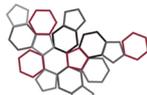




**ISPRA**  
Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale



**Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente**



# STUDIO ESPLORATIVO PER LA SPECIAZIONE DEL MERCURIO IN SEDIMENTO E SUOLO

**LABORATORIO**



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

# STUDIO ESPLORATIVO PER LA SPECIAZIONE DEL MERCURIO IN SEDIMENTO E SUOLO

## **Informazioni legali**

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), insieme alle 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA) per la protezione dell'ambiente, a partire dal 14 gennaio 2017 fa parte del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), istituito con la Legge 28 giugno 2016, n.132. Le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo quaderno.

**ISPRA** - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale  
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma  
[www.isprambiente.gov.it](http://www.isprambiente.gov.it)

ISPRA, Quaderni Laboratorio 5/22  
ISBN 978-88-448-1096-2

Riproduzione autorizzata citando la fonte

## **Elaborazione grafica**

Grafica di copertina:

Antonella Monterisi - ISPRA – Area Comunicazione Uff. Grafica

Foto di copertina: Elisa Di Alessandro, Silvia Mariotti

ARPA TOSCANA E ISPRA - LAB-CHI

## **Coordinamento pubblicazione online:**

Daria Mazzella

ISPRA – Area Comunicazione

Febbraio 2022

## **Autori**

per ISPRA:

Chiara MAGGI (ISPRA, LAB-CHI)

Maria Teresa BERDUCCI (ISPRA, LAB-CHI)

Stefania GAUDINO (ISPRA, LAB-MTR)

con la collaborazione di:

Paolo DE ZORZI (ISPRA, LAB-MTR)

Sabrina BARBIZZI (ISPRA, LAB-MTR)

Silvia ROSAMILIA (ISPRA, LAB-MTR)

per le Agenzie Regionali:

Bruna COLETTA (ARPA Campania)

Biagio GIANNI (ARPA Friuli)

Luca AMENDOLA (ARPA Lazio)

Salvatore NOÈ (ARPA Lazio)

Giuseppa MARIOTTI (ARPA Marche)

Manuela CORSOLINI (ARPA Marche)

Vittoria GIUDICE (ARPA Sicilia)

Salvatore MESSINA (ARPA Sicilia)

Gaetano D'OCA (ARPA Sicilia)

Elisa DI ALESSANDRO (ARPA Toscana)

Rossella FRIANI (ARPA Toscana)

Carlo CINI (ARPA Toscana)

Federico LUCHI (ARPA Toscana)

Tiziano VENDRAME (ARPA Veneto)

Stefano ROITER (ARPA Veneto)

## INDICE

PRESENTAZIONE.....	4
1. STUDIO DI ORGANIZZAZIONE DEL PROTOCOLLO OPERATIVO ...	7
1.1 Disegno sperimentale .....	7
1.2 Materiali di Prova e proprietà di interesse .....	10
2. DETERMINAZIONE DEL MERCURIO TOTALE .....	11
3. ESTRAZIONI SEQUENZIALI: METODI E RISULTATI PRESENTATI DAI LABORATORI PARTECIPANTI. ....	16
3.1 Risultati LAB001 <sup>(2)</sup> .....	16
3.2 Risultati LAB002.....	20
3.3 Risultati LAB003.....	23
3.4 Risultati LAB004.....	26
3.5 Risultati LAB005.....	29
3.6 Risultati LAB006.....	32
3.7 Risultati LAB007.....	35
4. AGGREGAZIONE DELLE FRAZIONI INDIVIDUATE DALLE PROCEDURE DI ESTRAZIONI SEQUENZIALI IMPIEGATE.....	38
4.1 Hg_SNPA-1 .....	39
4.2 Hg_SNPA-2 .....	43
4.3 Hg-SNPA-3 .....	46
CONCLUSIONI .....	49
RIFERIMENTI .....	50
ALLEGATO 1: DIAGRAMMI DI FLUSSO/RAPPRESENTAZIONI SEQUENZIALI ADOPERATI DAI LABORATORI PARTECIPANTI .....	51
ALLEGATO 2: CONSIDERAZIONI SU METODO DI ESTRAZIONE SEQUENZIALE BOSZKE ET AL 2008. ....	57

# PRESENTAZIONE

*di Chiara Maggi*

---

A seguito della richiesta formale da parte di Arpa Friuli (in data 01.12.2016) di istituire un apposito Tavolo tecnico di confronto, tra Ispra ed il sistema delle Agenzie, relativamente alla determinazione analitica del mercurio nei sedimenti marini/lagunari e nei suoli, alla sua speciazione chimica e alla sua conseguente valutazione, nel Piano triennale 2014-2017 era stato istituito un Tavolo Tecnico dedicato, con la partecipazione di 19 tra ARPA e APPA di Trento e Bolzano, la cui prima riunione si è svolta il 19 aprile 2017 e successivamente, in data 10 maggio 2018, ha avuto luogo una seconda riunione a cui hanno partecipato i rappresentanti SNPA facenti parte del gruppo ristretto di coordinamento, come definito in sede di riunione del 19.04.17. I partecipanti alla riunione hanno concordato sull'importanza di giungere, in ottica SNPA, ad un punto di vista congiunto sulle metodiche analitiche legate alle tecniche di speciazione ad oggi disponibili.

Pertanto, nel successivo Piano Triennale 2018-2020, a seguito dell'istituzione dei Tavoli Istruttori del Consiglio, è stata prevista la creazione di Gruppi di lavoro e di Sottostrutture Operative che concretamente producessero strumenti orientativi su tematiche di rilevanza ambientale. All'interno del TIC VI – Omogenizzazione Tecnica e del relativo GdL– Contaminazione Ambientale, è stata istituita la SO VI “Valutazione del mercurio nelle matrici sedimenti/suolo” il cui obiettivo era quello di proseguire i lavori del Tavolo Tecnico con l'individuazione di una procedura robusta e condivisa quale condizione necessaria per arrivare a criteri valutativi omogenei su tutto il territorio nazionale ed orientare percorsi normativi e gestionali.

Nel corso della prima riunione del 21.02.2019, con la partecipazione di ISPRA e di 9 Agenzie del SNPA, è stata concordata la necessità di condurre un circuito di interconfronto al fine di comparare le metodiche selezionate ed utilizzate dalle Agenzie per gli studi di speciazione del mercurio sui suoli e sui sedimenti. E' stato quindi chiesto il supporto della Sezione programma di Riferibilità dei laboratori SNPA del CNLAB per l'attivazione del circuito.

Il presente Quaderno illustra i risultati dello Studio Esplorativo per la Speciazione del Mercurio in Sedimento e Suolo.

## INTRODUZIONE

*di Chiara Maggi, Stefania Gaudino e Maria Teresa Berducci*

Lo studio, presentato in questo Quaderno, rientra nelle attività programmate dal gruppo di lavoro della Sottostruttura Operativa SOVI "Valutazione del mercurio nelle matrici ambientali" del TIC VI all'interno del GdL O3 "Contaminazione ambientale" nell'ambito dell'SNPA. Questo studio, finalizzato a porre a confronto i risultati derivanti da procedure di speciazione del mercurio in suoli e sedimenti attualmente utilizzate dai laboratori SNPA, ha sfruttato le potenzialità di uno strumento come il confronto interlaboratorio, nel quale diversi laboratori applicano le loro procedure su alcuni materiali di prova selezionati.

I laboratori delle Agenzie partecipanti allo studio in oggetto, con i rispettivi codici di partecipazione, sono riportati nella seguente tabella:

*Tab. 1 Laboratori SNPA partecipanti allo Studio Esplorativo*

<b>Codice laboratorio</b>	<b>Partecipante</b>
<i>LAB001</i>	<i>ARPAV - Laboratori Veneto Est, Sede Operativa di Venezia Mestre - Servizio Analisi Rifiuti e Suoli</i>
<i>LAB002</i>	<i>ARPAM - Servizio Laboratoristico, Sede di Macerata</i>
<i>LAB003</i>	<i>ARPA Sicilia - UOC L2 Palermo</i>
<i>LAB004</i>	<i>ARPA Lazio UOS - Laboratorio ambientale di Roma</i>
<i>LAB005</i>	<i>ARPA FVG - Laboratorio Unico Trieste</i>
<i>LAB006</i>	<i>Arpa Campania - Unità Operativa Complessa Siti Contaminati e Bonifiche</i>
<i>LAB007</i>	<i>ARPAT - Chimica I AVL e CHIMICA AVS</i>

Dagli esiti di questo studio saranno acquisite indicazioni utili per procedere ad un'armonizzazione e condivisione a livello SNPA di strategie e procedure, da sottoporre, eventualmente, ad un nuovo specifico studio collaborativo di convalida.

Lo Studio (comunicato anche alla Rete dei Referenti RR-TEM IV/O1 "Confronti Interlaboratorio") è stato organizzato al fine di individuare criteri valutativi omogenei e condivisi su tutto il territorio nazionale allo scopo di orientare percorsi normativi e gestionali, utili a tutti i soggetti pubblici e privati che debbano condurre una caratterizzazione o un monitoraggio ambientale.

Lo studio è stato organizzato dall'Area Chimica, con il supporto dell'Area Metrologia, entrambe afferenti al Centro Nazionale per la rete Nazionale dei Laboratori ISPRA.

Il presente Quaderno, corredato di tabelle e grafici, riporta le considerazioni, i commenti e le indicazioni pervenute e condivise dai laboratori partecipanti nel corso dello svolgimento dello studio esplorativo.

# 1. STUDIO DI ORGANIZZAZIONE DEL PROTOCOLLO OPERATIVO

*di Chiara Maggi, Maria Teresa Berducci, Stefania Gaudino, Paolo De Zorzi, Silvia Rosamilia*

---

## 1.1 DISEGNO SPERIMENTALE

Lo studio ha previsto la determinazione, nello specifico, delle frazioni in cui il mercurio è distribuito all'interno del sedimento/suolo, ovvero delle diverse specie chimiche in cui il metallo è presente, determinate in base alla loro diversa solubilità/mobilità rispetto al mezzo estraente. Unitamente ad esse è stato anche determinato il contenuto di mercurio totale. Ciascun laboratorio ha scelto di utilizzare una propria procedura, selezionata o perché già adoperata o perché valutata più idonea anche in funzione della strumentazione a disposizione.

Nello specifico, per l'esecuzione dello studio, è stato chiesto ai partecipanti di eseguire cinque misure indipendenti, partendo dal prelievo della porzione del materiale di prova fino all'analisi strumentale; i laboratori hanno fornito per ciascuna prova le informazioni circa il metodo usato, il contenuto totale di mercurio, il contenuto di mercurio in ciascuna frazione determinata, la percentuale di acqua del campione ed il valore di ripetibilità della misura.

I dati sperimentali, unitamente ad alcune informazioni relative alle modalità di esecuzione, sono stati restituiti ad ISPRA, dai laboratori partecipanti, mediante la "Scheda Risultati" (fig.1.1.1-1.1.2) entro la fine di novembre 2020, con qualche giorno di ritardo rispetto ai termini temporali definiti nel calendario delle attività riportato nel protocollo. La "Scheda Risultati" consisteva in un file excel con 6 fogli da compilare, necessari a raccogliere i risultati delle prove effettuate e le informazioni concernenti il laboratorio partecipante allo studio, i metodi adoperati, ecc... Si riporta nella fig.1.1.1 il foglio in cui inserire le generalità del laboratorio partecipante e nella fig.1.1.2 il foglio in cui riportare i risultati delle analisi effettuate per ogni materiale ricevuto.

Successivamente, i risultati forniti dai laboratori partecipanti sono stati sottoposti ad una accurata verifica preliminare riguardo la completezza delle informazioni inviate e la corrispondenza tra quanto dichiarato dai laboratori e quanto previsto dal protocollo dello studio esplorativo. In diversi casi si è resa necessaria una fase ulteriore di riscontro con i singoli laboratori, al fine di acquisire informazioni integrative degli iniziali dati ricevuti con conseguente allungamento dei tempi rispetto a quanto previsto inizialmente nel protocollo. La fase di conferma e validazione sia dei dati che dei metodi presentati dalle singole agenzie si è conclusa il 31 dicembre 2020; successivamente alla riunione del gruppo di lavoro del 01.02.21 sono state chiarite le ultime incertezze sull'interpretazione dei dati restituiti e recepite in questo documento le ulteriori indicazioni/commenti dei laboratori partecipanti. La versione finale, comprensiva di tutti i risultati e i commenti ai dati ottenuti nello studio esplorativo, è stata riportata, in accordo con tutti i partecipanti, nel Rapporto definitivo, redatto come previsto dal POD della SO VI/03-06 "Valutazione del mercurio nelle matrici ambientali", a marzo 2021. In questo Quaderno vengono riportati i risultati di cosa è scaturito da questo Rapporto definitivo.



**ISPRA**  
Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

**Studio esplorativo SEHg SNPA ISPRA**

**Codice Laboratorio**

**Generalità del Laboratorio partecipante**

Istituzione	
Laboratorio/Divisione	
Indirizzo	
Referente Laboratorio	
tel.	
fax	
e-mail	
CORREGGERE e/o INTEGRARE OVE NECESSARIO	
Altri nominativi cui far riferimento in caso di assenza del Referente	
Note	

Data:		Firma:	
-------	--	--------	--

*Fig. 1.1.1 Scheda Risultati\_ Generalità Laboratorio*

**Studio esplorativo SEHg SNPA ISPRA**

Codice Laboratorio

Codice bottiglia

**Raccolta Dati - ISPRA SEHg**

Laboratorio:	<input type="text" value="0"/>	email:	<input type="text" value="0"/>
Referente	<input type="text" value="0"/>	fax:	<input type="text" value="0"/>
Data compilazione scheda:	<input type="text"/>	telefono:	<input type="text" value="0"/>

**N.B.:** I risultati analitici, riferiti alle misure indipendenti e alla migliore stima devono essere espressi in unità di misura come indicato in tabella, utilizzando la virgola come separatore delle cifre decimali

Misurando	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5		Residuo Insolubile		Mercurio Totale	
	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>	
Unità di misura	Valore	Incertezza estesa												
Codice Laboratorio	0		0		0		0		0		0		0	
misura 1														
misura 2														
misura 3														
misura 4														
misura 5														
<b>MIGLIORE STIMA</b>														
Limite Quantificazione														
Contenuto d'umidità (%p.p.)														
codice alfanumerico metodo analitico														

Inserire per ciascun misurando un vostro codice di identificazione per la procedura di misura usata. Ad una stessa procedura corrisponde lo stesso codice. Descrivere la procedura di misura corrispondente al codice nel foglio "Procedure di Misura".  
Correggi l'espressione dei risultati (decimali) in accordo al vostro metodo di misura, utilizzando i pulsanti della Barra degli Strumenti

Fig. 1.1.2: Scheda dei Risultati\_ Foglio inserimento dati analisi

## 1.2 MATERIALI DI PROVA E PROPRIETÀ DI INTERESSE

I materiali di prova individuati per l'esecuzione dello studio sono rappresentati da tre differenti campioni di suolo/sedimento, forniti dall'organizzatore dello studio, derivanti rispettivamente da un CRM (Hg\_SNPA-3), da un RM caratterizzato originariamente per il contenuto di mercurio totale (Hg\_SNPA-2), nonché da un CRM prodotto conformemente alla ISO 17034 (Hg\_SNPA-1), ma non certificato per tale elemento.

Il valore di riferimento di Hg\_SNPA3 corrisponde al valore del certificato. Per i restanti due materiali, il valore di riferimento è stato determinato dal Laboratorio Metalli dell'Area Chimica mediante spettroscopia in assorbimento atomico con lo strumento DMA 80 (EPA 7473 2007); per Hg\_SNPA-2 le misure costituiscono una conferma del valore caratterizzato. Il valore di riferimento è stato calcolato come valore medio di tre repliche indipendenti con associata l'incertezza estesa (scarto tipo di ripetibilità delle misure moltiplicato per un fattore di copertura  $k=2$ , 95% livello di fiducia). In Tabella 3.1 sono riportati i valori di riferimento:

Tab. 1.2.1 Materiali di prova impiegati nello Studio Esplorativo

Denominazione dei Materiali di Prova	Valori di riferimento Hg-totale (mg/kg s.s.)
<i>Hg_SNPA-1</i>	<i>5,4±0,3</i>
<i>Hg_SNPA-2</i>	<i>0,67±0,10</i>
<i>HG_SNPA-3</i>	<i>132 ± 3</i>

## 2. DETERMINAZIONE DEL MERCURIO TOTALE

*di Chiara Maggi, Stefania Gaudino, Sabrina Barbizzi e  
rappresentanti Agenzie Regionali*

---

I laboratori partecipanti hanno utilizzato metodi analitici differenti caratterizzati da diverse combinazioni di tecniche di estrazione e di analisi strumentale. Nello specifico si fa riferimento a tecniche di “estrazione parziale”, mediante l'utilizzo di reagenti quali acqua regia, acqua regia inversa e acido nitrico, e di analisi strumentali mediante analisi diretta. Nella tabella 2.1 e 2.2 vengono riportati i metodi utilizzati dai laboratori partecipanti e i risultati di mercurio totale ottenuti dagli stessi.

Tab. 2.1 Risultati mercurio totale LAB001-LAB002-LAB003

Materiale di Prova	Valore di riferimento (mg/kg s.s.)	LAB001			LAB002			LAB003		
		Metodo di analisi (1)	Misura (mg/kg s.s.)	Scostamento % dal valore di rif.	Metodo di analisi	Misura (mg/kg s.s.)	Scostamento % dal valore di rif.	Metodo di analisi	Misura (mg/kg s.s.)	Scostamento % dal valore di rif.
Hg_SNPA-1	5,4	acqua regia + UNI EN 13657	5,7	5,6	EPA 3051 + EPA 6020	4,2	-22,2	EPA 7473 (DMA 80)	5,9	9,3
Hg_SNPA-2	0,67	acqua regia + UNI EN 13657	<1	Na	EPA 3051 + EPA 6020	0,6	-10,4	EPA 7473 (DMA 80)	0,5	-19,4
Hg_SNPA-3	132	acqua regia + UNI EN 13657	138,0	4,5	EPA 3051 + EPA 6020	104,8	-20,6	EPA 7473 (DMA 80)	142,0	7,6

<sup>1</sup> Note: Il LAB01 non ha confermato i metodi impiegati

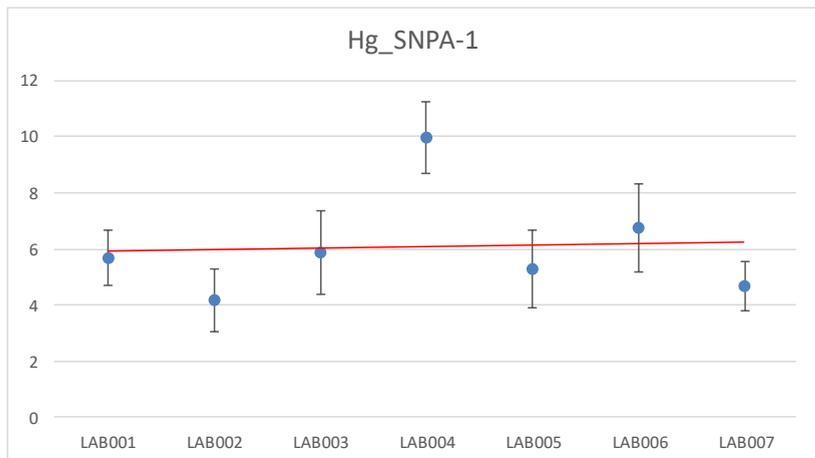
Tab. 2.2 Risultati mercurio totale LAB004-LAB005-LAB006-LAB007

Materiale di Prova	Valore di riferimento (mg/kg s.s.)	LAB004			LAB005			LAB006			LAB007		
		Metodo di analisi	Misura (mg/kg s.s.)	Scostamento % dal valore di rif.	Metodo di analisi	Misura (mg/kg s.s.)	Scostamento % dal valore di rif.	Metodo di analisi	Misura (mg/kg s.s.)	Scostamento % dal valore di rif.	Metodo di analisi	Misura (mg/kg s.s.)	Scostamento % dal valore di rif.
Hg_SNPA-1	5,4	EPA 3051 APAT/CNR 3200	10,0	85,2	UNI EN 16173+UNI EN 16175-1 (acqua regia inversa)	5,3	-1,7	EPA 7473 2007	6,8	25,6	EPA 7473 2007	4,7	-13,0
Hg_SNPA-2	0,67	EPA 3051 + APAT/CNR 3200	2,3	243,3	UNI EN 16173+UNI EN 16175-1	0,6	-10,4	EPA 7473 2007	0,7	4,0	EPA 7473 2007	0,5	-31,3
Hg_SNPA-3	132	EPA 3051 + APAT/CNR 3200	170,0	28,8	UNI EN 16173+UNI EN 16175-1	122,2	-7,5	EPA 3051 2007 + EPA 7473 2007	145,0	9,8	EPA 7473 2007	109,0	-17,4

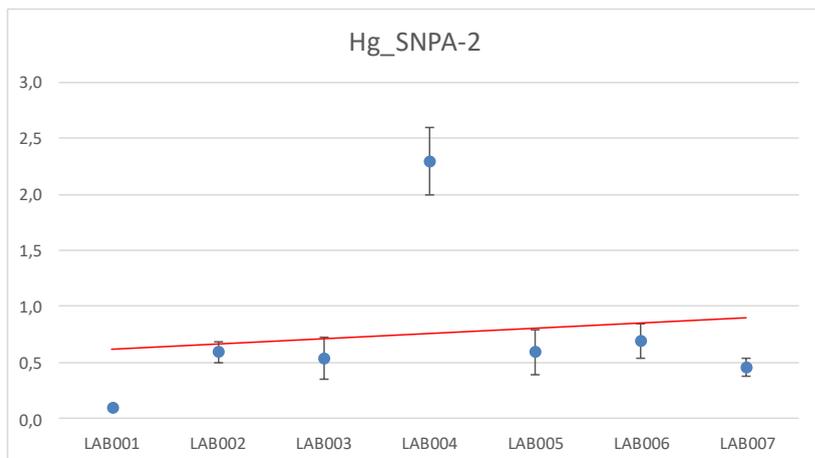
I risultati ottenuti mostrano che gli scostamenti percentuali, rispetto ai valori di riferimento, non superano il 32%, escludendo il LAB004.

Si evidenzia che i valori degli scostamenti sono indipendenti rispetto alla tecnica di misurazione utilizzata dai partecipanti e quella di ISPRA che ha fornito il valore di riferimento (DMA80).

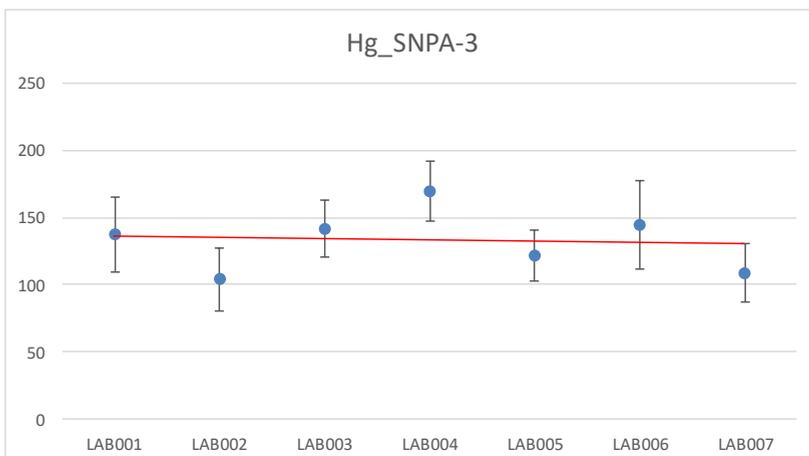
Nei grafici seguenti vengono riportati, per ciascun laboratorio partecipante, i risultati con associata l'incertezza estesa ( $k=2$ ). I valori riportati sono espressi in mg/kg.



*Graf. 2.1 Risultati mercurio totale Hg\_SNPA-1 con incertezza estesa (mg/kg s.s.)*



*Graf. 2.2 Risultati mercurio totale Hg\_SNPA-2 con incertezza estesa (mg/kg s.s.)*



*Graf. 2.3 Risultati mercurio totale Hg\_SNPA-3 con incertezza estesa (mg/kg s.s.)*

Solo per il materiale Hg\_SNPA-3, cioè quello avente la concentrazione più alta di Hg tot, tutti i risultati risultano sovrapponibili. Per gli altri due materiali solo il LAB004 risulta essere un outlier.

### 3. ESTRAZIONI SEQUENZIALI: METODI E RISULTATI PRESENTATI DAI LABORATORI PARTECIPANTI.

di Chiara Maggi, Maria Teresa Berducci e rappresentanti Agenzie Regionali

In base a quanto riportato nelle Schede Risultati fornite dai laboratori partecipanti allo studio, si osserva che tutte le Agenzie hanno impiegato metodi riportati nella letteratura internazionale. Nello specifico, due agenzie hanno utilizzato il metodo riportato in Maggi et al.2006, due agenzie il metodo riportato in Boszke et al.2008, un'agenzia il metodo riportato da Bloom et al. 2003 e infine due agenzie hanno applicato un metodo interno nato dall'unione di più metodi bibliografici.

Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva dei metodi di estrazioni sequenziali impiegati dai laboratori delle agenzie del SNPA che hanno preso parte allo Studio Esplorativo.

Tab.3.1 Partecipanti allo Studio Esplorativo, metodi di estrazione sequenziale e frazioni di Hg determinate

PARTECIPANTE	AGENZIA	METODO	FRAZIONI DETERMINATE
LAB001	ARPA VENETO	Boszke et al., 2008	6+ T-Hg
LAB002	ARPA MARCHE	M.l.: Bloom, et al., 2003 Sladek e Gustin, 2003; Protano Nannoni, 2018.	3+ T-Hg
LAB003	ARPA SICILIA	Maggi et al., 2006	5 + residuo insolubile+ T-Hg
LAB004	ARPA LAZIO	Boszke et al., 2008	6+ T-Hg
LAB005	ARPA FVG	Bloom et al., 2003	5+ T-Hg
LAB006	ARPA CAMPANIA	Maggi et al., 2006	5 + residuo insolubile+ T-Hg
LAB007	ARPA TOSCANA	M.l.:Boszke et al. 2008,	5+ T-Hg

I risultati e i metodi presentati da ogni Agenzia vengono discussi di seguito in dettaglio, con l'ausilio di tabelle e grafici riassuntivi. Nelle elaborazioni, anche a motivo di esigenze grafiche, i valori inferiori al limite di quantificazione sono stati posti uguali alla metà del LOQ riportato da ciascun laboratorio e rappresentati con una colorazione blu sfumata.

#### 3.1 Risultati LAB001 <sup>(2)</sup>

Il LAB001 applica il metodo Boszke et al. 2008. Questo metodo consente l'identificazione complessiva di sei frazioni di mercurio.

Un'aliquota di sedimento viene trattata con 4 solventi in estrazioni successive (cloroformio, acqua deionizzata, HCl e NaOH) così da estrarre

consecutivamente differenti specie di mercurio: specie organiche, specie solubili in acqua, specie solubili in acido, specie associate agli acidi umici.

La procedura di estrazione prevede tra un solvente e il successivo, lavaggi e risciacqui del sedimento con acqua deionizzata.

Dopo questi quattro step, il metodo, attraverso la differenza nella quantificazione di una successiva estrazione con acqua regia, permette di determinare anche il mercurio elementare. Nel dettaglio, il campione proveniente dal IV step viene suddiviso in due aliquote, di cui la prima viene sottoposta direttamente a mineralizzazione con acqua regia (V step-1), mentre la seconda viene sottoposta prima a riscaldamento, per 6 ore a 150°C, e poi anch'essa mineralizzata con acqua regia (V step-2).

La differenza tra la concentrazione di mercurio del V step-1 e la concentrazione del mercurio ottenuta dal V step-2, permette una stima della frazione volatile del mercurio, ovvero il mercurio elementare. Il V step-2 permette inoltre di determinare le specie residuali del mercurio nel campione.

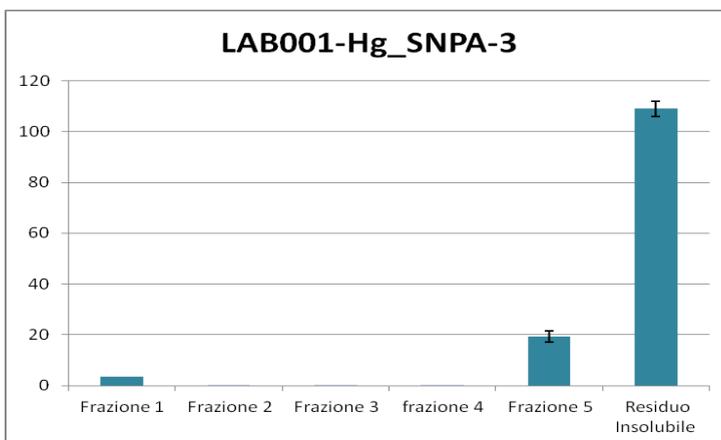
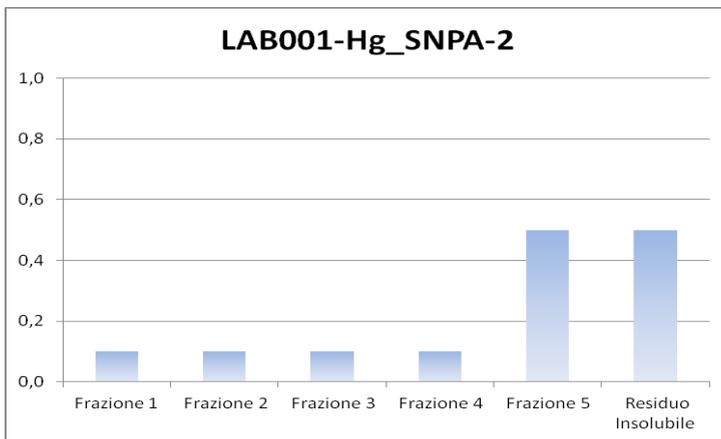
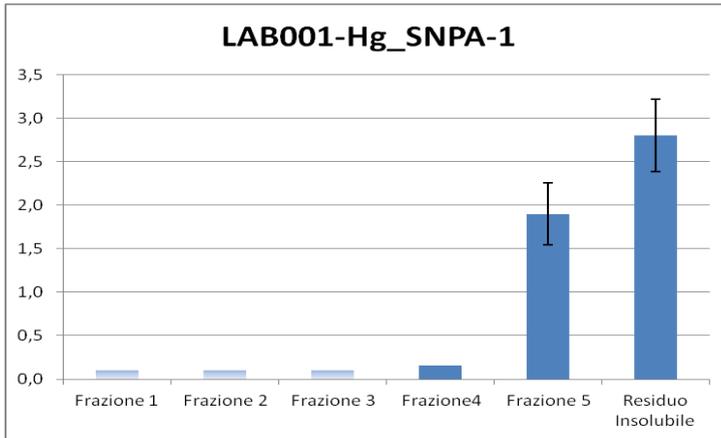
Il LAB001 esegue la metodica sopra descritta partendo da un'aliquota di campione di 4g e non riesce a presentare 5 risultati per ogni campione di prova, come richiesto dal protocollo, bensì solo i valori di due misure indipendenti.

Di seguito la tabella dei risultati restituiti e le rappresentazioni grafiche.

Tab.3.1.1. Risultati e metodi LAB001

LAB001															
METODI	Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		UNI EN 13657		
FRAZIONE IDENTIFICATA	Aliquota 0,4g CHCl <sub>3</sub> - Hg organico		Residuo frazione 1: H <sub>2</sub> O- Hg solubile		Residuo frazione 2: HCl- Hg		Residuo frazione 3: NaOH- Hg matrix organic		Differenza Residuo Insolub e Residuo NaOH mineralizz - Hg <sup>0</sup>		Residuo frazione 4: Mineralizzazione dopo tratt termico- HgS		T-Hg-ICP-AES		
	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5		Residuo Insolubile		Mercurio Totale		
u.d.m.	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		
	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	
Hg_SNPA-1	misura 1	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,2	n.d.	1,6	n.d.	3,1	n.d.	6,0	n.d.
	misura 2	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,2	n.d.	2,1	n.d.	2,5	n.d.	5,2	n.d.
	misura 3														
	misura 4														
	misura 5														
	MIGLIORE STIMA	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,2	n.d.	1,9	n.d.	2,8	n.d.	5,6	1
	Limite Quantificazione	0,2		0,2		0,2		0,2		1		1		1	
Contenuto d'umidità (%p.p.)														1,5%	
Hg_SNPA-2	misura 1	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,5	n.d.	0,5	n.d.	0,5	n.d.
	misura 2	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,5	n.d.	0,5	n.d.	0,5	n.d.
	misura 3														
	misura 4														
	misura 5														
	MIGLIORE STIMA	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,5	n.d.	0,5	n.d.	0,5	n.d.
	Limite Quantificazione	0,2		0,2		0,2		0,2		1		1		1	
Contenuto d'umidità (%p.p.)														1,8%	
Hg_SNPA-3	misura 1	3,9	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	20,9	n.d.	106,5	n.d.	136,5	n.d.
	misura 2	2,95	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	17,8	n.d.	110,7	n.d.	139,5	n.d.
	misura 3														
	misura 4														
	misura 5														
	MIGLIORE STIMA	3,4		0,1	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	19,4	n.d.	109	n.d.	138	27,6
	Limite Quantificazione	0,2		0,2		0,2		0,2		1		1		1	
Contenuto d'umidità (%p.p.)														6,1%	

<sup>2</sup>Note: Il LAB001 non ha confermato il metodo impiegato, i dati e le rappresentazioni riportate.



*Fig.3.1.1 Rappresentazione grafica estrazione sequenziale risultati LAB001. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg (s.s.)*

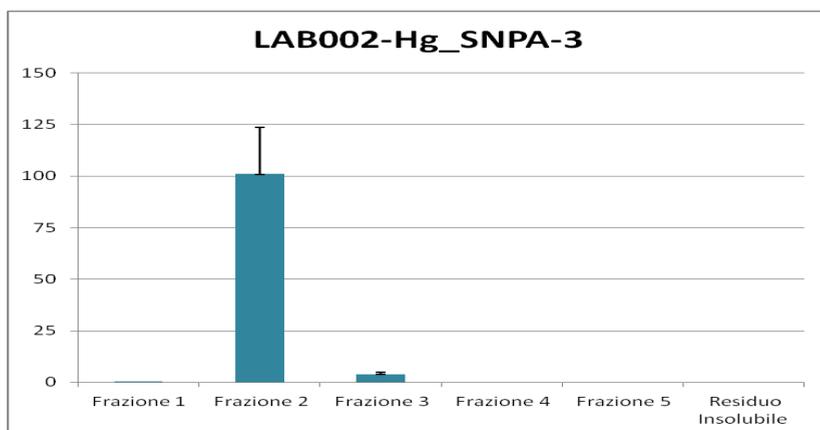
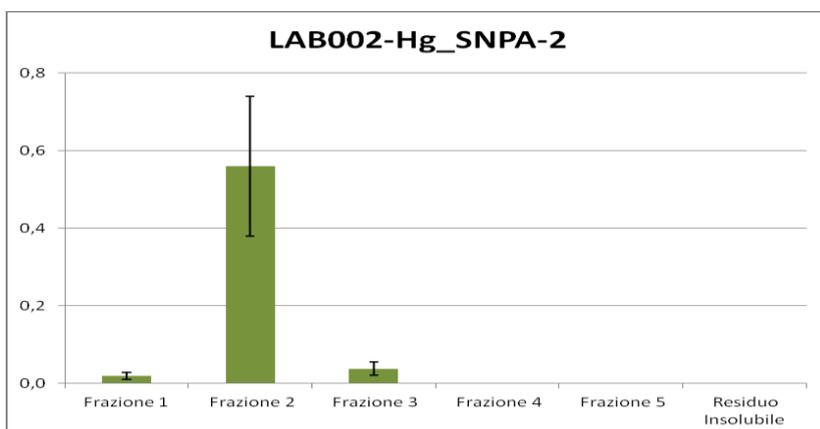
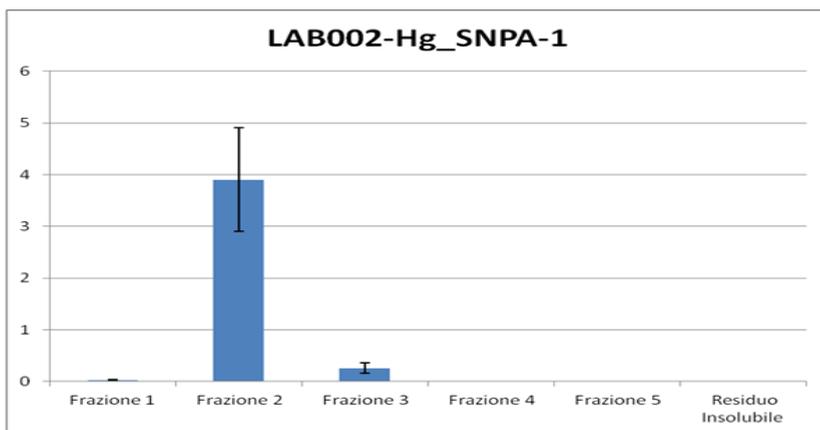
### 3.2 Risultati LAB002

Il LAB002 utilizza la combinazione di più metodi, che permettono l'identificazione diretta solo della frazione di mercurio solubile e di tutto il restante mercurio, estratto per mineralizzazione con acidi forti. Per differenza rispetto alla concentrazione di mercurio totale il LAB002 ricava il valore di mercurio volatile. Nello specifico, la frazione 1 riprende la metodica di Bloom et al. 2003 e quantifica il mercurio solubile, utilizzando come solvente estraente l'acqua. La frazione 2, che deriva dall'unione di due metodiche (Sladek e Gustin, 2003; Protano Nannoni, 2018), prevede l'estrazione del mercurio legato alla frazione organica, ai solfuri e del mercurio residuale. Si tratta di una mineralizzazione con acidi forti. Per differenza tra la concentrazione del mercurio totale stimata su un'altra aliquota del campione e la concentrazione di mercurio ricavata dalla frazione 2, il LAB002 stima il mercurio elementare.

Di seguito la tabella dei risultati e le rappresentazioni grafiche.

Tab. 3.2.1 Risultati e metodi LAB002

LAB002															
METODI	Bloom 2003 frazione 1		Sladek e Gustin, 2003; Protano Nannoni, 2018		Differenza T-Hg e la 2° frazione						Fernandez- Martinez 2015 sempi				
FRAZIONE IDENTIFICATA	Aliquota 0,5 g H <sub>2</sub> O- Hg solubile		Residuo frazione1: matrix bound + mercurio residuale (solfori)		Hg volatile Hg°						T-Hg				
	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5		Residuo Insolubile		Mercurio Totale		
u.d.m.	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		
	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	
Hg_SNPA-1	misura 1	0,02	0,01	3,80	0,99	0,50	0,19						4,30	1,10	
	misura 2	0,03	0,01	4,00	1,00	0,30	0,11						4,30	1,10	
	misura 3	0,02	0,01	3,90	1,00	0,30	0,11						4,20	1,10	
	misura 4	0,02	0,01	4,20	1,10	0,00	0,00						4,20	1,10	
	misura 5	0,02	0,01	3,80	0,99	0,20	0,08						4,00	1,00	
	MIGLIORE STIMA	0,02	0,01	3,90	1,00	0,26	0,10							4,20	1,10
	Limite Quantificazione	0,01		0,10										0,10	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													1,0		
Hg_SNPA-2	misura 1	0,02	0,01	0,59	0,19	0,05	0,02						0,64	0,10	
	misura 2	0,02	0,01	0,55	0,17	0,05	0,02						0,60	0,10	
	misura 3	0,02	0,01	0,56	0,18	0,04	0,02						0,60	0,10	
	misura 4	0,02	0,01	0,57	0,18	0,03	0,01						0,60	0,10	
	misura 5	0,02	0,01	0,54	0,17	0,02	0,01						0,56	0,09	
	MIGLIORE STIMA	0,02	0,01	0,56	0,18	0,04	0,02							0,60	0,10
	Limite Quantificazione	0,01		0,10										0,10	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													1,0		
Hg_SNPA-3	misura 1	0,01	0,00	101,00	22,60	5,00	1,30						106,00	23,70	
	misura 2	0,01	0,00	106,00	23,70	2,00	0,52						108,00	24,15	
	misura 3	0,01	0,00	102,00	22,80	6,00	1,56						108,00	24,15	
	misura 4	0,01	0,00	98,00	21,90	4,00	1,04						102,00	22,80	
	misura 5	0,01	0,00	98,00	21,90	2,00	0,52						100,00	22,40	
	MIGLIORE STIMA	0,01	0,00	101,00	22,60	3,80	0,99							104,80	23,40
	Limite Quantificazione	0,01		5,00										5,00	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													7,0		



*Fig.3.2.1 Rappresentazione grafica estrazione sequenziale risultati LAB002. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg (s.s.)*

### 3.3 Risultati LAB003

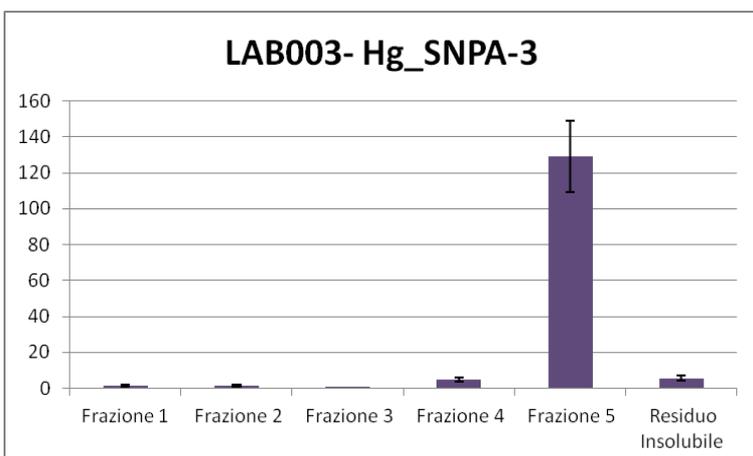
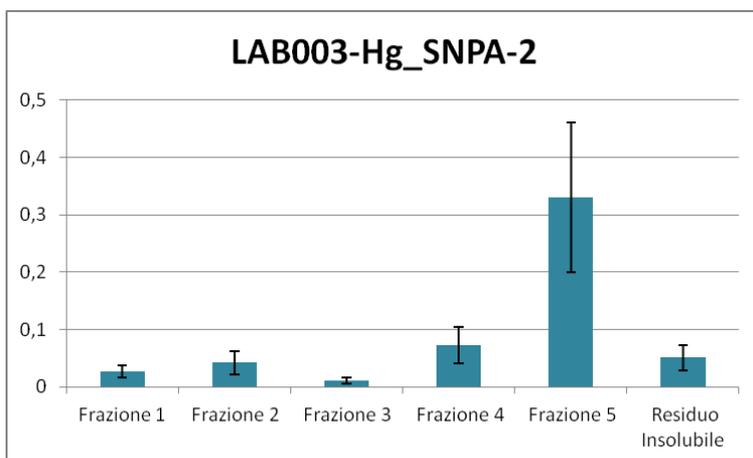
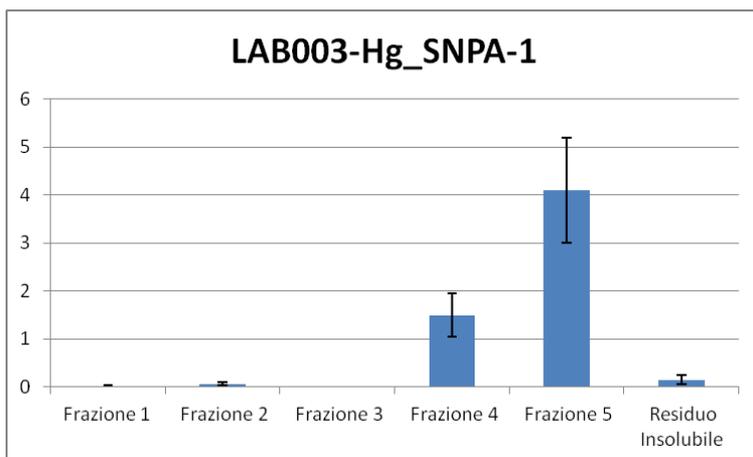
Il LAB003 utilizza il metodo Maggi et al., 2006, dove una sequenza di estrazioni in 5 step viene effettuata per identificare le diverse specie del mercurio presenti nel campione di prova. Le specie o gruppi di specie vengono definite attraverso l'uso di solventi con forza estraente maggiore. Tale metodica permette l'estrazione del mercurio legato a 5 frazioni differenti e del residuo insolubile: frazione legata ai carbonati; frazione legata agli ossidi di Fe/Mn; frazione del mercurio legata alla sostanza organica solubile in acido; frazione del mercurio legata agli acidi umici; frazione contenente mercurio elementare, solfuri e forme residuali. Non è prevista l'estrazione della sola frazione di mercurio elementare.

La procedura di estrazione comprende lavaggi e risciacqui del sedimento con acqua deionizzata tra un solvente estraente e l'altro. In particolare, il LAB003 utilizza un'aliquota di 1,5g, dimezzata rispetto alla metodica bibliografica; così il materiale nei primi tre step viene estratto con la metà del volume del solvente previsto dalla metodica, mentre nel IV e V step viene adoperata la quantità di solvente estraente prevista dalla metodica.

Di seguito la tabella dei risultati e le rappresentazioni grafiche.

Tab.3.3.1 Risultati e metodi LAB003

LAB003															
METODI	Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		EPA 7473		
FRAZIONE IDENTIFICATA	Aliquota 1,5g specie del Hg legate ai carbonati, scambi ionici		Residuo frazione 1: specie del Hg legate agli ossidi di Fe/Mn		Residuo frazione 2: Hg matrix organic		Residuo frazione 3: Hg legato agli acidi umici		Residuo frazione 4: solfuri del Hg		Residuo frazione 5: Hg Insolubile		T-Hg-DMA80		
	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5		Residuo Insolubile		Mercurio Totale		
	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		
u.d.m.	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	
Hg_SNPA-1	misura 1	0,022	0,01	0,059	0,026	0,017	0,007	1,5	0,46	4	1	0,18	0,1	5,8	1,4
	misura 2	0,024	0,011	0,06	0,026	0,018	0,008	1,5	0,46	4,1	1,1	0,15	0,1	5,9	1,5
	misura 3	0,023	0,01	0,064	0,028	0,017	0,007	1,5	0,46	4,1	1,1	0,13	0,1	5,9	1,5
	misura 4	0,022	0,01	0,069	0,031	0,018	0,008	1,6	0,47	4,1	1,1	0,12	0,1	5,9	1,5
	misura 5	0,025	0,011	0,067	0,029	0,019	0,008	1,5	0,46	4,1	1,1	0,13	0,1	5,9	1,5
	MIGLIORE STIMA	0,023	0,01	0,064	0,028	0,018	0,008	1,5	0,46	4,1	1,1	0,15	0,1	5,9	1,5
	Limite Quantificazione	0,00066		0,0015		0,0011		0,0022		0,0028		0,0049		0,0023	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													0,9		
Hg_SNPA-2	misura 1	0,028	0,011	0,038	0,017	0,01	0,004	0,09	0,039	0,34	0,13	0,051	0,022	0,56	0,2
	misura 2	0,028	0,011	0,047	0,021	0,01	0,004	0,074	0,032	0,32	0,12	0,047	0,021	0,53	0,19
	misura 3	0,026	0,011	0,04	0,017	0,01	0,004	0,068	0,03	0,33	0,13	0,042	0,018	0,52	0,18
	misura 4	0,025	0,011	0,038	0,017	0,011	0,005	0,055	0,024	0,36	0,13	0,046	0,02	0,53	0,19
	misura 5	0,025	0,011	0,045	0,021	0,011	0,005	0,077	0,034	0,31	0,12	0,068	0,03	0,54	0,19
	MIGLIORE STIMA	0,027	0,011	0,042	0,02	0,011	0,005	0,073	0,032	0,33	0,13	0,051	0,022	0,54	0,19
	Limite Quantificazione	0,00066		0,0015		0,0011		0,0022		0,0028		0,0049		0,0023	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													1		
Hg_SNPA-3	misura 1	1,2	0,37	1,6	0,48	0,11	0,049	5,1	1,3	127	20	5,7	1,4	141	21
	misura 2	1,2	0,37	1,6	0,48	0,1	0,044	5	1,3	132	20	5,7	1,4	146	22
	misura 3	1,3	0,4	1,5	0,45	0,12	0,052	4,7	1,2	129	20	5,1	1,3	142	21
	misura 4	1,3	0,4	1,6	0,48	0,11	0,049	4,8	1,2	128	20	5,2	1,3	141	21
	misura 5	1,3	0,4	1,5	0,45	0,12	0,052	4,9	1,2	128	20	5,9	1,4	141	21
	MIGLIORE STIMA	1,3	0,4	1,6	0,48	0,11	0,049	4,9	1,2	129	20	5,5	1,4	142	21
	Limite Quantificazione	0,00066		0,0015		0,0011		0,0022		0,0028		0,0049		0,0023	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													6,4		



*Fig.3.3.1 Rappresentazione grafica estrazione sequenziale risultati LAB003. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg (s.s.)*

### 3.4 Risultati LAB004

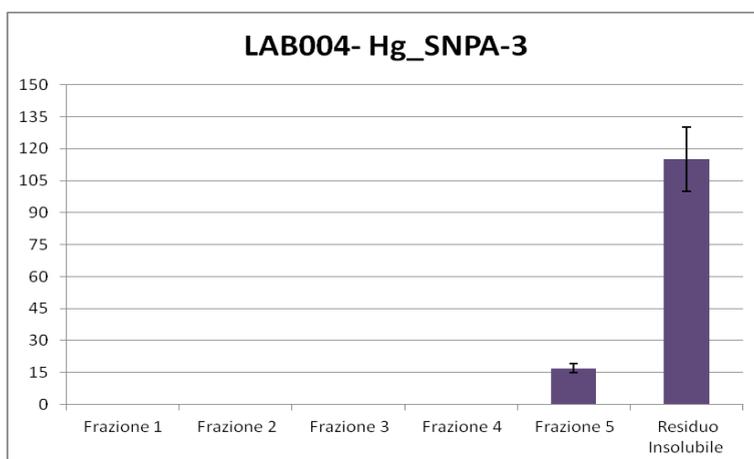
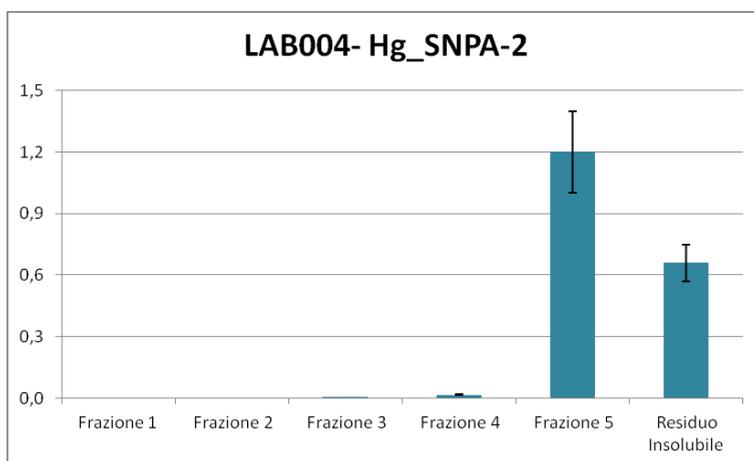
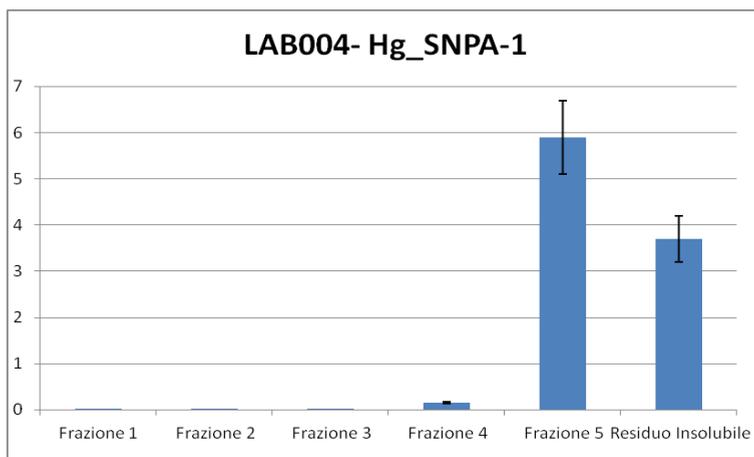
Il LAB004 applica, come il LAB001, il metodo Boszke et al.2008. Questo metodo consente l'identificazione complessiva di sei frazioni di mercurio. Un'aliquota di sedimento viene trattata con 4 solventi (cloroformio, acqua deionizzata, HCl e NaOH) in estrazioni successive così da estrarre differenti specie di mercurio: specie organiche, specie solubili in acqua, specie solubili in acido, specie associate agli acidi umici. La procedura di estrazione prevede tra un solvente e il successivo, lavaggi e risciacqui del sedimento con acqua deionizzata. Il metodo proposto, attraverso la differenza nella quantificazione di una successiva estrazione con acqua regia, permette di determinare anche il mercurio elementare. Nello specifico, il campione proveniente dal IV step viene suddiviso in due aliquote, di cui la prima viene sottoposta direttamente a mineralizzazione con acqua regia (V step-1), mentre la seconda viene sottoposta prima a riscaldamento, per 6 ore a 150°C, e poi anch'essa mineralizzata con acqua regia (V step-2).

La differenza tra la concentrazione di mercurio del V step-1 e la concentrazione del mercurio ottenuta dal V step-2, permette una stima della frazione volatile del mercurio, ovvero il mercurio elementare. Il V step-2 permette inoltre di determinare le specie residuali del mercurio nel campione. Il LAB004 ha utilizzato 5g per le aliquote SNPA 1 ed SNPA 2, mentre per SNPA 3, visto l'esiguità di campione, hanno effettuato le prime due estrazione da 5g e le altre 3 da 1g. Per questo laboratorio di registra la presenza di concentrazioni generalmente più alte delle diverse frazioni rispetto agli altri laboratori partecipanti.

Di seguito la tabella dei risultati e le rappresentazioni grafiche.

Tab. 3.4.1 Risultati e metodi LAB004

LAB004															
METODI	Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		Boske 2007		UNI EN 13657		
FRAZIONE IDENTIFICATA	Aliquota 0,5g CHCl <sub>3</sub> - Hg organico		Residuo frazione 1: H <sub>2</sub> O- Hg solubile		Residuo frazione 2: HCl- Hg		Residuo frazione 3: NaOH- Hg matrix organic		Residuo NaOH mineralizz - Hg <sup>0</sup>		Residuo frazione 4: Mineralizzazione dopo tratt termico- HgS		T-Hg-ICP-AES		
	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5		Residuo Insolubile		Mercurio Totale		
u.d.m.	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		
	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	
Hg_SNP-1	misura 1	0,0003	0,0000	0,0012	0,0002	0,0220	0,0030	0,1200	0,0200	8,4	1,1	3,4	0,4	15,0	2,0
	misura 2	0,0008	0,0001	0,0024	0,0003	0,0280	0,0040	0,3000	0,0400	6,5	0,8	4,6	0,6	6,7	0,9
	misura 3	0,0034	0,0004	0,0019	0,0003	0,0270	0,0040	0,1500	0,0200	2,7	0,4	3,6	0,5	8,9	1,2
	misura 4	0,0013	0,0002	0,0011	0,0001	0,0170	0,0020	0,0670	0,0090	4,6	0,6	4,0	0,5	10,0	1,3
	misura 5	0,0004	0,0001	0,0013	0,0002	0,0160	0,0020	0,1300	0,0200	7,5	1,0	3,0	0,4	9,5	1,2
	MIGLIORE STIMA	0,0012	0,0002	0,0016	0,0002	0,022	0,003	0,1500	0,0200	5,9	0,8	3,7	0,5	10	1,3
	Limite Quantificazione	0,0002		0,0002		0,005		0,005		0,1		0,1		0,1	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													1,5		
Hg_SNP-2	misura 1	<0,0002		<0,0002		0,0012	0,0002	0,0100	0,0010	1,5	0,2	0,8	0,1	3,3	0,4
	misura 2	<0,0002		<0,0002		0,0011	0,0001	0,0280	0,0040	1,4	0,2	0,6	0,1	2,5	0,3
	misura 3	<0,0002		<0,0002		0,0009	0,0001	0,0150	0,0020	0,9	0,1	0,6	0,1	2,0	0,3
	misura 4	<0,0002		<0,0002		0,0013	0,0002	0,0140	0,0020	0,9	0,1	0,7	0,1	1,7	0,2
	misura 5	<0,0002		<0,0002		0,0013	0,0002	0,0100	0,0010	1,1	0,1	0,6	0,1	2,1	0,3
	MIGLIORE STIMA	0,0001	0	0,0001	0	0,0012	0,0002	0,0150	0,0020	1,2	0,2	0,66	0,09	2,3	0,3
	Limite Quantificazione	0,0002		0,0002		0,0002		0,005		0,1		0,1		0,1	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													1,8%		
Hg_SNP-3	misura 1	0,20	0,03	0,0014	0,0002	0,02	0,00	0,11	0,01	130	17	0,52	0,07	130	17
	misura 2	0,22	0,03	0,0014	0,0002	0,02	0,00	0,11	0,01	120	16	0,49	0,06	160	21
	misura 3	0,32	0,04	0,0031	0,0004	0,56	0,07	0,51	0,07	140	18	0,49	0,06	160	21
	misura 4	0,35	0,05	0,0031	0,0004	0,54	0,07	0,46	0,06	130	17	0,56	0,07	200	26
	misura 5	0,41	0,05	0,0032	0,0004	0,50	0,07	0,48	0,06	150	20	0,43	0,06	200	26
	MIGLIORE STIMA	0,30	0,04	0,0024	0,0003	0,33	0,04	0,33	0,04	130	17	0,50	0,07	170	22
	Limite Quantificazione	0,005		0,0002		0,005		0,005		0,1		0,1		0,1	
Contenuto d'umidità (%p.p.)													10,2		



*Fig. 3.4.1 Rappresentazione grafica estrazione sequenziale risultati LAB004. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg (s.s.)*

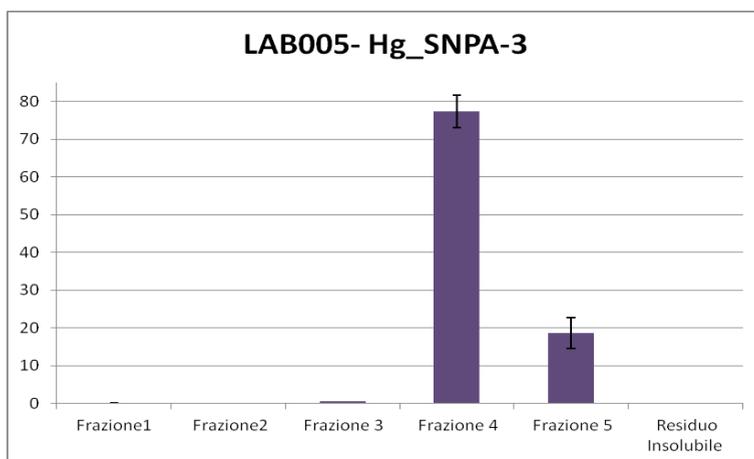
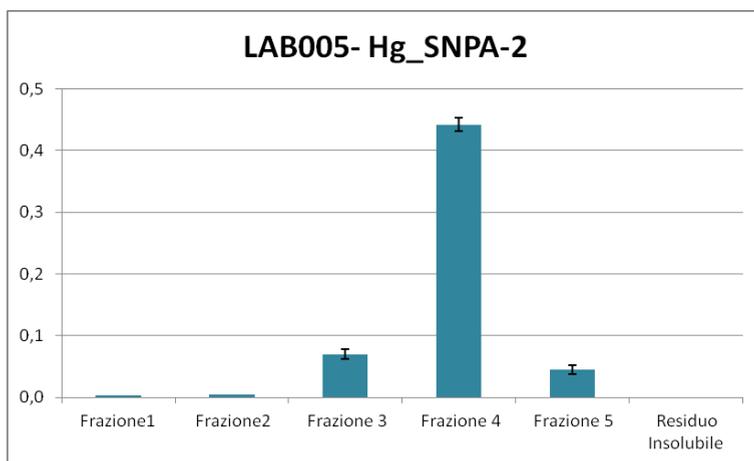
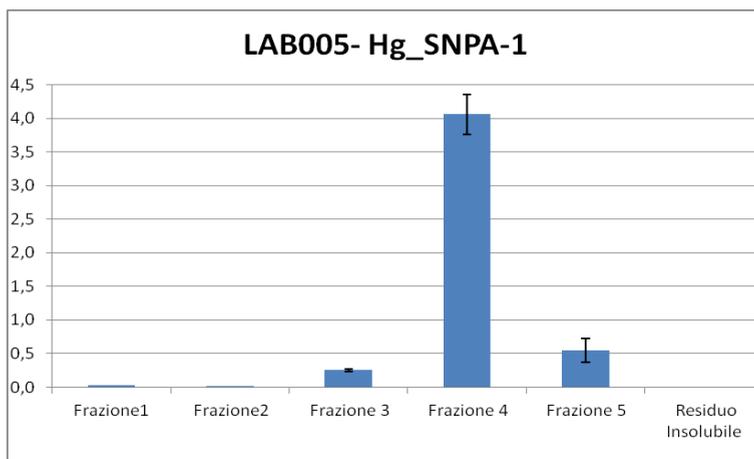
### 3.5 Risultati LAB005

Il LAB005 utilizza il metodo Bloom et al. 2003 che prevede una sequenza di estrazione in 5 step per separare i composti del mercurio in differenti categorie. Le categorie vengono definite attraverso l'uso di solventi con forza estraente maggiore: nel primo step si adopera acqua deionizzata (F1); a seguire una soluzione con acido cloridrico e acido acetico (F2); poi una base forte, KOH (F3), e a seguire un acido forte, HNO<sub>3</sub> (F4). Infine, viene mineralizzato il residuo con acqua regia (F5). La procedura di estrazione comprende lavaggi e risciacqui del suolo/sedimento con acqua deionizzata tra un solvente estraente e l'altro. Questo metodo assimila la concentrazione del mercurio determinata con l'estrazione in base forte alla forma metilata del mercurio. Gli autori dell'articolo Bloom et al. 2003, specificano che la procedura descritta porta a risultati validi per campioni in cui la concentrazione di mercurio totale è molto elevata (>100 µg/g Hg totale), mentre per campioni con valori di concentrazione totale inferiori si possono avere alcune ambiguità nei risultati, in particolare delle frazioni trattate con base forte e acido forte (F3 e F4).

Di seguito la tabella dei risultati e le rappresentazioni grafiche.

Tab. 3.5.1 Risultati e metodi LAB005

LAB005														
METODI	Bloom 2003		Bloom 2003		Bloom 2003		Bloom 2003		Bloom 2003				Bloom 2003	
FRAZIONE IDENTIFICATA	Aliquota 0,4g H <sub>2</sub> O Hg solubile		Residuo frazione 1: HCl- Hg		Residuo frazione 2: KOH-Hg matrix organic		Residuo frazione 3: HNO <sub>3</sub> - solfuri del Hg		Residuo frazione 4: HNO <sub>3</sub> +HCl Hg Insolubile				T-Hg-CV-AAS	
	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5				Mercurio Totale	
u.d.m.	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>	
	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa
Hg_SNPA-1	misura 1	0,026	n.d.	0,002	n.d.	0,273	n.d.	4,300	n.d.	0,500	n.d.		5,3	n.d.
	misura 2	0,025	n.d.	0,002	n.d.	0,256	n.d.	4,500	n.d.	0,613	n.d.		5,2	n.d.
	misura 3	0,030	n.d.	0,002	n.d.	0,273	n.d.	3,900	n.d.	0,579	n.d.		5,2	n.d.
	misura 4	0,026	n.d.	0,002	n.d.	0,244	n.d.	3,900	n.d.	0,255	n.d.		5,6	n.d.
	misura 5	0,028	n.d.	0,002	n.d.	0,223	n.d.	3,700	n.d.	0,802	n.d.			
	MIGLIORE STIMA	0,027	n.d.	0,002	n.d.	0,254	n.d.	4,060	n.d.	0,550	n.d.		5,3	n.d.
	Limite Quantificazione	0,001		0,001		0,001		0,001		0,001				0,03
Contenuto d'umidità (%p.p.)														
Hg_SNPA-2	misura 1	0,003	n.d.	<0,001		0,061	n.d.	0,440	n.d.	0,050	n.d.		0,6	n.d.
	misura 2	0,003	n.d.	<0,001		0,061	n.d.	0,435	n.d.	0,055	n.d.		0,5	n.d.
	misura 3	0,003	n.d.	<0,001		0,081	n.d.	0,429	n.d.	0,045	n.d.		0,6	n.d.
	misura 4	0,003	n.d.	<0,001		0,076	n.d.	0,445	n.d.	0,041	n.d.		0,5	n.d.
	misura 5	0,003	n.d.	<0,001		0,069	n.d.	0,462	n.d.	0,035	n.d.			
	MIGLIORE STIMA	0,003		<0,001		0,070	0,008	0,442	0,011	0,045	0,007		0,6	0,2
	Limite Quantificazione	0,001		0,001		0,001		0,001		0,001				0,03
Contenuto d'umidità (%p.p.)														
Hg_SNPA-3	misura 1	0,008		0,013		0,507		75,117		17,546			120,8	
	misura 2	0,009		0,025		0,530		81,385		18,734			123,2	
	misura 3	0,007		0,014		0,506		77,828		15,970			124,2	
	misura 4	0,007		0,013		0,532		82,461		14,685			120,4	
	misura 5	0,008		0,020		0,507		70,617		26,160				
	MIGLIORE STIMA	0,008	0,001	0,017	0,005	0,516	0,012	77,482	4,310	18,619	4,013		122,2	19,02
	Limite Quantificazione	0,001		0,001		0,001		0,001		0,001				0,03
Contenuto d'umidità (%p.p.)														



*Fig. 3.5.1 Rappresentazione grafica estrazione sequenziale risultati LAB005. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg (s.s.)*

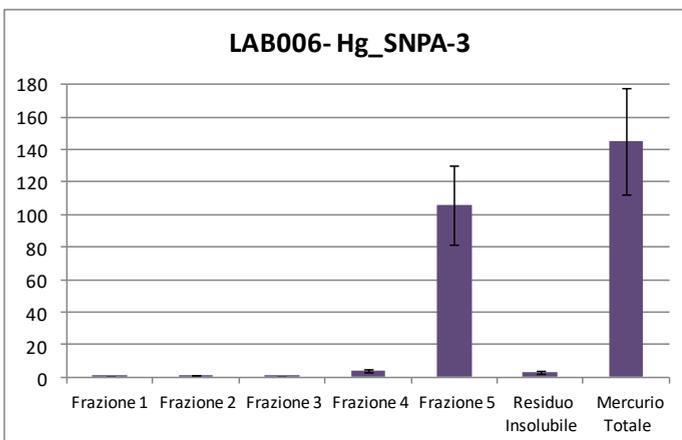
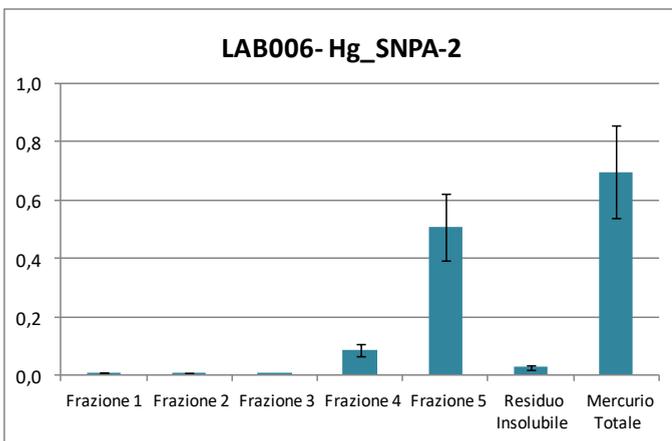
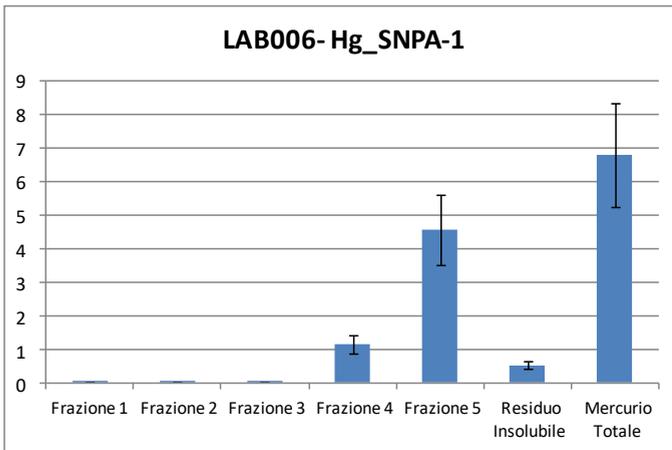
### 3.6 Risultati LAB006

Il LAB006, come il LAB003, utilizza il metodo Maggi et al., 2006 che utilizza una sequenza di estrazione in 5 step per identificare le diverse specie del mercurio presenti nel campione di prova. Le specie o gruppi di specie vengono definite attraverso l'uso di solventi con forza estraente maggiore. Tale metodica permette l'estrazione del mercurio legato a 5 frazioni differenti e del residuo insolubile: frazione legata ai carbonati; frazione legata agli ossidi di Fe/Mn; frazione del mercurio legata alla sostanza organica solubile in acido; frazione del mercurio legata agli acidi umici; frazione contenente mercurio elementare, solfuri e forme residuali. Non è prevista l'estrazione della sola frazione di mercurio elementare. La procedura di estrazione comprende lavaggi e risciacqui del sedimento con acqua deionizzata tra un solvente estraente e l'altro. Il LAB006, a differenza del LAB003, utilizza in tutti gli step esattamente gli stessi quantitativi di materiale e lo stesso volume di solvente estraente specificati nella procedura riportata in letteratura.

Di seguito la tabella dei risultati e le rappresentazioni grafiche.

Tab. 3.6.1 Risultati e metodi LAB006

LAB006															
METODI	Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		Maggi 2006		EPA 7473		
FRAZIONE IDENTIFICATA	Aliquota 3g specie del Hg legate ai carbonati, scambi ionici		Residuo frazione 1: specie del Hg legate agli ossidi di Fe/Mn		Residuo frazione 2: Hg matrix organic		Residuo frazione 3: Hg legato agli acidi umici		Residuo frazione 4: solfuri del Hg		Residuo frazione 5: Hg Insolubile		T-Hg-DMA80		
	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5		Residuo Insolubile		Mercurio Totale		
u.d.m.	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		
	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	
Hg_SNPA-1	misura 1	0,009	0,002	0,016	0,004	0,004	0,001	0,833	0,190	4,700	1,070	0,148	0,030	7,680	1,750
	misura 2	0,006	0,001	0,021	0,001	0,004	0,001	1,310	0,300	5,070	1,160	2,100	0,480	6,510	1,490
	misura 3	0,007	0,002	0,020	0,005	0,004	0,001	1,140	0,260	4,310	0,980	0,148	0,034	6,820	1,560
	misura 4	0,008	0,002	0,016	0,004	0,004	0,001	1,290	0,300	4,330	0,990	0,140	0,032	6,270	1,430
	misura 5	0,007	0,002	0,018	0,004	0,004	0,001	1,230	0,280	4,510	1,030	0,155	0,035	6,630	1,510
	MIGLIORE STIMA	0,007	0,002	0,0	0,004	0,004	0,001	1	0	4,58	1,05	0,538	0,123	6,78	1,55
	Limite Quantificazione	0,0005		0,0005		0,0005		0,0005		0,0005		0,0005		0,0005	
Contenuto d'umidità (%p.p.)															
Hg_SNPA-2	misura 1	0,009	0,002	0,004	0,001	0,001	0,000	0,100	0,023	0,521	0,119	0,045	0,010	0,703	0,161
	misura 2	0,006	0,001	0,005	0,001	0,001	0,000	0,121	0,028	0,553	0,126	0,043	0,010	0,642	0,147
	misura 3	0,006	0,001	0,005	0,001	0,001	0,000	0,101	0,002	0,524	0,120	0,000	0,003	0,635	0,145
	misura 4	0,006	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,104	0,024	0,339	0,077	0,013	0,003	0,781	0,178
	misura 5	0,006	0,010	0,003	0,001	0,000	0,000	0,096	0,022	0,610	0,139	0,013	0,030	0,722	0,165
	MIGLIORE STIMA	0,007	0,002	0,004	0,001	0,001	0,000	0,086	0,020	0,509	0,116	0,026	0,006	0,697	0,159
	Limite Quantificazione	0,001		0,001		0,001		0,001		0,001		0,001		0,001	
Contenuto d'umidità (%p.p.)															
Hg_SNPA-3	misura 1	0,4	0,1	1,3	0,3	0,2	0,0	4	1	107,0	24,0	3,5	0,8	136,0	31,0
	misura 2	0,5	0,1	1,3	0,3	0,2	0,0	4	1	105,0	24,0	3,5	0,8	134,0	31,0
	misura 3	0,4	0,1	1,3	0,3	0,2	0,0	4	1	106,0	24,0	3,6	0,8	158,0	36,0
	misura 4	0,4	0,1	1,4	0,3	0,2	0,0	4	1	104,0	24,0	3,3	0,8	167,0	38,0
	misura 5	0,4	0,1	1,2	0,3	0,2	0,0	4	1	110,0	25,0	3,4	0,8	131,0	30,0
	MIGLIORE STIMA	0,439	0,1	1,31	0,3	0,172	0,039	4	1	106	24	3,47	0,79	145	33
	Limite Quantificazione	0,0005		0,0005		0,0005		0,0005		0,0005		0,0005		0,0005	
Contenuto d'umidità (%p.p.)															



*Fig. 3.6.1 Rappresentazione grafica estrazione sequenziale risultati LAB006. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg (s.s.)*

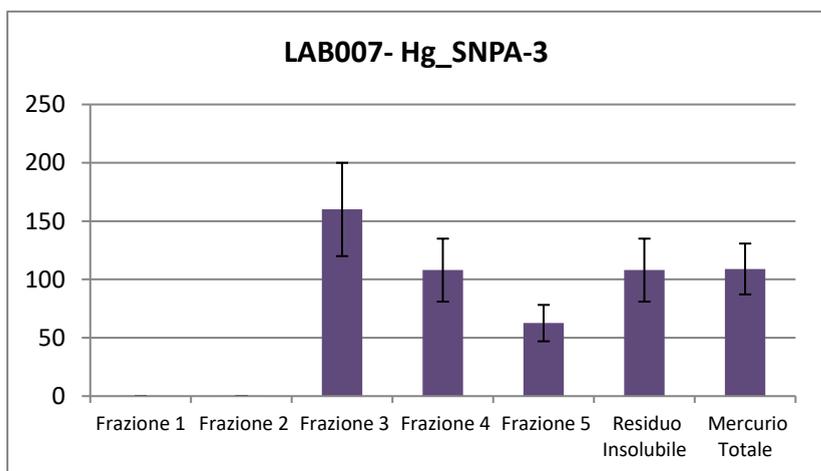
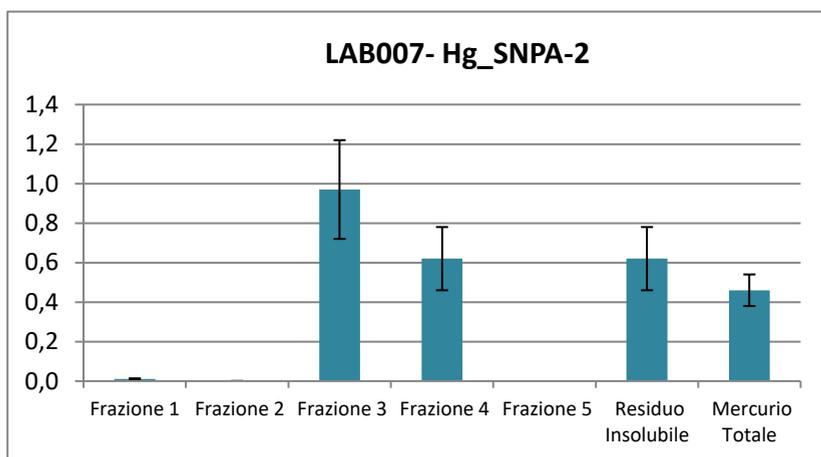
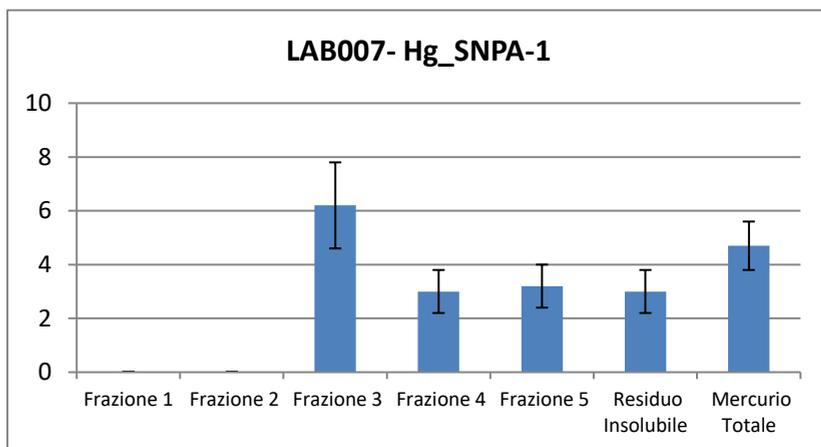
### 3.7 Risultati LAB007

Il LAB007 applica un metodo interno, dato dalla combinazione di più metodi, che prevede l'impiego di aliquote diverse di campione nei vari step. Non si tratta di un'estrazione sequenziale vera e propria, come nei metodi applicati dagli altri laboratori, quanto piuttosto di un protocollo, semplice e facilmente traducibile in indicazioni operative, anche se poco selettivo. La procedura prevede un numero ridotto di step operativi più altri step, non operativi, ricavati per estrapolazione dai primi. La prima aliquota di campione viene trattata con cloroformio e permette l'identificazione delle specie di mercurio organico. Una aliquota di residuo derivante dalla prima frazione viene trattata con HCl, come previsto dalla metodica riportata in Fernandez Martinez et al., 2015, semplificata, da cui si ottiene la determinazione delle specie di mercurio solubili. Una terza aliquota viene mineralizzata con acqua regia, che permette l'estrazione di quasi tutte le forme di mercurio, ad eccezione di quelle imprigionate nella frazione silicea. Un'altra aliquota viene scaldata a 80-85°C e mineralizzata, come previsto nella metodica Sladek e Gustin, 2003; Protano e Nannoni, 2018. La differenza tra la concentrazione riscontrata in quest'ultima mineralizzazione e quella determinata nell'aliquota mineralizzata con acqua regia permette di stimare il mercurio elementare, Hg<sup>0</sup>. In alcuni casi il LAB007 non ha presentato tutti e 5 i valori in quanto le estrapolazioni hanno portato a risultati non coerenti. La concentrazione di mercurio riscontrata nell'aliquota riscaldata e mineralizzata permette la stima della somma della frazione "matrix bound" e Hg residuale (solfuri).

Di seguito la tabella dei risultati e le rappresentazioni grafiche.

Tab. 3.7.1 Risultati e metodi LAB007

LAB007															
METODI	Boske 2008						Sladek e Gustin,				Sladek e Gustin,		EPA 7473		
FRAZIONE IDENTIFICATA	Aliquota 25g CHCl <sub>3</sub> Hg organico		Aliquota 5g: HCl Hg solubile		Aliquota 2,5g: HNO <sub>3</sub> +HCl Hg residuale		Aliquota 2,5g: matrix bound + mercurio residuale (solfuri)		Differenza Frazione 3 e aliquota riscaldata e mineralizzata Hg volatile (Hg <sup>o</sup> )		Residuo frazione1: matrix bound + mercurio residuale (solfuri)		T-Hg-DMA80		
	Frazione 1		Frazione 2		Frazione 3		Frazione 4		Frazione 5		Frazione 6		Mercurio Totale		
u.d.m.	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		
	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	Valore	Incertezza estesa	
Hg_SNP-1	misura 1	0,030	0,008	0,002	0,001	6,0	1,500	3,2	0,80	2,8	0,70	3,2	0,80	4,3	0,9
	misura 2	0,015	0,004	0,007	0,001	6,0	1,500	2,5	0,60	3,5	0,90	2,5	0,60	4,7	0,9
	misura 3	0,015	0,004	0,003	0,001	5,9	1,500	2,4	0,60	3,5	0,90	2,4	0,60	11,3	2,3
	misura 4	0,040	0,010	0,006	0,001	6,9	1,700	3,2	0,80	3,7	0,90	3,2	0,80	4,4	0,9
	misura 5	0,010	0,025	0,007	0,001	6,2	1,600	3,7	0,90	2,5	0,60	3,7	0,90	4,7	0,9
	MIGLIORE STIMA	0,015	0,004	0,006	0,001	6,2	1,600	3,0	0,8	3,2	0,8	3,0	0,8	4,7	0,9
	Limite Quantificazione	0,00001		0,00001		0,00001		0,00001		0,00001		0,00001		0,01	
Contenuto d'umidità (%p.p.)															
Hg_SNP-2	misura 1	0,015	0,00	0,0002	0,00	0,77	0,19	0,82	0,20			0,82	0,20	0,49	0,10
	misura 2	0,007	0,00	0,0002	0,00	1,92	0,48	0,89	0,22	1,030	0,26	0,89	0,22	0,42	0,08
	misura 3	0,007	0,00	0,0002	0,00	0,81	0,20	0,92	0,23			0,92	0,23	0,46	0,08
	misura 4	0,022	0,01	0,0002	0,00	0,68	0,17	0,28	0,07	0,400	0,1000	0,28	0,07	0,45	0,08
	misura 5	0,005	0,00	0,0002	0,00	0,65	0,16	0,46	0,12	0,190	0,04	0,46	0,12	0,48	0,10
	MIGLIORE STIMA	0,011	0,003	0,0002	0,0001	0,97	0,25	0,62	0			0,62	0,16	0,46	0,08
	Limite Quantificazione														
Contenuto d'umidità (%p.p.)															
Hg_SNP-3	misura 1	0,084	0,02	0,003	0,00	133,0	33,30	71,5	17,90	61,5	15,50	71,5	17,90	102,0	20,40
	misura 2	0,086	0,02	0,003	0,00	133,0	33,30	78,5	19,60	54,5	13,60	78,5	19,60	112,0	22,40
	misura 3	0,068	0,02	0,003	0,00	164,0	41,00	71,5	17,90	92,5	19,60	71,5	17,90	112,0	22,40
	misura 4	0,106	0,03	0,003	0,00	202,0	50,50	160,0	40,00	42,0	10,50	160,0	40,00	106,0	21,20
	misura 5	0,086	0,02	0,003	0,00	170,0	42,50	230,0	57,50			230,0	57,50	111,0	22,20
	MIGLIORE STIMA	0,086	0,022	0,003	0,001	160,0	40,0	108,0	27,0	62,6	15,6	108	27	109	21,8
	Limite Quantificazione	0,0001		0,0001		0,0001		0,0001				0,0001		0,01	
Contenuto d'umidità (%p.p.)															



*Fig. 3.7.1 Rappresentazione grafica estrazione sequenziale risultati LAB007. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg (s.s.)*

## 4. AGGREGAZIONE DELLE FRAZIONI INDIVIDUATE DALLE PROCEDURE DI ESTRAZIONI SEQUENZIALI IMPIEGATE

*di Chiara Maggi e Maria Teresa Berducci*

---

La finalità di questo Studio collaborativo è stata quella di aiutare ad individuare un percorso comune, e condiviso all'interno dell'SNPA, per la determinazione delle principali forme chimiche con le quali il mercurio è presente in suoli e sedimenti, indipendentemente dalla specifica procedura di estrazione, quale condizione necessaria per arrivare a criteri valutativi omogenei su tutto il territorio nazionale. A tale scopo i risultati forniti da ciascuna Agenzia sono stati elaborati aggregandoli in gruppi contenenti le medesime piuttosto che simili frazioni/specie di mercurio estratte. L'analisi dei risultati, indipendentemente dal metodo di estrazione sequenziale scelto dai singoli laboratori, ha permesso di individuare aspetti comuni e confrontabili in ciascuna procedura:

- determinazione delle frazioni di mercurio solubili;
- determinazione delle frazioni di mercurio legate al materiale organico;
- determinazione del mercurio elementare da parte di alcune agenzie;
- determinazione della frazione del mercurio legato ai solfuri e residuale.

Questi criteri di aggregazione sono stati applicati a tutti e tre i campioni di prova, cercando di identificare eventuali differenze significative in relazione al diverso contenuto di mercurio totale nel singolo campione di partenza. Sono, quindi, stati identificati, per tutti i campioni di prova, quattro grandi classi che raccolgono le specie simili, estratte in ogni procedura, più una quinta classe rappresentata dal mercurio totale, la cui determinazione in alcune procedure viene impiegata per ricavare, per differenza, la concentrazione di altre frazioni specifiche:

*Tab.4.1 Aggregazione delle frazioni estratte*

<b>Hg_SNPA 1/2/3</b>	<b>Gruppo 1:</b> specie del mercurio solubili, scambio ionico, legate a ossidi di ferro e/o manganese
	<b>Gruppo 2:</b> specie del mercurio legate a materiale organico
	<b>Gruppo 3:</b> mercurio elementare
	<b>Gruppo 4:</b> solfuri e residuo insolubile
	<b>Mercurio Totale</b>

Previa conferma dei dati da parte dei laboratori partecipanti, si riportano di seguito le elaborazioni effettuate con i risultati restituiti dalle Agenzie nella "Scheda Risultati".

#### **4.1 Hg\_SNPA-1**

Nella tabella sottostante (Tab.4.1.1) si riportano le concentrazioni relative riscontrate da ogni agenzia per i quattro gruppi e per il mercurio totale relativamente al materiale Hg\_SNPA-1.

Tab.4.1.1 Aggregazione delle frazioni estratte per il materiale di prova Hg\_SNPA-1

<b>PARTECIPANTI</b>		<b>LAB001</b>		<b>LAB002</b>		<b>LAB003</b>		<b>LAB004</b>		<b>LAB005</b>		<b>LAB006</b>		<b>LAB007</b>	
		mg/kg s.s.	U (k=2)	mg/kg s.s.	U (k=2)	mg/kg s.s.	U (k=2)	mg/kg s.s.	U (k=2)	mg/kg s.s.	U (k=2)	mg/kg s.s.	U (k=2)	mg/kg s.s.	U (k=2)
<b>Hg_</b> <b>SNPA-1</b>	Gruppo 1:	<0,2	0,00	0,02	0,01	0,09	0,04	0,02	0,00	0,03	0,00	0,03	0,01	0,01	0,001
	Gruppo 2	0,30	0,00			1,52	0,47	0,15	0,02	0,256	0,019	1,16	0,27	0,015	0,004
	Gruppo 3:	1,90	0,00	0,26	0,10			5,9	0,8					3,0	0,8
	Gruppo 4:	2,80	0,00	3,90	1,10	4,25	1,20	3,7	0,5	4,61	0,47	5,12	0,12	3,2	0,8
	Mercurio Tot.	5,60	1,00	4,20	1,10	5,90	1,50	10	1,3	5,31	1,38	6,78	1,55	4,7	0,9

Di seguito la rappresentazione grafica relativa ai gruppi di aggregazione per il materiale di prova Hg\_SNPA-1.

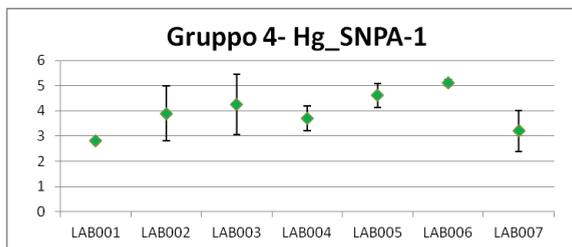
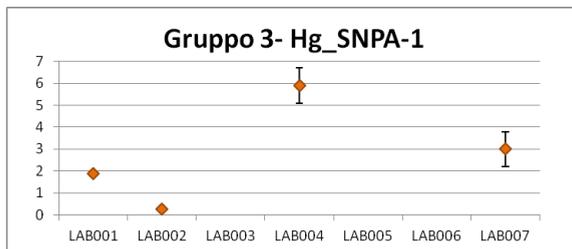
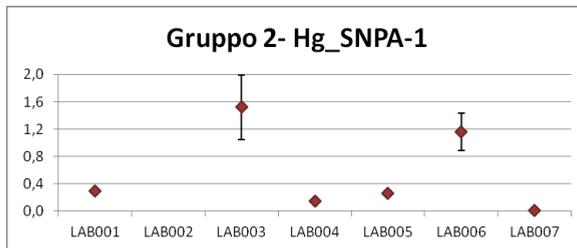
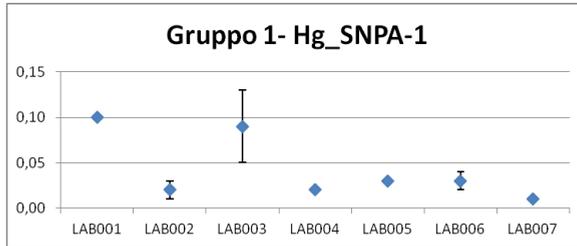


Fig. 4. 1. 1 Rappresentazione grafica dei gruppi di aggregazione delle frazioni estratte per il campione di prova Hg\_SNPA-1

Dalle rappresentazioni grafiche relative al materiale Hg-SNPA\_1 si può osservare che alcuni gruppi, come il gruppo 1 e 2, presentano, a meno di qualche hot-spot, una discreta concordanza nella quantificazione della concentrazione estratta. I risultati relativi al gruppo 3 sono invece piuttosto dispersi; d'altra parte, solo alcuni laboratori riportano uno step specifico,

piuttosto che una procedura di calcolo, per la quantificazione del mercurio elementare, per cui questo gruppo risulta anche numericamente meno popolato. Il gruppo 4, invece, raccoglie gli step finali delle diverse procedure, mediante un'estrazione energica con miscela di acidi forti; pertanto, in una logica di estrazione sequenziale, se nei precedenti step l'estrazione non è stata quantitativa, le restanti forme di mercurio legate alle frazioni precedenti possono venire estratte in quest'ultima fase. Ecco perché la concordanza di concentrazione in quest'ultimo step può, in un certo senso, essere la più difficile da ottenere. Nonostante ciò, la concordanza riscontrata in questo caso risulta discreta.

## 4.2 Hg\_SNPA-2

Nella tabella sottostante (Tab.4.2.1) si riportano le concentrazioni relative ai quattro gruppi identificati e al mercurio totale, per il materiale Hg\_SNPA-2.

Tab.4.2.1 Aggregazione delle frazioni estratte per il materiale di prova Hg\_SNPA-2

PARTECIPANTI		LAB001		LAB002		LAB003		LAB004		LAB005		LAB006		LAB007	
		mg/kg s.s.	U (k=2)												
<b>Hg_</b> <b>SNPA-2</b>	Gruppo 1:	<0,2	0,00	0,02	0,01	0,07	0,03	<0,0002	0,00	0,003	0,00	0,01	0,00	0,0002	0,0001
	Gruppo 2	<0,2	0,00	-	-	0,08	0,04	0,016	0,002	0,070	0,008	0,09	0,04	0,011	0,003
	Gruppo 3:	<1	0,00	0,04	0,02	-	-	1,22	0,202	-	-	-	-	-	-
	Gruppo 4:	<1	0,00	0,60	0,18	0,38	0,15	0,66	0,09	0,49	0,02	0,53	0,01	0,62	0,16
	Mercurio Tot.	<1	0,00	0,60	0,10	0,54	0,19	2,30	0,3	0,60	0,20	0,70	0,16	0,46	0,008

Di seguito la rappresentazione grafica di questa aggregazione (Fig.4.2.1).

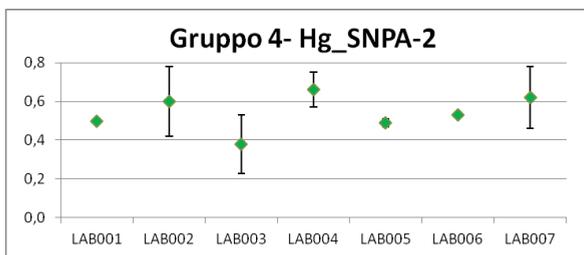
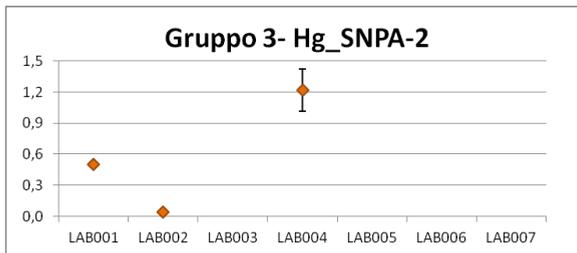
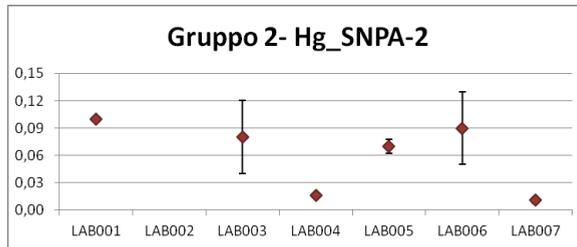
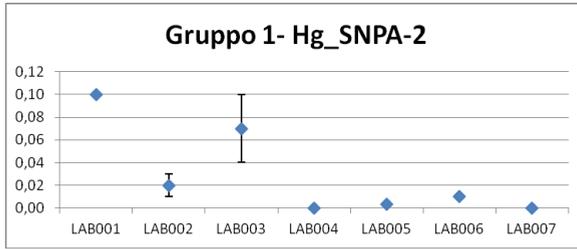


Fig. 4.2.1 Rappresentazione grafica dei gruppi di aggregazione delle frazioni estratte per il campione di prova Hg\_SNPA-2

Dalle rappresentazioni grafiche relative al materiale Hg-SNPA\_2 si può osservare che anche per questo materiale di prova alcuni gruppi presentano una discreta concordanza nella quantificazione della concentrazione estratta. Bisogna inoltre considerare che questo materiale è quello con il contenuto più basso di mercurio, per cui la concordanza tra le frazioni estratte può risultare inficiata da un errore maggiore. Questo è vero in particolare per il gruppo 1 e 2 dove, a dispetto della rappresentazione, la concordanza è più che soddisfacente. Il gruppo 3 per questo materiale di prova risulta ancora meno popolato del caso precedente e i pochi risultati sono dispersi e non significativi. Il gruppo 4 presenta una distribuzione piuttosto omogenea, nonostante raccolga gli step finali delle diverse procedure e, come già detto, possa risultare, più di altri gruppi, inficiato da errori di precedenti step non quantitativamente espletati. In questo caso, invece, la concordanza è risultata discreta, come si può vedere anche dal grafico.

### 4.3 Hg-SNPA-3

Nella tabella sottostante (Tab.4.3.1) si riporta l'identificazione dei quattro gruppi per il materiale Hg\_SNPA-3 e le concentrazioni che popolano ognuno di questi.

*Tab.4.3.1 Aggregazione delle frazioni estratte per il materiale di prova Hg\_SNPA-3*

PARTECIPANTI		LAB001		LAB002		LAB003		LAB004		LAB005		LAB006		LAB007	
		mg/kg s.s.	U (k=2)	mg/kg s.s.	U (k=2)										
<b>Hg SNPA- 3</b>	Gruppo 1:	<0,2	0,00	0,01	0,00	2,90	0,88	0,32	0,04	0,01	0,01	1,75	0,40	0,003	0,001
	Gruppo 2:	3,4	0,00			5,01	1,25	0,33	0,04	0,53	0,12	4,17	1,04	0,1	0,022
	Gruppo 3:	19,40	2,19	3,80	0,99			17,00	2,20					62,60	15,60
	Gruppo 4:	109,00	2,97	104,80	23,56	134,50	21,40	115,00	15,00	96,10	8,22	109,47	24,79	108	27,00
	Mercurio Tot.	138,00	27,60	104,80	23,40	142,00	21,00	170,00	22,00	122,20	19,20	145,00	33,00	109,00	21,80

Di seguito la rappresentazione grafica di questa aggregazione (Fig.4.3.1).

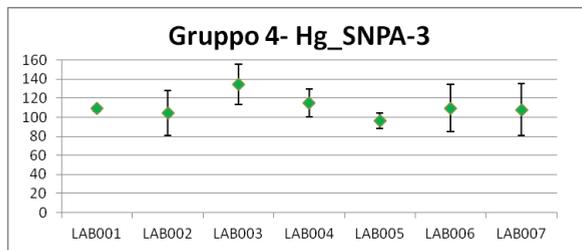
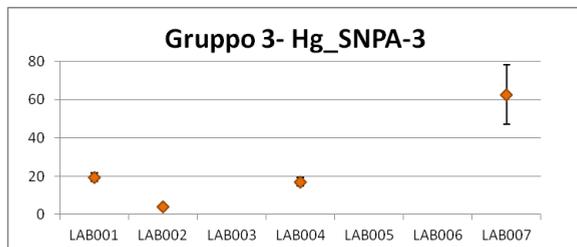
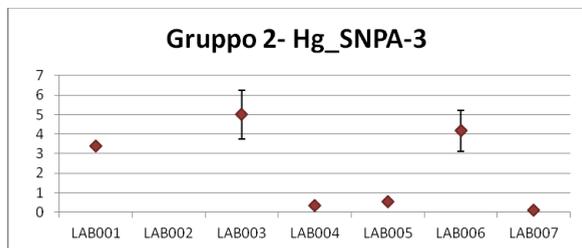
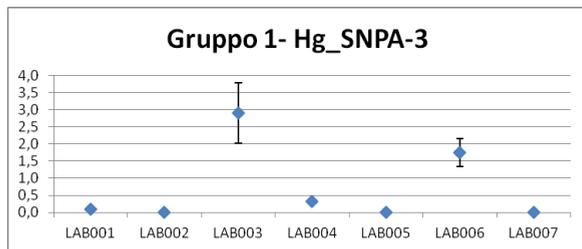


Fig. 4.3.1 Rappresentazione grafica dei gruppi di aggregazione delle frazioni estratte per il campione di prova Hg\_SNPA-3

Relativamente a questo campione di prova, che è quello con contenuto di mercurio superiore a 100mg/kg, i risultati risultano più variegati all'interno dei gruppi e caratterizzati in modo più consistente dalla tipologia di

procedura impiegata. Nel gruppo 1 i laboratori LAB003 e LAB006, che adoperano lo stesso metodo, si differenziano piuttosto nettamente dagli altri che, nonostante l'elevato contenuto di mercurio totale, estraggono quantitativi molto bassi. Anche nel gruppo 2 si ripete la medesima situazione ma, in questo caso, in accordo con i laboratori LAB003 e LAB006 è anche il LAB001 che esegue in più un'estrazione con  $\text{CHCl}_3$ . Gli altri laboratori che eseguono un'estrazione in cloroformio ottengono valori di concentrazione più bassi. Il gruppo 3 ancora una volta risulta meno popolato degli altri gruppi e i pochi risultati sono molto variabili e dispersi. Il gruppo 4 è l'unico nel quale si osserva una concordanza nei risultati indipendentemente dalla specifica procedura. La variabilità che ci si potrebbe aspettare in questo gruppo a motivo del fatto che, in una logica di estrazione sequenziale, se nei precedenti step l'estrazione non è stata quantitativa, le restanti forme di mercurio legate alle frazioni precedenti possono venire estratte in quest'ultima fase, risulta in qualche modo tamponata dall'elevato contenuto di mercurio presente nel campione. Pertanto, anche in questo caso, la concordanza è risultata buona, come si può evincere dal grafico.

# CONCLUSIONI

*di Chiara Maggi*

Alla luce del lavoro svolto e dei confronti effettuati all'interno del gruppo dei partecipanti, vengono di seguito riportate le considerazioni condivise. I metodi adoperati dai rispettivi laboratori del SNPA, per la determinazione delle principali forme chimiche con le quali il mercurio è presente in suoli e sedimenti, per quanto diversi, hanno permesso l'identificazione di gruppi contenenti sostanzialmente le medesime frazioni/specie di mercurio. Nello specifico sono stati identificati quattro gruppi comuni alle diverse procedure di estrazione eseguite:

- gruppo 1 specie del mercurio solubili, scambio ionico, legate a ossidi di ferro e/o manganese
- gruppo 2 specie del mercurio legate a materiale organico
- gruppo 3 mercurio elementare
- gruppo 4 solfuri e residuo insolubile

È stata, inoltre, anche stimata, in modo essenzialmente qualitativo, la concordanza tra i risultati delle concentrazioni estratte, derivanti dalle singole procedure, all'interno del medesimo gruppo aggregato, ottenendo generalmente una discreta, piuttosto che buona, conformità. Non tutti e quattro i gruppi sono stati popolati allo stesso modo, e nello specifico il gruppo 3, relativo al mercurio elementare, è risultato il meno popolato e il meno omogeneo. Diversamente da quanto ci si aspettava inizialmente, non sono state rilevate differenze significative tra i metodi in funzione del differente range di concentrazioni. Si prende atto, quindi, alla luce dei risultati ottenuti, che non è stata individuata alcuna metodica, tra quelle sperimentate, che può essere considerata migliore di un'altra per studiare il frazionamento del mercurio in matrici complesse, quali suolo e sedimenti; ognuna delle metodiche studiate ha presentato pregi e difetti che uniformano il risultato finale anche rispetto all'impiego di materiali con differenti concentrazioni di mercurio totale. I differenti metodi di estrazione utilizzati dai laboratori, la numerosità dei partecipanti e i materiali impiegati nel circuito, per i quali era nota solo la concentrazione di mercurio totale, hanno consentito di effettuare solo valutazioni di tipo qualitativo. Per poter effettuare delle valutazioni statisticamente più solide e significative è necessario ridurre la variabilità di almeno uno di questi fattori. In sede di confronto tra i partecipanti allo studio è stata avanzata la proposta di proseguire questo lavoro sperimentale, sempre in ambito SNPA. Alla luce dei risultati ottenuti, è stato deciso di mettere a punto un'unica procedura condivisa, che possa permettere di confrontare in modo più approfondito i risultati del nuovo studio in modo da ottenere informazioni anche di tipo quantitativo e raggiungere l'obiettivo della Sottostruttura Operativa SOVI "Valutazione del mercurio nelle matrici ambientali" del TIC VI all'interno del GdL O3 "Contaminazione ambientale", di individuare criteri valutativi omogenei per le specie del mercurio su tutto il territorio nazionale.

## RIFERIMENTI

- N.S. Bloom, E. Preus, J.Katon, M. Hiltner. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytical Chimica Acta* 479 (2003)
- L.Boszke, A.Kowalski, A.Astel, A.Baranski, B.Gworek, J.Siepak. Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environmental Geology* 55 (2008).
- EPA 7473 2007 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry.
- EPA 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.
- C.Maggi, J.Bianchi, M.Dattolo, S.Mariotti, A.Cozzolini, M.Gabellini. Fractionation studies and bioaccumulation of cadmium, mercury and lead in two harbour areas. *Chemical Speciation and Bioavailability* 18 (2006).
- R.F.Martínez, R.Larios, I.Gómez-Pinilla, B.Gómez-Mancebo, S.López-Andrés, J.Loredo, A.Ordóñez, I.Rucandio. Mercury-accumulation-and-speciation-in-plants-and-soils-from-abandoned-cinnabar-mines. *Geoderma*, (2015).
- G.Protano, F. Nannoni, Influence of ore processing activity on Hg, As and Sb contamination and fractionation in soils in a former mining site of Monte Amiata ore district (Italy). *Chemosphere* 199 (2018).
- C.Sladek, M.S.Gustin, Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry* 18 (2003).
- UNI ISO 5725-2:2004 "Metodo base per determinare la ripetibilità e la riproducibilità di un metodo di misurazione normalizzato"
- UNI EN 16173:2012 Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo - Digestione delle frazioni di elementi solubili in acido nitrico
- UNI EN 13657:2004 Caratterizzazione dei rifiuti - Digestione per la successiva determinazione della porzione solubile in acqua regia degli elementi contenuti nei rifiuti
- UNI EN 16175-1:2016 Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo - Determinazione del mercurio - Parte 1: Spettrometria ad assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS)

# ALLEGATO 1: DIAGRAMMI DI FLUSSO/RAPPRESENTAZIONI SEQUENZIALI ADOPERATI DAI LABORATORI PARTECIPANTI di SNPA

Si riportano gli schemi o il testo delle procedure di estrazioni sequenziali seguite da ogni laboratorio partecipante allo studio.

Il LAB001 ARPAV non ha inviato tale documento per l'estrazione sequenziale.

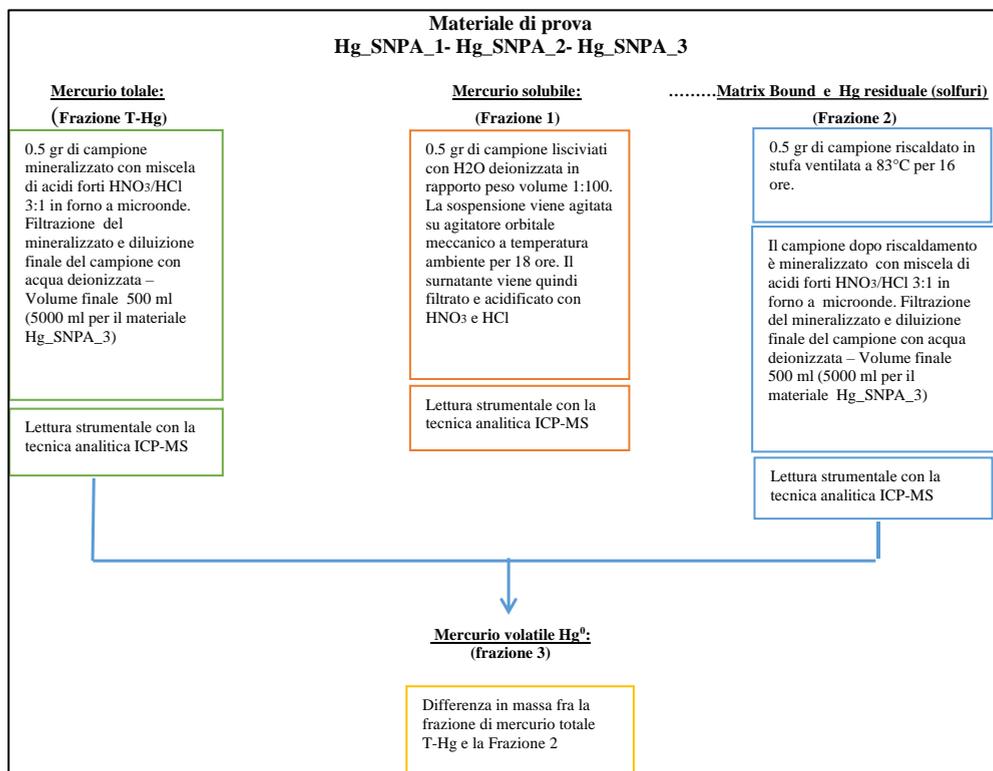


Fig.1 Schema di flusso presentato da LAB002 ARPAM - Servizio Laboratoristico, Sede Di Macerata

Fase	Descrizione Campione	Estrazione	Tempo di estrazioni	Separazione	Analisi strumentale	Identificativo Frazione
1	Materiale di prova	1,5 g campione + 45 ml NH <sub>4</sub> OAc 1M  Portare a pH = 5 con Acido Acetico glaciale	24 ore	centrifugazione a 2500 rpm per 20 minuti	Soluzione di NH <sub>4</sub> OAc:  Lettura DMA-80	<b>Frazione 1</b>  <i>Specie del Hg legate ai carbonati, scambi ionici</i>
<i>Lavaggio del residuo ottenuto con 20 ml di acqua distillata – Eliminazione dell'acqua per centrifugazione</i>						
2	Residuo (1): Residuo proveniente dalla fase 1 dopo lavaggio	Residuo (1) + 45 ml Idrossilammina cloridrata 1M tamponata a pH 5	24 ore	centrifugazione a 2500 rpm per 20 minuti	Soluzione di NH <sub>2</sub> OH.HCl  Lettura DMA-80	<b>Frazione 2</b>  <i>Specie del Hg legate agli ossidi di Fe/Mn</i>
<i>Lavaggio del residuo ottenuto con 20 ml di acqua distillata – Eliminazione dell'acqua per centrifugazione</i>						
3	Residuo (2): Residuo proveniente dalla fase 2 dopo lavaggio	Residuo (2) + 25 ml HCl 0,1 M	24 ore	centrifugazione a 2500 rpm per 20 minuti	Soluzione di HCl  Lettura DMA-80	<b>Frazione 3</b>  <i>Hg matrix organic</i>
<i>Lavaggio del residuo ottenuto con 20 ml di acqua distillata – Eliminazione dell'acqua per centrifugazione</i>						
4	Residuo (3): Residuo proveniente dalla fase 3 dopo lavaggio	Residuo (3) + 25 ml NaOH 0,5M	48 ore	centrifugazione a 2500 rpm per 20 minuti	Soluzione di NaOH: ✓ portare a piccolo volume ✓ mineralizzare con 9 ml di HCl e 3 ml di HNO <sub>3</sub> ✓ portare a 25 ml  Lettura DMA-80	<b>Frazione 4</b>  <i>Hg legato agli acidi umici</i>
<i>Lavaggio del residuo ottenuto con 20 ml di acqua distillata – Eliminazione dell'acqua per centrifugazione</i>						
5	Residuo (4): Residuo proveniente dalla fase 4 dopo lavaggio	Residuo (4) + 25 ml HNO <sub>3</sub> (8M)	3 ore in stufa a 85°C	centrifugazione a 2500 rpm per 20 minuti	Soluzione di HNO <sub>3</sub> : ✓ portare a 25 ml  Lettura DMA-80	<b>Frazione 5</b>  <i>Solfuri del Hg</i>
<b>Determinazione Residuo Insolubile</b>						
<i>Lavaggio del residuo ottenuto con 20 ml di acqua distillata – Eliminazione dell'acqua per centrifugazione</i>						
	Residuo (5): Residuo proveniente dalla fase 5 dopo lavaggio	Residuo (5)  Mineralizzare con 9 ml di HCl e 3 ml di HNO <sub>3</sub>  Portare a 50 ml  Lettura DMA-80				<b>Residuo insolubile</b>

*Fig.2 Schema di flusso presentato da LAB003 ARPA Sicilia - UOC L2 Palermo*

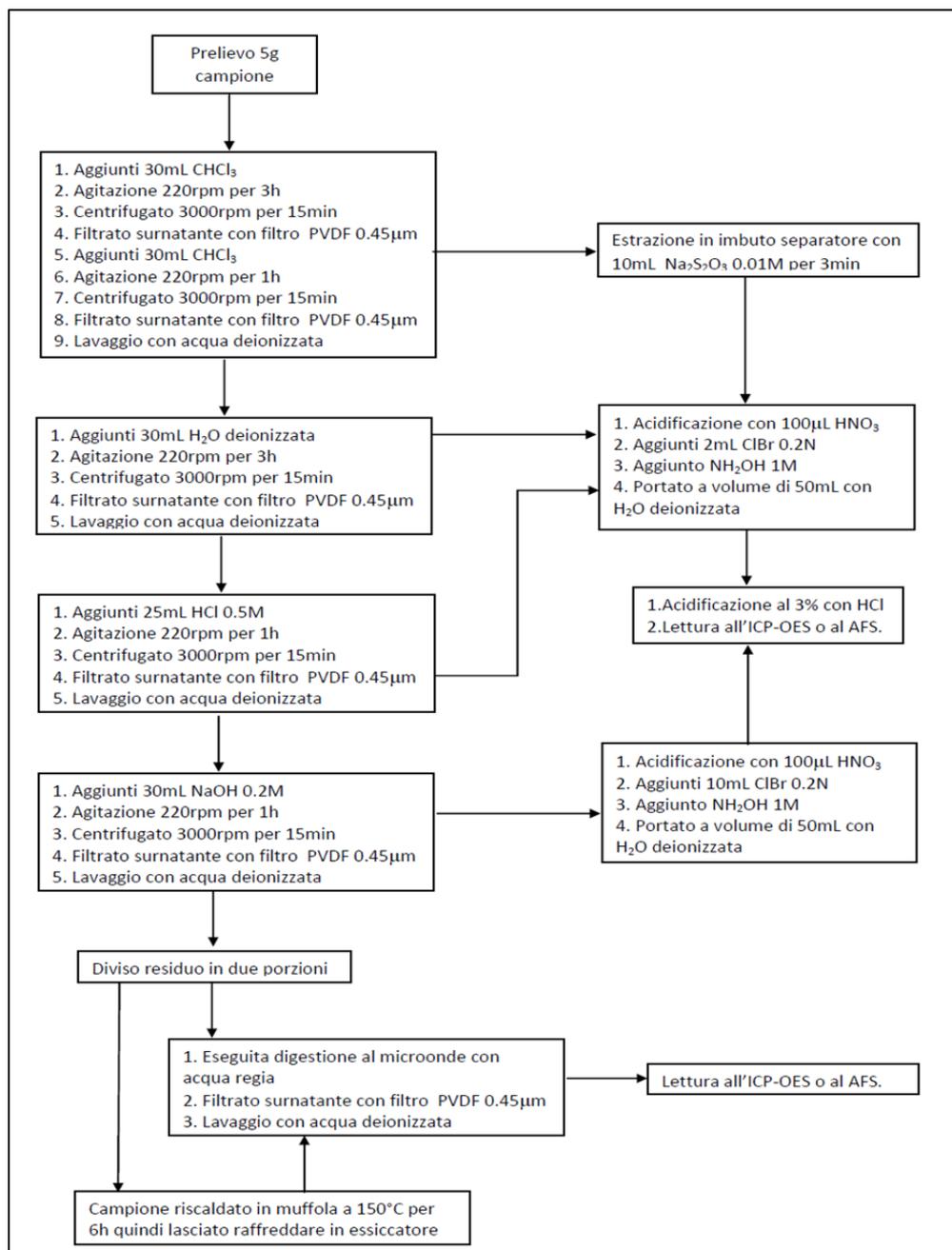
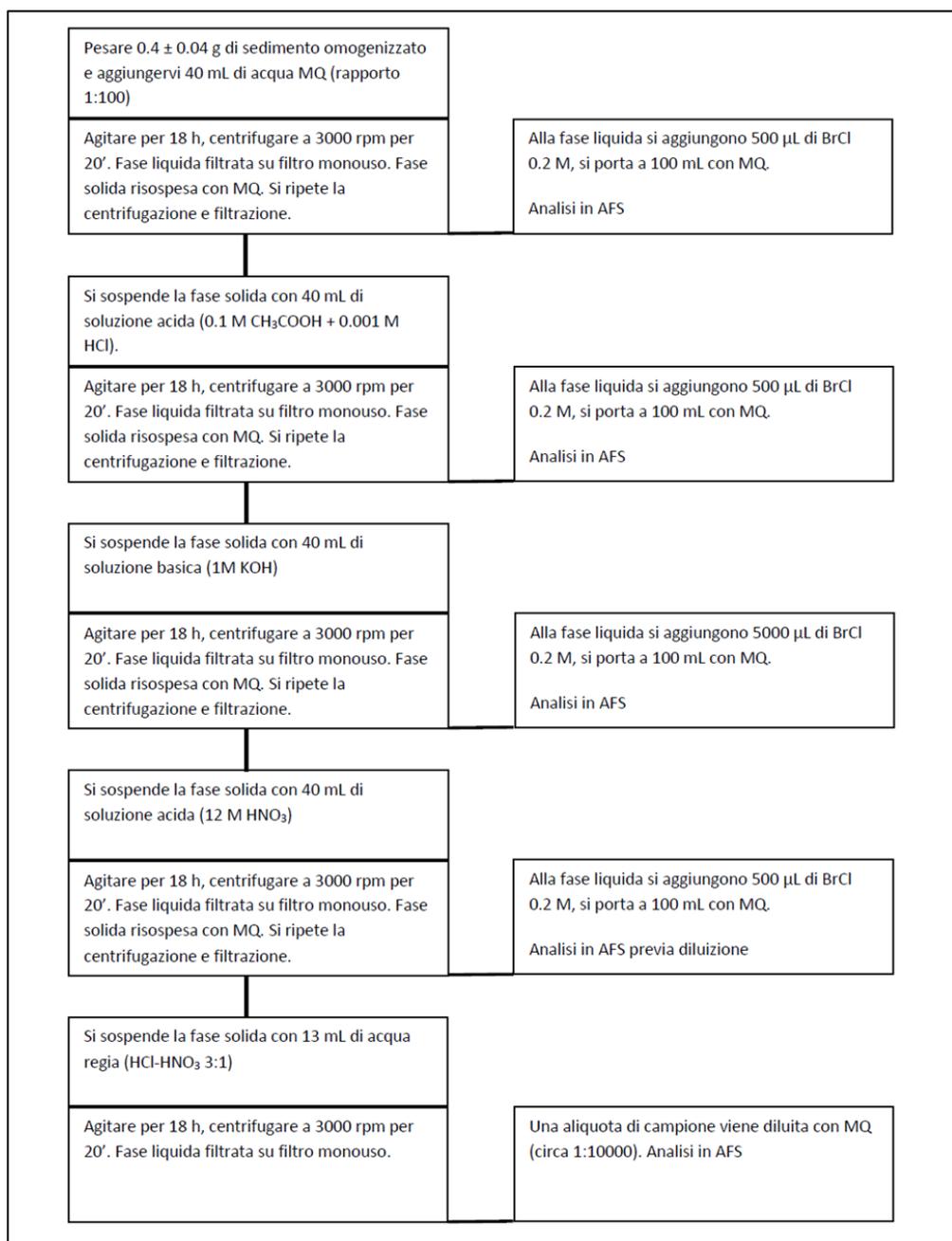
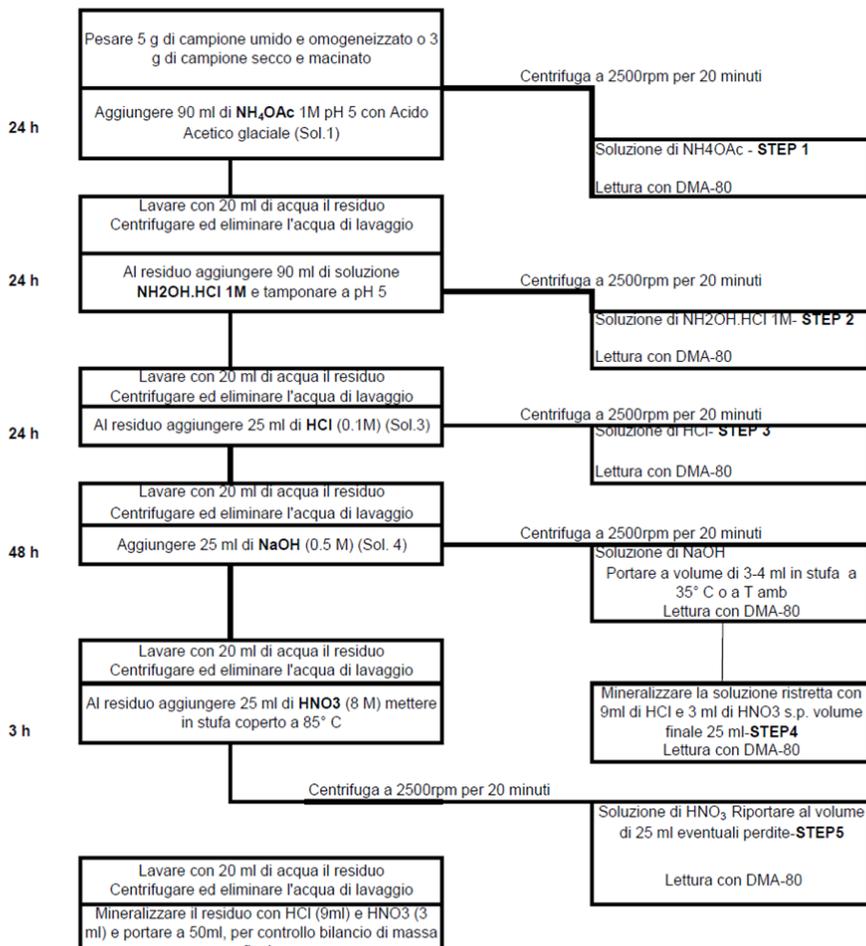


Fig.3 Schema di flusso presentato da LAB004 ARPA Lazio UOS - Laboratorio Ambientale Di Roma



*Fig.4 Schema di flusso presentato da LAB005 ARPA FVG - Laboratorio Unico Trieste*

**Procedura per estrazione sequenziale 5 step Maggi et al. (2006)**



*Fig.5 Schema di flusso presentato da LAB006 - Unità Operativa Complessa Siti Contaminati E Bonifiche Arpa Campania*

FRAZIONE 1	Hg Organico (Boszke 2008)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 5g di campione +30mL di Cloroformio → 3h su agitatore rotante + 30min di centrifuga (2vv e raccogliere il surnatante)</li> <li>- Estrarre la parte acquosa in imbuto separatore con 10 ml di Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 M.</li> <li>- 5 ml dell'estratto acquoso + 20 µL di HNO<sub>3</sub> 65%, + 7,5 ml di HCl 33% + 5 ml di KBrO<sub>3</sub> 0,0033 M + KBr 0,2 M + 30µL di NH<sub>2</sub>OH·HCl 12% portare a 50 mL con acqua MilliQ e analizzare in <b>ICP-MS</b></li> </ul>
FRAZIONE 2	Hg Solubile (Boszke 2008)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Si pesano 5.0 g di suolo macinato e si aggiungono 25 mL di soluzione 0.1 M HCl (rapporto suolo:soluzione 1:5).</li> <li>- Si agita il campione per 30 min. e successivamente si centrifuga a 5000 rpm per 15 min.</li> <li>- Il supernatante si recupera e si filtra a 0.45 µm.</li> <li>- Hg nel supernatante può essere determinato in <b>ICP-MS</b></li> </ul>
FRAZIONE 3	Hg Residuale	<ul style="list-style-type: none"> <li>- digestione Acida mediante metodo EPA 3051A 2007 (acqua regia inversa).</li> <li>- Hg nel supernatante può essere determinato in <b>ICP-OES</b></li> </ul>
FRAZIONE 4	Hg Residuale + Matrix Bound (Stadek+Gustin)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Riscaldare il campione in stufa a 85°C per 16h</li> <li>- digestione acida mediante metodo EPA 3051A 2007 (acqua regia inversa) del residuo dopo riscaldamento.</li> <li>- Hg nel supernatante può essere determinato in <b>ICP-OES</b></li> </ul>
FRAZIONE 5	Hg volatile	differenza tra la Frazione 3 e la Frazione 4
FRAZIONE 6	Hg Totale	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Analisi del campione direttamente al DMA80 (EPA 7374) o nel caso di concentrazioni fuori dal range di misura del DMA 80, digestione acida del campione mediante metodo EPA 3051A 2007 (acqua regia inversa).</li> <li>- Hg nel supernatante può essere determinato in <b>ICP-OES</b></li> </ul>

Fig.6 Schema di flusso presentato da LAB007 ARPAT - Chimica I AVL e Chimica AVS

## ALLEGATO 2: CONSIDERAZIONI SU METODO DI ESTRAZIONE SEQUENZIALE BOSZKE ET AL 2008.

*di Carlo CINI, Elisa Di ALESSANDRO, Rossella FRIANI, e Federico LUCHI*

Le analisi di speciazione condotte secondo il metodo analitico di estrazione sequenziale del Mercurio basato sul processo di Boszke et al. ("Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area", Environ Geol (2008) 55:1075-1087) (allegato alla presente), prevedono la determinazione delle seguenti forme di mercurio:

- step I: composti organici;
- step II: specie solubili in acqua;
- step III: specie solubili in acido;
- step IV: specie associate ad acidi umici;
- step V: Mercurio Elementare;
- step VI: Solfuro di Mercurio.

Al fine di verificare la corretta esecuzione del processo di estrazione sequenziale, le diverse frazioni ottenute devono essere sommate tra loro ed il contenuto totale di mercurio sequenziato deve corrispondere al mercurio totale determinato inizialmente nel campione; l'articolo sopra citato al paragrafo "Reference samples" (pag. 1078) riporta che, per quanto attiene i controlli di qualità il metodo delle estrazioni sequenziali porta ad un recupero del 110% (range 108-112%) con una riproducibilità (RSD) da 1 a 7%. La determinazione del Mercurio totale può essere eseguita con diverse metodiche:

a) analizzando direttamente il solido con il DMA 80 – metodo EPA 7473 2007

b) analizzando il mineralizzato ottenuto secondo il metodo EPA 3051A

Per la metodica a) dobbiamo tener conto del fatto che il metodo EPA 7473 rev.0 2007, prevede una calibrazione fino a 6/8 mg/kg, e da test condotti nel corso degli anni può essere considerato perfettamente "lineare" fino a circa 20 mg/kg mentre per concentrazioni più elevate il dato ottenuto risulta sottostimato (oltre a creare una serie di problemi di saturazione dello strumento)

Il metodo b) di mineralizzazione in forno a microonde EPA 3051A prevede l'utilizzo di acqua regia inversa (3 ml di HNO<sub>3</sub> conc + 9 ml di HCl conc), ed è consigliabile in tutti quei campioni a concentrazioni "elevate", intendendo per elevate quelle fuori dal range ottimale del DMA 80 (>20 mg/kg circa).

Il primo problema che sorge è quindi la sovrapposizione del Hg totale per i campioni determinati nei due modi a) e b), non sempre possibile, soprattutto per campioni ad elevate concentrazioni.

Il secondo problema è che il metodo Boszke per l'estrazione della frazione finale VI (HgS), dalla quale determinare per differenza con la frazione V il mercurio elementare, propone una estrazione con acqua regia inversa a 150 °c per 6h, estrazione probabilmente molto più severa e spinta di quella realizzata col metodo EPA 3051A e simili (es UNI EN 16174 B:2012), che porta a quantitativi di mercurio superiori a quelli determinati inizialmente e considerati il valore "esatto" di "mercurio totale" nel campione sia da letture al DMA 80 "sottostimate" che con letture in ICP-MS o ICP-OES del mineralizzato (acqua regia inversa/microonde).

Il metodo sembra funzionare bene solo per quei campioni in range di concentrazione determinabili al DMA 80, poiché non viene introdotta la variabile mercurio totale da estrazione diversa e più spinta nelle due fasi di determinazione iniziale del totale e finale per la Frazione VI.

Di seguito un esempio di metodo di speciazione Boszke condotto nel nostro laboratorio su un CRM.

A pag. 1078 dell'articolo "Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area", Environ Geol (2008) 55:1075-1087) al paragrafo "Reference samples" è riportato che i controlli di qualità prevedono l'utilizzo di diversi CRM, tra cui il SRM 2711 (Montana Soil); abbiamo pertanto ritenuto di utilizzarlo, anche se nel certificato del CRM non sono indicate le eventuali specie di Hg presenti ma solo il mercurio totale determinato con metodo USEPA Method 200.7 e USEPA SW-846 Method 3050B (concentrazione di mercurio totale pari a  $7,42 \pm 0,18$ ).

Si precisa che i dati relativi alle analisi del CRM sono soddisfacenti in quanto il laboratorio ARPAT Chimica I AVL fornisce un'incertezza pari al 20%, un RSD pari al 20% per il metodo EPA 7473:2007, un'incertezza pari al 25% e un RSD 3,3 – 4,5% per il metodo APHA e 25% di incertezza 20% RSD per il Metodo EPA 6010D, ma non sono ritenuti soddisfacenti per il metodo Boszke (vedi il sopra citato paragrafo "Reference samples").

Pertanto, abbiamo ritenuto di abbandonare il metodo Boszke (perlomeno fino al momento) per l'Hg elementare sostituendolo con la determinazione per differenza, con lo stesso metodo di mineralizzazione, di due porzioni dello stesso campione delle quali una viene lasciata in stufa per 16 h a 83°C.

Tab.. 1 Aggregazione delle frazioni estratte per il materiale di prova Hg\_SNPA-3

Campione	UDM	Hg Tot ICP OES	I	II	III	IV	V Tot	V	VI	Hg Tot	Recupero %
SRM 2711 A	mg/kg	7,42 ±0,18 (b)	0,012	0,024	0,67	0,05	5,3	2,6	2,7	6,1	82,2%
SRM 2711 B	mg/kg	7,42 ±0,18	0,012	0,021	0,72	0,07	5,4	2,7	2,7	6,2	83,6%

