

**RELAZIONE INERENTE
PRODOTTO DEFINITIVO PUNTO 4.3
DEL POD DELL'ACCORDO**

**“ACCORDO DI COLLABORAZIONE
PER L'AVVIO DELLE RETI SPECIALI
DI CUI AL DECRETO LEGISLATIVO 155/2010 TRA IL MINISTERO
DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE, IL
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (CNR), L'AGENZIA NAZIONALE
PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO
SOSTENIBILE (ENEA) E L'ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ (ISS)
STIPULATO IL 23/12/2010”**

OTTOBRE 2012

**PRODOTTO DEFINITIVO
PUNTO 4.3**

**RELAZIONE SULL'ATTIVITÀ SVOLTA DURANTE L'ISTRUTTORIA PREVISTA
ALL'ARTICOLO 2, COMMA 1, LETTERA A) DELL'ACCORDO DI COLLABORAZIONE PER
L'AVVIO DELLE RETI SPECIALI DI CUI AL D.LGS. 155/2010, CONTENENTE LE
ATTIVITÀ PREVISTE DALL'ART. 6, COMMA 1, LETTERA A), PER L'INDIVIDUAZIONE
DEI SITI RAPPRESENTATIVI PER I CASI SPECIALI DI MISURA DEL MERCURIO**



INDICE

Introduzione	pag. 3
1. Individuazione dei siti rappresentativi per i casi speciali di misura del mercurio	pag. 3
1.1 Mappe prodotte dal modello nazionale MINNI	pag. 3
1.2 Tipologie di Siti e Requisiti per il Monitoraggio del Mercurio	pag. 7
1.3 Stazioni Speciali Mercurio	pag. 7
2. Campagne di misura e Strumentazione	pag. 8
3. Procedure Operative Standard (SOP)	pag.10
3.1 SOP per la misura del TGM/GEM	pag.10
3.1.1 Principio di misurazione del TGM/GEM	pag.10
3.1.2 Requisiti generali riguardo la misurazione del TGM/GEM	pag.11
3.2 SOP per la misurazione della deposizione totale del mercurio	pag.13
3.2.1 Apparecchiature di campionamento - Requisiti generali	pag.13
3.2.2 Raccolta dei campioni	pag.14
3.2.3 Procedure di campionamento	pag.14
 Bibliografia	 pag. 16

Gruppo di lavoro

- **Francesca Sprovieri**
- **Mariantonia Bencardino**

*Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico (CNR-IIA)- U.O.S. di Rende
c/o UNICAL-Polifunzionale, 87036 Rende (CS)*

Introduzione

La presente istruttoria contiene descrizione dell'attività svolta al fine di valutare l'opportunità della scelta dei siti rappresentativi per i casi speciali di misura del mercurio. Tale valutazione è stata effettuata per mezzo di database disponibili on-line, come il registro europeo delle emissioni e dei trasferimenti delle sostanze inquinanti (E-PRTR), oltre che con il prezioso supporto di mappe prodotte dal modello nazionale MINNI e gentilmente fornite dall'ENEA, Unità tecnica Modelli, Metodi e Tecnologie per le Valutazioni Ambientali. Nel presente documento sono altresì riportate alcune indicazioni inerenti alla programmazione delle campagne sperimentali e la strumentazione di campo che verrà impiegata presso le tre stazioni candidate. A tal riguardo vengono qui riportate le specifiche procedure operative da considerarsi come utile linea guida nello svolgimento dei campionamenti e nell'utilizzo della prevista strumentazione per la misura del mercurio in aria ambiente e della deposizione del mercurio stesso.

1. Individuazione dei siti rappresentativi per i casi speciali di misura del mercurio

1.1 Mappe prodotte dal modello nazionale MINNI

L'opportunità della scelta dei siti rappresentativi per i casi speciali di misura del mercurio è stata supportata in modo consistente dalle mappe prodotte dal modello nazionale MINNI gentilmente fornite da ENEA, Unità tecnica Modelli, Metodi e Tecnologie per le Valutazioni Ambientali. La catena modellistica MINNI, utilizzando *layers* tematici specifici per i diversi settori emissivi, risulta infatti lo strumento più idoneo alla rappresentatività delle emissioni, sia puntuali che diffuse, di mercurio su tutto il territorio nazionale. Gli output del modello MINNI hanno prodotto le mappe inerenti le:

- Emissioni diffuse totali cumulate per l'anno 2005 del mercurio totale (gassoso + particolato) (Figura 1);
- Emissioni diffuse totali cumulate per l'anno 2005 del mercurio nel particolato (Figura 2);
- Emissioni puntuali per l'anno 2005 del mercurio (Figura 3).

Nel modello nazionale MINNI, per gli specifici output succitati, è stata considerata una disaggregazione spaziale delle emissioni su una griglia di calcolo a risoluzione 20kmx20km. I dati emissivi si riferiscono all'Inventario Nazionale ISPRA 2005 su territorio italiano e su base provinciale e all'Inventario EMEP sul dominio di calcolo esterno ai confini nazionali. Come si evince dalle Figure di seguito riportate, sulle mappe di MINNI sono state opportunamente sovrapposte le candidate Stazioni Speciali Mercurio. Ciò al fine di verificare che tali stazioni, selezionate come fondo rurale, non cadessero in celle di massima emissione e/o nelle vicinanze di puntuali significative. Come facilmente riscontrabile dall'osservazione della Figura 1.4, alla rispondenza delle condizioni sopra riportate fa eccezione la stazione di Schivenoglia nel cui intorno, nell'anno in esame (2005), risultano presenti diverse puntuali significative. Nonostante tale evenienza si è tuttavia deciso di considerare idonea tale stazione ritenendo difficile l'individuazione, nell'area padana, di un sito nella cui area limitrofa non risulti la presenza di alcun impianto produttivo con relative emissioni inquinanti. La scelta è stata altresì motivata dall'opportunità di avere in Schivenoglia un'unica stazione di riferimento per il nord Italia presso cui effettuare, aggiuntivamente alle misurazioni di IPA_metalli di fondo e di PM_{2.5}, come già precedentemente predisposto, anche quelle relative al mercurio, rispettando in tal modo quanto espressamente indicato nel comma 2 dell'Art.6 del D.Lgs.155/2010.

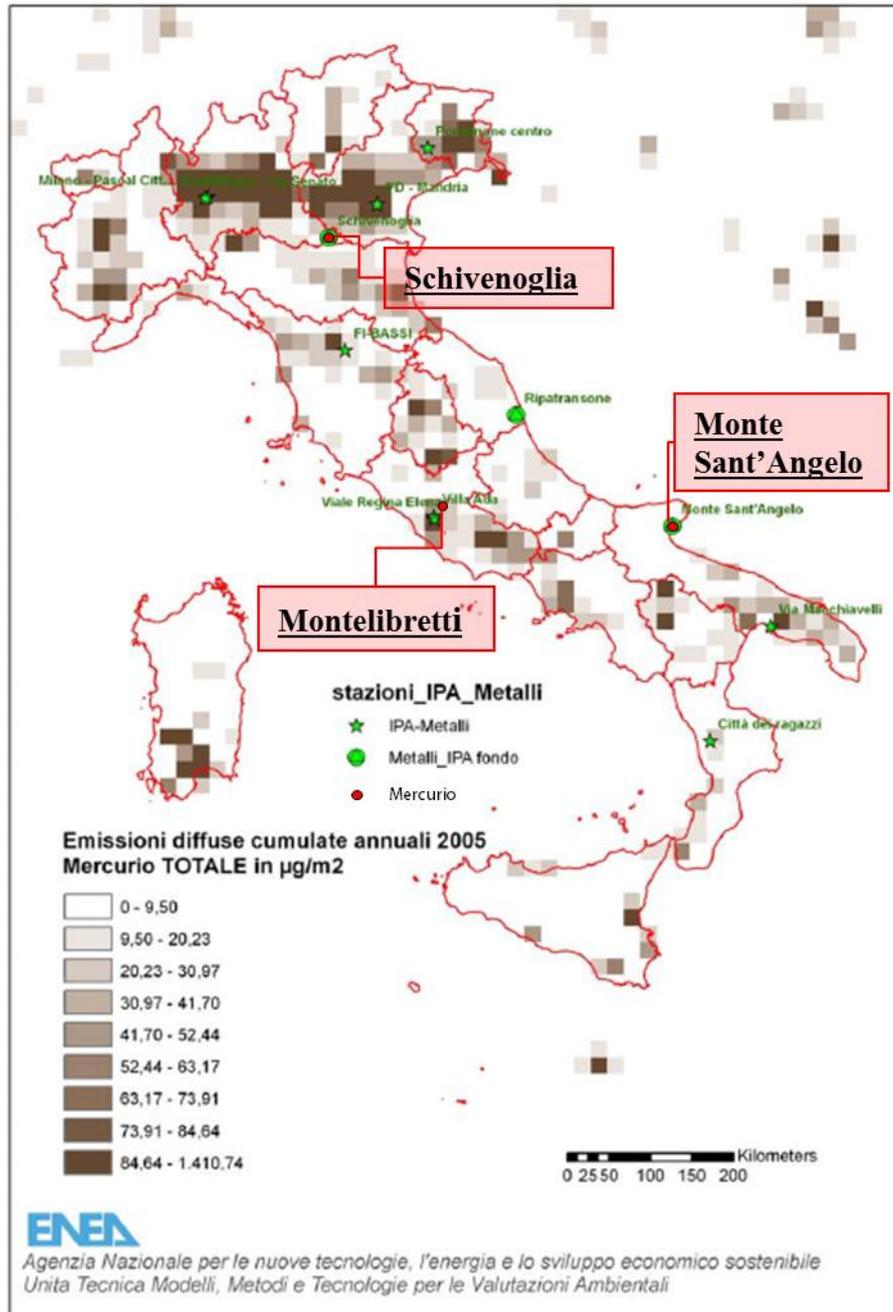


Figura 1 Emissioni diffuse totali cumulate per l'anno 2005 del mercurio totale (gassoso + particolato)

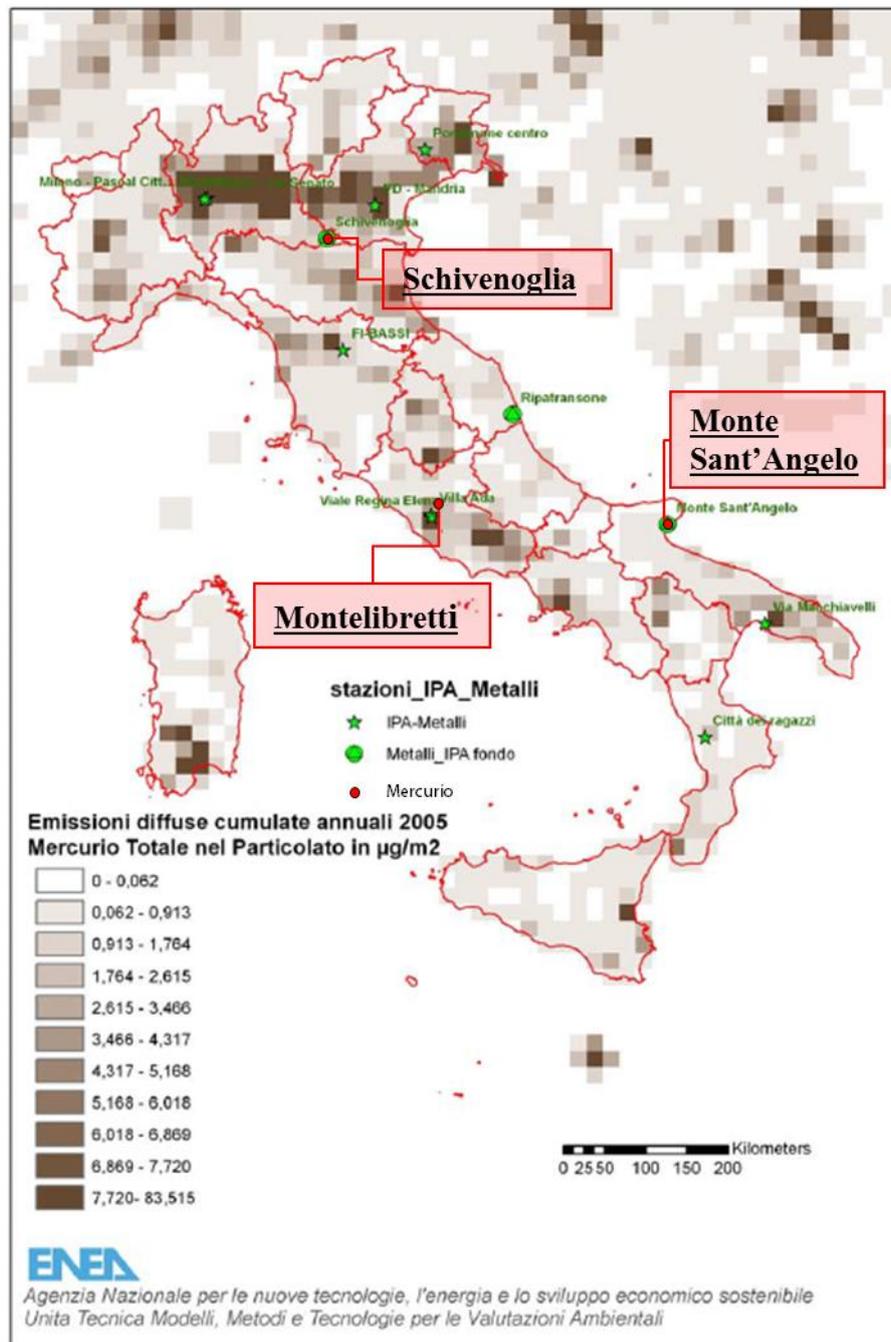


Figura 2 Emissioni diffuse totali cumulate per l'anno 2005 del mercurio nel particolato

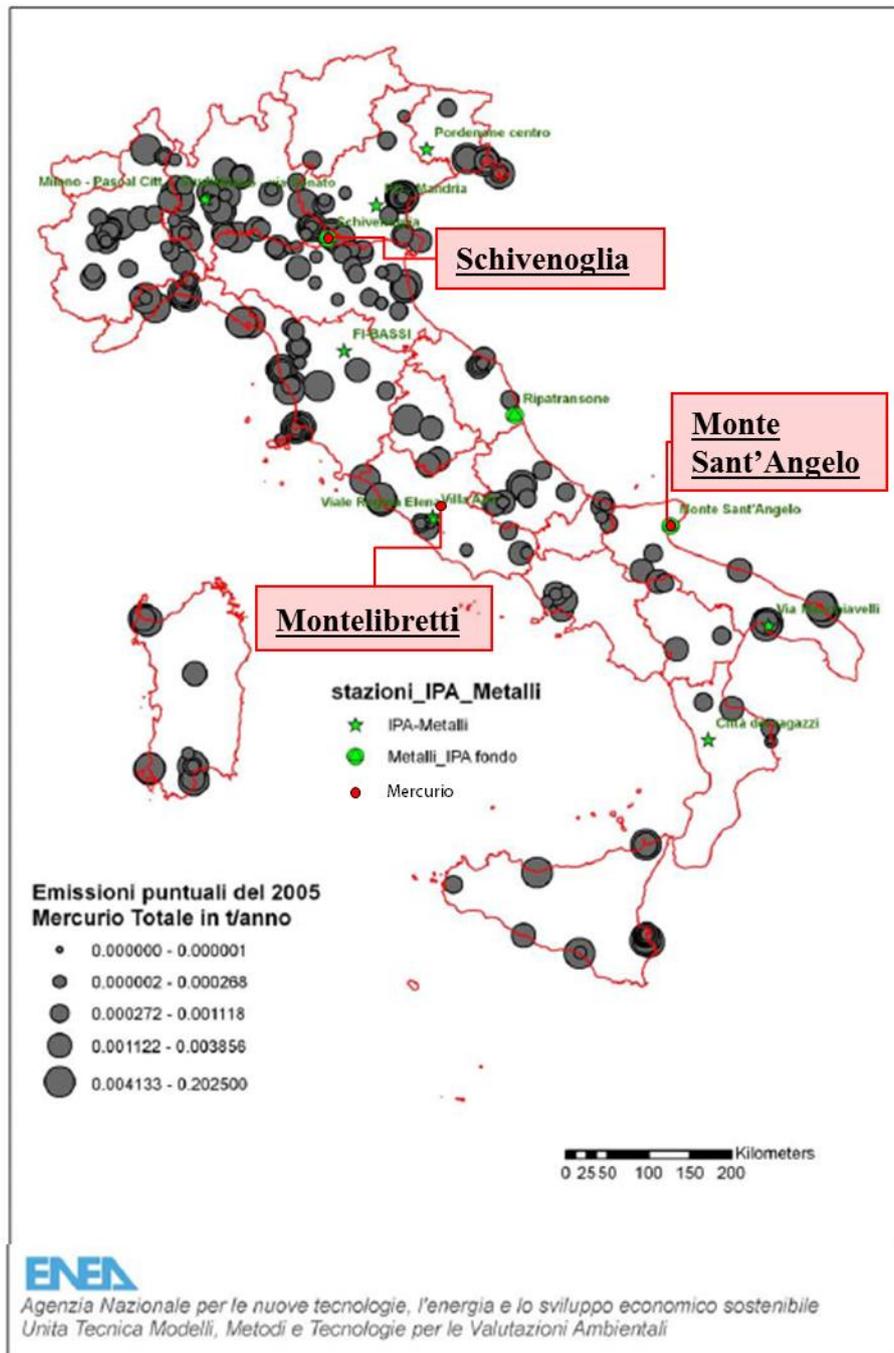


Figura 3 Emissioni puntuali per l'anno 2005 del mercurio

1.2 Tipologie di Siti e Requisiti per il Monitoraggio del Mercurio

Il progetto distingue due tipi principali di siti: Siti Master e Siti Secondari, ognuno con mandati di misurazione distinti.

Siti Master: Si tratta di stazioni di monitoraggio complete. Sono progettati per misurare il mercurio ambientale speciato in continuo, il che significa che tracciano varie forme di mercurio nell'aria, inclusi: GEM (Mercurio Elementare Gassoso), GOM (Mercurio Ossido Gassoso) e PBM2.5 (Mercurio Legato al Particolato con diametro inferiore a 2,5 micrometri). Inoltre, i Siti Master misurano il mercurio totale nelle precipitazioni (ad esempio, pioggia o neve).

Siti Secondari: Questi siti hanno un ambito di misurazione più focalizzato. Misurano il Mercurio Gassoso Totale (TGM) o il Mercurio Elementare Gassoso (GEM) nell'atmosfera ambiente. Come i Siti Master, misurano anche il mercurio totale nelle precipitazioni.

Per garantire la qualità e la rappresentatività dei dati raccolti, i requisiti per l'individuazione delle stazioni di riferimento nell'ambito della Rete Speciale Mercurio sono riassunte di seguito.

Localizzazione in Aree di Fondo: Si raccomanda che i siti siano localizzati in aree di fondo. Ciò significa che non dovrebbero essere direttamente influenzati da emissioni antropogeniche di mercurio o altri inquinanti atmosferici. Le misurazioni ottenute in questi siti dovrebbero essere rappresentative di una vasta regione geografica. I siti vicini a sorgenti naturali di mercurio, come vulcani attivi, non sono generalmente raccomandati a meno che non possano comunque fornire dati rappresentativi per un'ampia area.

Infrastrutture Esistenti: I nuovi siti dovrebbero idealmente essere scelti tra siti di monitoraggio esistenti che possano fornire misurazioni ancillari disponibili e complementari. Esempi includono i siti all'interno delle reti EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) e delle Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA). Questo approccio garantisce che il sito disponga già dell'infrastruttura necessaria per il monitoraggio del mercurio atmosferico, inclusi alimentazione elettrica affidabile, rifugio per le apparecchiature e personale in loco.

Esposizione del Sito e Vegetazione: I siti di monitoraggio devono essere il più esposti possibile, senza influenze dalla topografia circostante o da altri ostacoli entro un raggio di 2 km intorno al sito. Sono raccomandate aree naturalmente vegetate con terreno pianeggiante. La vegetazione circostante il sito dovrebbe essere mantenuta sotto i 0,5 m e non più alta della metà dell'altezza del dispositivo di misurazione (ad esempio, il collettore di precipitazioni).

Disponibilità di Energia Elettrica: I siti devono disporre di sufficiente alimentazione elettrica per supportare il funzionamento delle apparecchiature di campionamento desiderate. Il personale responsabile deve esaminare le specifiche dello strumento per determinare se il sito ha le capacità necessarie.

1.3 Stazioni Speciali Mercurio

A conclusione delle diverse analisi volte a valutare l'opportunità della scelta dei siti rappresentativi per i casi speciali di misura del mercurio, le stazioni scelte risultano quelle elencate nella Tabella 1.1. Le due stazioni di Schivenoglia (MN) e di Monte Sant'Angelo (FG) sono da considerarsi di tipo secondario essendo presso queste prevista la misurazione della deposizione totale del mercurio e la misurazione della sola concentrazione del mercurio gassoso totale (TGM) in aria ambiente. Presso la stazione di Montelibretti (RM), sito definito di tipo Master in tale contesto, oltre alla deposizione totale di mercurio tramite campionatore *bulk* è prevista la misurazione della deposizione umida del mercurio per mezzo di un deposimetro di tipo *wet-only*. Per quanto riguarda le misure in aria ambiente presso la stazione di Montelibretti oltre al mercurio gassoso totale si effettuerà la speciazione nel mercurio con la determinazione aggiuntiva dei livelli di mercurio bivalente gassoso e particolato (GOM e PBM).

2 Campagne di misura e Strumentazione

Gli obiettivi di qualità riportati nell'Allegato I del D.Lgs. 155/2010 prevedono per il mercurio gassoso totale e per la deposizione totale del mercurio un periodo minimo di copertura del 14% e 33% rispettivamente. Il CNR-IIA sezione di Rende, ai fini di una migliore comprensione dei fenomeni associati al trasporto del mercurio propone un'estensione temporale analoga per entrambe le tipologie di misurazione con un periodo di copertura pari al 33% sia per le deposizioni che per le concentrazioni di mercurio gassoso in aria ambiente. Tale periodo di copertura è da intendersi distribuito nell'arco dell'anno in modo tale da essere rappresentativo delle varie condizioni climatiche. A tal fine si sceglierà un mese per ciascuna stagione nel corso del quale verranno effettuate, simultaneamente presso i tre siti individuati, le previste campagne di misura. Come riportato nel precedente paragrafo le misure che verranno svolte in tutti e tre i siti riguarderanno:

- La misurazione della concentrazione di mercurio gassoso totale (TGM) o in alternativa il mercurio gassoso elementare (GEM)
- La misurazione della deposizione totale del mercurio.

Area di Riferimento	Nome Stazione	Latitudine	Longitudine	Altitudine [m s.l.m]	Tipo di Stazione	Tipo di Zona	Tipo di Sito per la misurazione del Mercurio*
Nord	Schivenoglia	44,996944	11,070833	16	Fondo	Rurale	Secondario
Centro	Montelibretti	42,105796	12,640004	48	Fondo	Rurale	Master
Sud	Monte Sant'Angelo	41,665278	15,945000	30	Fondo	Rurale	Secondario

*Tale classificazione è stata fatta in funzione del previsto set di misure

Tabella 1.1 Coordinate e classificazione delle Stazioni Speciali Mercurio

Tali misurazioni verranno effettuate in coerenza con le norme inerenti i metodi standard per la determinazione delle concentrazioni di mercurio gassoso totale in aria ambiente (NEN-EN 15852:2010) e del mercurio nelle deposizioni atmosferiche (NEN-EN 15853:2010).

Viene qui specificato che la misurazione del TGM e del GEM, così come della deposizione totale del mercurio verrà effettuata in linea con le procedure operative standard del network internazionale Global Mercury Observations System (Munthe et al., 2021) e si rimanda ai documenti di riferimento prodotti nell'ambito di tale network per tutti i dettagli operativi (GMOS SOPs

Per quanto riguarda la deposizione del mercurio va evidenziato che, sebbene il D.Lgs.155/2010 richieda la misura della deposizione totale (*dry + wet*), il metodo standard (NEN-EN 15853:2010) consente l'impegno sia del campionatore di tipo *wet-only* che quello di tipo *bulk*.

La possibilità di scegliere fra i due tipi di deposimetri deriva sostanzialmente dalla comprovata comparabilità fra i due tipi di campionatori presso siti rurali e semi-rurali (Landis M.J. and Keeler G.J. 1997). A tal riguardo il Gruppo di Lavoro 25 del CEN (CEN/TC 264/WG 25), impiegando

diversi dispositivi di misura, ha svolto uno specifico studio volto a testare il metodo standard per la misura delle deposizioni di mercurio. I risultati ottenuti nell'ambito di tale studio e nel corso di specifiche campagne sperimentali, condotte presso due siti europei (uno di *background* e uno industriale), hanno riportato una differenza media fra i valori di deposizione misurati con i due tipi di campionatori (*bulk* e *wet-only*) pari a circa il 2% (Brown et al., 2010). A tal proposito si fa presente che nella direttiva 2004/107/EC veniva espressamente riportato che gli Stati Membri possono utilizzare il *wet-only* al posto del *bulk* nel caso in cui siano in grado di dimostrare che la differenza fra i valori misurati da tali dispositivi sia minore del 10%.

In ogni caso è da tener in conto quanto segue:

- ❖ Con un campionario di tipo *wet-only* si avrebbe la possibilità di conoscere esattamente la quota parte di mercurio associata agli eventi di precipitazione. Tale informazione consentirebbe una migliore parametrizzazione delle specifiche reazioni in fase acquosa oltre che dei meccanismi di *scavenging* all'interno dei modelli atmosferici;
- ❖ Il campionario di tipo *bulk* al contrario permetterebbe di ottenere un valore totale della deposizione di mercurio di cui non si potrebbe conoscere esattamente la parte associata alle precipitazioni e quella relativa alle deposizioni secche. Ha, per contro, il vantaggio di essere più economico e di comportare minore manutenzione.

A fronte di tali considerazioni si decide di prediligere, nell'ambito delle campagne sperimentali previste dall'Accordo Reti Speciali, l'impiego di un campionario di tipo *bulk*. Quest'ultimo oltre ad essere di più semplice gestione garantirà infatti la misurazione della deposizione totale (*dry + wet*) come espressamente richiesto al punto 1.a) dell'Articolo 2 dell'Accordo di collaborazione per l'avvio delle Reti Speciali di cui al D.Lgs. 155/2010. Al fine di ottenere un maggior dettaglio conoscitivo legato ai processi di deposizione del mercurio, presso la sola stazione di Montelibretti, si prevede tuttavia di integrare il sistema *bulk* con un deposimetro di tipo *wet-only*.

Presso la stazione Master di Montelibretti oltre alla misurazione del mercurio gassoso totale, è prevista, su base volontaria, la speciazione del mercurio in aria ambiente. Si effettuerà pertanto la misurazione aggiuntiva del mercurio bivalente gassoso e particolato (GOM e PBM). La strumentazione che si andrà ad impiegare sarà preferibilmente di tipo automatico (unità di speciazione della Tekran 1130 e 1135) (Feng et al., 2000; Landis et al., 2002). Solo nel caso in cui tali moduli di speciazione non dovessero essere disponibili si provvederà comunque a garantire le previste misure con strumentazione alternativa di tipo manuale. Per le specifiche tecniche relative alle metodologie di misura si può consultare la relazione prodotta nell'ambito dell'Accordo Reti Speciali (WP4.1).

3 Procedure Operative Standard (SOP)

3.1 SOP per la misura del Mercurio Gassoso Totale (TGM)

Le procedure operative standard (SOP), si riferiscono alla misura in continuo di Mercurio Gassoso Totale (TGM) in aria ambiente per mezzo del sistema Tekran 2537 e si basano sul metodo standard Europeo (NEN-EN 15852:2010).

Le procedure operative qui riportate e da adottare nel corso delle campagne di misura di mercurio presso le Reti Speciali sono state definite nell'ambito del progetto *Global Mercury Observation System* (GMOS) (GMOS SOP TGM_GEM, 2011). Le procedure operative possono essere usate come guida di riferimento per l'avvio delle misure di TGM e di GEM. Ulteriori dettagli tecnici possono essere trovati nel manuale di riferimento della Tekran 2537 o del Lumex RA 915 AM (Tekran, 2002, Lumex Ltd 2007).

3.1.1 Principio di misura del TGM/GEM

Il mercurio gassoso totale (TGM) è la somma del mercurio elementare gassoso (Hg₀) e del mercurio gassoso ossidato (GOM), che può essere costituito sia da specie inorganiche che organiche di mercurio gassoso. Hg₀ è generalmente la specie di mercurio più dominante nell'ambiente e costituisce spesso più del 98% del mercurio gassoso totale.

Gli strumenti TGM automatici utilizzano la tecnica di amalgama per intrappolare il mercurio gassoso nell'aria. Volumi d'aria vengono fatti passare attraverso una cartuccia contenente un adsorbente (una superficie d'oro), su cui tutto il mercurio gassoso viene quantitativamente adsorbito. Il mercurio viene quindi desorbito termicamente come GEM (Hg₀) e rilevato tramite CVAFS (Spettrometria di Fluorescenza Atomica a Vapore Freddo) o, in alternativa, tramite CVAAS (Spettrometria di Assorbimento Atomico a Vapore Freddo). La funzione di risposta del rivelatore si ottiene mediante calibrazione utilizzando vapore di mercurio a concentrazione nota. L'accuratezza della misurazione dipende dall'accuratezza della calibrazione e delle misurazioni del volume d'aria. Normalmente, vengono utilizzati controllori di flusso di massa o misuratori di flusso di massa per determinare il volume d'aria. La concentrazione di TGM viene presentata in ng/m³, utilizzando volumi a pressione e temperatura standard. Gli strumenti CVAFS sono più sensibili rispetto ai CVAAS, ma richiedono gas Ar o He puro durante la fase di purificazione e rilevamento, mentre gli strumenti CVAAS utilizzano aria o azoto privi di mercurio.

Il GEM può essere misurato automaticamente pompando aria ambiente attraverso una lunga cella ottica e determinando l'assorbanza del Hg₀ gassoso utilizzando Zeeman CVAAS. Il segnale viene calibrato rispetto a concentrazioni note di vapore di Hg₀. Con questo metodo, si ottiene la concentrazione di mercurio nell'aria all'interno della cella ottica. Questa tecnica non richiede misurazioni precise del volume. Tuttavia, la pressione e la temperatura dello strumento devono essere misurate per ricalcolare la concentrazione di Hg₀ a pressione e temperatura standard. L'accuratezza della misurazione dipende in gran parte dalla calibrazione, ma anche dalle misurazioni interne di pressione e temperatura.

3.1.2 Requisiti generali riguardo le misurazioni di TGM/GEM

Misurazioni accurate di TGM e GEM dipendono non solo da una corretta selezione del sito, ma anche dall'installazione e configurazione appropriate dello strumento per il mercurio e del suo sistema di campionamento.

Un requisito essenziale per il monitoraggio continuo di TGM e GEM tramite strumenti automatici è la disponibilità di una cabina o cassetta di misurazione. Questa struttura ha diversi scopi critici:

Protezione: Protegge il delicato strumento per il mercurio e le attrezzature aggiuntive da condizioni meteorologiche avverse (pioggia, neve, temperature estreme).

Ambiente Privo di Mercurio: La cabina dovrebbe essere mantenuta il più possibile priva di mercurio per prevenire la contaminazione dello strumento e dei campioni.

Controllo della Temperatura: Mantenere una temperatura stabile e controllata all'interno della cabina è fondamentale per le prestazioni ottimali e la longevità dello strumento.

Spazio di Lavoro: È richiesto uno spazio di lavoro minimo di $\geq 0,6\text{m} \times 0,6\text{m}$ per ospitare comodamente lo strumento e consentire la manutenzione.

Requisiti di Alimentazione Elettrica: una fornitura di energia adeguata e stabile è fondamentale per il funzionamento continuo degli analizzatori di mercurio:

Tekran 2537: Questi strumenti richiedono tipicamente 100/120 V, 50-60 Hz, con un consumo energetico massimo di 250 VA e una media di 100 VA.

Lumex RA 915: Questi strumenti richiedono generalmente 220-240 V, 50 Hz.

Il personale responsabile deve sempre verificare le specifiche dello strumento per assicurarsi che le capacità di alimentazione del sito soddisfino tali esigenze.

Il modo in cui l'aria viene aspirata nello strumento influisce direttamente sull'accuratezza della misurazione pertanto è importante prestare attenzione alla configurazione dell'ingresso e della linea di campionamento. L'ingresso del campionatore deve essere installato in una posizione libera e non ostruita ad almeno 2 metri dal suolo. Ciò garantisce un flusso d'aria illimitato intorno all'ingresso.

Ostacoli come edifici, alberi e altre barriere devono essere evitati. Il sistema di campionamento dovrebbe essere posizionato in modo che l'angolo rispetto a oggetti verticali e alberi sia $\leq 45^\circ$ dalla verticale, e $\leq 30^\circ$ dagli edifici.

Posizionare l'ingresso del campionatore sulla sommità della cabina di misurazione è spesso una soluzione ottimale, in quanto può ridurre al minimo la lunghezza della linea di campionamento e le potenziali interferenze. Per quanto riguarda il materiale e il design l'ingresso del campionatore può essere costruito in vetro al quarzo borosilicato o fluorocarbonio (ad esempio, Teflon), materiali noti per la loro inerzia al mercurio.

Il design dell'ingresso può essere relativamente semplice ma deve essere ben supportato e costruito in modo da impedire a pioggia e neve di entrare nel sistema di campionamento. Ingressi idonei sono disponibili in commercio.

Lo strumento per il mercurio deve essere inoltre collegato alla linea di campionamento precisamente secondo le descrizioni fornite nel manuale utente.

Il dispositivo di misurazione (come un analizzatore Tekran o Lumex) dovrebbe prelevare il campione direttamente dal flusso d'aria primario del collettore, collegato tramite tubi in Teflon. Il collettore stesso dovrebbe essere termoregolato. Tuttavia, la linea in Teflon che va dal collettore al dispositivo

di misurazione può essere lasciata non riscaldata, a seconda delle ragioni specifiche per l'utilizzo di un collettore in quel particolare sito. Per garantire ulteriormente la qualità dei dati, si raccomanda di installare un filtro aggiuntivo tra il collettore e il dispositivo di misurazione per rimuovere eventuali particelle residue prima che l'aria entri nello strumento. A tal fine, si suggeriscono filtri in Teflon (dimensione dei pori 0,2 μm , 47 mm).

Gli operatori del sito dovrebbero monitorare periodicamente la concentrazione di TGM/GEM all'interno della cabina di monitoraggio, idealmente ogni 3 mesi. Questo controllo aiuta a determinare se esiste un rischio di contaminazione o distorsione del dato proveniente dall'interno del rifugio stesso. La concentrazione di mercurio nell'aria del rifugio dovrebbe essere inferiore a 15 ng/m³. Se vengono rilevati livelli più alti, è importante indagare e risolvere tempestivamente la fonte di contaminazione.

Per garantire dati di altissima qualità e prevenire la contaminazione dei campioni, le tecniche "trace metal clean" (pulizia da metalli in traccia) devono essere impiegate in ogni momento, sia in laboratorio che sul campo. Questo vale per la manipolazione o la preparazione di qualsiasi materiale e per l'esecuzione delle attività relative al campionamento del mercurio ambientale.

L'adesione a questi requisiti dettagliati per la strumentazione e la configurazione della linea di campionamento è vitale per la raccolta di dati sul mercurio accurati, non contaminati e rappresentativi. In ogni caso gli operatori del sito sono fortemente incoraggiati a leggere i manuali operativi dei loro strumenti Tekran o Lumex. Questo è fondamentale per comprendere appieno il funzionamento dello strumento e quali passaggi sono necessari per mantenerne la funzionalità. Tale raccomandazione è particolarmente importante per i nuovi operatori che utilizzano questi strumenti per la prima volta.

3.2 SOP per la misurazione della deposizione totale del mercurio

Le procedure operative di seguito riportate si riferiscono nello specifico alla raccolta dei campioni in campo per la misurazione della deposizione del mercurio. Sia la preparazione dei materiali di campionamento che l'analisi in laboratorio di tutti i campioni prelevati in campo verranno entrambe garantite e svolte dalla sezione di Rende dell'IIA-CNR.

3.2.1 Apparecchiature di campionamento – Requisiti generali

In generale, il campionatore di precipitazioni dovrebbe consistere di un imbuto cilindrico con un'apertura orizzontale circolare di almeno 8 – 10 cm di diametro interno. L'imbuto è collegato, attraverso una connessione capillare ad una bottiglia in cui viene conservato il campione di precipitazione durante tutto il periodo di campionamento. Per evitare di contaminare il campione durante fenomeni di pioggia intensi, il bordo dell'imbuto deve essere posizionato ad un'altezza di almeno 2 m dal suolo. La dotazione strumentale necessaria al campionamento deve essere posta in un *container* idoneo in grado di proteggere il campione dalla luce e limitare le variazioni di temperatura del campione stesso in modo tale che questo non sia suscettibile ad evaporazione sotto elevate temperatura ovvero a congelamento in corrispondenza di basse temperature. Per tale motivo la temperatura del contenitore del campione di precipitazione dovrebbe essere mantenuta fra i 5° C e i 35° C. La temperatura del container può essere monitorata per mezzo di un termometro standard. Nella Figura 1 è riportato lo schema di base di un sistema volto alla raccolta delle precipitazioni.



Figura 3.1. Esempio di campionatore delle precipitazioni.

L'imbuto deve avere una sezione verticale cilindrica di altezza sufficiente ad evitare perdite di campione dovuta ad eventuali schizzi. L'imbuto e la bottiglia contenente il campione sono connessi tramite un capillare di vetro, o in alternativa, un tubo molto sottile realizzato con polimero fluorocarbonico. Il secondo capillare consente all'aria di uscire durante il campionamento e funge da drenaggio in caso di flusso eccessivo. L'uso dei capillari previene l'evaporazione del campione e l'assorbimento diffusivo di mercurio elementare dall'aria circostante.

L'area dell'imbuto deve essere larga a sufficienza per raccogliere una quantità minima di precipitazione di 1 mm a settimana.

L'efficienza di campionamento dell'imbutto/bottiglia di campionamento deve essere verificata comparando la precipitazione raccolta con il dispositivo di campionamento con quella determinata per mezzo di un pluviometro standard.

Il pluviometro dovrebbe essere posizionato orizzontalmente a più di 5 m ma a meno di 30 m dal collettore di precipitazione, e verticalmente ci dovrebbe essere una distanza inferiore ai 0.3 m fra il collettore stesso e l'orifizio del pluviometro. Ad alcuni siti, dove più del 20% della precipitazione annuale è dovuta alla neve, il pluviometro dovrebbe essere dotato di un schermo. La differenza nella quantità di pioggia campionata dal pluviometro e dal deposimetro non dovrebbe essere superiore al 20% per quantità di pioggia fra 1 – 2.5 mm, e inferiore al 10% per quantità maggiori ai 2.5 mm. La verifica dell'efficienza è particolarmente importante nel caso in cui si impieghi un deposimetro di tipo *wet-only*.

3.2.2 Raccolta dei campioni in campo

I campioni di pioggia vengono raccolti su base settimanale. La descrizione sotto riportata è valida per i deposimetri di tipo sia *bulk* che *wet-only*. Tutti i campioni e le bottiglie di campionamento sostitutivi devono essere maneggiati con cura utilizzando specifiche tecniche di pulizia al fine di evitare ogni tipo di contaminazione durante il trasporto e la conservazione. Le bottiglie contenenti i campioni devono essere maneggiate solo con guanti di nitrile o comunque di plastica senza cipria e tutte le bottiglie devono essere riposte in doppi o tripli sacchetti di plastica con chiusura a zip durante sia il trasporto che per la conservazione. Viene di seguito riportata una lista dei materiali necessari per il prelevamento del campione, per la pulizia del deposimetro ed il successivo inserimento di una nuova bottiglia di campionamento sostitutiva.

I seguenti elementi dovrebbero essere trasportati al sito di campionamento in una scatola resistente o in un contenitore di gomma:

- Guanti in nitrile o in plastica senza cipria;
- Nuove bottiglie di campionamento trattate con HCl e riposte in doppio o triplo sacchetto di plastica;
- Una bottiglia per il risciacquo contenente acqua deionizzata ultra-pura;
- Un cilindro graduato da 100 ml;
- Carta assorbente asciugamani priva di particelle tipo salviettine;
- Sacchetti di plastica con chiusura a zip;
- Un quaderno di campo, matite e penne indelebili;
- Pezzi di ricambio: imbuti puliti con acido, capillari e connettori delle bottiglie conservati in doppi sacchetti a zip.

3.2.3 Procedure di Campionamento

Vengono di seguito elencate le procedure previste per il corretto campionamento del mercurio nelle precipitazioni:

1. All'arrivo sul posto controllare se nell'area intorno al deposimetro c'è qualche fattore di disturbo o attività insolita. Ispezionare il deposimetro e notare se tutta la strumentazione sta funzionando in modo appropriato;
2. Porsi sottovento rispetto al deposimetro prima di aprirlo per recuperare il campione. Ciò eviterà che qualche particella presente sul proprio corpo possa cadere nel campione stesso;
3. Misurare la temperatura massima e minima del contenitore di raccolta delle precipitazioni. Nel caso di un campionatore automatico, se la temperatura del contenitore non è compresa fra i 5° C e i 35° C, occorre regolare il termostato per ottenere una temperatura che rientri nel *range* accettabile;
4. Indossando dei guanti nuovi rimuovere la bottiglia di campionamento dal connettore e portarlo fuori dal campionatore di precipitazioni;

5. Riporre il tappo sulla bottiglia e stringerlo. Esaminare il campione riguardo il colore, la presenza di eventuali particelle o altro e prenderne opportuna nota sul quaderno di campo;
6. Porre il campione in un doppio o triplo sacchetto di plastica a zip dove verrà segnata la data di campionamento ed il numero del campione;
7. Riportare la data e l'ora di prelevamento del campione sul quaderno di campo;
8. In caso di trabocco, misurare il volume dell'acqua in eccesso versandola nel cilindro graduato da 100 ml e riportarlo sul quaderno di campo. L'acqua in eccesso deve essere poi riversata a terra e non nella bottiglia di campionamento;
9. Ispezionare attentamente l'imbuto, i capillari e il connettore della bottiglia di campionamento per quanto riguarda l'eventuale presenza di polvere, insetti, escrementi di uccelli, ecc. Prendere nota di quanto rilevato sul quaderno di campo;
10. Solo per i deposimetri di tipo *wet-only*, pulire il coperchio automatico con acqua deionizzata e con carta assorbente. Per avere conferma che il coperchio si apra e chiuda in modo appropriato si bagni leggermente il sensore di pioggia. Pulire il sensore di precipitazione con acqua deionizzata e se necessario pulirlo delicatamente con un tovagliolo di carta pulito.
11. Riporre la nuova bottiglia nel collettore. Si deve tenere il tappo sulla bottiglia fino a quando il nuovo imbuto e il capillare sono posizionati. Annotare la data e l'ora su un nuovo foglio;
12. Riporre un nuovo imbuto/capillare tenendo ciascuno di questi chiuso nel proprio sacchetto di plastica fino a quando questi sono riposti nel collettore. Rimuovere poi i sacchetti ed assicurarsi che l'imbuto e il capillare siano collegati correttamente;
13. Rimuovere il tappo dalla bottiglia di campionamento e connettere la bottiglia stessa con il nuovo capillare;
14. Chiudere il collettore di precipitazione e verificare che il foglio con le annotazioni relative al precedente campione sia completo;
15. Il campione delle precipitazioni prelevato, l'imbuto ed il capillare usato, nonché il foglio con le annotazioni devono essere spediti al laboratorio designato per le analisi (Sezione di Rende del CNR-IIA). Se non è possibile inviare il campione immediatamente dopo il suo prelevamento, lo si può alternativamente conservare in un frigorifero presso il sito stesso o in un vicino laboratorio fino a un mese prima di inviarlo al laboratorio analitico designato;
16. Se necessario, scaricare i dati del pluviometro.

Per le indicazioni sulle procedure analitiche oltre che per ulteriori approfondimenti si rimanda allo specifico documento delle procedure operative standard definite nell'ambito del progetto GMOS in corso di svolgimento e coordinato dalla sezione di Rende dell'IIA-CNR (GMOS SOP Hg in Precipitation, 2011).

Bibliografia

- Brown, R. J. C.; Pirrone, N.; van Hoek, C.; Horvat, M.; Kotnik, J.; Wangberg, I.; Corns, W. T.; Bieber, E.; Sprovieri, F. Standardisation of a European measurement method for the determination of mercury in deposition: results of the field trial campaign and determination of a measurement uncertainty and working range. *Accred Qual Assur* (2010) 15:359–366. DOI 10.1007/s00769-010-0636-2.
- European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR) <http://prtr.ec.europa.eu/> Last accessed July 2012.
- European Committee for Standardisation, NEN-EN 15852. Ambient Air Quality—Standard Method for the Determination of Total Gaseous Mercury. ICS 13.040.20, June 2010.
- European Committee for Standardisation, NEN-EN 15853. Ambient Air Quality—Standard Method for the Determination of Mercury Deposition. ICS 13.040.20, June 2010
- Feng, X.B., Sommar, J., Gardfeldt, K., Lindqvist, O., 2000. Improved determination of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders. *Fres. J. Anal. Chem.* 366, 423–428.
- GMOS Standard Operating Procedures. Methods for the determination of TGM and GEM. July 2011.
- GMOS Standard Operating Procedures. Methods for the determination of total mercury in precipitation. July 2011.
- Landis M.J. and Keeler G.J., 1997. Critical Evaluation of a Modified Automatic Wet-Only Precipitation Collector for Mercury and Trace Element Determinations. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2610-2615
- Landis, M.S., Stevens, R.K., Schaedlich, F., Prestbo, E.M., 2002. Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3000–3009.
- Munthe, J., Sprovieri, F., Horvat, M., & Ebinghaus, R. (2011). SOPs and QA/QC protocols regarding measurements of TGM, GEM, RGM, TPM and mercury in precipitation in cooperation with WP3, WP4 and WP5. GMOS deliverable 6.1, CNR-IIA, IVL.
- Lumex Ltd 2007. RA – 915 AM Ambient Air Mercury Monitor Operation Manual. RA-915 Rev A-3.
- Tekran, 2002. Model 2537A Mercury Vapour Analyzer User Manual. Canada, Toronto