

SENATO DELLA REPUBBLICA

————— XIV LEGISLATURA —————

N. 340

ATTO DEL GOVERNO SOTTOPOSTO A PARERE PARLAMENTARE

Schema di decreto legislativo recante: «Recepimento della direttiva 2002/3/CE relativa all'ozono nell'aria»

(Parere ai sensi dell'articolo 1, comma 3, della legge 3 febbraio 2003, n. 14)

(Trasmesso alla Presidenza del Senato il 13 febbraio 2004)

Relazione illustrativa dello schema di decreto legislativo di recepimento della direttiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 febbraio 2002, relativa all'ozono nell'aria

Il presente schema di decreto legislativo, in attuazione della legge 3 febbraio 2003, n. 14 (legge comunitaria del 2003), recepisce la direttiva 2002/3/CE, relativa all'ozono nell'aria.

~~Tale direttiva è stata adottata in attuazione della precedente direttiva 1996/62/CE, la quale ha introdotto una normativa quadro in materia di qualità dell'aria ed ha previsto la successiva adozione di una serie di direttive settoriali relative a specifiche sostanze inquinanti.~~

Al riguardo si deve preliminarmente osservare che la direttiva quadro 1996/62 è stata recepita, nel nostro ordinamento, attraverso il decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, il quale demanda ad appositi regolamenti ministeriali l'attuazione delle predette direttive settoriali.

La direttiva 2002/3 presenta, tuttavia, una serie di aspetti particolari e di deroghe alle disposizioni della direttiva 1996/62, tali da esigere, per il recepimento, il ricorso ad uno strumento normativo equivalente al decreto legislativo n. 351 del 1999.

Ciò in quanto l'ozono si differenzia sensibilmente dalle altre sostanze lesive dell'aria a causa delle modalità di formazione e delle caratteristiche di persistenza.

In particolare, tale direttiva definisce, in relazione all'ozono, appositi valori bersaglio, obiettivi a lungo termine, soglie di allarme e soglie di informazione e prevede che gli Stati adottino apposite misure per il raggiungimento di tali valori ed obiettivi e in caso di superamento o di rischio di superamento di tali soglie. Secondo quanto previsto dalla direttiva, nel decreto è specificato che tali misure devono essere proporzionate ed efficaci dal punto di vista dei costi; la loro adozione, infatti, non è obbligatoria per gli Stati qualora, dall'analisi dei costi-benefici, esse dovessero risultare sproporzionate.

In assenza di misure proporzionate idonee a garantire il rispetto dei valori bersaglio entro i termini indicati o il rispetto degli obiettivi a lungo termine, le regioni sono, comunque, tenute ad adottare le misure proporzionate atte a conseguire tali valori in tempi diversi e le misure proporzionate idonee a migliorare la qualità dell'aria nell'ottica di un successivo conseguimento di tali obiettivi.

La definizione dei criteri necessari ad individuare le misure proporzionate è rimessa ad un successivo decreto ministeriale.

Il presente decreto, in attuazione delle suddette disposizioni, demanda alle regioni e alle province autonome il compito di:

- a) predisporre piani o programmi finalizzati al conseguimento dei valori bersaglio entro le date allo scopo previste, nelle zone in cui tali valori sono superati, salvo quando ciò non sia realizzabile tramite misure proporzionate,
- b) adottare misure efficaci dal punto di vista dei costi, purché proporzionate, finalizzate al conseguimento degli obiettivi a lungo termine, nelle zone in cui tali obiettivi sono superati,
- c) adottare misure finalizzate al mantenimento della qualità dell'aria nelle zone in cui gli obiettivi sono rispettati.

Le regioni e le province autonome individuano le zone in oggetto sulla base di una valutazione da effettuare nel rispetto dei criteri disciplinati dagli allegati del decreto.

A tal fine sono individuati i criteri per la scelta del numero e l'ubicazione dei punti di campionamento e sono individuati i casi in cui è necessario effettuare la misurazione continua in siti fissi, nonché i casi in cui la stessa può essere integrata o sostituita con altre tecniche di valutazione, come l'utilizzo di modelli.

Relativamente alle soglie di allarme si prevede inoltre l'adozione, da parte delle regioni e province autonome di appositi piani di azione per le zone in cui sussista un superamento o un rischio di superamento delle stesse e l'adozione di provvedimenti puntuali da parte dell'autorità competente a gestire le situazioni di emergenza appositamente individuata dalle regioni. Le regioni e le province autonome non sono tenute all'adozione del piano d'azione nel caso in cui accertino che non sussiste una possibilità significativa di ridurre il rischio, la durata o la gravità dei superamenti, tenuto conto delle condizioni geografiche, meteorologiche ed economiche.

Relativamente alle soglie di informazione si prevede infine l'obbligo, per le regioni e le altre autorità competenti, di fornire precise e puntuali notizie circa i superamenti di tali soglie al pubblico e alle strutture sanitarie della zona.

Tra gli elementi di novità del decreto si segnala in particolare l'obbligo di provvedere alla misurazione dei precursori dell'ozono (ossidi di azoto e composti organici volatili), attraverso punti di campionamento in siti fissi e campagne di misurazione.

Il decreto disciplina, altresì, le modalità di cooperazione tra Stati gli appartenenti alla Comunità europea nell'adempimento degli obblighi previsti dalla direttiva e stabilisce gli atti e le informazioni che le regioni e le province autonome devono inviare al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, per il tramite dell'APAT, ai fini del successivo inoltro alla Commissione europea.

Il decreto, inoltre, abroga le disposizioni concernenti l'ozono contenute in una serie di decreti precedenti ed introduce una disciplina transitoria al fine di assicurare la continuità della attività di pianificazione.

Infine, per quanto attiene ai profili economici delle disposizioni del decreto, si precisa che dalle stesse non possono derivare nuovi o maggiori oneri per la finanza pubblica e che le attività in esso previste sono volte nell'ambito degli ordinari stanziamenti di bilancio allo scopo finalizzati, a legislazione vigente.

Si illustrano di seguito i singoli articoli del provvedimento.

Articolo 1 (articolo 1 della direttiva)

L'articolo stabilisce le finalità e il campo di applicazione del decreto.

Articolo 2 (articolo 2 della direttiva)

L'articolo individua le definizioni di alcuni termini utilizzati nel decreto e rinvia, per quanto non espressamente previsto, all'articolo 2 del decreto legislativo n. 351/99.

Articolo 3 (articolo 3 della direttiva)

L'articolo fa riferimento ai valori bersaglio per le concentrazioni di ozono, stabiliti nella II parte dell'Allegato I, e all'obbligo, per le regioni e province autonome, di stilare un elenco delle zone e degli agglomerati in cui tali valori sono superati. In tali casi, le regioni e province autonome sono tenute ad elaborare, attuare e mettere a disposizione del pubblico piani e programmi contenenti misure proporzionate finalizzate al raggiungimento dei valori bersaglio, secondo le modalità indicate nell'allegato V del decreto 351/99, in attesa della definizione di criteri da fissare con successivo decreto ministeriale. In assenza di misure proporzionate idonee a garantire il rispetto dei valori bersaglio entro i termini indicati, le regioni e le province autonome sono, comunque, tenute ad adottare le misure proporzionate atte a conseguire tali valori in tempi diversi e le misure proporzionate atte a migliorare la qualità dell'aria nell'ottica di un successivo conseguimento di tali obiettivi.

Articolo 4 (articoli 4 e 5 della direttiva)

L'articolo fa riferimento all'Allegato I, parte III, che stabilisce gli obiettivi a lungo termine per le concentrazioni di ozono nell'aria. Anche in questo caso, le regioni e le province autonome sono tenute a stilare l'elenco delle zone e degli agglomerati in cui i valori superano gli obiettivi a lungo termine, ma sono inferiori o uguali ai valori bersaglio e ad attuare misure efficaci sotto il profilo dei costi e proporzionate finalizzate a migliorare la qualità dell'aria. Per le zone e gli agglomerati nei quali invece i livelli di ozono sono conformi agli obiettivi a lungo termine, tali autorità provvedono invece a mantenere i livelli al di sotto degli obiettivi a lungo termine e adottano misure proporzionate per preservare la migliore qualità dell'aria.

Articolo 5 (articoli 6 e 7 della direttiva)

L'articolo fissa le soglie di allarme e le soglie di informazione per le concentrazioni di ozono in aria. In caso di superamento o di rischio di superamento delle soglie di allarme, prevede l'adozione di appositi piani di azione contenenti misure a breve termine, tenendo conto delle circostanze locali. Il piano di azione può non essere adottato solo nel caso in cui si accerti che non sussiste una possibilità significativa di ridurre il rischio, la durata o la gravità dei superamenti, tenuto conto delle condizioni geografiche, meteorologiche ed economiche.

Articoli 6 (articoli 9 della direttiva)

L'articolo fissa i criteri secondo i quali effettuare in via preliminare e, successivamente, a regime la valutazione della qualità dell'aria con riferimento all'ozono. In particolare, detta i criteri per l'ubicazione e per l'individuazione del numero minimo di punti di campionamento ai fini della misurazione continua in siti fissi dei livelli di ozono, in base alla presenza o meno, negli ultimi cinque anni, di superamenti degli obiettivi a lungo termine, nonché per il monitoraggio dei precursori dell'ozono e per la determinazione dei livelli di ozono ai fini della valutazione preliminare.

Articolo 7 (articoli 6 e 7 della direttiva)

L'articolo individua le informazioni che le amministrazioni sono tenute a rendere note al pubblico e le modalità con le quali debbono essere comunicate.

Articolo 8 (articolo 8 della direttiva)

L'articolo stabilisce la procedura da seguire nel caso in cui il superamento dei valori bersaglio o degli obiettivi a lungo termine sia determinato da emissioni di precursori dell'ozono verificatesi in altri Stati appartenenti alla Comunità europea.

Articolo 9 (articolo 10 della direttiva)

L'articolo stabilisce tutti i dati e le informazioni che le regioni e province autonome devono trasmettere, per il tramite l'APAT, al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, nonché i dati e le informazioni che tale Ministero deve trasmettere alla Commissione europea, con le relative scadenze temporali.

Articolo 10

L'articolo individua le normative abrogate dal decreto e stabilisce le disposizioni da applicare nel periodo transitorio di prima applicazione, nonché le disposizioni dirette a coordinare il decreto con altri provvedimenti vigenti in materia.

Inoltre, l'articolo prevede che dall'attuazione del decreto non possano scaturire nuovi o maggiori oneri per la finanza pubblica e che le attività e le misure previste dallo stesso rientrano nell'ambito dei compiti istituzionali, delle amministrazioni e degli enti interessati e che ad esse si fa fronte con le risorse di bilancio previste a legislazione vigente

Allegato I (allegato I della direttiva)

L'allegato stabilisce i valori bersaglio e gli obiettivi a lungo termine per l'ozono da conseguire per quanto possibile a partire dai limiti temporali per il loro raggiungimento.

Allegato II (allegato II della direttiva)

L'allegato stabilisce le soglie di informazione e di allarme e le informazioni minime da fornire al pubblico.

Allegato III (allegato III della direttiva)

L'allegato riassume in una tabella le informazioni da fornire alla Commissione europea, in merito a soglie di informazione, soglie di allarme, protezione della salute, della vegetazione e delle foreste, nonché dei beni materiali. Specifica, inoltre, i criteri per l'aggregazione dei dati ed il calcolo dei parametri statistici.

Allegato IV (allegato IV della direttiva)

L'allegato stabilisce i criteri per l'ubicazione dei punti di campionamento per la misurazione continua in siti fissi su macroscale e microscale, in base alla natura delle stazioni. Prevede, inoltre, la necessità di fornire la documentazione relativa alla selezione dei siti ed ai successivi riesami.

Allegato V (allegato V della direttiva)

L'allegato stabilisce i criteri per calcolare il numero minimo di punti di campionamento per la misurazione in siti fissi nelle diverse zone e le condizioni da rispettare per la riduzione di tale numero.

Allegato VI (allegato VI della direttiva)

L'allegato contiene l'elenco dei precursori dell'ozono che devono essere monitorati, indica i metodi di misurazione ed i criteri per la determinazione dei siti di campionamento e misura.

Allegato VII (allegato VII della direttiva)

L'allegato prevede gli obiettivi di qualità, concernenti i margini consentiti di incertezza connessi ai metodi valutazione, al periodo minimo di copertura ed alla raccolta dei dati delle misurazioni, relativi a misurazioni continue in siti fissi, misurazioni indicative, modellizzazione e stima obiettiva.

Allegato VIII (allegato VIII della direttiva)

L'allegato indica il metodo di riferimento per l'analisi dell'ozono e per la tarature degli analizzatori e le tecniche di riferimento per la modellizzazione.

**SCHEMA DI DECRETO LEGISLATIVO DI RECEPIMENTO DELLA DIRETTIVA
2002/3/CE RELATIVA ALL'OZONO NELL'ARIA**

IL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA

Visti gli articoli 76 e 87, comma 5, della Costituzione;

Vista la direttiva n. 2002/3/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 febbraio 2002, relativa all'ozono nell'aria;

Vista la legge 3 febbraio 2003, n. 14, e, in particolare, l'allegato B;

Visto l'articolo 14 della legge 23 agosto 1988, n. 400;

VISTO il decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351;

VISTO il decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 28 marzo 1983, pubblicato nel supplemento ordinario n. 30 alla *Gazzetta Ufficiale* del 28 maggio 1983, n. 145;

VISTO il decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, e successive modifiche;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente del 20 maggio 1991, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* del 31 maggio 1991, n. 126;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente del 6 maggio 1992, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* del 14 maggio 1992, n. 111;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente del 15 aprile 1994, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* del 10 maggio 1994, n. 107;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente del 25 novembre 1994, pubblicato nel supplemento ordinario n. 159 alla *Gazzetta Ufficiale* del 13 dicembre 1994, n. 290;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente del 16 maggio 1996, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* del 13 luglio 1996, n. 163;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente del 21 aprile 1999, n. 163, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* del 11 giugno 1999, n. 135;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio del 2 aprile 2002 n. 60, pubblicato nel Supplemento ordinario n. 77/L alla *Gazzetta Ufficiale* del 13 aprile 2002, n. 87;

VISTO il decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio del 20 settembre 2002, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* del 2 ottobre 2002, n. 231;

VISTO il decreto 1 ottobre 2002, n. 261, pubblicato nella *Gazzetta ufficiale* del 20 novembre 2002, n. 272;

VISTA la Convenzione di Ginevra del 1979 sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza, ratificata con legge 27 aprile 1982 n. 289:

VISTA la direttiva n. 2001/81/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 23 ottobre 2001, relativa ai limiti nazionali di emissione di alcuni inquinanti atmosferici:

VISTA la preliminare decisione del Consiglio dei Ministri, adottata nella seduta del :

ACQUISITO il parere della Conferenza unificata istituita ai sensi del decreto legislativo del 28 agosto 1997, n. 281, reso nella seduta del

ACQUISITI i pareri delle competenti Commissioni parlamentari:

VISTA la deliberazione definitiva del Consiglio dei Ministri, adottata nella riunione del

SULLA PROPOSTA del Ministro per le politiche comunitarie e del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio, di concerto con i Ministri degli affari esteri, della giustizia, dell'economia e delle finanze e della salute.

Emana

il seguente decreto legislativo

Articolo 1

(Campo di applicazione e finalità)

1. Il presente decreto legislativo, stabilisce, per l'inquinante ozono:

- a) i valori bersaglio, gli obiettivi a lungo termine, la soglia di allarme e la soglia di informazione, al fine di prevenire o ridurre gli effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente;
- b) i metodi ed i criteri per la valutazione delle concentrazioni di ozono e per la valutazione delle concentrazioni dei precursori dell'ozono nell'aria;
- c) le misure volte a consentire l'informazione del pubblico in merito alle concentrazioni di ozono;
- d) le misure volte a mantenere la qualità dell'aria laddove la stessa risulta buona in relazione all'ozono e le misure dirette a consentirne il miglioramento negli altri casi;
- e) le modalità di cooperazione con gli altri Stati membri dell'Unione europea ai fini della riduzione dei livelli di ozono.

Articolo 2

(Definizioni)

1. Ai fini del presente decreto si intende per:

- a) *precursori dell'ozono*: sostanze che contribuiscono alla formazione di ozono a livello del suolo;
- b) *livello*: concentrazione nell'aria ambiente di un inquinante o deposizione dello stesso su una superficie in un dato periodo di tempo, espressa secondo l'unità di misura indicata negli allegati da I a VI.
- c) *misurazione in siti fissi*: misurazione effettuata ai sensi dell'articolo 6, comma 7, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351;
- d) *valore bersaglio*: livello fissato al fine di evitare a lungo termine effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente nel suo complesso, da conseguirsi per quanto possibile entro un dato periodo di tempo;
- e) ~~obiettivo a lungo termine~~: *concentrazione di ozono nell'aria al di sotto della quale si ritengono improbabili*, in base alle conoscenze scientifiche attuali, effetti nocivi diretti sulla salute umana e sull'ambiente nel suo complesso. Tale obiettivo è conseguito nel lungo periodo, sempreché sia realizzabile mediante misure proporzionate, al fine di fornire un'efficace protezione della salute umana e dell'ambiente;
- f) *soglia di allarme*: livello oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata e raggiunto il quale devono essere adottate le misure previste dall'articolo 5;
- g) *soglia di informazione*: livello oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione e raggiunto il quale devono essere adottate le misure previste dall'articolo 5;
- h) *composti organici volatili (COV)*: tutti i composti organici, diversi dal metano, provenienti da fonti antropogeniche e biogeniche, i quali possono produrre ossidanti fotochimici reagendo con gli ossidi di azoto in presenza di luce solare.

2. Per quanto non previsto dal comma 1 si applicano le definizioni di cui all'articolo 2 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351.

Articolo 3 (Valori bersaglio)

1. I valori bersaglio, per i livelli di ozono nell'aria ambiente da conseguire, per quanto possibile, a partire dal 2010, sono stabiliti all'allegato I, parte II.
2. Le regioni e le province autonome competenti, sulla base delle valutazioni effettuate ai sensi dell'articolo 6, definiscono un elenco delle zone e degli agglomerati nei quali i livelli di ozono nell'aria superano i valori bersaglio di cui al comma 1.
3. Le regioni e le province autonome competenti, entro due anni dalla data di entrata in vigore del presente decreto, adottano, nelle zone e negli agglomerati di cui al comma 2, un piano o programma coerente con il piano nazionale delle emissioni predisposto in attuazione della direttiva 2001/81/CE, al fine di raggiungere i valori bersaglio previsti al comma 1, sempreché il raggiungimento di detti valori bersaglio sia realizzabile attraverso misure proporzionate.
4. Con decreto del Ministro dell'Ambiente, di concerto con il Ministro della salute, sentito il Ministro delle attività produttive, sentita la Conferenza unificata, entro dodici mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto, sono stabiliti i criteri per l'elaborazione dei piani e dei programmi di cui al comma 3 ed i criteri per l'individuazione delle misure proporzionate previste allo stesso comma.
5. Qualora le zone e gli agglomerati di cui al comma 2 coincidono, anche in parte, con zone e agglomerati nei quali sono adottati, ai sensi dall'articolo 8 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, piani o programmi per inquinanti diversi dall'ozono, le regioni e le province autonome

competenti, se necessario al fine di conseguire il valore bersaglio di cui al comma 1, adottano piani o programmi integrati per l'ozono e per detti inquinanti.

6. I piani o programmi di cui ai commi 3 e 5 contengono almeno le informazioni descritte nell'allegato V del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351.

Articolo 4

(Obiettivi a lungo termine)

1. Gli obiettivi a lungo termine per i livelli di ozono nell'aria sono stabiliti all'allegato I, parte III.
2. Le regioni e le province autonome competenti definiscono, sulla base delle valutazioni effettuate ai sensi dell'articolo 6, un elenco delle zone e degli agglomerati nei quali i livelli di ozono nell'aria superano gli obiettivi a lungo termine di cui al comma 1, ma sono inferiori o uguali ai valori bersaglio di cui all'articolo 3, comma 1.
3. Al fine di conseguire gli obiettivi a lungo termine previsti al comma 1, le regioni e le province autonome competenti individuano e attuano nelle zone e negli agglomerati di cui al comma 2 misure efficaci dal punto di vista dei costi, purché proporzionate.
4. Le misure di cui al comma 3 sono almeno coerenti con i piani o i programmi di cui all'articolo 3, commi 3 e 5, con le misure previste dal programma nazionale delle emissioni predisposto in attuazione della direttiva 2001/81/CE e con le misure stabilite dalle altre disposizioni vigenti in materia.
5. Le regioni e le province autonome competenti definiscono, sulla base delle valutazioni svolte ai sensi dell'articolo 6, un elenco delle zone e degli agglomerati nei quali i livelli di ozono nell'aria sono conformi agli obiettivi a lungo termine di cui al comma 1.
6. Le regioni e le province autonome competenti, per quanto possibile tenuto conto della natura transfrontaliera dell'inquinamento da ozono e delle condizioni meteorologiche, mantengono, nelle zone e negli agglomerati di cui al comma 5, i livelli di ozono al di sotto degli obiettivi a lungo termine previsti al comma 1 e adottano misure proporzionate al fine di preservare la migliore qualità dell'aria compatibile con lo sviluppo sostenibile e con un elevato livello di protezione dell'ambiente e della salute umana.

Articolo 5

(Soglie di allarme e soglie di informazione)

1. Le soglie di allarme e le soglie di informazione per le concentrazioni di ozono nell'aria sono stabiliti all'allegato II, parte I.

2. L'autorità individuata ai sensi dell'articolo 7 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, è l'autorità competente per la gestione dei piani di azione previsti al comma 3 e per le informazioni di cui all'articolo 5, comma 3.

3. Nelle zone in cui, sulla base delle valutazioni svolte ai sensi dell'articolo 6, sussiste un rischio di superamento della soglia di allarme, le regioni e le province autonome competenti adottano piani d'azione che indicano le misure specifiche da adottare a breve termine, tenendo conto delle circostanze locali particolari. Detti piani possono prevedere, secondo i casi, misure di controllo graduale ed economicamente valide e, ove risulti necessario, misure di riduzione o di sospensione di talune attività che contribuiscono alle emissioni che determinano il superamento della soglia di allarme, in particolare del traffico di autoveicoli, nonché misure efficaci connesse all'attività degli impianti industriali e all'utilizzazione di prodotti. Le regioni e le province autonome non sono tenute all'adozione del piano d'azione solo nel caso in cui accertano, con idonei studi, che non sussiste una possibilità significativa di ridurre il rischio, la durata o la gravità dei superamenti, tenuto conto delle condizioni geografiche, meteorologiche ed economiche.

4. Tenuto conto delle particolari esigenze operative e di sicurezza, ai mezzi delle Forze armate, delle Forze di polizia e del Corpo nazionale dei vigili del fuoco non si applicano le misure dei piani di cui al comma 3.

Articolo 6

(Valutazione dei livelli di ozono e dei suoi precursori)

1. Le regioni e le province autonome effettuano una valutazione preliminare della qualità dell'aria per l'ozono ai fini della prima individuazione delle zone e degli agglomerati di cui all'articolo 3, comma 2, ed all'articolo 4, commi 2 e 5, entro 12 mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto. A tal fine, ove non sono disponibili misure rappresentative dei livelli di ozono per tutte le zone e gli agglomerati, dette regioni e province autonome svolgono campagne di misurazioni rappresentative, utilizzando i dispositivi di misurazione previsti dalla normativa vigente, nonché indagini o stime.

2. Successivamente alla valutazione preliminare di cui al comma 1, le regioni e le province autonome effettuano la valutazione della qualità dell'aria con riferimento all'ozono secondo quanto stabilito ai commi successivi.

3. Nelle zone e negli agglomerati di cui all'articolo 3, comma 2, e all'articolo 4, commi 2 e 5, nelle quali, durante uno qualsiasi degli ultimi cinque anni di rilevamento, le concentrazioni di ozono hanno superato gli obiettivi a lungo termine di cui all'articolo 4, le misurazioni continue in siti fissi sono obbligatorie. Nel caso in cui siano disponibili esclusivamente dati relativi ad un periodo inferiore a cinque anni, l'accertamento dei superamenti degli obiettivi a lungo termine può essere effettuato mediante brevi campagne di misurazioni svolte in periodi e siti rappresentativi dei massimi livelli di inquinamento, integrate con inventari delle emissioni e con l'uso di modelli.

4. Per le zone e per gli agglomerati di cui al comma 3, nel caso in cui la misurazione continua in siti fissi sia l'unica fonte di informazioni per la valutazione della qualità dell'aria, il numero minimo di punti di campionamento ai fini della misurazione continua dell'ozono è stabilito nell'allegato V, parte I.

5. Per le zone e per gli agglomerati di cui al comma 3, nelle quali la misurazione continua in siti fissi sia integrata da informazioni provenienti da tecniche di modellizzazione o misurazioni

indicative, il numero complessivo di punti di campionamento stabilito nell'allegato V, parte I, può essere ridotto nel caso in cui sono rispettate le condizioni stabilite dalla parte II dello stesso allegato. Nei casi previsti dal presente comma si tiene conto dei risultati ottenuti con tecniche di modellizzazione e con misure indicative ai fini della valutazione della qualità dell'aria in riferimento ai valori bersaglio.

6. Per le zone e per gli agglomerati nei quali, durante tutti gli ultimi cinque anni di rilevamento, le concentrazioni di ozono non hanno superato gli obiettivi a lungo termine di cui all'articolo 4, il numero minimo di punti di campionamento ai fini della misurazione continua in siti fissi dell'ozono è stabilito nell'allegato V, parte III.

7. I criteri per determinare la classificazione e l'ubicazione dei punti di campionamento ai fini della misurazione continua dell'ozono nell'aria ambiente in siti fissi sono stabiliti nell'allegato IV.

8. La misurazione dei precursori dell'ozono elencati nell'allegato VI è effettuata presso uno o più punti di campionamento in siti fissi individuati dal Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio, nonché nell'ambito di programmi di monitoraggio elaborati dalle regioni e dalle province autonome, secondo quanto stabilito nell'allegato VI. Per la misurazione in siti fissi del biossido di azoto il numero minimo di punti di campionamento è stabilito nell'allegato IV.

9. I metodi di riferimento per l'analisi dell'ozono sono stabiliti nell'allegato VIII, parte I.

10. Le tecniche di modellizzazione dell'ozono sono stabilite nell'allegato VIII, parte II.

11. Gli obiettivi di qualità dei dati da utilizzare nei programmi di garanzia di qualità sono stabiliti nell'allegato VII.

Articolo 7

(Informazioni al pubblico)

1. In caso di superamento delle soglie di allarme e delle soglie di informazione previste all'articolo 5, comma 1, e, se possibile, anche nel caso in cui si prevede il superamento di dette soglie, l'autorità di cui al comma 2 dello stesso articolo 5 fornisce al pubblico informazioni dettagliate che comprendono almeno gli elementi indicati nell'allegato II, parte II. In caso di superamento in corso o previsto delle soglie d'allarme, le informazioni di cui al presente comma sono comunicate con la massima tempestività alla popolazione interessata ed alle strutture sanitarie competenti.

2. Le regioni e le province autonome competenti mettono regolarmente a disposizione del pubblico informazioni sulle concentrazioni di ozono nell'aria, aggiornate con frequenza almeno giornaliera ovvero, se opportuno e possibile, con frequenza oraria. Dette informazioni includono almeno i casi di superamento dell'obiettivo a lungo termine riferito alla protezione della salute umana, i casi di superamento delle soglie di informazione e delle soglie di allarme, con la specificazione delle ore di superamento, nonché, se opportuno, una breve valutazione degli effetti sulla salute di tali casi di superamento.

3. Le regioni e le province autonome competenti mettono a disposizione del pubblico relazioni annuali dettagliate nelle quali sono indicati i casi di superamento del valore bersaglio e dell'obiettivo a lungo termine, riferiti alla protezione della salute umana, i casi di superamento delle soglie di informazione e delle soglie di allarme, per il periodo di mediazione pertinente di superamento, i casi di superamento del valore bersaglio e dell'obiettivo a lungo termine, riferiti alla

protezione della vegetazione, nonché, se opportuno, una breve valutazione degli effetti di tali casi di superamento. Le relazioni possono, altresì, contenere, se opportuno, informazioni concernenti la protezione delle foreste, secondo quanto previsto dall'allegato III, parte I, ed informazioni concernenti i precursori dell'ozono.

4. Le informazioni e le relazioni annuali di cui ai commi precedenti sono rese in forma chiara, comprensibile ed accessibile e sono messe a disposizione del pubblico attraverso mezzi adeguati, quali radiotelevisione, stampa, pubblicazioni, pannelli informativi e reti informatiche.

5. Le regioni e le province autonome competenti mettono a disposizione del pubblico i piani o i programmi di cui all'articolo 3, commi 3 e 5, i piani d'azione di cui all'articolo 5, comma 3, le informazioni relative alla attuazione di detti piani d'azione, nonché ogni studio connesso alla loro adozione.

Articolo 8

(Inquinamento transfrontaliero)

1. Nel caso in cui il superamento dei valori bersaglio o degli obiettivi a lungo termine previsti dal presente decreto sia causato da emissioni di precursori dell'ozono verificatesi in altri Stati appartenenti alla Comunità europea il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, sulla base delle attività di valutazione effettuate dalle regioni e dalle province autonome interessate, nonché sulla base delle attività di monitoraggio effettuata ai sensi del regolamento (CE) 2152/2003, coopera con le autorità competenti di tali Stati al fine di predisporre, se opportuno, ai sensi dell'articolo 3, commi 3 e 5, piani o programmi concertati, contenenti misure proporzionate, finalizzate a raggiungere i valori bersaglio o gli obiettivi a lungo termine previsti dal presente decreto.

2. Nel caso in cui le zone di cui all'articolo 5, comma 3, confinino con altri Stati membri dell'Unione europea il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, sulla base delle attività di valutazione effettuate dalle regioni e dalle province autonome interessate, nonché sulla base delle attività di monitoraggio effettuata ai sensi del regolamento (CE) 2152/2003, coopera con le autorità competenti di detto Stato al fine di predisporre, se opportuno, ai sensi dell'articolo 5, comma 3, piani d'azione congiunti da attuare nelle predette zone. Tali piani prevedono, altresì, le modalità dirette ad assicurare l'informazione del pubblico.

3. Nel caso di superamento della soglia di informazione o della soglia di allarme nelle zone di cui al comma 2, l'autorità individuata dalle regioni e dalle province autonome ai sensi dell'articolo 5, comma 2, informa l'autorità competente dello Stato confinante, appartenente alla Comunità europea, al fine di consentire l'informazione del pubblico di tali Stati.

4. Le attività di cooperazione di cui ai commi precedenti sono poste in essere, per quanto possibile, anche in relazione a Stati non appartenenti alla Comunità europea.

Articolo 9

(Trasmissione di informazioni e di relazioni)

1. ~~Le regioni e le province autonome competenti comunicano al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio ed al Ministero della salute, per il tramite dell'Agenzia nazionale per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, di seguito denominata APAT, :~~

- a) entro 2 mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto, i metodi seguiti per effettuare la valutazione preliminare della qualità dell'aria ai sensi dell'articolo 6, comma 1, nonché i metodi di riferimento di cui all'allegato VI, parte III;
- b) entro il 30 giugno di ogni anno, a partire dal 2005, l'elenco delle zone e degli agglomerati di cui all'articolo 3, comma 2, e di cui all'articolo 4, commi 2 e 5;
- c) entro diciotto mesi dalla fine del periodo in cui sono stati rilevati superamenti dei valori bersaglio, una relazione contenente la descrizione, in un quadro unitario, dei casi di superamento dei valori bersaglio stabiliti nell'allegato I, parte II, l'indicazione delle cause dei superamenti dei valori bersaglio stabiliti per la protezione della salute umana e delle circostanze in cui gli stessi si sono verificati, nonché dei piani e programmi adottati ai sensi dell'articolo 3, commi 3 e 5;
- d) ogni tre anni, una relazione concernente i progressi realizzati nell'ambito di ciascun piano o programma di cui alla lettera c);
- e) per ciascuno dei mesi compresi tra aprile e settembre di ogni anno, a partire dal 2004, :
 - 1) entro i primi quindici giorni del mese successivo, per ogni giorno in cui si rilevano superamenti delle soglie di informazione e di allarme, le informazioni, formulate in via provvisoria, concernenti la data, la durata dell'episodio in ore, il valore o i valori massimi registrati in un ora;
 - 2) entro il 10 ottobre, le altre informazioni provvisorie, indicate nell'allegato III;
- f) entro il 30 giugno di ogni anno civile, a partire dal 2005, con riferimento all'anno antecedente quello della comunicazione, le informazioni di cui all'allegato III, formulate in via definitiva, congiuntamente alle concentrazioni medie annuali dei precursori dell'ozono indicati nell'allegato VI.
- g) ogni tre anni, entro il 30 marzo successivo alla fine di ciascun triennio, a partire dal 2007, le seguenti informazioni :
 - 1) il riesame dei livelli di ozono osservati o valutati a seconda dei casi nelle zone e negli agglomerati di cui all'articolo 3, comma 2, e di cui all'articolo 4, commi 2 e 5;
 - 2) le misure eventualmente predisposte e attuate ai sensi dell'articolo 4, comma 3;
 - 3) i piani d'azione di cui all'articolo 5, comma 3, ed i relativi provvedimenti attuativi, nonché una relazione che descriva gli effetti di detti piani.

2. Il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, sulla base delle informazioni ricevute ai sensi del comma 1, comunica alla Commissione europea :

- a) entro tre mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto le informazioni di cui al comma 1, lettera a);
- b) entro il 30 settembre di ogni anno, a partire dal 2005, le informazioni di cui al comma 1, lettera b);
- c) entro due anni dalla fine dell'anno in cui si sono stati rilevati i superamenti dei valori bersaglio di cui all'articolo 3, comma 1, la relazione di cui al comma 1, lettera c);

- d) ogni tre anni, a partire dalla prima comunicazione effettuata ai sensi della lettera c), le informazioni di cui al comma 2, lettera d);
- e) entro i quindici giorni successivi alla scadenza del termine previsto al comma 1, lettera e), punto 1), le informazioni di cui al citato comma e, entro il 30 ottobre di ogni anno, le informazioni di cui al comma 1, lettera e), punto 2);
- f) entro il 30 settembre di ogni anno, a partire dal 2005, le informazioni di cui al comma 1, lettera f);
- g) ogni tre anni, entro il 30 settembre successivo alla fine di ciascun triennio, a partire dal 2007, nell'ambito della relazione prevista dalla direttiva 91/692/CEE, le informazioni di cui al comma 1, lettera g).

Articolo 10

(Abrogazioni e disposizioni transitorie e finali)

1. A partire dalla data di entrata in vigore del presente decreto sono abrogate le disposizioni concernenti l'ozono contenute nei seguenti decreti:

- a) decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 28 marzo 1983, pubblicato sul supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale del 28 maggio 1983, n. 145;
- b) decreto del Ministro dell'ambiente 20 maggio 1991, pubblicato sulla Gazzetta ufficiale del 31 maggio 1991, n. 126;
- c) decreto del Ministro dell'ambiente 6 maggio 1992, pubblicato sulla Gazzetta ufficiale del 14 maggio 1992, n. 111;
- d) decreto del Ministro dell'ambiente 15 aprile 1994, pubblicato sulla Gazzetta ufficiale del 10 maggio 1994, n. 107;
- e) decreto del Ministro dell'ambiente 25 novembre 1994, pubblicato sul supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale del 13 dicembre 1994, n. 290;
- f) decreto del Ministro dell'ambiente 16 maggio 1996, pubblicato sulla Gazzetta ufficiale del 13 luglio 1996, n. 163.

2. Nelle more dell'attuazione degli articoli 3, 4 e 5 continuano ad applicarsi i piani ed i provvedimenti emanati dalle regioni, dalle province e dai comuni ai sensi dell'articolo 4 del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203.

3. Nelle more dell'attuazione dell'articolo 3, comma 3, ai fini dell'elaborazione dei piani e dei programmi ivi previsti per il raggiungimento dei valori bersaglio si applicano i criteri stabiliti agli articoli 3, 4, 5 e 7 del decreto del Ministero dell'ambiente e tutela del territorio 1 ottobre 2002, n. 261.

4. Ai fini dell'individuazione degli organismi incaricati di svolgere le funzioni tecniche previste dal presente decreto, inclusa l'attività di validazione di cui agli allegati VI, parte III, e VIII, parte II, si applicano le pertinenti disposizioni del decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio del 20 settembre 2002, pubblicato nella Gazzetta ufficiale del 2 ottobre 2002, n. 231. A tal fine i riferimenti all'Agenzia nazionale per la protezione dell'ambiente (ANPA) contenuti nel citato decreto 20 settembre 2002 sono da intendersi effettuati all'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, ai sensi dell'articolo 38, comma 3, del decreto legislativo 30 luglio 1999, n. 300.

5. Ai fini dell'applicazione del decreto del Ministro dell'ambiente 21 aprile 1999, n. 163 e successive modifiche, le disposizioni relative ai piani ed ai programmi previsti agli articoli 7 e 8 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, sono da intendere riferite anche ai piani ed ai programmi di cui agli articoli 3 e 5 del presente decreto.

6. Con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio, di concerto con il Ministro della salute, sentita la Conferenza unificata istituita ai sensi del decreto legislativo 28 agosto 1997, n. 281, sono modificati gli allegati al presente decreto in conformità alle variazioni apportate in sede comunitaria.

7. Dall'attuazione del presente decreto legislativo non scaturiscono nuovi o maggiori oneri per la finanza pubblica.

8. Le attività e le misure previste dal presente decreto rientrano nell'ambito dei compiti istituzionali delle amministrazioni e degli enti interessati, cui si fa fronte con le risorse di bilancio allo scopo destinate a legislazione vigente.

Allegato I
(articolo 3, comma 1, e articolo 4, comma 1)

DEFINIZIONI, VALORI BERSAGLIO E OBIETTIVI A LUNGO TERMINE PER L'OZONO

I. Definizioni

1. Tutti i valori sono espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il volume deve essere normalizzato alle seguenti condizioni di temperatura e di pressione: 293 K e 101.3 kPa. L'ora indicata è quella dell'Europa centrale.
2. Per AOT40 (espresso in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)\cdot\text{h}$) si intende la somma delle differenze tra le concentrazioni orarie superiori a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 40 parti per miliardo) e $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rilevate in un dato periodo di tempo, utilizzando solo i valori orari rilevati ogni giorno tra le 8:00 e le 20:00, ora dell'Europa centrale.
3. Per essere validi, i dati annuali sui superamenti utilizzati per verificare il rispetto dei valori bersaglio e degli obiettivi a lungo termine devono soddisfare i criteri di cui alla parte II dell'allegato III.

II. Valori bersaglio

La verifica del conseguimento dei valori bersaglio per le concentrazioni di ozono nell'aria è effettuata, per i valori concernenti la protezione della salute umana, per la prima volta nel 2013 sulla base della media dei superamenti dei tre anni precedenti, e, per i valori concernenti la protezione della vegetazione, per la prima volta nel 2015, sulla base della media dei superamenti dei cinque anni precedenti

	Parametro	Valore bersaglio per il 2010
1. Valore bersaglio per la protezione della salute umana	Media su 8 ore massima giornaliera (a)	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare per più di 25 giorni per anno civile come media su 3 anni (b)
2. Valore bersaglio per la protezione della vegetazione	AOT40, calcolato sulla base dei valori di 1 ora da maggio a luglio	18 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ come media su 5 anni (b)

(a) La massima concentrazione media su 8 ore rilevata in un giorno è determinata esaminando le medie consecutive su 8 ore, calcolate in base a dati orari e aggiornate ogni ora. Ogni media su 8 ore in tal modo calcolata è assegnata al giorno nel quale la stessa termina; conseguentemente, la prima fascia di calcolo per ogni singolo giorno è quella compresa tra le ore 17.00 del giorno precedente e le ore 01.00 del giorno stesso; l'ultima fascia di calcolo per ogni giorno è quella compresa tra le ore 16.00 e le ore 24.00 del giorno stesso.

(b) Se non è possibile calcolare la media di 3 o 5 anni in quanto non è disponibile un insieme completo di dati relativi a più anni consecutivi, i dati annuali minimi necessari per la verifica della rispondenza ai valori bersaglio sono i seguenti:

- per il valore bersaglio per la protezione della salute umana, i dati validi relativi ad un anno,
- per il valore bersaglio per la protezione della vegetazione, i dati relativi a 3 anni.

III. Obiettivi a lungo termine

	Parametro	Obiettivo a lungo termine
1. Obiettivo a lungo termine per la protezione della salute umana	Media su 8 ore massima giornaliera nell'arco di un anno civile	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
2. Obiettivo a lungo termine per la protezione della vegetazione	AOT40, calcolato sulla base dei valori di 1 ora da maggio a luglio	6 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$

Allegato II
(articolo 5, comma 1)

SOGLIE DI INFORMAZIONE E DI ALLARME PER L'OZONO

I. Soglie di informazione e di allarme

	Parametro	Soglia
Soglia di informazione	Media di 1 ora	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Soglia di allarme	Media di 1 ora (a)	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(a) Ai fini dell'applicazione dell'articolo 5, comma 3, il superamento della soglia deve essere misurato o previsto per tre ore consecutive.

II. Informazioni minime da fornire al pubblico ai sensi dell'articolo 6, commi 1 e 2, qualora si sia verificato o sia previsto un superamento della soglia di informazione o allarme.

Le seguenti informazioni devono essere fornite al pubblico su scala sufficientemente ampia e nei tempi più brevi possibili:

1) Informazioni sui superamenti registrati:

- località o area in cui si è verificato il superamento,
- tipo di soglia superata (di informazione o di allarme),
- ora d'inizio e durata del superamento,
- massima concentrazione media di 1 ora e di 8 ore.

2) Previsione per il pomeriggio e il giorno/i seguenti:

- area geografica dei superamenti previsti della soglia di informazione o di allarme,
- tendenza dell'inquinamento prevista (in termini di miglioramento, stabilizzazione, peggioramento).

3) Informazioni circa i gruppi della popolazione colpiti, i possibili effetti sulla salute e le precauzioni raccomandate:

- informazione sui gruppi di popolazione a rischio,
- descrizione dei sintomi riscontrabili,
- precauzioni raccomandate per la popolazione colpita,
- sedi presso cui ottenere ulteriori informazioni.

4) Informazioni sulle azioni preventive da attuare per la riduzione dell'inquinamento o dell'esposizione all'inquinamento:

- indicazione delle principali fonti di emissione;
- azioni raccomandate per la riduzione delle emissioni.

Allegato III
(articolo 9, comma 1, lettere e) ed f) e comma 2, lettere e) ed f))

INFORMAZIONI DA TRASMETTERE AI SENSI DELL'ARTICOLO 9, COMMA 1, LETTERE e) ED f) E COMMA 2 LETTERE e) ED f).

I. Quadro riassuntivo delle informazioni da trasmettere al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio ai sensi dell'articolo 9, comma 1, lettere e) ed f), e alla Commissione Europea ai sensi comma 2, lettere e) ed f), dello stesso articolo:

	Tipo di stazione	Livello	Periodo di media/accumulo	Dati provvisori per ogni mese da aprile a settembre	Relazioni annuali
Soglia di informazione	Tutte	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 ora	— per ogni giorno in cui si osservano superamenti: data, durata del superamento in ore, valori orari massimi di ozono e relativo NO_2 quando richiesto. — valori orari massimi di ozono su base mensile	— per ogni giorno in cui si osservano superamenti: data, durata del superamento in ore, valori orari massimi di ozono e relativo NO_2 quando richiesto
Soglia di allarme	Tutte	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 ora	— per ogni giorno in cui si osservano superamenti: data, durata del superamento in ore, valori orari massimi di ozono e relativo NO_2 quando richiesto	— per ogni giorno in cui si osservano superamenti: data, durata del superamento in ore, valori orari massimi di ozono e relativo NO_2 quando richiesto
Protezione della salute	Tutte	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	8 ore	— per ogni giorno in cui si osservano superamenti: data, valore massimo di 8 ore (a)	— per ogni giorno in cui si osservano superamenti: data, valore massimo di 8 ore (a)
Protezione della vegetazione	Suburbana, rurale, rurale di fondo	AOT40 (b) = 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$	1 ora, cumulativa da maggio a luglio	—	Valore

Protezione delle foreste	Suburbana, rurale, rurale di fondo	AOT40 (b) = 20 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$	1 ora accumulato da aprile a settembre	—	Valore
Beni materiali	Tutte	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 anno	—	Valore
(a) Media massima giornaliera su 8 ore, secondo quanto previsto dalla nota a) della parte II dell'allegato I.					
(b) Secondo la definizione di AOT40 contenuta nella parte I dell'allegato I.					

Le relazioni annuali di cui all'articolo 9, comma 1, lettera f), devono contenere, oltre alle informazioni di cui alla presente tabella, anche i seguenti dati, qualora tutti i dati orari disponibili per l'ozono, il biossido di azoto e gli ossidi di azoto per l'anno preso in esame non siano già stati trasmessi ai sensi della decisione 97/101/CE :

— per l'ozono, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto e la somma di ozono e biossido di azoto (effettuata in parti per miliardo ed espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di ozono), il valore massimo, il 99.9°, il 98°, il 50° percentile, la media annuale e il numero di dati validi ottenuti dalle serie orarie):

— per l'ozono: il valore massimo, il 98°, il 50° percentile, la media annuale ottenuti dalle serie delle medie di otto ore massime giornaliere .

II. Criteri per l'aggregazione dei dati e il calcolo dei parametri statistici

I percentili devono essere calcolati secondo la procedura specificata nella decisione 97/101/CE.

Al fine di verificare la validità dell'aggregazione dei dati e del calcolo dei parametri statistici devono essere usati i seguenti criteri:

Parametro	Percentuale minima di dati validi
Valori di 1 ora	75 % (ovvero 45 minuti)
Valori di 8 ore	75 % dei valori (ovvero 6 ore)
Valore medio su 8 ore massimo giornaliero calcolato come media trascinata di 8 ore	75 % delle concentrazione medie trascinate su 8 ore calcolate in base ai dati orari (ossia 18 medie su 8 ore al giorno)
AOT40	90 % dei valori di 1 ora nel periodo di tempo definito per il calcolo del valore AOT 40 (a)
Media annuale	75 % dei valori di 1 ora nella stagione estiva (da aprile a settembre) ed invernale (da gennaio a marzo e da ottobre a dicembre) separatamente
Numero di superamenti e valori massimi per mese	90 % dei valori medi di 8 ore massimi giornalieri (27 valori giornalieri disponibili al mese) 90 % dei valori di 1 ora tra le 8.00 e le 20.00, ora dell'Europa centrale
Numero di superamenti e valori massimi per anno	5 mesi estivi su 6 (da aprile a settembre)

(a) Qualora non siano disponibili tutti i dati misurati, i valori AOT40 sono calcolati in base al seguente fattore:

$$\text{AOT 40 [stimato]} = \text{AOT40}_{\text{misurato}} \times \frac{\text{Possibile numero totale di ore}}{\text{Numero di valori orari misurati}}$$

* il numero di ore è compreso nel periodo di tempo di cui alla definizione di AOT40 (ossia tra le ore 8.00 e le 20.00, ora dell'Europa centrale, da 1 maggio al 31 luglio di ogni anno per la protezione della vegetazione e dal 1 aprile al 30 settembre di ogni anno per la protezione delle foreste).

Allegato IV
(articolo 6, comma 7)

CRITERI PER LA CLASSIFICAZIONE E L'UBICAZIONE DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO PER LA MISURAZIONE CONTINUA IN SITI FISSI DELL'OZONO

Per la misurazione continua in siti fissi dell'ozono si applicano i seguenti criteri :

I. Ubicazione su macroscala

Tipo di stazione	Finalità della misurazione	Rappresentatività (a)	Criteri di ubicazione su macroscala
Urbana	Protezione della salute umana: determinare l'esposizione all'ozono della popolazione in aree urbane. ovvero in aree con densità di popolazione e concentrazioni di ozono relativamente alte e rappresentative dell'esposizione della popolazione generale	Alcuni km ²	Lontano dall'influsso di emissioni locali come traffico, distributori di carburante, ecc. Zona sufficientemente areata da garantire un'adeguata miscela delle sostanze da misurare. Per esempio aree cittadine ad uso residenziale o commerciale, parchi (lontano dagli alberi), strade o piazze ampie con traffico minimo o nullo, aree aperte caratterizzate da strutture scolastiche o a impianti ricreativi o sportivi.
Suburbana	Protezione della salute umana e della vegetazione: determinare l'esposizione della popolazione e della vegetazione alla periferia degli agglomerati, dove si riscontrano i massimi livelli di ozono, ai quali la popolazione e la vegetazione possono essere esposti direttamente o indirettamente	Alcune decine di km ²	Non nelle immediate vicinanze dell'area di massima emissione, sottovento rispetto alla direzione o alle direzioni principali del vento, quando si verificano le condizioni favorevoli alla formazione di ozono. Aree in cui la popolazione, le colture sensibili o gli ecosistemi naturali situati ai margini estremi di un agglomerato sono esposti ad elevati livelli di ozono. Ove appropriato, anche alcune stazioni suburbane situate sopravvento rispetto all'area di massima emissione, onde determinare i livelli regionali di

			inquinamento di fondo da ozono.
Rurale	Protezione della salute umana e della vegetazione: determinare l'esposizione della popolazione, delle colture e degli ecosistemi naturali alle concentrazioni di ozono su scala subregionale	Livelli subregionali (alcune centinaia di km ²)	Le stazioni possono essere situate in piccoli insediamenti e/o aree con ecosistemi naturali, foreste o a colture. Aree rappresentative delle concentrazioni di ozono distanti dall'influenza di emissioni locali immediate, come insediamenti industriali e strade. Aree aperte, ma non alla sommità di montagne.
Rurale di fondo	Protezione della salute umana e della vegetazione: determinare l'esposizione, delle colture e degli ecosistemi naturali alle concentrazioni di ozono su scala regionale, come anche l'esposizione della popolazione	Livelli regionali/nazionali/Continentali (da 1000 a 10 000 km ²)	Stazioni situate in aree a bassa densità di popolazione, ad esempio con ecosistemi naturali, foreste, a grande distanza da aree urbane ed industriali e distanti dall'influenza delle emissioni locali. Evitare siti soggetti a fenomeni accentuati a scala locale di inversione a livello del suolo, nonché la sommità delle montagne. Sconsigliate le zone costiere caratterizzate da evidenti cicli di vento diurni a carattere locale.

(a) I punti di campionamento devono anche, dove possibile, essere rappresentativi di zone analoghe non ubicate nelle immediate vicinanze.

Per le stazioni rurali e rurali di fondo le misurazioni sono effettuate tenuto conto, se opportuno, dei requisiti relativi al monitoraggio previsti dal regolamento (CE) n. 2152/03 e successivi, relativo al monitoraggio delle foreste e delle interazioni ambientali della Comunità (Forest Focus) contro l'inquinamento atmosferico.

II. Ubicazione su microscala

A. Per quanto fattibile devono essere rispettate le seguenti indicazioni :

1) Il flusso d'aria intorno all'orifizio di ingresso della linea di campionamento deve essere libero (per un arco di almeno 270°) e senza alcuna ostruzione del flusso d'aria in prossimità del campionatore, che deve trovarsi ad una distanza da edifici, balconi, alberi ed altri ostacoli che sporgono al di sopra del campionatore che sia pari a più del doppio dell'altezza dell'ostacolo.

2) Di regola il punto di ingresso deve trovarsi tra 1,5 m (fascia di respirazione) e 4 m dal suolo. Sono ammesse posizioni più elevate in stazioni urbane particolari ed in zone boschive.

3) L'orifizio di ingresso deve trovarsi lontano da fonti quali fornaci e camini di incenerimento e a più di 10 m dalla strada più vicina, con distanza crescente in funzione dell'intensità di traffico.

4) L'orifizio di scarico dell'analizzatore deve essere collocato in modo da evitare il ricircolo dell'aria espulsa verso l'orifizio di ingresso.

B. E' inoltre possibile tenere conto dei seguenti elementi :

- 1) sorgente di emissione interferente;
- 2) sicurezza;
- 3) accesso;
- 4) disponibilità di energia elettrica e di connessioni telefoniche;
- 5) visibilità del punto di campionamento rispetto all'ambiente esterno;
- 6) sicurezza della popolazione e degli addetti;
- 7) opportunità di effettuare nello stesso punto campionamenti per altri inquinanti;
- 8) altri aspetti concernenti l'inquadramento territoriale del punto di campionamento.

III. Documentazione prescritta e riesame della scelta del sito

Le procedure di selezione del sito devono essere interamente documentate in fase di classificazione, ad esempio mediante fotografie dei punti cardinali dell'ambiente circostante e mappe dettagliate. Il sito deve essere riesaminato a intervalli regolari, aggiornando la documentazione in modo da verificare che i criteri di selezione siano ancora rispettati. Ciò richiede un'adeguata selezione ed interpretazione dei dati di monitoraggio nel contesto dei processi meteorologici e fotochimici che determinano le concentrazioni di ozono rilevate in ciascun sito.

Allegato V
(articolo 6, commi 4, 5 e 6)

**CRITERI PER CALCOLARE IL NUMERO MINIMO DI PUNTI DI CAMPIONAMENTO
PER LA MISURAZIONE IN SITI FISSI DELLE CONCENTRAZIONI DI OZONO**

I. Numero minimo dei punti di campionamento per misurazioni continue in siti fissi nelle zone di cui all'articolo 6, comma 4, dove la misurazione in siti fissi è l'unica fonte di informazioni.

Popolazione (× 1 000)	Agglomerati (urbano e suburbano) (a)	Altre zone (suburbane e rurali) (a)	Rurale di fondo
< 250		1	1 stazione/50 000 km ² come densità media di tutte le zone di un paese (b)
< 500	1	2	
< 1 000	2	2	
< 1 500	3	3	
< 2 000	3	4	
< 2 750	4	5	
< 3 750	5	6	
> 3 750	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti	

(a) Nelle zone suburbane almeno una stazione deve essere localizzata nel luogo in cui può verificarsi la maggiore esposizione della popolazione. Negli agglomerati almeno il 50 % delle stazioni deve essere situato nelle zone suburbane.

(b) Nelle zone topograficamente complesse è raccomandata 1 stazione per 25 000 km²

In corrispondenza del 50% dei punti di campionamento individuati ai sensi del presente paragrafo deve essere effettuata anche la misurazione del biossido di azoto. Tale misurazione deve essere continua nelle stazioni diverse da quelle rurali di fondo.

II. Condizioni da rispettare ai fini della riduzione del numero dei punti di campionamento di cui alla parte I nelle zone di cui all'articolo 6, comma 5.

Al fine di ridurre il numero dei punti di campionamento, secondo quanto previsto all'articolo 6, comma 5, devono essere rispettate le seguenti condizioni:

a) le tecniche di modellizzazione e le misure indicative devono fornire un livello di informazione adeguato per la valutazione della qualità dell'aria con riferimento ai valori bersaglio e alle soglie di informazione e di allarme;

b) il numero di punti di campionamento da installare e la risoluzione spaziale delle tecniche di modellizzazione e delle misure indicative devono consentire di accertare i livelli di ozono in conformità agli obiettivi di qualità dei dati di cui alla all'allegato VII parte I e consentire i risultati di cui all'allegato VII parte II;

c) il numero di punti di campionamento in ciascuna zona o agglomerato deve essere pari al numero più elevato tra quello corrispondente ad un punto di campionamento per due milioni di abitanti e quello corrispondente ad un punto di campionamento per 50.000 km²;

- d) ciascuna zona o agglomerato deve contenere almeno un punto di campionamento: nel caso in cui sia presente un solo punto di campionamento, e
- e) deve essere assicurata la misurazione del biossido di azoto in tutti i rimanenti punti di campionamento, ad esclusione delle stazioni rurali di fondo.

III. Numero minimo dei punti di campionamento per le misurazioni continue in siti fissi nelle zone di cui all'articolo 6, comma 6.

1. Nelle zone e negli agglomerati di cui all'articolo 6, comma 6, il numero di punti di campionamento per la misurazione continua in siti fissi dell'ozono deve essere sufficiente per esaminare l'andamento dell'inquinamento da ozono nel corso del tempo e per verificare la conformità delle concentrazioni dell'ozono agli obiettivi a lungo termine. Tale risultato può essere conseguito anche mediante l'integrazione dei risultati di tale misurazione continua con altri metodi di valutazione, quali le tecniche di modellizzazione della qualità dell'aria e la misurazione contestuale del biossido di azoto.
2. Nelle zone e negli agglomerati di cui all'articolo 6, comma 6, il numero di punti di campionamento per la misurazione continua in siti fissi dell'ozono può essere ridotto ad un terzo del numero indicato nella parte I ed il numero delle stazioni rurali di fondo può essere ridotto ad una per ogni 100 000 km².
3. Nel caso in cui la misurazione continua in siti fissi costituisca l'unica fonte di informazione, la riduzione effettuata ai sensi del paragrafo 2 non può avere come risultato l'assenza di punti di campionamento.
4. Nelle zone in cui la misurazione continua in siti fissi sia integrata con altri metodi di valutazione e la riduzione effettuata ai sensi del paragrafo 1 abbia come risultato l'assenza di punti di campionamento, la regione provvede ad istituire un coordinamento tra i punti di campionamento presenti nelle zone limitrofe, individuati in un numero tale da garantire una corretta valutazione delle concentrazioni di ozono rispetto agli obiettivi a lungo termine.

MISURAZIONI DEI PRECURSORI DELL'OZONO

I. Finalità

1. Le misurazioni dei precursori dell'ozono sono finalizzate ad analizzare le tendenze di tali precursori, a verificare l'efficienza delle strategie di riduzione delle emissioni, a controllare la consistenza degli inventari delle emissioni ed a consentire la correlazione delle fonti di emissioni alle concentrazioni di inquinamento. Tali misurazioni sono inoltre finalizzate ad approfondire la conoscenza dei processi di formazione dell'ozono e di dispersione dei precursori ed a migliorare l'applicazione di modelli fotochimici.

II. Sostanze

1. La misurazione dei precursori dell'ozono deve comprendere almeno gli ossidi di azoto e i composti organici volatili, di seguito denominati COV, che maggiormente contribuiscono alla formazione dell'ozono. I punti di campionamento presso stazioni rurali di fondo devono assicurare, nel proprio complesso, la misurazione di tutte le sostanze indicate nella seguente tabella. Nei singoli punti di campionamento localizzati in prossimità di sorgenti di emissione e situati presso stazioni urbane e suburbane è assicurata la misurazione delle sostanze comprese nella seguente tabella emesse dalle sorgenti presenti.

	1-butene	Isoprene	Etilbenzene
Etano	trans-2-butene	n-esano	m+p-xilene
Etilene	cis-2-butene	i-esano	o-xilene
Acetilene	1.3-butadiene	n-eptano	1,2, 4-Trimet. Benzene
Propano	n-pentano	n-ottano	1,2,3-Trimet. Benzene
Propilene	i-pentano	i-ottano	1,3,5-Trimet. Benzene
n-butano	1-pentene	Benzene	Formaldeide
i-butano	2-pentene	Toluene	Idrocarburi totali escluso il metano

III. Metodi di misurazione

1. Per la misurazione degli ossidi di azoto si applica il metodo di riferimento previsto all'articolo 14 del decreto 2 aprile 2002, n. 60, e successive modifiche ed integrazioni.

2. Per la misurazione dei COV deve essere utilizzato il metodo di riferimento contenuto nell'appendice al presente allegato. E' possibile utilizzare in alternativa a tale metodo qualsiasi altro metodo dotato di certificazione di equivalenza. Nelle more dell'emanazione del decreto di cui all'articolo 6, comma 9, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, tale certificazione è rilasciata, su domanda del costruttore, dai Laboratori Primari di Riferimento per l'inquinamento atmosferico operanti presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche e presso l'ISPESL. Possono essere utilizzati anche altri metodi e sistemi la cui equivalenza sia certificata da enti designati, ai sensi dell'articolo 3 della Direttiva 96/62/CE, da altri Stati Membri dell'unione Europea. Ai fini conoscitivi, detta certificazione e la relativa documentazione deve essere trasmessa ai Laboratori Primari di Riferimento, accompagnata da una traduzione in lingua italiana.

IV. Punti di campionamento in siti fissi e programmi regionali di monitoraggio.

1. I punti di campionamento in siti fissi per la misurazione dei precursori dell'ozono presso stazioni rurali di fondo sono individuati dal Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio nell'ambito delle stazioni di sorveglianza di cui alla Convenzione di Ginevra concernente l'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza, ratificata con legge 27 aprile 1982 n. 289. La misurazione nei siti rurali di fondo è funzionale all'analisi dell'andamento generale dei precursori dell'ozono e tiene conto, laddove possibile, anche degli idrocarburi biogenici, quali ad esempio i monoterpeni α -pinene e limonene.

2. Ai fini della misurazione dei precursori dell'ozono presso stazioni urbane e suburbane le regioni e le province autonome elaborano appositi programmi di monitoraggio i quali possono prevedere punti di campionamento in siti fissi e campagne di misurazione. I punti di campionamento in siti fissi sono individuati nell'ambito delle stazioni previste dal decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351 e dai relativi regolamenti di attuazione, localizzate presso sorgenti significative delle emissioni di tali precursori. La misurazione deve essere effettuata sulla base dei seguenti criteri:

- a) per il traffico deve essere effettuata almeno la misurazione di benzene, toluene e xileni.
- b) per gli impianti industriali, con particolare riferimento a quelli petrolchimici, e per gli impianti e per le attività che comportano l'utilizzo di solventi, la misurazione deve essere effettuata tenendo conto degli specifici cicli produttivi, valutati sulla base del tipo e delle quantità di COV emessi.

APPENDICE

Metodo di riferimento per la misurazione dei COV

Premessa

La determinazione degli idrocarburi volatili leggeri compresi nell'intervallo $C_2 - C_7$, degli idrocarburi volatili compresi nell'intervallo $C_6 - C_{14}$ e della formaldeide deve essere effettuata come riportato di seguito:

- *Idrocarburi leggeri volatili compresi nell'intervallo $C_2 - C_7$:*
 - campionamento mediante l'uso di contenitori pressurizzabili (canisters) oppure mediante preconcentrazione su adsorbenti a temperatura sub-ambiente;
 - estrazione per mezzo di desorbimento termico;
 - analisi gascromatografica;
 - rivelazione e quantificazione per ionizzazione di fiamma;

- *Idrocarburi volatili compresi nell'intervallo $C_6 - C_{14}$:*
 - prelievo dall'atmosfera mediante arricchimento su trappola adsorbente ovvero trasferimento in canisters;
 - trasferimento in capillare raffreddato (crioconcentrazione);
 - desorbimento termico;
 - analisi mediante GC capillare accoppiata alla spettrometria di massa o alla ionizzazione di fiamma;

- *Formaldeide:*
 - arricchimento dall'aria su trappole di silice ricoperta con 2,4-dinitrofenilidrazina;
 - estrazione con solvente organico;
 - analisi chimica mediante HPLC-UV (il metodo consente la contemporanea misura di aldeidi e chetoni fino a C_6).

1. Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi degli idrocarburi volatili leggeri appartenenti all'intervallo C₂ – C₇

1.1 Prelievo del campione

Ai fini del presente decreto, per il campionamento degli idrocarburi volatili leggeri appartenenti all'intervallo C₂–C₇ deve essere utilizzato uno dei seguenti metodi di campionamento:

- a) *Metodi di campionamento off-line* (che utilizzano *canisters* o bombole pressurizzate; trappole adsorbenti);
- b) *Metodi di campionamento on-line* (comprendenti trappole adsorbenti collegate direttamente al gascromatografo).

Mentre le bombole pressurizzate (*canisters*) devono essere impiegate per il campionamento spot dell'aria ai fini della determinazione dei COV (non è necessario che lo strumento analizzatore sia collocato nel sito di misura), le trappole adsorbenti raffreddate e alloggiare nell'analizzatore devono essere impiegate per la misura in semi-continuo eseguita a intervalli di tempo regolari e frequenti.

1.1.2. Contenitori di raccolta dell'aria campione (*canisters*)

Per il prelievo dell'aria campione si devono usare contenitori ermetici (*canisters* con volume interno compreso tra 2 e 8 litri) pressurizzabili fino a non meno di 10 atm. Essi devono essere dotati di rubinetto apri / chiudi, valvola per la regolazione del flusso e misuratore di pressione. La scelta dei materiali deve essere eseguita con grande cura: il recipiente deve essere in metallo, le pareti interne devono essere opportunamente trattate, in modo da *passivare* la superficie metallica, ovvero renderla inerte ai COV e all'umidità mediante processi elettrochimici

Prima della raccolta del campione, pulire il *canister* con la seguente procedura: svuotare il *canister* dell'aria residua producendo il vuoto per aspirazione con una pompa da gas in condizioni di blando riscaldamento ($T = 40^{\circ}\text{C}$); quindi immettere azoto iperpuro e produrre di nuovo il vuoto; lavare ancora con azoto iperpuro e operare definitivamente il vuoto.

1.1.2. Controllo del "bianco" del contenitore

Un'aliquota dell'azoto di secondo lavaggio del contenitore (vedi sopra) deve essere sottoposta ad analisi allo stesso modo di un campione reale di aria secondo la procedura appresso descritta.

La concentrazione dei COV che ne risulta rappresenta il "bianco" del sistema di prelievo ed analisi e fornisce, per sottrazione del "bianco della trappola" (vedi di seguito) il "bianco del *canister*", che deve risultare inferiore a $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$. Qualora tale limite sia superato, il contenitore pressurizzato deve essere ulteriormente purificato e infine, se l'operazione non fornisce effetto apprezzabile, deve essere sostituito.

1.1.3. Sistema pneumatico

Per il prelievo dell'aria campione devono essere utilizzate pompe per aspirazione – compressione per bassi flussi (2 – 5 L/min) costruite o internamente rivestite di materiale inerte, prive di spurgo di olio (non lubrificate); tali pompe devono essere in grado di operare a flusso costante ($\pm 2\%$) compensando la crescente impedenza offerta dalla progressiva pressurizzazione del *canister*.

Il sistema pneumatico deve essere accessoriatato con:

- regolatori-misuratori di flusso di massa di gas aventi accuratezza e precisione (superiori al 99%) negli intervalli di flusso operativi (50 – 300 mL/min)
- misuratori – regolatori di pressione, per pressioni comprese tra 0 e 7 atmosfere
- rubinetti apri / chiudi a tenuta in materiale inerte.

Regolatori-misuratori di pressione e del flusso di massa sono posti in linea con la pompa. La tenuta pneumatica dell'intero sistema deve essere verificata sperimentalmente.

1.2. Operazione di prelievo

Il canister deve essere collegato al sistema pneumatico immediatamente prima del prelievo. Il prelievo dell'aria campione è protratto per l'intervallo temporale di un'ora, ad un flusso di aspirazione prefissato (50 – 300mL/min) affinché la pressione finale risulti non inferiore a 2 atmosfere.

Operando come sopra descritto il volume di aria campione prelevato è notevolmente superiore a quello necessario per l'analisi e permette di eseguire non meno di tre repliche, attraverso le quali si può valutare la ripetitività della misura. Le analisi devono essere eseguite entro e non oltre 15 giorni dal prelievo.

1.3. Separazione gascromatografica

1.3.1. Gascromatografo per colonne capillari

Il gascromatografo, atto all'impiego di colonne separative capillari, deve essere dotato di unità criogenica per operazioni sub-ambiente (alimentata con anidride carbonica compressa oppure con azoto liquido) e del modulo di controllo di costanza del flusso (Mass Flow Controller).

1.3.2. Colonna capillare

Per i COV-compresi nell'intervallo da 2 a 7 atomi di carbonio sono disponibili colonne capillari in grado di separare selettivamente tutti i congeneri saturi e insaturi. A tal fine, devono essere utilizzate colonne separative con fase stazionaria costituita da ossido di alluminio poroso, drogato con KCl o Na₂SO₄. Proprio per la natura molto polare della fase, le suddette colonne non sono in grado di eluire i composti polari i quali, eventualmente introdotti in colonna, vi rimangono intrappolati e possono anche subire decomposizione. Le stesse colonne, inoltre, non permettono la separazione di alcuni idrocarburi di origine naturale quali i monoterpeni.

1.3.3. Rivelazione, identificazione e quantificazione dei COV

La rivelazione dei COV (C₂ – C₇) deve essere effettuata mediante ionizzazione di fiamma (FID); l'identificazione deve essere realizzata in base ai tempi di ritenzione dei singoli componenti, per confronto con miscele di standard, le quali devono essere utilizzate anche per la determinazione quantitativa.

1.4. Caratteristiche strumentali necessarie per il monitoraggio dei COV C₂ – C₇ atmosferici

L'analizzatore per il rilevamento automatico selettivo e continuo degli idrocarburi nell'atmosfera deve comprendere i seguenti elementi:

- a) modulo di campionamento ed arricchimento
- b) sistema automatico di iniezione (incluse l'unità di criofocalizzazione e termodesorbimento)
- c) colonna analitica dedicata all'analisi specifica
- d) rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)
- e) interfaccia di comunicazione seriale

L'intero sistema può essere reso automatico o semiautomatico grazie alla programmazione da computer con softwares e moduli dedicati.

1.4.1. Modalità di funzionamento dello strumento

L'apparecchiatura deve essere equipaggiata con un'unità-pompa, con un autocampionatore dotato di trappola lineare a più carboni, con una colonna capillare gascromatografica specifica per gli idrocarburi gassosi, con un sistema di rivelazione. A monte dell'autocampionatore, rispetto alla linea di gas, è collocata l'unità di prelievo dei gas, equipaggiata di controllo elettronico del flusso (*mass flow controller*). Il complesso è gestito tramite computer da un software dedicato, responsabile anche della gestione ed elaborazione dei dati analitici. La rivelazione dei composti organici d'interesse deve essere realizzata tramite la rivelazione a ionizzazione di fiamma (FID), l'identificazione deve essere effettuata tramite il tempo di ritenzione assoluto.

L'autocampionatore, inserito nella linea dei gas dello strumento, deve avere caratteristiche adatte per arricchire quantitativamente dall'aria ambiente i composti organici volatili e successivamente inviarli alla colonna separativa al momento dell'analisi chimica.

L'invio dei gas al sistema analizzatore può essere effettuato attraverso due diversi condotti, uno adatto ai gas pressurizzati (trasferiti all'analizzatore da *canisters* o bombole di calibrazione), l'altro utile per campionare direttamente l'aria esterna (operante a pressione atmosferica o in leggera depressione). Il campione di aria, che provenga da uno o dall'altro ingresso, viene fatto passare nella trappola adsorbente, preventivamente raffreddata sub-ambiente, che trattiene i COV di interesse analitico.

I composti di interesse eventualmente intrappolati nell'adeguato adsorbente sono desorbiti mediante rapido riscaldamento (fino a 250°C) e trasmessi con una corrente di gas inerte (elio) ad un capillare di silice (*liner*) raffreddato con azoto liquido. Il gas che attraversa il *liner*, a sua volta, può essere inviato all'esterno (*vent*) oppure alla colonna di separazione dei COV. Quando il desorbimento dalla trappola primaria è completo, i composti d'interesse sono iniettati nella colonna analitica mediante nuovo riscaldamento istantaneo del *liner*.

Le fasi operative di analisi pertanto sono:

Iniezione/backflush: Rappresenta la fase di iniezione e pulizia della trappola per mezzo di un flusso di elio in controcorrente rispetto alla direzione di prelievo.

Attesa: E' la fase di sincronizzazione tra l'autocampionatore ed il ciclo gascromatografico.

Raffreddamento della trappola primaria: La trappola adsorbente viene raffreddata mediante circuito criogenico alimentato con azoto liquido.

Campionamento: Il campione gassoso passa attraverso la trappola adsorbente fredda che ritiene i componenti d'interesse.

Raffreddamento del liner: Mentre la colonna analitica continua la fase di campionamento, il liner viene raffreddato mediante circuito criogenico ad azoto liquido.

Desorbimento della trappola primaria dei gas: La trappola adsorbente viene riscaldata in modo da trasferire e crioconcentrare i composti di interesse analitico nel liner di silice fusa mediante flusso di gas di trasporto.

La trappola di arricchimento dei composti organici volatili è costituita da una cartuccia adsorbente contenente due carboni grafitati (Carbopack C, Carbopack B o materiali di pari caratteristiche), con le due estremità vuote per prevenire la condensazione del vapore acqueo atmosferico nella fase di prelievo a freddo.

1.4.2. Specifiche dei sistemi adatti alla determinazione dei COV C2-C7 in aria

Un'apparecchiatura o sistema strumentale dedicato alla determinazione dei COV deve soddisfare le seguenti specifiche:

Rivelatore	Limite di rivelabilità: 10^{-12} g/s n-C ₁₂ Sensibilità: 40 mC/g
Ripetibilità	Tempo di ritenzione: 5% RSD (Relative Standard Deviation) Quantità misurata: 5% RSD (Relative Standard Deviation)

Colonna	Tipo PLOT (fase stazionaria: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, oppure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, $L = 50$ m. d.i. = 0.3 mm. d.e. = 0.45 mm. spessore fase = $10 \mu\text{m}$) o equivalente
Regolazione gas	Regolatori di pressione all'entrata con interruttore di limitazione della pressione per tutti i gas necessari. Regolatori di flusso di massa atti alle portate di gas d'esercizio. Tutti con precisione migliore del 95%. Valvole a spillo con valvole di chiusura rapida per idrogeno e aria
Trappola lineare	Trappola lineare in vetro ($L = 25$ mm. D.I. = 6 mm. D.I. = 3 mm) contenente Carbotrap C, Carbotrap B, nell'ordine secondo la direzione di aspirazione, in quantità atte a ritenere e rilasciare quantitativamente e selettivamente gli idrocarburi $\text{C}_2\text{-C}_7$ (vedi appresso), ovvero miscele adsorbenti di pari caratteristiche.
Tempi di ciclo	Periodo di campionamento individuale: pari a 60 min o migliore.

1.4.3. Esempio di procedura di monitoraggio dei COV $\text{C}_2\text{-C}_7$ standardizzata e applicata in campo

Per l'analisi dei campioni d'aria sono adottate le seguenti condizioni operative:

$$T_{\text{trap.camp}} = -20^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{trap.des}} = 250^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{liner.cri}} = -120^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{liner.des}} = 125^\circ\text{C}$$

Flusso gas di trasferimento al *liner* = 4 mL/min per 4 min.

I composti organici volatili sono trasferiti alla colonna gascromatografica per riscaldamento rapido del *liner* a $+125^\circ$ (*flash heating*). Contemporaneamente la trappola adsorbente è riscaldata a 275°C sotto flusso di elio (20 mL/min) per eliminare le eventuali tracce di idrocarburi rimaste intrappolate dal ciclo analitico precedente.

La separazione dei composti è realizzata su colonna capillare di $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ mediante gradiente di temperatura, sotto flusso di elio (flusso = 4 mL/min). Il programma di temperatura del gascromatografo è appresso riportato:

$T_1 = 50^\circ\text{C}$	isoterma ₁ = 2 min	I grad. temp = $+4^\circ\text{C}/\text{min}$	fino a T_2
$T_2 = 150^\circ\text{C}$	isoterma ₂ = 10 min	II grad. temp = $+10^\circ\text{C}/\text{min}$	fino a T_3
$T_3 = 200^\circ\text{C}$	isoterma ₃ = 18 min		

Operando in queste condizioni, il sistema consente di eseguire il monitoraggio dei composti d'interesse ad intervalli regolari di 60 minuti, campionando l'aria per 30 minuti ogni ora.

In sintesi, il ciclo analitico completo adottato per la misura dei COV $\text{C}_2\text{-C}_7$ è il seguente:

Iniezione/backflush: Il *liner* di silice fusa è stato riscaldato istantaneamente ad una temperatura di $+125^\circ\text{C}$ (*flash heating*) in modo da iniettare in colonna gli idrocarburi crio-concentrati nella fase precedente di desorbimento. Contemporaneamente la trappola adsorbente è stata riscaldata per 5 min ad una temperatura di $+275^\circ\text{C}$ e tenuta sotto flusso in controcorrente di elio (20 mL/min) per eliminare le eventuali tracce di composti non eliminati nel ciclo analitico precedente e quindi preparare la trappola stessa per l'analisi successiva

Attesa: Questa fase (durata di 1 minuto) è usata dal sistema per sincronizzare il programma di temperatura dell'auto-campionatore con il ciclo gascromatografico

Raffreddamento della trappola: La trappola è raffreddata fino ad una temperatura di -20°C mediante circuito criogenico ad azoto liquido per predisporla al successivo campionamento

Campionamento dell'aria: Il campionamento ha la durata di 30 minuti e viene effettuato facendo passare il campione di aria nella direzione che va dall'adsorbente più debole al più forte mantenendo la trappola ad una temperatura di -20°C ed un flusso di elio di 20 mL/min

Raffreddamento della trappola adsorbente: Mentre la fase di campionamento continuava, il liner di silice è stato raffreddato in 2 minuti ad una temperatura di -120°C , mediante circuito ad azoto liquido

Desorbimento: La trappola adsorbente è stata riscaldata ad una temperatura di 250°C per 5 minuti in modo da trasferire e crioconcentrare i COV di interesse analitico nel liner di silice fusa mediante un flusso di gas di trasporto di 20 mL

1.4.4. Calibrazione

Dopo aver definito e verificato la validità del ciclo operativo prescelto, sono eseguite le prove di calibrazione dello strumento ai fini della quantificazione dei COV atmosferici.

L'esigenza di ottenere un recupero quantitativo dei COV si riflette nella necessità di disporre di una bombola di taratura contenente in quantità esattamente calibrate tutti i COV di interesse, in modo da minimizzare gli errori nelle valutazioni quantitative.

Per calibrare il sistema sono processati almeno tre diverse miscele standard, contenenti gas in concentrazioni che comprendono i livelli riscontrati in atmosfera reale (ppb e frazioni). Ad ogni prova è processato un volume di miscela standard pari a quelli dei campioni di aria abitualmente analizzati (200mL). Il test su ciascuna miscela standard deve essere ripetuto almeno tre volte per definire la retta o curva di calibrazione strumentale. Si definiscono i fattori di risposta strumentale per ogni componente di interesse.

Le prove di calibrazione richiedono l'utilizzo di una bombola a miscela di gas con titolo noto ad elevata accuratezza (standard primario, fornito da Ditte o Enti certificati).

Lo strumento di misurazione è sottoposto a prove di calibrazione con un gas standard, a prove di diluizione per la valutazione della linearità della risposta nonché a misure in aria ambiente.

Le prove di calibrazione sono effettuate utilizzando un sistema composto da un modulo che diluisce l'atmosfera standard a concentrazione nota di COV con il gas di diluizione, regolando i rapporti tra le portate dei flussi di massa dei gas.

L'uso di *Mass Flow Controller* (MFC) aventi caratteristiche di elevata precisione è richiesto per ottenere un'alta accuratezza nella fase di miscelazione e assicura quindi un Controllo di Qualità dello strumento sottoposto a calibrazione.

Le procedure di calibrazione sono effettuate mediante operazioni di verifica dei segnali di zero e su un prefissato punto intermedio della scala, detto di *span*, tipicamente pari all'80% del fondo scala. Allo scopo sono utilizzati gas di riferimento, ossia gas per lo zero e gas per lo *span* a concentrazione nota. In particolare le prove di calibrazione prevedono l'utilizzo di una bombola a miscela di gas con titolo noto e ad elevata accuratezza. I valori delle concentrazioni dei gas della bombola possono ritenersi precisi al meno dell'1%.

Per la calibrazione deve essere adottato *un sistema Multi-Point*.

La *tecnica Multi-Point* va utilizzata per generare atmosfere standard a diverse concentrazioni e attraverso di queste verificare la linearità della risposta strumentale entro il *range* di concentrazioni di interesse per lo studio di ambienti esterni. La miscela contenuta nella bombola di calibrazione è sottoposta ad un processo di diluizione con aria pulita. I rapporti di diluizione sono regolarmente controllati mediante sistemi per la misura della portata ad elevata precisione.

Le analisi sono effettuate collegando l'analizzatore in oggetto con una bombola di calibrazione contenente gli analiti (COV di interesse) con concentrazione nota e ad un sistema di diluizione, connesso a sua volta ad una bombola di aria sintetica pura (priva di idrocarburi). I gas sono forniti

all'analizzatore simultaneamente. Il flusso dei gas è regolato mediante l'utilizzo di MFC aventi una portata di 200ml/min e 50ml/min, interfacciati con PC via seriale.

Il sistema deve essere munito di valvola *Vent* per verificare l'effettivo flusso di uscita dei gas ed eliminare gli eccessi. Le misure di flusso di gas sono effettuate mediante Mass Flow Controller il cui componente principale è un sensore termico di portata dei gas che produce un segnale elettrico di uscita in funzione della velocità del flusso.

Ogni punto di calibrazione a cui corrisponde un ben determinato valore di concentrazione deve essere ripetuto almeno quattro volte per verificare la riproducibilità del dato. In una apposita tabella sono riportati i risultati delle prove effettuate sull'analizzatore (rapporti di diluizione, valori teorici delle concentrazioni, risposta strumentale espressa in termini di "area del picco cromatografico").

Riportando in grafico i valori teorici delle concentrazioni impostate in funzione dei valori delle aree registrate, è costruita la "curva di taratura" la quale definisce il campo di linearità strumentale, entro il quale occorre eseguire la determinazione dei composti di interesse.

1.4.5. Procedure di controllo di qualità

1.4.5.1. Tests di zero e span

Un gas di span per il controllo della stabilità dello strumento deve contenere una concentrazione di COV da 70% a 90% del *range* massimo della certificazione.

La pressione iniziale della bombola della miscela è di circa 200 atm e la pressione dopo l'uso non può essere al di sotto di 20 atm.

Il gas di *span* è uno standard secondario necessario per i controlli di qualità, ovvero per verificare il regolare funzionamento dello strumento inclusa la sensibilità e la deriva.

Il gas di *span* deve essere a concentrazione nota.

Tests di *span* devono essere effettuati almeno una volta la settimana ma a diverse ore del giorno in modo da evitare la possibilità di introdurre errori sistematici

1.4.5.2. Bianco d'analisi (test di zero)

Tests di zero devono essere effettuati almeno una volta la settimana, a differenti ore del giorno.

Mediante corse cromatografiche di "bianco" deve risultare l'assenza di picchi spuri dovuti ad effetti memoria o ad eventuali contaminazioni del campione analitico interne allo strumento stesso.

2. Metodo di riferimento per la determinazione degli idrocarburi volatili (COV) appartenenti all'intervallo C₅ - C₁₄

Il metodo di rivelazione per la determinazione degli idrocarburi C₅-C₁₄ deve essere basato sulla spettrometria di massa, oppure, in alternativa, sulla ionizzazione di fiamma.

L'identificazione e quantificazione degli idrocarburi gassosi mediante MS può essere operata in due modalità, a scansione di ioni (*scan*) con successiva ricostruzione delle tracce delle correnti ioniche (*Total Ion Current mode*), oppure, in alternativa con la registrazione selettiva di un numero limitato di correnti ioniche derivanti dalla ionizzazione delle diverse sostanze chimiche e dalla rispettiva frammentazione per bombardamento con fasci d'elettroni, aventi rapporti carica/massa specifici per le specie d'interesse.

Nel primo caso, il cromatogramma è ricostruito sommando le tracce dei segnali di tutti gli ioni derivanti dalla frammentazione dei composti chimici eluiti parallelamente al procedere dell'analisi gascromatografica, entro un intervallo predeterminato del rapporto massa su carica (m/z). Nel secondo caso, invece, è effettuata la ricerca selettiva di alcuni ioni specifici, che risultano indicativi della presenza dei composti chimici di interesse. Si opera nella prima modalità di rivelazione nel caso si voglia effettuare lo "screening" di tutti i composti chimici presenti nel campione analitico, mentre si utilizza il metodo selettivo quando interessa la ricerca esclusiva di un numero ristretto d'idrocarburi scelti a priori, facenti parte di una miscela complessa.

2.1. Campionamento mediante trappole riempite di materiali adsorbenti

La scelta del mezzo assorbente da usare nel campionamento dei COV dall'aria deve essere modulata in funzione del tipo di applicazione che si vuole fare, ovvero dall'intervallo di massa molecolare o di volatilità che si vuole investigare, dal volume d'aria unitario necessario per l'analisi e dalla risoluzione temporale scelta. Allo stato attuale della tecnologia, non si dispone di adsorbenti singolarmente capaci di catturare tutti i composti organici gassosi presenti in aria e successivamente rilasciarli grazie al desorbimento termico o per estrazione con solventi. Per ampliare il più possibile il numero di composti che si possono monitorare in un unico *step* (ovvero, assorbirli e rilasciarli con un unico sistema di prelievo e analizzarli chimicamente in un solo passaggio), si ricorre perciò all'uso di trappole contenenti più adsorbenti aventi capacità di ritenzione degli idrocarburi differenti, in modo da combinare i vantaggi offerti da ciascun materiale. In questo caso, i vari adsorbenti sono organizzati in sezioni successive, fino a costituire *trappole multistrato*. Le trappole multistrato sono formate da un tubo di vetro contenente un adsorbente forte nella parte terminale e un adsorbente debole nella sezione frontale rispetto al flusso di campionamento di gas. Questa disposizione consente il facile desorbimento dei composti a più alta temperatura d'ebollizione (più ritenute dai materiali adsorbenti) semplicemente invertendo il flusso di gas rispetto a quello utilizzato al momento del campionamento.

2.2. I materiali adsorbenti per i COV C₅-C₁₄

E' dimostrato che una combinazione ottimale di carboni permette di utilizzare una temperatura di desorbimento atta a minimizzare i fenomeni di degradazione dei composti ritenuti. Una simile combinazione consente il prelievo dall'aria e l'identificazione di composti polari e non polari C₅-C₁₄ e il loro monitoraggio in zone urbane, suburbane, rurali e remote. Un'efficace combinazione di carboni contempla l'uso di *Carbopack C* e *Carbopack B* che, essendo grafitati e idrofobi, consentono analisi di COV anche in presenza di un elevato tasso di umidità atmosferica.

Il recupero dei composti adsorbiti è di regola effettuato per desorbimento termico oppure per estrazione con solventi. Il termodesorbimento risulta di gran lunga preferito rispetto all'estrazione con solventi in quanto consente di ottenere le sensibilità necessarie per identificare e quantificare i composti presenti nell'atmosfera a livello di pptV. Per evitare la decomposizione degli analiti nella trappola ed aumentare la sensibilità del metodo si preferisce introdurre uno stadio di crio-focalizzazione del campione prima dell'iniezione in colonna. Questo è compiuto in tubi capillari

per consentire un trasferimento in colonna ad alta risoluzione senza eccessivo allargamento della banda cromatografia.

2.3 Preparazione delle trappole multistrato

Le trappole per i COV sono costituite da tubicini in vetro di 15 cm di lunghezza aventi un diametro interno di 3 mm e un diametro esterno pari a 6 mm: esse sono riempite sia con due tipi di carbone grafitato, differenti per area superficiale. Il carbone, in forma granulare e porosa, viene mantenuto nell'alloggiamento da batuffoli di lana di quarzo; la lana di quarzo separa tra loro anche gli strati di carbone. Il principio seguito nell'assemblaggio delle trappole è l'inserimento dei carboni secondo una sequenza crescente rispetto alle rispettive aree superficiali. Durante il campionamento dell'aria, la linea di flusso va dal carbone con area superficiale minore verso quello con superficie specifica maggiore.

Le trappole d'adsorbimento devono essere pulite tramite trattamento termico sotto flusso di elio (300°C per 20 minuti con un flusso di elio di 100 mL/min) sia prima del loro primo impiego, sia tra un prelievo e il successivo (infatti esse possono essere riutilizzate indefinitamente, purché non si osservino contaminazioni irreversibili, notificate dalla comparsa di spurghi fastidiosi e consistenti nei cromatogrammi d'eluizione dei campioni reali e dei *bianchi*)

2.4. Procedure analitiche

Il campionamento/arricchimento viene effettuato direttamente con trappole adsorbenti, facendo passare la quantità voluta di aria (250 mL) attraverso la trappola, a temperatura ambiente.

Le trappole in vetro (d.i. = 3 mm, L = 15 mm) contengono *Carbotrap B* e *Carbotrap C*, rispettivamente 0.17 g e 0.034 g, entrambi aventi granulometria compresa tra 20 e 40 mesh.

La pulizia delle trappole adsorbenti prima del loro uso di campo deve essere effettuata mediante riscaldamento fino a 285°C per 10 minuti, sotto un flusso di elio di 300 mL/min.

Dopo il prelievo dall'aria, i COV devono essere trasferiti al sistema di separazione e analisi chimica (GC-MS oppure GC-FID) tramite unità di termodesorbimento. Dopo aver raffreddato il *liner* di crio-focalizzazione (in silice fusa) ad una temperatura di -150°C mantenendo la trappola adsorbente sotto flusso in controcorrente di elio (10 mL/min per 1 min), il flusso del gas di trasporto deve essere indirizzato al *liner*, allo stesso tempo deve essere riscaldata la trappola adsorbente a 250°C (flusso di elio = 20 mL/min per 5 min). In questo modo, i COV desorbiti dalla trappola d'adsorbimento sono nuovamente condensati, per crioconcentrazione, sulle pareti interne del *liner* collegato alla colonna separativa.

Successivamente, gli idrocarburi C₅-C₁₄ devono essere inviati nella colonna capillare mediante rapido riscaldamento (~100°C/min) del *liner* da -150°C a 230°C, mentre un flusso di elio lo attraversa nella direzione della colonna.

Un sistema GC-MS gestito attraverso un programma termico d'eluizione e un programma informatico per l'acquisizione e elaborazione dei dati cromatografici deve consentire la determinazione dei COV appartenenti all'intervallo C₅-C₁₄.

La separazione dei COV deve essere effettuata mediante colonne capillari di tipo siliconico (DB1 o equivalenti, L = 60 m, d.i. = 0.32, fase = 0.25 μm).

L'eluizione degli analiti deve essere effettuata in programmata di temperatura:

T₁ = 5°C, 3 minuti; +3°C/min fino a T₂ = 50°C; +5°C/min fino a T₃ = 220°C; isoterma₁ = 8 min.

I COV individuali devono essere identificati sia sulla base dei tempi di ritenzione assoluti, sia tramite l'acquisizione degli spettri di massa caratteristici di sostanze pure (miscele standard sottoposte alla medesima procedura di eluizione e rivelazione).

2.5. Descrizione delle fasi operative strumentali

Di seguito è riportato in modo dettagliato il ciclo di funzionamento dell'apparato per il desorbimento e per l'analisi dei COV (C₅-C₁₄).

Il ciclo di funzionamento del termodesorbitore è costituito da:

fase 1 – pre-flush

durante questa fase il *liner* deve essere raffreddato alla temperatura impostata mentre la trappola deve essere tenuta a temperatura ambiente sotto flusso di elio inviato secondo il flusso di campionamento;

fase 2 – desorbimento

durante questa fase il capillare deve essere mantenuto a temperatura sub-ambiente mentre la trappola deve essere riscaldata velocemente fino a 250°C (da 25°C a 250°C in 3 min.). Il flusso di elio nella trappola deve essere invertito per trasferire i composti desorbiti nel *liner*;

fase 3 – iniezione

il *liner* deve essere riscaldato velocemente (da -160°C a 200°C in pochi secondi) e i composti sono iniettati in colonna separativa. Le sostanze, separate dalla colonna capillare, entrano nell'area del rivelatore spettrometrico di massa dove sono sottoposte ad un bombardamento d'elettroni accelerati a 70 eV, prodotti da un filamento riscaldato. L'energia degli elettroni deve risultare sufficientemente alta da ionizzare il composto (ione molecolare) e rompere i legami più deboli creando frammenti ionizzati. Gli ioni positivi generati nella sorgente vengono espulsi mediante un campo elettrico ed inviati nell'analizzatore quadrupolare.

Applicando alle barre del rivelatore un voltaggio oscillante in radiofrequenza è possibile destabilizzare tutti gli ioni tranne quelli aventi un valore di m/z prefissato. Variando il campo delle frequenze di oscillazione delle barre secondo una sequenza prefissata, si ottiene la scansione degli ioni in grado di raggiungere un rivelatore-fotomoltiplicatore. Il rivelatore trasforma la corrente ionica in segnale elettrico. Se alle barre sono imposti solo valori definiti di potenziale, sono registrati solo frammenti con determinati valori m/z (acquisizione SIM).

La colonna separativa utilizzata per separare gli idrocarburi C_5-C_{14} è di tipo CP-SIL (L = 50 M; I.D. = 0,32 mm; spessore della fase = 0,4 μ m) o di pari caratteristiche: la pressione del gas di trasporto = 0,8 bar di elio.

Prima di iniziare la scansione dello spettrometro si deve attendere 1 min (solvent delay).

Il fotomoltiplicatore deve essere posto ad una ddp di 2000 V (Resulting Voltage).

Usando lo spettrometro di massa come rivelatore, la risposta strumentale non è proporzionale al numero di atomi di carbonio presenti nella molecola del composto; pertanto è necessario generare una linea di calibrazione per ciascun composto iniettato se si vuole determinare la quantità di questo presente in un campione incognito.

2.6. Calibrazione

Le prove di calibrazione dello strumento devono essere eseguite ai fini della quantificazione dei COV atmosferici.

L'esigenza di ottenere un recupero quantitativo dei COV si riflette nella necessità di disporre di una bombola di taratura contenente in quantità esattamente calibrate tutti i COV di interesse, in modo da minimizzare gli errori nelle valutazioni quantitative.

La linearità dell'analizzatore deve essere testata usando almeno tre concentrazioni (incluso il punto zero). Le concentrazioni devono essere più o meno egualmente distribuite nell'intero *range* di concentrazione ambientale. A ciascuna concentrazione (incluso zero), devono essere eseguite almeno quattro misure indipendenti e la prima misura, a ciascun livello di concentrazione, deve essere scartata.

La calibrazione è calcolata riportando in grafico la risposta strumentale in funzione della concentrazione della miscela standard.

2.7. Calcolo del fattore di recupero dei COV

Per correggere i risultati grezzi dell'analisi e determinare i valori esatti di concentrazione degli analiti nell'atmosfera, deve essere calcolata la percentuale di recupero complessivo dei singoli COV nel sistema adottato. Il recupero % deve essere valutato con la seguente formula:

$$\text{Recupero \%} = \frac{A(\text{i campione}) \cdot V(\text{standard})}{A(\text{i standard}) \cdot V(\text{campione})} \cdot 100$$

Dove:

A (i campione) = Area del picco corrispondente al composto i-esimo nel campione;

A (i standard) = Area del picco corrispondente al composto i-esimo nello standard;

V (campione) = Volume d'aria campionato (mL);

V (standard) = Volume di gas standard iniettato per la calibrazione (mL);

Riportando in grafico il recupero % di un determinato composto in funzione sia del volume campionato che della lunghezza del carbone utilizzato si ricava una stima del Volume di sicurezza (SSV).

3. Metodo di riferimento per la determinazione della formaldeide in aria ambiente

La formaldeide non può essere misurata con le stesse tecniche analitiche degli altri COV.

Principio del metodo

Ai fini del presente decreto per la misura della formaldeide deve essere utilizzato il seguente metodo:

- campionamento dell'aria su cartuccia di gel di silice ricoperta con 2,4-dinitrofenilidrazina acidificata (DNPH);
- analisi mediante HPLC con rivelazione UV;
- identificazione e quantificazione alla lunghezza d'onda di 360 nm attraverso il fenilidrazone corrispondente.

Il metodo di campionamento fornisce valori di concentrazione della formaldeide mediati su periodi compresi tra 1 e 24 h.

3.1. Interferenze dovute alla presenza di ozono

L'ozono ad alte concentrazioni interferisce negativamente per reazione con la DNPH e l'idrazone formato. Il livello di interferenza dipende dalle concentrazioni dell'ozono e della formaldeide e dalle loro variazioni durante il periodo di campionamento.

L'esposizione diretta della cartuccia di DNPH campionata alla luce solare può produrre artefatti; pertanto, essa deve essere protetta dalla luce diretta rivestendola con carta di alluminio.

L'interferenza dell'ozono durante la fase di campionamento deve essere eliminata facendo passare l'aria da analizzare attraverso un dispositivo in grado di rimuovere l'ozono, indicato come "ozono scrubber".

3.2. Metodo di campionamento

Per il campionamento della formaldeide devono essere utilizzate cartucce di gel di silice ricoperte di 2,4 dinitrofenilidrazina (1,4-DNPH) e dei seguenti materiali e strumentazione:

- pompa di campionamento il cui flusso non deve essere inferiore di 2 L/min. tenendo conto che la caduta di pressione nella cartuccia di campionamento è dell'ordine di 19 kPa con un flusso di 1,5L/min; la pompa deve essere equipaggiata di regolatore di portata;
- contatore volumetrico per gas a secco;
- *ozono-scrubber* costituito da un denuder anulare ricoperto di una soluzione satura di KI.

I denuders anulari sono costituiti da due tubi di vetro coassiali lunghi circa 10 cm e con diametri dell'anello di 10 e 13 mm. Il ricoprimento del denuder deve essere eseguito introducendo una soluzione satura di KI nell'intercapedine anulare per bagnare le pareti. L'eccesso di KI deve essere scaricato e le pareti devono essere asciugate mediante un flusso di azoto puro. Un denuder ricoperto di KI delle dimensioni sopra riportate presenta un'efficienza per l'ozono vicina all'unità ($E > 99.9\%$) con portate di aria di 1 L/min. La sua capacità operativa fino a quando E scende a 95% è pari a 250 μg di ozono (2000 ppb/h). In alternativa è possibile utilizzare come *ozono scrubber* cartucce commerciali, contenenti KI granulare.

L'aria campione deve essere raccolta connettendo l'ingresso della cartuccia ricoperta di DNPH con il denuder ricoperto con KI o con la cartuccia contenente KI granulare. L'uscita della cartuccia di DNPH deve essere collegata alla pompa di aspirazione dell'aria e quest'ultima a sua volta al contatore volumetrico di aria.

3.3. Procedura di campionamento

Assemblare il sistema di campionamento e assicurarsi che la pompa sia capace di garantire una portata di aria costante durante il periodo di campionamento. Prima di procedere con il campionamento assicurarsi che la linea di prelievo dell'aria non presenti perdite. Questa verifica viene effettuata occludendo l'ingresso dell'aria a monte dell'*ozono scrubber* e controllando che il contatore volumetrico non indichi alcun passaggio di aria nella linea.

Installare la linea di campionamento nel sito di monitoraggio e verificare che il flusso di aria sia vicino a quello programmato. Il flusso di aria può variare da 0.5 a 1.2 L/min e generalmente viene regolato a 1 L/min. Le moli totali di formaldeide nel volume di aria campionata non devono eccedere quelle di DNPH nella cartuccia (2mg oppure 0.01 millimoli/cartuccia). In generale una stima conservativa del volume del campione può essere approssimativamente quella del 50% della capacità di saturazione della DNPH.

Terminato il campionamento, rimuovere la cartuccia di DNPH dal sistema e chiuderla da entrambi i lati con appositi tappi, quindi riporla in un contenitore di vetro etichettato che va mantenuto in ambiente refrigerato.

Il periodo di conservazione del campione in ambiente refrigerato prima dell'analisi di laboratorio non può eccedere i 30 giorni.

3.4. Procedure di estrazione

Rimuovere la cartuccia campionata dal contenitore, iniettare nella cartuccia mediante siringa 3 mL di CH_3CN ad un flusso non superiore a 1.5 mL/min in direzione inversa a quella di campionamento. All'eluato vanno aggiunti 2 mL di acqua per ottenere una migliore prestazione cromatografica.

3.5. Analisi mediante HPLC

L'analisi del campione deve essere effettuata utilizzando un'unità base HPLC costituita da una pompa isocratica, una valvola di iniezione dotata di loop da 20 μ L, una colonna cromatografica in fase inversa tipo ODS (5 μ m, 250 x 4,6 mm), un rivelatore ad assorbimento UV regolato alla lunghezza d'onda regolato alla lunghezza d'onda di 360 nm e un processore-integratore di dati cromatografici.

Prima di ciascun'analisi verificare che la linea di base del rivelatore non presenti deriva.

Preparare la fase mobile, costituita da una miscela acetonitrile-acqua (60:40).

Caricare il serbatoio dell'HPLC con la miscela eluente e regolare il flusso della pompa peristaltica ad 1.0 mL/min.

Caricare l'iniettore con 100 μ L di soluzione campione mediante una siringa per HPLC. Azionare la valvola dell'iniettore in modo da introdurre il contenuto del loop (20 μ L) nella colonna separativa e procedere con l'analisi cromatografica.

Procedere all'identificazione e quantificazione dell'idrazione della formaldeide.

Se la concentrazione dell'analita eccede il *range* di linearità del rivelatore, il campione deve essere opportunamente diluito con la fase mobile.

3.6. Calcolo delle concentrazioni

La concentrazione della formaldeide nel campione di aria, espresso in μ g/m³ è dato da :

$$C = \frac{H(p) \cdot v \cdot k \cdot (c - c_0)}{H(s) \cdot V}$$

Dove:

C = concentrazione della formaldeide nel campione di aria (μ g/m³),

c = concentrazione dell'idrazione della formaldeide nello standard (μ g/mL),

c₀ = concentrazione dell'idrazione della formaldeide nel "bianco" (cartuccia non esposta),

H (s) = altezza/area del picco della formaldeide nello standard (unità),

H (p) = altezza/area del picco della formaldeide nel campione (unità),

k = fattore di conversione da idrazine della formaldeide a formaldeide (= 0.143),

V = volume di aria campionata (m³).

v = volume della soluzione iniettata (mL).

N.B. La concentrazione c₀ del bianco va determinata per ogni lotto di cartucce ricoperte di DNPH utilizzate.

3.7. Calibrazione dell' HPLC

Preparare una soluzione stock di calibrazione sciogliendo 10 mg di 2,4 dinitrofenilidrazione della formaldeide in 100 mL di acetonitrile.

Da questa soluzione si prelevano 4 standards di calibrazione alle concentrazioni di interesse (0.25, 0.50, 1.0 e 2.0 μ g/mL) attraverso opportuna diluizione con la miscela eluente.

Analizzare ciascuno standard di calibrazione tre volte e tabulare l'area di risposta strumentale in funzione della concentrazione.

Costruire la curva di calibrazione. La risposta è lineare quando si ottiene un coefficiente di correlazione di almeno 0,99.

Eseguire quotidianamente il controllo della risposta del rivelatore iniettando una soluzione standard avente concentrazione pari o superiore a 10 volte il limite di rivelabilità strumentale (es. 1 µg/mL).

La risposta ottenuta non deve scostarsi più del 10% dal valore medio registrato con soluzioni di uguale concentrazione.

Se si osserva una variabilità maggiore è necessario ripetere i tests di calibrazione oppure eseguire una nuova curva di calibrazione utilizzando soluzioni standard preparate di fresco.

Allegato VII
(articolo 5, comma 11)

OBIETTIVI DI QUALITÀ DEI DATI DA UTILIZZARE NEI PROGRAMMI DI GARANZIA DI QUALITÀ

I. Obiettivi di qualità dei dati

Per i programmi di garanzia di qualità sono stabiliti i seguenti obiettivi di qualità, concernenti i margini consentiti di incertezza connessi ai metodi valutazione, al periodo minimo di copertura e numero minimo di dati raccolti.

	Per ozono, NO e NO ₂
Misurazioni fisse continue Incertezza delle singole misurazioni Raccolta minima dei dati	15 % 90 % durante l'estate 75 % durante l'inverno
Misurazioni indicative Incertezza delle singole misurazioni Lecture minime Raccolta minima dei dati	30 % 90 % > 10 % durante l'estate
Modellizzazione Incertezza Medie di 1 ora (diurne) Massimo giornaliero su 8 ore	50 % 50 %
Stima obiettiva Incertezza	75 %

L'incertezza (con un intervallo di confidenza del 95 %) dei metodi di misurazione è valutata in base ai principi della «ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements» (1993) (Guida ISO all'espressione dell'incertezza nella misura) e della ISO 5725-1 «Accuracy (trueness and precision) of measurements methods and results» (1994) (Accuratezza (Precisione ed esattezza) dei metodi di misura e dei loro risultati) o in base a principi equivalenti. Le percentuali di incertezza riportate nella precedente tabella sono indicate per le singole misurazioni da cui si ottiene la media per il periodo considerato ai fini del calcolo dei valori bersaglio e degli obiettivi a lungo termine, con un intervallo di confidenza del 95%. L'incertezza delle misurazioni continue in siti fissi deve essere interpretata come applicabile nel campo di concentrazione usato per la pertinente soglia.

Per la modellizzazione e per la stima oggettiva l'incertezza è definita come la deviazione massima dei livelli di concentrazione misurati e calcolati, nel periodo considerato, per il calcolo della pertinente soglia, a prescindere dall'ordine cronologico degli episodi.

Il «periodo di osservazione» è definito come l'arco di tempo considerato per la definizione del valore soglia, durante il quale si misura l'inquinante.

La «lettura» è definita come il rapporto tra il tempo durante il quale lo strumento produce dati validi ed il tempo per cui il parametro statistico o il valore aggregato deve essere calcolato.

Le prescrizioni relative alla lettura minima e al periodo minimo di osservazione non comprendono le perdite di dati dovute alla taratura periodica o alla manutenzione ordinaria della strumentazione.

II. Risultati della valutazione della qualità dell'aria

È necessario raccogliere le seguenti informazioni per le zone o gli agglomerati in cui le misurazioni sono integrate con altri metodi di valutazione:

- descrizione delle attività di valutazione svolte,
- metodi specifici utilizzati e loro descrizione,
- fonti di dati e informazioni,
- descrizione dei risultati, il loro grado di incertezza e in particolare superficie delle aree nella zona o nell'agglomerato in cui concentrazioni superano gli obiettivi a lungo termine o i valori bersaglio,
- per gli obiettivi a lungo termine o i valori bersaglio volti alla protezione della salute umana, la popolazione potenzialmente esposta alle concentrazioni superiori alla soglia.

Ove possibile, gli Stati membri elaborano mappe che mostrino la distribuzione delle concentrazioni all'interno di ciascuna zona o agglomerato.

III. Normalizzazione

Per l'ozono il volume deve essere normalizzato alle seguenti condizioni di temperatura e pressione: 293 K, 101,3 kPa. Per gli ossidi di azoto si applicano le specifiche di normalizzazione di cui al decreto ministeriale n. 60 del 2002.

Allegato VIII
(articolo 6, commi 9 e 10)

METODI DI RIFERIMENTO PER L'ANALISI DELL'OZONO E PER LA TARATURA DEGLI ANALIZZATORI E TECNICHE DI RIFERIMENTO PER LA MODELLIZZAZIONE DELL'OZONO.

I. i metodi di riferimento per l'analisi dell'ozono e per la tarature degli analizzatori sono i seguenti :

- Metodo di analisi: UV photometric method (ISO FDIS 13964).
- Metodo di taratura: Reference UV photometer (ISO FDIS 13964, VDI 2468, B1. 6).

E' possibile utilizzare, in alternativa a tale metodo, qualsiasi altro metodo dotato di certificazione di equivalenza. Nelle more dell'emanazione del decreto di cui all'articolo 6, comma 9, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, tale certificazione è rilasciata, su domanda del costruttore, dai Laboratori Primari di Riferimento per l'inquinamento atmosferico operanti presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche e presso l'ISPESL. Possono essere utilizzati anche altri metodi e sistemi la cui equivalenza sia certificata da enti designati, ai sensi dell'articolo 3 della Direttiva 96/62/CE, da altri Stati Membri dell'unione Europea. Ai fini conoscitivi, detta certificazione e la relativa documentazione deve essere trasmessa ai Laboratori Primari di Riferimento, accompagnata da una traduzione in lingua italiana

II. Tecniche di riferimento per la modellizzazione dell'ozono

Nelle more dell'emanazione dei criteri di cui all'articolo 4 comma 3 lettera b) del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351, ai fini previsti dal presente decreto possono essere utilizzate tecniche di modellizzazione validate secondo procedure documentate o certificate da agenzie, organismi o altre istituzioni scientifiche riconosciute a livello nazionale o internazionale.