



Istituto sull'Inquinamento Atmosferico
Consiglio Nazionale delle Ricerche

RETI SPECIALI

**Accordo di collaborazione per l'avvio delle reti speciali
di cui al decreto legislativo 155/2010**

**Relazione tecnica sui risultati dei monitoraggi
del Mercurio in aria ambiente e nelle deposizioni**

WP4 RETE SPECIALE MERCURIO

AUTORI:

*Mariantonia Bencardino, Antonella Tassone, Maria Martino, Francesco D'Amore,
Giulio Esposito, Teresa Sprovieri, Carmine Ungaro, Virginia Andreoli,
Cristina Leonardi, Francesca Sprovieri, Nicola Pirrone*



Introduzione

Il mercurio (Hg) è un elemento naturalmente presente nella crosta terrestre sotto forma di minerale cinabro. Eruzioni vulcaniche, eventi geotermici e incendi rappresentano circa il 10% delle emissioni globali di Hg in atmosfera. Un ulteriore 60% delle attuali emissioni globali di Hg nell'aria proviene da complessi cicli biogeochimici, molti dei quali comportano il ricircolo del Hg di origine antropica precedentemente depositato nel suolo e nell'acqua [UNEP, 2019]. Il contributo rimanente, aumentato nel corso degli anni, è dovuto al suo maggiore utilizzo in varie applicazioni industriali, nonché in vari prodotti. Le fonti con un contributo significativo all'inquinamento da Hg includono centrali elettriche a carbone, cementifici e lavorazioni dei metalli [UNEP, 2019]. È un metallo pesante altamente tossico e persistente che può essere assorbito e accumulato dagli organismi viventi, con gravi conseguenze sia per gli ecosistemi che per la salute umana [Langford et al., 1999]. Nella sua forma elementare gassosa, l'Hg è altamente volatile e può essere così disperso in atmosfera e trasportato su lunghe distanze, anche molto lontano dalle sorgenti di emissioni; da qui il riconoscimento dell'Hg come inquinante globale. Una volta depositatosi sugli ecosistemi acquatici e terrestri, nella sua forma organica (metilmercurio), è soggetto a bioaccumulo e biomagnificazione lungo la catena alimentare con il conseguente impatto sulla salute umana (Mergler et al., 2007). Infatti, il consumo di pesci di grandi dimensioni rappresenta una delle principali fonti di esposizione per l'uomo [Carocci et al., 2016].

Nell'ottobre 2013 è stato firmato un trattato internazionale, entrato in vigore nel 2017, a cui aderisce anche l'Italia, che prende il nome dalla città giapponese di Minamata, dove è stato riconosciuto per la prima volta l'avvelenamento da Hg. Lo scopo di tale convenzione è quello di ridurre l'esposizione a questo elemento altamente tossico, attraverso il controllo e la riduzione delle attività responsabili del suo maggiore rilascio nell'ambiente [UNEP, 2023].

In tale contesto, diverse reti di monitoraggio su scala continentale e globale sono state costituite per effettuare, in maniera coordinata e continuativa nel tempo, il monitoraggio dell'Hg in atmosfera come, ad esempio, la rete aderente all'European Monitoring and Evaluation Program (EMEP), la rete americana Atmospheric Mercury Network (AMNet) e la rete del Global Mercury Observation System (GMOS) [Tørseth et al., 2012, Gay et al., 2013; Sprovieri et al., 2016].

In Europa, nell'ambito delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria, la misurazione del mercurio in atmosfera è stata prevista per la prima volta nell'ambito dei "casi particolari di valutazione della qualità dell'aria" (art. 6 del D.Lgs. 155/2010), in attuazione della direttiva europea sulla qualità dell'aria (2008/50/CE). Nello specifico, è richiesta l'individuazione di almeno tre stazioni di fondo rurali, tali da rappresentare le diverse aree geografiche del territorio nazionale, e scelte nell'ambito delle reti di misura



regionali e di quelle aderenti al programma EMEP, presso le quali effettuare misure indicative dell'Hg totale in aria ambiente e anche nelle deposizioni. Come indicato nell'Allegato I del decreto legislativo italiano (D.Lgs. 155/2010), il periodo minimo annuale di copertura dei dati richiesto è fissato pari al 14% per l'Hg totale da monitorare in aria, e al 33% per l'Hg totale da misurare nelle deposizioni. Come illustrato nei paragrafi successivi, la rete speciale Hg e le campagne di monitoraggio effettuate al suo interno, sono state, rispettivamente, progettate e pianificate nel rispetto di tali indicazioni normative.

L'esposizione umana e della fauna selvatica all'Hg è dovuta principalmente al consumo di pesce contaminato e può aumentare in prossimità di fonti dirette di Hg (Evers et al., 2007). Sia le deposizioni umide che quelle secche sono processi importanti per la rimozione del mercurio dall'atmosfera verso superfici acquatiche e terrestri. Il percorso dominante per apporto di quantità aggiuntive di mercurio nell'ambiente avviene generalmente attraverso l'immissione di Hg in atmosfera, la sua trasformazione, trasporto e deposizione (Swain et al., 1992; Downs et al., 1998; Munthe et al., 2001; Dvonch et al., 2005; Keeler et al., 2006; Driscoll et al., 2007). Da qui scaturisce l'importanza del monitoraggio del mercurio totale sia in aria che nelle deposizioni.

Riguardo le deposizioni, sia quelle secche che quelle umide, sono processi importanti per la rimozione dell'Hg dall'atmosfera alle superfici acquatiche e terrestri. Numerosi ricercatori hanno stimato che la deposizione umida diretta rappresenti tra il 50 e il 90% del mercurio che si riversa nelle acque superficiali (Landis e Keeler, 2022). Poiché la deposizione umida rappresenta una componente importante nella distribuzione di Hg nell'ambiente, la sua determinazione analitica nelle precipitazioni è il modo più diretto per valutare gli apporti di Hg dall'atmosfera agli ecosistemi terrestri ed acquatici sensibili.

La Rete Speciale di monitoraggio per il mercurio: misure in aria e nelle deposizioni

Il lavoro che ha riguardato la rete speciale mercurio, svolto nell'ambito del Comitato Tecnico Scientifico dell'accordo Reti Speciali, ha portato all'individuazione dei seguenti siti speciali per il monitoraggio del mercurio: 1) Schivenoglia (SVG) - stazione di fondo in un sito rurale, nella provincia di Mantova, gestito da ARPA Lombardia; 2) Montelibretti (MLI) - stazione di fondo EMEP in un sito suburbano, nella provincia di Roma, gestito da CNR-IIA; e 3) Monte Sant'Angelo (MSA) - stazione di fondo in un sito rurale, nella provincia di Foggia, gestito da ARPA Puglia.

Per quanto riguarda la raccolta dei campioni per la determinazione del mercurio totale nelle deposizioni, sono state incluse nelle previste campagne di monitoraggio le stesse stazioni sopra menzionate, con la sola

eccezione della stazione MSA. Quest'ultima, è stata sostituita, al fine della raccolta dei campioni di deposizione, dalla stazione di Cisternino (CIS), sempre gestita da ARPA Puglia, ma ubicata in provincia di Brindisi.

Le principali caratteristiche di tutte le stazioni di monitoraggio incluse nella Rete Speciale Hg sono riassunte nella **Tabella 1**, insieme alla specie di Hg misurata, in aria e nelle deposizioni, presso ciascuna stazione. La **Figura 1** indica invece l'ubicazione di tutte le stazioni di monitoraggio incluse nella Rete Speciale Hg, nel contesto delle sorgenti di emissione, sia puntuali che diffuse, quest'ultime documentate dall'ultimo inventario delle emissioni di Hg disponibile a scala provinciale e risalente al 2019 [ISPRA, 2021 - <https://www.ceip.at/status-of-reporting-and-review-results/2021-submission>].

ID	Nome stazione	Ente di riferimento	lat	lon	quota [m asl]	Classificazione della stazione	Hg in aria	Hg nelle deposizioni
SVG	Schivenoglia	ARPA Lombardia	45.01690556	11.07620833	16	Rural Background	TGM	HgT
MLI	Montelibretti	CNR-IIA	42.10579722	12.64000277	30	Suburban Background	GEM	HgT
MSA	Monte Sant'Angelo	ARPA Puglia	41.66544722	15.94503888	30	Rural Background	GEM	-
CIS	Cisternino	ARPA Puglia	40.742777	17.415831	350	Rural Background	-	HgT

Tabella 1: Informazioni di dettaglio delle stazioni di monitoraggio incluse nella Rete Speciale Hg: le coordinate (lat, lon), la quota, la classificazione e l'ente di riferimento e la specie di Hg misurata, in aria e nelle deposizioni.

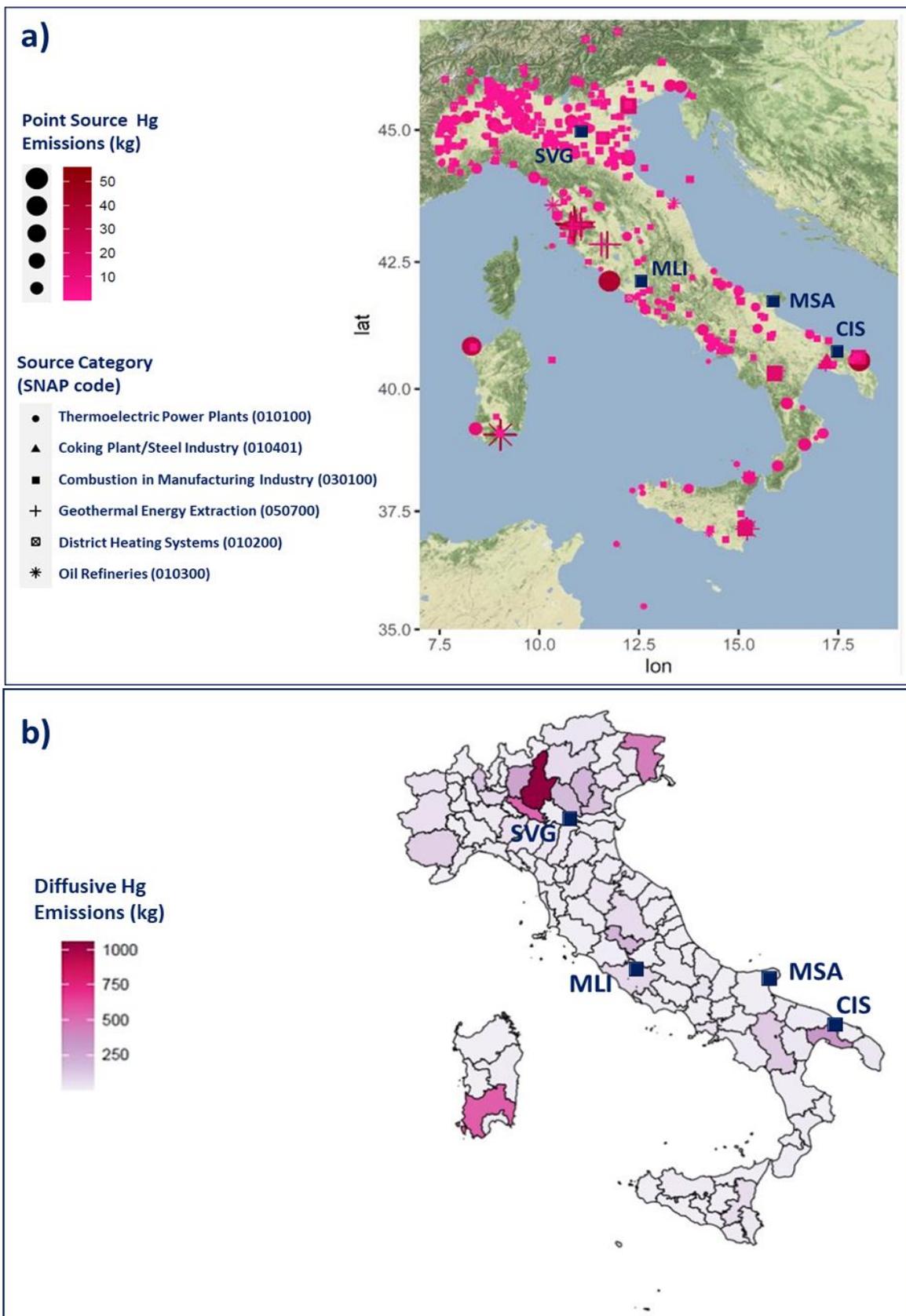


Figura 1: Distribuzione delle sorgenti a) puntuali; e b) diffuse, delle emissioni di Hg secondo quanto riportato nell'ultimo inventario provinciale ISPRA del 2019. È riportata inoltre l'ubicazione delle stazioni speciali Hg.



Riguardo il campionamento dell'Hg in aria ambiente, la prima stazione ad avviarne il monitoraggio è stata la stazione pugliese di Monte Sant'Angelo. Presso tale sito, nel 2018, è iniziato il campionamento continuo dell'Hg, nella forma di Mercurio Elementare Gassoso (GEM), utilizzando un analizzatore automatico Lumex RA-915, basato sull'uso della spettroscopia di assorbimento atomico (AAS) con effetto Zeeman [Sholupov et al., 2004]. Le misure di Mercurio Gassoso Totale (TGM) hanno avuto invece inizio nel 2020, sia a Schivenoglia che a Montelibretti, in entrambi i casi attraverso l'impiego dello strumento automatico Tekran 2537 X, il cui principio di misura si basa sulla spettroscopia di fluorescenza atomica a vapori freddi (CVAFS) [Tekran, 1998]. Nonostante le differenze operative tra le tecniche CVAFS e AAS, gli studi comparativi tra Tekran e Lumex, eseguiti durante lo sviluppo del metodo standard per la determinazione del mercurio gassoso in aria ambiente (UNI EN 15852:2010), hanno mostrato una buona comparabilità delle misurazioni ottenute da entrambi i sistemi, in termini di TGM e GEM, confermata anche da recenti lavori basati sia su confronti inter-campo, sia su errori di propagazione nel calcolo della concentrazione (Brown et al., 2010; Gustin et al., 2024; Andron et al., 2024; de Krom et al., 2021; Berisha et al., 2020). La strumentazione impiegata nei tre siti della Rete Speciale Hg, essendo automatica, ha garantito negli anni la misurazione delle concentrazioni di TGM/GEM in modo pressoché continuo fino al 2023, in coerenza con le Standard Operating Procedure (SOP), riportate in Sprovieri et al., 2016, e con il metodo di riferimento [UNI EN 15852:2010].

Per quanto riguarda invece la determinazione delle concentrazioni del Hg totale nelle deposizioni, la raccolta dei campioni è stata effettuata utilizzando, sia presso SVG che CIS, i campionatori Mercury Depo-bulk NSA (Eigenbrodt- LabService Analytica Srl), mentre presso la stazione MLI è stato impiegato il collettore Hg N-CON (Sprovieri et al., 2017).

In linea con la normativa di riferimento (D. Lgs. 155/2010), al fine di garantire una copertura di dati sufficiente e rappresentativa, il programma di campionamento annuale di mercurio totale (HgT) nelle deposizioni ha previsto 4 campagne mensili, rappresentative delle diverse stagioni dell'anno, nel corso di ciascuna delle quali sono stati raccolti 2 campioni su base quindicinale ed effettuato un bianco di campo. Il tutto è stato ripetuto per tre anni complessivi, dal 2021 al 2023. Prima dell'avvio delle campagne di raccolta delle deposizioni è stato predisposto un apposito calendario di monitoraggio congiunto per tutte e tre le stazioni coinvolte, in modo da garantire la concomitanza dei periodi di esposizione.

Tutte e tre le stazioni hanno seguito fedelmente gli stessi protocolli di campionamento. I sistemi di raccolta delle deposizioni sono costituiti da un imbuto in vetro borosilicato collegato a bottiglie di campionamento FLPE tramite tubi di collegamento in PTFE (nel caso dell'Hg Depobulk) e da un imbuto sagomato (nel caso del campionatore N-CON). Tutto l'apparato di campionamento (imbuti, imbuto sagomato, tubi in PTFE, bottiglie di campionamento) è stato correttamente trattato prima del campionamento per rimuovere qualsiasi

potenziale contaminazione. Nello specifico, tutti gli imbuti in vetro borosilicato sono stati puliti immergendoli in HNO_3 al 3,5% v/v per 6 ore a 70°C , seguiti da risciacquo con acqua ultra pura. I tubi di collegamento in PTFE sono stati puliti immergendoli in acqua ultra pura per 24 ore. Le bottiglie FLPE sono state pulite seguendo il protocollo riportato in Tassone et al, 2020, quest'ultimo basato sulle linee guida del Metodo EPA 1631E, che include l'uso di una soluzione di BrCl all'1% v/v per la rimozione specifica di qualsiasi traccia di Hg aderita alle pareti dei contenitori. Al termine della procedura di pulizia, sono stati aggiunti a ciascuna bottiglia 20 mL di una soluzione di HCl allo 0,8% v/v per la raccolta del campione come conservante dell'Hg nei campioni di deposizione. Per la raccolta dei campioni di bianco di campo, le bottiglie sono state pulite secondo la stessa procedura utilizzata per i campioni di deposizione. Quindi, per ogni bianco di campo, una bottiglia è stata riempita con 1 L di HCl allo 0,1% v/v, da versare nel sistema di campionamento e raccogliere successivamente in un'altra bottiglia vuota.

Tutte le bottiglie impiegate presso le stazioni di campionamento sono state pre-trattate come sopra descritto, sigillate con nastro in PTFE e conservate all'interno di doppi sacchetti con cerniera, prima di essere spedite ai siti di misurazione, insieme alla restante attrezzatura di campionamento.

Una volta impiegate in campo per la raccolta, le bottiglie relative ai campioni quindicinali di deposizione e al bianco di campo per ciascun monitoraggio stagionale sono state, di volta in volta, sigillati con nastro in PTFE e conservati all'interno di doppi sacchetti con cerniera, e trasmesse al laboratorio del CNR-IIA di Rende, per la successiva determinazione analitica del mercurio totale (HgT) nelle deposizioni. L'analisi strumentale è stata svolta utilizzando l'analizzatore di mercurio Tekran 2600, basato sulla rilevazione mediante spettroscopia di fluorescenza atomica a vapori freddi (CVAFS) ed in linea con il metodo standard di riferimento [UNI EN 15853:2010].

Gestione dei dati di misura

I dati relativi alle concentrazioni di Hg in aria, rilevati presso le tre stazioni di campionamento coinvolte, sono stati acquisiti da un'apposita infrastruttura informatica (Cinnirella et al., 2014) e successivamente elaborati, ai fini della garanzia e controllo di qualità (QA/QC), dal sistema di controllo GMOS-Data Quality Management System (G-DQM), accessibile tramite interfaccia web (D'Amore et al., 2015). Quest'ultimo è una piattaforma centralizzata, sviluppata specificamente per raccogliere tutti i dati grezzi di Hg atmosferico provenienti dalle stazioni delle Reti Speciali. Tutto il processo di controllo e garanzia di qualità dei dati (QA/QC) è stato definito in stretta conformità con le procedure operative standard (SOP) adottate nella rete GMOS (Sprovieri et. Al., 2016) ed è stato svolto con il supporto del sistema automatico di elaborazione G-DQM. I responsabili di ciascuna stazione coinvolta nelle misure di Hg atmosferico, sono stati autorizzati ad accedere online al sistema G-DQM, al fine di controllare i risultati provenienti dal processo e quindi fornire la loro supervisione

esperta del sito in esame. I dettagli riguardo ciascuna componente e il funzionamento del sistema G-DQM sono discussi in D'Amore et al. (2015). I dati di Hg in aria ambiente validati, per come risultato dall'applicazione G-DQM e supervisionato dai referenti delle stazioni speciali Hg, sono stati infine archiviati nello specifico database di riferimento, accessibile all'interno del portale dedicato di Reti Speciali (<https://www.retispeciali.it/>).

Tutti i dati validati di TGM/GEM, rilevati all'interno della rete Hg delle Reti Speciali, sono presentati e discussi nelle sezioni seguenti. Per le statistiche riassuntive di ciascun sito sono state utilizzate medie giornaliere/mensili, considerate rappresentative solo nel caso di una copertura pari ad almeno il 75% dei dati validi disponibili nell'ora/mese di riferimento.

Per quanto riguarda invece la determinazione del mercurio nelle deposizioni, sono state eseguite tutte le procedure di Garanzia/Controllo di Qualità (QA/QC) così come richieste dal Metodo EPA 1631E, tra cui l'analisi dei reagenti e dei bianchi di laboratorio, lo spike della matrice, nonché l'analisi della matrice certificata NIST 3133. I valori di HgT ottenuti dall'analisi strumentale sono stati trattati in conformità alla normativa europea UNI EN 15853:2010. In breve, le concentrazioni di HTg sono state convertite in valori di deposizione secondo la seguente equazione:

$$D_{HgT} = \frac{HgT * V_s}{\pi r^2 * d}$$

dove:

- D_{HgT} : è la deposizione di mercurio totale in nanogrammi per metro quadrato al giorno;
- HgT: è la concentrazione di mercurio totale in nanogrammi per litro;
- V_s : è il volume del campione in litri;
- r: è il raggio della superficie del raccoglitore/bottiglia in metri;
- d: è il numero di giorni di campionamento.

I dati validati derivanti dalle procedure analitiche sui campioni di deposizione raccolti nelle Reti Speciali Hg sono anch'essi archiviati sul portale Reti Speciali (<https://www.retispeciali.it/>), nella sezione dedicata alle deposizioni.

Congiuntamente ai dati di Hg, in aria e nelle deposizioni, sono stati impiegati i dati dei principali parametri meteorologici, gentilmente messi a disposizione dalle agenzie ambientali coinvolte nella gestione delle stazioni incluse nella Rete Speciale Hg, ovvero ARPA Lombardia, per SVG; e ARPA Puglia, per CIS e MSA. Per quanto riguarda la stazione MLI, i dati meteo sono stati condivisi dal personale della sede di Montelibretti del CNR-IIA.

Risultati e discussione delle evidenze ottenute nell'ambito della Rete Speciale Hg

Mercurio in aria (TGM/GEM)

Gli andamenti delle medie giornaliere delle concentrazioni di TGM/GEM, validate e disponibili per ciascuna stazione coinvolta nella Rete Speciale Hg, sono riportati in **Figura 2**, con riferimento al periodo 2020-2023, durante il quale sono state effettuate misure concomitanti presso tutte e tre le stazioni di monitoraggio coinvolte. Le misure di GEM, disponibili presso MSA anche per un periodo antecedente (2018 - 2020), sono state già presentate e discusse altrove [Martino et al., 2020]. Come si evince dalla **Figura 2**, i dataset di TGM/GEM presentano alcune interruzioni, dovute alle calibrazioni e alla manutenzione dello strumento impiegato. In alcuni casi, come il 2020 e il 2022, sia per SVG che per MLI, la distribuzione delle misure disponibili non è uniforme durante tutto l'anno, come richiesto per la loro corretta rappresentatività annuale. Tuttavia, come si può osservare dalla **Tabella 2**, la quantità di dati ritenuti validi e disponibili su base annuale per ciascuna stazione coinvolta nella Rete Speciale Hg è superiore alla percentuale di copertura minima (14%) richiesta dal D. Lgs.155/2010 per soddisfare gli obiettivi minimi di qualità.

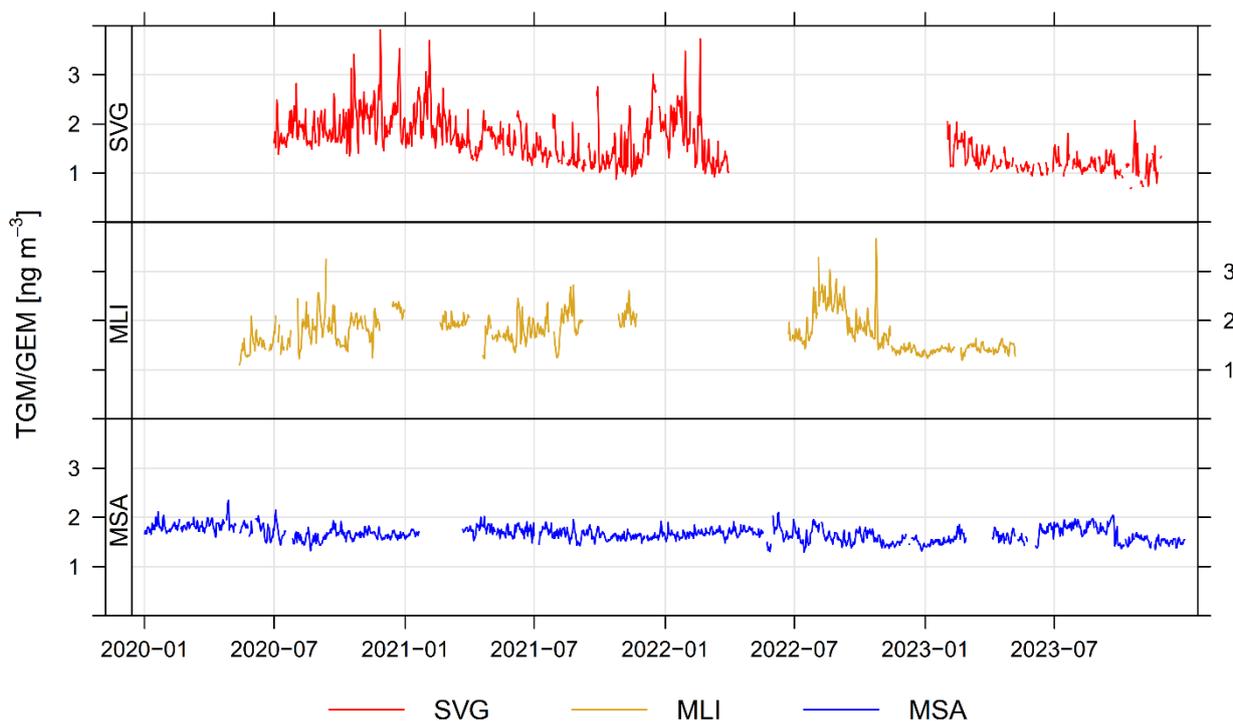


Figura 2: Concentrazioni medie giornaliere di TGM/GEM misurate a SVG, MLI e MSA negli anni 2020-2023.

In generale, come sintetizzato nella **Tabella 2**, si può notare che i parametri statistici calcolati su base annua per tutte le stazioni coinvolte, mostrano un range di valori di concentrazione TGM/GEM che rientra in quello tipico osservato nell'emisfero settentrionale e nell'area mediterranea [Sprovieri et al., 2016; Kotnik et al., 2014].

		SCHIVENOGLIA					
		1 st Quartile	Median	Mean	3 rd Quartile	Data Coverage	
TGM/GEM [ng/m ³]	2020	1.60	1.85	2.01	2.21	49%	
	2021	1.26	1.54	1.66	1.91	90%	
	2022	1.14	1.44	1.64	1.99	23%	
	2023	1.04	1.15	1.23	1.34	68%	
			MONTELIBRETTI				
			1 st Quartile	Median	Mean	3 rd Quartile	Data Coverage
		2020	1.47	1.73	1.78	2.05	48%
		2021	1.67	1.86	1.89	2.06	53%
		2022	1.44	1.70	1.84	2.06	50%
		2023	1.35	1.41	1.42	1.48	32%
			MONTE SANT'ANGELO				
			1 st Quartile	Median	Mean	3 rd Quartile	Data Coverage
		2018	1.62	1.68	1.70	1.77	53%
	2019	1.65	1.71	1.72	1.78	95%	
	2020	1.54	1.63	1.65	1.74	91%	
	2021	1.56	1.66	1.68	1.78	79%	
	2022	1.51	1.63	1.63	1.74	93%	
	2023	1.49	1.62	1.63	1.78	83%	

Tabella 2: Per ciascuna stazione coinvolta nella Rete Speciale Hg, relativamente alle misure in aria ambiente, sono riportati: i principali indici statistici (1° Quartile, Mediana, Media, 3° Quartile) e la percentuale di Data Coverage (%) riferita alle concentrazioni medie giornaliere di TGM/GEM, valide e disponibili su base annuale.

Al fine di effettuare un confronto coerente tra gli andamenti delle concentrazioni di TGM/GEM, è stato scelto come riferimento l'anno 2021, in quanto caratterizzato dalla disponibilità di una maggiore copertura dati e con distribuzione omogenea, nel corso dell'anno, per tutte e tre le stazioni speciali Hg. La **Figura 3** riassume i principali andamenti temporali riscontrati nelle concentrazioni di TGM/GEM rilevate nel 2021 presso tutte le stazioni coinvolte nella Rete Speciale Hg, evidenziandone le differenze, presumibilmente legate alle specifiche caratteristiche dei tre siti coinvolti nelle campagne di misura.

L'andamento su base mensile, riportato in **Figura 3a**), evidenzia che i livelli più elevati di TGM/GEM sono stati registrati a SVG nei mesi invernali, con valori medi attorno a 2.1 ng/m³, che scendono poi sotto valori medi di 1.4 ng/m³ a partire dalla tarda estate fino all'autunno. Anche a MLI le concentrazioni più elevate sono state rilevate in autunno/inverno, accompagnate tuttavia da una diminuzione meno marcata rispetto a quella

osservata a SVG negli altri mesi. I valori medi presso MLI infatti non scendono sotto la soglia di 1.7 ng/m^3 nemmeno nei mesi estivi. Come evidenziato dall'ultimo inventario provinciale delle emissioni [ISPRA, 2019], nelle aree limitrofe ai siti di SVG e MLI sono presenti numerosi impianti coinvolti nel settore della combustione per l'industria manifatturiera, nonché nei settori dei processi produttivi (vedi **Figura 1**). La tipologia di queste ultime fonti potrebbe, tra l'altro, giustificare la diminuzione dei livelli medi di TGM osservati nel fine settimana, sia a SVG che ad MLI (vedi **Figura 3b**). Completamente diverso l'andamento delle concentrazioni medie mensili osservate nel sito costiero di MSA, che si mantengono pressoché stabili attorno al valore medio annuale (1.7 ng/m^3), con un leggero incremento registrato nei mesi primaverili ed estivi. Le concentrazioni di GEM presso MSA rimangono invariate anche rispetto ai diversi giorni della settimana, aspetto che, come confermato anche dall'inventario delle emissioni, è presumibilmente dovuto alla mancanza di fonti antropiche locali. L'incremento delle concentrazioni di GEM presso MSA nei mesi più caldi farebbe infatti supporre una maggiore influenza dei processi fotochimici che favoriscono la re-emissione di mercurio gassoso elementare, sia dalla vegetazione presente nel vicino Parco del Gargano, sia dallo specchio d'acqua del Golfo di Manfredonia che delimita il sito costiero MSA. Tale considerazione troverebbe conferma anche nell'andamento medio del ciclo giornaliero dei livelli di GEM che, come evidenziato nella **Figura 3c**), mostra un relativo incremento presso MSA proprio in corrispondenza delle ore centrali del giorno. Diverso risulta l'andamento del ciclo medio giornaliero di TGM osservato sia presso SVG che a MLI, dove si registrano maggiori concentrazioni di mercurio atmosferico nelle ore notturne.

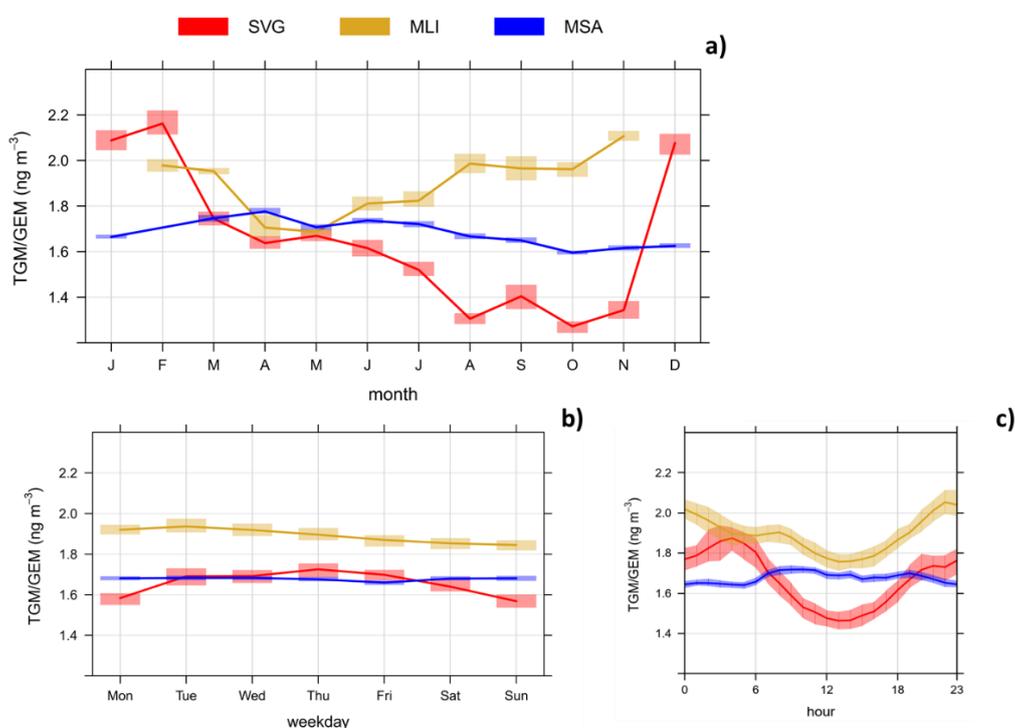


Figura 3: Andamenti medi, con intervallo di confidenza al 95%, delle concentrazioni di TGM/GEM rilevate nell'anno 2021 presso SVG, MLI, e MSA, rappresentati su base: a) mensile; b) settimanale; e c) giornaliera.

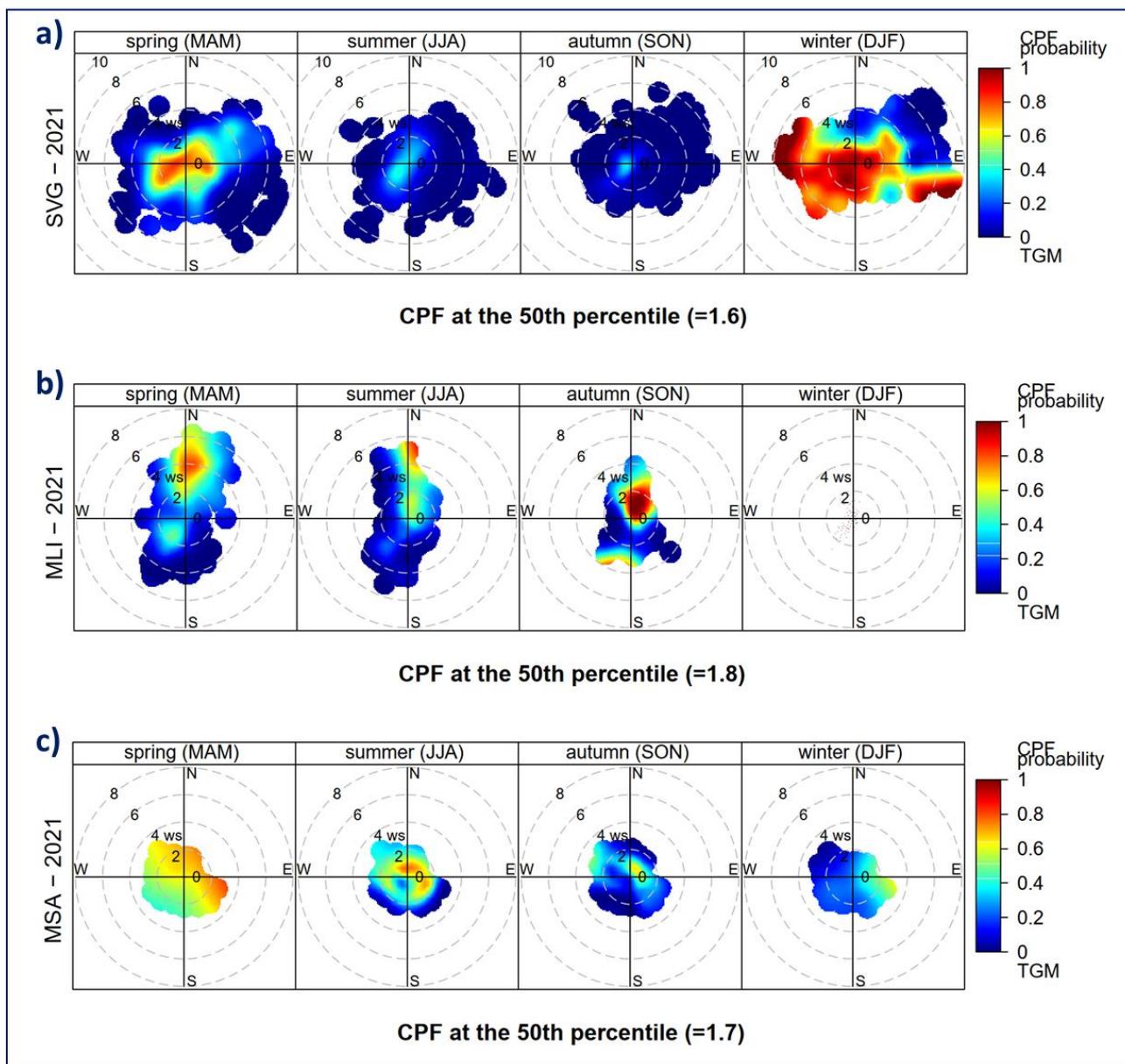


Figura 4: probabilità che le concentrazioni di TGM/GEM misurate nel 2021 presso **a)** SVG; **b)** MLI; e **c)** MSA, risultino superiori al corrispondente 50° percentile (Conditional Probability Function - CPF). Tale probabilità è rappresentata su base stagionale e in funzione della direzione/intensità del vento rilevata presso ciascuna stazione della Rete Speciale.

Evidenze analoghe sono emerse anche attraverso l'analisi delle cosiddette *rose pollution*, che riportano le concentrazioni più elevate (superiori alla mediana) di TGM/GEM misurate nel 2021 presso le stazioni, in funzione della velocità/direzione del vento, indicando le aree di provenienza con maggiore probabilità. Gli andamenti, distinti per stagione, sono riportati in **Figura 4** per ciascuno dei tre siti coinvolti.

Per quanto riguarda SVG, le concentrazioni di TGM superiori al valore del corrispondente 50° percentile, pari a 1.6 ng/m³ per SVG, si sono verificate principalmente in inverno e con minore intensità in primavera, in entrambi i casi con direzioni prevalenti del vento, provenienti da ovest e da est-sud-est (vedi **Figura 4a**).

Riguardo la stazione di MLI, si può osservare, che la probabilità di avere concentrazioni di TGM superiori al corrispondente valore mediano, per MLI pari a 1.8 ng/m^3 , sembra essere presente in tutte le stagioni, e in tutti i casi sempre con provenienza da nord, come direzione principale (vedi **Figura 4b**).

Nel caso della stazione MSA, la probabilità di riscontrare concentrazioni superiori al valore del corrispondente 50° percentile, che per CIS nel 2021 è pari a 1.7 ng/m^3 , è più elevata nelle stagioni primaverile ed estiva (vedi **Figura 4c**). La direzione prevalente in questo sito è quella nord-est che, seppur in modo meno marcato, è distinguibile anche in autunno e inverno. Data la collocazione geografica del sito MSA, tale risultato confermerebbe la maggiore influenza alle concentrazioni di GEM presso il sito MSA ascrivibile alla produzione fotochimica di mercurio, favorita dalla presenza di maggiore radiazione solare, tipica dei mesi più caldi. Ulteriori analisi, da integrare opportunamente a quanto già osservato e qui presentato, consentiranno di investigare sulle dinamiche di trasporto e sulle principali sorgenti che hanno contribuito alle concentrazioni più elevate di Hg rilevate in aria ambiente presso le stazioni della Rete Speciale Mercurio.

Mercurio nelle deposizioni (HgT/DHgT)

Nel corso dei tre anni di osservazione previsti (2021-2023), e presso ciascun sito di monitoraggio coinvolto nella Rete Speciale Hg, sono stati raccolti complessivamente 24 campioni di deposizione, ciascuno della durata quindicinale, e distribuiti uniformemente sulle quattro stagioni. La **Tabella 3** riassume i risultati riscontrati in tali campioni, in termini di concentrazioni di HgT, e di corrispondenti valori di deposizione (DHgT), quest'ultimi calcolati seguendo la formula sopra riportata. La **Tabella 3** riporta inoltre le concentrazioni medie di TGM/GEM e la pioggia cumulata, calcolate per ciascun sito sui valori misurati nello stesso periodo cui fanno riferimento i campioni raccolti per le deposizioni. Le concentrazioni di HgT sono risultate nel seguente intervallo di valori: $1.6\text{-}22.2 \text{ ng/L}$, per il 95% dei campioni raccolti presso SVG; $1.0\text{-}37.5 \text{ ng/L}$ per il 94% dei campioni presso MLI; e $3.5\text{-}36.4 \text{ ng/L}$, per l'83% dei campioni presso CIS. È stato riscontrato solo un campione, sia presso SVG che presso MLI, e tre campioni presso CIS, con concentrazioni superiori a 40 ng/L . Tali concentrazioni più elevate di HgT corrispondono nella quasi totalità a eventi di precipitazioni molto basse ($<10.0 \text{ mm}$), contribuendo pertanto molto poco alla deposizione totale di mercurio. Tale evidenza è stata analogamente osservata nella rete di monitoraggio americana MDN (Mercury Deposition Network), che vanta uno dei dataset più estesi sulle deposizioni di Hg, con più di 10 anni di campioni raccolti (Prestbo et al., 2009).

In termini di deposizione di mercurio totale (DHgT), la variabilità dei risultati riscontrati all'interno della Rete Speciale Hg, nel corso delle previste campagne di monitoraggio, è ben rappresentata in **Figura 5**, dove i valori di DHgT ($\text{ng/L}\cdot\text{d}$) sono riportati separatamente per ogni stazione di campionamento coinvolta, in funzione



dei corrispondenti valori di pioggia cumulata (mm) sul corrispondente periodo di campionamento. Per ciascun campione raccolto, sono inoltre indicati la stagione e l'anno di riferimento. Dalla **Figura 5** risulta evidente che in tutte e tre le stazioni coinvolte, la maggior parte dei campioni di deposizione ha presentato valori di DHgT inferiori a $20 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{d}$. È possibile, inoltre, notare che i valori di DHgT seguono le distribuzioni di precipitazione, con i valori più elevati che corrispondono quasi sempre ad un quantitativo di pioggia cumulata superiore ai 60 mm.

Prima che le Reti Speciali Hg fossero avviate in Italia, nei precedenti 20 anni, autorità come l'ISS, le ARPA e le autorità sanitarie hanno condotto diversi monitoraggi delle deposizioni con riguardo a microinquinanti organici e inorganici, in diverse località del territorio nazionale. Tuttavia, tra questi precedenti monitoraggi delle deposizioni, la determinazione di Hg ha interessato solo poche attività, che hanno visto coinvolte 3 località industriali e 1 località urbana (ARPAL, 2019; 2023; Viviano et al., 2006). Tra tali precedenti attività di monitoraggio delle deposizioni di Hg su territorio italiano, per un'area industriale di Mantova, in Lombardia, sono riportati in letteratura valori di deposizione di Hg molto più elevati ($240 - 550 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{d}$) rispetto a quelli registrati all'interno della Rete Speciale Hg. I monitoraggi effettuati invece presso aree, sia industriali che urbane, della città di La Spezia, in Liguria, hanno riportato valori nel range $1 - 60 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{d}$ (Ianiri et al., 2024), quest'ultimi dello stesso ordine di grandezza dei valori di deposizione riscontrati nell'ambito della Rete Speciale Hg.

	ID campione	giorni di campionamento [d]			HgT [ng/L]			DHgT [ng/m ² *d]			pioggia cumulata [mm]			
		SVG	MLI	CIS	SVG	MLI	CIS	SVG	MLI	CIS	SVG	MLI	CIS	
2021	Inverno	wi21A	14	14	14	52.2	17.9	-	4.8	57.6	-	8.0	19.0	1.0
		wi21B	14	14	14	-	71.0	6.8	-	4.1	34.3	0.4	24.6	82.0
	Primavera	sp21A	14	22	14	13.1	12.2	86.9	16.7	12.3	4.7	26.2	18.8	1.0
		sp21B	14	15	16	13.7	6.4	28.5	47.0	5.0	11.0	31.2	6.6	6.6
	Estate	su21A	14	15	17	13.1	-	97.1	15.8	-	11.3	14.8	0.0	2.2
		su21B	14	16	14	20.4	9.1	68.4	11.8	4.9	18.5	0.2	7.0	4.4
	Autunno	fa21A	14	22	15	1.6	4.5	3.5	4.4	9.8	11.7	35.6	72.6	16.4
		fa21B	15	-	15	2.6	-	14.2	11.0	-	16.8	1.2	-	27.8
	Comlessivo		113	118	119	16.7	20.2	43.6	12.8	23.3	15.1	117.6	148.6	141.4
2022	Inverno	wi22A	15	-	15	-	-	3.8	-	-	5.4	0.6	-	24.0
		wi22B	15	-	15	6.3	-	7.5	4.2	-	7.7	13.0	-	19.0
	Primavera	sp22A	15	15	15	4.5	37.5	16.0	8.6	6.0	10.2	33.8	19.4	10.2
		sp22B	15	19	15	4.2	-	28.9	11.9	-	10.7	44.2	6.6	6.0
	Estate	su22A	13	13	15	22.2	4.0	10.6	16.6	3.7	22.3	8.6	17.0	28.0
		su22B	15	17	15	15.5	7.8	-	7.2	11.5	-	22.4	30.0	0.0
	Autunno	fa22A	15	15	16	1.6	7.0	4.3	4.4	2.7	18.2	0.2	17.8	55.8
		fa22B	15	19	14	2.6	1.0	3.5	11.0	0.8	9.9	24.4	23.4	39.8
	Comlessivo		118	98	120	8.1	11.5	10.6	8.7	12.0	10.4	147.2	114.2	182.8
2023	Inverno	wi23A	15	17	15	-	-	34.7	-	-	2.3	0.0	0.6	1.2
		wi23B	15	18	15	5.4	3.9	36.4	5.4	11.7	7.7	17.2	54.4	10.8
	Primavera	sp23A	14	15	15	2.9	7.9	-	33.5	16.9	-	107.0	33.0	55.4
		sp23B	15	15	19	10.6	3.9	-	11.5	13.2	-	13.6	59.2	27.4
	Estate	su23A	14	15	15	12.0	5.4	-	11.4	4.2	-	24.4	14.4	0.0
		su23B	15	-	21	16.7	-	-	54.4	-	-	62.8	-	0.0
	Autunno	fa23A	13	15	15	2.9	6.2	23.8	5.5	24.6	18.0	30.6	67.6	12.8
		fa23B	15	15	15	4.5	4.2	4.1	1.8	12.8	12.2	9.4	51.6	49.0
	Comlessivo		116	110	130	7.9	5.3	24.7	17.4	12.9	7.2	265.0	280.8	156.6

Tabella 3: per ciascun campione quindicinale stagionale, raccolto presso le tre stazioni speciali mercurio (SVG, MLI, CIS), e per i tre anni di riferimento (2021, 2022, e 2023), sono riportati il numero totale di giorni di campionamento, i valori di concentrazione di HgT (ng/L) determinati analiticamente nei campioni raccolti, i corrispondenti valori calcolati di deposizione DHgT (ng/m²*d). Sono inoltre riportate le quantità di pioggia cumulata (mm) sullo stesso periodo di esposizione dei corrispondenti campioni di deposizione.

I valori di deposizione DHgT stagionali non hanno mostrato nel complesso alcun pattern specifico, confermando così la complessità nell'interpretazione delle deposizioni di HgT in una qualsiasi località, che generalmente dipende dalla quantità di Hg presente e dalla specie chimica dominante, dalla chimica atmosferica, dalla meteorologia e dalla distanza dalle fonti di emissione (Prestbo et al., 2009).

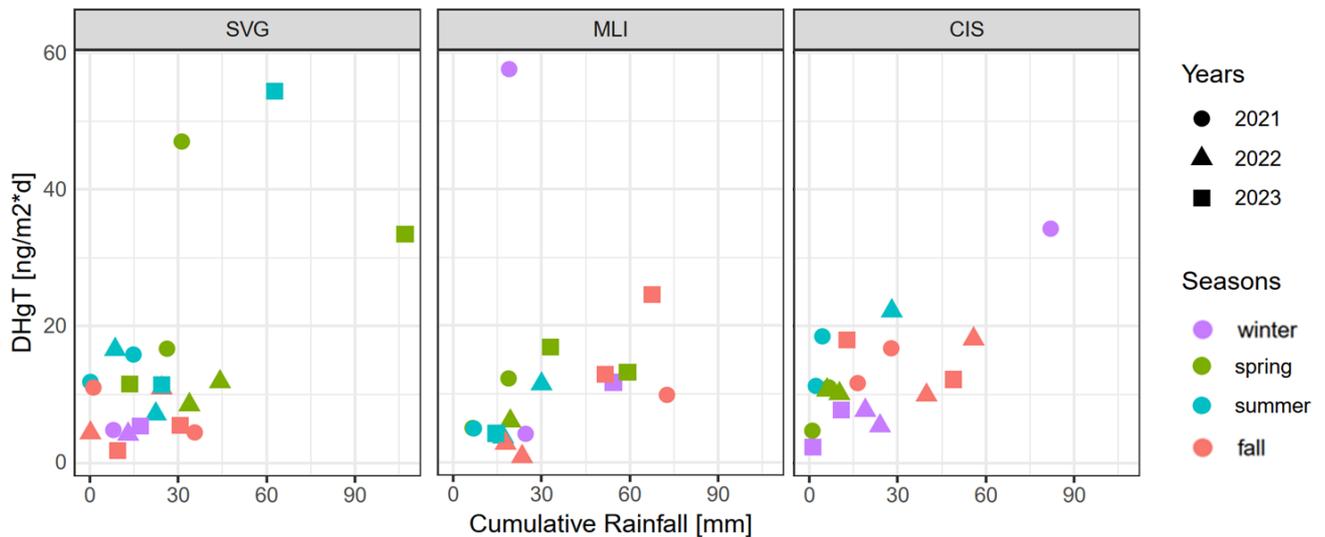


Figura 5: Valori di deposizione DHgT ($\text{ng}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) calcolate per ciascun campione quindicinale raccolto durante le campagne di monitoraggio stagionali (inverno/primavera/estate/autunno) e nel corso dei tre anni (2021/2022/2023), per come programmato nell'ambito della Rete Speciale Hg. I valori di DHgT sono riportati - separatamente per ciascun sito - ed in funzione della corrispondente quantità di pioggia cumulata.

Sulla base di tutti i risultati a disposizione, sono state poi calcolate le medie e le deviazioni standard (SD) associate, dei dati relativi a ciascun campione e disponibili per ciascuna stagione. I risultati, in termini di HgT, DHgT e precipitazione cumulata sono sintetizzati in **Figura 6**. In particolare, la **Figura 6a)** mostra come le concentrazioni di HgT più elevate sono state registrate durante l'inverno in entrambe le stazioni di monitoraggio SVG e MLI, diversamente dalla stazione CIS dove i valori più elevati di HgT sono stati riscontrati durante l'estate. Nel corso dell'autunno sono stati riscontrati i valori più bassi in ciascuna delle tre stazioni coinvolte, mentre i valori primaverili sono risultati essere in ogni caso intermedi rispetto a quelli delle altre stagioni. La **Figura 6c)** riporta le medie delle precipitazioni cumulate nel corso dei campioni quindicinali, evidenziando un andamento simile tra MLI e CIS, caratterizzato da una maggiore quantità di pioggia durante l'autunno, e seguita dalle quantità invernali e primaverili, con l'estate come stagione con il quantitativo di pioggia più basso. Diversamente, presso la stazione SVG, la stagione più piovosa, rispetto ai periodi di raccolta dei campioni di deposizione di HgT, è risultata essere la primavera. Nella **Figura 6b)**, che riporta le medie per stagione relative ai valori di deposizione (DHgT), è evidente l'ampio range di valori associati alle deviazioni



standard (DS), che sottolinea la variabilità riscontrata nel set di dati ottenuti nell'ambito della Rete Speciale Hg. A tal riguardo è importante sottolineare che i valori di deposizione sono funzione, sia delle concentrazioni di HgT, che della quantità di precipitazione avvenuta nel corso del periodo di raccolta. Si può infatti notare che il valore di DHgT più elevato è stato riscontrato in estate, presso CIS, e in inverno presso MLI, confermando così la tendenza principale rilevata in termini di concentrazioni di HgT. Diversamente, il valore primaverile più alto di DHgT registrato per la stazione SVG, potrebbe essere influenzato dalle maggiori quantità di pioggia registrate per questa stagione, rispetto a quella invernale.

Per quanto riguarda la variazione annuale, non è stato possibile effettuare un'analisi statisticamente significativa dei rispettivi trend, a causa della limitazione degli anni di osservazione a disposizione (solo tre, invece del minimo richiesto di 5 anni). Tuttavia, come riportato nella **Tabella 3**, dalle concentrazioni medie annue complessive di HgT è possibile osservare una diminuzione generale dal 2021 al 2023, rilevata in tutte le stazioni coinvolte. Presso SVG, la concentrazione media di HgT è risultata pari a 16.7 ng/L nel 2021; 8.1 ng/L nel 2022; e 7.9 nel 2023. Analogamente, per MLI, è stata riscontrata una diminuzione nei valori di concentrazione media annua di HgT, con valori pari a 20.2 ng/L nel 2021, scesi a 11.5 ng/L, e ulteriormente a 5.3 ng/L, rispettivamente nel 2022 e nel 2023. Presso CIS è stato registrato un forte decremento che, dal valore di 43.6 ng/L riscontrato nel 2021, si è ridotto ad un valore pari a 10.6 ng/L nel 2022. In via eccezionale, a CIS è stato successivamente registrato un incremento nel 2023, con una concentrazione media annua di 24.7 ng/L, sebbene quest'ultimo valore non sia da considerarsi rappresentativo, visto che nel 2023 presso CIS sono disponibili dati validi in numero pari solo al 50% dei campioni previsti. Poiché la deposizione è il prodotto di concentrazione e precipitazione, la sua variazione ed interpretazione, come già detto precedentemente, possono essere difficili da discernere in modo chiaro. Si può comunque osservare una riduzione di almeno il 30% in termini di deposizione media annuale (DHgT), dal 2021 al 2022 per tutti e tre i siti coinvolti (vedi **Tabella 3**). Nello specifico è stata rilevata la riduzione da 12.8 a 8.7 ng/m²*d a SVG, da 23.3 a 12.0 ng/m²*d a MLI, e da 15.1 a 10.4 ng/m²*d a CIS. Nel 2023, a parte CIS che per quest'anno risulta essere non rappresentativo per gli stessi motivi sopra esposti, presso gli altri 2 siti è stato registrato un incremento in termini di deposizione media annuale, con valori pari a 17.4 ng/m²*d a SVG, e 12.9 ng/m²*d a MLI. Quest'ultimo risultato potrebbe essere stato influenzato da una quantità di precipitazione che nel 2023 è stata circa il doppio (rispettivamente 265 mm a SVG, e 280 mm a MLI) rispetto a quanto registrato nel 2022 (rispettivamente 147 mm a SVG, e 114 mm a MLI).

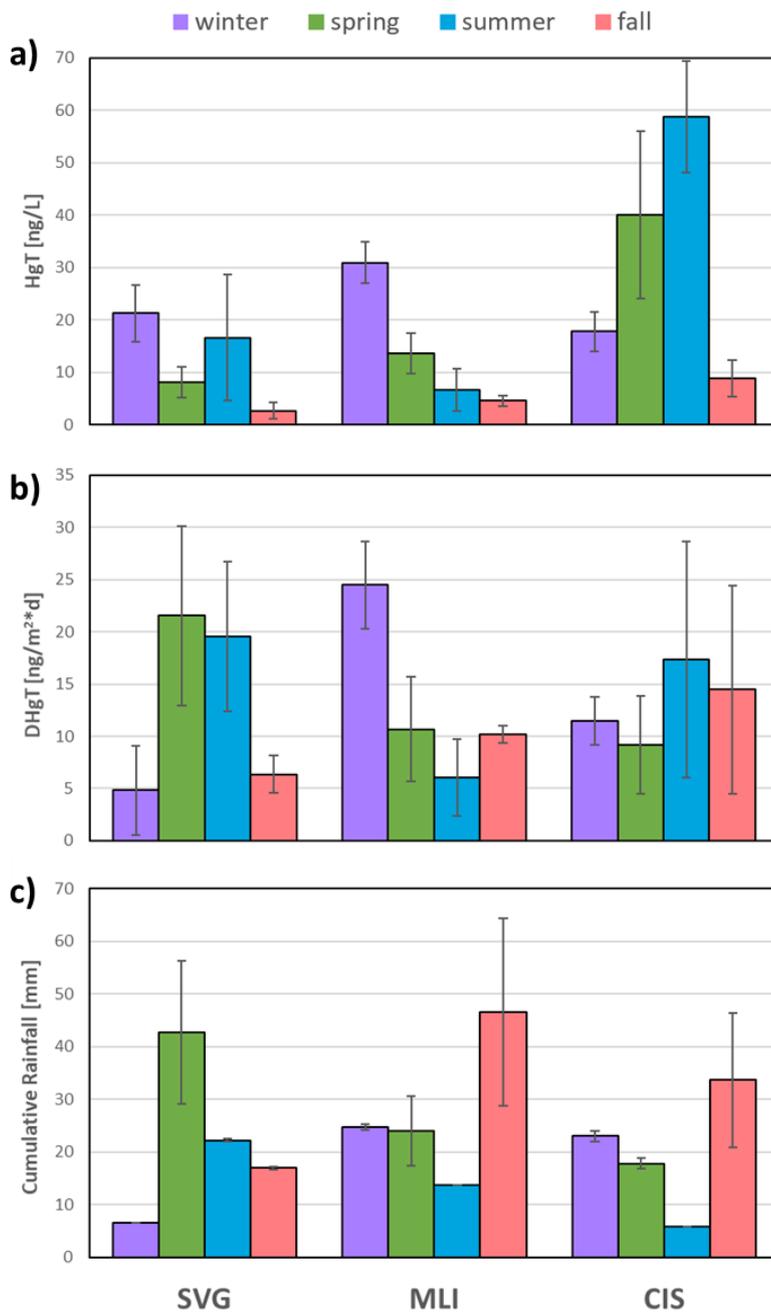


Figura 6: Andamenti medi stagionali e deviazione standard, calcolati sulla base dei risultati relativi a tutti i campioni di deposizione raccolti presso ciascun sito coinvolto nella Rete Speciale Hg. Tali andamenti si riferiscono ad: **a)** valori di concentrazione di mercurio totale HgT (ng/L); **b)** valori calcolati di deposizione DHgT (ng/m²*d); e **c)** corrispondente quantità di pioggia cumulata (mm).

Conclusioni

I risultati ottenuti nell'ambito della Rete Speciale Hg hanno consentito di ottenere per la prima volta misure concomitanti di Hg in aria e nelle deposizioni presso siti dislocati su territorio nazionale, quest'ultimi scelti in modo tale da essere rappresentativi di diverse aree geografiche, distribuite tra nord, centro e sud Italia. L'adozione di comuni procedure standard operative presso tutti i siti di misura coinvolti ha permesso di ottenere risultati omogenei e comparabili. Le campagne di monitoraggio di Hg previste nell'ambito dell'accordo Reti Speciali sono state programmate in modo tale da avere una copertura dati sufficiente per rispettare gli obiettivi di qualità richiesti dalla normativa di riferimento. Le evidenze emerse dalle misurazioni svolte nell'ambito della Rete Speciale Hg, nonostante non si abbia a disposizione una sufficiente serie storica di dati per poter condurre un'analisi statistica robusta, hanno mostrato una graduale riduzione nelle concentrazioni, sia in aria che nelle deposizioni. L'inclusione nella Rete Speciale Hg di siti con caratteristiche tra loro differenti, in termini di conformazione geografica e di tessuto urbano/produttivo circostante, ha consentito di apprezzarne le potenziali diverse influenze sugli andamenti riscontrati nelle concentrazioni di Hg atmosferico.

La determinazione di Hg nell'aria e nelle deposizioni rappresenta uno strumento essenziale per valutare l'esposizione della popolazione a tale inquinante neurotossico e stimarne i potenziali impatti sulla salute. Partendo da tale consapevolezza, le autorità internazionali ed europee hanno recentemente sviluppato sia programmi (CLRTAP, UNEP, Convenzione di Minamata), sia normative (Direttiva 2004/107/CE e 2008/50/CE), finalizzate ad accrescere la conoscenza dell'impatto del mercurio sull'ambiente e sulla salute della popolazione. Di recente l'UE, attraverso l'approvazione di una nuova direttiva sulla qualità dell'aria ambiente (Parlamento e Consiglio europeo 2024), specifica che gli Stati membri dovranno fornire periodicamente alla Commissione nuovi dati sulle concentrazioni in aria e nelle deposizioni dei metalli pesanti e del mercurio, istituendo sul proprio territorio stazioni di monitoraggio chiamate "supersiti". L'obiettivo di tali attività, attraverso un quadro legislativo dedicato ai metalli in aria e nelle deposizioni, consentirà di proseguire le attività già svolte con le Reti Speciali, e di disporre di una maggiore consistenza di dati, la cui attenta analisi potrà consentire di valutare l'efficacia di misure finalizzate, sia ad una progressiva riduzione di tali inquinanti nelle emissioni/rilasci in ambiente, che una graduale eliminazione del loro impiego in prodotti e processi.

Ringraziamenti:

Gli autori desiderano ringraziare tutti i partner istituzionali e i loro rappresentanti, i referenti delle stazioni di monitoraggio e tutti i tecnici, il cui fondamentale contributo ha reso possibile lo svolgimento delle attività previste nell'ambito della Rete Speciale Mercurio.

Un ringraziamento particolare va ai seguenti team di istituti/agenzie:

- Guido Lanzani e Giorgio Siliprandi – ARPA Lombardia;
- Andrea Imperiali – CNR-IIA, sede di Montelibretti;
- Alessandra Nocioni, Lorenzo Angiuli, Paolo Dambruoso, Livia Trizio, Pietro Caprioli e Aldo Pinto – ARPA Puglia.

Bibliografia:

Carocci, A., Catalano, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Genchi, G. (2016). 16 A Review on Mercury Toxicity in Food. *Food Toxicology*, 315.

D'Amore, F., Bencardino, M., Cinnirella, S., Sprovieri, F., & Pirrone, N. (2015). Data quality through a web-based QA/QC system: implementation for atmospheric mercury data from the global mercury observation system. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(8), 1482-1491.

D. Lgs. 13 agosto 2010 n. 155 Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa. Pubblicato nella Gazz. Uff. 15 settembre 2010, n. 216, S.O.

Gay, D., Schmeltz, D., Prestbo, E., Olson, M., Sharac, T., Tordon, R., 2013. The atmospheric mercury network: measurement and initial examination of an ongoing atmospheric mercury record across north america. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 10521–10546.

ISPRA, 2019. La disaggregazione a livello provinciale dell'inventario nazionale delle emissioni. Rapporti 369/2022. ISBN 978-88-448-1123-5.

Ianiri, G., Settimo, G., & Avino, P. (2024). Atmospheric bulk depositions: state-of-the-art and European legislative framework with focus on Italy. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-19.

Kotnik J, Sprovieri F, Ogrinc N et al (2014) Mercury in the Mediterranean, part I: Spatial and temporal trends. *Environmental Science and Pollution Research* 21:4063–4080. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2378-2>.

Landis, M.S., Keeler, G.J., 2002. Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan mass balance study. *Environmental Science and Technology* 36, 4518–4524.

Langford, N. J., & Ferner, R. E. (1999). Toxicity of mercury. *Journal of human hypertension*, 13(10), 651-656.



- Lindberg, S.E., Porcella, D.B., Prestbo, E.M., Friedli, H.R., Radke, L.F., 2004. The problem with mercury: too many sources not enough sinks. *RMZ – Materials and Geoenvironment* 51, 1172–1175. Mercury as a Global Pollutant, Part 2.
- Lyman, S.N., Gustin, M.S., Prestbo, E.M., Marsik, F.J., 2007. Estimation of dry deposition of atmospheric mercury in Nevada by direct and indirect methods. *Environmental Science and Technology* 41, 1970–1976
- Parliament and European Council (2004a) Directive 2004/107 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Eur of J L* 23:3–16.
- Parliament and European Council (2004b) Regulation 2004/850 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC. *Eur of J L* 158:7–49.
- Parliament and European Council (2022) Proposal for a Directive on ambient air quality and cleaner air for Europe (recast) COM (2022) 542 final/2. (available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2022%3A542%3AFIN>).
- Prestbo, E. M., & Gay, D. A. (2009). Wet deposition of mercury in the US and Canada, 1996–2005: Results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN). *Atmospheric Environment*, 43(27), 4223-4233.
- Regional Agency for the Prevention and Protection of the Environment Liguria (ARPAL) (2023) La Spezia Thermoelectric Power Plant, implementation of Prescription 29 of AIA 351/2019 (March 2023). (available at: <http://www.arpal.liguria.it>.)
- Regional Agency for the Prevention and Protection of the Environment Liguria (ARPAL) (2019) La Spezia thermoelectric power plant, prescription 18 monitoring report, year 2019. (available at: https://www.arpal.liguria.it/fles/ARIA/2020/Rapporto_Monitoraggio_P18_2018_ALL.pdf)
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., & Stroganov, A. (2004). Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Processing Technology*, 85(6-7), 473-485.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Bencardino, M., D'amore, F., Carbone, F., Cinnirella, S., ... & Norstrom, C. (2016). Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18), 11915-11935.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Bencardino, M., d'Amore, F., Angot, H., Barbante, C., ... & Zhang, H. (2017). Five-year records of mercury wet deposition flux at GMOS sites in the Northern and Southern hemispheres. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(4), 2689-2708.
- Tassone, S. Moretti, M. Martino, N. Pirrone, F. Sprovieri, A. Naccarato, Modification of the EPA method 1631E for the quantification of total mercury in natural waters, *MethodsX*. 7 (2020) 100987. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100987>.
- Tekran, 1998. Principles of Operation. Tekran Inc., Ontario, Canada.



- Tørseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjæraa, A. M., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G., ... & Yttri, K. E. (2012). Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972–2009. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(12), 5447-5481.
- UN Environment, 2019. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland.
- UN Environment Programme, 2023. Minamata Convention on Mercury: text and annexes. UNEP/MC/2023/4. Secretariat of the Minamata Convention on Mercury International Environment House 11-13, Chemin des Anémones CH -1219 Châtelaine Geneva Switzerland.
- UNI EN 15852:2010. Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la determinazione di mercurio gassoso totale.
- UNI EN 15853:2010, Metodo normalizzato per la determinazione di deposizione di mercurio, (2010).
- European Standard Committee (2010b) EN 15853 air quality – standard method for determination of mercury deposition.
- US-EPA, Method 1631: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry, EPA 821-R-96-012. US EPA, Off. Water, Washington, DC. (2002).
- Viviano G Mazzoli P Settimo G (2006) Organic and inorganic micropollutants in the municipality of Mantova: study of environmental levels. (Rapporti ISTISAN, 06/43).
(available at: <https://www.iss.it/documents/20126/45616/06-43+web.1171976095.pdf/9d8e8ae4-e53e-7f3c-4610-fe36385e3cb2?t=1581098334506>).