strade principali con conteggi di traffico superiori a 50.000 veicoli al giorno.

2.2 L'area di rappresentatività delle stazioni di misurazione deve essere pari ad almeno 1.000 km².

2.3 I punti 2.1 e 2.2 possono essere oggetto di deroga alle luce delle condizioni geografiche o dell'opportunità di tutelare zone particolarmente vulnerabili.

2.4 I siti fissi di campionamento devono essere individuati anche sulle isole ove necessario ai fini della protezione della vegetazione e degli ecosistemi naturali.

4. Ubicazione su microscala

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

1.1 L'ingresso della sonda di prelievo deve essere libero da qualsiasi ostruzione, per un angolo di almeno 270°. Al fine di evitare ostacoli al flusso dell'aria, il campionario 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 campionario 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, a non oltre 10 m dal bordo stradale 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 di di arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici, 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:

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

5. Documentazione e riesame della scelta del sito

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



Stazioni di misurazione in siti fissi di campionamento per la speciazione chimica del PM_{2,5}.**1. Obiettivi**

Le misurazioni di cui all'articolo 6, comma 1, lettere a) e d), sono principalmente finalizzate ad acquisire informazioni sufficienti circa le concentrazioni di fondo. Tali informazioni sono essenziali per valutare i livelli più elevati nelle zone più inquinate (come quelli rilevati da stazioni di misurazione di fondo in siti fissi di campionamento urbani o da stazioni di misurazione industriali o di traffico), per definire il possibile contributo dato da inquinanti atmosferici trasportati su lunghe distanze, per contribuire all'analisi della ripartizione tra le differenti fonti, per conoscere il comportamento di inquinanti specifici come il particolato e per utilizzare maggiormente le tecniche di modellizzazione anche nelle zone urbane.

2. Sostanze

La misurazione del PM_{2,5} comprende almeno la concentrazione di massa totale e le concentrazioni dei componenti più idonei al fine di determinarne la composizione chimica e, in ogni caso, le concentrazioni delle specie chimiche di cui alla seguente tabella:

SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Carbonio elementare (CE)
NO ₃ ⁻	K ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Carbonio organico (CO)

3. Ubicazione

Le misurazioni sono effettuate nel rispetto di quanto previsto all'allegato III, paragrafi 1, 2, 3 e 4.



Allegato V

(art. 7, commi 1, 2 e 3, e art. 12, comma 2)

Numero minimo delle stazioni di misurazione per biossido di zolfo, biossido di azoto, ossidi di azoto, particolato (PM10 e PM2,5), piombo, benzene, monossido di carbonio, arsenico, cadmio, nichel e benzo(a)pirene.

1. Numero minimo di stazioni di misurazione per la valutazione della qualità dell'aria ambiente in relazione ai valori limite previsti per la protezione della salute umana ed alle soglie di allarme nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi costituiscono l'unica fonte di informazioni.

1. Per le fonti diffuse si applicano le seguenti tabelle:

Tabella 1

Popolazione dell'agglomerato o della zona (in migliaia di abitanti)	Se la concentrazione massima supera la soglia di valutazione superiore (1) (2)		Se la concentrazione massima è compresa tra la soglia di valutazione superiore e quella inferiore	
	Per inquinanti diversi dal PM	Per il PM (3) (somma delle stazioni di PM10 e PM2,5)	Per inquinanti diversi dal PM	Per il PM (3) (somma delle stazioni di PM10 e PM2,5)
0-249	1	2	1	1
250-499	2	3	1	2
500-749	2	3	1	2
750-999	3	4	1	2
1000-1499	4	6	2	3
1500-1999	5	7	2	3
2000-2749	6	8	3	4
2750-3749	7	10	3	4
3750-4749	8	11	3	6
4750-5999	9	13	4	6
≥6000	10	15	4	7

(1) Per il biossido di azoto, il particolato, il benzene e il monossido di carbonio deve essere prevista almeno una stazione di fondo in sito urbano ed una stazione di traffico. Nel caso in cui sia prevista una sola stazione, la stessa deve essere una stazione di misurazione di fondo in siti urbani. Per tali inquinanti il numero totale di stazioni di fondo in sito urbano e il numero totale di stazioni di traffico presenti non devono differire per un fattore superiore a 2.

(2) Le stazioni di misurazione in cui sono stati rilevati superamenti del valore limite previsto per il PM10 negli ultimi tre anni devono essere mantenute in esercizio, salvo sia necessaria una delocalizzazione per circostanze speciali come, in particolare, le trasformazioni dovute allo sviluppo urbanistico, infrastrutturale ed industriale. Tale disposizione non si applica con riferimento alle stazioni di misurazione che sono escluse dalla rete di misura per effetto dell'adeguamento della rete di misura previsto dall'articolo 5, comma 6, perché non conformi ai requisiti degli allegati I e III, o perché i livelli misurati dalla stazione di misurazione sono gli stessi rilevati da almeno un'altra stazione che possiede le stesse caratteristiche ed è posta nella stessa zona o agglomerato.

(3) Si considera che esistano due distinte stazioni di misurazione nel caso in cui vi sia una stazione in cui il PM_{2,5} e il PM₁₀ sono misurati in conformità al presente decreto. Il numero totale di stazioni di misurazione del PM_{2,5} e il numero totale di stazioni di misurazione del PM₁₀ non devono differire per un fattore superiore a 2. Resta fermo quanto previsto dal paragrafo 2.

Tabella 2

Popolazione dell'agglomerato o della zona (in migliaia di abitanti)	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. Per le fonti puntuali, il numero delle stazioni di misurazione industriali deve essere stabilito in base ai livelli delle emissioni della fonte industriale, alle probabili modalità di distribuzione degli inquinanti nell'aria ambiente ed alla possibile esposizione della popolazione. In caso di valutazione dei livelli di arsenico, cadmio, mercurio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici, l'ubicazione di tali stazioni deve essere finalizzata anche a verificare l'applicazione delle migliori tecniche disponibili presso gli impianti industriali.

2. Numero minimo di stazioni di misurazione per la valutazione della qualità dell'aria ambiente in relazione all'obiettivo di riduzione dell'esposizione al PM_{2,5} previsto per la protezione della salute umana.

Il numero minimo di stazioni di misurazione corrisponde ad una per milione di abitanti, facendo riferimento, ai soli fini del calcolo, al numero delle persone residenti nel complesso degli agglomerati e delle altre zone urbane con più di 100.000 abitanti. Tali stazioni di misurazione possono coincidere con quelle previste al paragrafo 1.

3. Numero minimo di stazioni di misurazione per la valutazione della qualità dell'aria ambiente in relazione ai livelli critici previsti per la protezione della vegetazione in zone diverse dagli agglomerati.

1. Si applica la seguente tabella:

Se la concentrazione massima supera la soglia di valutazione superiore	Se la concentrazione massima è compresa tra la soglia di valutazione superiore e la soglia di valutazione inferiore
--	---



1 stazione ogni 20.000 km ²	1 stazione ogni 40.000 km ²
--	--

- 2 Nelle zone insulari il numero delle stazioni di misurazione é stabilito in considerazione delle probabili modalit  di distribuzione degli inquinanti nell'aria ambiente e della possibile esposizione della vegetazione.



Allegato VI

(art.7, comma 5, art. 8, comma 10 ed art. 17, comma 5)

Metodi di riferimento

A. Metodi di riferimento.

1. Metodo di riferimento per la misurazione del biossido di zolfo.

Il metodo di riferimento per la misurazione del biossido di zolfo è descritto nella norma UNI EN 14212:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta".

2. Metodo di riferimento per la misurazione del biossido di azoto e degli ossidi di azoto.

Il metodo di riferimento per la misurazione è descritto nella norma UNI EN 14211:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza".

3. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del piombo.

Il metodo di riferimento per il campionamento è descritto nel presente allegato, punto

4. Il metodo di riferimento per la misurazione è descritto nella norma UNI EN 14902:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni nella frazione PM10 del particolato in sospensione".

4. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM10.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto nella norma UNI EN 12341:1999 "Qualità dell'aria. Determinazione del particolato in sospensione PM10. Metodo di riferimento e procedimento per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto ai metodi di riferimento".

5. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM2,5.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto nella norma UNI EN 14907:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massima PM2,5 del particolato in sospensione".



6. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del benzene

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto nella norma UNI EN 14662:2005, parti 1, 2 e 3, "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzene".

7. Metodo di riferimento per la misurazione del monossido di carbonio.

Il metodo di riferimento per la misurazione è descritto nella norma UNI EN 14626:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva".

8. Metodo di riferimento per la misurazione dell'ozono

Il metodo di riferimento per la misurazione è descritto nella norma UNI EN 14625:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta".

9. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione dell'arsenico, del cadmio e del nichel nell'aria ambiente.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto nella norma UNI EN 14902:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni nella frazione PM10 del particolato in sospensione".

10. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del benzo(a)pirene nell'aria ambiente.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del benzo(a)pirene è descritto nella norma UNI EN 15549:2008 "Qualità dell'aria. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzo(a)pirene in aria ambiente".

11. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del mercurio nell'aria ambiente.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto all'appendice X.

12. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione dei tassi di deposizione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto nel Rapporto Istisan 06/38 dell'Istituto Superiore di Sanità.

13. Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione dei tassi di deposizione del mercurio.



Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto all'appendice XI.

14. 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.

B. Metodi equivalenti.

1. È 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 e nei successivi atti che modificano o sostituiscono tali linee guida. La certificazione che un metodo presenta un rapporto **costante** con il metodo di riferimento e fornisce risultati che necessitano di essere rettificati con un fattore di correzione può essere utilizzata come certificazione di equivalenza solo nel caso in cui la Commissione europea, su richiesta del Ministero dell'ambiente, ne dichiari l'accettabilità secondo la procedura stabilita da tali "Guidances".

2. I laboratori che effettuano la certificazione di cui al punto 1 provvedono tempestivamente a trasmettere alla competente Direzione generale del Ministero dell'ambiente gli atti di certificazione, corredati dalla documentazione tecnica valutata ai fini del rilascio. Nel caso in cui tale certificazione si riferisca alla presenza di un rapporto **costante**, il Ministero dell'ambiente provvede ad inviare tali atti e documentazione tecnica alla Commissione europea. Il Ministero dell'ambiente provvede inoltre a pubblicare sul proprio sito web gli atti e la documentazione tecnica relativi alle certificazioni di equivalenza effettuate dai laboratori e, ove previsto, dichiarate accettabili dalla Commissione europea.

3. Il Ministero dell'ambiente invia comunque alla Commissione europea la documentazione di cui al punto 2, in tutti i casi in cui la Commissione richieda la presentazione di un rapporto per verificare l'accettabilità delle certificazioni di equivalenza.

4. E' altresì ammesso l'utilizzo di metodi la cui equivalenza sia stata certificata da enti di altri Stati dell'Unione europea designati ai sensi dell'articolo 3 della direttiva 2008/50/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 e nei successivi atti che modificano o sostituiscono tali linee guida. La certificazione che un metodo presenta un rapporto **costante** con il metodo di riferimento e fornisce risultati che necessitano di essere rettificati con un fattore di correzione può essere utilizzata come certificazione di equivalenza solo nel caso in cui la Commissione europea ne abbia dichiarato l'accettabilità secondo la procedura stabilita da tali "Guidances".



C. Introduzione di nuove apparecchiature

1. Gli strumenti di campionamento e misura della qualità dell'aria acquistati ai fini dell'applicazione del presente decreto dopo la relativa entrata in vigore devono essere idonei all'applicazione del metodo di riferimento o dei metodi equivalenti.

2. Tutti gli strumenti di campionamento e misura della qualità dell'aria utilizzati per le misurazioni in siti fissi di campionamento ai fini dell'applicazione del presente decreto devono essere idonei all'applicazione del metodo di riferimento o dei metodi equivalenti entro l'11 giugno 2013.

D. Riconoscimento reciproco dei dati

1. Ai fini dell'approvazione degli strumenti di campionamento e misura della qualità dell'aria, ed in particolare per la dimostrazione che lo strumento soddisfa i requisiti di prestazione individuati per i metodi di riferimento, i laboratori di cui all'articolo 17, comma 5, accettano le certificazioni rilasciate in altri Stati membri da laboratori accreditati secondo la norma EN ISO 17025 per l'esecuzione di tali prove.

E. Standardizzazione

1. Per gli inquinanti gassosi il volume deve essere standardizzato alla temperatura di 293 °K e alla pressione atmosferica di 101,3 kPa. Per il particolato e le sostanze in esso contenute da analizzare (ad esempio il piombo), il volume di campionamento si riferisce alle condizioni ambiente in termini di temperatura e di pressione atmosferica alla data delle misurazioni.



Allegato VII

(art. 8, commi 1, 2 e 5, art. 9 comma 7, art. 10, comma 2, art. 13, commi 1 e 2, art. 16, comma 2)

Valori obiettivo e obiettivi a lungo termine per l'ozono

1. Introduzione.

1. Si devono utilizzare i criteri indicati nella seguente tabella per verificare la validità dell'aggregazione dei dati e del calcolo dei parametri statistici:

Parametro	Percentuale richiesta di dati validi
Valori su 1 ora	75% (ovvero 45 minuti)
Valori su 8 ore	75% dei valori (ovvero 6 ore)
Valore medio massimo giornaliero su 8 ore sulla base delle medie consecutive di 8 ore	75% delle concentrazioni medie consecutive su 8 ore calcolate in base a dati orari (ossia 18 medie su 8 ore al giorno)
AOT40	90% dei valori di 1 ora nel periodo di tempo definito per il calcolo del valore AOT 40 ⁽¹⁾
MEDIA annuale	75% dei valori di 1 ora nella stagione estiva (da aprile a settembre) e 75% nella stagione invernale (da gennaio a marzo e da ottobre a dicembre)
Numero di superamenti e valori massimi per mese	90% dei valori medi massimi giornalieri su 8 ore (27 valori giornalieri disponibili al mese) 90% dei valori di 1 ora tra le 8:00 e le 20:00, CET
Numero di superamenti e valori massimi per anno	Cinque mesi su sei nella stagione estiva (da aprile a settembre)

⁽¹⁾ Qualora non siano disponibili tutti i dati misurati possibili, i valori AOT40 saranno calcolati in base ai seguenti fattori:

$$AOT40_{\text{stimato}} = AOT40_{\text{misurato}} \times \frac{\text{numero totale di ore possibili}^{(*)}}{\text{numero di valori orari misurati}}$$

* il numero di ore compreso nel periodo di tempo di cui alla definizione di AOT40 (ossia tra le ore 8:00 e le 20:00, dal 1° maggio al 31 luglio di ogni anno per la protezione della vegetazione e dal 1° aprile al 30 settembre di ogni anno per la protezione delle foreste).

2. Per AOT40 (espresso in $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) si intende la somma della differenza tra le concentrazioni orarie superiori a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 40 parti per miliardo) e $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in un dato periodo di tempo, utilizzando solo i valori orari rilevati ogni giorno tra le 8:00 e le 20:00, ora dell'Europa centrale (CET).



2. Valori obiettivo

Finalità	Periodo di mediazione	Valore obiettivo	Data entro la quale deve essere raggiunto il valore-obiettivo ⁽¹⁾
Protezione della salute umana	MEDIA massima giornaliera calcolata su 8 ore ⁽²⁾	120 µg/m ³ da non superare più di 25 volte per anno civile come media su tre anni ⁽³⁾	1.1.2010
Protezione della vegetazione	Da maggio a luglio	AOT40 (calcolato sulla base dei valori di 1 ora) 18.000 µg/m ³ •h come media su cinque anni ⁽³⁾	1.1.2010

(1) Il raggiungimento dei valori obiettivo è valutato nel 2013, con riferimento al triennio 2010-2012, per la protezione della salute umana e nel 2015, con riferimento al quinquennio 2010-2014, per la protezione della vegetazione.

(2) La massima concentrazione media giornaliera su 8 ore deve essere determinata esaminando le medie consecutive su 8 ore, calcolate in base a dati orari e aggiornate ogni ora. Ogni media su 8 ore così calcolata è riferita al giorno nel quale la stessa si conclude. La prima fascia di calcolo per ogni singolo giorno è quella compresa tra le ore 17:00 del giorno precedente e le ore 01:00 del giorno stesso; l'ultima fascia di calcolo per ogni giorno è quella compresa tra le ore 16:00 e le ore 24:00 del giorno stesso.

(3) Se non è possibile determinare le medie su tre o cinque anni in base ad una serie intera e consecutiva di dati annui, la valutazione della conformità ai valori obiettivo si può riferire, come minimo, ai dati relativi a:

- Un anno per il valore-obiettivo ai fini della protezione della salute umana.
- Tre anni per il valore-obiettivo ai fini della protezione della vegetazione.

3. Obiettivi a lungo termine

Finalità	Periodo di mediazione	Obiettivo a lungo termine	Data entro la quale deve essere raggiunto l'obiettivo a lungo termine
Protezione della salute umana	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore nell'arco di un anno civile	120 µg/m ³	non definito
Protezione della vegetazione	Da maggio a luglio	AOT40, (calcolato sulla base dei valori di 1 ora) 6 000 µg/m ³ •h	non definito



Valutazione della qualità dell'aria ambiente ed ubicazione delle stazioni di misurazione delle concentrazioni in aria ambiente per l'ozono

1. Ubicazione su macroscale

Tipo di stazione	Finalità della misurazione	Rappresentatività ⁽¹⁾	Criteri per l'ubicazione su macroscale
Stazione in sito urbano	Protezione della salute umana: determinare l'esposizione all'ozono della popolazione delle zone urbane ovvero delle zone con densità di popolazione e concentrazioni di ozono relativamente alte e rappresentative dell'esposizione della popolazione generale	Alcuni km ²	Le stazioni devono essere ubicate a distanza dall'influenza di emissioni locali come traffico, distributori di carburante, ecc. Le stazioni devono essere collocate in aree sufficientemente areate da garantire un'adeguata miscelazione delle sostanze da misurare (per esempio zone cittadine ad uso residenziale o commerciale, parchi - lontano dagli alberi -, ampie strade o piazze con traffico minimo o nullo, zone aperte appartenenti a strutture scolastiche o ad impianti ricreativi o sportivi)
Stazione in sito suburbano	Protezione della salute umana e della vegetazione: determinare l'esposizione della popolazione e della vegetazione alla periferia degli agglomerati, dove si riscontrano i massimi livelli di ozono ai quali la popolazione e la vegetazione possono essere esposti direttamente o indirettamente	Alcune decine di km ²	Le stazioni non devono essere ubicate nelle immediate vicinanze dell'area di massima emissione, né sottovento rispetto a tale area tenuto conto della direzione o delle direzioni principali del vento, in condizioni favorevoli alla formazione di ozono. Le stazioni devono essere collocate in aree in cui la popolazione, le colture sensibili o gli ecosistemi naturali situati ai margini estremi di un agglomerato sono esposti ad elevati livelli di ozono. Se opportuno, devono essere collocate alcune stazioni in sito suburbano e sopravvento rispetto all'area di massima emissione, al fine di determinare i livelli regionali di inquinamento di fondo da ozono.
Stazione in sito rurale	Protezione della salute umana e della vegetazione: determinare l'esposizione della popolazione, delle colture e degli ecosistemi naturali alle concentrazioni di ozono su scala subregionale	Livelli subregionali (alcune centinaia di km ²)	Le stazioni possono essere situate: - in piccoli insediamenti e/o aree con ecosistemi naturali, foreste o colture. - in aree rappresentative dell'ozono purché distanti dall'influenza di emissioni locali immediate, come insediamenti industriali e strade; - in aree aperte, esclusa la sommità delle montagne
Stazione di fondo in sito rurale	Protezione della vegetazione e della salute umana: determinare l'esposizione delle colture e degli ecosistemi naturali alle concentrazioni di ozono su scala regionale nonché l'esposizione della popolazione.	Livelli regionale, nazionale e continentale (da 1 000 a 10 000 km ²)	Le stazioni devono essere ubicate in aree a bassa densità di popolazione, per esempio con ecosistemi naturali e foreste, ad una distanza di almeno 20 km da aree urbane ed industriali e distanti dall'influenza delle emissioni locali. Devono essere evitate zone soggette a fenomeni locali di condizioni di inversione a livello del suolo, nonché la sommità delle montagne. E' preferibile evitare le zone costiere caratterizzate da evidenti cicli di vento diurni a carattere locale

⁽¹⁾ 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.



2. Ubicazione su microscala

Si applicano, ove possibile, i criteri previsti all'allegato III, paragrafo 4. Il punto di ingresso della sonda di prelievo deve essere collocato a sufficiente distanza da fonti come i forni ed i camini degli impianti di combustione e ad una distanza dalla strada più vicina che deve essere comunque superiore a 10 m. e che deve essere aumentata in funzione dell'intensità del traffico.

3. Documentazione e riesame della scelta del sito

Si applicano le procedure previste all'allegato III, paragrafo 5, assicurando una selezione ed una interpretazione adeguate dei dati del monitoraggio nel contesto dei processi meteorologici e fotochimici che determinano le concentrazioni di ozono nei siti a cui il monitoraggio si riferisce.



Allegato IX

(art. 8, commi 3, 4 e 5)

Numero minimo di stazioni di misurazione per l'ozono

1. Numero minimo di stazioni di misurazione nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi costituiscono l'unica fonte di informazioni.

Popolazione (× 1 000)	Agglomerati (stazioni in siti urbani e suburbani) (1) (2)	Altre zone (stazioni siti suburbani e rurali) (1)
< 250		1 ⁽³⁾
< 500	1 ⁽³⁾	2 ⁽³⁾
< 1 000	2 ⁽³⁾	2 ⁽³⁾
< 1 500	3	3
< 2 000	3	4
< 2 750	4	5
< 3 750	5	6
> 3 750	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti

(1) Deve essere prevista almeno una stazione di misurazione nei siti suburbani, dove può verificarsi la maggiore esposizione della popolazione.

(2) Negli agglomerati per i quali sono previste due o più stazioni di misurazione, almeno il 50% delle stazioni di misurazione deve essere inserito nei siti suburbani.

(3) Nei casi previsti dal paragrafo 4, punto 4 le stazioni di misurazione possono essere assenti alle condizioni ivi previste.

2. Numero minimo di stazioni di misurazione nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi sono integrate da tecniche di modellizzazione o da misurazioni indicative.

1. Nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi sono integrate da tecniche di modellizzazione o da misurazioni indicative, il numero complessivo delle stazioni di misurazione previsto dal paragrafo 1, può essere ridotto purché:

- le tecniche di valutazione utilizzate ad integrazione delle misurazioni in siti fissi permettano di ottenere un adeguato livello d'informazione ai fini della valutazione della qualità dell'aria in relazione ai valori obiettivo, agli obiettivi a lungo termine, alle soglie di allarme ed alle soglie di informazione previsti dal presente decreto,

- il numero delle stazioni di misurazione e la risoluzione spaziale delle tecniche di modellizzazione e di stima obiettiva permettano di valutare i livelli in conformità agli



obiettivi di qualità dei dati di cui all'allegato I, paragrafo 1, e di soddisfare i requisiti di cui all'allegato I, paragrafo 2,

- all'interno di ciascuna zona o di ciascun agglomerato vi sia almeno una stazione di misurazione per due milioni di abitanti o per 50.000 km², applicandosi, tra tali due criteri, quello che determina il numero maggiore di stazioni di misurazione; nelle zone o negli agglomerati con una popolazione o una estensione inferiori, deve essere assicurata almeno una stazione di misurazione,

- il biossido di azoto sia misurato in tutte le stazioni di misurazione dell'ozono in tal modo individuate, fatta eccezione per le stazioni di campionamento di fondo in siti rurali.

3. Misurazione del biossido di azoto.

In corrispondenza di almeno il 50% delle stazioni di misurazione dell'ozono previste al paragrafo 1 é effettuata anche la misurazione del biossido di azoto. Tali misurazioni devono essere effettuate in continuo, fatta eccezione per le stazioni di campionamento di fondo in siti rurali di cui all'allegato VIII nelle quali possono essere effettuate misurazioni discontinue o indicative.

4. Numero di stazioni di misurazione nelle zone e negli agglomerati in cui i livelli di ozono sono stati inferiori, in tutti i cinque anni civili precedenti, agli obiettivi a lungo termine.

1. Il numero delle stazioni di misurazione dell'ozono può essere ridotto ad un terzo di quello previsto dal paragrafo 1.

2. Il numero delle stazioni di misurazione dell'ozono, le altre tecniche di valutazione utilizzate ad integrazione e la misurazione contestuale del biossido di azoto devono essere comunque sufficienti per esaminare la tendenza dell'inquinamento da ozono e per valutare la conformità agli obiettivi a lungo termine.

3. Nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi costituiscono l'unica fonte di informazioni sulla qualità dell'aria ambiente deve essere sempre mantenuta almeno una stazione di misurazione dell'ozono.

4. Nelle zone e negli agglomerati in cui si utilizzano tecniche di valutazione della qualità dell'aria diverse dalle misurazioni in siti fissi ed in cui non sono presenti stazioni di misurazione, la valutazione della qualità dell'aria in relazione agli obiettivi a lungo termine deve essere assicurata anche attraverso una integrazione con i dati misurati da un adeguato numero di stazioni di misurazione presenti in zone vicine.



Allegato X

(art. 8, comma 7, art. 18, comma 3)

Misurazione dei precursori dell'ozono

1. Obiettivi

La misurazione dei precursori dell'ozono ha, come principali obiettivi, l'analisi delle tendenze dei precursori dell'ozono, la verifica dell'utilità delle strategie di riduzione delle emissioni, il controllo della coerenza con gli inventari delle emissioni, nonché la correlazione delle fonti di emissione alle concentrazioni di inquinamento rilevate. Ha inoltre l'obiettivo di approfondire la conoscenza dei processi di formazione dell'ozono e di dispersione dei precursori e di migliorare l'applicazione dei modelli fotochimici.

2. Sostanze

La misurazione dei precursori dell'ozono comprende almeno gli ossidi di azoto (NO e NO₂) e **gli appropriati** composti organici volatili (COV) **elencati nella seguente tabella:**

	1-butene	isoprene	etilbenzene
etano	<i>trans</i> -2-butene	<i>n</i> -esano	<i>m</i> - + <i>p</i> -xilene
etilene	<i>cis</i> -2-butene	isoesano	<i>o</i> -xilene
acetilene	1,3-butadiene	<i>n</i> -eptano	1,2,4-trimetilbenzene
propano	<i>n</i> -pentano	<i>n</i> -ottano	1,2,3- trimetilbenzene
propene	isopentano	isottano	1,3,5- trimetilbenzene
<i>n</i> -butano	1-pentene	benzene	formaldeide
isobutano	2-pentene	toluene	idrocarburi non metanici totali

3. Ubicazione

Le misurazioni sono effettuate in via principale nei siti fissi di campionamento urbani e suburbani individuati ai sensi del presente decreto e considerati idonei in funzione degli obiettivi di monitoraggio di cui al paragrafo 1. **Per la selezione dei siti si tiene conto della versione più aggiornata delle linee guida europee per la misurazione dei precursori dell'ozono.**



Allegato XI

(art.7, comma 4, art. 9, commi 1, 4 e 10,
art. 10, comma 2, art. 16, comma 2)

Valori limite e livelli critici

1. Valori limite

Periodo di mediazione	Valore limite	Margine di tolleranza	Data entro la quale il valore limite deve essere raggiunto
Biossido di zolfo			
1 ora	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 24 volte per anno civile		— (1)
1 giorno	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 3 volte per anno civile		— (1)
Biossido di azoto *			
1 ora	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 18 volte per anno civile	50 % il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0 % entro il 1° gennaio 2010	1° gennaio 2010
Anno civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50 % il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0 % entro il 1° gennaio 2010	1° gennaio 2010
Benzene *			
Anno civile	5,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (100 %) il 13 dicembre 2000, con una riduzione il 1° gennaio 2006 e successivamente ogni 12 mesi di 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ fino a raggiungere lo 0 % entro il 1° gennaio 2010	1° gennaio 2010
Monossido di carbonio			
Media massima giornaliera calcolata su 8 ore (2)	10 mg/m^3		— (1)
Piombo			
Anno civile	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3)		— (1) (3)
PM10 **			
1 giorno	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 35 volte per anno civile	50 % il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante	— (1)

		fino a raggiungere lo 0 % entro il 1° gennaio 2005	
Anno civile	40 µg/m ³	20 % il 19 luglio 1999, con una riduzione il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0 % entro il 1° gennaio 2005	— (1)
PM2,5			
FASE 1			
Anno civile	25 µg/m ³	20% l'11 giugno 2008, con riduzione il 1° gennaio successivo e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0 % entro il 1° gennaio 2015	1° gennaio 2015
FASE 2 (4)			
Anno civile	(4)		1° gennaio 2020
<p>(1) Già in vigore dal 1° gennaio 2005.</p> <p>(2) La massima concentrazione media giornaliera su 8 ore si determina con riferimento alle medie consecutive su 8 ore, calcolate sulla base di dati orari ed aggiornate ogni ora. Ogni media su 8 ore in tal modo calcolata è riferita al giorno nel quale la serie di 8 ore si conclude: la prima fascia di calcolo per un giorno è quella compresa tra le ore 17:00 del giorno precedente e le ore 01:00 del giorno stesso; l'ultima fascia di calcolo per un giorno è quella compresa tra le ore 16:00 e le ore 24:00 del giorno stesso.</p> <p>(3) Tale valore limite deve essere raggiunto entro il 1° gennaio 2010 in caso di aree poste nelle immediate vicinanze delle fonti industriali localizzate presso siti contaminati da decenni di attività industriali. In tali casi il valore limite da rispettare fino al 1° gennaio 2010 è pari a 1,0 µg/m³. Le aree in cui si applica questo valore limite non devono comunque estendersi per una distanza superiore a 1.000 m rispetto a tali fonti industriali.</p> <p>(4) Valore limite da stabilire con successivo decreto ai sensi dell'articolo 22, comma 6, tenuto conto del valore indicativo di 20 µg/m³ e delle verifiche effettuate dalla Commissione europea alla luce di ulteriori informazioni circa le conseguenze sulla salute e sull'ambiente, la fattibilità tecnica e l'esperienza circa il perseguimento del valore obiettivo negli Stati membri.</p> <p>* Per le zone e gli agglomerati per cui è concessa la deroga prevista dall'articolo 9, comma 10, i valori limite devono essere rispettati entro la data prevista dalla decisione di deroga, fermo restando, fino a tale data, l'obbligo di rispettare tali valori aumentati del margine di tolleranza massimo.</p> <p>** Per le zone e gli agglomerati per cui è concessa la deroga prevista dall'articolo 9, comma 10, i valori limite devono essere rispettati entro l'11 giugno 2011, fermo restando, fino a tale data, l'obbligo di rispettare tali valori aumentati del margine di tolleranza massimo.</p>			

2. Criteri per la verifica dei valori limite

Fermo restando quanto previsto all'allegato I, si devono utilizzare i criteri indicati nella seguente tabella per verificare la validità dell'aggregazione dei dati e del calcolo dei parametri statistici.

Parametro	Percentuale richiesta di dati validi
Valori su 1 ora	75 % (ossia 45 minuti)
Valori su 8 ore	75 % dei valori (ovvero 6 ore)
Valore medio massimo giornaliero su 8 ore	75 % delle concentrazioni medie consecutive su 8 ore calcolate in base a dati orari (ossia 18 medie su 8 ore al giorno)
Valori su 24 ore	75 % delle medie orarie (ossia almeno 18 valori orari)
MEDIA annuale	90 % ⁽¹⁾ dei valori di 1 ora o (se non disponibile) dei valori di 24 ore nel corso dell'anno



(¹) La prescrizione per il calcolo della media annuale non comprende le perdite di dati dovute alla calibrazione periodica o alla manutenzione ordinaria della strumentazione.

3. Livelli critici per la protezione della vegetazione

Periodo di mediazione	Livello critico annuale (anno civile)	Livello critico invernale (1° ottobre-31 marzo)	Margine di tolleranza
Biossido di zolfo			
	20 µg/m ³	20 µg/m ³	Nessuno
Ossidi di azoto			
	30 µg/m ³ NOx		Nessuno



Allegato XII

(art. 10, comma 1, art. 14, comma 1,
art. 16, comma 2)

Soglie di informazione e di allarme

1. Soglie di allarme per inquinanti diversi dall'ozono

Inquinante	Soglia di allarme (1)
Biossido di zolfo	500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Biossido di azoto	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(1) Le soglie devono essere misurate su tre ore consecutive, presso siti fissi di campionamento aventi un'area di rappresentatività di almeno 100 km² oppure pari all'estensione dell'intera zona o dell'intero agglomerato se tale zona o agglomerato sono meno estesi.

2. Soglie di informazione e di allarme per l'ozono

Finalità	Periodo di mediazione	Soglia
Informazione	1 ora	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Allarme	1 ora ⁽¹⁾	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(¹) Per l'applicazione dell'articolo 10, comma 1, deve essere misurato o previsto un superamento per tre ore consecutive.

Allegato XIII

(art. 9, commi 2 e 5)

Valori obiettivo per arsenico, cadmio, nichel e 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 è riferito al tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile.



Allegato XIV

(art. 9, comma 1, e art. 12, commi 1 e 2)

Obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione, obbligo di concentrazione dell'esposizione e valore obiettivo per il PM2,5

1. Indicatore di esposizione media.

1.1 L'indicatore di esposizione media (di seguito IEM), espresso in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, è basato sulle misurazioni di cui all'articolo 12, comma 2, ed è dato dalla concentrazione media annua su tre anni civili, ricavata dalla media dei risultati di tali misurazioni.

1.2 L'IEM per l'anno di riferimento 2010 è dato dalla concentrazione media degli anni 2009, 2010 e 2011.

1.3 L'IEM per l'anno 2015 è dato dalla concentrazione media degli anni 2013, 2014 e 2015, ricavata dalla media dei risultati delle misurazioni effettuate dalle stazioni di cui all'articolo 12, comma 2. Tale IEM è utilizzato per calcolare se l'obbligo di concentrazione dell'esposizione al 2015 sia stato raggiunto.

1.4 L'IEM per l'anno 2020 è dato dalla concentrazione media degli anni 2018, 2019 e 2020, ricavata dalla media dei risultati delle misurazioni effettuate dalle stazioni di cui all'articolo 12, comma 2. Tale IEM è utilizzato per calcolare se l'obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione sia stato raggiunto.

2. Si applica l'obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione di cui alla seguente tabella:

Obiettivo di riduzione dell'esposizione relativo all'IEM nel 2010		Anno entro il quale dovrebbe essere raggiunto l'obiettivo di riduzione dell'esposizione
Concentrazione iniziale in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Obiettivo di riduzione in percentuale 2020	2020
< 8,5 = 8,5	0 %	
> 8,5 — < 13	10 %	
= 13 — < 18	15 %	
= 18 — < 22	20 %	
≥ 22	Tutte le misure appropriate per conseguire l'obiettivo di $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$	

2.1 Se l'IEM nell'anno di riferimento è uguale o inferiore a $8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ l'obiettivo di riduzione dell'esposizione è pari a zero. L'obiettivo di riduzione è pari a zero anche nel caso in cui l'IEM raggiunga il livello di $8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in qualsiasi momento del periodo corrente dal 2010 al 2020 e sia mantenuto a questo livello o ad un livello inferiore.

3. Si applica l'obbligo di concentrazione dell'esposizione di cui alla seguente tabella:

Obbligo di concentrazione dell'esposizione	Anno entro il quale deve essere rispettato l'obbligo
20 µg/m ³	2015

4. Si applica il valore obiettivo di cui alla seguente tabella:

Periodo di mediazione	Valore obiettivo	Data entro il quale dovrebbe essere raggiunto il valore obiettivo
Anno civile	25 µg/m ³	1 gennaio 2010



Allegato XV

(art.9, comma 1 e art. 13 comma 1)

Informazioni da includere nei piani di qualità dell'aria ambiente

1. Luogo in cui il superamento del valore limite è stato rilevato.

- a) regione;
- b) città (mappa);
- c) stazione di misurazione (mappa, coordinate geografiche).

2. Informazioni generali.

- a) tipo di zona (centro urbano, area industriale o area rurale);
- b) stima dell'area di superamento (espressa in km²) e della popolazione esposta all'inquinamento;
- c) dati utili sul clima;
- d) dati topografici utili;
- e) informazioni sufficienti sul tipo di obiettivi (salute umana, vegetazione ed ecosistemi) da proteggere nella zona interessata.

3. Autorità responsabili.

Nome e indirizzo delle persone responsabili dell'elaborazione e dell'attuazione dei piani.

4. Natura e valutazione dell'inquinamento.

- a) concentrazioni registrate negli anni precedenti l'attuazione dei piani;
- b) concentrazioni misurate a partire dall'inizio dell'attuazione del piano;
- c) tecniche di valutazione applicate.

5. Origine dell'inquinamento.

- a) elenco delle principali fonti di emissione responsabili dell'inquinamento (mappa);
- b) quantità totale di emissioni prodotte da tali fonti (espressa in tonnellate/anno);
- c) informazioni sull'inquinamento transfrontaliero.

6. Analisi della situazione

- a) informazioni particolareggiate sui fattori che hanno causato il superamento dei valori (per esempio, i trasporti, compresi quelli transfrontalieri, o la formazione di inquinanti secondari nell'atmosfera);



b) informazioni particolareggiate sui possibili provvedimenti per il miglioramento della qualità dell'aria.

7. Informazioni su provvedimenti precedenti la data di entrata in vigore del presente decreto.

a) provvedimenti di carattere locale, regionale, nazionale e internazionale;

b) effetti riscontrati di tali provvedimenti.

8. Informazioni sui provvedimenti successivi alla data di entrata in vigore del presente decreto:

a) elenco e descrizione di tutti i provvedimenti previsti nel piano;

b) calendario di attuazione;

c) stima del miglioramento programmato della qualità dell'aria e dei tempi previsti per conseguire tali obiettivi.

9. Informazioni sui provvedimenti programmati o in fase di studio da attuare a lungo termine.

10. Elenco di pubblicazioni, documenti, lavori, ecc., utilizzati a complemento delle informazioni richieste a norma del presente allegato.



Allegato XVI

(art. 16 comma 1 e art. 18, comma 1)

Informazione al pubblico

1. Ai fini dell'attuazione degli obblighi di informazione previsti all'articolo 18, le concentrazioni nell'aria ambiente devono essere presentate come valori medi secondo i periodi di mediazione applicabili indicati all'allegato VII ed agli allegati da XI a XIV.

2. Ai fini previsti dall'articolo 18, le informazioni devono includere almeno i livelli superiori ai valori limite, ai valori-obiettivo, alle soglie di allarme, alle soglie di informazione o agli obiettivi a lungo termine fissati per l'inquinante interessato. Deve inoltre essere presentata una breve valutazione riguardo agli obiettivi di qualità dell'aria e informazioni adeguate sugli effetti di tali livelli per la salute o, se del caso, per la vegetazione.

3. Ai fini previsti dall'articolo 18, le informazioni sulle concentrazioni nell'aria ambiente di biossido di zolfo, biossido di azoto, particolato (almeno con riferimento al PM10), ozono e monossido di carbonio devono essere aggiornate almeno ogni giorno e, se fattibile, anche su base oraria. Le informazioni sulle concentrazioni nell'aria ambiente di piombo e benzene, presentate come valore medio degli ultimi 12 mesi, devono essere aggiornate almeno su base trimestrale e, se fattibile, su base mensile.

4. Ai fini previsti dall'articolo 18, le informazioni devono includere 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). Devono essere indicati anche i superamenti annuali dei relativi valori obiettivo, segnalando i motivi del superamento e l'area interessata. In tale ultimo 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.

5. Ai fini previsti dall'articolo 14 e dall'articolo 18, il pubblico deve essere informato in modo tempestivo sui superamenti, effettivi o previsti, delle soglie di allarme e delle soglie informazione. Devono essere fornite almeno le seguenti informazioni:

a) informazioni sui superamenti registrati:

- località o area in cui si è verificato il fenomeno,
- tipo di soglia superata (di informazione o di allarme),
- ora d'inizio e durata del fenomeno,

- concentrazione oraria più elevata corredata, per l'ozono, dalla concentrazione media più elevata su 8 ore;

b) nella sola misura in cui ciò sia possibile, previsioni per il pomeriggio/giorno o per i pomeriggi/giorni seguenti:

- area geografica prevedibilmente interessata dai superamenti della soglia di informazione e/o di allarme,

- evoluzione prevista per l'inquinamento (miglioramento, stabilizzazione o peggioramento) e motivo di tale evoluzione.

c) informazioni sui settori colpiti della popolazione e sui possibili effetti sulla salute e condotta raccomandata:

- informazione sui gruppi di popolazione a rischio,

- descrizione dei sintomi riscontrabili,

- precauzioni che i gruppi di popolazione interessati devono prendere,

- riferimenti per ottenere ulteriori informazioni;

d) informazioni sulle azioni preventive per la riduzione dell'inquinamento e/o per la riduzione dell'esposizione all'inquinamento, con l'indicazione dei principali settori cui si riferiscono le fonti e delle azioni raccomandate per la riduzione delle emissioni;



Appendice I

(articolo 3, comma 2)

Criteri per la zonizzazione del territorio

1. Nel processo di zonizzazione si deve procedere, in primo luogo, all'individuazione degli agglomerati e, successivamente, all'individuazione delle altre zone.
2. Esiste un agglomerato in due casi:
 - se vi è un'area urbana oppure un insieme di aree urbane che distano tra loro non più di qualche chilometro, con la popolazione e/o la densità di popolazione previste dal presente decreto.
 - se vi è un'area urbana principale ed un insieme di aree urbane minori che dipendono da quella principale sul piano demografico e dei servizi, con la popolazione e/o la densità di popolazione previste dal presente decreto.
3. Le zone in relazione alle quali si rilevi la sussistenza dei requisiti previsti al punto 2 devono essere individuate come agglomerati.
4. Per gli inquinanti con prevalente o totale natura "secondaria" (il PM10, il PM2,5, gli ossidi di azoto e l'ozono), il processo di zonizzazione presuppone l'analisi delle caratteristiche orografiche e meteo-climatiche, della densità emissiva e del grado di urbanizzazione del territorio, al fine di individuare le aree in cui una o più di tali caratteristiche sono predominanti nel determinare i livelli degli inquinanti. Tali aree devono essere accorpate in zone contraddistinte dall'omogeneità delle caratteristiche predominanti. Le zone possono essere costituite anche da aree tra loro non contigue purché omogenee sotto il profilo delle caratteristiche predominanti. Per esempio, è possibile distinguere nel territorio le zone montane, le valli, le zone costiere, le zone ad alta densità di urbanizzazione, le zone caratterizzate da elevata densità emissiva in riferimento ad uno o più specifici settori (ad esempio traffico e/o attività industriali), ecc.
5. Per gli ossidi di azoto, il PM10 ed il PM2,5 deve essere effettuata, preferibilmente, la stessa zonizzazione.
6. Per gli inquinanti "primari" (il piombo, il monossido di carbonio, gli ossidi di zolfo, il benzene, il benzo(a)pirene e i metalli), la zonizzazione deve essere effettuata in funzione della densità emissiva.
7. Nell'individuazione delle zone si deve fare riferimento, nella misura in cui ciò non contrasti con i criteri di cui ai punti 4-6, ai confini amministrativi degli enti locali. Per esempio, nel caso in cui il territorio regionale sia suddiviso, secondo il punto 4, in zona montana e zona di valle ed il territorio amministrativo di un comune ricada, per parti sostanziali, in entrambe, è possibile delimitare le zone con una linea geografica

di demarcazione identificata sulla base delle caratteristiche orografiche del territorio piuttosto che utilizzare i confini amministrativi.

8. Nel caso in cui la zonizzazione non sia riferita, ai sensi del punto 7, ai confini amministrativi degli enti locali, il confine della zona deve essere individuato tramite apposite mappe (mediante "shape file").

9. Le zonizzazioni effettuate in relazione ai diversi inquinanti devono essere tra loro integrate in modo tale che, laddove siano state identificate per un inquinante zone più ampie e per uno o altri inquinanti zone più ridotte, è opportuno che le zone più ampie coincidano con l'accorpamento di quelle più ridotte.

10. La zonizzazione relativa alla valutazione della qualità dell'aria con riferimento alla vegetazione ed agli ecosistemi non corrisponde necessariamente a quella relativa alla valutazione della qualità dell'aria con riferimento alla salute umana. Ai fini di tale zonizzazione le regioni e le province autonome individuano zone sovraregionali ai sensi dell'articolo 3, comma 4.



Appendice II

(articolo 5, comma 1)

Criteria per la scelta della rete di misura

1. Finalità della rete di misura.

La rete di misura é finalizzata alla valutazione dell'esposizione della popolazione e dell'ambiente nel suo complesso sull'intero territorio nazionale ed alla valutazione dell'esposizione degli ecosistemi e della vegetazione in specifiche zone.

2. Criteria per la selezione delle stazioni di misurazione

Nel predisporre e nell'aggiornare la rete di misura le autorità competenti ottimizzano l'utilizzo delle risorse disponibili:

- evitando l'uso di stazioni di misurazione non conformi e l'inutile eccesso di stazioni di misurazione;
- assicurando che le misurazioni e le altre tecniche utilizzate, da sole o in rapporto di combinazione o di integrazione, siano idonee a valutare la qualità dell'aria ambiente in conformità alle disposizioni del presente decreto;
- assicurando una corretta manutenzione della rete di misura ed una corretta copertura dei dati.

Appendice III

(articolo 5, comma 1)

Criteri per l'utilizzo dei metodi di valutazione diversi dalle misurazioni in siti fissi

1. Tecniche di modellizzazione

1.1 Introduzione.

In generale, i modelli sono un utile strumento per:

- ottenere campi di concentrazione anche nelle aree all'interno delle zone ove non esistano stazioni di misurazione o estendere la rappresentatività spaziale delle misure stesse;
- comprendere le relazioni tra emissioni e immissioni, discriminare i contributi delle diverse sorgenti alle concentrazioni in una determinata area (source apportionment), e determinare i contributi transfrontalieri e quelli derivanti da fenomeni di trasporto su larga scala (per esempio, le polveri sahariane);
- integrare e combinare le misurazioni effettuate tramite le stazioni di misurazione in siti fissi, in modo tale da ridurre il numero, nel rispetto dei criteri individuati nel presente decreto;
- valutare la qualità dell'aria nelle zone in cui non sono presenti stazioni di misurazione, nel rispetto dei criteri individuati nel presente decreto;
- prevedere la qualità dell'aria sulla base di scenari ipotetici di emissione o in funzione di variazioni delle condizioni meteorologiche;
- valutare l'efficacia delle misure di contenimento delle emissioni in atmosfera.

Una corretta applicazione modellistica necessita sempre di una procedura rigorosa di confronto con i dati ottenuti dalle misurazioni.

Tale confronto presuppone che la rete di misura sia strutturata in modo conforme al presente decreto e che sia disponibile una buona conoscenza delle emissioni delle sostanze inquinanti che influenzano la qualità dell'aria, sia in termini quantitativi che di distribuzione spaziale e temporale.

Un utilizzo efficace della modellistica ai fini dell'applicazione del presente decreto richiede che gli operatori siano in possesso di una specifica esperienza.

1.2 Selezione del modello

Il risultato della simulazione modellistica è caratterizzato da un certo grado di approssimazione derivante dalle seguenti componenti:

- incertezza nella descrizione della dinamica e della chimica atmosferica,
- qualità dei dati di ingresso, con particolare riferimento alle emissioni e ai parametri meteorologici,

- incertezza inerente al modello dovuta alla natura stocastica di fenomeni atmosferici quali, ad esempio, la turbolenza.

Il processo di valutazione della capacità di un modello di descrivere il problema a cui viene applicato e l'analisi dei vantaggi e degli svantaggi del relativo utilizzo è effettuato utilizzando, a seconda delle circostanze, uno o più dei seguenti metodi:

- l'analisi Monte Carlo, ovvero molteplici simulazioni effettuate con variazioni casuali e simultanee nell'insieme delle variabili di input al modello seguite dall'analisi statistica dei risultati;
- l'analisi di sensibilità, ossia lo studio delle variazioni del risultato in funzione di piccole variazioni dell'input;
- la simulazione d'insieme, ovvero la simulazione di uno stesso fenomeno effettuata con diversi modelli, seguita dall'analisi statistica delle concentrazioni simulate e dal confronto dei valori ottenuti (mediana ed altri percentili della distribuzione dei risultati) con i dati ottenuti dalle stazioni di misurazione;
- il confronto fra modelli o fra insiemi di modelli;
- l'analisi statistica, ovvero il confronto dei risultati della simulazione con i dati ottenuti dalle stazioni di misurazione al fine di ricavare una serie di indicatori (indicatori di qualità) che descrivono la capacità del modello di avvicinarsi alle misure.

Gli indicatori di qualità sono molteplici e possono avere natura quantitativa o qualitativa. Ciascuno di tali indicatori svolge un ruolo particolare nella valutazione del modello.

La selezione dell'indicatore più appropriato dipende dallo scopo dell'applicazione modellistica e dalla disponibilità dei dati ottenuti dalle stazioni di misurazione per il confronto.

Nella selezione degli indicatori per le concentrazioni si deve tener conto del fatto che questi sono specifici per ciascun inquinante e per la scala dei fenomeni sia in termini spaziali sia in termini temporali.

Gli indicatori quantitativi basilari sono:

- coefficiente di correlazione R
- fractional bias (FB)
- Root Mean Square Error (RMSE)
- Normalized mean square error (NMSE).

Gli indicatori qualitativi sono soprattutto di tipo grafico:

- diagrammi di dispersione
- grafici quantile-quantile
- grafico dei residui
- diagramma di Taylor.

La valutazione di un modello mediante gli indicatori è necessaria ma non sufficiente a comprendere le ragioni per le quali i risultati delle simulazioni sono vicini o lontani dai dati ottenuti dalle stazioni di misurazione. Per tale motivo la valutazione deve sempre essere accompagnata dallo studio dei processi descritti nel modello.



1.3 Caratteristiche generali dei modelli.

- La scelta del modello o dei modelli da applicare deve essere effettuata in funzione di:
- risoluzione spaziale e temporale della valutazione
 - caratteristiche delle sorgenti di emissione
 - caratteristiche degli inquinanti da considerare

Il modello deve essere di documentabile qualità scientifica ed esser stato sottoposto ad uno o più tra i metodi di valutazione previsti dal paragrafo 1.2 in condizioni analoghe o confrontabili con i casi in cui si intende applicarlo (in riferimento al tipo di inquinante ed alla risoluzione spaziale e temporale ed al tipo di orografia).

La tabella 1 indica le caratteristiche dei modelli da utilizzare in funzione della scala spaziale della valutazione e del tipo di inquinante.

La tabella 2 indica la scala spaziale e temporale della valutazione da effettuare con il modello in funzione del tipo di inquinante e del periodo di mediazione del valore limite o obiettivo ed in funzione di una serie esemplificativa di tipologie di stazioni e di siti fissi.

Tabella 1

Scala spaziale della valutazione			
Descrizione	Locale/hot spot (1-1000 m)	Urbana/agglomerato (1-300 Km)	Regionale (25- 10.000 Km)
Tipo di modello	Modelli parametrizzati gaussiani e non gaussiani Modelli statistici Modelli fluido dinamici con trattazione degli ostacoli Modelli Lagrangiani	Modelli parametrizzati gaussiani e non gaussiani Modelli chimici di trasporto Euleriano Modelli Lagrangiani	Modelli chimici di trasporto Euleriano Modelli chimici Lagrangiani
Meteorologia	Misure meteorologiche locali Modelli fluido dinamici con trattazione degli ostacoli Modelli meteorologici a mesoscala Modelli diagnostici per i campi di vento	Modelli meteorologici a mesoscala Misure meteorologiche localizzate Modelli diagnostici per i campi di vento	Modelli meteorologici sinottici/mesoscala
Chimica	Limitata o nessuna	Da nessuna a inclusa a seconda dei casi	Inclusa
Inquinanti	Locale/hot spot	Urbana/agglomerato	Regionale



PM10	No processi chimici	Deposizioni Formazione di particolato secondario inorganico	Deposizioni Formazione di particolato secondario inorganico ed organico Polveri sospese Sale marino
PM2,5	No processi chimici	Deposizioni Formazione di particolato secondario inorganico	Deposizioni Formazione di particolato secondario inorganico ed organico
NO ₂	Chimica foto-ossidazione di base Relazioni statistiche/empiriche	Chimica foto-ossidazione limitata Schemi foto-stazionari Relazioni statistiche/empiriche	Deposizioni Chimica foto-ossidazione completa
NO _x	No processi chimici	No processi chimici	Chimica foto-ossidazione completa
O ₃	Come per NO ₂	Come per NO ₂	Come per NO ₂
SO ₂	No processi chimici	Deposizioni Formazione di particolato secondario inorganico	Deposizioni Formazione di particolato secondario inorganico Chimica foto-ossidazione completa
Pb	No processi chimici	Deposizioni No processi chimici	Deposizioni Schemi chimici specialistici
Benzene	No processi chimici		Deposizioni Chimica foto-ossidazione completa
CO	No processi chimici	No processi chimici	Chimica foto-ossidazione completa
Metalli pesanti	No processi chimici	Deposizioni Schemi chimici dedicati	Deposizioni Schemi chimici dedicati



Tabella 2

Inquinante	Scala spaziale e temporale della valutazione modellistica in funzione del tipo di inquinante considerato, del periodo di mediazione del valore e del tipo di stazione e di tipo di sito fisso			
	Periodo di mediazione	Tipo di stazione e di sito fisso	Risoluzione temporale del modello	Risoluzione spaziale del modello
PM10	Media annua Media giornaliera	Traffico Fondo urbano Fondo regionale	oraria	< 1 km 1-5 Km 10-50 km
PM2,5	Media annua	Fondo urbano Fondo regionale	oraria	1-5 Km 10-50 Km
Speciazione PM	-	Rurale	Oraria Giornaliera	10-50 Km
NO ₂	Media oraria Media annua	Traffico Fondo urbano	oraria	< 1 km 1-5 Km
NO _x	Media annuale		oraria	
O ₃	Media 8 ore	Suburbano Rurale	oraria	10-50 Km
SO ₂	Media oraria Media giornaliera Media annua Media invernale	Tutti	oraria	Tutti
Pb	Media annua	Traffico Fondo urbano	Annuale	< 1 km 1-5 Km
Benzene	Media annua	Traffico Fondo urbano	Annuale	< 1 km 1-5 Km
CO	Media 8 ore	Traffico	Oraria	< 1 km
Metalli	Media annua	Traffico Fondo urbano	Annuale	< 1 km 1-5 Km

1.4 Misura dell'incertezza delle tecniche di modellizzazione



Gli obiettivi di qualità per i modelli sono descritti all'allegato I del presente decreto e l'incertezza ivi prevista è calcolata come di seguito illustrato.

Per ciascun punto in relazione al quale si confrontino dati ottenuti dalle stazioni di misurazione con quelli ottenuti dalle simulazioni, si definisce l'errore relativo (ER) come

$$ER = \frac{|O_{vl} - M_{vl}|}{VL}$$

dove O_{vl} è la concentrazione misurata più vicina al valore limite (o al valore obiettivo) e M_{vl} è la corrispondente concentrazione fornita dal modello nella distribuzione quantile-quantile (distribuzione in cui valore misurato e valore simulato sono abbinati ordinando tutte le concentrazioni misurate e simulate in ordine crescente).

Il massimo valore di ER trovato utilizzando il 90% delle stazioni di misurazione presenti nel dominio di calcolo del modello è il Massimo Errore Relativo (MER) e corrisponde all'incertezza della tecnica di modellizzazione definita al paragrafo 1, punto 6, dell'allegato I.

La possibilità di escludere, per il calcolo dell'incertezza, il 10% delle stazioni di misurazione presenti nel dominio di calcolo del modello deve essere valutata in funzione del numero complessivo di tali stazioni e della loro rappresentatività spaziale.

Se il dominio di calcolo del modello comprende un numero di stazioni di misurazione inferiore a 10, nessuna di queste può essere esclusa dal calcolo dell'incertezza.

I migliori risultati di confronto tra le concentrazioni simulate e quelle misurate si ottengono quando le stazioni di misurazione sono rappresentative di una porzione di territorio all'incirca pari alla risoluzione del modello. Ad esempio, un modello con risoluzione 5x5 km non è in grado di fornire risultati adeguati a scale inferiori. Ne consegue che la stazione di misurazione con cui confrontare le concentrazioni simulate deve essere rappresentativa di una porzione di territorio di almeno 25 km².

Per determinare l'incertezza del modello è, pertanto, necessario operare, per quanto possibile, il confronto delle concentrazioni simulate con i dati ottenuti da un set di stazioni di misurazione aventi rappresentatività spaziale congruente con la risoluzione spaziale del modello.

Dato che la rappresentatività spaziale dei modelli è nota (risoluzione spaziale del modello), è opportuno che anche l'area di rappresentatività delle stazioni sia individuata. Per tale motivo, è opportuno che, nell'individuare ciascuna stazione, le denominazioni "traffico", "industriale", "fondo urbano" siano accompagnate da una valutazione quantitativa in termini di superficie rappresentata.



Piani di qualità dell'aria e scenari

Parte I

Principi e criteri per l'elaborazione dei piani di qualità dell'aria

1. Principi generali

1. Nell'elaborazione dei piani di qualità dell'aria, le regioni e le province autonome assicurano un elevato livello di tutela dell'ambiente e della salute umana e si attengono, in particolare, ai seguenti obiettivi e principi:

- a) miglioramento generalizzato dell'ambiente e della qualità della vita, evitando il trasferimento dell'inquinamento tra i diversi settori ambientali;
- b) integrazione delle esigenze ambientali nelle politiche settoriali, al fine di assicurare uno sviluppo sociale ed economico sostenibile;
- c) razionalizzazione della programmazione in materia di gestione della qualità dell'aria e in materia di riduzione delle emissioni di gas serra;
- d) modifica dei modelli di produzione e di consumo, pubblico e privato, che incidono negativamente sulla qualità dell'aria;
- e) utilizzo congiunto di misure di carattere prescrittivo, economico e di mercato, anche attraverso la promozione di sistemi di ecogestione e audit ambientale;
- f) partecipazione e coinvolgimento delle parti sociali e del pubblico;
- g) previsione di adeguate procedure di autorizzazione, ispezione e monitoraggio, al fine di assicurare la migliore applicazione delle misure individuate.

2. Elementi conoscitivi per l'elaborazione dei piani di qualità dell'aria

1. I piani di qualità dell'aria sono elaborati sulla base di una adeguata conoscenza dei seguenti elementi:

- a) lo stato della qualità dell'aria, quale risulta dalla valutazione di cui agli articoli 5 e 8;
- b) le sorgenti di emissioni, quali risultano dagli inventari di emissione armonizzati di cui all'articolo 22, comma 3;



c) gli scenari di cui all'articolo 22, comma 4;

d) l'ambito territoriale in cui il piano si inserisce, con particolare riferimento ad aspetti come l'orografia, le condizioni meteo-climatiche, l'uso del suolo, la distribuzione demografica anche con riguardo alle fasce più sensibili della popolazione, gli insediamenti produttivi, il sistema infrastrutturale e la presenza di aree particolarmente sensibili all'inquinamento atmosferico, caratterizzate da ecosistemi vulnerabili, specie animali e vegetali protette, beni culturali ed ambientali;

e) il quadro delle norme e dei provvedimenti vigenti a livello europeo, nazionale, regionale, provinciale e comunale aventi rilievo in materia di inquinamento atmosferico.

3. Criteri per la selezione delle misure

1. Le misure da inserire nei piani di qualità dell'aria sono selezionate sulla base di un'istruttoria articolata nelle seguenti fasi:

a) la definizione di scenari di qualità dell'aria riferiti ai termini previsti per il rispetto dei valori limite e dei valori obiettivo, sulla base delle norme e dei provvedimenti comunitari, nazionali, regionali e locali aventi rilievo in materia di inquinamento atmosferico e delle misure conseguentemente adottate;

b) l'individuazione degli obiettivi di riduzione delle emissioni di inquinanti in atmosfera necessari a conseguire il rispetto dei valori di qualità dell'aria entro i termini prescritti;

c) l'individuazione delle misure, aggiuntive o modificative rispetto a quelle previste sulla base delle norme e dei provvedimenti di cui al punto a), da attuare per il conseguimento degli obiettivi di riduzione di cui al punto b). Ciascuna misura è corredata da opportuni indicatori e analizzata sotto il profilo dei risultati attesi in termini di miglioramento della qualità dell'aria e di riduzione delle emissioni inquinanti dell'aria, e sotto il profilo dei costi associati, dell'impatto sociale, dei tempi di attuazione e della fattibilità tecnico-economica;

d) la selezione dell'insieme di misure più efficaci per realizzare gli obiettivi di riduzione di cui al punto b), tenuto conto dei costi, dell'impatto sociale e degli inquinanti per i quali si ottiene una riduzione delle emissioni e dell'efficacia nella riduzione delle emissioni di gas serra;

e) l'indicazione, per ciascuna delle misure di cui al punto d), delle fasi di attuazione, dei soggetti responsabili, dei meccanismi di controllo e, laddove necessarie, delle risorse destinate all'attuazione delle misure;

f) l'indicazione delle modalità di monitoraggio delle singole fasi di attuazione e dei relativi risultati, anche al fine di modificare o di integrare le misure individuate, ove necessario per il raggiungimento degli obiettivi di cui al punto b).

Parte II

Individuazione degli elementi di cui all'articolo 22, comma 4

1. Principali attività produttive responsabili di emissioni in atmosfera - Sorgenti di emissione fisse.

1.1 Produzione ed utilizzo di energia

1.1.1 Produzione centralizzata di energia elettrica e di calore

Settore	Parametro descrittivo
Centrali elettriche e di teleriscaldamento	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)

1.1.2 Produzione e conversione di combustibili al di fuori delle centrali elettriche

Il settore comprende la combustione per trasformazione del combustibile eccettuata quella che avviene, all'interno dello stesso processo produttivo, in centrali elettriche e di produzione del calore, la quale deve essere invece considerata nella precedente categoria. Il settore include per esempio le raffinerie, gli impianti di produzione di carbone

Settore	Parametro descrittivo
Energia utilizzata nel processo di trasformazione del combustibile (considera solo l'energia consumata nel processo di trasformazione del combustibile e non l'energia contenuta nel materiale iniziale e nel prodotto finale)	Energia utilizzata nel processo (PJ)
Perdita di energia durante le fasi di trasmissione e distribuzione del prodotto finale	Perdita di energia (PJ)
Raffinazione del petrolio	Quantità di petrolio greggio raffinato (Kt)

1.1.3 Consumo energetico per uso residenziale, commerciale, istituzionale, agricolo (DOM).

Settore	Parametro descrittivo
Consumo di combustibili a fini energetici nel settore residenziale, commerciale, istituzionale ed agricolo (totale)	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Camini	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Caldaie di media potenza ad alimentazione automatica (fino a 50MW)	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Caldaie di media potenza ad alimentazione manuale (fino a 1MW)	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Caldaie monofamiliari (fino a 50 kW) ad alimentazione automatica	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)

Consumo di combustibili in caldaie monofamiliari (fino a 50 kW) ad alimentazione manuale	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Stufe per cucina	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Stufe per riscaldamento	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)

La classificazione della tabella può essere sostituita con una differente o di maggior dettaglio qualora disponibile.

1.1.4 Consumo energetico nell'industria manifatturiera

Il settore comprende i consumi di energia per uso industriale e si divide in consumi energetici per combustione in caldaie industriali destinate all'auto-produzione di elettricità e calore (IN_BO) e consumi energetici in altri impianti di combustione relativi ai processi produttivi (IN_OC).

Settore	Parametro descrittivo
Generatori di vapore, turbine a gas e motori stazionari per l'auto-produzione di elettricità e calore	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Altri tipi di combustione ad eccezione dell'industria del cemento e della calce	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)

1.2 Utilizzo di combustibili per fini non energetici

L'uso non energetico di combustibili include il consumo di lubrificanti e l'uso di olio combustibile pesante come asfalto per la costruzione di strade.

Settore	Parametro descrittivo
Combustibili utilizzati per fini non energetici	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)

1.3 Principali attività industriali

Principali attività, diverse dalla combustione, che non possono essere direttamente collegate al consumo energetico. Per ciascuna di tali attività il fattore da prendere in considerazione è, salvo diversa indicazione, la quantità di prodotti ottenuti.

1.3.1 Industria del ferro e dell'acciaio:

Settore	Parametro descrittivo
Produzione di coke	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di ghisa	Quantità prodotta (Mt)

Impianti di produzione di pellets	Quantità prodotta (Mt)
Impianti di sinterizzazione	Quantità prodotta (Mt)
Convertitore a ossigeno	Quantità prodotta (Mt)
Forno ad arco elettrico	Quantità prodotta (Mt)
Fonderie di ferro e acciaio	Quantità prodotta (Mt)

1.3.2 Industria dei metalli non ferrosi:

Settore	Parametro descrittivo
Alluminio primario	Quantità prodotta (Mt)
Alluminio secondario	Quantità prodotta (Mt)
Altri metalli non ferrosi (piombo, nichel, zinco, rame)	Quantità prodotta (Mt)

1.3.3 Altri processi industriali

Settore	Parametro descrittivo
Produzione di bricchette di carbone	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di cemento	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di calce	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di vetro	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di nerofumo	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di fertilizzanti	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di acido solforico	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di acido nitrico	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di paste per carta, carta e cartone per prodotto, paste chimiche e semichimiche	Quantità prodotta (Mt)
Produzione di acido adipico	Quantità prodotta (Mt)
Piccoli impianti industriali (emissioni fuggitive)	Popolazione
Altre sorgenti industriali (livello di attività dato come emissioni di COV in kt)	Quantità di COV emessi (Kt)
Altre sorgenti industriali (livello di attività dato come emissioni di NOx in kt)	Quantità di NOx emessi (Kt)
Altre sorgenti industriali (livello di attività dato come emissioni di Polveri in kt)	Quantità di polveri emesse (Kt)
Altre sorgenti industriali (livello di attività dato come emissioni di SO ₂ in kt)	Quantità di SO ₂ emessa (Kt)

1.3.4 Industria mineraria

Settore	Parametro descrittivo
Lignite e carbone bituminoso (brown coal)	Quantità estratta (Mt)
Antracite (hard coal)	Quantità estratta (Mt)
Altro (bauxite, rame, minerali ferrosi, etc.)	Quantità estratta (Mt)

1.3.5 Immagazzinamento e movimentazione di materia prima

Settore	Parametro descrittivo
Carbone	Quantità trattata (Mt)
Minerali ferrosi	Quantità trattata (Mt)
Fertilizzanti: azoto, fosforo, potassio (N, P, K)	Quantità trattata (Mt)
Altri prodotti industriali (cemento, carbone, etc)	Quantità trattata (Mt)
Prodotti agricoli (raccolti)	Quantità trattata (Mt)

1.3.6 Attività con uso di solventi

Settore	Parametro descrittivo
Pulitura a secco	Si può utilizzare il parametro descrittivo che si ritiene più idoneo
Sgrassatura	Quantità di solvente utilizzato (Kt)
Uso domestico di solventi (escluse le vernici)	Popolazione (scalata con il PIL per persona)
Uso domestico di vernici	Quantità di vernice utilizzata (Kt)
Uso industriale di vernici	Quantità di vernice utilizzata (Kt)
Uso di solventi nell'industria chimica	Quantità di solvente utilizzato (Kt)
Processi di stampa	Quantità di inchiostro utilizzato (Kt)
Altro uso di solventi nell'industria	Quantità di solvente utilizzato (Kt)

La classificazione della tabella può essere maggiormente dettagliata qualora siano disponibili le necessarie informazioni

1.3.7 Industria chimica

Settore	Parametro descrittivo
Processi produttivi nell'industria chimica inorganica	Quantità di COV emessi (Kt)
Processi produttivi nell'industria chimica organica	Quantità di COV emessi (Kt)



1.3.8 Industria del petrolio e del gas

Settore	Parametro descrittivo
Estrazione e distribuzione di combustibili gassosi	Si può utilizzare il parametro descrittivo che si ritiene più idoneo
Estrazione e distribuzione di combustibili liquidi	Si può utilizzare il parametro descrittivo che si ritiene più idoneo
Emissioni provenienti dalle stazioni di servizio di benzina	Consumo di benzina (PJ)
Emissioni dall'immagazzinamento (delle raffinerie o altri depositi) e dalla distribuzione (escluse le stazioni di servizio) di benzina e gasolio	Consumo di benzina e diesel (PJ)

1.4 Principali attività agricole

Settore	Parametro descrittivo
Vacche da latte (esclusi i lattonzoli)	Migliaia di capi
Altro tipo di bovini (inclusi tutti gli altri bovini, ad esempio lattonzoli, bovini da riproduzione, da macello, da allevamento, manze)	Migliaia di capi
Suini (inclusi i suini da ingrasso e le scrofe)	Migliaia di capi
Galline da uova	Migliaia di capi
Altri avicoli (inclusi polli da carne, tacchini, anatre, oche, ecc)	Migliaia di capi
Ovini e caprini	Migliaia di capi
Cavalli (inclusi muli e asini)	Migliaia di capi
Animali da pelliccia	Migliaia di capi
Aratura, coltivazione, raccolto	Superficie (Mha)
Quantità di fertilizzanti utilizzati – urea	Quantità di azoto (Kt N)
Quantità di fertilizzanti utilizzati – altri fertilizzanti contenenti azoto	Quantità di azoto (Kt N)
Altre sorgenti agricole (livello di attività dato come emissioni di NH ₃)	Quantità di NH ₃ emessa (Kt)

1.5 Altre sorgenti emissive

Settore	Parametro descrittivo
Attività di costruzione	Superficie (Mm ²)
Attività antropiche (barbecue, fumo di sigaretta, fuochi d'artificio, uso di protossido di azoto ecc.)	Milioni di persone



Industria per produzione di alimenti e bevande (se disponibile dettagliare per tipologia di produzione)	Si può utilizzare il parametro descrittivo che si ritiene più idoneo
Torca in industria petrolchimica	Quantità di combustibile bruciato in torcia (PJ)
Incenerimento a cielo aperto di rifiuti agricoli (open burning)	Quantità di rifiuti (Mt)
Incenerimento a cielo aperto di rifiuti domestici (open burning)	Quantità di rifiuti (Mt)
Trattamento e smaltimento dei rifiuti (discariche e trattamento dell'acqua di scarico)	Quantità di COV emessi (Kt)
Trattamento e smaltimento dei rifiuti	Quantità di NH ₃ emessa (Kt)

2. Principali attività produttive responsabili di emissioni in atmosfera - Sorgenti di emissione mobili

Le sorgenti mobili sono suddivise in trasporto su strada e trasporto non su strada.

Il trasporto non su strada si suddivide ulteriormente in trasporto terrestre, che comprende per esempio ferrovie, trattori agricoli e mezzi militari, e traffico marittimo nazionale, che include i movimenti di tutte le navi che operano nelle zone costiere o tra porti situati sul territorio nazionale.

Per quanto riguarda le emissioni originate dal trasporto aereo, sono computate solo le emissioni provenienti dagli atterraggi e dai decolli degli aerei (LTO).

2.1 Trasporti stradali

2.1.2 Consumi energetici dovuti ai trasporti stradali

Settore	Parametro descrittivo
Veicoli commerciali pesanti e autobus	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
<i>Veicoli pesanti - autobus</i>	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
<i>Veicoli pesanti - camion</i>	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Motocicli, motorini con motori a 2 tempi	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Veicoli leggeri con motori a 4 tempi	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
<i>automobili e piccoli autobus con motori a 4 tempi</i>	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
<i>veicoli commerciali leggeri con motori a 4 tempi</i>	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Motocicli con motori a 4 tempi	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)

Le voci riportate in corsivo vanno prese in considerazione qualora vi siano informazioni disponibili.

Qualora siano disponibili maggiori informazioni la tabella può essere ulteriormente dettagliata al fine di tenere in considerazione l'omologazione dei veicoli

2.1.3 Chilometraggio totale delle sorgenti di traffico stradale

Settore	Parametro descrittivo
Veicoli commerciali pesanti e autobus	Distanze percorse (Km/anno)
<i>Veicoli pesanti - autobus</i>	Distanze percorse (Km/anno)
<i>Veicoli pesanti - camion</i>	Distanze percorse (Km/anno)
Motocicli, motorini con motori a 2 tempi	Distanze percorse (Km/anno)
Veicoli leggeri con motori a 4 tempi	Distanze percorse (Km/anno)
<i>automobili e piccoli autobus con motori a 4 tempi</i>	Distanze percorse (Km/anno)
<i>veicoli commerciali leggeri con motori a 4 tempi</i>	Distanze percorse (Km/anno)
Motocicli con motori a 4 tempi	Distanze percorse (Km/anno)

Le voci riportate in corsivo vanno prese in considerazione qualora vi siano informazioni disponibili.

Qualora siano disponibili maggiori informazioni la tabella e può essere ulteriormente dettagliata al fine di tenere in considerazione l'omologazione dei veicoli, le tipologie di combustibili utilizzati e delle strade percorse (urbane, extraurbane, autostrade).

2.2 Trasporti non stradali

Settore	Parametro descrittivo
Trasporti marittimi	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
<i>navi di grande tonnellaggio >1000 GRT</i>	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
<i>navi di medio tonnellaggio <1000 GRT</i>	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Navigazione da diporto e interna	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Macchine agricole	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Traffico aereo (atterraggio e decollo, LTO- land and take off)	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Ferrovia	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Altri trasporti: sorgenti mobili nel settore delle costruzioni e delle industrie	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Altri motori a 4 tempi non stradali (militari,	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti

Settore	Parametro descrittivo
domestici, compressori ecc.)	tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)
Altri motori a 2 tempi non stradali (tagliaerba, decespugliatori, ecc.)	Consumo di combustibile suddiviso in funzione delle pertinenti tipologie di cui al paragrafo 3 (PJ)

Le voci riportate in *corsivo* vanno prese in considerazione qualora vi siano informazioni disponibili.

3. Tipi di combustibile

Elenco delle principali tipologie di combustibile il cui consumo deve essere preso in considerazione.

Tipologia di combustibile	Unità di misura
Antracite, grado 1 (1% zolfo)	PJ
Antracite, grado 2 (0,6 % zolfo)	PJ
Carbone da coke	PJ
Biomasse combustibili (totale)	PJ
<i>Residui agricoli (uso diretto)</i>	<i>PJ</i>
<i>Bagassa</i>	<i>PJ</i>
<i>Biogas</i>	<i>PJ</i>
<i>Biomasse gassificate</i>	<i>PJ</i>
<i>Carbone di legna</i>	<i>PJ</i>
<i>Letame</i>	<i>PJ</i>
<i>Legna da ardere</i>	<i>PJ</i>
Altre biomasse e rifiuti utilizzati come combustibili (totale)	PJ
<i>Black liquor</i>	<i>PJ</i>
<i>Rifiuti utilizzati come combustibili, rinnovabili</i>	<i>PJ</i>
<i>Rifiuti utilizzati come combustibili, non rinnovabili</i>	<i>PJ</i>
Olio combustibile pesante	PJ
Distillati medi (diesel, olio combustibile leggero); inclusi i biocombustibili	PJ
Benzina e altre frazioni leggere di petrolio; inclusi i biocombustibili	PJ
Gas di petrolio liquefatto: LPG (liquefied petroleum gas)	PJ
Idrogeno	PJ
Gas naturale (inclusi altri gas)	PJ

Le voci riportate in *corsivo* vanno prese in considerazione qualora vi siano informazioni disponibili.



4. Ulteriori voci relative alla produzione e al consumo di energia elettrica per ogni settore da prendere in considerazione, qualora vi siano informazioni disponibili, al fine di verificare la consistenza del bilancio energetico.

Energia	Unità di misura
Produzione elettrica da rinnovabile (totale)	PJ
<i>Geotermica</i>	<i>PJ</i>
<i>Piccoli impianti idroelettrici</i>	<i>PJ</i>
<i>Solare fotovoltaico</i>	<i>PJ</i>
<i>Solare termico</i>	<i>PJ</i>
<i>Eolico</i>	<i>PJ</i>
Produzione elettrica da grande idroelettrico	PJ
Consumi elettrici totali	PJ
Produzione elettrica totale	PJ

Le voci riportate in *corsivo* vanno prese in considerazione qualora vi siano informazioni disponibili.



Criteria per l'elaborazione degli inventari delle emissioni

1. Gli inventari delle emissioni sono elaborati utilizzando come riferimento:

- il manuale comune EMEP-CORINAIR, concernente l'inventario delle emissioni atmosferiche, nella versione più aggiornata disponibile al momento dell'elaborazione dell'inventario pubblicata sul sito dell'Agenzia europea dell'ambiente **nella sezione "EEA activities →Emissions of air pollutants→annual updates of the EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook"** (<http://www.eea.europa.eu/themes/air/emep-eea-air-pollutant-emission-inventory-guidebook/emep>);
- le ulteriori specificazioni riportate nei documenti elaborati da ISPRA e pubblicati nel sito internet del Ministero dell'ambiente (www.minambiente.it) nella sezione "Aria/Emissioni in atmosfera/Inventari delle emissioni" .

Questionario sulla qualità dell'aria

1. Nei casi in cui una comunicazione deve essere effettuata sulla base della presente appendice si deve fare riferimento al formato excel ed alle relative linee guida alla compilazione pubblicati sul sito della Commissione Europea nella sezione **"Environment → Air → Air Quality → Implementation of ambient air quality legislation → Reporting"** al paragrafo **"Update of annual questionnaire to include pollutants of 4th Daughter Directive 2004/107/EC and specific provisions under new Directive 2008/50/EC"** della ~~pagina web del sito della Commissione europea dedicata al 'Reporting', raggiungibile al seguente link:~~ (<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/Q461u4DD%20200900714.xls>)

e <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/guideline.pdf>)



Appendice VII

(art. 19, commi 1, 7 e 12)

Questionario sui piani di qualità dell'aria

1. Nei casi in cui una comunicazione deve essere effettuata sulla base della presente appendice si deve fare riferimento al formato previsto dalla decisione della Commissione europea 2004/224/CE del 20 febbraio 2004. Per l'individuazione dei codici delle misure di cui ai moduli 5 e 7 di tale decisione si utilizza la seguente tabella:

Cod. macro settore	Macrosettore	Cod. settore della misura	Settore misura della	Cod. carattere della misura	Carattere della misura
M	Mobilità	0		T	Tecnica
		1	Trasporto persone privato	F	Economico fiscale
		2	Trasporto persone pubblico	I	Informazione educazione
		3	Trasporto merci	E	Altro
		4	Trasporto per unità di servizio (rifiuti, pulizia strade, etc.)		
		5	Altro		
P	Attività produttive	0			
		1	Impianti produzione energia		
		2	Impianti industriali		
		3	Impianti attività artigianali		
		4	Impianti attività di servizio		
		5	Attività agricole		
		6	Allevamenti		
		7	Altro		
D	Attività domestico/commerciali	0			
E	Altro	0			



I codici delle misure sono del tipo Ixx_M2T_01, dove: 'xx' rappresenta il codice Istat della regione, la lettera successiva il macrosettore della misura ('M' in questo esempio sta per 'Mobilità'), il numero successivo il settore della stessa ('2' in questo esempio sta per 'Trasporto persone pubblico'), la lettera successiva il carattere della misura ('T' in questo esempio sta per 'Tecnica') ed un numero progressivo di due cifre preceduto da '_' che individua il numero progressivo della misura.



Appendice VIII

(art. 19, commi 7 e 12)

Sezione I - comunicazione per le zone e gli agglomerati interessate da livelli di ozono superiori ai valori obiettivo di cui all'allegato VII (art. 13 comma 1)

Codice della zona (1)	Riferimento al piano (2)

- (1) Usare il Codice identificativo della zona o agglomerato utilizzato nella comunicazione di cui all'appendice VI;
- (2) Inserire un link ad una pagina web in cui il piano è reso disponibile al pubblico.

Sezione II - comunicazione per le zone e gli agglomerati interessate da livelli di ozono superiori agli obiettivi a lungo termine ed inferiori ai valori obiettivo di cui all'allegato VII (art. 13 comma 2)

Codice della zona (1)	Misure (2)

- (1) Usare il Codice identificativo della zona o agglomerato utilizzato nella comunicazione di cui all'appendice VI
- (2) Inserire un link ad una pagina web in cui il documento di riepilogo delle misure adottate è reso disponibile al pubblico.

Sezione III - comunicazione per le zone e gli agglomerati in cui sussiste il rischio di superamento delle soglie di allarme dell'ozono di cui all'allegato XII

Codice della zona (1)	Riferimento ai piani di azione (2)

- (1) Usare il Codice identificativo della zona o agglomerato utilizzato nella comunicazione di cui all'appendice VI
- (2) Inserire un link ad una pagina web in cui il piano d'azione è reso disponibile al pubblico.



Appendice IX

(art. 19, commi 8, 12 e 13)

Sezione I – Comunicazione mensile dei dati estivi di ozono

1. Nei casi in cui una comunicazione deve essere effettuata sulla base della presente sezione si deve fare riferimento al formato ed alle linee guida riportati nella sezione del sito dell'Agenzia europea dell'ambiente relativa al reporting dei dati estivi di ozono mensili, raggiungibili rispettivamente cliccando sulle voci 'CCYYM01.xls' e '*Monthly exceedances*' presenti nella pagina:

<http://www.eea.europa.eu/maps/ozone/compare/summer-reporting-under-directive-2002-3-ec#rules-for-monthly-data>

Sezione II – Comunicazione riepilogativa dei dati estivi di ozono

2. Nei casi in cui una comunicazione deve essere effettuata sulla base della presente sezione si deve fare riferimento al formato ed alle linee guida riportati nella sezione del sito dell'Agenzia europea dell'ambiente relativa al reporting dei dati riepilogativi di ozono estivi, raggiungibili rispettivamente cliccando sulle voci 'CCYY001.xls' e '*Summer season exceedances*' presenti nella pagina:

<http://www.eea.europa.eu/maps/ozone/compare/summer-reporting-under-directive-2002-3-ec#rules-for-monthly-data>



Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi del mercurio totale gassoso nell'aria

1 Introduzione

Il mercurio in atmosfera è presente prevalentemente in forma gassosa come mercurio elementare (Hg^0) ed in misura minore come metil e dimetil mercurio (MHg; MMHg), cloruro di mercurio (HgCl_2), idrossido di mercurio [$\text{Hg}(\text{OH})_2$] e mercurio divalente libero (Hg^{2+}).

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 MΩ/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, più volte, con acqua deionizzata.

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

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

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

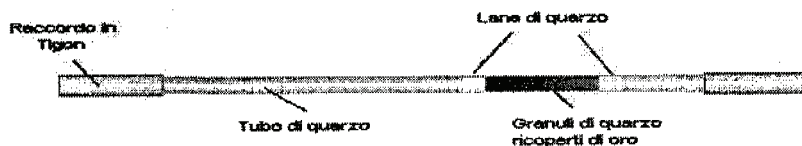


Fig.1 SCHEMA TRAPPOLA DI CAMPIONAMENTO

Figura 1 - Schema della trappola di Campionamento

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I bianchi delle trappole campione devono avere una 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 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.

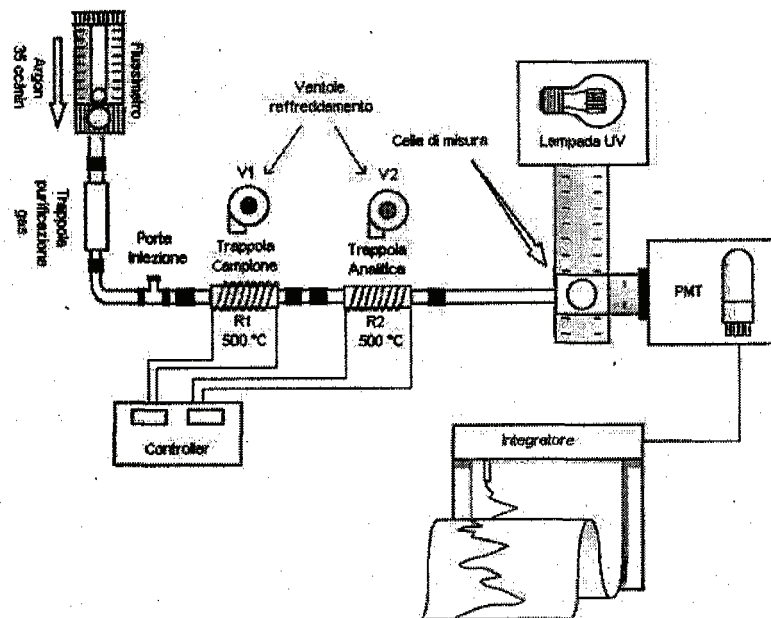


Figura 2 – Schema del sistema analitico

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/ μ L	°C	pg/ μ L	°C	pg/ μ L	°C	pg/ μ L	°C	pg/ μ L
5.0	3.519	11.0	6.070	17.0	10.232	23.0	16.879	29.0	27.285
5.1	3.552	11.1	6.124	17.1	10.319	23.1	17.017	29.1	27.500
5.2	3.585	11.2	6.179	17.2	10.407	23.2	17.157	29.2	27.716
5.3	3.619	11.3	6.234	17.3	10.496	23.3	17.297	29.3	27.934
5.4	3.652	11.4	6.289	17.4	10.586	23.4	17.439	29.4	28.154
5.5	3.686	11.5	6.345	17.5	10.676	23.5	17.581	29.5	28.375
5.6	3.720	11.6	6.402	17.6	10.767	23.6	17.725	29.6	28.597
5.7	3.755	11.7	6.459	17.7	10.859	23.7	17.870	29.7	28.821
5.8	3.790	11.8	6.516	17.8	10.951	23.8	18.016	29.8	29.047
5.9	3.825	11.9	6.574	17.9	11.044	23.9	18.163	29.9	29.275
6.0	3.860	12.0	6.632	18.0	11.138	24.0	18.311	30.0	29.504
6.1	3.896	12.1	6.691	18.1	11.233	24.1	18.460	30.1	29.734
6.2	3.932	12.2	6.750	18.2	11.328	24.2	18.610	30.2	29.966
6.3	3.968	12.3	6.810	18.3	11.424	24.3	18.761	30.3	30.200
6.4	4.005	12.4	6.870	18.4	11.521	24.4	18.914	30.4	30.436
6.5	4.042	12.5	6.931	18.5	11.619	24.5	19.068	30.5	30.673
6.6	4.079	12.6	6.992	18.6	11.717	24.6	19.222	30.6	30.912
6.7	4.117	12.7	7.054	18.7	11.816	24.7	19.378	30.7	31.153
6.8	4.155	12.8	7.116	18.8	11.916	24.8	19.535	30.8	31.395
6.9	4.193	12.9	7.179	18.9	12.017	24.9	19.694	30.9	31.639
7.0	4.232	13.0	7.242	19.0	12.118	25.0	19.853	31.0	31.885
7.1	4.271	13.1	7.306	19.1	12.220	25.1	20.014	31.1	32.133
7.2	4.310	13.2	7.370	19.2	12.323	25.2	20.175	31.2	32.382
7.3	4.349	13.3	7.435	19.3	12.427	25.3	20.338	31.3	32.633
7.4	4.389	13.4	7.500	19.4	12.531	25.4	20.502	31.4	32.886
7.5	4.429	13.5	7.566	19.5	12.637	25.5	20.668	31.5	33.141
7.6	4.470	13.6	7.632	19.6	12.743	25.6	20.834	31.6	33.397
7.7	4.511	13.7	7.699	19.7	12.850	25.7	21.002	31.7	33.656
7.8	4.552	13.8	7.766	19.8	12.958	25.8	21.171	31.8	33.916
7.9	4.594	13.9	7.834	19.9	13.067	25.9	21.342	31.9	34.178
8.0	4.636	14.0	7.903	20.0	13.176	26.0	21.513	32.0	34.441
8.1	4.678	14.1	7.972	20.1	13.286	26.1	21.686	32.1	34.707
8.2	4.721	14.2	8.041	20.2	13.398	26.2	21.860	32.2	34.975
8.3	4.764	14.3	8.112	20.3	13.510	26.3	22.035	32.3	35.244
8.4	4.807	14.4	8.182	20.4	13.622	26.4	22.212	32.4	35.515
8.5	4.851	14.5	8.254	20.5	13.736	26.5	22.390	32.5	35.788
8.6	4.895	14.6	8.325	20.6	13.851	26.6	22.569	32.6	36.064
8.7	4.939	14.7	8.398	20.7	13.966	26.7	22.750	32.7	36.341
8.8	4.984	14.8	8.471	20.8	14.083	26.8	22.932	32.8	36.620
8.9	5.029	14.9	8.544	20.9	14.200	26.9	23.115	32.9	36.901
9.0	5.075	15.0	8.619	21.0	14.318	27.0	23.300	33.0	37.183

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

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

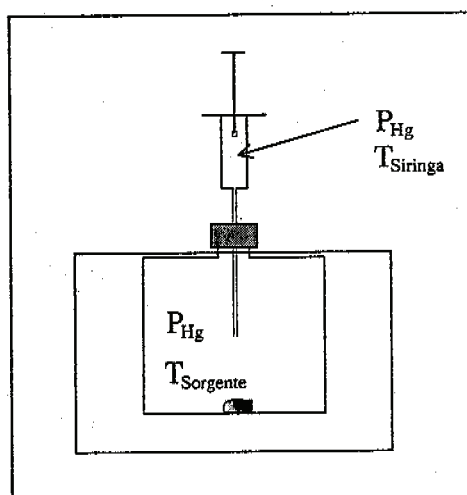


Figura 3 - Schema dell'unità di calibrazione ²

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

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

superficie del mercurio presente all'interno. Il mercurio gassoso deve essere prelevato con una siringa graduata GASTIGHT ed iniettato nella linea analitica come un normale campione da analizzare.

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

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

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

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

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

6.3 Calcolo della Concentrazione di mercurio nei Campioni

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

Si trasformano in concentrazione i valori delle aree dei campioni analizzati mediante l'equazione della retta ottenuta dalla curva di calibrazione, si sottrae il valore del

bianco relativo alla trappola ottenuto come descritto nella procedura di preparazione delle trappole ed infine la concentrazione si ottiene dal rapporto con il volume di aria campionata espresso in m^3 .

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 esser dovuto alla presenza di acqua nel contenitore del calibratore; in tal caso è necessario versarne il contenuto, lavare bene con HNO_3 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 anch'essere dovuto ad un basso flusso di gas carrier oppure ad un inadeguato riscaldamento delle trappole. In questi casi è consigliabile:

- a) controllare tutta la linea analitica
- b) controllare il flusso del gas carrier
- c) 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 $20-22^\circ C$. Per temperature superiori ai $26^\circ C$ potrebbe verificarsi un incremento del rumore di fondo.

8 Obiettivi di Qualità

Tutti gli operatori devono essere istruiti per seguire le procedure che minimizzano 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., 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., Gårdfeldt, 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.

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" dove l'imbutto 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'imbutto 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'imbutto e la bottiglia. È anche necessario schermare il campione raccolto nella bottiglia dalla luce per evitare reazioni fotochimiche indotte che alterino la concentrazioni di mercurio presente nel campione di deposizioni atmosferiche.

1.2 Procedura di Campionamento

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



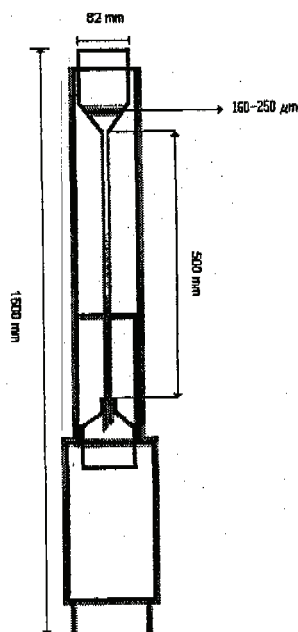


Figura 1 – *Schema del campionatore tipo Bulk.*

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

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

1.3 Conservazione del campione

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

1.4 Procedura di lavaggio

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

- Il materiale occorrente va prima di tutto sciacquato con acetone, poi con acqua calda ed infine con detergente diluito specifico per l'analisi in tracce. Si risciacqua abbondantemente, più volte, con acqua deionizzata.
- Sotto cappa si predispone una bacinella in polietilene munita di coperchio contenente HCl 3M (preparato con HCl ultra puro e acqua Milli-Q) immersa in un bagno ad acqua e termostato e si immerge tutto il materiale trattato in precedenza ad una temperatura di 80°C per 6 ore.
- Dopo 6 ore, si rimuove la bacinella dal bagno termostatico e si fa raffreddare a temperatura ambiente.
- In una seconda bacinella munita di coperchio contenente HNO₃ 0.56 M (preparato con HNO₃ ultra puro e acqua Milli-Q) viene trasferito tutto il materiale trattato in precedenza con la soluzione di Acido Cloridrico e si lascia il tutto immerso per 72 ore a temperatura ambiente. Trascorse le 72 ore si risciacqua il tutto con acqua Milli-Q e si asciuga usando Aria ultra pura esente da mercurio³.
- Tutto il materiale, pronto all'uso, viene riposto in triplice busta di polietilene con chiusura a Zip.

1.5 Controllo di Qualità

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

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

2 Principio del metodo

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

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

³ 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 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 conducibilità di 18 MΩ/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 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 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_3)⁴. 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'aggiunta 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_2 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_3).

5.9 Standard Secondario (100ng Hg/ml)

Lo Standard Secondario si ottiene trasferendo 100 μL della soluzione madre (1mg/ml in HNO_3) 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.

⁴ 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_3 , 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 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 da 3/8" a 1/4". L'impaccamento della trappola viene eseguito nel seguente modo: ad una delle due estremità 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'estremità del tubo, inserire uno strato di lana di quarzo di circa 1 cm e avvitare il secondo raccordo 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

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 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 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.



Schema Purge and Trap Campione

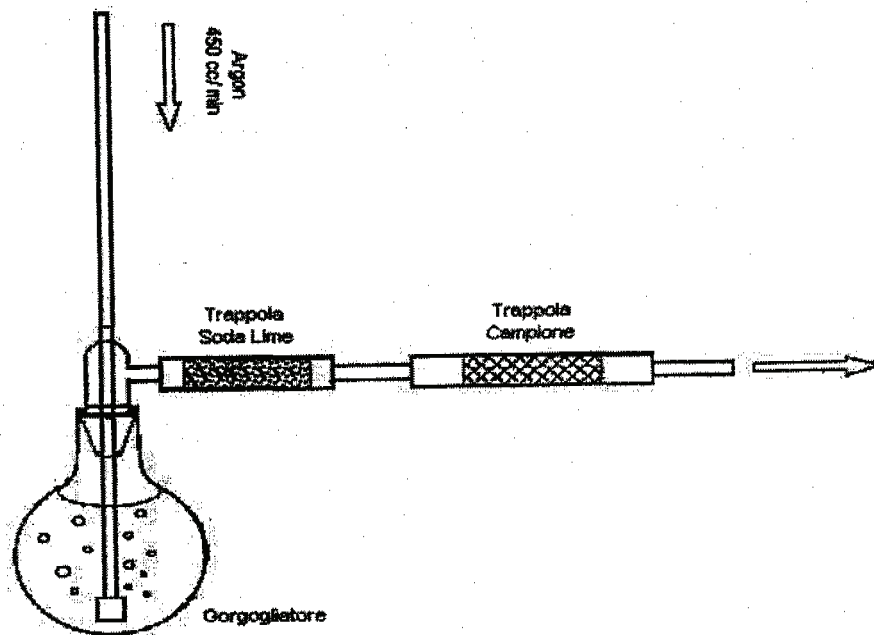


Figura 3 – Schema della tecnica Purge and Trap

Si procede quindi al desorbimento della trappola campione attivando il riscaldamento della resistenza (R1) per 2 min.; il mercurio desorbito viene trasportato dal gas carrier nella linea ed intrappolato sulla seconda trappola del sistema (trappola analitica).

Si procede quindi al raffreddamento della trappola campione mediante l'attivazione della ventola di raffreddamento (V1) e contemporaneamente si attiva il riscaldamento della resistenza (R2) per 2 min. all'interno della quale si trova la trappola analitica.

Il mercurio desorbito viene trasportato per mezzo del gas Carrier (Argon), regolato a 35 cc/min da un mass flow controller (MFC), nella cella di misura del rivelatore a fluorescenza atomica. Alla fine dei due minuti si attiva la ventola (V2) per il raffreddamento della trappola analitica.

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

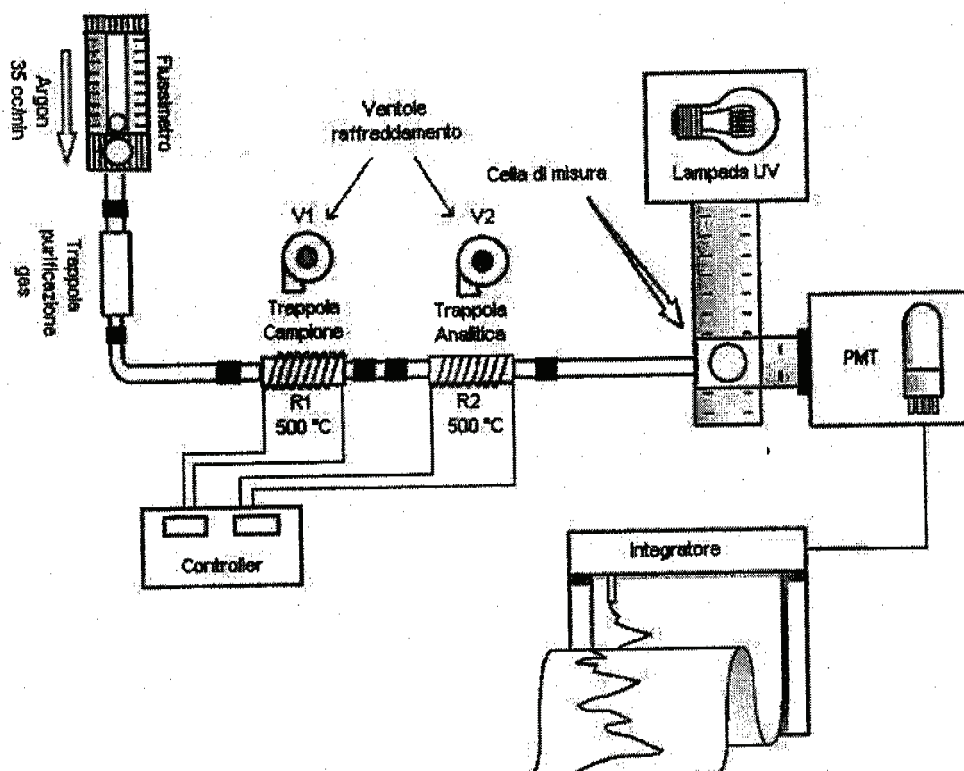


Figura 4 - Schema della Linea Analitica CVFAS

6.2 Condizionamento Trappola Soda lime e Pulizia del Sistema

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

6.2.1 Bianco di Sistema

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

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

6.2.2 Bianco Reagenti

Prima di ogni serie di analisi deve essere effettuato un Bianco per testare i reagenti impiegati per l'analisi dei campioni. Il Bianco viene effettuato su un campione



precedentemente analizzato e quindi esente da mercurio. Per un'aliquota di 100 ml di campione, si utilizzano: 1ml di BrCl, 0.25ml di $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ e 0.5ml di SnCl_2 . Si inserisce una trappola pulita immediatamente dopo la Trappola Soda Lime e si lascia gorgogliare per 7 min. a 450cc/min. Successivamente si procede all'analisi come descritto precedentemente per i campioni.

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

6.3 Curva di Calibrazione e Standard di Controllo

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

Per ogni standard si inserisce una trappola campione pulita immediatamente dopo la Trappola Soda Lime. Nel gorgogliatore contenente 100 ml di acqua Milli-Q, si addiziona l'aliquota di standard di lavoro e 1 ml di SnCl_2 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., 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.iiia.cnr.it/CEN/index.htm>).

