

Prot. No.

6687

La Spezia,

23 GIU. 2010

Preg.

Comune della Spezia
Servizi Tecnici e Opere Pubbliche / Ambiente ed
Igiene Urbana
Piazza Europa, 1
19124 La Spezia
c.a. dott.sa M. T. Lusignani

p.c.

Provincia della Spezia
Settore Gestione Ambiente e Tutela Ambientale
Via Vittorio Veneto, 2
19124 La Spezia
c.a. Ing. R. Serafini

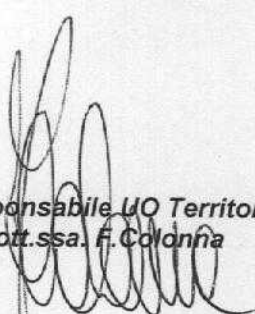
OGGETTO: risultanze analisi attraverso l'impiego di deposimetri in area retro portuale

Facendo seguito alla nostra nota nr. 344 del 19/01/2010, si trasmette in allegato la relazione sulle 'Attività di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche attraverso deposimetri nell'area circostante la darsena ENEL - zona Fossamastra - Comune della Spezia' effettuata nel periodo ottobre 2009 - marzo 2010.

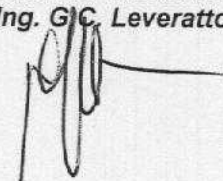
Come è indicato nelle conclusioni, tale monitoraggio non ha evidenziato significative correlazioni tra quanto rilevato nei vari siti con le determinazioni di laboratorio e le attività di scarico del carbone presso la darsena ENEL. È però doveroso evidenziare che il periodo di monitoraggio è stato caratterizzato da precipitazioni con quantitativi cumulati ben al di sopra delle medie, fatto questo che senza dubbio ha diminuito la disperdibilità in aria del materiale scaricato: pertanto non si può escludere a priori che scenari meteorologici differenti possano dare luogo a ricadute di materiale polveroso dovuto alla movimentazione del carbone anche al di fuori dell'area operativa ENEL.

Pertanto, qualora si desideri vengano effettuate ulteriori campagne in un periodo dell'anno climatologicamente caratterizzato da quantitativi di precipitazione limitati (quali i mesi di Luglio ed Agosto), è stato predisposto ed allegato alla presente un prospetto con i relativi costi a campagna.

Rimanendo a disposizione per ulteriori chiarimenti, ed in attesa di indicazioni in merito all'effettuazione di ulteriori campagne, si porgono cordiali saluti.



Il Responsabile UO Territorio
dott.ssa. F. Colonna



Il Responsabile Settore Agenti Fisici-
Inquinamento Atmosferico
dott. Ing. G.C. Leveratto

Allegati:

- relazione
- stima dei costi per campagna di rilevamento

Dipartimento Provinciale della Spezia
Unita Operativa - Servizi Territoriali
Settore - Agenti Fisici-Inquinamento Atmosferico

Via Fontevivo, 21 L - 19125 La Spezia
Tel. +39 0187 2814 207- fax. +39 0187 2814 241/230
C.F. e P.IVA 01305930107

gestione campagna deposimetri (4 siti + 1 carbone nave - metalli quant. e SEM qualit. + dionex + residuo fisso)

	ore uomo	comparto	dirigenza	euro	note
ini campagna	4	35,6	71,2	142,4	2 persone a giro
fine campagna	4	35,6	71,2	142,4	2 persone a giro + con anche campioni event. Carbone navi
verifica a metà campagna	1	35,6	71,2	35,6	1 persona a giro
inserimento dati	2	35,6	71,2	71,2	1 persona
relazione	2	35,6	71,2	142,4	2 ore comparto + 1 ora dirigenza
attività territorio TOT				€ 534	
attività laboratorio TOT				€ 3.392	preparativa + metalli quantitativa (arsenico, cadmio, nichel, selenio, piombo, vanadio)+ SEM qualitativa (spettro medio polvere & confronto spettri) + dionex + residuo fisso
TOTALE a campagna				€ 3.926	

NB - Dalla stima sono esclusi i materiali e attività x le installazioni dei vari siti di campionamento

**Attività di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche
attraverso deposimetri nell'area circostante la darsena ENEL –
zona Fossamastra – Comune della Spezia**

Sommaro

Introduzione	3
Le attività di movimentazione di carbone presso la Darsena ENEL.....	3
I deposimetri	6
I siti	6
Condizionamento ed installazione dei deposimetri	6
Le campagne	7
Le attività di laboratorio.....	7
Elaborazione dei risultati.....	8
Conclusioni	10
Allegato 1 I siti di campionamento	11
Allegato 2 Presentazione dei risultati.....	12
Allegato 3 Rapporto ISTISAN 06/38	13

Introduzione

ARPAL, Dipartimento della Spezia, su richiesta dell'Assessorato all'Ambiente del Comune della Spezia ha condotto nel periodo ottobre 2009 + marzo 2010 una serie di campagne attraverso l'uso di deposimetri con lo scopo di verificare l'eventuale presenza nelle deposizioni atmosferiche di sostanze collegabili alle attività di movimentazione di carbone dalle navi effettuate presso la darsena ENEL, nel quartiere di Fossamastra.

Sono stati pertanto individuati nr. 3 siti ad una distanza variabile tra i 200 ed i 500 m dalla zona di scarico, lungo l'asse di costa ad EST della darsena, il più possibile idonei dal punto di vista delle caratteristiche di raccolta e che nel contempo presentassero i necessari standard di accessibilità e sicurezza.

Le deposizioni analizzate nel corso di tale monitoraggio sono state quelle totali, costituite dalla frazione secca più quella umida. Queste sono state raccolte mediante esposizione passiva di un sistema "bottiglia più imbuto cilindrico" di dimensioni standardizzate, per un periodo compreso tra due settimane ed un mese. I campioni depositati sono stati poi filtrati, trattando quindi sia il materiale particellare raccolto sul filtro che il filtrato. Sui campioni è stata poi effettuata l'analisi quantitativa di alcuni metalli (quelli tecnicamente più facilmente determinabili e ritenuti più caratteristici in questo tipo di indagine, nel dettaglio arsenico, cadmio, nichel, selenio, piombo, vanadio) e quella qualitativa attraverso l'uso del Microscopio Elettronico (Scanning Electron Microscope, SEM).

In parallelo a questa attività si è proceduto alla raccolta e all'analisi, secondo analoghe procedure, di campioni di carbone dalle varie navi dalle quali detto combustibile è stato scaricato.

Le determinazioni analitiche sono state quindi elaborate tenendo conto del periodo di esposizione dei deposimetri, degli eventuali scarichi durante il periodo di campionamento, delle precipitazioni e delle condizioni anemologiche rilevate; ulteriori considerazioni sono state effettuate sulla base delle indicazioni avute dalle analisi qualitative al SEM.

Le attività di movimentazione di carbone presso la Darsena ENEL

Lo scarico del carbone viene effettuato su una banchina dotata di un sistema di due torri mobili che attraverso apposite benne (si veda fig.1) prelevano il materiale dalla stiva della nave e lo scaricano all'interno delle torri stesse: ed è proprio questa la fase che è notoriamente ritenuta particolarmente critica dal punto di vista dell'emissione diffusa di polvere

Come è evidente in fig 2 e 3 la non perfetta chiusura delle benne ed il fatto di essere aperte nella parte superiore ha dato luogo a ricadute di materiale nelle zone sottostanti: è probabile che in determinate condizioni di vento tali materiali possano venir dispersi non più nelle immediate vicinanze ma su un'area tanto maggiore quanto più elevata è l'intensità del vento spirante nella fase di scarico.

Si tenga comunque presente che nel corso dell'attività di monitoraggio ENEL ha provveduto a sostituire le due benne con un nuovo modello dotato anche di chiusura superiore, così da garantire una migliore tenuta del materiale.

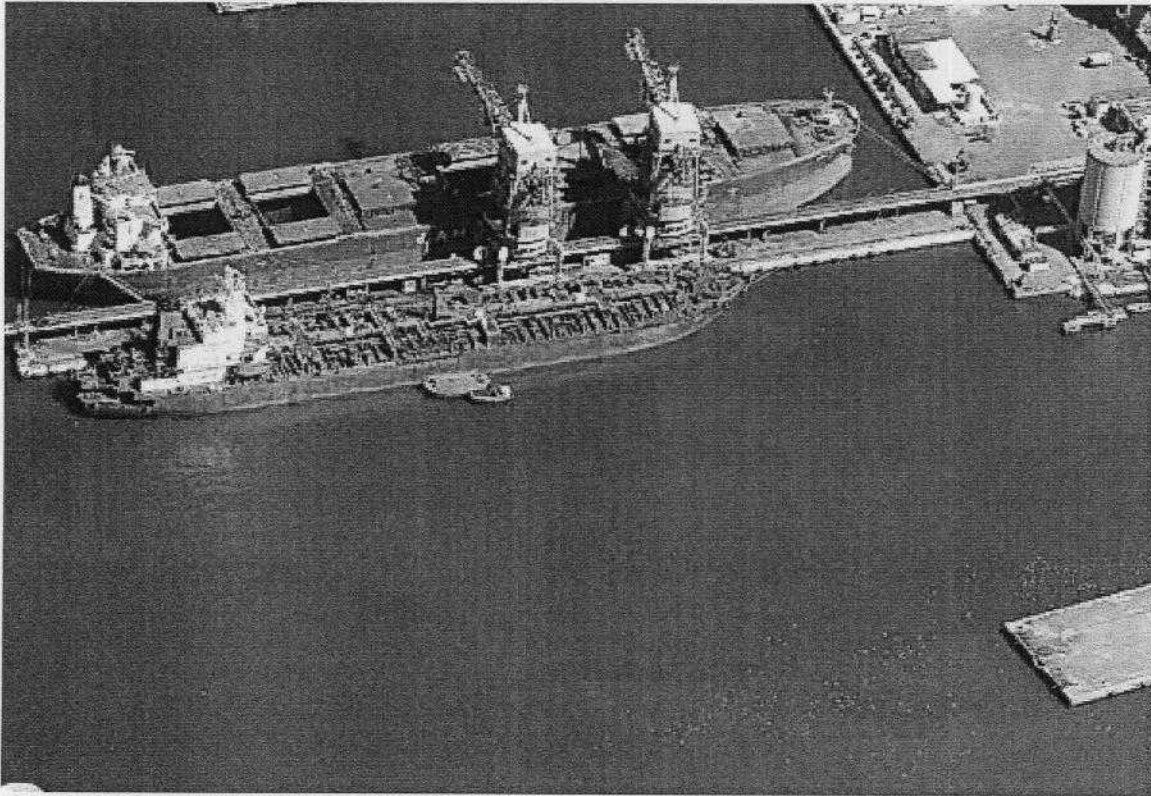


Fig. 1 La darsena ENEL



Fig. 2 Ricaduta di materiale dalla benna

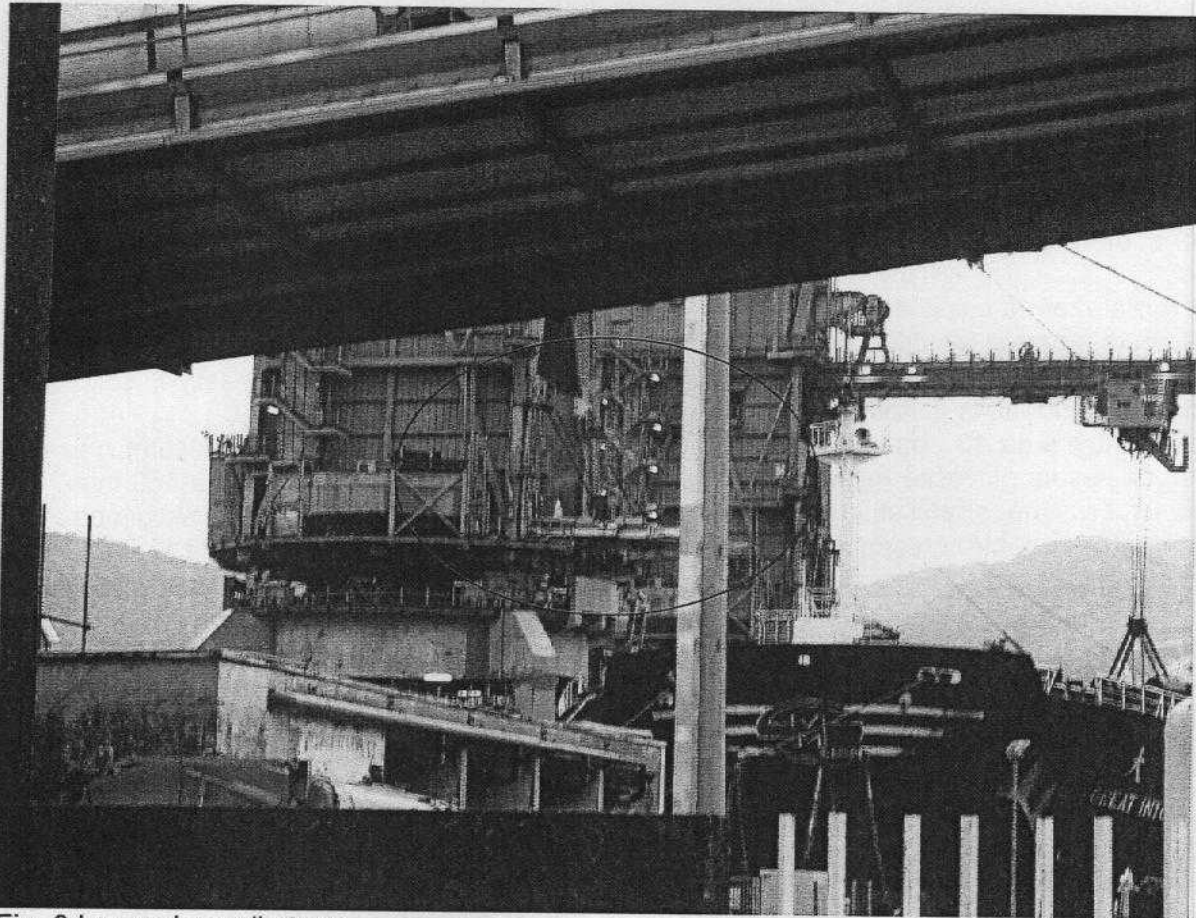


Fig. 3 Lo scarico nella torre

Dalle due torri poi attraverso un sistema costituito da nastri trasportatori e 'torri di caduta' il carbone viene veicolato nelle aree di stoccaggio presenti all'interno dell'area della Centrale ENEL; anche questa fase ha evidenziato una possibile criticità per quanto concerne la diffusione di polveri per effetto della non perfetta chiusura della copertura superiore come si è rilevato, ad esempio, a valle di una delle torri di caduta.

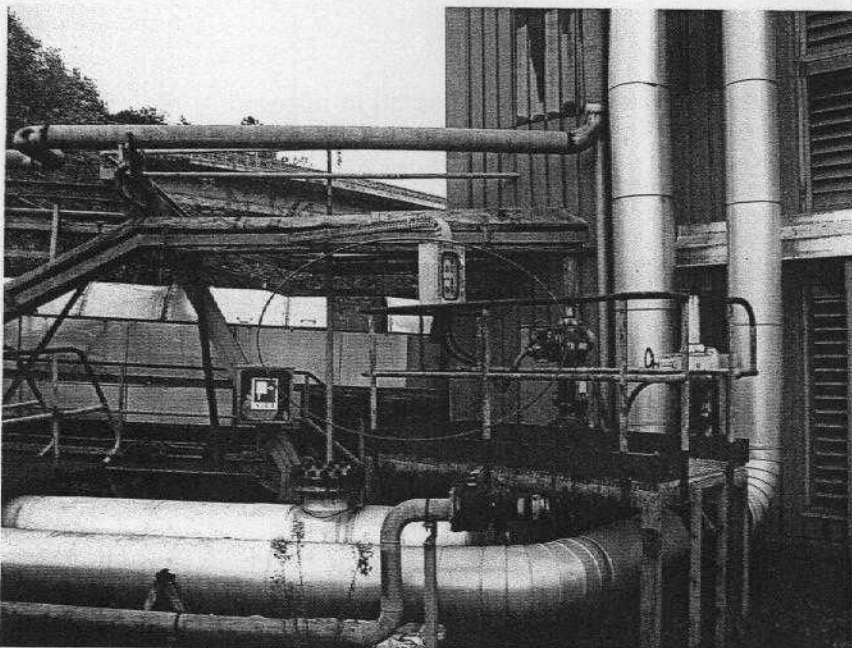


Fig. 4

I deposimetri

I deposimetri sono stati realizzati tenendo conto delle indicazioni presenti in letteratura, ed in particolare sulla base di quanto illustrato nel Rapporto ISTISAN 06/38 'Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche'.

Il deposimetro realizzato è costituito da una bottiglia di raccolta da 10 l, munita di tappo, e da un sovrastante imbuto a parete cilindrica (diametro 295 mm, rapporto tra altezza della parete cilindrica e diametro di poco inferiore a 1). L'imbuto e la bottiglia, entrambi in materiale plastico, sono separabili così da facilitarne la pulizia e il trasporto.

La scelta della bottiglia da 10 l ha consentito di avere migliori garanzie di non perdere campioni anche in caso di elevata piovosità (gli imbuto utilizzati sono in grado di raccogliere fino a 150 mm nel periodo di esposizione, quantitativo però che però non si è rivelato sufficiente nel corso di una campagna) anche se di contro presenta minor praticità nella manipolazione e nel trasporto.

Le bottiglie sono state tutte pre-pesate al fine di determinare la quantità di deposizione umida raccolta.

Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce e al calore, con conseguente formazione di alghe, bottiglia e imbuto sono stati alloggiati all'interno di un tubo in materiale plastico opaco (diametro 300 mm) il cui bordo superiore si trova all'altezza del bordo dell'imbuto.

Per minimizzare il riscaldamento del campione raccolto, il tubo è di colore chiaro e, tra il tubo e il sistema di raccolta in materiale plastico, è presente un'intercapedine d'aria: alcuni fori agli estremi del tubo facilitano la circolazione della stessa.

Il deposimetro così realizzato viene posizionato in modo che il bordo superiore dell'imbuto si trovi ad un'altezza di circa 130 cm. Imbuto e bottiglia sono quindi opportunamente fissati tra loro utilizzando cinghie in materiale plastico al fine di evitare contaminazioni e allo stesso tempo per facilitarne le operazioni di montaggio e smontaggio.

La scelta del posizionamento oltre che ad essere significativa per il monitoraggio deve anche rispettare le raccomandazioni della WMO (World Meteorological Organization) per quanto riguarda la raccolta della precipitazioni atmosferiche, e cioè deve avvenire in un punto sostanzialmente privo di ostacoli sia sulla sua verticale che in un'adeguata area circostante.

I siti

Nella zona circostante la darsena ENEL sono stati individuati 3 siti (descritti in allegato 1) ritenuti idonei e rappresentativi per la realizzazione di questo monitoraggio per i motivi sopradetti: un ulteriore sito per la misura del 'bianco' è stato individuato presso la sede di ARPAL, Dipartimento della Spezia.

Un criterio fondamentale nella scelta dei siti è stato poi quello che ciascuna postazione fosse accessibile in modo controllato, al fine di evitare accidentali o dolose contaminazioni dei campioni: è pertanto doveroso ringraziare per i Siti 1, 2 e 3, rispettivamente, il personale di Battagli Nautica, di Flow-Ing e di Marina Militare che con la loro disponibilità hanno consentito la realizzazione di questo monitoraggio.

Condizionamento ed installazione dei deposimetri

Tutta l'apparecchiatura deve essere preventivamente pulita per evitare ogni contaminazione del campione. Le procedure di pulizia possono variare con il tipo di campione e di trattamento adottato; quelle seguite sono sostanzialmente quelle riportate nel citato Rapporto ISTISAN 06/38 e sono particolarmente onerose sia in termini di tempo che di materiali di consumo impiegati.

Sono state inoltre presi una serie di accorgimenti al fine di evitare di toccare o contaminare la parete interna dell'imbuto e la parte inferiore del gambo nelle fasi di installazione e disinstallazione degli stessi.

Le campagne

Nel periodo di osservazione sono state effettuate nr. 9 campagne, di durata variabile tra 8 e 27 giorni: la variabilità nella durata è stato spesso causata dalla significativa quantità di precipitazione che si è riscontrata nel sopraccitato periodo che ha causato la prematura interruzione di alcune campagne.

Ciascuna campagna ha visto l'attività di due operatori dell'UO Territorio che hanno provveduto alla sostituzione del deposimetro (imbuto e contenitore) in campo con uno condizionato.

Per minimizzare possibili contaminazioni la bottiglia è stata mantenuta chiusa utilizzando il tappo ed un foglio di carta bibula per chiudere e proteggere l'imbuto.

Alla fine di ciascuna campagna, la bottiglia e l'imbuto vengono scollegati e, dopo aver chiuso la bottiglia con il tappo e avvolto l'imbuto con foglio di carta bibula, trasportati in laboratorio, dove vengono conservati in frigo a 4° C, in attesa delle attività propedeutiche alle analisi.

Le attività di laboratorio

Oltre alle attività di condizionamento dei deposimetri il Laboratorio è coinvolto in tutte le successive attività di preparazione ed analisi.

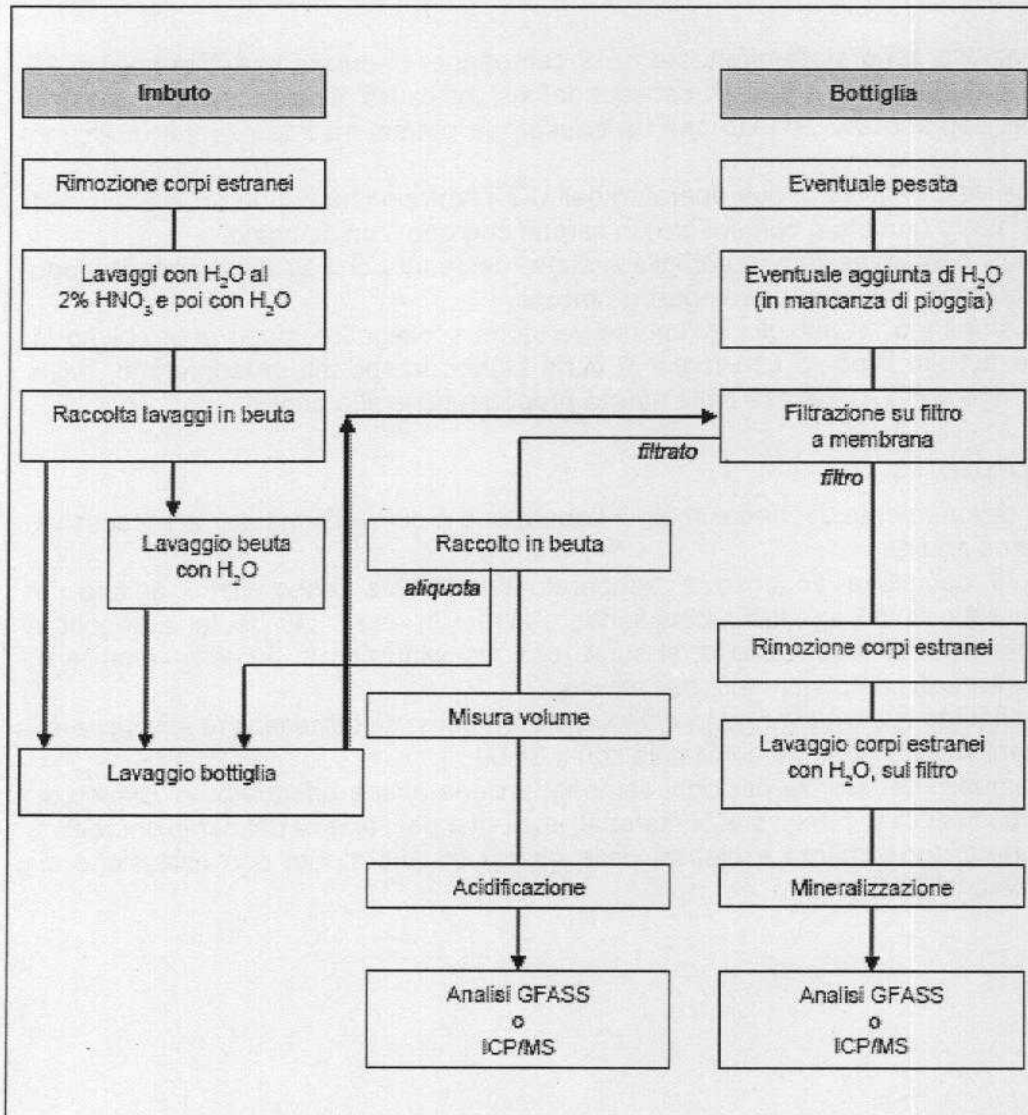
Dopo avere riportato il campione acquoso a temperatura ambiente, esso viene agitato, e sottoposto a filtrazione sotto vuoto su filtro raccogliendo il filtrato in una o più beute: a seconda della quantità di materiale particellare raccolto, si sono resi necessari filtri in numero variabile e relative differenti tempistiche di completamento dell'attività.

Filtri ed un'aliquota del liquido raccolto vengono quindi utilizzati per le determinazioni analitiche e, limitatamente ai campioni solidi, l'indagine qualitativa con il SEM.

Al fine di verificare eventuali interferenze per ogni campagna viene anche effettuato un 'Bianco di processo' nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali.

Qui nel seguito è riportato uno schema a blocchi delle attività di laboratorio, con esclusione di quelle effettuate attraverso il SEM.

**Schema relativo alla deposizione totale (frazione secca più umida)
 di arsenico, cadmio e nichel: trattamento post-campionamento**



Elaborazione dei risultati

Il flusso di deposizione del singolo metallo nel campione prelevato viene calcolato separatamente per filtro e filtrato, per ogni singolo metallo mediante la seguente equazione:

$$Flusso = \frac{C \cdot V}{A \cdot t}$$

dove

- Flusso* è il flusso di deposizione, in $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$
- C* è la concentrazione del metallo nell'aliquota analizzata, in $\mu\text{g/mL}$ (eventualmente corretta se l'aliquota prelevata per l'analisi strumentale è stata concentrata)
- V* è il volume finale del campione (prima dell'analisi strumentale, per il filtro; prima del prelievo dell'aliquota da acidificare per l'analisi strumentale, per il filtrato), in mL
- A* è l'area di raccolta (area dell'imbuto), in m^2
- t* è la durata del prelievo, in d

e pertanto

Flusso di deposizione totale = flusso calcolato per il filtro + flusso calcolato per il filtrato

Tali valori sono stati graficati per ciascuna campagna.

Analoghi grafici sono stati realizzati utilizzando i risultati relativi ai vari campioni di carbone.

Sono stati inoltre analizzati e confrontati tra loro gli spettri risultanti dall'analisi al SEM e i quantitativi di zolfo rilevati con tale analisi qualitativa.

Sono stati infine confrontati le quantità di precipitazione rilevate in ciascun deposimetro con quelle raccolte presso la stazione situata sulla torre del Comune di Spezia, nonché per ogni periodo è stata prodotto il grafico polare dei valori di vento medio su base temporale 10 minuti rilevati presso la stazione sopraccitata.

Conclusioni

Per quanto riguarda le determinazioni analitiche dei metalli ricercati, dalle elaborazioni effettuate, non si sono rilevate significative correlazioni tra la deposizione raccolta nei deposimetri e il carbone scaricato nello stesso periodo.

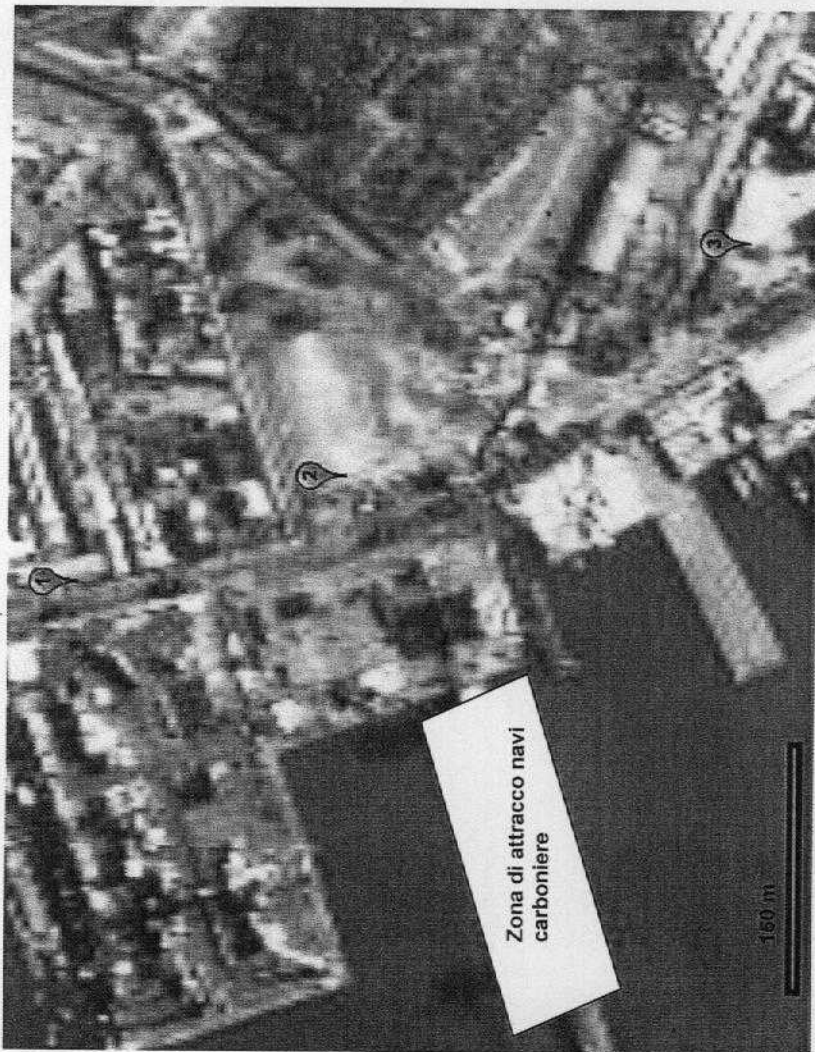
Inoltre, anche le analisi elaborate con il SEM (microscopio elettronico) evidenziano che gli spettri dei campioni raccolti da deposizione, non sono sovrapponibili e/o collegabili agli spettri dei campioni di carbone scaricato dalle navi.

Si è allora pensato di individuare nello zolfo l'indicatore che potesse determinare la presenza di carbone, in quanto sempre presente in quest'ultimo materiale in quantità variabili tra 0,3 e 1,3 %. Mentre nelle prime due campagne non è stata trovata presenza di zolfo in nessuno dei campioni raccolti con i deposimetri, a partire dalla III campagna pressoché tutti i campioni analizzati hanno evidenziato piccole quantità di questa sostanza: il fatto però che questa sia risultata presente, anche nei campioni raccolti presso il Dipartimento – punto di prelievo considerato bianco - (dove la distanza dal sito dello scarico è tale da poter ragionevolmente ritenere che non ci possa essere alcun inquinamento legato alle operazioni di movimentazione del carbone) ed anche che sia stata rilevata durante una campagna (bianco) in cui non è stato effettuato alcun scarico da nave, rende difficile ipotizzare un nesso di causalità tra la presenza di zolfo in atmosfera e gli scarichi di carbone alla Darsena ENEL.

È doveroso comunque evidenziare che il periodo nel quale è avvenuto il monitoraggio è stato caratterizzato, dal punto di vista meteorologico, da precipitazioni con quantitativi cumulati ben al di sopra delle medie (come è evidente dall'allegato rapporto del CFMI-PC di ARPAL, dove nel mese di Dicembre l'anomalia è valutata per Spezia superiore al 150%), fatto questo che senza dubbio ha diminuito la disperdibilità in aria del materiale scaricato.

Ed è possibile pertanto che scenari meteorologici differenti da quelli rilevati, cioè caratterizzati da assenza di precipitazioni e venti dominati dai quadranti occidentali possano, favorendo il trasporto nelle polveri con granulometria più fine, dare luogo a ricadute di materiale polveroso anche al di fuori dell'area operativa ENEL.

Allegato 1
I siti di campionamento

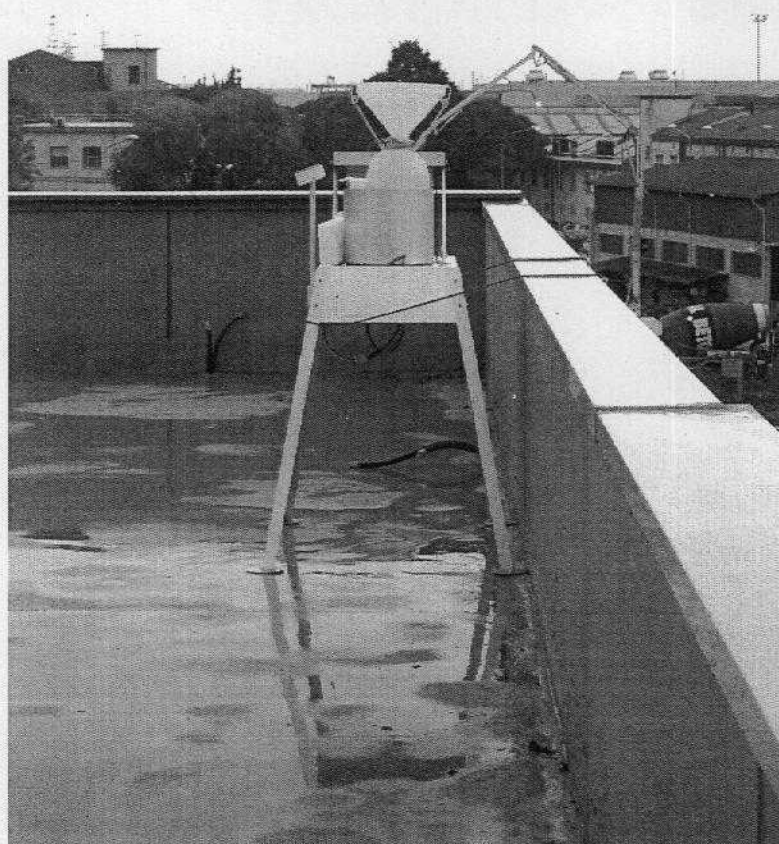
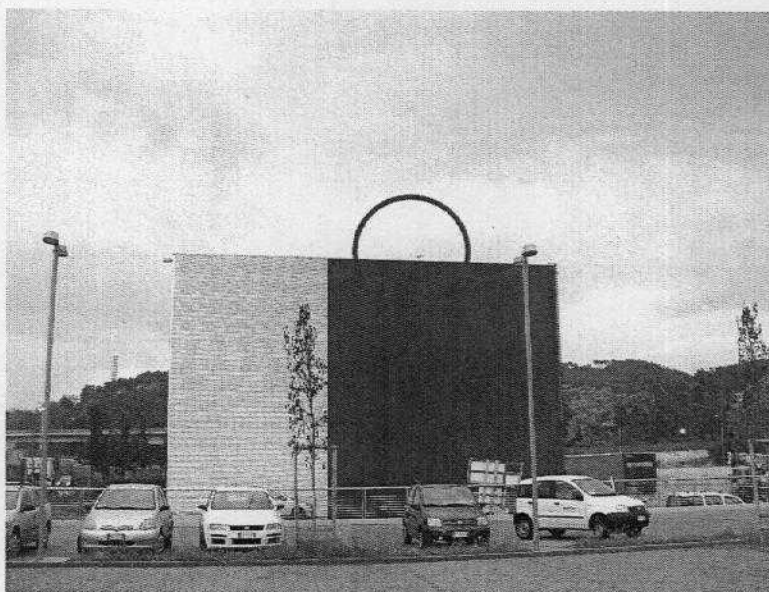


Sito	Ubicazione	latitudine	longitudine	Altezza rispetto al suolo (m)
01	Terrazzo "Battagli Nautica"	44° 6'21.02"N	9°51'25.71"E	6
02	Tetto Palazzo Nuova Darsena	44° 6'16.92"N	9°51'27.94"E	15
03	Tetto Corpo di Guardia "Compensorio Logistico di Pagliari MM"	44° 6'8.57"N	9°51'33.77"E	10
04	Tetto ARPAL Dipartimento della Spezia	44° 7'14.82"N	9°49'59.49"E	17

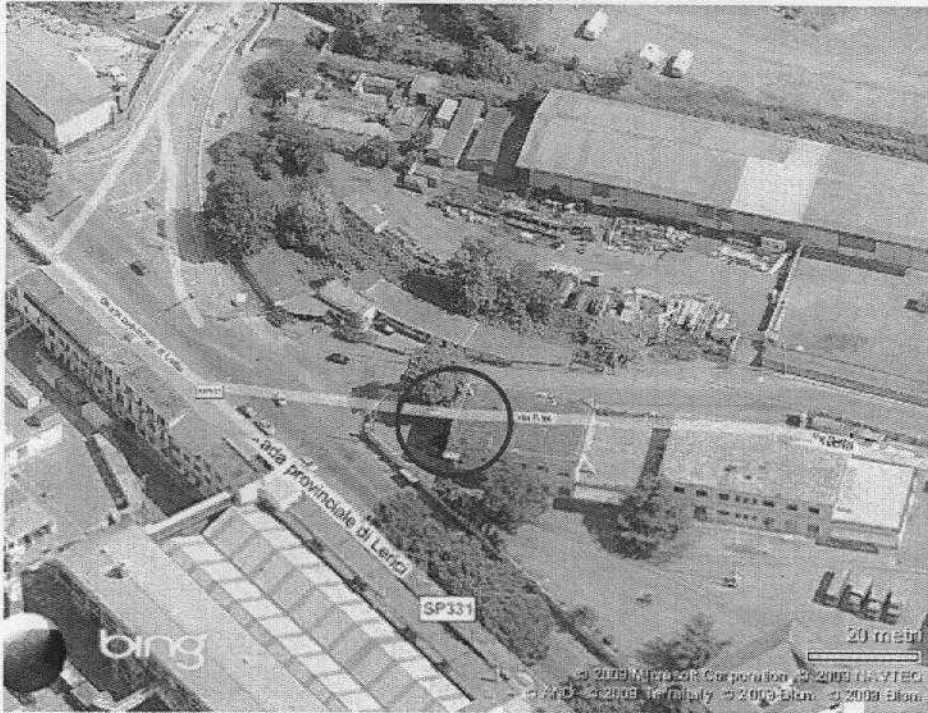
Sito 01 – Terrazzo 'Battagli Nautica'



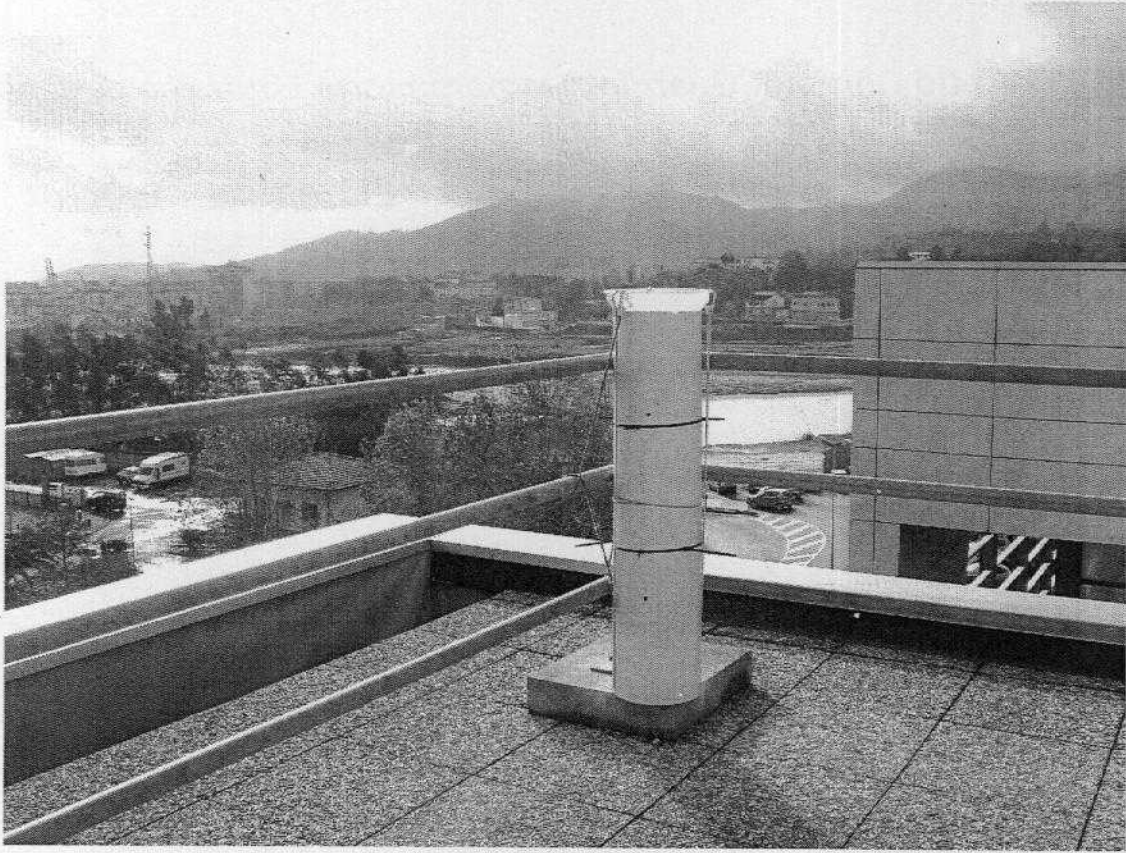
Sito 02 – Tetto Palazzo Nuova Darsena



Sito 03 – Tetto Corpo di Guardia “Comprensorio Logistico di Pagliari MM”



Sito 04 – Tetto ARPAL Dipartimento della Spezia



Allegato 2
Presentazione dei risultati

1 Campagna Deposimetri

Scarico nave Bargara
Carbone scaricato 63295 (t)

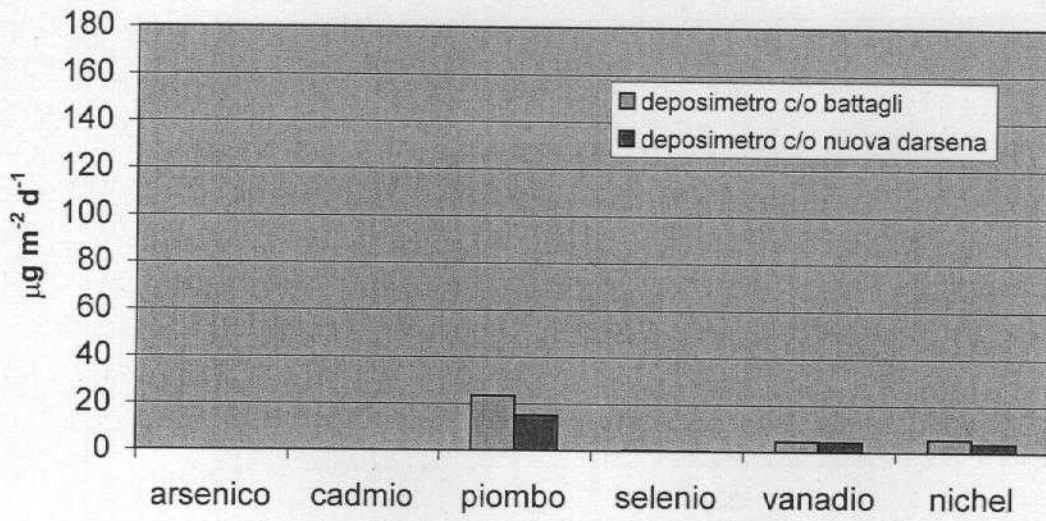
ini 09/10/2009 end 26/10/2009 durata (gg) 17
ini 09/10/2009 end 14/10/2009 durata (gg) 5

Provenienza: Indonesia

data verbale	registro APR Spezia	nota	arsenico (mg/Kg)	cadmio (mg/Kg)	piombo (mg/Kg)	selenio (mg/Kg)	vanadio (mg/Kg)	nicel (mg/Kg)
13/10/2009	10967	carbone prelevato da motonave	3,8	0,03	3	0,03	9	6
26/10/2009	11389	deposimetro c/o battagli	0,0	0,0	23,5	0,2	4,5	5,5
26/10/2009	11390	deposimetro c/o nuova darsena	0,0	0,0	15,2	0,1	4,3	3,7
26/10/2009	11867	bianco						

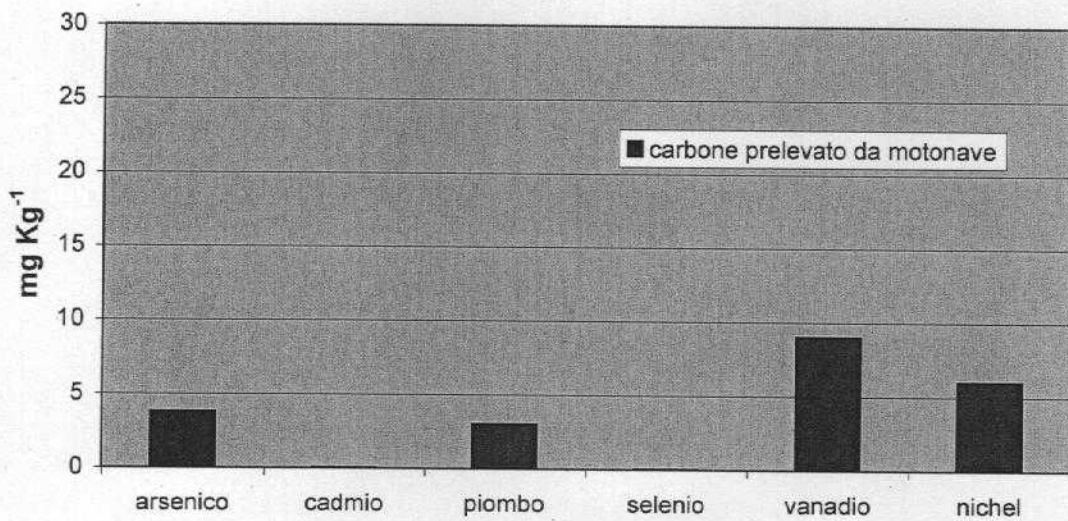
I CAMPAGNA

(09/10/09-26/10/09)



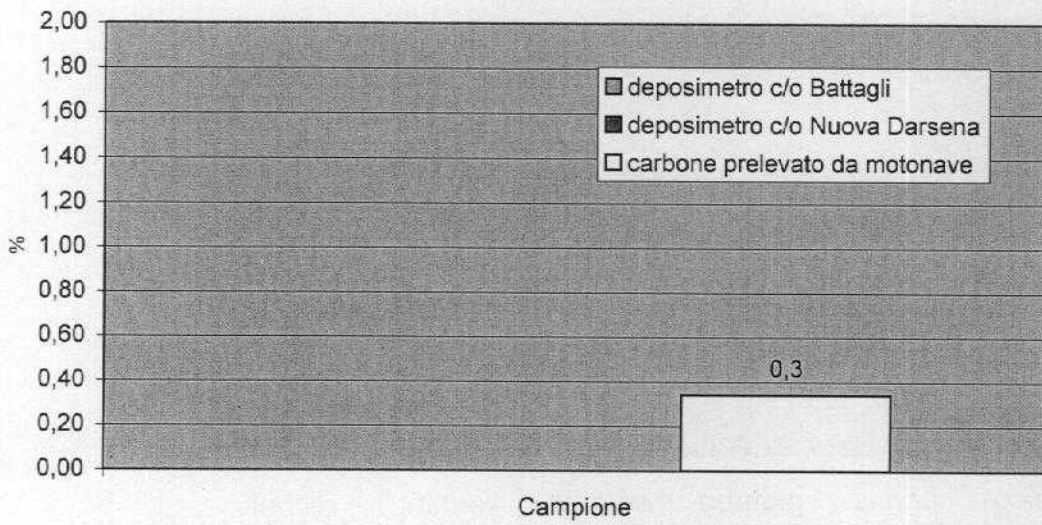
SCARICO 63295 t

(09/10/09-14/10/09)



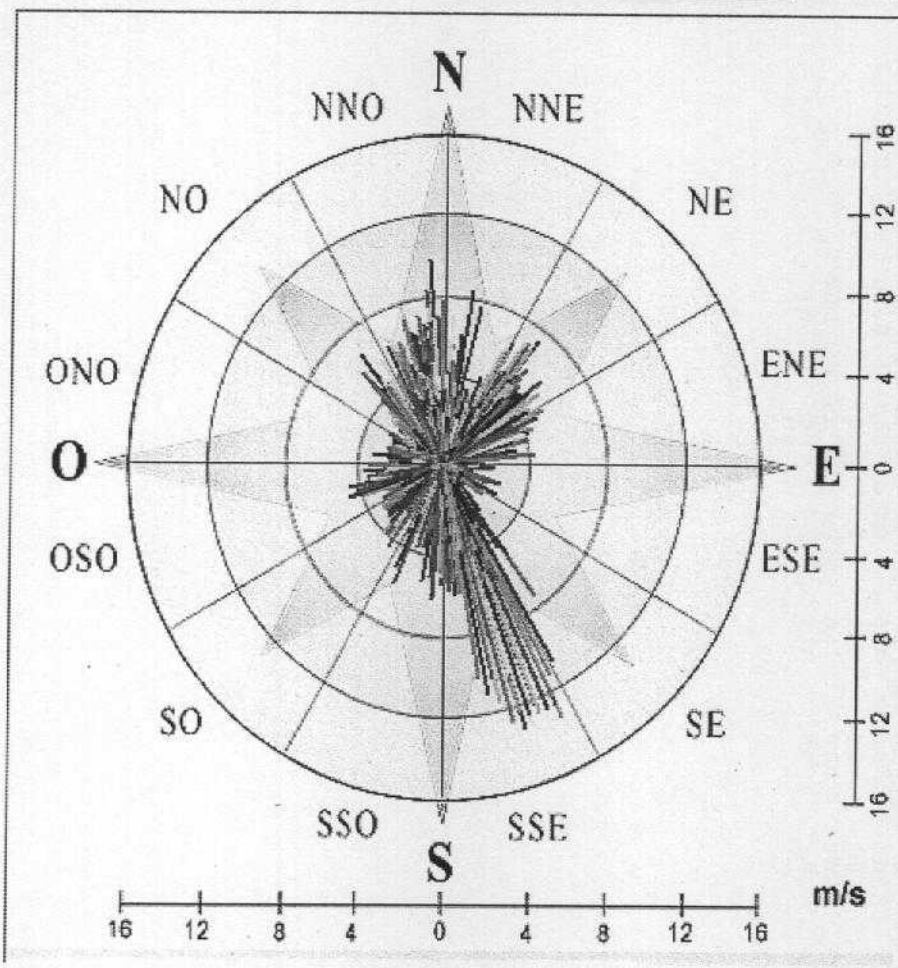
I CAMPAGNA

(09/10/09-26/10/09)



CAMPAGNA I

dal 09/10/2009 09:00 al 26/10/2009 09:00



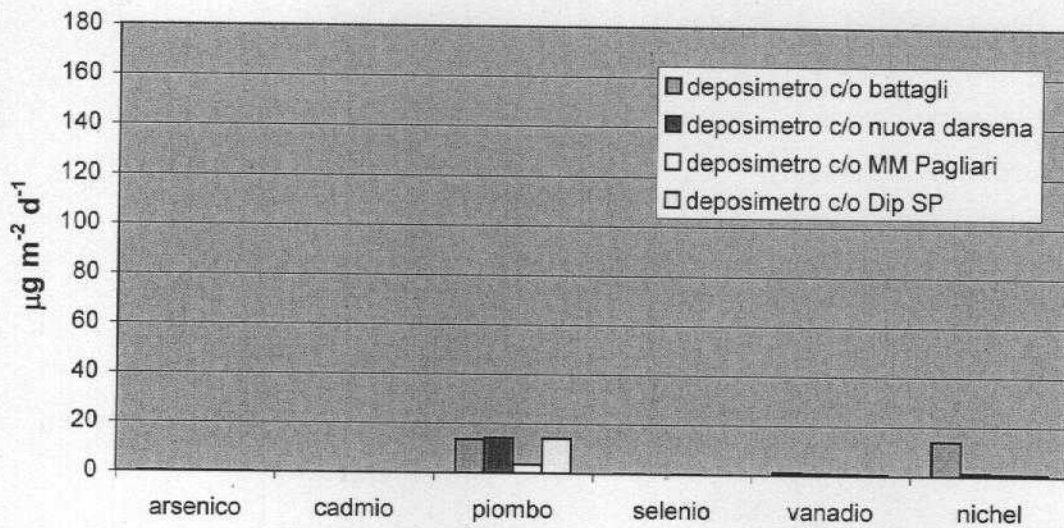
2 Campagna Deposimetri

Scarico nave **Great Intelligence**
 60300 (t)
 Carbone scaricato
 Scarico nave **BONNIE SMITHWICK**
 3927 (t)
 Carbone scaricato
 64227 (t)

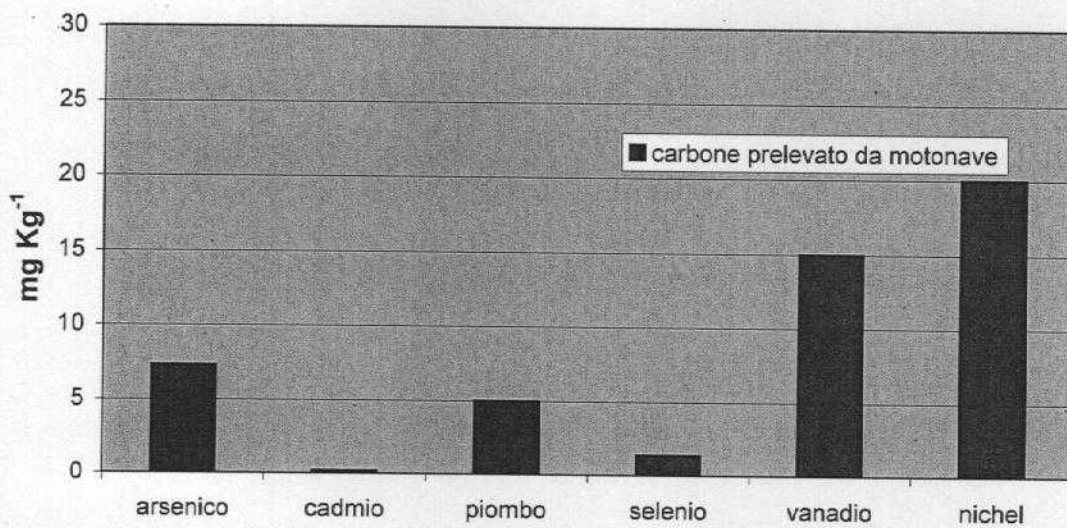
data verbale	registro APR	Spesia	nota	arsenico (mg/Kg)	cadmio (mg/Kg)	piombo (mg/Kg)	selenio (mg/Kg)	vanadio (mg/Kg)	nicel (mg/Kg)
05/11/2009	11802		polvere prelevata a terra c/o Nuova darsena	6,2	0,58	243	0,21	39	96
05/11/2009	11803		polvere prelevata c/o impattatore PM2.5	-	-	-	-	-	-
05/11/2009	11804		polvere prelevata presso carbonile ENEL	1,6	0,008	4	0,04	8	6
16/11/2009	12113		carbone prelevato da motonave	7,3	0,2	5	1,4	15	20
16/11/2009	12101		deposimetro c/o battagli	0,2	0,0	13,5	0,1	1,1	13,9
16/11/2009	12102		deposimetro c/o nuova darsena	0,1	0,0	14,2	0,1	0,7	1,2
16/11/2009	12103		deposimetro c/o MM Pagliari	0,1	0,0	3,6	0,1	0,6	0,9
16/11/2009	12104		deposimetro c/o Dip SP	0,1	0,0	14,1	0,0	0,5	0,7
16/11/2009	12123		bianco	-	-	-	-	-	-

campione non suff. - fatto solo SEM

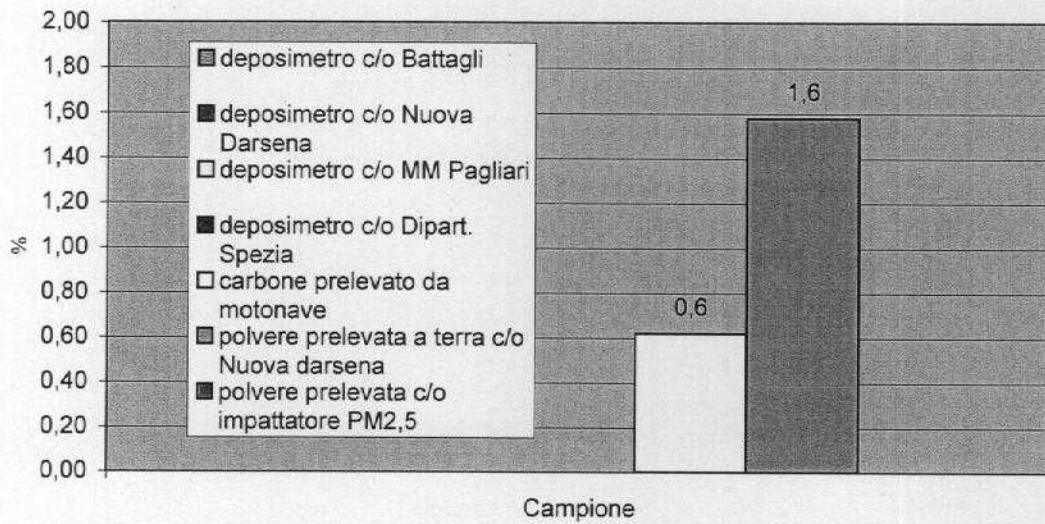
II CAMPAGNA
(04/11/09-16/11/09)




SCARICO 64227 t
(07/11/09-12/11/09)

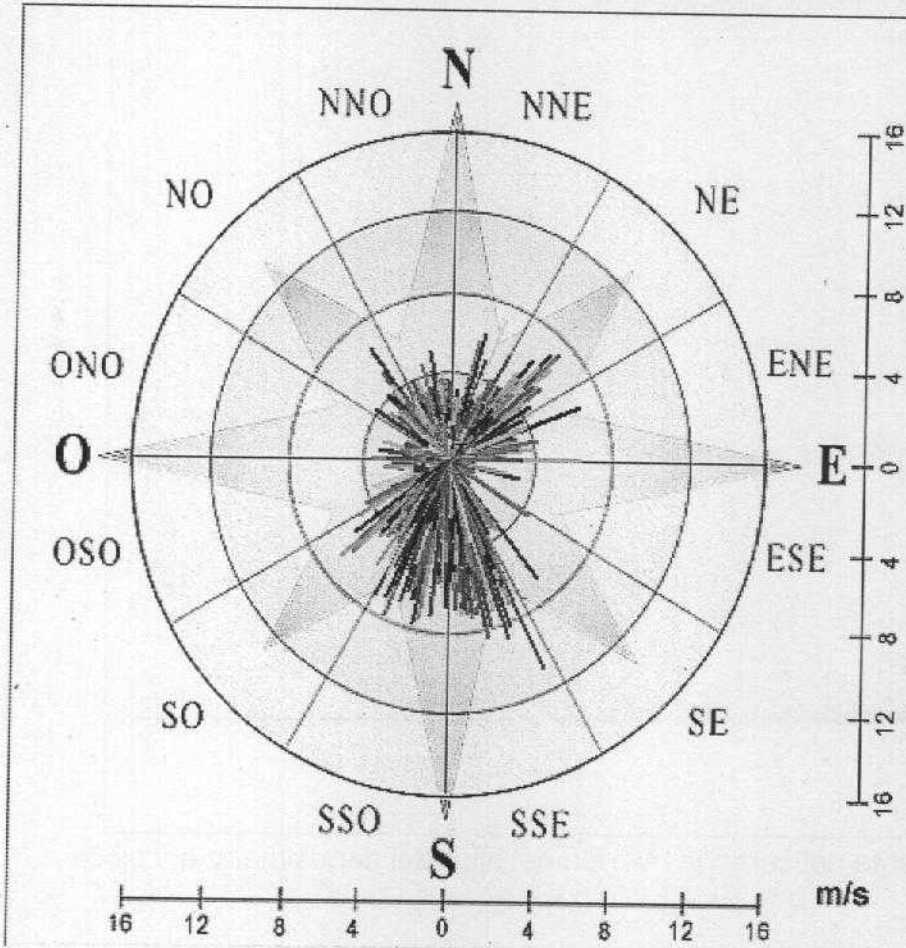


II CAMPAGNA
(04/11/09-16/11/09)



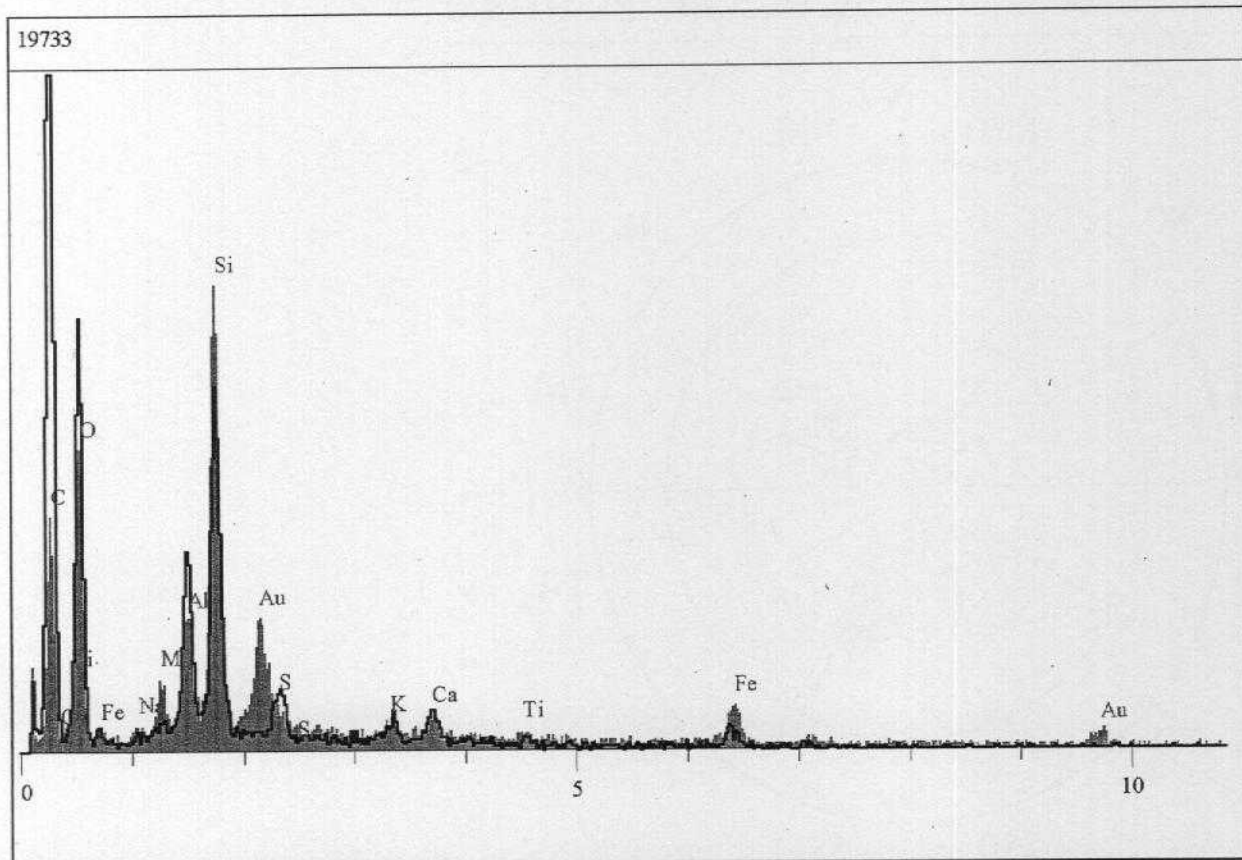
CAMPAGNA II

dal 04/11/2009 09:00 al 16/11/2009 09:00 



II CAMPAGNA

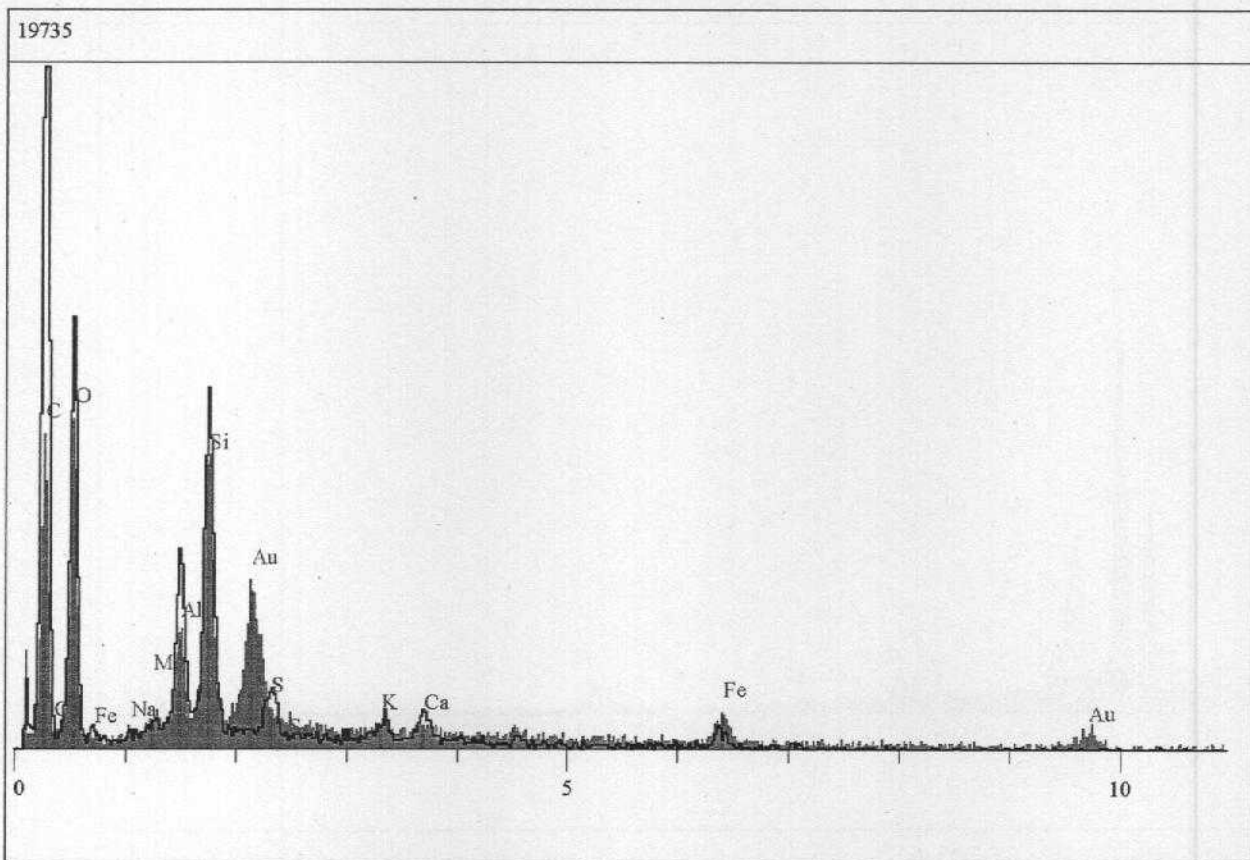
Deposimetro Battagli Nautica (cod APRGE 19733 (rosso)) confrontato con carbone motonave (cod APRGE 18430 (riga nera)).



Considerazioni: lo zolfo è presente nel carbone ma non nel filtro del deposimetro e il picco del carbonio è meno intenso.

19733		18430	
Elt.	Conc	Elt.	Conc
C	44.055	C	56.583
O	40.758	O	35.961
Na	0.334		
Mg	1.025	Mg	0.113
Al	2.021	Al	1.948
Si	8.234	Si	3.460
K	0.395	K	0.266
Ca	0.368	Ca	0.462
Ti	0.321		
Fe	2.489	Fe	0.589
		S	0.618
total	100	total	100

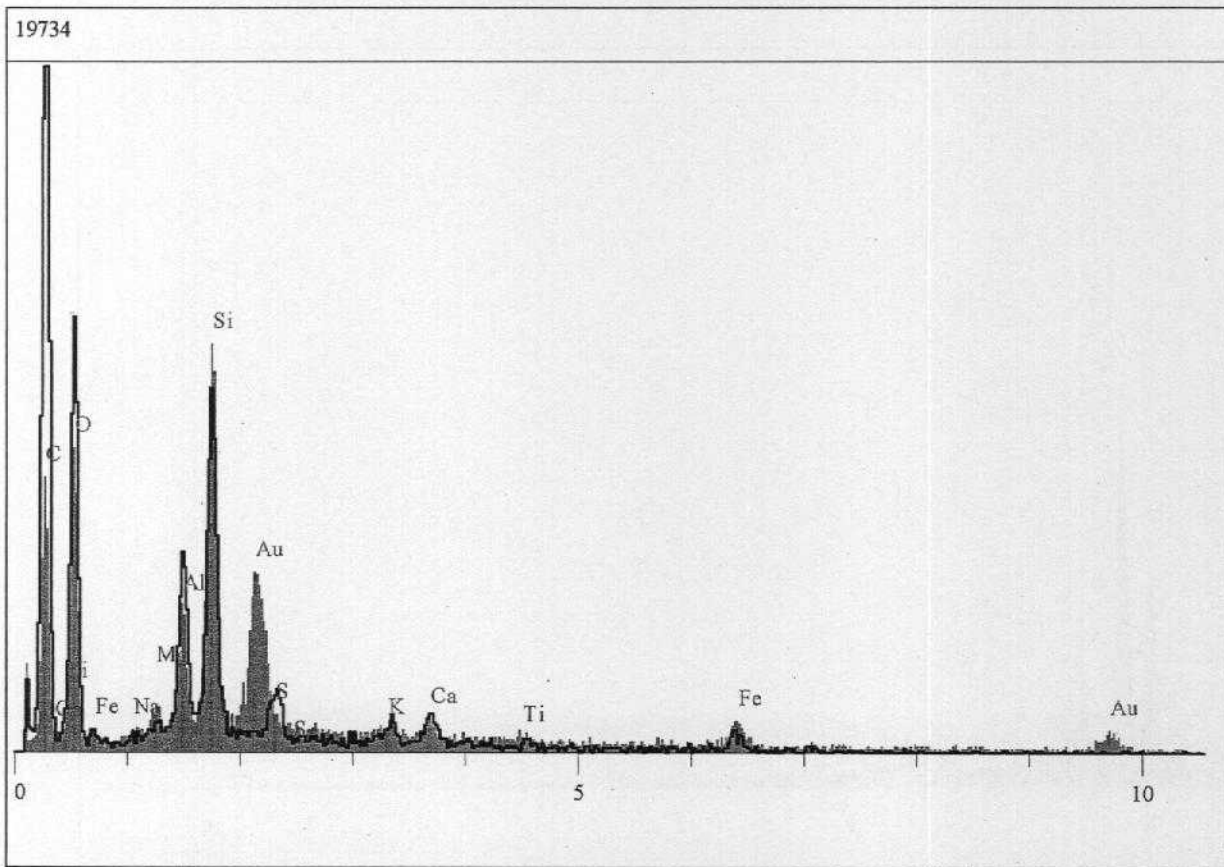
Deposimetro Pagliari (cod APRGE 19735 (rosso)) confrontato con carbone motonave (cod APRGE 18430 (riga nera)).



Considerazioni: lo zolfo è presente nel carbone ma non nel filtro del deposimetro e il picco del carbonio è meno intenso.

19735		18430	
Elt.	Conc	Elt.	Conc
C	47.328	C	56.583
O	42.587	O	35.961
Na	0.162		
Mg	0.276	Mg	0.113
Al	1.684	Al	1.948
Si	5.333	Si	3.460
K	0.321	K	0.266
Ca	0.277	Ca	0.462
Fe	2.033	Fe	0.589
		S	0.618
total	100	total	100

Deposimetro Darsena (cod APRGE 19734 (rosso)) confrontato con carbone motonave (cod APRGE 18430 (riga nera))



Considerazioni: lo zolfo è presente nel carbone ma non nel filtro del deposimetro e il picco del carbonio è meno intenso.

19734		18430	
Elt.	Conc	Elt.	Conc
C	47.472	C	56.583
O	40.133	O	35.961
Na	0.212		
Mg	0.516	Mg	0.113
Al	1.853	Al	1.948
Si	7.087	Si	3.460
K	0.293	K	0.266
Ca	0.368	Ca	0.462
Ti	0.233		
Fe	1.833	Fe	0.589
		S	0.618
total	100	total	100

3 Campagna Deposimetri

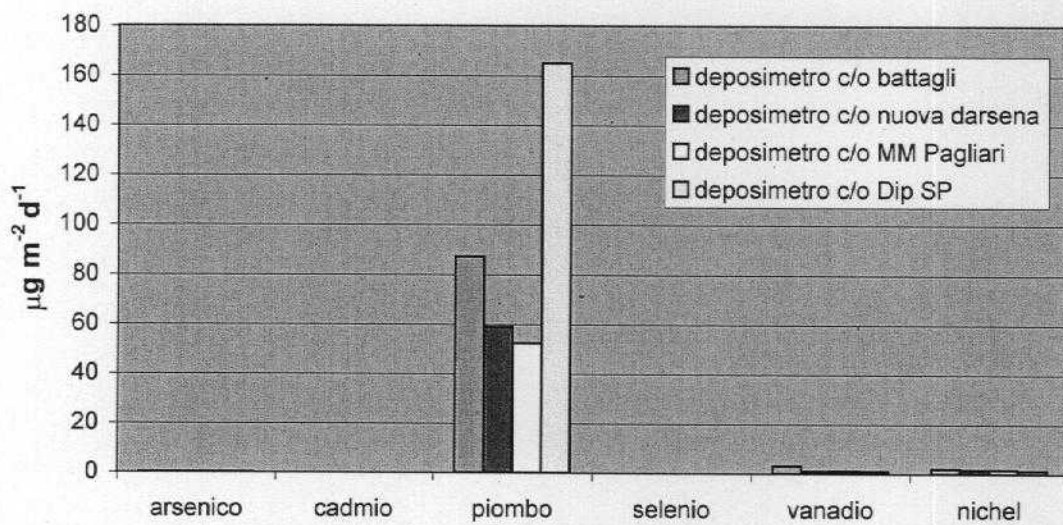
Scarico nave NESSUNA
Carbone scaricato 0

ini 16/11/2009 end 04/12/2009 durata (gg) 18
ini - end -
- durata (gg) -

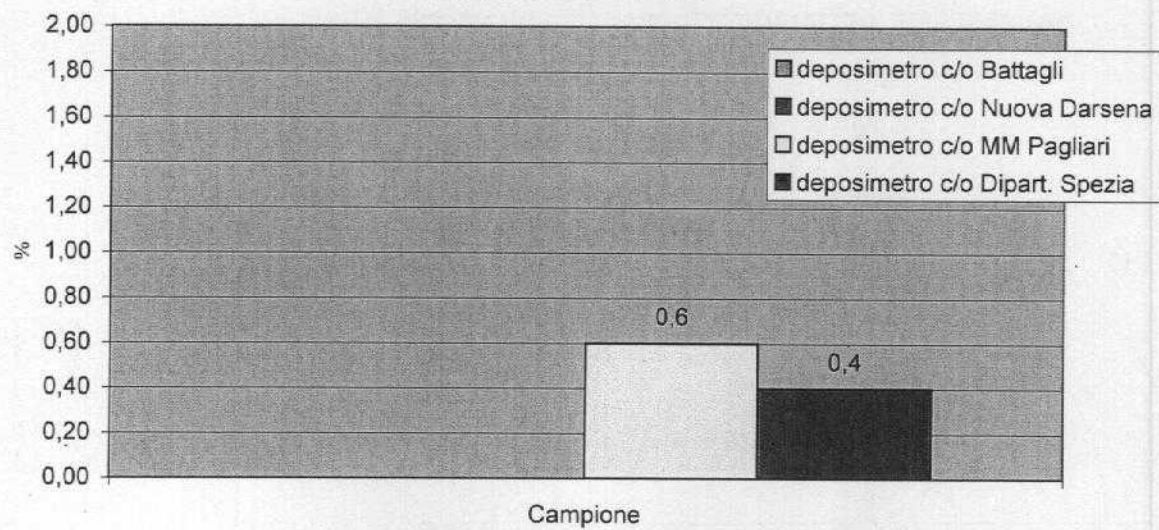
data verbale	registro APR Spezia	nota	arsenico ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$)	cadmio ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$)	piombo ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$)	selenio ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$)	vanadio ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$)	nicel ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$)
04/12/2009		12656 depositometro c/o battagli	0,2	0,0	87,2	0,0	0,0	2,1
04/12/2009		12657 depositometro c/o nuova darsena	0,2	0,0	58,7	0,0	0,0	1,8
04/12/2009		12658 depositometro c/o MM Pagliari	0,2	0,0	52,4	0,1	0,1	1,6
04/12/2009		12659 depositometro c/o Dip SP	0,2	0,0	165,0	0,1	0,1	1,3
04/12/2009		12694 bianco						

III CAMPAGNA


(16/11/09-04/12/09)

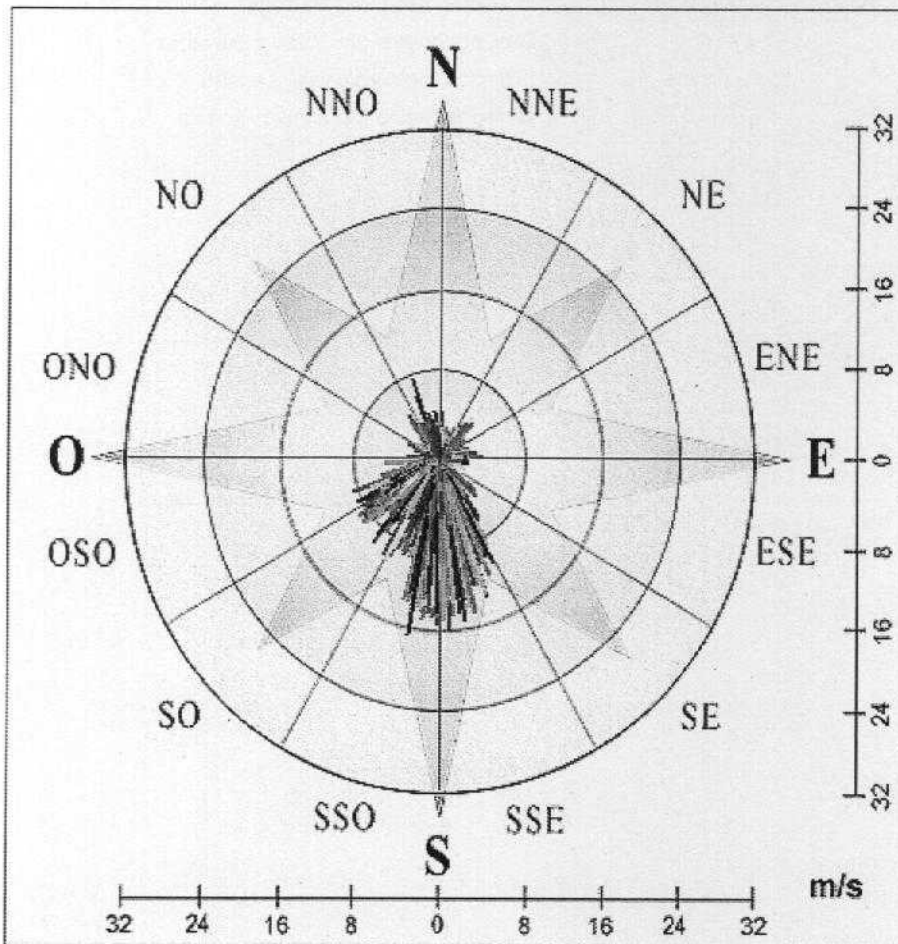


III CAMPAGNA
(16/11/09-04/12/09)



CAMPAGNA III

dal 16/11/2009 09:00 al 04/12/2009 09:00 



4 Campagna Deposimetri

Scarico nave JOYOUS AGE

Carbone scaricato

65851 (t)

ini 04/12/2009 end 24/12/2009 durata (gg) 20
 ini 07/12/2009 end 12/12/2009 durata (gg) 5

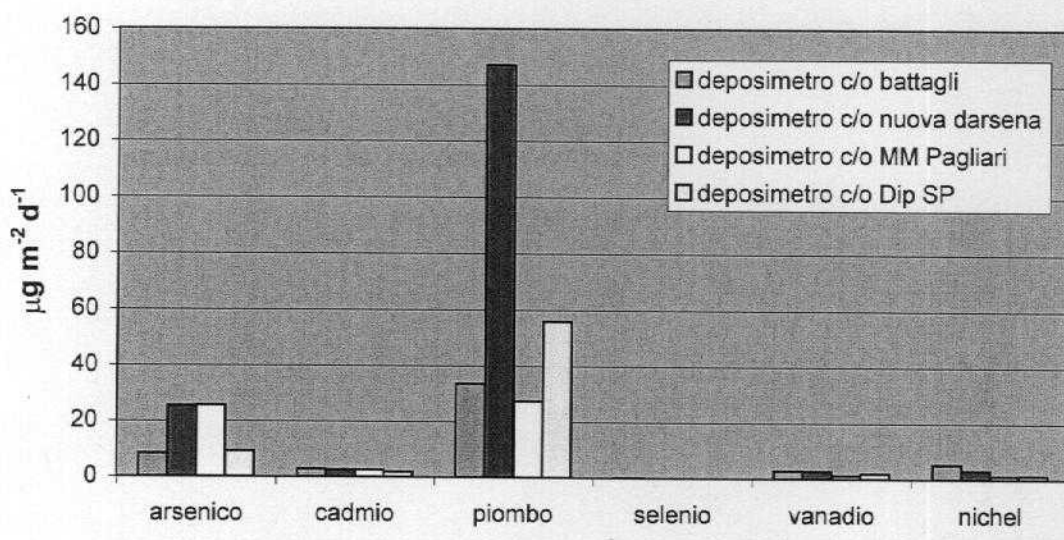
Provenienza: Indonesia

data verbale	registro APR Spezia	nota	arsenico (mg/Kg)	cadmio (mg/Kg)	piombo (mg/Kg)	selenio (mg/Kg)	vanadio (mg/Kg)	nicel (mg/Kg)
14/12/2009	12962	carbone prelevato da motonave	1,5	0,03	5,3	0,24	11,2	9,1
17/12/2009	13113	polvere prelevata c/o impattatore PM2,5	-	-	-	-	-	-
24/12/2009	13236	deposimetro c/o battagli	8,3	2,7	33,6	0,1	2,9	5,3
24/12/2009	13237	deposimetro c/o nuova darsena	25,4	2,5	147,1	0,1	2,8	3,1
24/12/2009	13238	deposimetro c/o MM Pagliari	25,6	2,6	27,3	0,1	1,3	1,2
24/12/2009	13239	deposimetro c/o Dip SP	9,1	1,8	55,8	0,0	1,9	1,4
24/12/2009	13240	bianco	-	-	-	-	-	-

campione non suff - fatto solo SEM

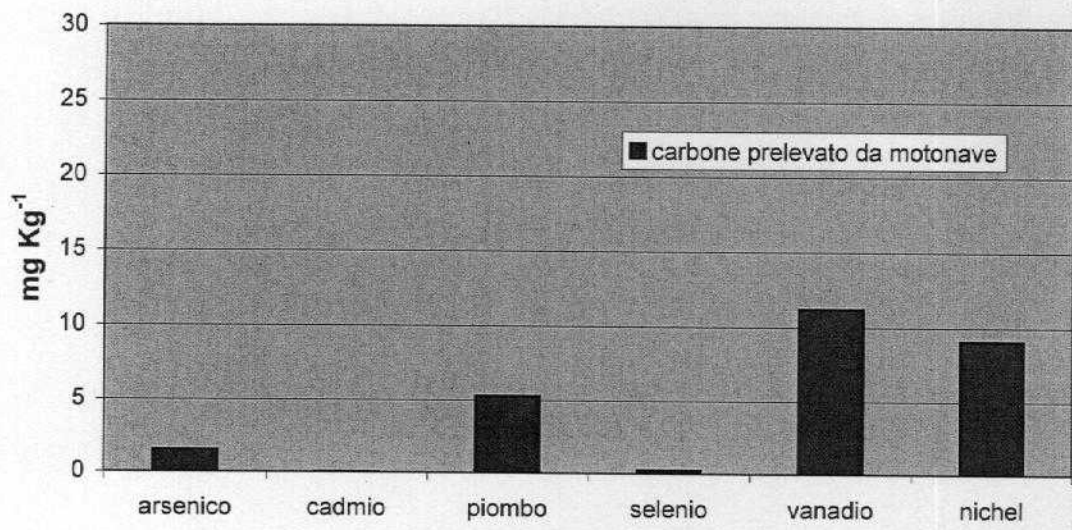
IV CAMPAGNA

(04/12/09-24/12/09)

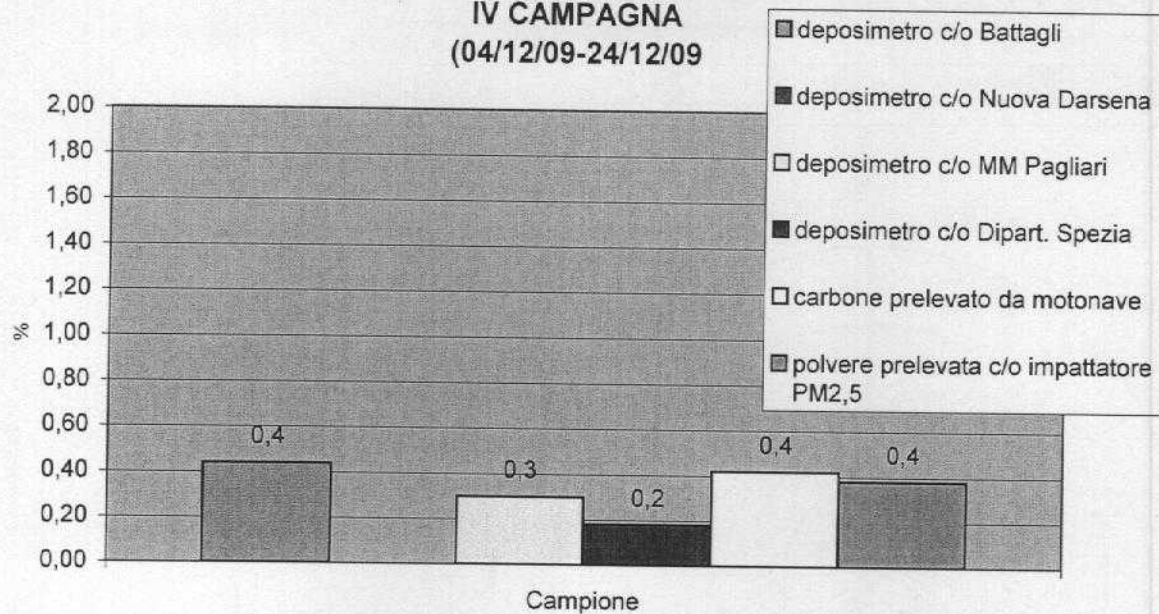


SCARICO 65851 t

(07/12/09-12/12/09)

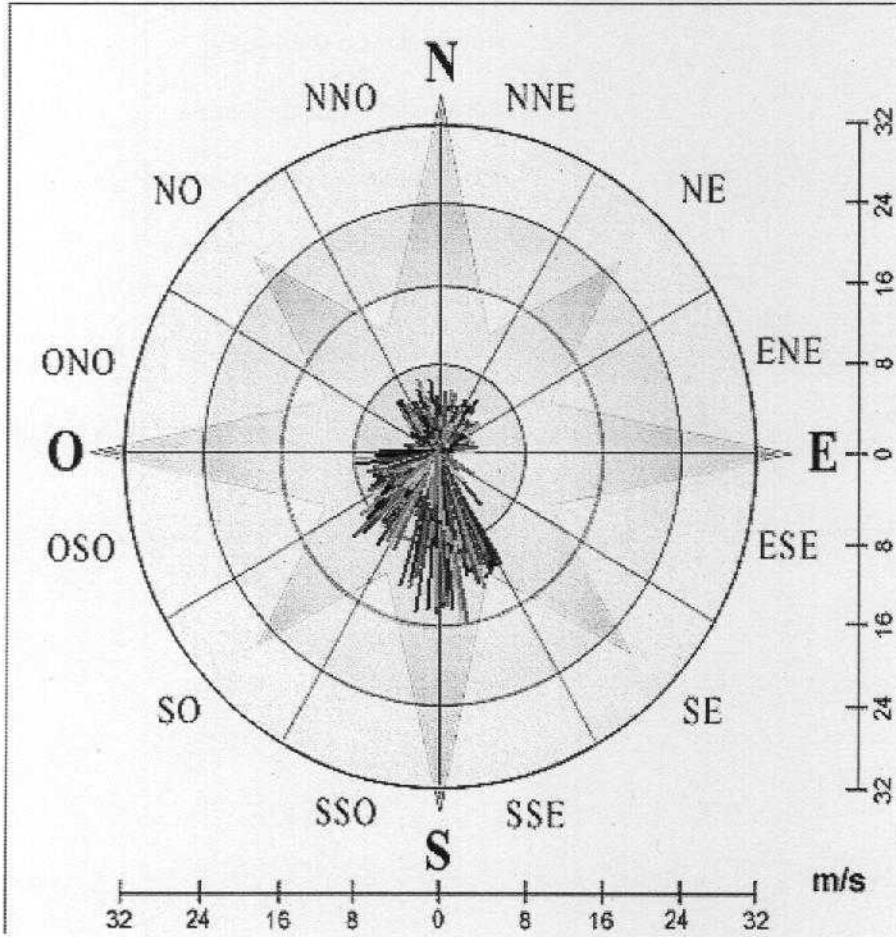


**IV CAMPAGNA
(04/12/09-24/12/09)**



CAMPAGNA IV

dal 04/12/2009 09:00 al 24/12/2009 09:00 [aggiorna](#)



5 Campagna Deposimetri

Scarico nave Fortune Clover
Carbone scaricato

45000 (t)

ini 24/12/2009 end 07/01/2010 durata (gg) 14
ini 03/01/2010 end 08/01/2010 durata (gg) 5

Provenienza: **Indonesia**

data verbale registro APR Spezia

nota

- polvere prelevata a terra c/o Nuova darsena
- polvere prelevata c/o impattatore PM2,5

- deposimetro c/o battagli
- deposimetro c/o nuova darsena
- deposimetro c/o MM Pagliari
- deposimetro c/o Dip SP

Campioni annullati causa trascinamento contenitori (cumulata > 150 mm nei gg di esposizione)

6 Campagna Deposimetri

Scarico nave Fortune Clover
 Carbone scaricato 45000 (t)
 Scarico nave Ocean Spirit
 Carbone scaricato 60000 (t)
 69000 (t)

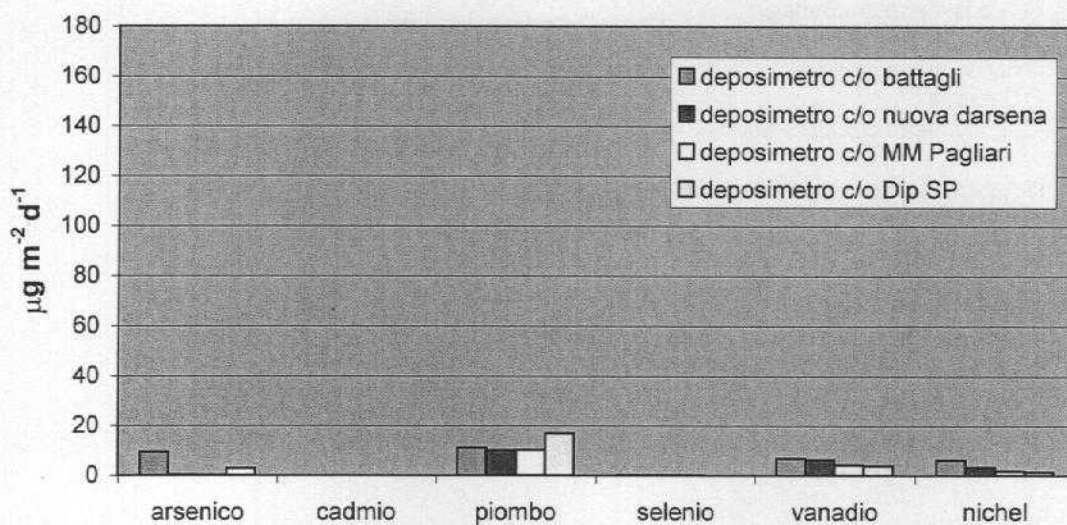
ini 07/01/2010 end 22/01/2010 durata (gg) 15
 ini 03/01/2010 end 08/01/2010 durata (gg) 5
 ini 08/01/2010 end 13/01/2010 durata (gg) 5
 Provenienza: Indonesia
 Provenienza: Colombia

data verbale	registro APR Spezia	nota	arsenico (mg/Kg)	cadmio (mg/Kg)	piombo (mg/Kg)	selenio (mg/Kg)	vanadio (mg/Kg)	nicel (mg/Kg)
15/01/2010		- polvere prelevata c/o impiantatore PM2,5	2,3	0,1	5,1	0,1	9,5	5,1
15/01/2010		298 carbone prelevato da motonave Fortune Clover	3,0	0,3	4,7	8,8	2,2	18,1
		299 carbone prelevato da motonave Ocean Spirit	2,7	0,2	4,9	4,4	5,9	11,6
		media						
25/01/2010	577-578	deposimetro c/o battagli	arsenico (µg/m ² ,g)	cadmio (µg/m ² ,g)	piombo (µg/m ² ,g)	selenio (µg/m ² ,g)	vanadio (µg/m ² ,g)	nicel (µg/m ² ,g)
25/01/2010	579-580	deposimetro c/o nuova darsena	9,4	0,0	11,1	0,1	6,9	6,2
			0,2	0,0	10,1	0,1	6,4	3,4
25/01/2010	581-582	deposimetro c/o MM Pagliari	0,1	0,0	10,2	0,1	4,2	1,8
25/01/2010	583-584	deposimetro c/o Dip SP	2,9	0,0	17,0	0,0	3,8	1,5
25/01/2010	585	bianco						

(installato in data
 08/01/10 causa problemi
 accesso sito)

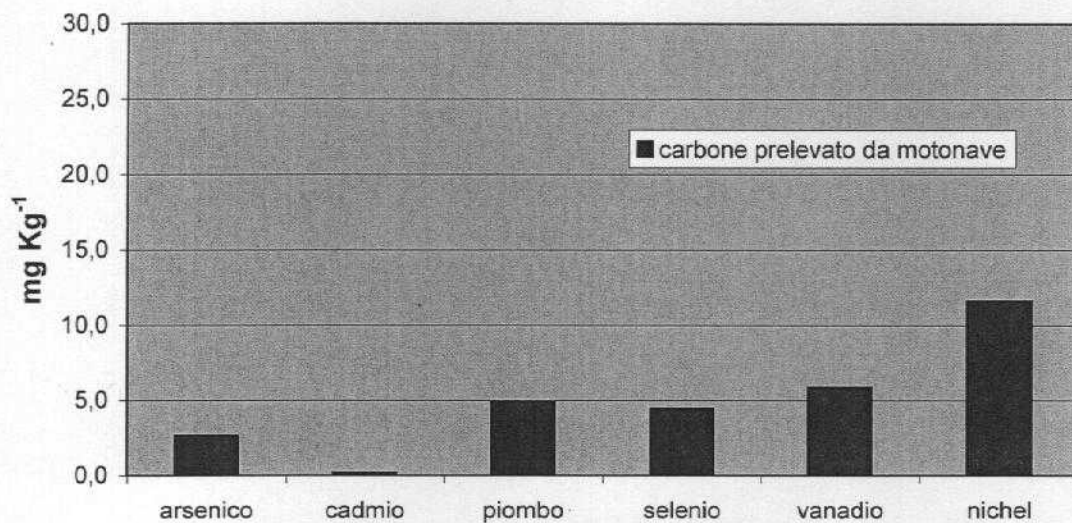
VI CAMPAGNA

(07/01/10-22/01/10)

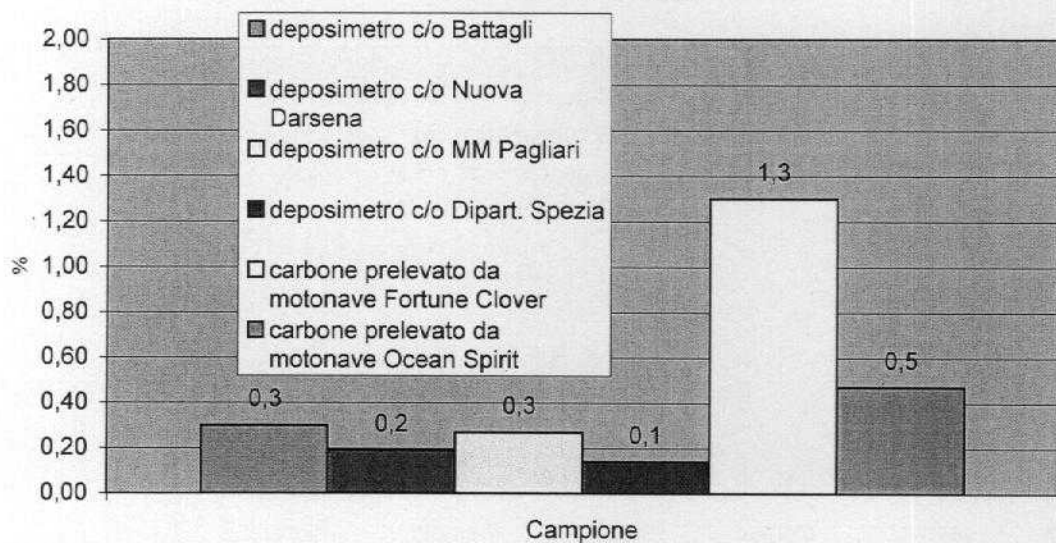


SCARICO 69000 t

(07/01/10-13/01/10)

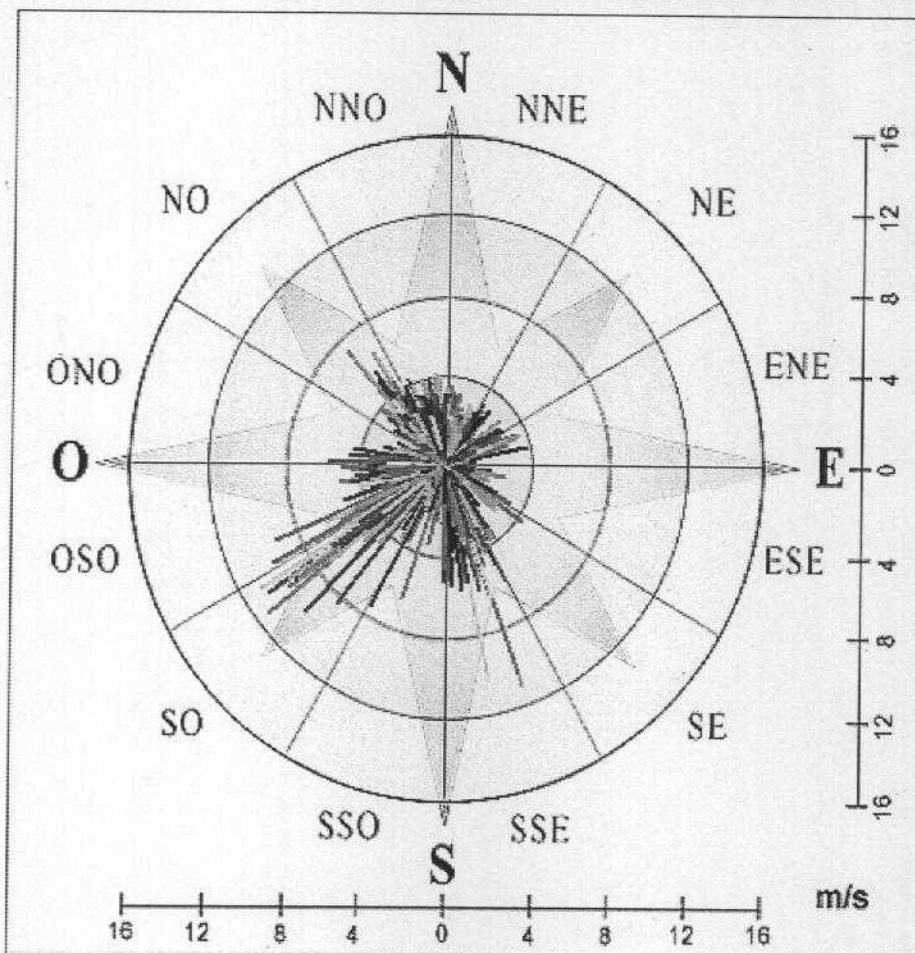


VI CAMPAGNA
(07/01/10-22/01/10)



CAMPAGNA VI

dal 07/01/2010 09:00 al 22/01/2010 09:00 



7 Campagna Deposimetri

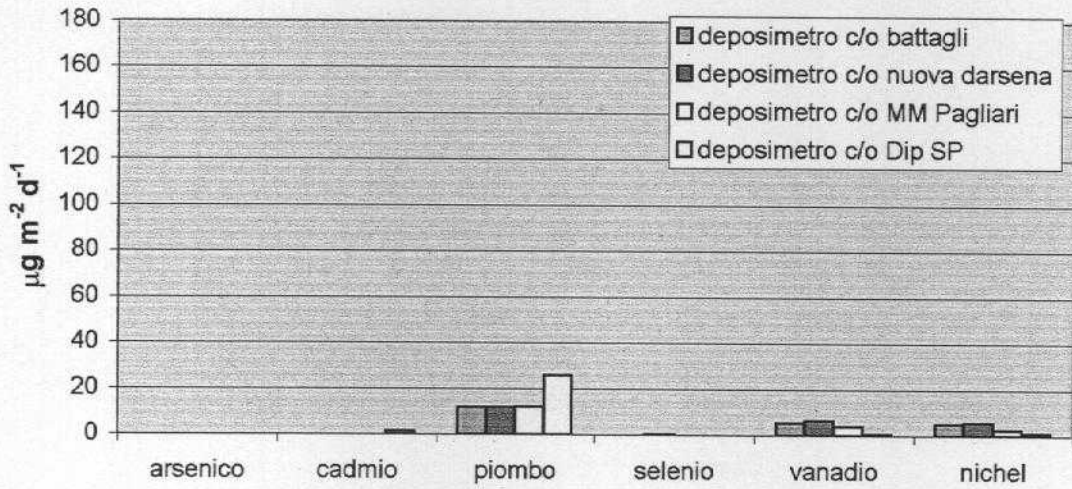
Scarico nave Jon Long Feng	
Carbone scaricato	66000 (t)
Scarico nave Joyous Society	
Carbone scaricato	66000 (t)
Scarico nave Lowlands	
Carbone scaricato	67000 (t)
	<u>199000 (t)</u>

ini	22/01/2010 end	18/02/2010 durata (gg)	27
ini	27/01/2010 end	04/02/2010 durata (gg)	8
	Provenienza: Indonesia		
ini	04/02/2010 end	09/02/2010 durata (gg)	5
	Provenienza: Indonesia		
ini	10/02/2010 end	17/02/2010 durata (gg)	7
	Provenienza: Colombia		

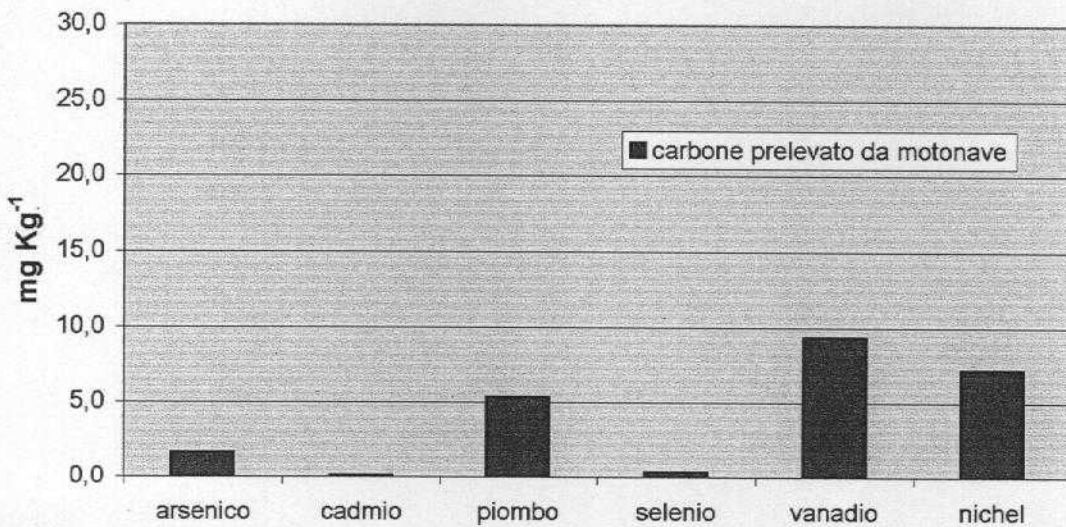
data verbale registro APR Spezia
consegnato a mano senza
verbale x prove fattibilità

data verbale	registro APR Spezia	nota	arsenico (mg/Kg)	cadmio (mg/Kg)	piombo (mg/Kg)	selenio (mg/Kg)	vanadio (mg/Kg)	nicel (mg/Kg)
05/02/2010								
09/02/2010		polvere prelevata c/o impattatore PM2,5 (MAGGIOLINA)	1,6	0,011	6	0,08	9	9
09/02/2010		carbone prelevato da motonave Jon Long Feng	1,4	0,003	5	0,01	9	3
18/02/2010		carbone prelevato da motonave Joyous Society	2	0,21	5,1	0,9	10	9,5
		carbone prelevato da motonave Lowlands	1,7	0,1	5,4	0,3	9,3	7,2
		media						
			arsenico (µg/m ² *g)	cadmio (µg/m ² *g)	piombo (µg/m ² *g)	selenio (µg/m ² *g)	vanadio (µg/m ² *g)	nicel (µg/m ² *g)
18/02/2010		1404 deposimetro c/o battagli	0,1	0,0	11,9	0,1	5,4	5,1
18/02/2010		1405 deposimetro c/o nuova darsena	0,0	0,1	11,9	0,2	6,3	5,5
18/02/2010		1406 deposimetro c/o MM Pagliari	0,1	0,0	12,0	0,1	4,0	2,6
18/02/2010		1407 deposimetro c/o Dip SP	0,0	1,3	25,8	0,1	0,5	1,0

VII CAMPAGNA
(22/01/10-18/02/10)

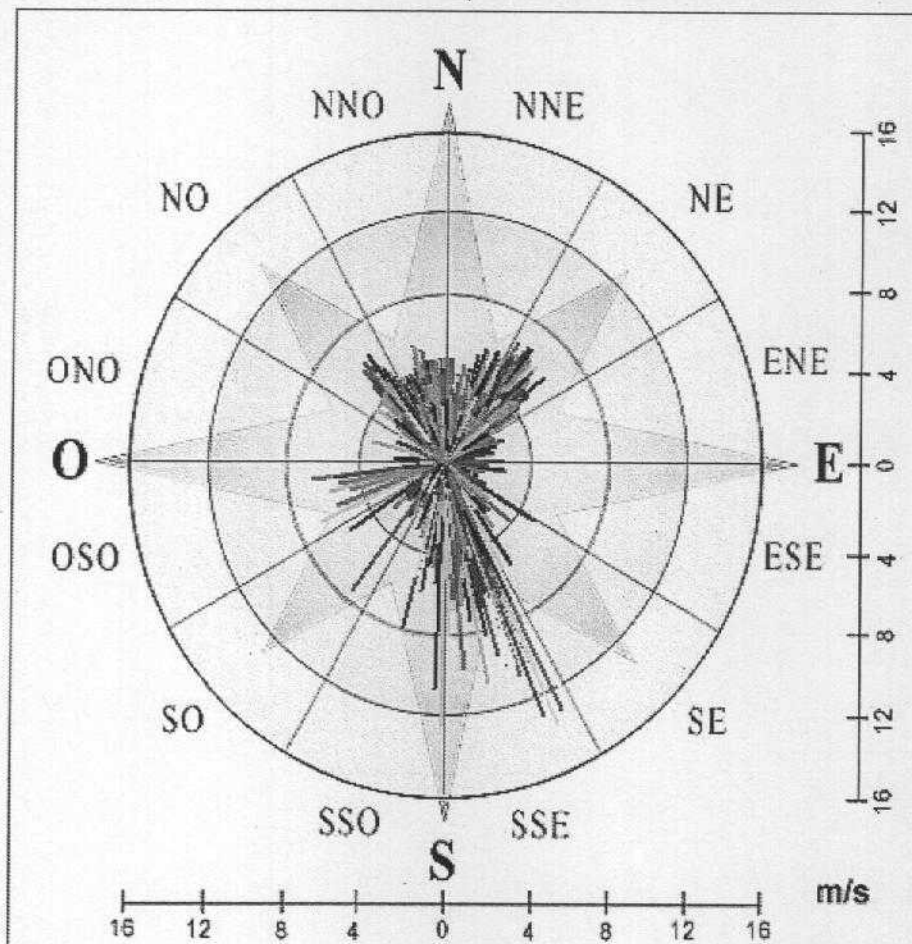


SCARICO 199.000 t
(27/01/10-17/02/10)



CAMPAGNA VII

dal 22/01/2010 09:00 al 18/02/2010 09:00 [aggiorna](#)



8 Campagna Deposimetri

Scarico nave
Carbone scaricato

ini
ini

5000 (t)

18/02/2010 end
18/02/2010 end
Provenienza:

26/02/2010 durata (gg) 8
19/02/2010 durata (gg) 1
- ("pulizia" nave prov. da ENEL-Civitavecchia)


data verbale	registro APR Spezia	nota	arsenico (mg/Kg)	cadmio (mg/Kg)	piombo (mg/Kg)	selenio (mg/Kg)	vanadio (mg/Kg)	nicel (mg/Kg)
26/02/2010	1672	carbone prelevato da motonave	3,2	0,0	10,2	0,1	6,4	8,8
26/02/2010	1673	deposimetro c/o battaglia	0,0	0,0	5,8	0,1	3,4	4,0
26/02/2010	1674	deposimetro c/o nuova darsena	3,5	0,0	1,3	0,1	4,4	3,9
26/02/2010	1675	deposimetro c/o MM Pagliari	7,6	0,0	5,9	0,1	4,2	3,9
26/02/2010	1675	deposimetro c/o Dip SP						

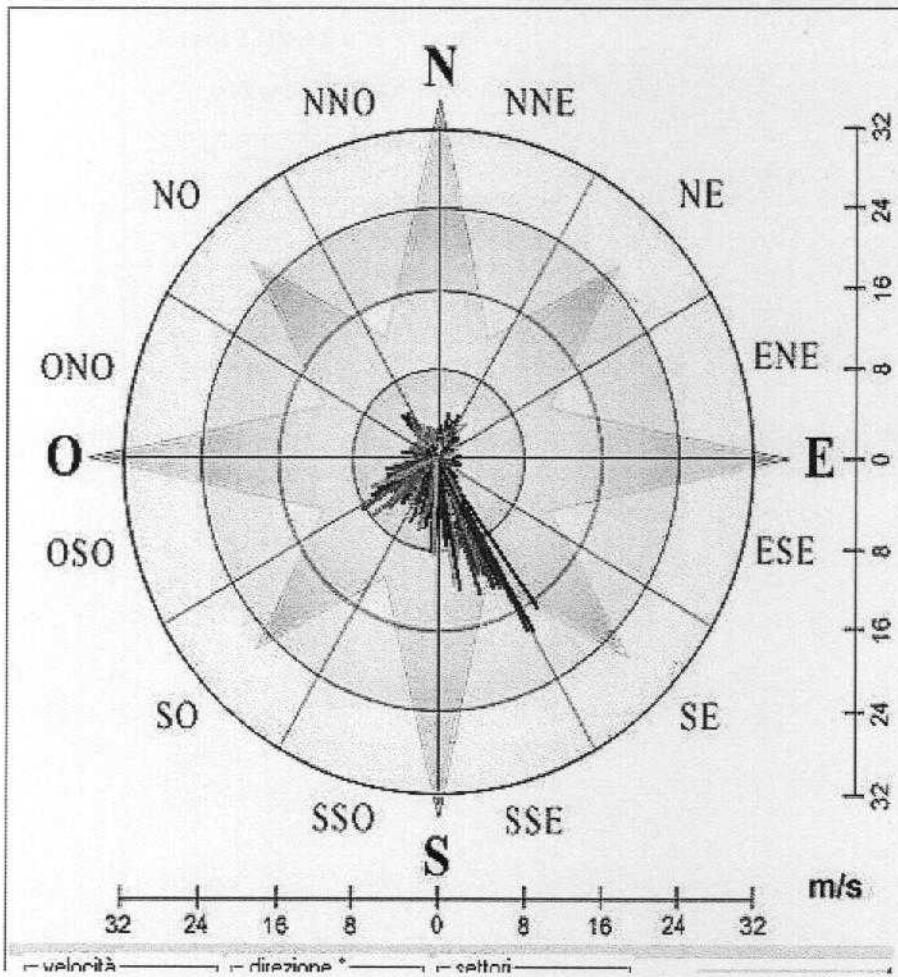
BIANCO

VIII CAMPAGNA
(18/02/10-26/02/10)



CAMPAGNA VIII

dal 18/02/2010 09:00 al 26/02/2010 09:00 



9 Campagna Deposimetri

Scarico nave	MBA LIBERTY	
Carbone scaricato		70000 (t)
Scarico nave	GREAT LOYALTY	
Carbone scaricato		66000 (t)
Scarico nave	-	(t)
Carbone scaricato	-	(t)
Scarico nave	-	(t)
Carbone scaricato	-	(t)
totale		136000

data verbale	registro APR Spezia	nota
15/03/2010		2079 carbone prelevato da motonave MBA LIBERTY
15/03/2010		2080 carbone prelevato da motonave GREAT LOYALTY
15/03/2010		2075 deposimetro c/o battagli
15/03/2010		2076 deposimetro c/o nuova darsena
15/03/2010		2077 deposimetro c/o MM Pagliari
15/03/2010		2078 deposimetro c/o Dip SP

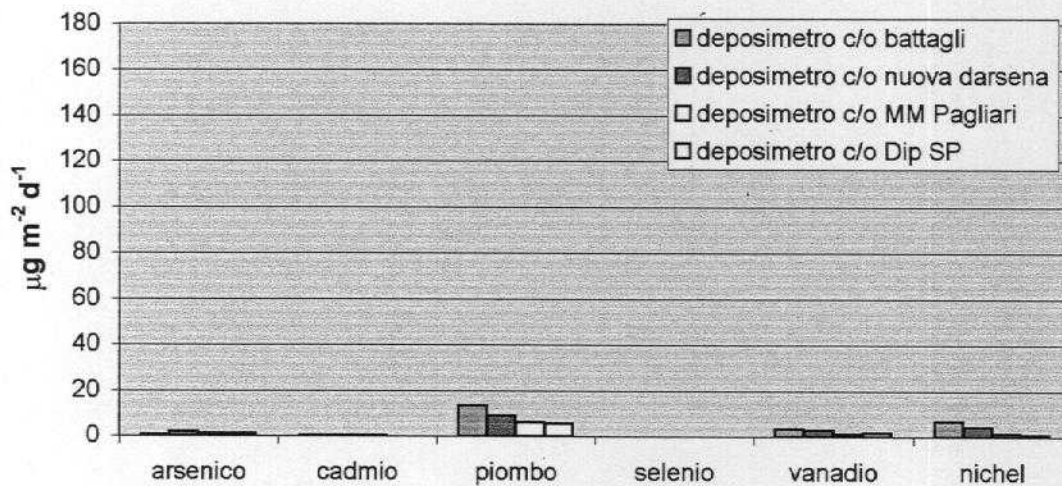
bianco

ini	18/02/2010 fine	15/03/2010 durata (gg)	25
ini	28/02/2010 fine	06/03/2010 durata (gg)	6
ini	Provenienza: Indonesia		
ini	10/03/2010 end	17/03/2010 durata (gg)	7
ini	Provenienza: Indonesia		
ini	end	durata (gg)	0
ini	end	durata (gg)	0
ini	Provenienza:		

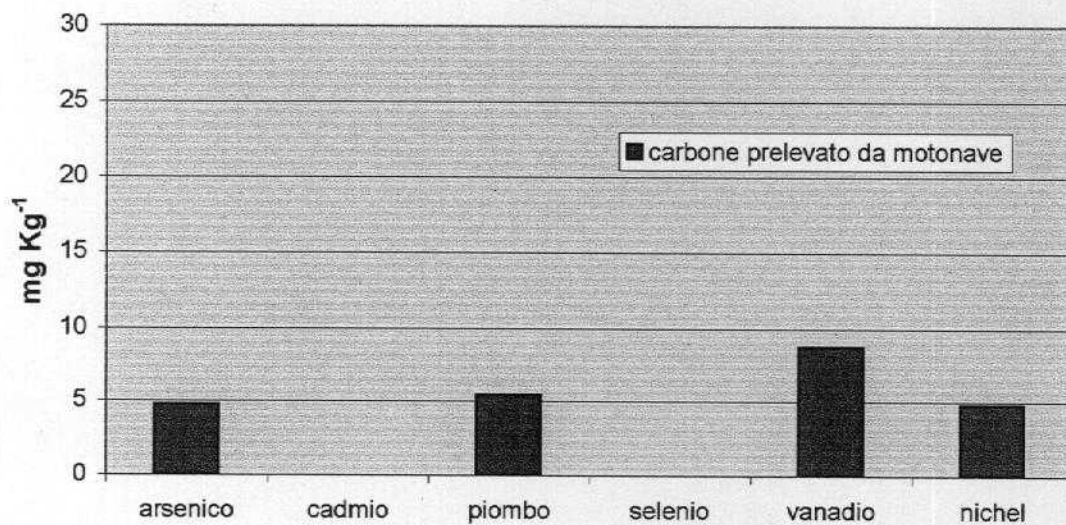
arsenico (mg/Kg)	cadmio (mg/Kg)	piombo (mg/Kg)	selenio (mg/Kg)	vanadio (mg/Kg)	nicel (mg/Kg)
1,8	0,018	6	0,01	10,6	5,7
7,7	0,023	4,9	0,01	6,9	3,9
4,75	0,0205	5,45	0,01	8,75	4,8
arsenico (µg/m ² *g)	cadmio (µg/m ² *g)	piombo (µg/m ² *g)	selenio (µg/m ² *g)	vanadio (µg/m ² *g)	nicel (µg/m ² *g)
0,6	0,3	13,4	0,0	3,4	6,6
1,9	0,3	8,9	0,0	2,9	4,2
1,2	0,2	6,1	0,0	1,2	1,4
1,1	0,0	5,7	0,0	1,6	0,9

media

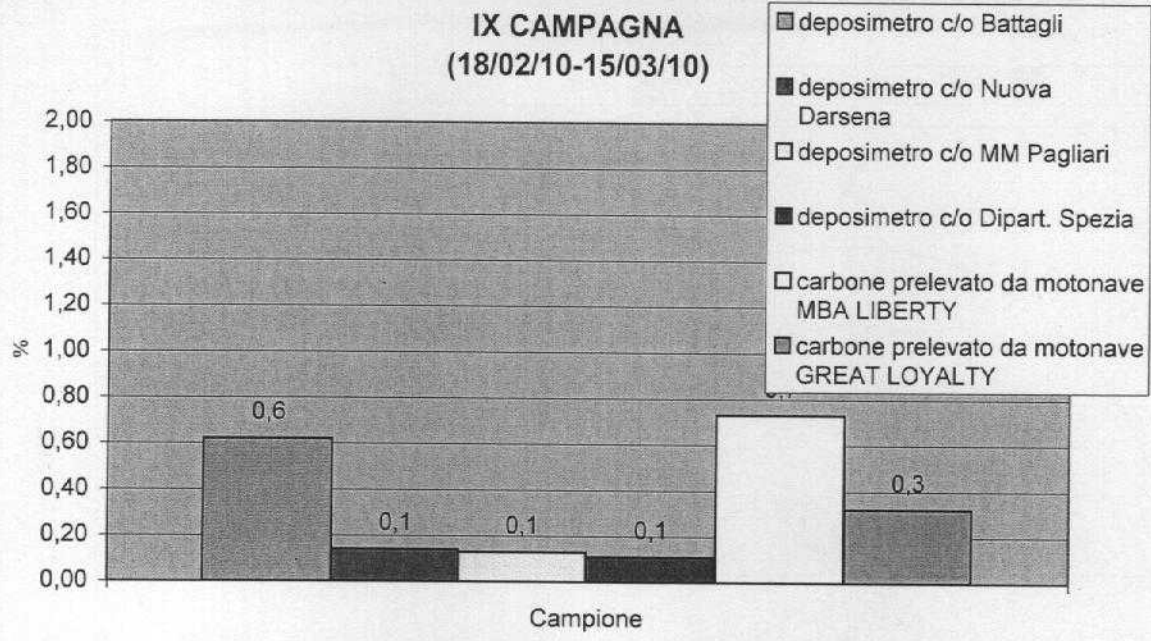
IX CAMPAGNA
(18/02/10-15/03/10)




SCARICO 136.000 t
(28/02/10-17/03/10)

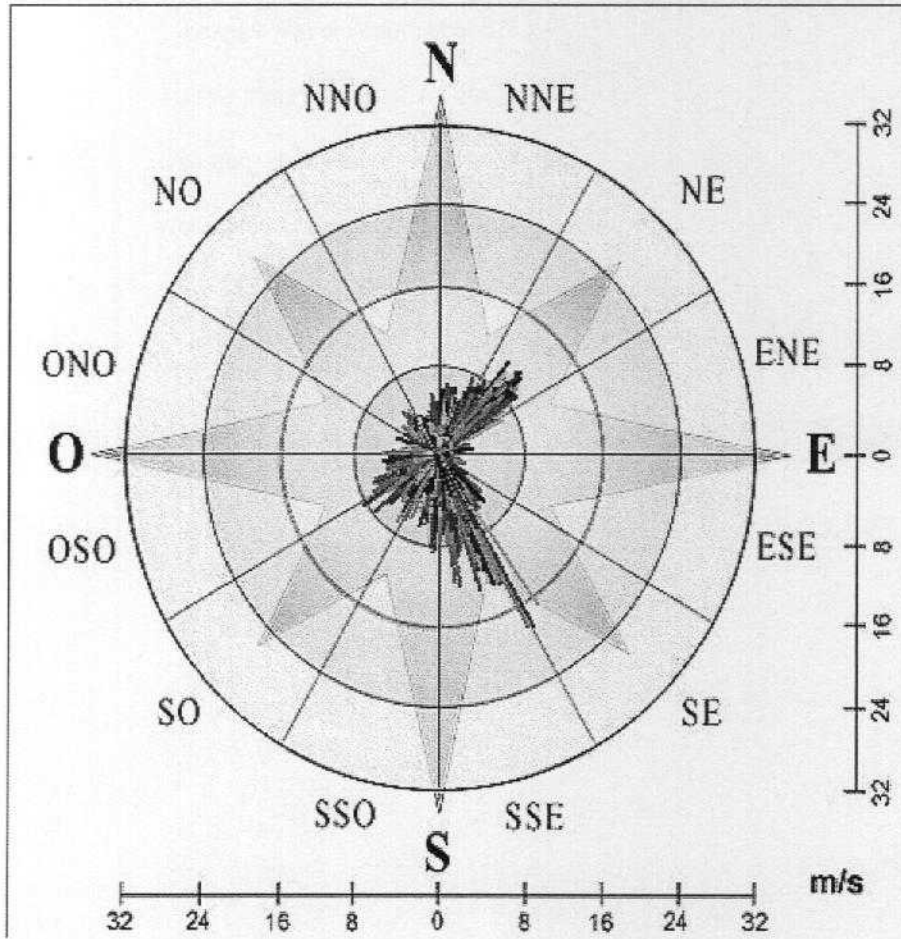


**IX CAMPAGNA
(18/02/10-15/03/10)**



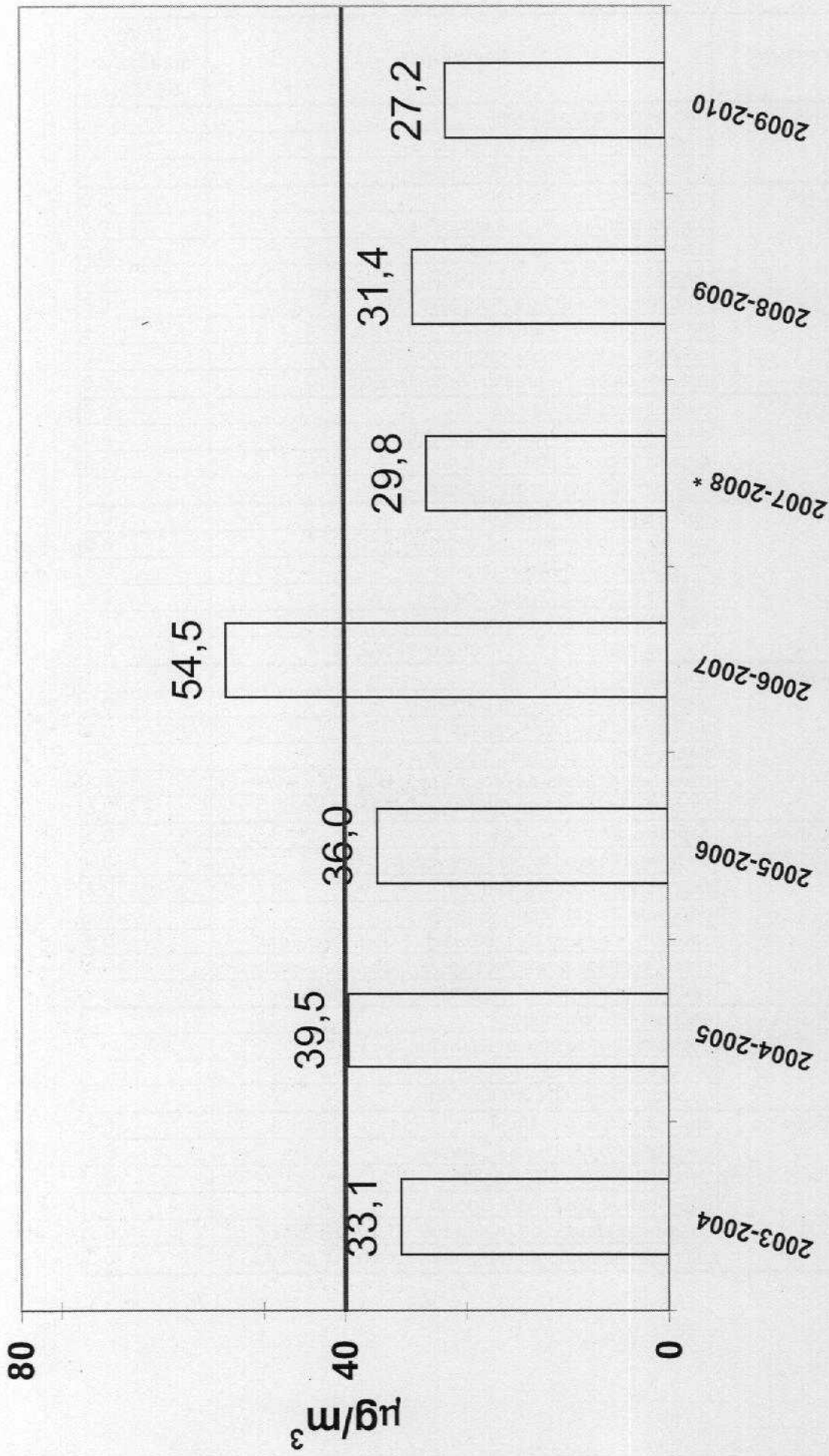
CAMPAGNA IX

dal 18/02/2010 09:00 al 15/03/2010 09:00 

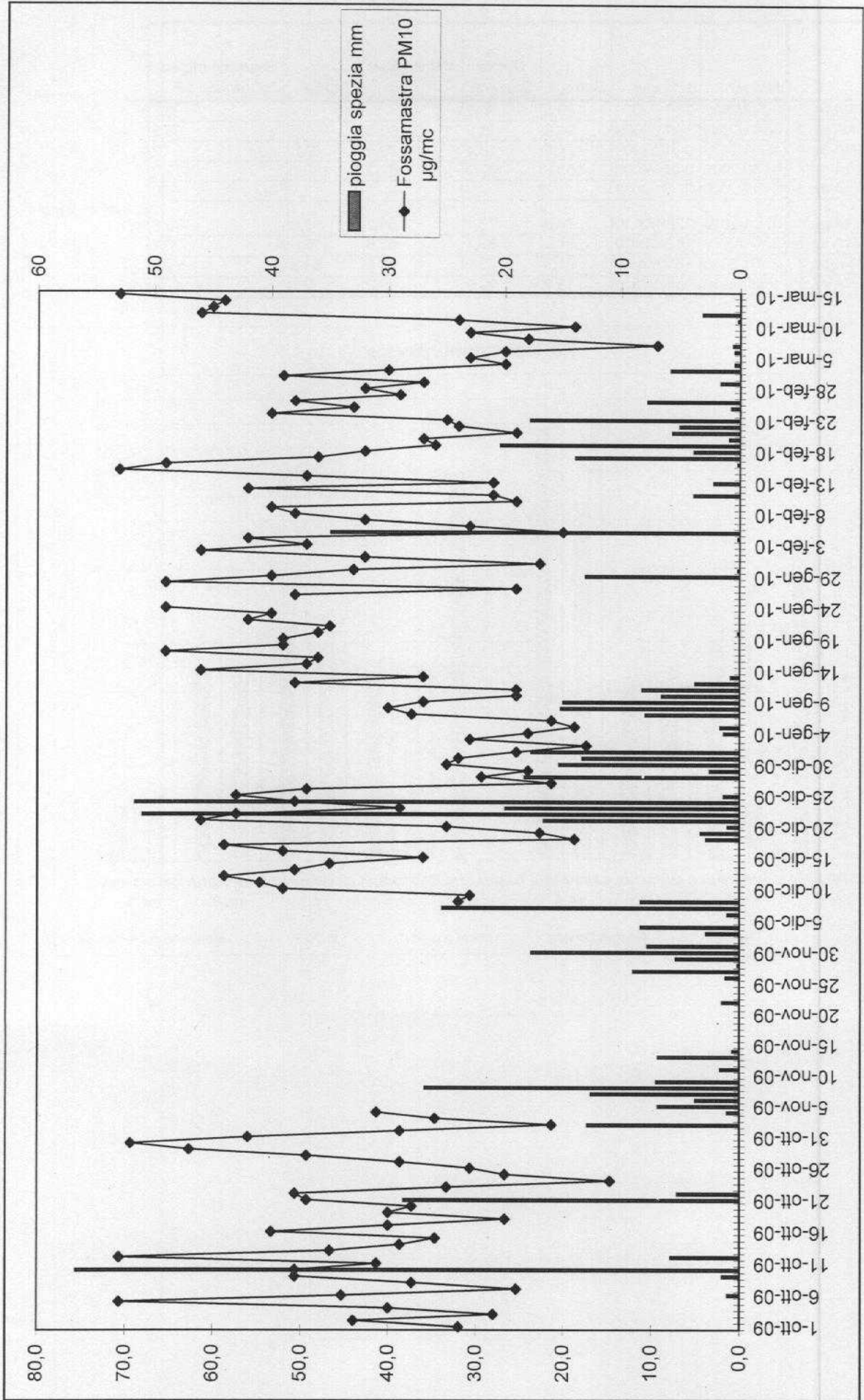


CAMPAGNA	Campione	Zolfo qualitativa SEM(%)
I CAMPAGNA	deposimetro c/o Battagli	0,0
	deposimetro c/o Nuova Darsena	0,0
	carbone prelevato da motonave	0,3
II CAMPAGNA	deposimetro c/o Battagli	0,0
	deposimetro c/o Nuova Darsena	0,0
	deposimetro c/o MM Pagliari	0,0
	deposimetro c/o Dipart. Spezia	0,0
	carbone prelevato da motonave	0,6
	polvere prelevata a terra c/o Nuova darsena	1,6
	polvere prelevata c/o impattatore PM2,5	0,0
polvere prelevata presso carbonile ENEL	0,0	
III CAMPAGNA (BIANCO)	deposimetro c/o Battagli	0,0
	deposimetro c/o Nuova Darsena	0,0
	deposimetro c/o MM Pagliari	0,6
	deposimetro c/o Dipart. Spezia	0,4
IV CAMPAGNA	deposimetro c/o Battagli	0,4
	deposimetro c/o Nuova Darsena	0,0
	deposimetro c/o MM Pagliari	0,3
	deposimetro c/o Dipart. Spezia	0,2
	carbone prelevato da motonave	0,4
VI CAMPAGNA	deposimetro c/o Battagli	0,3
	deposimetro c/o Nuova Darsena	0,2
	deposimetro c/o MM Pagliari	0,3
	deposimetro c/o Dipart. Spezia	0,1
	carbone prelevato da motonave Fortune Clover	1,3
	carbone prelevato da motonave Ocean Spirit	0,5
VII CAMPAGNA	deposimetro c/o Battagli	0,3
	deposimetro c/o Nuova Darsena	0,2
	deposimetro c/o MM Pagliari	0,2
	deposimetro c/o Dipart. Spezia	0,1
	carbone prelevato da motonave Jon Long Feng	0,6
	carbone prelevato da motonave Joyous Society	0,4
	carbone prelevato da motonave Lowlands	0,4
VIII CAMPAGNA (BIANCO)	deposimetro c/o Battagli	-
	deposimetro c/o Nuova Darsena	-
	deposimetro c/o MM Pagliari	-
	deposimetro c/o Dipart. Spezia	-
IX CAMPAGNA	deposimetro c/o Battagli	0,3
	deposimetro c/o Nuova Darsena	0,1
	deposimetro c/o MM Pagliari	0,1
	deposimetro c/o Dipart. Spezia	0,1
	carbone prelevato da motonave MBA LIBERTY	0,7
	carbone prelevato da motonave GREAT LOYALTY	0,3

PM10

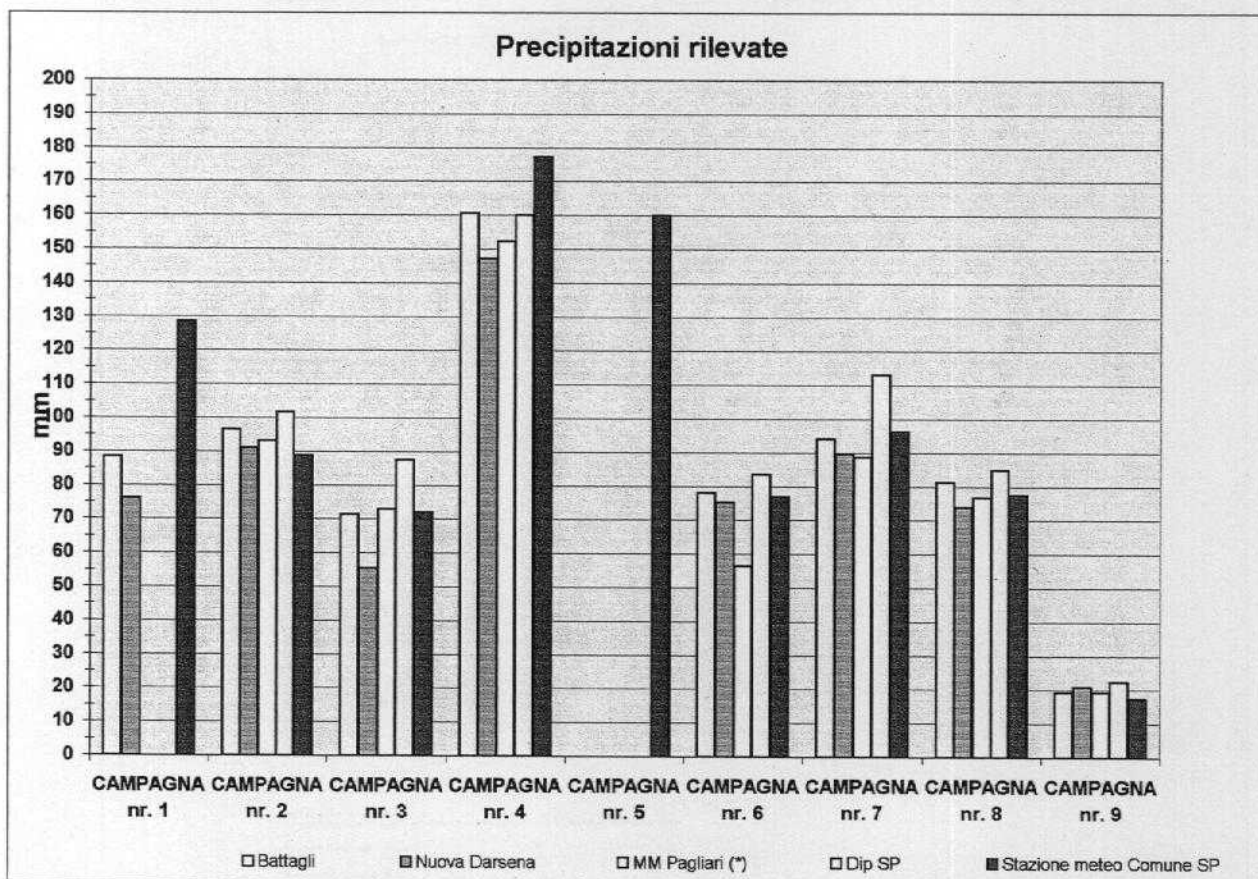


□ PM10 medi periodo 01/10 - 31/03



	data ini	data end	Battagli	Nuova Darsena	MM Pagliari (*)	Dip SP	Stazione meteo Comune SP
CAMPAGNA nr. 1	09/10/2009	26/10/2009	88,5	76,2	-	-	128,6
CAMPAGNA nr. 2	04/11/2009	16/11/2009	96,6	91,2	93,2	101,6	88,8
CAMPAGNA nr. 3	16/11/2009	04/12/2009	71,5	55,4	72,9	87,6	72
CAMPAGNA nr. 4	04/12/2009	24/12/2009	160,6	147,2	152,2	160,1	177,2
CAMPAGNA nr. 5	24/12/2009	07/01/2010	-	-	-	-	160
CAMPAGNA nr. 6	07/01/2010	22/01/2010	78,0	75,1	56,3	83,6	76,8
CAMPAGNA nr. 7	22/01/2010	18/02/2010	94,2	89,7	88,6	113,0	96,2
CAMPAGNA nr. 8	22/01/2010	18/02/2010	81,3	73,9	76,6	84,8	77,4
CAMPAGNA nr. 9	18/02/2010	15/03/2010	19,2	20,8	19,2	22,3	17,4

(*) installato in data 08/01



Provincia di La Spezia

8. Stazione di La Spezia

Nel mese di gennaio 2009, per la stazione di La Spezia, risulta un bilancio idrico positivo; tale trend è confermato a febbraio e consolidato a marzo. Una lieve inversione di tendenza si registra ad aprile e si accresce a maggio e giugno. A luglio i valori risultano al di sopra di quelli climatologici, mentre agosto vede un bilancio idrico negativo (-95%). Le precipitazioni di settembre risultano in linea con i valori medi, ma ad ottobre il bilancio torna nuovamente negativo. Un surplus idrico viene registrato nuovamente a novembre (+26%); precipitazioni decisamente abbondanti, talvolta anche a carattere nevoso con cumulate di qualche centimetro, sono state registrate a dicembre (+156%).

Il bilancio annuale del 2009 risulta positivo (+14%), come da Tabella 15.

Tabella 15. Valori Mensili

Mese	Pioggia media mensile	Anomalia		Variazione %	
		2008	2009	2008	2009
Gennaio	211.3	0.5	54.9	0	26
Febbraio	164.3	-79.9	38.1	-49	23
Marzo	152.9	-75.7	109.7	-50	72
Aprile	117.6	94.8	-22.6	81	-19
Maggio	97.0	-21.2	-66.2	-22	-68
Giugno	71.7	72.7	-29.9	101	-42
Luglio	25.5	-7.5	9.7	-29	38
Agosto	64.9	-63.1	-61.9	-97	-95
Settembre	112.2	-61.8	-1.0	-55	-1
Ottobre	195.4	-28.6	-135.2	-15	-69
Novembre	191.0	92.8	50.2	49	26
Dicembre	180.8	73.6	282.8	41	156
Anno	1584.6	-3.4	228.6	0	14

In Tabella 16 e Figura 8 sono confrontati i valori cumulati a scala stagionale, relativi al periodo tra settembre e dicembre 2009, con i rispettivi valori normali. Dal confronto emerge come a livello stagionali le precipitazioni dell'autunno risultino deficitarie (-17%). Tale tendenza si inverte nel primo mese invernale, che registra un surplus idrico pari al +156%.

Nel periodo analizzato il bilancio idrico complessivo si assesta su valori positivi (+29%).

Si ricorda che le precipitazioni del periodo considerato contribuiscono mediamente, per la stazione di La Spezia, per il 43% del valore annuale.

Tabella 16. Valori Stagionali

Stagione	Pioggia media stagionale	2009
Autunno	498.6	412.6
Dicembre	180.8	463.6
Totale (A+Dic)	679.4	876.2
Contr. (A+Dic)		43%
DEFICIT		29%

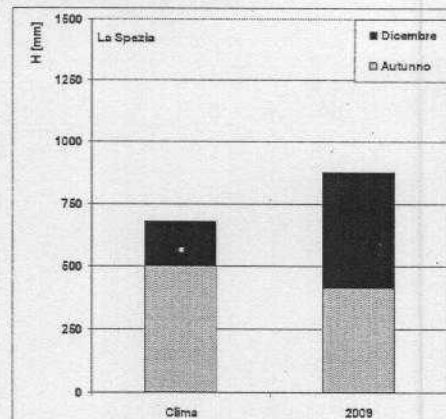


Figura 8: Valori Stagionali

Allegato 3
Rapporto ISTISAN 06/38

Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche

Edoardo Menichini, Gaetano Settimo, Giuseppe Viviano
per il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità
"Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"

Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

ISSN 1123-3117
Rapporti ISTISAN
06/38

Istituto Superiore di Sanità
Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche.
Edoardo Menichini, Gaetano Settimo, Giuseppe Viviano per il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità
"Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"
2006, v. 23 p. Rapporti ISTISAN 06/38

I metodi descritti consentono di determinare i flussi di deposizione atmosferica di alcuni inquinanti in cui misura è richiesta dalla Direttiva europea 2004/107/CE di prossimo recepimento in Italia. I metodi sono applicabili sia nelle stazioni di misura di fondo, così come richiesto dalla Direttiva, che in stazioni di altro tipo. Le deposizioni analizzate sono quelle totali, costituite dalla frazione secca più quella umida; vengono raccolte mediante esposizione passiva di un sistema "bottiglia più imbuto cilindrico" di dimensioni standardizzate, per un periodo compreso tra una settimana e un mese. I campioni depositati vengono filtrati, quindi si trattano sia il materiale particellare raccolto sul filtro che il filtrato. I metalli, dopo mineralizzazione del filtro e acidificazione del filtrato, vengono analizzati mediante GFAAS o ICP/MS. Gli idrocarburi policiclici aromatici vengono estratti con solvente e, dopo eventuale purificazione, determinati mediante GC/MS o HPLC/fluorescenza.

Parole chiave: BaP, Benzo(a)pirene, Deposimetro, Inquinamento atmosferico, Metodi analitici

Istituto Superiore di Sanità
Methods for the determination of arsenic, cadmium, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric depositions.
Edoardo Menichini, Gaetano Settimo, Giuseppe Viviano for the Working Group Istituto Superiore di Sanità
"Methodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"
2006, v. 23 p. Rapporti ISTISAN 06/38 (in Italian)

These methods enable the determination of the deposition rates of some atmospheric pollutants whose measurement is required by the European Directive 2004/107/EC. The methods are applicable both at background stations, as required by the Directive, and at other measurement stations. Total depositions are analysed as sums of dry and wet fractions: they are collected by passive exposure of a "bottle/cylindrical funnel" system with standardised dimensions, for a period covering one week to one month. The deposited samples are filtrated, then both the particulate matter collected on filter and the filtrate are processed. After filter mineralisation and filtrate acidification, the metals are determined by GFAAS or ICP/MS. Polycyclic aromatic hydrocarbons are solvent extracted, cleaned up if necessary, and determined by GC/MS or HPLC/fluorescence.

Keywords: Analytical methods, Atmospheric pollution, BaP, Benzo(a)pirene, Deposimeter

Per informazioni su questo documento scrivere a: gaetano.settimo@iss.it.

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it.

Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Pavia De Castro, Sara Modigliani e Sandra Salmeri*
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

© Istituto Superiore di Sanità 2006

Composizione del Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità
"Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"

Istituto Superiore di Sanità

Viviano Giuseppe (coordinatore)
di Domenico Alessandro
Fuselli Sergio
Mancini Achille
Menichini Edoardo
Merli Franco
Settimo Gaetano
Turio Baldassarri Luigi
Ziemański Giovanni
Sebastianelli Elena (segreteria)

APAT

Fortuna Fabio
ARPA Marche

Marcheggioni Massimo

CNR, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico

Guerrero Ettore

Rotatori Mauro

ENEA

Chiavari Salvatore

Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza sul Lavoro

Di Filippo Patrizia

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

Penna Marina

Ministero della Salute

Quaresima Emma

Ministero delle Attività Produttive

Puglisi Giuseppe

Provincia Autonoma di Trento

Cattori Bruno

Tava Maurizio

Regione Emilia Romagna

Pagotto Piero

Regione Lazio

Corso Maria Antonietta

Regione Lombardia

Fabris Piero

Regione Piemonte

Coniardi Carla

Regione Toscana

Romanelli Mario

Hanno inoltre contribuito alla definizione dei metodi:

ARPA Piemonte, Stefano Guerzoni (CNR, Istituto di Scienze Marine, Venezia), Simona Barbera (Istituto Superiore di Sanità), Angelo Ceccinato, Pierfrancesco Gigliucci e Adriana Pietrodangelo (CNR, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico, Moncalvetti), Alessandra Fino (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare), Maria Belli (APAT).

G. Settimo e G. Viviano hanno curato la preparazione del metodo per arsenico, cadmio e nichel.
E. Menichini e G. Settimo hanno curato la preparazione del metodo per gli idrocarburi policiclici aromatici.

INDICE

Premessa.....	v
Determinazione di arsenico, cadmio e nichel nelle deposizioni atmosferiche totali.....	1
1. Abbreviazioni e simboli.....	1
2. Oggetto.....	1
3. Misure di sicurezza.....	1
4. Principio del metodo.....	2
5. Interferenze.....	2
6. Reagenti.....	2
7. Apparecchiatura.....	2
8. Deposimetro.....	3
9. Pulizia del sistema di raccolta e del sistema filtrante.....	3
10. Conservazione dei campioni e degli standard.....	4
11. Campionamento.....	4
11.1 Campioni contenenti neve.....	4
12. Preparazione post-campionamento.....	5
13. Filtrazione.....	5
14. Mineralizzazione e analisi.....	6
15. Controllo di qualità.....	6
15.1. Bianco di processo.....	7
15.2. Efficienza di recupero.....	7
16. Calcolo dei risultati.....	7
17. Resoconto della determinazione.....	8

Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche totali.....

1. Abbreviazioni e simboli.....	9
2. Oggetto.....	9
3. Misure di sicurezza.....	9
4. Principio del metodo.....	10
5. Interferenze.....	10
6. Reagenti.....	11
7. Apparecchiatura.....	11
8. Deposimetro.....	12
9. Pulizia della vetreria.....	12
10. Conservazione dei campioni e degli standard.....	13
11. Campionamento.....	13
11.1 Campioni contenenti neve.....	14
12. Preparazione post-campionamento.....	14
13. Filtrazione.....	14
14. Estrazione.....	15
15. Purificazione e analisi.....	16
16. Controllo di qualità.....	17
16.1. Bianco di processo.....	17
16.2. Efficienza di recupero.....	17
16.3. Ripetibilità.....	17
17. Calcolo dei risultati.....	18
18. Resoconto della determinazione.....	18
Appendice.....	19

PREMESSA

La Direttiva europea 2004/107/CE del 15/12/2004 "concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente" richiede che vengano misurate le deposizioni atmosferiche totali di tali inquinanti in stazioni di campionamento "di fondo" da definirsi a livello nazionale. Quanto al metodo di riferimento da adottare, la Direttiva stabilisce che, in mancanza di un metodo CEN normalizzato, gli Stati membri sono autorizzati ad impiegare "metodi nazionali standard".

Tale Direttiva è in corso di recepimento in Italia. Poiché i metodi CEN per questi inquinanti sono in preparazione e non saranno pronti entro tempi brevi, il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare ha richiesto all'Istituto Superiore di Sanità di definire i metodi nazionali standard per quanto riguarda le deposizioni atmosferiche di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici.

Il reparto di Igiene dell'Arria dell'ISS ha ritenuto quindi, in accordo con lo stesso Ministero, che l'ambito più idoneo per la loro preparazione fosse il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali", in considerazione della presenza di esperti in materia di inquinamento atmosferico e dell'esperienza acquisita nella definizione di metodi di riferimento per gli inquinanti atmosferici.

Il Coordinatore del Gruppo di lavoro
Giuseppe Viviano

DETERMINAZIONE DI ARSENICO, CADMIO E NICHEL NELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE TOTALI

1. Abbreviazioni e simboli

d	giorno
GFAAS	spettroscopia di assorbimento atomico con forno di grafite
ICP/MS	plasma accoppiato induttivamente con spettrometria di massa
PTFE	politetrafluoroetilene
HDPE	polietilene ad alta densità

2. Oggetto

Descrizione di un metodo per la determinazione nelle deposizioni atmosferiche totali (frazione secca più umida) dei tre metalli (arsenico, cadmio e nichel) la cui determinazione è richiesta dalla Direttiva 2004/107/CE ("concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente", *Gazzetta ufficiale* UE L23/3 del 26/1/2005). Il metodo è applicabile anche alla determinazione del piombo.

Le procedure descritte comprendono le operazioni di prelievo dei campioni, mediante deposimetro del tipo "bottiglia+imbuto", e i controlli di qualità da eseguire; per quanto riguarda la mineralizzazione dei filtri e l'analisi, il metodo rimanda a una procedura già descritta in un metodo ufficiale.

Il metodo consente di determinare, con campionamenti mensili, flussi di deposizione di singoli metalli almeno nell'ordine di grandezza di $1 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

3. Misure di sicurezza

In considerazione della pericolosità associata alle sostanze oggetto di questo metodo, occorre prestare la massima attenzione affinché la custodia, l'uso e lo smaltimento degli standard, delle loro soluzioni, dei campioni mineralizzati e dei reagenti avvenga sempre con le dovute cautele e nel rispetto della normativa, per non causare danni agli operatori e all'ambiente.

L'utilizzo di acido nitrico e di perossido di idrogeno necessita della massima attenzione a causa del loro forte potere ossidante.

4. Principio del metodo

Le deposizioni vengono raccolte mediante esposizione di un sistema "bottiglia+imbuto cilindrico" cilindrico per un periodo compreso tra una settimana e un mese. Il campione nella bottiglia viene filtrato su filtro a membrana. Il filtro viene quindi mineralizzato in un sistema di digestione a microonde che utilizza acido nitrico e perossido di idrogeno. Il filtrato viene acidificato con acido nitrico. La soluzione acida proveniente dalla mineralizzazione e il filtrato

acidificato vengono analizzati mediante GFAAS o ICP/MS, impiegando la procedura descritta nella Norma UNI EN 14902. Lo schema relativo al trattamento del campione dopo il prelievo è riportato in Appendice.

Nota. La determinazione contemporanea degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e dei metalli richiede distinti campioni raccolti con due diversi deposimetri, anche se le apparecchiature e le procedure di campionamento sono sostanzialmente le stesse.

5. Interferenze

Le interferenze possono essere costituite da altri metalli presenti nel campione (il verificarsi di questa interferenza dipende dalla tecnica analitica adottata) e da contaminanti presenti nell'apparecchiatura. L'uso, in particolare, del sistema filtrante scrupolosamente pulito (paragrafo 9) e di reagenti ad elevata purezza aiuta a minimizzare i problemi dovuti alle interferenze. L'analisi del bianco di processo (paragrafo 15.1) consente di tenere sotto controllo eventuali interferenze provenienti dai materiali e dai reagenti.

6. Reagenti

La purezza di tutti i reagenti deve essere tale che l'analisi del bianco di processo soddisfi i criteri riportati nel paragrafo 15.1.

- 6.1. Acido nitrico, perossido di idrogeno: ad elevata purezza o per analisi in tracce.
- 6.2. Acqua ultrapura.

Nota. In mancanza di un sistema di produzione di acqua ultrapura, si può usare acqua bidistillata, previo controllo dell'assenza sia di segnali analitici relativi ai metalli da determinare sia di loro interferenti, nelle condizioni sperimentali di applicazione del metodo.

- 6.3. Altri reagenti relativi all'analisi dei campioni: fare riferimento alla Norma UNI EN 14902 (paragrafo 14).

7. Apparecchiatura

- 7.1. Normale attrezzatura di laboratorio.
- 7.2. Deposimetro: v. descrizione nel paragrafo 8.
- 7.3. Sistema filtrante in vetro borosilicato con supporto per filtro da 47 mm in vetro sinterizzato oppure su buchner, operante sotto vuoto mediante pompa ad acqua o pompa aspirante equivalente.
- 7.4. Sistema a microonde con contenitori a pressione in PTFE e inserti di quarzo.
- 7.5. Bilancia tecnica (se si intende conoscere la quantità di deposizione umida raccolta).
- 7.6. Pinzette con punte in PTFE.
- 7.7. Filtri in acetato di cellulosa o nitrato di cellulosa o esteri misti di cellulosa, diametro 47 mm e porosità 0,45 μm .
- 7.8. Guanti di cotone bianco.

7.9. Altre apparecchiature relative alla mineralizzazione e all'analisi dei campioni: fare riferimento alla Norma UNI EN 14902 (paragrafo 14).

Nota La purezza dei filtri viene verificata mediante il controllo del bianco di processo (paragrafo 15.1). Se il controllo analitico mostra interferenze, e un successivo controllo evidenzia che la contaminazione deriva dal filtro, quel lotto di filtri non può essere impiegato per la determinazione.

8. Deposimetro

Il deposimetro è costituito da una bottiglia di raccolta, es. da 5 L o 10 L (a seconda della piovosità prevista), munita di tappo (con guarnizione in PTFE), e da un sovrastante imbuto a parete cilindrica (diametro 25 cm \pm 10%, rapporto tra altezza del parete cilindrica e diametro pari a 1:1 o maggiore, gambo corto), entrambi in materiale plastico (es. HDPE). L'imbuto e la bottiglia devono essere separabili per facilitarne la pulizia e il trasporto. Nessuna parte del deposimetro destinata a possibile contatto con il campione può essere in materiale metallico o in vetro.

Nota 1. È possibile modificare la capacità della bottiglia di raccolta. Una bottiglia da 5 L con un imbuto da 25 cm di diametro è sufficiente per una precipitazione di circa 100 L/m² (corrispondenti ad una precipitazione di 100 mm). Se si prevede una precipitazione maggiore nel periodo di campionamento, è possibile utilizzare più bottiglie nel corso di tale periodo oppure aumentare la capacità della bottiglia. Una bottiglia da 10 L dà migliori garanzie di non perdere campione anche in caso di elevata piovosità, se non necessaria, tuttavia, si tenga presente la sua minor praticità nella manipolazione e nel trasporto.

Nota 2. Se si è interessati a conoscere la quantità di deposizione umida raccolta, la bottiglia viene pre-pesata.

Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce e al calore, con conseguente formazione di alghe, bottiglia e imbuto vengono alloggiati dentro un tubo in materiale plastico opaco il cui bordo superiore si trova all'altezza del bordo dell'imbuto. Per minimizzare il riscaldamento del campione raccolto, il tubo deve essere di colore chiaro e, tra il tubo e il sistema di raccolta in materiale plastico, deve esserci un'intercapedine d'aria.

Il tubo può essere munito, nella sua parte superiore, di un anello esterno per la protezione da animali e, in particolare, per impedire agli uccelli di utilizzare come posatoio il bordo del campionatore.

Tramite struttura di sostegno, il deposimetro viene posizionato in modo che il bordo superiore dell'imbuto si trovi ad un'altezza di ca. 180 cm.

Il deposimetro deve essere posizionato in un'area priva di ostacoli sovrastanti il deposimetro stesso, tali per cui i rimbalzi di gocce di pioggia o grandine possano entrare nell'imbuto di raccolta.

9. Pulizia del sistema di raccolta e del sistema filtrante

Tutta l'apparecchiatura deve essere pulita scrupolosamente per evitare ogni contaminazione del campione. Le procedure di pulizia possono variare con il tipo di campione e di trattamento adottato; quelle di seguito indicate sono riportate a titolo d'esempio.

In particolare, bisogna evitare di toccare la parete interna dell'imbuto e la parte inferiore del gambo che potrebbe venire in contatto con l'acqua raccolta: a tal fine, l'imbuto viene maneggiato con guanti, es. di cotone bianco.

Il primo lavaggio del sistema di raccolta (bottiglia e imbuto) deve essere effettuato appena possibile dopo l'uso, come segue. La bottiglia e l'imbuto dopo un primo lavaggio con acqua e sapone vengono lasciati per almeno 24 ore immersi in una soluzione acquosa al 2% HNO₃ e poi sciacquati, prima con acqua distillata e poi con acqua ultrapura. Dopo asciugatura la bottiglia viene tappata e l'imbuto viene conservato al riparo da contaminazioni esterne. L'ultimo lavaggio con acqua ultrapura, sia del sistema di raccolta (lavaggio della bottiglia e quello dell'imbuto combinati) e quello del sistema filtrante (paragrafo 13) possono essere conservati per eventuali controlli.

10. Conservazione dei campioni e degli standard

I campioni, a qualunque stadio del trattamento dopo il campionamento, vengono conservati in frigorifero a temperatura inferiore a 6 °C.

11. Campionamento

Per i criteri di scelta del sito di campionamento, si fa riferimento alla Direttiva 2004/107/CE, Allegato III.

La durata della raccolta di un singolo campione deve essere compresa tra una settimana e un mese (30 \pm 2 giorni; normalmente 1 mese civile). Campioni relativi a raccolte inferiori al mese possono essere uniti a formare un unico campione mensile (12 misure l'anno).

Nota. Nel caso di prelievi mensili, poiché la perdita di un campione per cause accidentali (rottture, contaminazioni, ecc.) comporterebbe un'interruzione non trascurabile nella copertura temporale, si può prevedere di effettuare un campionamento in duplicato: uno dei due campioni viene temporaneamente conservato nel caso fosse necessario come riserva.

Il tappo o il foglio di carta bibula, usati per chiudere o proteggere la bottiglia e l'imbuto, vengono rimossi nel sito di campionamento subito prima dell'esposizione.

Alla fine del campionamento, la bottiglia e l'imbuto vengono scollegati e, dopo aver chiuso la bottiglia con il tappo e avvolto l'imbuto con foglio di carta bibula, vengono trasportati in laboratorio protetti dalla luce e da possibili contaminazioni: la bottiglia viene chiusa con il tappo e avvolta in un contenitore scuro (es. una busta nera); l'imbuto viene chiuso con foglio di carta bibula sul bordo superiore e sul gambo e poi avvolto in contenitore scuro.

Il campione deve essere trasportato nella bottiglia di raccolta e non suddiviso per praticità in bottiglie più piccole, al fine di ridurre il rischio di contaminazione.

11.1 Campioni contenenti neve

Se nel sito di prelievo sono attese possibili precipitazioni nevose, l'imbuto di raccolta può essere equipaggiato con un dispositivo di riscaldamento. In mancanza di questo dispositivo, se si suppone che ci possa essere stata una precipitazione nevosa, si deve andare sul sito di

campionamento per un controllo. Se l'imbutto contiene neve, viene coperto, es. con foglio di carta bibula. Poi si sostituisce il sistema di raccolta (bottiglia e imbuto) con un altro pulito, si porta quello già esposto in un ambiente chiuso (al riparo da luce solare diretta) e si lascia fondere la neve. Se occorre, si ripete l'operazione per le successive precipitazioni nevose fino a completamento del periodo di campionamento. Alla fine di tale periodo, i campioni vengono uniti versandoli nell'ultima bottiglia di raccolta. Prima del versamento, il campione deve essere agitato per raccogliere e portare in sospensione eventuali particelle.

12. Preparazione post-campionamento

Una volta giunto in laboratorio, l'imbutto viene esaminato visivamente: se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite. Poi l'imbutto viene lavato con una soluzione acquosa al 2% HNO₃ (es. 100 mL) e successivamente con acqua ultrapura, raccogliendo i lavaggi in beuta.

Nota 1. Insetti e altri corpi estranei, a contatto con l'acido, possono causare problemi di contaminazione del campione, es. a causa dell'impiego di fitofarmaci.

Nota 2. La bottiglia viene pesata a questo punto della procedura, se si è interessati a conoscere la quantità di deposizione umida raccolta.

Nel caso la bottiglia sia priva di deposizione umida, vi vengono versati 200 mL di acqua ultrapura e si agita, cercando di raccogliere e portare in sospensione le particelle eventualmente adesive alla superficie interna della bottiglia.

Il campione raccolto (o l'acqua ultrapura aggiunta) ed il lavaggio dell'imbutto vengono conservati, rispettivamente nella bottiglia e nella beuta, in frigorifero e trattati entro 2 mesi.

13. Filtrazione

Dopo avere riportato il campione acquoso a temperatura ambiente, esso viene agitato, e sottoposto a filtrazione sotto vuoto su filtro in acetato di cellulosa o nitrato di cellulosa o esteri misti di cellulosa (paragrafo 7.7) raccogliendo il filtrato in una o più beute.

Nota 1. A seconda della quantità di materiale particellare raccolto, può essere necessario usare più di un filtro.

Si esamina visivamente il filtro su cui è stato raccolto il materiale particellare: se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite, sciacquandoli sopra il filtro stesso con acqua ultrapura.

La bottiglia viene lavata come segue: vi si aggiunge dapprima l'acqua acidula del lavaggio dell'imbutto (paragrafo 12); poi, la beuta che conteneva il lavaggio viene lavata con acqua ultrapura e anche quest'ultima viene aggiunta nella bottiglia; si aggiunge infine nella bottiglia parte del campione acquoso filtrato (già raccolto in una beuta).

Nota 2. L'aggiunta di parte del campione acquoso filtrato consente la riduzione dell'acidità dovuta alla soluzione di lavaggio dell'imbutto, evitando il possibile danneggiamento del filtro a membrana.

La soluzione presente nella bottiglia viene usata per sciacquare la bottiglia stessa e poi viene sottoposta a filtrazione sotto aspirazione, lavando ulteriormente la bottiglia con piccole aliquote di acqua ultrapura; queste ultime vengono anche utilizzate per il lavaggio del sistema di filtrazione.

Si misura il volume del campione filtrato combinato (costituito dal campione acquoso raccolto e dai vari lavaggi), e se ne preleva per la successiva analisi un'aliquota di volume noto che viene ulteriormente acidificata con HNO₃ concentrato.

Nota 3. Al fine di aumentare la sensibilità del metodo, nel caso di campioni abbondanti, si può concentrare l'aliquota da analizzare, a temperatura inferiore a 60 °C in bicchiere di PTFE sotto cappa aspirante.

14. Mineralizzazione e analisi

Il filtro (o l'insieme dei filtri, se sono stati necessari più di uno) viene trasferito in un idoneo inserto di quarzo minuto di lappo, insieme a 1 mL di HNO₃ concentrato (o più di 1 mL, se necessario a seconda del numero di filtri utilizzati). L'inserto viene quindi inserito in un contenitore di PTFE nel quale era stata preventivamente aggiunta una soluzione (es. 5 mL) di H₂O₂ al 5%.

Nota 1. La funzione del perossido di idrogeno è quella di assorbire i fumi acidi di ossidi di azoto, provenienti dalla riduzione dell'acido nitrico.

La mineralizzazione del filtro e l'analisi sia del filtro che del filtrato combinato acidificato vengono effettuate secondo la 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*).

L'analisi del campione deve consentire la determinazione della deposizione totale di As, Cd e Ni. Il metodo consente inoltre la determinazione del Pb e, in linea di principio, anche di altri metalli (ma non del Hg).

Nota 2. La Norma UNI EN 14902 è stato sviluppata e validata per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni. Per la determinazione di altri metalli, essa necessita quindi di essere verificata ed eventualmente adattata, sulla base di criteri equivalenti a quelli previsti nella Norma UNI EN 14902.

15. Controllo di qualità

I seguenti controlli devono essere effettuati:

- inizialmente, prima di effettuare il prelievo dei campioni reali;
- come controllo regolare, in linea di massima ogni 30 determinazioni od ogni sei mesi;
- ogniqualvolta si modifichi la procedura di trattamento dei campioni;
- limitatamente al controllo del bianco di processo, ogniqualvolta si cambi marca, tipo o lotto di un qualunque materiale.

Nota. Si raccomanda di programmare l'approvvigionamento di ogni materiale (filtri, reagenti, contenitori e lappi per la mineralizzazione, ecc.) in modo da effettuare un insieme quanto più numeroso possibile di determinazioni senza modificare marca, tipo e lotto di alcun materiale.

15.1. Bianco di processo

Il campione "bianco" (cioè, non esposto) è costituito da 500 mL di acqua ultrapura aggiunti in una bottiglia, lasciando scorrere parte dell'acqua lungo la parete dell'imbuto. Si sottopone tale campione all'intero processo analitico, a partire dal lavaggio dell'imbuto con una soluzione acquosa al 2% HNO₃, e poi sciacquati con acqua bidistillata e acqua ultrapura, (paragrafo 12), nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali.

Se l'analisi del bianco di processo rileva contaminazione dei metalli o di loro interferenti, occorre ricercare ed eliminare (o almeno ridurre a livelli trascurabili in funzione dell'obiettivo dell'indagine) la causa della contaminazione. Se, dopo questo tentativo, essi sono ancora presenti, occorre tenerne conto nel calcolo dei risultati, mediante opportune correzioni. In questo caso, la quantità della contaminazione deve essere calcolata come media di tre campioni, a causa della variabilità dell'intensità dei segnali nel bianco di processo.

15.2. Efficienza di recupero

Il controllo viene effettuato in triplicato su un campione "bianco" (paragrafo 15.1).

Si utilizza una soluzione contenente gli standard dei metalli da determinare. Un'aliquota, tale che le quantità risultanti dei metalli siano sull'ordine di grandezza di quelle attese nei campioni reali, viene aggiunta al campione "bianco" nella bottiglia. Si esegue l'intera procedura nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per i campioni reali.

Ai fini di una corretta applicazione del metodo in un determinato laboratorio, i controlli relativi all'efficienza di recupero devono essere effettuati da ognuno dei potenziali operatori di quel laboratorio.

16. Calcolo dei risultati

Il flusso di deposizione del singolo metallo nel campione prelevato viene calcolato separatamente per filtro e filtrato, mediante la seguente equazione:

$$Flusso = \frac{C \cdot V}{A \cdot t}$$

dove

Flusso è il flusso di deposizione, in $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$

C è la concentrazione del metallo nell'aliquota analizzata, in $\mu\text{g/mL}$ (eventualmente corretta se l'aliquota prelevata per l'analisi strumentale è stata concentrata)

V è il volume finale del campione (prima dell'analisi strumentale, per il filtro; prima del prelievo dell'aliquota da acidificare per l'analisi strumentale, per il filtrato), in mL

A è l'area di raccolta (area dell'imbuto), in m^2

t è la durata del prelievo, in d

Flusso di deposizione totale = flusso calcolato per il filtro+ flusso calcolato per il filtrato

17. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate almeno le seguenti indicazioni:

17.1. Esatta indicazione del punto di campionamento, possibilmente con georeferenziazione.

17.2. Descrizione della tipologia del sito e della stazione, secondo i criteri indicati nel decreto di recepimento della Direttiva 2004/107/CE.

17.3. Data e ora di inizio e fine prelievo.

17.4. Riferimento al presente metodo.

17.5. Eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso ed eventuali particolarità rilevate durante il campionamento (es. anomali emissioni potenziali di metalli, anomali situazioni meteorologiche) o durante l'applicazione del metodo.

17.6. Risultati.

17.7. Limite di rivelabilità stimato per i metalli determinati (in particolare, per quelli risultati "non rivelabili").

Nota.

Per il trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità, si raccomanda di applicare il

protocollo riportato nel Rapporto Istitisan 04/15 (Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità

"Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali".

Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici, ISS,

2004)

DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI NELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE TOTALI

1. Abbreviazioni e simboli

BaP	benzo[a]pirene
CV	coefficiente di variazione
d	giorno
DCM	diclorometano
GC	gascromatografia
GC/FID	gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma
GC/MS	gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa
IPLC	cromatografia liquida ad alta prestazione
HPLC/FL	cromatografia liquida ad alta prestazione con rivelatore a fluorescenza
IPA	idrocarburi policiclici aromatici
PTFE	politetrafluoroetilene
tg	tempo di ritenzione

2. Oggetto

Descrizione di un metodo per la determinazione degli IPA nelle deposizioni atmosferiche totali (frazione secca più umida). Le procedure descritte comprendono il prelievo, mediante deposimetro del tipo "bottiglia+imbuto", e l'estrazione dei campioni, per la purificazione e l'analisi; il metodo rimanda a procedure già descritte in metodi ufficiali.

Il metodo è applicabile, in particolare, agli IPA la cui determinazione è richiesta dalla Direttiva 2004/107/CE (concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente; *Gazzetta Ufficiale* UE L23/3 del 26/1/2005): benzo[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenz[a,h]antracene.

Il metodo consente di determinare, con campionamenti mensili, flussi di deposizione di singoli IPA almeno nell'ordine di grandezza di $1 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

3. Misure di sicurezza

In considerazione dell'attività cancerogena associata alle sostanze oggetto di questo metodo, occorre prestare la massima attenzione affinché la custodia, l'uso e lo smaltimento degli IPA, delle loro soluzioni, dei campioni estratti e dei reagenti avvenga sempre con le dovute cautele e nel rispetto della normativa, per non causare danni agli operatori e all'ambiente.

4. Principio del metodo

Le deposizioni vengono raccolte mediante esposizione di un sistema "bottiglia+imbuto cilindrico" cilindrico per un periodo compreso tra una settimana e un mese. Il campione nella bottiglia viene filtrato su filtro in fibra di vetro: filtro e filtrato vengono sottoposti a estrazione con DCM, rispettivamente mediante ultrasuoni e in imbuto separatore. I lavaggi diclorometanici della bottiglia e dell'imbuto vengono combinati e filtrati anch'essi su filtro in fibra di vetro: il filtro e il filtrato vengono combinati, rispettivamente, con il filtro e il filtrato provenienti dal campione nella bottiglia e quindi estratti con essi. Tutti gli estratti vengono combinati, essiccati e concentrati. L'eventuale purificazione dell'estratto e l'analisi, mediante GC/MS o HPLC/FL, vengono condotte impiegando le procedure descritte in uno dei metodi standard (ISO, CEN o italiano) disponibili per l'aria ambiente. Lo schema relativo al trattamento del campione dopo il prelievo è riportato in Appendice.

Nota. La determinazione contemporanea degli IPA e dei metalli pesanti richiede distinti campioni raccolti con due diversi deposimetri, anche se le apparecchiature e le procedure di campionamento sono sostanzialmente le stesse.

5. Interferenze

Le interferenze possono essere costituite, oltre che da altri IPA presenti nel campione, anche da contaminanti presenti nei solventi, nei reagenti, nella vetreria ed in altra attrezzatura di laboratorio. L'uso, in particolare, di vetreria scrupolosamente pulita (paragrafo 9) e di solventi ad elevata purezza aiuta a minimizzare i problemi dovuti alle interferenze. L'analisi del bianco di processo (paragrafo 16.1) consente di tenere sotto controllo eventuali interferenze provenienti dai materiali e dai reagenti.

In HPLC, interferisce qualunque composto fluorescente che, presente nel campione dopo la purificazione, eluisca con k_r approssimativamente uguale a quello degli IPA da determinare.

L'esposizione a calore e a luce ultravioletta (paragrafo 7.15) può causare degradazione degli IPA durante il prelievo, la conservazione e il trattamento del campione.

6. Reagenti

La purezza di tutti i reagenti deve essere tale che l'analisi del bianco di processo soddisfi i criteri riportati nel paragrafo 16.1.

- 6.1. Acetone, diclorometano, *n*-esano, toluene: ad elevata purezza (per analisi o per HPLC o equivalente).
- 6.2. Acqua ultrapura.

Nota 1. In mancanza di un sistema di produzione di acqua ultrapura, si può usare acqua bidistillata, previo controllo della non rivelabilità degli IPA o di loro interferenti, nelle condizioni sperimentali del metodo.

- 6.3. Solfato di sodio anidro, per analisi.
- 6.4. Cloruro di sodio, per analisi.
- 6.5. Standard surrogati: fare riferimento al metodo da adottare per l'analisi (paragrafo 15).

Nota 2. Lo standard surrogato è una sostanza (IPA o altro composto polimerico) che si aggiunge ad ogni campione, prima della filtrazione del campione raccolto. Esso consente di stimare l'efficienza di recupero degli IPA relativamente al trattamento del singolo campione (esclusa la fase del campionamento). Più in generale, conoscendo il recupero nelle condizioni del metodo (determinato in prove replicate sul bianco di processo), esso consente di tenere sotto controllo l'efficienza di recupero del metodo e l'applicazione sostanzialmente corretta del metodo al singolo campione in esame; consente, cioè, di verificare l'assenza di errori grossolani nel trattamento del campione. Lo standard surrogato deve avere le seguenti caratteristiche: (a) recupero simile a quella degli IPA da determinare; (b) presenza in quantità non rivelabili o trascurabili nella matrice in esame e nel bianco di processo; (c) isocromatografico (GC o HPLC) compreso nell'intervallo dei tempi degli IPA da determinare; (d) isocromatografico tale che il segnale esca in una zona quanto più possibile libera da interferenti.

6.6. Altri reagenti relativi alla purificazione e all'analisi dei campioni: fare riferimento al relativo metodo da adottare (paragrafo 15).

7. Apparecchiatura

- 7.1. Normale attrezzatura di laboratorio.
- 7.2. Deposimetro: v. descrizione nel paragrafo 8.
- 7.3. Sistema filtrante in vetro borosilicato con supporto per filtro da 47 mm in vetro smerigliato oppure su buchner, operante sotto vuoto mediante pompa ad acqua o pompa aspirante equivalente.
- 7.4. Evaporatore rotante, collegato ad una pompa da vuoto ad acqua (o sistema equivalente), con controllo della temperatura del bagno.
- 7.5. Vasca a ultrasuoni.
- 7.6. Bilancia tecnica (se si intende conoscere la quantità di deposizione umida raccolta).
- 7.7. Palloni per evaporatore rotante in vetro scuro.
- 7.8. Fialoncini (vials) in vetro a fondo conico, con tappo a vite munito di guarnizione in PTFE.
- 7.9. Pinzette con punte rivestite in PTFE.
- 7.10. Filtri in fibra di vetro, diametro 47 mm, senza leganti organici.

Nota 1. La purezza dei filtri viene verificata mediante il controllo del bianco di processo (paragrafo 16.1). Se il cromatogramma mostra interferenze, e un successivo controllo evidenzia che la contaminazione deriva dal filtro, quel lotto di filtri non può essere impiegato per la determinazione. La contaminazione di natura organica dei filtri può essere ridotta o sostanzialmente eliminata mediante riscaldamento, es. a 300 °C per almeno 12 ore. Occorre tuttavia prestare attenzione al fatto che i filtri così trattati possono diventare fragili.

- 7.11. Ovatta sgrassata (es. mediante estrazione in Soxhlet con *n*-esano per una notte).
- 7.12. Rotolo di foglio d'alluminio.

Nota 2. Il foglio d'alluminio deve essere pre-lavato sul lato a contatto con l'apparecchiatura, es. con *n*-esano, o in alternativa occorre verificare che esso sia privo di interferenze.

- 7.13. Guanti di cotone bianco.

7.14. Altre apparecchiature relative alla purificazione e all'analisi dei campioni: fare riferimento al relativo metodo da adottare (paragrafo 15).

7.15. Illuminazione del laboratorio: usare illuminazione al tungsteno. Le lampade fluorescenti possono essere usate solo se fornite di schermo per le radiazioni ultraviolette. Deve essere evitata l'esposizione a luce solare diretta dei campioni durante la raccolta e a qualunque stadio della procedura, e degli standard di IPA in soluzione.

8. Deposimetro

Il deposimetro è costituito da una bottiglia di raccolta, es. da 5 L o 10 L (a seconda della piovosità prevista), munita di tappo (smerigliato o in PTFE) o a vite con guarnizione in PTFE), e da un sovrastante imbuto a parete cilindrica (diametro 25 cm \pm 10%, rapporto tra altezza della parete cilindrica e diametro pari a 1:1 o maggiore, gambo corto), entrambi in vetro giallo borosilicato o Pyrex o Duran (o equivalente). L'imbuto e la bottiglia devono essere separabili per facilitare la pulizia e il trasporto. Nessuna parte del deposimetro destinata a possibile contatto con il campione può essere in materiale plastico (eccetto PTFE).

Nota. È possibile modificare la capacità della bottiglia di raccolta. Una bottiglia da 5 L con un imbuto da 25 cm di diametro è sufficiente per una precipitazione di circa 100 L/m² (corrispondenti ad una precipitazione di 100 mm). Se si prevede una precipitazione maggiore nel periodo di campionamento, è possibile utilizzare più bottiglie nel corso di tale periodo oppure aumentare la capacità della bottiglia. Una bottiglia da 10 L dà migliori garanzie di non perdere campione anche in caso di elevata piovosità, se non necessaria, tuttavia, si tenga presente la sua minor praticità nella manipolazione e nel trasporto.

Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce, bottiglia e imbuto vengono alloggiati dentro un tubo in materiale opaco il cui bordo superiore si trova all'altezza del bordo dell'imbuto. Per minimizzare il riscaldamento del campione raccolto, il tubo deve essere di colore chiaro e, tra il tubo e il sistema di raccolta in vetro, deve esserci un'intercapedine d'aria.

Il tubo può essere munito, nella sua parte superiore, di un anello esterno per la protezione da animali e, in particolare, per impedire agli uccelli di utilizzare come posatoio il bordo del campionario.

Tramite struttura di sostegno, il deposimetro viene posizionato in modo che il bordo superiore dell'imbuto si trovi ad un'altezza di ca. 180 cm.

Il deposimetro deve essere posizionato in un'area priva di ostacoli sovrastanti il deposimetro stesso, tali per cui i rimbalzi di gocce di pioggia o grandine possano entrare nell'imbuto di raccolta.

9. Pulizia della vetreria

Tutta la vetreria deve essere pulita scrupolosamente per evitare ogni contaminazione del campione. Le procedure di pulizia possono variare con il tipo di campione e di trattamento adottato; quelle di seguito indicate sono riportate a titolo d'esempio.

In particolare, bisogna evitare di toccare la parete interna dell'imbuto e la parte inferiore del gambo che potrebbe venire in contatto con l'acqua raccolta: a tal fine, l'imbuto viene maneggiato con guanti, es. di cotone bianco.

Il primo lavaggio della vetreria deve essere effettuato appena possibile dopo l'uso, come segue.

La bottiglia e l'imbuto vengono sciacquati in successione, prima abbondantemente con acetone e acqua distillata, e poi con acqua ultrapura, acetone per analisi e infine *n*-esano. La rimanente vetreria viene sciacquata abbondantemente con l'ultimo solvente impiegato (con acetone nel caso sia stata a contatto con una fase acquosa) e poi con acetone per analisi e infine *n*-esano.

L'ultimo lavaggio esamico del sistema di raccolta (lavaggio della bottiglia e quello dell'imbuto combinati) e quello del sistema filtrante (paragrafo 13) possono essere conservati per eventuali controlli.

Una volta evaporato il residuo di *n*-esano dalle pareti, la vetreria viene conservata chiusa con l'eventuale tappo o avvolta in foglio d'alluminio.

Se si intende conoscere la quantità di deposizione umida raccolta, la bottiglia viene pesata.

10. Conservazione dei campioni e degli standard

I campioni, a qualunque stadio del trattamento dopo il campionamento, così come gli standard sia puri che in soluzione, devono essere conservati in frigorifero a temperatura inferiore a 6 °C.

11. Campionamento

Per i criteri di scelta del sito di campionamento, si fa riferimento alla Direttiva 2004/107/CE, Allegato III.

La durata della raccolta di un singolo campione deve essere compresa tra una settimana e un mese (30 ± 2 giorni, normalmente 1 mese civile). Campioni relativi a raccolte inferiori al mese possono essere uniti a formare un unico campione mensile (12 misure l'anno).

Nota. Nel caso di prelievi mensili, poiché la perdita di un campione per cause accidentali (rotture, contaminazioni, ecc.) comporterebbe un'interruzione non trascurabile nella esperienza temporale, si può prevedere di effettuare un campionamento in duplicato: uno dei due campioni viene temporaneamente conservato nel caso fosse necessario come riserva.

Il tappo o il foglio d'alluminio, usati per chiudere o proteggere la vetreria del sistema di raccolta, vengono rimossi nel sito di campionamento subito prima dell'esposizione.

Alla fine del campionamento, la bottiglia e l'imbuto vengono scollegati e trasportati in laboratorio protetti dalla luce e da possibili contaminazioni: la bottiglia viene chiusa con il tappo e avvolta in un contenitore scuro (es. una busta nera); l'imbuto viene chiuso con foglio d'alluminio sul bordo superiore e sul gambo e poi avvolto in contenitore scuro.

Il campione deve essere trasportato nella bottiglia di raccolta e non suddiviso per praticità in bottiglie più piccole, al fine di ridurre il rischio di contaminazione da vetreria.

11.1. Campioni contenenti neve

Se nel sito di prelievo sono attese possibili precipitazioni nevose, l'imbuto di raccolta può essere equipaggiato con un dispositivo di riscaldamento. In mancanza di questo dispositivo, se

si suppone che ci possa essere stata una precipitazione nevosa, si deve andare sul sito di campionamento per un controllo. Se l'imbuto contiene neve, viene coperto, es. con foglio d'alluminio. Poi si sostituisce il sistema di raccolta (bottiglia e imbuto) con un altro pulito, si porta quello già esposto in un ambiente chiuso (al riparo da luce solare diretta) e si lascia fondere la neve. Se occorre, si ripete l'operazione per le successive precipitazioni nevose fino a completamento del periodo di campionamento. Alla fine di tale periodo, i campioni vengono uniti versandoli nell'ultima bottiglia di raccolta. Prima del versamento, il campione deve essere agitato per raccogliere e portare in sospensione eventuali particelle.

12. Preparazione post-campionamento

Una volta giunto in laboratorio, l'imbuto viene esaminato visivamente; se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite sciacquandoli con acqua ultrapura e raccogliendo l'acqua di lavaggio in una beuta. Poi l'imbuto viene lavato con acetone, raccogliendo i lavaggi in una beuta (diversa da quella con l'acqua). Infine, l'imbuto viene pulito con un batuffolo di ovatta sgrassata (paragrafo 7.11) per raccogliere le particelle adese al vetro, conservando l'ovatta.

Nota. Insetti e altri corpi estranei, a contatto con il solvente organico d'estrazione, possono causare problemi di contaminazione del campione.

La bottiglia viene pesata, se si è interessati a conoscere la quantità di deposizione umida raccolta. Nel caso la bottiglia sia priva di deposizione umida, vi vengono versati 200 mL di acqua ultrapura e si agita, cercando di raccogliere e portare in sospensione le particelle eventualmente adese al vetro.

Il campione raccolto (o l'acqua ultrapura aggiunta), i lavaggi acquosi e acetomici dell'imbuto, e l'ovatta vengono conservati in frigorifero e trattati entro 2 mesi.

13. Filtrazione

Dopo avere riportato il campione acquoso a temperatura ambiente, si aggiunge dentro la bottiglia di raccolta lo standard surrogato o la miscela di standard surrogati (paragrafo 6.5; in funzione del metodo analitico che sarà adottato), disciolto/a in un piccolo volume di solvente organico, es. in 100 µL di toluene, in quantità tale da risultare dell'ordine di grandezza atteso degli IPA da determinare nel campione.

Il campione viene quindi agitato, cercando di raccogliere e portare in sospensione le particelle eventualmente adese al vetro, e sottoposto a filtrazione sotto vuoto su filtro in fibra di vetro (paragrafo 7.10) raccogliendo il filtrato in una beuta.

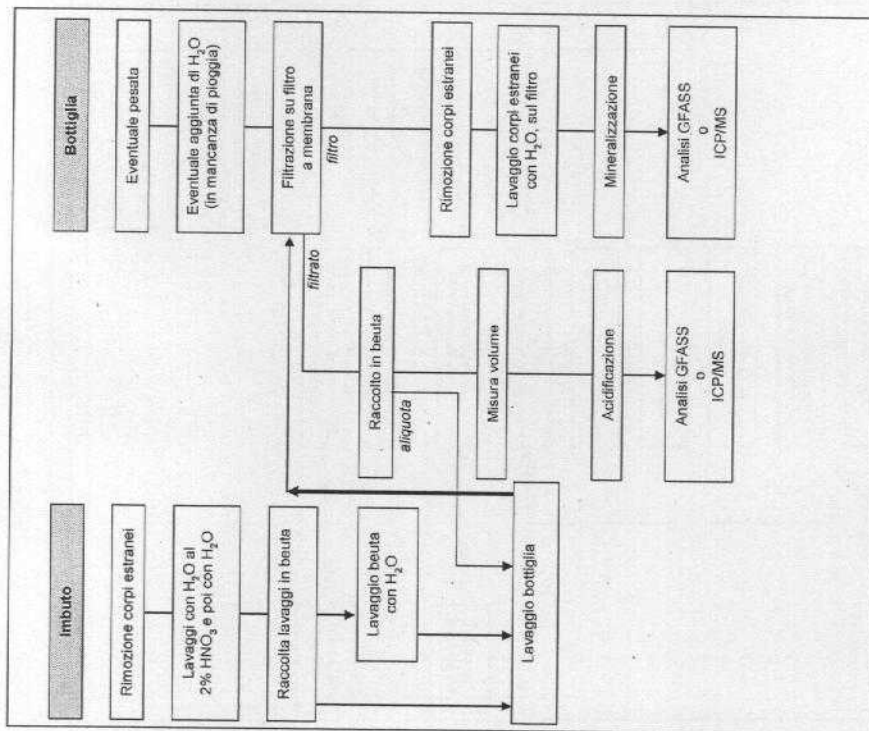
Nota. A seconda della quantità di materiale particellare raccolto, può essere necessario usare più di un filtro.

Si esaminano visivamente i filtri su cui è stato raccolto il materiale particellare: se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite, sciacquandoli sopra il filtro stesso con acqua ultrapura: a tal fine si utilizza l'eventuale acqua di lavaggio proveniente dalla pulizia dell'imbuto (paragrafo 12); si completa

Appendice

Schemi relativi al trattamento del campione dopo il prelievo

Schema relativo alla deposizione totale (frazione secca più umida) di arsenico, cadmio e nichel: trattamento post-campionamento



Schema relativo alla deposizione totale (frazione secca più umida) di idrocarburi policiclici aromatici: trattamento post-campionamento

