

Introduzione

La determinazione di metalli in matrici complesse è uno dei problemi analitici ancora più indagati nell'ambito della chimica analitica ambientale. Grazie infatti alla loro capacità di veicolazione negli ecosistemi e alla loro importanza nei cicli bio-geo-chimici, i metalli rivestono senz'altro un ruolo chiave in molti processi naturali. Il loro studio e la loro quantificazione sono essenziali da un lato per valutarne, nel presente, pericolosità, impatto eco-tossicologico ed eventuali implicazioni nei meccanismi di forzatura climatica, dall'altro per la comprensione delle dinamiche paleo-climatiche utilizzandoli come proxies di aree sorgenti di polveri atmosferiche e sedimenti marini.

Le tecniche di spettroscopia atomica in emissione e di spettrometria di massa con atomizzazione al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES e ICP-SFMS) rappresentano senza dubbio lo stato dell'arte per la determinazione affidabile dei metalli nelle matrici ambientali, grazie alla loro potenza in termini di sensibilità e alla loro versatilità nell'adattarsi allo studio di ogni tipologia di campione. Lo sviluppo di metodologie in grado di trattare il campione, rendendolo disponibile all'analisi, mantenendone inalterato il contenuto analitico, minimizzandone la contaminazione e/o l'eventuale perdita di parte degli analiti, e l'uso di tecniche che ne permettano la determinazione affidabile è uno degli aspetti fondamentali e più interessanti della ricerca nell'ambito della chimica analitica ambientale.

La caratterizzazione chimica elementare del particolato atmosferico è un'area dell'analisi ambientale che senza dubbio richiede lo sviluppo di tali metodiche dato che:

- I metalli nell'aerosol possono avere una diversa origine (naturale o antropica; primaria o secondaria) e di conseguenza caratterizzano sorgenti diverse con un diverso impatto sulla salute e sull'ambiente.
- In questa matrice i metalli sono presenti contemporaneamente in concentrazioni diverse, nell'ordine delle ppm (mg/L) per elementi crostali (Si, Al, Ca, Fe) mentre per elementi di prevalente origine antropica (As, Cd, Pb, Sb) o REE (Rare Earth Element) le concentrazioni si attestano intorno a valori nell'ordine di frazioni di ppb ($\mu\text{g/L}$).

- L'estrazione degli analiti dalla matrice comporta la messa a punto di metodi di digestione acida del campione attraverso l'utilizzo di reagenti e materiali che devono essere valutati in termini efficacia, purezza e compatibilità con le tecniche analitiche stesse.

Inoltre è opportuno sottolineare che in questo lavoro di Tesi vengono presi in esame aerosol provenienti da aree remote (Artide), che presentano livelli di concentrazione estremamente bassi e di conseguenza la necessità di studiare metodiche ancora più performanti in termini di sensibilità e minima contaminazione.

Per quanto riguarda la valutazione del loro impatto ambientale, è opportuno sottolineare che molti metalli, anche se presenti in tracce o ultra-tracce, possono avere effetti negativi sia sull'ambiente che sulla salute umana, a causa della loro tossicità e della loro capacità di bio-accumulo negli organismi. Questi effetti dipendono dai livelli di concentrazione degli stessi, dalla loro speciazione chimica, dallo stato fisico e dalle condizioni biologiche del sistema con cui interagiscono. Sebbene siano stati fatti numerosi studi sull'impatto dei metalli in tracce sui singoli bio-sistemi, molto meno conosciuti sono i flussi di origine, distribuzione e rimozione di tali inquinanti. Riguardo all'immissione in atmosfera di metalli e loro composti è possibile fare alcune considerazioni di carattere generale:

- la maggior parte di questi composti ha una diffusione ubiquitaria, perché presente in materie prime o come prodotto di processi industriali.
- molti metalli evaporano durante i processi di produzione industriale, durante la combustione di combustibili fossili e di minerali (industrie metallurgiche) e in processi di incenerimento di rifiuti;
- dopo l'immissione nell'atmosfera in forme volatili, molti metalli subiscono processi di trasporto a lungo raggio all'interno delle masse d'aria. La loro migrazione nei diversi ecosistemi può costituire un serio problema di contaminazione ambientale a causa degli effetti di perturbazione sui cicli bio-geo-chimici naturali a carattere globale e non solo su scala locale o regionale;
- il trasporto a lungo raggio può essere dovuto non solo alla volatilità dei composti, ma anche all'interazione che questi possono avere con diversi ecosistemi: ad esempio

la deposizione sulla superficie del mare e il trasporto da parte delle correnti oceaniche;

- i processi di deposizione, anche a lunga distanza dalle zone di emissione, possono comportare un carico inquinante insostenibile per un dato ecosistema.

Lo studio della distribuzione di metalli (sia tipicamente antropogenici come Pb, Cu e Cd, sia prevalentemente naturali come Al, Fe e Mn) può permettere di evidenziarne le differenti fonti, i meccanismi di trasporto e il loro impatto sulla salute e sull'ambiente. Ad esempio la presenza di metalli tossici nei combustibili provoca la loro immissione nell'atmosfera sia depositati sulla superficie delle particelle di cenere o di nerofumo provocate dalla combustione (dove risultano arricchiti rispetto alla concentrazione media che avevano nel combustibile), sia sotto forma di composti volatili. In entrambi i casi, viste le piccole dimensioni delle particelle di nerofumo, tali metalli (con particolare riguardo a Pb, Tl, Cd, As, Sb e Hg) possono essere inalati e provocare danni alla salute. Inoltre, l'arricchimento superficiale sulle particelle, dovuto a processi di distillazione e successiva condensazione, è maggiore nelle particelle più piccole, a causa della maggiore superficie specifica. Alcuni metalli, inoltre, non solo si trovano naturalmente nei combustibili, ma vengono addizionati artificialmente per migliorarne le prestazioni. L'aggiunta di Pb tetraetile per aumentare il potere antidetonante delle benzine è ben noto ed ha causato notevoli problemi di contaminazione ambientale in un passato piuttosto recente. Oltre al Pb, che può causare malattie nelle categorie esposte al traffico stradale, anche il Ni, il Cr e il Cd presentano alti rischi per la salute umana, a causa dei loro effetti mutageni e cancerogeni.

La presenza di metalli pesanti nell'aerosol atmosferico, veicolati all'interno dei sistemi forestali dalla maggiore acidità o da tensioattivi naturali e antropogenici, può avere effetti altamente tossici su molte specie vegetali.

I metalli pesanti possono anche variare la reattività chimica dell'atmosfera. Ad esempio, l'attività catalitica che ha sede sull'elevata superficie specifica delle particelle carboniose (ad esempio, decomposizione di H_2O_2) può essere notevolmente aumentata dalla presenza di concentrazioni superficiali relativamente elevate di metalli pesanti.

In sintesi, la determinazione dei metalli presenti nelle matrici ambientali e la differenziazione tra metalli principalmente derivanti da fonti naturali (es. Fe, Al, Mn – erosione crostale) e quelli antropici (in particolare: Pb, Cd, Cu, Ni, V, Cr), può permettere la valutazione dell’impatto dell’attività umana su ecosistemi naturali e antropizzati.

A questo scopo, lo sviluppo di metodi analitici che permettano la determinazione contemporanea di molti metalli a livelli estremamente bassi di concentrazione è un obiettivo prioritario nelle tematiche della Chimica Analitica applicata alle matrici ambientali.

Gli studi fatti sul particolato atmosferico sono ormai numerosi. Alcune applicazioni per gli ICP-AES e ICP-SFMS nelle analisi dell’aria sono riportate in **Tabella 1**.

Sample type	Elements analyzed	Collection method	Sample preparation technique	Sample analysis technique	Reference
Fly ash	Cu, Zn, Pb, Mn	Collected from cement works	Slurry nebulization and wet digestion (Concentration HNO ₃)	ICP-AES	[7]
Brown haze	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb	PM ₁₀ Hi-volume sampler and a versatile air pollution sampler	HNO ₃ extraction with ultrasonication	ICP-MS	[8]
Airborne particulate matter	Pb, Cd, Ni	A six-stage cascade impactor	Microwave-assisted acid digestion	ICP-MS	[9]
Total suspended particulate	Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, V, Mo	High-volume sampler	Open vessel HNO ₃ (3N) digestion	ICP-AES	[10]
Urban aerosol	Pt, Pd, Rh	A six-stage cascade impactor	Microwave-assisted acid digestion	ICP-SFMS	[11]
Indoor dust	Ca, Fe, Al, Mg, Na, Ti, K, Zn, Cu, P, Mn, Ba, V, Sr, Cr, Ni, Pb, Zr, Y	Bag filter and vacuum cleaner	HNO ₃ digestion in autoclave	ICP-AES	[12]
Airborne particulate matter	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Pb	Regenerated cellulose membrane filter	Water and dilute acid (0.1 M HCl) extraction	ICP-AES	[13]
Fine urban particles	Mg, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	A high-volume sampling system	A sequential extraction protocol	ICP-AES	[14]
Arctic air	Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb	Cascade impactor	Electrothermal vaporization (ETV)	ETV-ICP-MS	[15]
Particulate matter from power plant emissions	As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, V, Zn	An iso-kinetic probe nozzle	A microwave digestion method using an acid mixture of HNO ₃ –HCl–HF in a closed vessel	ICP-MS	[16]
Air filters	Pb	Cellulose filters	Continuous flow microwave digestion	ICP-MS	[6]

Tabella 1 Applicazioni delle spettrometrie al plasma per l’analisi di particolato atmosferico. Referenze: **6** Beary et al., 1997; **7** Halmos et al., 2005; **8** Senaratne and Shooter, 2004; **10** Abdul-Wahab and Yaghi, 2004; **11** Kanitsar et al., 2003; **12** Pedersen et al., 2003; **13** Kyotani and Iwatsuki, 2002; **14** Espinosa et al., 2002; **15** Ludke et al., 1999; **16** Bettinelli et al., 1998

Gli studi geochimici sono senza dubbio un altro settore dell'analisi ambientale che necessita della messa a punto di metodiche analitiche ad elevata sensibilità che permettano la determinazione possibilmente simultanea di un ampio numero di elementi. Studi di questo tipo risultano essere fondamentali per diverse ragioni: in primo luogo contribuiscono a dare informazioni utili per la localizzazione, la quantificazione e la caratterizzazione di giacimenti di minerali ed idrocarburi, risultano determinanti per la ricostruzione dei cambiamenti climatici che si sono verificati nel corso della storia della Terra, ed infine possono fornire indicazioni utili su come e dove smaltire la ormai enorme mole di rifiuti che viene prodotta dalle attività umane. L'applicazione delle tecniche ICP negli studi di geologia e geochimica ha reso possibile la determinazione simultanea di un ampio numero di elementi maggiori e in traccia come ad esempio le REE che assolutamente non possono essere quantificate con altre tecniche multielementali (ad esempio la spettroscopia a raggi X). A partire quindi dagli anni '70 l'utilizzo della sorgente ICP per la spettrometria di emissione atomica ha portato un netto miglioramento nella caratterizzazione chimica di suoli e sedimenti. Il successivo sviluppo di ICP-MS, attraverso l'accoppiamento di un selettore/rivelatore di massa al sistema di atomizzazione in plasma, ha permesso di ottenere un aumento della sensibilità di oltre tre ordini di grandezza, raggiungendo detection limit inferiori a 1 ppt - ng/kg. Inoltre, la possibilità di determinare la concentrazione di singoli isotopi, ha aperto il campo all'identificazione geo-chimica delle sorgenti di particolato atmosferico e di sedimenti. Tali tecniche sono state rapidamente accettate in ambito scientifico come potenti strumenti per l'analisi geo-chimica di suoli e sedimenti marini, lacustri e fluviali (**Date and Gray, 1981; Date and Gray, 1985; Doherty and Vander Voet, 1985; Lichte et al., 1982; Gray, 1985**). A testimonianza del valore e della versatilità delle metodologie ICP-AES e ICP-MS in ambito geochimico, estremamente numerosi sono le reviews e i testi di riferimento pubblicati a partire dalla fine degli anni '80 (ad esempio: **Date and Gray, 1989; Thompson and Walsh, 1989; Jarvis et al., 1992; Montaser, 1998; Nelms, 2005; Gill, 1997; Falkner et al., 1995; Jarvis and Jarvis, 1992; Linge, 2005; Hall, 1992; Potts, 1987**).

Come precedentemente sottolineato, le interazioni tra atmosfera, geosfera e biosfera possono influenzare in modo cruciale le dinamiche terrestri anche da un punto di

vista climatico; lo studio di queste interazioni negli ambienti polari risulta essere di primaria importanza per la comprensione del sistema climatico globale e dei mutamenti cui è andato incontro in passato allo scopo di prevedere quelli futuri. Infatti, i sedimenti marini antartici sono veri e propri archivi naturali della storia del clima terrestre e possono fornire informazioni circa molteplici parametri fisici e chimici dalla temperatura, all'umidità dell'aria, alla circolazione e composizione chimica dell'atmosfera, al suo contenuto in polveri e alla loro composizione.

I sedimenti marini sono principalmente di origine detritica (costituiti da frammenti di terreno che le lingue glaciali incorporano nella discesa verso il mare) e organica, cioè composti da frammenti di crostacei, pesci, alghe e microrganismi che si depositano sul fondo oceanico. Appare quindi chiaro che la composizione del sedimento sia in stretta correlazione con le caratteristiche chimiche e fisiche del mare antartico le quali, a loro volta, risentono delle variazioni atmosferiche e, in ultima analisi, riflettono le condizioni climatiche sussistenti nel periodo di formazione del sedimento stesso.

In base a quanto detto sia sui sedimenti marini che sulle polveri atmosferiche appare evidente che le tecniche ICP (AES e SFMS) siano senza dubbio le migliori in questi ambiti analitici, dato che consentono di effettuare analisi multielementari (> 70 elementi) con elevate accuratezza, precisione e selettività, in tempi estremamente ridotti e con volumi di campione molto piccoli. L'elevata temperatura raggiunta all'interno del plasma (circa 6800 °K) consente la completa atomizzazione del campione e permette l'analisi diretta di metalli, semi-metalli ed alcuni non-metalli in matrici anche molto complesse quali, appunto, aerosol e sedimenti. L'utilizzo di particolari sistemi di introduzione del campione (nebulizzatori ad ultrasuoni e desolvatori) permette di raggiungere detection limits estremamente bassi e quindi di analizzare e quantificare campioni provenienti da aree remote nelle quali il carico atmosferico risulta essere scarso.

Sulla base delle considerazioni fatte fino ad adesso e allo scopo di dare un contributo allo studio e alla comprensione delle tematiche inerenti la caratterizzazione chimica degli aerosol atmosferici e dei sedimenti marini, questo lavoro di tesi si pone due principali obiettivi:

- Lo sviluppo di metodiche analitiche ICP (AES e SFMS) applicate all'analisi di matrici complesse quali polveri atmosferiche e sedimenti marini: l'analisi elementare a livello di tracce e ultra-tracce deve essere validata attraverso un rigoroso controllo di qualità del dato analitico. Ai fini della valutazione dell'accuratezza, infatti, particolare criticità riservano tutte le fasi di manipolazione del campione, dal campionamento, alla conservazione, fino ad arrivare alle fasi di mineralizzazione, di estrazione e di determinazione analitica. In particolare, la rappresentatività dei campionamenti, la resa quantitativa delle estrazioni durante e dopo la mineralizzazione e il controllo della contaminazione in tutte le fasi di trattamento e analisi del campione costituiscono i fattori più rilevanti per la conduzione di affidabili metodologie analitiche soprattutto in caso di campioni provenienti da aree remote.
- Lo studio dei data-set ottenuti e integrati con i risultati relativi ad altre tipologie di analisi chimica della stessa matrice (Cromatografia ionica, TOC, PIXE) e a parametri fisici relativi all'ambiente di campionamento: i data-set devono essere integrati ed elaborati allo scopo di ottenere il maggior numero di informazioni utili all'inquadramento e allo studio della problematica ambientale in esame. La possibilità di condurre differenti analisi, di disporre di dati fisici e atmosferici relativi al periodo di campionamento e di applicare sui data set ottenuti metodi di analisi statistica (PMF Positive Matrix Factorization) permettono di ricostruire le dinamiche atmosferiche, identificare le sorgenti, valutare l'impatto ambientale e contribuire alla comprensione dei complessi meccanismi di feedback climatico su scala locale, regionale e globale.

La precisione ed accuratezza dei metodi in ICP-AES e ICP-SFMS per la determinazione dei componenti maggiori, minori ed in tracce, sviluppati ed ottimizzati in questo lavoro di Tesi, sono state valutate analizzando campioni certificati (CRM) di matrici complesse, quali i sedimenti marini, i suoli e polveri atmosferiche. Sono state messe a punto due diverse procedure complesse di mineralizzazione allo scopo di ottenere un recupero quantitativo degli elementi sia nella matrice “aerosol” che in quella “sedimento”; la metodica studiata e applicata

alle polveri prevede la demolizione della matrice organica e degli ossidi attraverso l'utilizzo di HNO_3 e H_2O_2 in opportuna rampa di temperatura in microonde; nei sedimenti si ottiene anche la disgregazione della frazione silicica, attraverso un attacco con acidi concentrati (HF , HClO_4 e HNO_3 a caldo su piastra; HF , HCl , H_3BO_3 e HNO_3 in rampa di temperatura in microonde) per tempi elevati (**Rugi et al, in prep.**). Dopo lo sviluppo e l'ottimizzazione dei metodi di attacco della matrice sono stati analizzati CRM di suolo, sedimento e polveri atmosferiche urbane. Inoltre per i campioni di aerosol atmosferico sono state condotte estrazioni più blande (estrazione in acqua MilliQ acidificata con HNO_3 fino ad un pH di 1,5) allo scopo di portare in soluzione la frazione che può essere veicolata negli ecosistemi (**Becagli et al 2012**). Date le concentrazioni estremamente basse (fino a poche centinaia di ppt) di alcuni elementi, è stata dedicata particolare attenzione, sia nel caso dei campioni di aerosol che in quelli di sedimento) allo studio dei livelli dei bianchi procedurali, attraverso uno stretto controllo dei materiali usati (supporti di campionamento, contenitori usati per la digestione ecc.) e di tutte le operazioni di manipolazione dei campioni dal campionamento all'analisi. Il controllo della contaminazione è stato inoltre ottenuto attraverso un'ottimizzazione delle procedure di lavaggio e delle tecniche di purificazione degli acidi utilizzati per l'attacco del materiale solido. Per i campioni di aerosol sono state messe a punto due differenti procedure di analisi: per i campioni provenienti da aree urbane o a basso grado di antropizzazione si è scelto di condurre le analisi in ICP-AES potenziato con un nebulizzatore ad ultrasuoni per l'introduzione e la parziale desolvatazione del campione. La creazione del metodo di analisi in ICP-AES ha inoltre previsto la scelta delle opportune lunghezze d'onda analitiche e del metodo di quantificazione. Per i campioni provenienti da aree remote si è resa necessaria la messa a punto di una metodica in ICP-SFMS accoppiato ad un sistema di introduzione della soluzione analitica costituito da un'unità desolvante in grado di rimuovere le interferenze dovute alla presenza di ossidi. Questo sistema ha reso possibile l'abbattimento dei detection limit di circa 5 volte consentendo l'analisi su questo tipo di campione. Ancora una volta sono stati scelti l'isotopo più opportuno e la risoluzione di massa più idonea per ogni elemento, tenendo conto dell'abbondanza isotopica relativa e della eventuale presenza di interferenze isobariche, così da ottenere i migliori risultati in termini di selettività e sensibilità.

Particolare attenzione è stata dedicata alla valutazione del metodo più affidabile di quantificazione.

Per i campioni di sedimento sono state ottimizzate metodiche sia in ICP-AES che in ICP-SFMS sempre valutando tutti i parametri operativi sopra citati (**Rugi et al., in prep.**).

Una volta ottimizzate, le metodiche ICP-AES e ICP-SFMS per le polveri atmosferiche, sono state impiegate per la caratterizzazione chimica di campioni di aerosol provenienti da aree a differente grado di antropizzazione. I campioni analizzati fanno parte di progetti a rilevanza Regionale, Nazionale ed Internazionale (PATOS2, PRIN07, CCT-IP).

Nel particolato atmosferico sono stati quantificati 13 metalli (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) in ICP-AES, mentre le determinazioni condotte in ICP-SFMS hanno riguardato 36 analiti, includendo anche le gli elementi in ultra traccia come le terre rare. Con i data-set ottenuti, sono stati costruiti e interpretati i profili temporali dei metalli esaminati e sono stati identificati, dove presenti, trend e possibili andamenti temporali. E' stata studiata ed interpretata la variabilità spaziale e temporale dei metalli esaminati, in funzione del periodo dell'anno e della tipologia della stazione. Sono stati selezionati eventi particolarmente interessanti e, grazie allo studio delle retrotraiettorie delle masse d'aria, è stato possibile identificarne la provenienza. Sono stati identificati e proposti come traccianti di sorgenti alcuni selezionati elementi; l'analisi statistica (PMF) ha permesso di identificare le maggiori sorgenti dei metalli nell'aerosol atmosferico, distinguendo tra sorgenti naturali (crostali, biogeniche) e antropiche. Particolare attenzione nei campioni relativi a siti urbani è stata dedicata agli elementi As, Cd, Ni e Pb, per i quali la vigente normativa impone limiti alla concentrazione atmosferica. Infine, grazie alla disponibilità di risultati relativi ad altre tecniche analitiche (IC, PIXE, TOC), è stato possibile integrare i data-set e verificare le ipotesi su origine, trasporto e deposizione delle polveri. Tutti gli argomenti sopra proposti saranno oggetto di una più approfondita discussione nelle sezioni dedicate.

Per quanto concerne i campioni di sedimento marino questi sono relativi a due importanti progetti di perforazione in Antartide: il Progetto ANDRILL (ANtartic DRILLing Project) e il Progetto HOLOCLIP; entrambi i programmi di ricerca hanno un carattere Internazionale e si inseriscono nell'ambito della ricerca sulla ricostruzione della storia climatica del Pianeta.

SEZIONE 1: Aerosol Atmosferico

Introduzione

L'aerosol atmosferico è costituito da una grande varietà di componenti chimici dispersi in forma liquida o solida nell'atmosfera (**Ghedini et al in prep.**) che possono avere origine naturale (*dust intrusion*, spray marino, risollevarimento di polveri) o antropogenica (emissioni industriali e domestiche, processi di combustione di oli e carburanti) (**Kare and Baruha. 2010; Tsapakis et al. 2002**). L'aerosol può inoltre essere classificato come primario, se direttamente immesso in atmosfera in forma particolata, o secondario se prodotto da reazioni di conversione gas-particella (**Stortini et al. 2009; Li et al. 2010**). In letteratura è possibile trovare un ampio numero di studi che riguardano il particolato atmosferico ed il suo impatto sulla salute umana (**Pope et al.. 2002; Perez et al.. 2007**), sui manufatti dell'uomo (**Martellini et al.. 2012; Ghedini et al. 2011**) e sull'ambiente (**Blanchet 1991, IPCC 2007; Dan et al. 2004; Bytnerowicz et al. 2007**). La composizione chimica e la dimensione delle particelle dell'aerosol sono infatti in stretta correlazione con gli effetti che questo provoca in termini di tossicità per la salute e per gli ecosistemi, di effetti di degrado per i materiali e per le opere d'arte e di controllo di parametri ambientali quali la trasparenza dell'atmosfera, il bilancio radiativo globale e l'albedo terrestre. In particolare la dimensione del particolato atmosferico è strettamente correlata con i processi di trasporto, residenza in atmosfera e rimozione dell'aerosol, oltre che con la sua capacità di penetrazione negli organismi. Il particolato atmosferico con EAD (*Equivalent Aerodynamic Diameter*) inferiore a 10 μm è stato infatti identificato come uno specifico indicatore della qualità dell'aria in molte nazioni, proprio a causa della sua potenziale correlazione con la mortalità nelle aree urbane (**Cao et al. 2009, Schwartz et al 1996**). La frazione respirabile dell'aerosol atmosferico, in particolare quella al di sotto dei 2.5 μm (PM_{2,5}) è stata indicata come potenzialmente dannosa per la salute, perché sufficientemente piccola da poter penetrare nelle vie respiratorie fino a livello bronchiale e concorrere a causare malattie come asma, bronchiti, patologie cardiopolmonari e cancro (**Perrone et al. 2012; Martellini 2011, Kare et al. 2010; Shaka and Shaiba 2004**). Quindi, a causa

della sua comprovata pericolosità, il $PM_{2,5}$ è stato indicato dalla Comunità Europea come il parametro più importante da dover monitorare per valutare la qualità dell'aria e salvaguardare la popolazione. La recente Direttiva Europea per la Qualità dell'Aria (**2008/30/CE**) ha fissato per il $PM_{2,5}$ il valore di $25 \mu g/m^3$ come media annua da non superare nelle aree urbane a partire dal 2010; dal 2015 questo valore diventerà limite legale. Per quanto riguarda la composizione chimica, studi tossicologici ed epidemiologici hanno definitivamente accertato gli effetti sanitari e l'importanza ambientale delle sostanze chimiche delle polveri sospese, con particolare riguardo ad agenti xenobiotici come metalli pesanti e componenti organici di origine antropica (in particolare, idrocarburi policiclici aromatici). Recependo tali indicazioni la Comunità Europea, già a partire dal 1999, ha stabilito, per il PM_{10} , valori limite per selezionati metalli come Cd, As, Pb, Ni oltre che per composti organici (**1999/30/CE**; **2000/69/CE**; **2004/107/CE**; **2008/50/CE**) ed ha indicato i metodi analitici per la loro quantificazione.

Nel contesto di una completa caratterizzazione dell'impatto che le polveri atmosferiche hanno su scala locale, nazionale e globale risulta essere necessaria anche l'identificazione delle sorgenti che insistono su un dato territorio. La loro individuazione e separazione non risulta però essere sempre semplice, a causa dei complessi meccanismi di trasporto e trasformazione cui l'aerosol va incontro dalla sua formazione al momento della deposizione. Inoltre, sorgenti diverse possono essere non facilmente distinguibili, a causa del fatto che si presentano contemporaneamente nel campione e sono caratterizzate dagli stessi traccianti, anche con rapporti caratteristici simili: ad esempio la sorgente "combustione di oli" viene spesso indicata come unitaria benché formata da molti differenti contributi (impianti di produzione di energia, raffinerie, emissioni navali) (**Becagli et al 2012**). La separazione e la caratterizzazione di ogni singola sorgente emissiva risulta invece essere importante, sia per valutare la tipologia e la pericolosità dei composti che sono emessi, sia per adottare politiche di mitigazione delle emissioni.

I modelli climatici, già da molto tempo, hanno indicato le aree polari come le zone che più velocemente e sensibilmente rispondono ai cambiamenti climatici indotti dalle attività antropiche, a causa dei forti meccanismi di feedback che coinvolgono neve, ghiaccio marino, nuvole, aerosol e radiazione atmosferica. Il ruolo degli

aerosol in questi processi resta ancora influenzato da una grande incertezza che, solo se chiarita, potrà portare alla comprensione del clima presente e passato ed alla previsione di quello futuro (**IPCC, 2001**). A causa delle caratteristiche peculiari delle aree polari, l'aerosol può provocare cambiamenti del clima a scala regionale e globale, ad esempio con la variazione dell'albedo terrestre o con la modificazione dello scattering della radiazione solare incidente (**Blanchet, 1991; Cacciari et al, 2000**). Infatti, alle alte latitudini, i cambiamenti delle proprietà microfisiche o fisiche delle nubi determinati dall'interazione con il particolato atmosferico, per quanto piccoli, sono in grado di perturbare gli equilibri climatici regionali, dato che in queste aree la copertura nuvolosa ha un notevole impatto sulla determinazione della quantità di radiazione assorbita e riflessa (**Curry et al, 1993; Bintanja and Van den Broeke, 1996; Yamanouchi, 1997; Freese and Kottmeier, 1998**). Alla luce di queste osservazioni, l'analisi chimica dell'aerosol polare condotta ad alta risoluzione temporale e con differenti e mirate strategie di campionamento, può contribuire a chiarire quali processi atmosferici guidino il clima in queste regioni, quali cambiamenti si stiano verificando a livello di sorgenti di particolato e nei meccanismi troposferici e stratosferici ed in quale modo l'impatto antropico stia condizionando il clima.

Appare quindi chiaro che, per ridurre i livelli di polveri sottili nelle aree urbane, valutare le sorgenti e l'impatto dell'aerosol sugli ecosistemi e comprendere il ruolo che questo ricopre nelle dinamiche climatiche su scala globale, è necessaria una conoscenza dettagliata della composizione chimica del particolato e della distribuzione dimensionale delle specie che lo compongono.

Nel capitolo successivo verranno presentate le metodologie analitiche (campionamento, trattamento dei filtri, tecniche di estrazione del campione, strumentazione e metodo analitico utilizzati) applicate per la caratterizzazione chimica e dimensionale di particolato atmosferico campionato in aree a diverso grado di antropizzazione. Nei capitoli successivi verranno presentati e discussi i risultati delle analisi effettuate sulle diverse tipologie di campione; in particolare la prima sezione sarà dedicata ad analisi condotte nell'ambito del progetto regionale PATOS2 (Particolato Atmosferico in TOScana 2) e quindi relative ad aree urbane, nelle quali il contributo dovuto alle attività antropiche risulta essere dominante e caratterizzante;

verranno poi presentati i dati relativi alla stazione Climatica di Lampedusa nella quale verranno sottolineati sia i contributi naturali che l'impatto di sorgenti antropiche particolari. L'ultima sezione sarà invece dedicata ai dati della prima campagna intensiva di campionamento in Artide, nell'ambito del PRIN07 e del CCT-IP (Climate Change Towere – Integrated Project), con lo scopo di individuare le aree sorgenti ed i meccanismi di trasporto e deposizione degli aerosol polari.

Capitolo 1 - I metalli nell'aerosol atmosferico

Come già sottolineato nella parte introduttiva, molti metalli, anche se presenti a livello in tracce, possono avere effetti negativi sia sull'ambiente che sulla salute umana, a causa della loro tossicità e della loro capacità di bio-accumulo negli organismi. Brevemente verranno descritte le fonti emissive di metalli nell'aerosol atmosferico distinguendo tra naturali e antropogeniche.

1.1 Sorgenti naturali

Le principali sorgenti naturali dei metalli nel particolato atmosferico includono l'erosione crostale, le emissioni vulcaniche, la formazione di spray marino e gli incendi boschivi. I primi studi sulla tossicità dei metalli derivanti da sorgenti naturali risalgono alla fine degli anni settanta del secolo scorso. In **Tabella 1.1** da **Nriagu, 1989** mostra una stima delle emissioni globali naturali di alcuni metalli, presenti in tracce nell'atmosfera.

Source category	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Wind-borne soil particles	0.3–5.0	0–0.4	0.6–7.5	3.6–50.0	0.9–15.0	0–0.1	42–400.0	0.1–2.5	1.8–20.0	0.3–7.5	0.1–1.5	0–0.4	1.2–30.0	3.0–35.0
Sea-salt spray	0.2–3.1	0–0.1	0–0.1	0–1.4	0.2–6.9	–	0–1.7	0–0.4	0–2.6	0–2.8	0–1.1	0–1.1	0.1–7.2	0–0.9
Volcanoes	0.2–7.5	0.1–1.5	0–1.9	0.8–29.0	0.9–18.0	0–2.0	4.2–80.0	0–0.8	0.9–28.0	0.5–6.0	0–1.4	0.1–1.8	0.2–11.0	0.3–19.0
Wild forest fires	0–0.4	0–0.2	0–0.6	0–0.2	0.1–7.5	0–0.1	1.2–45.0	0–1.1	0.1–4.5	0.1–3.8	0–0.5	0–0.5	0–3.6	0.3–15.0
Biogenic processes	0.4–7.5	0–1.7	0–1.3	0.1–2.2	0.1–6.4	0–2.7	4.1–55.5	0–1.0	0.1–1.7	0–3.4	0–1.3	0.6–14.3	0.1–2.4	0.4–16.0
Total	1.1–23.5	0.1–3.9	0.6–11.4	4.5–82.8	2.2–53.8	0–4.9	51.5–582.2	0.1–5.8	2.9–56.8	0.9–23.5	0.1–5.8	0.7–18.1	1.6–54.2	4.0–85.9

Tabella 1.1 Emissioni di metalli in traccia da sorgenti naturali espresse in 10^3 t/anno.

Il 50% delle emissioni totali di Cr, Mn e V e il 20-30% del Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn rilasciati annualmente nell'atmosfera possono essere attribuite alle polveri crostali. Per il bacino del Mediterraneo, le aree desertiche del Nord Africa e dell'Asia rappresentano le maggiori sorgenti di particolato crostale distribuito a lungo raggio. In particolare, il deserto del Sahara ha un ruolo importante nel ciclo delle polveri dell'emisfero nord, con un contributo dell'ordine del 50% (**Marconi et al in prep**).

L'identificazione di questa sorgente è inoltre relativamente affidabile, dato che la composizione chimica delle polveri sahariane si mantiene costante durante il trasporto.

I vulcani contribuiscono per il 40-50% alla concentrazione atmosferica totale del Cd, per il 20-40% a quella del Hg e per la quasi totalità a quelle di As, Cr, Cu, Ni, Pb e Sb emessi a livello globale da sorgenti naturali. L'identificazione e la quantificazione di questa sorgente è purtroppo difficile dato che le concentrazioni relative dei metalli in gas e particolato emessi durante le eruzioni hanno una variabilità molto elevata.

Alcuni studi hanno mostrato che particelle di origine organica, nelle aree non urbane siano le principali responsabili delle concentrazioni di metalli (**Talbot et al., 1988; Artaxo et al., 1988**); l'individuazione di queste sorgenti resta molto difficoltosa e spesso è condizionata da ampi margini di incertezza.

Lo spray marino contribuisce per meno del 10% al budget dei metalli nell'aerosol. I principali meccanismi di immissione nell'atmosfera possono essere di tipo primario, come il “*bubble bursting*” (Na, Ca, Mg, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) e/o secondario, ad esempio le emissioni in fase gassosa che avvengono all'interfaccia atmosfera/mare.

Il *biomass burning* costituisce una rilevante sorgente per l'emissione di particelle contenenti tracce di metalli quali Cu, Pb e Zn (**Nriagu, 1989**).

1.2 Sorgenti antropiche

Il traffico veicolare insieme alle varie attività industriali, ai processi di produzione di energia e allo smaltimento dei rifiuti hanno portato ad un serio incremento delle emissioni dei metalli nell'atmosfera.

I combustibili fossili usati per la produzione di energia sono la principale sorgente di emissione antropogenica di metalli come Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V, e un'importante sorgente per As, Cr, Cu, Mn e Zn. Le centrali termoelettriche emettono la metà dell'ammontare totale dei metalli in tracce generati dalla combustione dei combustibili fossili.

La maggior parte delle emissioni atmosferiche di As, Cd, Cu, In e Zn deriva invece dai processi metallurgici ad alta temperatura.

Naturalmente, l'avanzamento tecnologico dei processi industriali è determinante per i livelli di emissione di metalli in atmosfera.

Metalli come Pb, Cd, As, Zn, Sb, Bi, Te, V e Hg sono inoltre utilizzati come additivi nelle industrie chimiche, manifatturiere e edili, per la produzione o per migliorare le caratteristiche di numerosi prodotti industriali (carburanti, lubrificanti, ceramiche, vernici, vetri, plastiche ecc.).

Capitolo 2 - Metodologia analitica

Durante questo Dottorato di Ricerca, sono state condotte misure ICP-AES e ICP-SFMS di selezionati metalli presenti a livello di tracce nell'aerosol atmosferico campionato in aree a differente grado di antropizzazione. I campioni sono stati raccolti in numerose stazioni sia in Toscana (progetto PATOS2), che sull'Isola di Lampedusa, che in Artide (PRIN07; CCT-IP) presso il villaggio scientifico di Ny Ålesund (Isole Svalbard, Norvegia). Nei paragrafi successivi verranno descritti i siti e le strategie di campionamento, la strumentazione ed i supporti utilizzati.

2.1 Particolato atmosferico urbano – PATOS2

Lo studio del particolato atmosferico relativo ad aree urbane è stato condotto nell'ambito del progetto PATOS2, che prevedeva il campionamento e l'analisi del PM_{2,5} in tre diverse stazioni di monitoraggio in Toscana nel periodo 21 Marzo 2009-22 Marzo 2010. Sono stati scelti tre siti di campionamento, due nell'area urbana di Firenze (Firenze viale Gramsci – urbana traffico FIG; Firenze via Ugo Bassi – urbana fondo FIB) ed una nella periferia di Livorno (periferica fondo LMG); inoltre, è stato scelto di confrontare i dati del progetto PATOS2 con quelli della stazione di Monte Morello Fonte dei Seppi (MFS; 750 m s.l.m.), utilizzando quest'ultima come stazione di riferimento per la valutazione del background regionale del particolato. Lo scopo di questo progetto è stato quello di monitorare i livelli delle particelle ultrafini nelle aree in esame, identificarne le sorgenti attraverso lo studio della

composizione chimica e valutare l'effetto delle condizioni meteorologiche nei meccanismi di trasporto e concentrazione al suolo degli inquinanti.

In **figura 2.1** è riportata la collocazione geografica dei siti di campionamento.

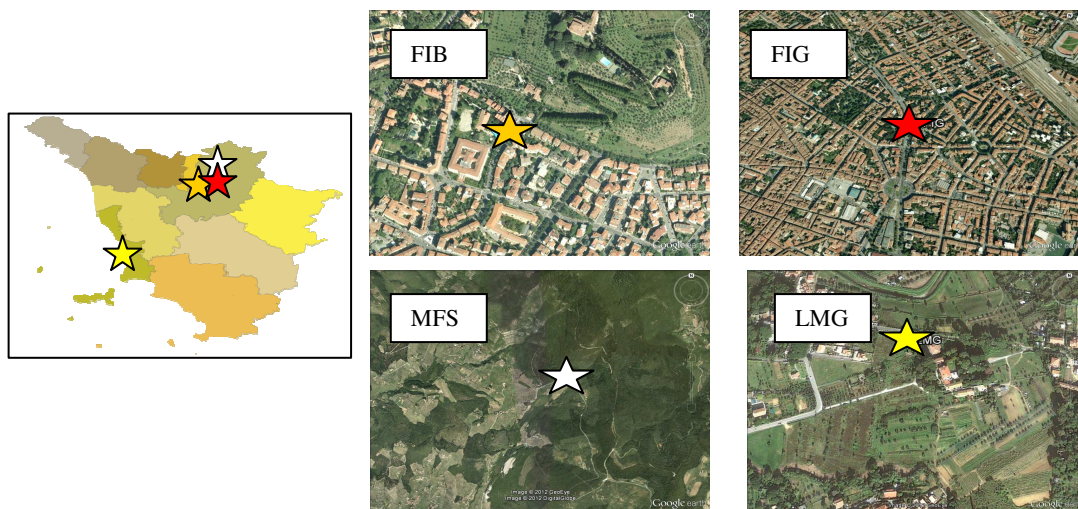


Figura 2.1 Disposizione siti di campionamento per il progetto PATOS2 e la stazione di MFS

Nell'ambito di questo progetto il $PM_{2.5}$ è stato raccolto sia su filtri in fibra di quarzo che di Teflon (membrane Pall Teflo R2PJ047, diametro di 47 mm, porosità nominale di $2.0\ \mu m$ e un'efficienza di ritenzione del 99.7% per particelle di $0.3\ \mu m$ e Filtri Whatmann QMA grade 47-mm), secondo le norme Europee EN 12341 (flusso $2.3\ m^3/h$). Per il prelievo, sono stati utilizzati campionatori FAI Instruments Mod. Hydra Dual Sampler, dotati di due linee di prelievo indipendenti, utilizzate separatamente una per le membrane in Teflon (determinazione della componente inorganica) e l'altra per i filtri in Quarzo (componenti organici e determinazione del contenuto totale di Carbonio), e di un sistema automatico e sequenziale di scambio dei filtri, con una autonomia di 15 giorni. La strategia di campionamento adottata ha previsto il prelievo di una coppia di campioni ogni due giorni con un sampling time di 24h. I campionatori, inoltre, sono dotati di un sistema di refrigerazione, che permette di conservare i filtri ad una temperatura di $+4^\circ C$ fino al momento della loro sostituzione, così da impedire la perdita dei composti volatili dopo il campionamento. La selezione dimensionale (cut-off $PM_{2.5}$) del particolato atmosferico si basa sul principio dell'impatto inerziale ed è stata effettuata con teste

di prelievo certificate secondo la norma UNI-EN1234 2001 (**fig 2.2**) posizionate almeno a 3 m di altezza dal suolo allo scopo di evitare contaminazioni dovute al terreno. Il campionatore è inoltre dotato di una porta seriale per un modem che permette di scaricare da remoto i dati di campionamento e verificare il corretto funzionamento del campionatore.

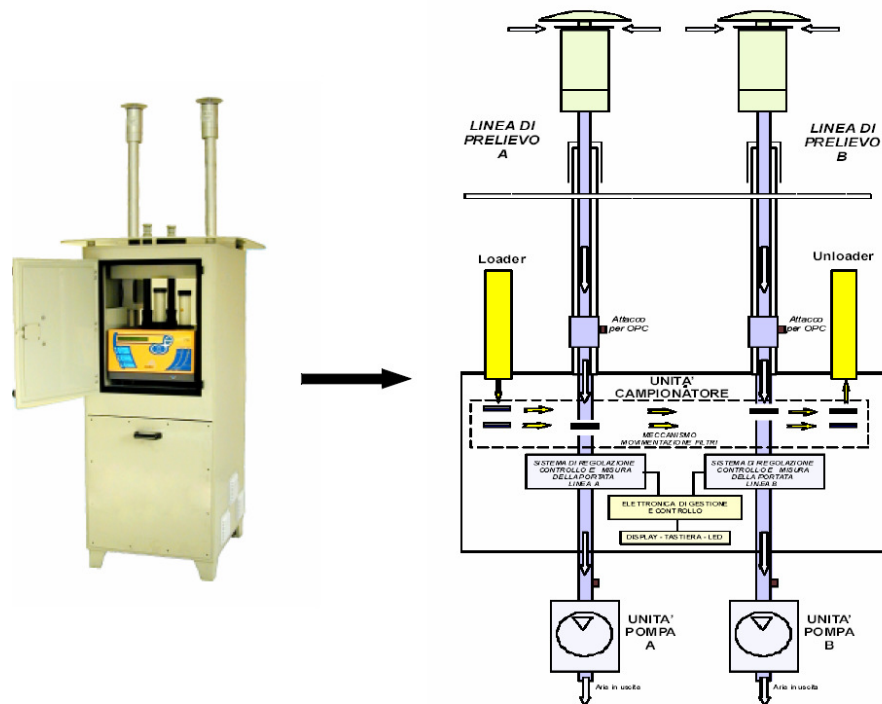


Figura 2.2 Campionatore FAI Instruments Mod. Hydra Dual Sampler con teste di prelievo a norma EN12341.

2.2 Particolato atmosferico da aree a media antropizzazione – Lampedusa

La stazione climatica di Lampedusa è un osservatorio internazionale per lo studio dei parametri chimici, fisici e meteorologici che riguardano il bacino del Mediterraneo. In particolare lo studio dell'aerosol in questo sito viene portato avanti dal 2004 nell'ottica di valutare il contributo delle fonti naturali ed antropiche del PM su scala regionale. La posizione dell'isola (35.50°N; 12.61°E), a 205 Km a sud della Sicilia, 113 Km a est della Tunisia e a circa 200 Km a nord della Libia la rende un sito di

campionamento ideale per lo studio delle dinamiche del Mediterraneo. Il campionatore è situato presso la stazione climatica internazionale “R. Serao” posta a Campo Grecale, un promontorio a 65m s.l.m. sulla sponda N-E dell’isola; in questa stazione l’ENEA svolge attività di ricerca scientifica sulla concentrazione dei gas serra e dell’ozono, sulla radiazione ultravioletta e sulle proprietà ottiche dell’atmosfera (Di Sarra et al 2001).



Figura 2.3 Immagine satellitare dell’isola di Lampedusa

I campionamenti di particolato atmosferico PM_{10} sono stati effettuati con un campionatore Tecora modello SkyPost a norma EN12341 con testa di prelievo a cut-off PM_{10} . Il campionatore utilizzato risulta essere particolarmente adatto per lavorare in esterni ed utilizza le stesse membrane in Teflon già descritte nel paragrafo precedente, con un sistema automatizzato di cambio del filtro che conferisce un’autonomia di 16 campioni. È dotato inoltre di un controllo elettronico del flusso, di un vano separato per le pompe di aspirazione ed il compressore (separazione dei campioni da eventuali fonti di calore interne o radianti e di un sistema di ventilazione

e condizionamento che permette di lavorare in condizioni climatiche critiche). Durante il prelievo vengono monitorati e registrati i dati di campionamento (pressione atmosferica, temperatura interna ed esterna, perdita di carico sul filtro, volume di campionamento) in condizioni attuali e standard (0°; 1 atm). I dati possono essere scaricati tramite porta seriale e/o da remoto attraverso l'uso di un modem.

I campionamenti sono stati effettuati con un flusso di 2.3 m³/h, per periodi di 24h.



Figura 2.4 Campionatore Tecora SkyPost

I campioni, che saranno oggetto di trattazione nel capitolo dedicato coprono un arco temporale di oltre 4 anni, a partire dal Giugno 2004 fino al Dicembre 2008.

2.3 Particolato atmosferico polare – Ny Ålesund (Isole Svalbard)

Le aree polari sono di grande interesse nello studio dei cambiamenti climatici, in quanto rispondono in modo più repentino e visibile ai fenomeni di forzatura ambientale rispetto ad ogni altra parte del pianeta (IPCC, 2007). Per approfondire la conoscenza sui processi chimico-fisici che caratterizzano la troposfera polare e le interazioni aria-mare-terra in queste zone sono necessarie misure sperimentali in grado di migliorare i modelli climatici e ridurre le incertezze per poter prevedere in modo affidabile i possibili scenari futuri.

Le Isole Svalbard (Norvegia), situate nel punto più a nord del pianeta ancora influenzato dalla West Spitsbergen Current (corrente marina temperata), sono un luogo ideale per lo studio delle interazioni atmosfera-terra-mare che influenzano le dinamiche del clima. In particolare il villaggio scientifico di Ny Ålesund (78.6° N; 11.6°E) rappresenta un sito unico nel quale, grazie alla cooperazione internazionale, viene assicurato il monitoraggio di un ampio numero di parametri chiave, sia chimici che fisici, che caratterizzano l'ecosistema Artico.

Dal 2008, il Dipartimento Terra e Ambiente del CNR sta portando avanti il progetto CCT-IP (*Climate Change Tower- Integrated Project*), che ha come obiettivo lo sviluppo di una piattaforma scientifica il più completa possibile presso la Base Italiana “*Dirigibile Italia*”. Nell’ambito di questo progetto e del PRIN07 e PRIN09 sono state create due infrastrutture chiave: la *Amudsen – Nobile Climate Change Tower*, alta 33 metri ed equipaggiata con la strumentazione necessaria per il monitoraggio dei parametri fisici dell’atmosfera (vedi **Tab 2.1**), ed il Laboratorio di *Gruve Badet*, dotato di una serie completa di strumenti per il campionamento del particolato atmosferico. Per evitare contaminazioni da parte del villaggio il laboratorio di Gruve Badet si trova a circa 1 km dall’abitato di Ny Ålesund e orientato parallelamente rispetto alla direzione preferenziale dei venti del *Kongsfjorden*. Inoltre il traffico veicolare nella zona del laboratorio è molto scarso e in ogni modo sempre registrato su appositi moduli.

La prima campagna intensiva di campionamento ha interessato il periodo Marzo – Settembre 2010 ed è stata portata avanti attraverso l’utilizzo di diverse tipologie di campionatori, di filtri e con differenti risoluzioni temporali come indicato in **Tab 2.2**.

<i>Amudsen Nobile CCT</i>
1 Radiometro K&Z CNR
2 Radiometri CM11 e CGR4 per l'upwelling radiation (25m)
4 Anemometri Young (3, 5, 10 e 34 m)
4 Termo-igrometri HMP45 (3, 5, 10 e 34 m)
1 Anemometro sonico Gill Solent (6.5 m)
1 Igrometro fast Kh-20 (6.5 m)
1 sensore di flusso all'interfaccia suolo-neve
2 sonde di temperatura PT100 (7.5 e 17.5 cm)
1 sensore infrarosso IR120 per la temperatura superficiale della neve
1 sensore SR50 per l'altezza della neve

Tab 2.1 Strumentazione della Amudsen Nobile CCT

<i>Laboratorio Gruve Badet</i>	
<i>Strumento</i>	<i>Risoluzione temporale</i>
Contatore/Classificatore di Particelle SMPS TSI (54 classi range 6-500 nm)	10 min
Contatore/Classificatore di Particelle APS TSI (52 classi range 0.4-20 µm)	10 min
Tecora SkyPost PM ₁₀	24 h
Impattore Dekati 4 stadi (<1; 1 – 2.5; 2.5 – 10; > 10 µm)	4 g
Impattore Dekati 12 stadi (da < 45 nm a > 8.5 µm)	4 g
Tecora Echo PM (con testa PM ₁₀)	4 g
Tecora EchoPUF-TPS	48 h
Impattore Andersen 6 stadi	6 g
Nefelometro M903 (coefficiente di scattering 530 nm)	continuo
PSAP (coefficiente di assorbimento a 470, 530 e 660 nm)	continuo

Tab 2.2 Strumentazione del Laboratorio di Gruve Badet e risoluzioni temporali usate

Il cambio dei supporti di campionamento è stato eseguito da un operatore nelle condizioni di minima contaminazione; la preparazione dei filtri e tutte le operazioni di manipolazione e stoccaggio dei campioni sono state eseguite presso i laboratori della Base Dirigibile Italia, dotati di cappa a flusso laminare, sistema di produzione di acqua MilliQ e bagno ad ultrasuoni per la pulizia del materiale usato. I dati di campionamento sono stati registrati ad ogni cambio di filtri e utilizzati successivamente per la determinazione delle concentrazioni atmosferiche degli analiti.

In questo lavoro di tesi verranno presi in esame i campioni giornalieri di PM_{10} , sui quali è stata effettuata la quantificazione del contenuto in metalli mediante ICP-SFMS e la determinazione della componente ionica per Cromatografia. Inoltre verranno esaminati anche selezionati campioni dell'impattore Dekati 12 stadi sui quali è stata effettuata alternativamente la quantificazione del contenuto elementare totale tramite tecnica PIXE o del carico ionico attraverso cromatografia.



Figura 2.5 Foto della Amundsen Nobile CCT e del Laboratorio di Gruvebadet

2.4 Scelta dei supporti di campionamento

La scelta dei materiali per i campionamenti è stata effettuata tenendo conto delle seguenti esigenze:

- Efficienza di filtrazione/cattura elevata per particelle sub-micrometriche.
- Minimizzazione degli artefatti di campionamento (cattura di gas da parte del mezzo filtrante e/o evaporazione di sostanza volatili).
- Bassi valori di sostanze contaminanti presenti sui supporti.

I materiali e le caratteristiche tecniche delle differenti tipologie di filtri scelti sono di seguito riportati. In una sezione dedicata saranno presentati i dati relativi ai livelli dei bianchi.

- **PTFE (Teflo Pall Gelman)** – Membrane in Politetrafluoroetilene supportate da un anello rigido in PMP (polimetilpentene) certificate a norma EPA con porosità nominale di 2 μm (80%). Per questi supporti la capacità di trattenere particelle con EAD < 0.3 μm è del 99.7%. Questi filtri presentano tempi di condizionamento rapidi e caratteristiche chimico-fisiche compatibili con le diverse tecniche analitiche utilizzate (IC, PIXE, ICP).
- **Policarbonato (Whatmann Nucleopore 25mm)** - Questi filtri presentano una superficie estremamente liscia con una porosità di 0.1 μm . Data la loro bassa porosità questi supporti sono stati utilizzati nei campionamenti con impattori multistadio (Dekati 12 stadi).
- **Quarzo (CHM 47mm pre-baked)** – I filtri in quarzo risentono molto dell'accumulo di cariche elettrostatiche e sono fortemente igroscopici; queste caratteristiche, unite ad un alto livello dei contaminanti (vedi paragrafo 2.7.5), non li rendono adatti per la determinazione gravimetrica del PM e per la caratterizzazione chimica del particolato inorganico. Tuttavia essendo membrane composte esclusivamente da SiO_2 sono indispensabili per la quantificazione della componente carboniosa del particolato.

2.5 Determinazione gravimetrica della concentrazione del PM₁₀

Per ogni tipologia di aerosol (urbano, media antropizzazione e remoto) è stata calcolata la concentrazione atmosferica del PM₁₀ o PM_{2,5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dividendo la massa del particolato raccolto per il volume di aria nelle 24 ore di campionamento. I filtri in Teflon sono stati pesati, prima e dopo il campionamento, con una bilancia analitica Sartorius (sensibilità: ± 0.001 mg), dopo un periodo di condizionamento di 24 ore a temperatura e umidità controllate (temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$, umidità relativa $50 \pm 5\%$). Un sistema di ionizzazione elettronico è stato utilizzato per eliminare le cariche elettrostatiche sui filtri al momento delle pesate. Prima e dopo la pesata i filtri sono stati conservati a $+4^\circ\text{C}$ (incluso il trasporto).

2.6 Trattamento dei campioni

La concentrazione atmosferica del PM, per quanto importante, da sola non è assolutamente sufficiente per poter effettuare valutazioni circa la qualità dell'aria, valutare correttamente l'impatto ambientale del particolato e caratterizzare qualitativamente e quantitativamente l'effetto delle sorgenti di emissione. L'analisi della composizione chimica tramite diverse tecniche analitiche è quindi uno step indispensabile. Per la conduzione di tutte le analisi chimiche previste, dopo la pesata, i campioni di aerosol urbano e quelli relativi alla stazione di Lampedusa sono stati tagliati in tre parti secondo lo schema mostrato in **Figura 2.6**. Per i campioni di PM₁₀ campionati a Ny Ålesund invece i filtri sono stati divisi in due parti uguali che sono state destinate all'analisi chimica elementare tramite ICP-SFMS e alla cromatografia ionica. Sui campioni in Quarzo (particolato urbano) invece è stato praticato un punch di 1.5 cm^2 in modo da ricavare un sub-campione, rappresentativo di tutto il filtro, che potesse essere analizzato tramite TOT (Thermo-optical Transmittance). I campioni in policarbonato invece non sono stati divisi, ma sono state condotte le analisi (PIXE, IC, o ICP) sull'intero filtro.

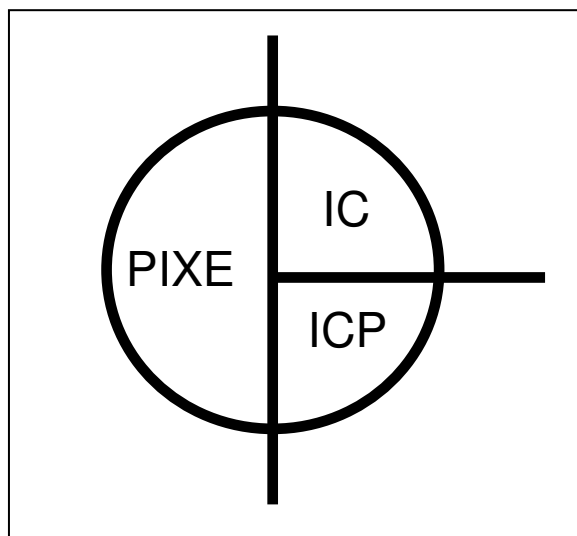


Figura 2.6 Schema con suddivisione dei filtri per le analisi.

Su una metà del filtro è stata condotta l'analisi elementale PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) per la determinazione della frazione totale di selezionati metalli. Su un quarto di ogni filtro è stato invece determinato il contenuto ionico solubile (anioni e cationi inorganici, selezionati anioni organici) mediante cromatografia ionica. Sull'ultimo quarto (o metà) sono state determinate, a seconda della tipologia di campione in oggetto (urbano, non urbano, remoto), due frazioni di selezionati metalli per ICP-AES o ICP-SFMS: la frazione solubilizzabile a pH 1.5 e quella solubilizzabile nelle condizioni previste dalla normativa europea **UNI EN 14902 del 2005**. La frazione solubilizzabile a pH 1.5 rappresenta le specie di metallo libero, legato a complessi labili o presente in forma carbonatica. Tale frazione, quindi, rappresenta la parte dei metalli più facilmente veicolabile nell'ambiente e negli ecosistemi (**Becagli et al 2012**). Il più aggressivo attacco previsto dalla normativa europea ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ in forno a microonde, vedi **2.7.4.2**) permette di portare in soluzione anche la maggior parte degli ossidi e la frazione legata più debolmente alla matrice silicica (**Ghedini et al in prep; Perrone et al 2012**). Non è in grado, invece, di distruggere la matrice silicica stessa. Di conseguenza, tale frazione include le specie metalliche più correlabili alle emissioni antropiche ed esclude la maggior parte dei contributi crostali naturali.

2.7 Analisi chimica

Dato che solo la determinazione dei metalli è la parte più importante e centrale di questo lavoro di Tesi, verranno qui descritte in dettaglio solo le metodiche impiegate per tali analisi, mentre verranno solo brevemente accennate le altre tecniche usate.

2.7.1 Composizione elementare – tecnica PIXE (Particles Induced Xray Emission)

L'analisi della composizione elementare tramite tecnica PIXE è stata eseguita nei laboratori del LABEC presso l'acceleratore dell' INFN, (Dip. Fisica, Università di Firenze) in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Franco Lucarelli. L'analisi è stata condotta su una metà del filtro in Teflon e su selezionati campioni di policarbonato.

I campioni sono stati irraggiati per circa 500 secondi ciascuno con un fascio di protoni estratto in aria (energia 2.4 MeV, intensità ~ 5 nA, sezione ~ 2 mm²). Su ciascun campione è stata effettuata una scansione del fascio, in modo da coprire una parte significativa della superficie del filtro e mediare eventuali disomogeneità; la procedura analitica completa e il set-up strumentali sono descritti in dettaglio in **Calzolari et al 2006** e **Lucarelli et al 2012**. I raggi X emessi durante l'irraggiamento, con energia caratteristica per i diversi elementi, sono stati analizzati con un sistema a dispersione di energia e contati con due rivelatori al silicio (per le basse e le alte energie). Per il cambio automatico dei campioni, è stato realizzato un sistema a ruota con porta-campioni a forma di mezza-luna, adatti ad alloggiare la metà del filtro da analizzare (**Figura 2.7**) e un altro sistema con porta campioni sagomati per i filtri da 25 mm.

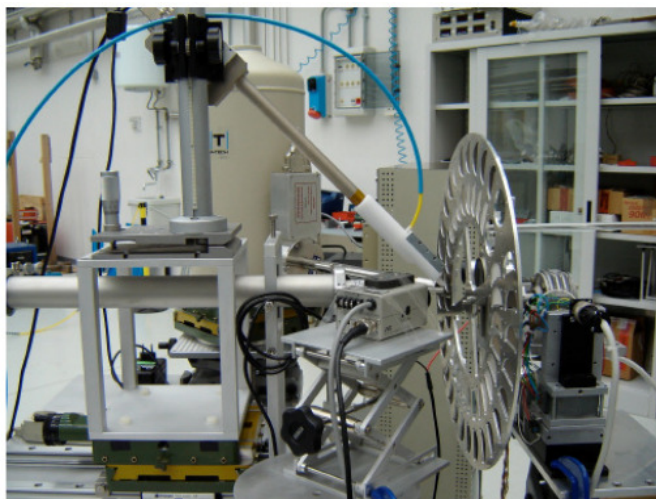


Figura 2.7 Foto dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure PIXE
(laboratorio LABEC dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare – Sezione di Firenze).

Gli spettri PIXE sono stati analizzati con il codice GUPIX, per ricavare le aree dei picchi relativi agli elementi misurati (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr, Ba, Mo, Pb). Le concentrazioni dei singoli elementi sul filtro sono state ricavate per confronto con una serie di standard sottili, contenenti elementi con densità nota; infine, conoscendo il volume di aria campionato, sono state calcolate le concentrazioni atmosferiche degli elementi rilevati (esprese in ng/m^3). I D.L. ottenibili con questa tecnica sono riportati in **Tabella 2.3**.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3
9.15	6.89	5.43	4.90	5.72	5.67	5.69	5.59	5.58	3.68	2.62	1.67	1.26

Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Pb
ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3
0.81	0.52	0.53	0.49	0.91	0.96	1.14	2.02	2.51	3.24	3.89	12.53	1.87

Tabella 2.3 D.L. tecnica PIXE

2.7.2 Composizione ionica – Cromatografia Ionica

Le analisi cromatografiche del contenuto ionico dei campioni di aerosol atmosferico sono state eseguite su soluzioni acquose ottenute da un quarto (o metà) di ogni filtro trattato con acqua MilliQ (circa 12 mL) in bagno ad ultrasuoni. La determinazione è stata condotta attraverso tre cromatografi ionici Dionex dotati di un soppressore elettrochimico e operanti in parallelo; sono stati determinati i principali cationi e anioni inorganici, gli anioni organici e selezionati acidi carbossilici a corta catena. La completa procedura analitica e il set-up strumentale è descritto in dettaglio in **Becagli et al. 2011**. Per i campioni Artici, date le basse concentrazioni dei composti sul filtro, le analisi sono state condotte in camera pulita Classe 10000 per evitare fenomeni di contaminazione da parte dell'ambiente e dell'operatore. In **Tabella 2.4** vengono riportati i D.L. strumentali per la Cromatografia Ionica.

Analita	DL (ppb)	DL (ng/m³) Teflon PM10 (1/2 filtro)	DL (ng/m³) Teflon PM10 (1/4 filtro)	DL (ng/m³) Policarbonato (Dekati 12 stadi)
Fluoruri	0.06	0.02	0.05	0.008
Acetati	0.13	0.06	0.11	0.020
Glycolati	0.15	0.07	0.13	0.023
Propionati	0.36	0.16	0.31	0.053
Formiati	0.14	0.06	0.13	0.021
MSA	0.24	0.10	0.21	0.035
Pyruvati	0.51	0.22	0.45	0.077
Cl⁻	0.05	0.02	0.04	0.007
NO₂⁻	0.02	0.01	0.02	0.004
NO₃⁻	0.35	0.15	0.30	0.052
SO₄²⁻	0.15	0.07	0.13	0.023
Ox²⁻	0.18	0.08	0.15	0.027
Br⁻	0.16	0.07	0.14	0.025
Na⁺	0.12	0.05	0.10	0.017
NH₄⁺	0.08	0.04	0.07	0.013
K⁺	0.05	0.02	0.05	0.008
Mg²⁺	0.04	0.02	0.04	0.006
Ca²⁺	0.06	0.03	0.05	0.009

Tabella 2.4: D.L. Cromatografia ionica: i detection limits espressi in ng/m³ sono stati calcolati considerando la porzione di filtro trattata (1/2; 1/4 o il filtro intero), il volume di estrazione usato (12 mL) e il volume di campionamento (55 m³ per il PM10; 80 m³ per il Dekati 12 stadi)

2.7.3 Componente Carboniosa – TOT (Thermo-optical Transmittance)

La frazione carboniosa del particolato atmosferico (OC ed EC) è stata misurata presso l'INFN nei laboratori del LABEC di Firenze; per la quantificazione di OC ed EC è stato impiegato un analizzatore termo-ottico della *Sunset Laboratory Inc.* ed è stato adottato il protocollo EUSAAR-2 così come descritti in **Cavalli et al 2010**. Non è stata considerata la componente carbonatica del carbonio dato che questa è stata ritenuta essere trascurabile nella tipologia di campioni in esame (aerosol urbano). In breve questo metodo analitico prevede che il materiale carbonioso venga prima desorbito per via termica (rampa di temperatura) in atmosfera inerte di He e poi analizzato in atmosfera ossidante (miscela He/O₂, 90%/10%). Durante il riscaldamento il Carbonio viene completamente ossidato a CO₂ e poi ridotto in CH₄ in modo da poter essere rivelato da un detector di tipo FID. Per tener conto del *charring* e della formazione di C pirolitico è continuamente monitorata la trasmittanza di un fascio laser attraverso il campione. Il D.L. sia per EC che per OC è di 0.2 µg/cm² (**Giannoni et al 2012**).

Le analisi sono state condotte su un punch di 1,5 cm² ricavato tramite un'apposita taglierina sui filtri in Quarzo da 47 mm di diametro CHM 47mm pre-baked

2.7.4 Composizione Elementare – tecniche ICP

Nei paragrafi seguenti verranno descritte in dettaglio le metodiche analitiche messe a punto per le diverse tipologie di campioni analizzati; verranno trattate le diverse tecniche di estrazione, la creazione di metodi analitici ad hoc, e lo studio dei bianchi procedurali relativi ad ogni metodica.

2.7.4.1 Determinazione della frazione estraibile a pH1.5 mediante analisi ICP-AES

Per i campioni di Lampedusa si è scelto di effettuare l'analisi elementare sulla frazione di aerosol atmosferico solubile a pH 1.5. L'estrazione è stata condotta in una soluzione di acqua MilliQ e HNO₃ per trattamento a ultrasuoni. Un quarto di ogni filtro è stato inserito in una provetta precedentemente lavata con MilliQ, addizionato con 10 mL (determinati con la precisione di 0.01 mL) di una soluzione di HNO₃ ultra-puro (*sub-boiled*) a pH1.5 ed estratto in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti. La scelta di questa metodologia di estrazione è stata dettata dalla volontà di caratterizzare la frazione dei metalli pesanti più facilmente “disponibile” per l'uomo e per l'ambiente, che è principalmente correlata alle specie del metallo legato in complessi labili e sotto forma di sali basici, carbonati o bicarbonati. In natura, i valori di pH nei suoli o nelle acque solitamente non scendono al di sotto di 4 (**Driscoll, 2008**) e raggiungono solo in casi eccezionali valori intorno a 2 (**Li and Aneja 1992**). Le condizioni di estrazione scelte (pH = 1.5) rappresentano, quindi, il limite superiore della frazione dei metalli effettivamente veicolabile negli ecosistemi e negli organismi, in mancanza di specifici meccanismi di cattura (es., metilazioni, formazione di complessi stabili etc.). L'estratto è stato analizzato mediante ICP-AES Varian 720 ES usando il metodo dello standard interno, aggiungendo ad ogni campione 100 ppb di Germanio (non presente nei campioni di particolato). Il sistema di introduzione del campione è costituito da un nebulizzatore ad ultrasuoni CETAC AT+ ad alta efficienza (20%) ed in grado di desolvatare parzialmente il campione in ingresso. Per bloccare l'eventuale particolato in sospensione è stato utilizzato un filtro in linea (membrane in PTFE da 0.45µm Sartorius). Le caratteristiche strumentali e le condizioni operative sono riportate in **Tabella 2.5**

Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Ultrasuoni (CETAC 5000 AT ⁺)
Flusso gas nebulizzatore	0.70 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	~ 0.9 mL min ⁻¹
Sorgente a plasma	“Free-running” 40.68 MHz ICP
Configurazione	assiale
Potenza RF	1.20 KW
Flusso gas di raffreddamento	16.5 L min ⁻¹
Flusso gas ausiliario	1.50 L min ⁻¹
Iniettore	Quarzo (2.3 mm i.d.)
Ottica	Policromatore “echelle”
Densità di righe	95 mm ⁻¹
Lunghezza focale	40 cm
Risoluzione a 200nm	6.9 pm
Rivelatore	CCD
Acquisizione del segnale	
Repliche	3
Tempo di integrazione	20 s
Tempo di stabilizzazione	30 s
Tempo di aspirazione del campione	25 s
Tempo di lavaggio	200 s
Acquisizione del segnale	2 punti per picco
Correzione del background	“Fitted”
Tipo di lavaggio	“Smart rinse” attivo

Tabella 2.5 Caratteristiche strumentali e condizioni operative dello spettrometro ICP-AES.

Il software dello strumento ci permette di scegliere i parametri operativi, gli elementi da analizzare e le lunghezze d'onda analitiche relative a ciascun elemento.

I metalli oggetto di analisi sono stati 13: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn. Per ogni elemento si è scelta la lunghezza d'onda analitica: tale scelta non è banale in quanto si deve tenere conto di diversi fattori quali l'interferenza da parte di altre righe vicine (due righe devono distare più di 7 pm per essere discriminate), l'intensità di ciascuna riga e l'abbondanza relativa degli elementi all'interno del campione. In particolare si è scelto di analizzare contemporaneamente tre per ogni elemento, allo scopo di escludere errori dovuti alla presenza di interferenti su una particolare lunghezza d'onda. Di seguito, in **Tabella 2.6** sono riportate le diverse lunghezze d'onda scelte per ogni elemento; in azzurro sono evidenziate le principali, cioè quelle per le quali l'interferenza attesa dovrebbe essere minima e l'intensità massima, alle quali si farà riferimento nella trattazione dei dati.

<i>Al</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mo</i>
167.019	188.980	455.403	214.439	267.716	327.395	257.610	238.204	202.032
396.152	193.696	493.408	226.502	205.560	324.754	259.372	259.940	204.598
237.312	197.198	233.527	228.802	206.158	213.598	260.568	234.350	203.846
<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>					
231.604	220.353	292.401	213.857					
216.555	182.143	309.310	202.548					
221.648	217.000	311.837	206.200					

Tabella 2.6 Lunghezze d'onda scelte per la quantificazione.

2.7.4.2 Determinazione del contenuto di metalli mediante estrazione in forno a microonde (UNI EN 14902 del 2005) e analisi ICP-AES

La normativa europea (**UNI EN 14902 del 2005**) prevede la determinazione di selezionati metalli (As, Cd, Ni e Pb) in campioni di particolato atmosferico urbano attraverso mineralizzazione dei campioni in forno a microonde con HNO_3 e H_2O_2 . Per una valutazione della frazione di metallo estraibile con tale procedura, si è reso necessario lo sviluppo di una nuova metodica, accurata e riproducibile, per l'analisi in ICP-AES. Un quarto di filtro in Teflon, dopo essere stato privato dell'anello di sostegno in PMP (polimetilpentene), fonte di contaminazione per alcuni elementi (vedi paragrafo 2.7.5), è stato trattato in forno a microonde (MarsXPress CEM) dotato di controllo di temperatura ad infrarossi; questo sistema consente di leggere in tempo reale la temperatura all'interno dei singoli contenitori, ed è in grado di modulare la potenza erogata, così da riprodurre fedelmente il profilo di temperatura programmato. Inoltre il modello di microonde utilizzato è dotato di un sensore che rileva l'eventuale presenza di gas all'interno della camera di riscaldamento; in questo modo è possibile individuare eventuali perdite di campione durante il trattamento e garantire la sicurezza dell'operazione. I campioni sono stati quindi inseriti all'interno di *tubes* dedicati in PFA e addizionati con 2 mL di HNO_3 e 0.5 mL di H_2O_2 . In **Tabella 2.7**, è schematizzata la rampa di temperatura utilizzata per l'estrazione dei campioni:

STEP	RAMP (min)	T (°C)	HOLD (min)	POWER (W)	PRESSURE (bar)
1	20	220	-	1200	Max 55
2	-	220	25	1200	Max 55
3- Cooling	-	-	20	-	-

Tabella 2.7 Rampa di temperatura per la digestione acida in microonde (norma europea UNI EN 14902 del 2005).



Fig 2.8 Microonde CEM Mars Xpress utilizzato per le mineralizzazioni

Grazie all'utilizzo del trattamento in microonde, è stato possibile trattare 40 campioni contemporaneamente in circa un'ora. Per quanto riguarda i reagenti utilizzati, è stata impiegata H_2O_2 al 30% suprapure (Merck) e HNO_3 al concentrato ottenuto mediante sistema sub-boiled DST-1000 Savillex a partire da HNO_3 al 69.5% per-analisi (Carlo Erba). Le soluzioni ottenute dalla digestione a caldo presentano un'acidità intorno al 56%; dato che, la membrana del nebulizzatore ad ultrasuoni, usato per l'introduzione in torcia dei campioni, presenta un limite di acidità tollerata di circa il 7% e che il volume richiesto per l'analisi è di almeno 5 mL, si è reso necessario diluire i campioni mineralizzati a circa 20 mL. Tutti i campioni preparati sono stati conservati in frigorifero a 4°C ed analizzati entro 48h dalla preparazione. L'uso di un nebulizzatore ad ultrasuoni permette sia di aumentare l'efficienza di nebulizzazione di circa dieci volte, rispetto ad un nebulizzatore pneumatico che di garantire la parziale desolvatazione del campione, che avviene attraverso un trattamento termico di riscaldamento (140 °C) e successivo raffreddamento (3 °C); questo porta di conseguenza ad un abbassamento del rapporto segnale/rumore e al miglioramento dei limiti di rivelabilità di circa un ordine di grandezza per tutti i metalli in esame.



Fig 2.9 Sistema di distillazione DST-1000 Savillex per la produzione di HNO_3 s.b.d.

I campioni sono stati analizzati in ICP-AES con un metodo analitico analogo a quello già descritto per i campioni estratti a pH 1.5. Sono stati calcolati per ogni analita i valori di D.L. (con e senza l'uso del nebulizzatore ad ultrasuoni); questi valori sono stati ottenuti come concentrazioni corrispondenti a 3 volte la deviazione standard (3σ) di 10 ripetizioni di una soluzione multi-elementare contenente 0.19 ppb di Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn e 1.09 ppb di As. I D.L. ottenuti sono stati confrontati tra loro, per valutare l'aumento della sensibilità ottenuto dalla nebulizzazione ad ultrasuoni, e con i limiti di legge previsti per arsenico, cadmio e nichel (Direttiva 2004/107/CE) e per il Pb (DM 60/2002). I risultati sono riportati in **Tabella 2.8**. Come si può notare, l'uso del nebulizzatore ad ultrasuoni permette di ottenere D.L. notevolmente più bassi e almeno 10 volte inferiori ai limiti previsti dalla vigente legislazione.

ELEMENTO	D.L. con nebulizzatore ad ULTRASUONI (ppb)	D.L. con nebulizzatore PNEUMATICO (ppb)	Fattore di aumento	D.L. con nebulizzatore ad ULTRASUONI (ng/m ³)	Limite di Legge (ng/m ³)
Al	0.071	0.72	10	0.12	6
As	0.52	1.57	3	0.87	
Ba	0.012	0.13	11	0.021	
Cd	0.018	0.11	6	0.031	
Cr	0.028	0.34	12	0.046	5
Cu	0.058	0.38	7	0.1	
Fe	0.025	0.39	16	0.041	
Mn	0.012	0.05	4	0.019	
Mo	0.064	0.26	4	0.11	20
Ni	0.095	0.34	4	0.16	
Pb	0.17	0.69	4	0.29	
V	0.028	0.19	7	0.046	
Zn	0.022	0.25	11	0.037	500

Tabella 2.8 Valori di D.L. ottenuti con configurazione standard (nebulizzatore pneumatico a flusso concentrico) e con nebulizzatore ad ultrasuoni CETAC 5000AT⁺; nelle ultime due colonne sono riportati i D.L. in concentrazione atmosferica confrontati con i valori limite della vigente normativa.

L'uso di un sistema ICP-AES simultaneo e dotato di nebulizzatore ad ultrasuoni ha reso possibile, per entrambe le tipologie di soluzioni ottenute a partire da campioni di particolato atmosferico, la determinazione simultanea di 13 metalli: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn; inoltre è stato garantito per gli elementi normati (Pb, Cd, Ni e As), il raggiungimento di D.L. almeno due ordini di grandezza (un ordine di grandezza per l'As) inferiori ai più bassi valori di riferimento normativo (soglia di valutazione inferiore Direttiva 2004/107/CE e valore limite DM 60/20). Anche per concentrazioni molto basse di analiti (livello di ppb) la riproducibilità ottenuta è stata sempre buona, con *standard deviation* sempre inferiori al 5% per 10 ripetizioni di soluzioni standard a concentrazione compresa nel campo 1-5 ppb.

Per valutare l'efficienza di recupero del trattamento acido (HNO₃ + H₂O₂) in forno a microonde, su un set di 10 campioni prelevati in una stazione urbana dell'area fiorentina (Sesto Fiorentino, Villa San Lorenzo, progetto PASF), sono state condotte misure in parallelo con la tecnica PIXE. I test comparativi sono stati condotti su metalli con concentrazioni atmosferiche sufficientemente elevate da non essere

influenzate dalla minore sensibilità delle misure PIXE per alcuni metalli. La **Tabella 2.9** riporta i valori medi di recupero percentuale ottenuti dal confronto.

Microonde+ICP-AES/PIXE %							
Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ba
115	68	67	104	99	90	90	112

Tabella 2.9 Recuperi percentuali analisi ICP-AES/PIXE (Udisti, dati non pubblicati).

Sono stati ottenuti buoni recuperi (tra il 90 e il 115%) per tutti i metalli in esame, eccetto che per V e Cr, per i quali i recuperi sono stati intorno al 70%. Questo è comunque, in accordo con quanto riportato in letteratura: **Canepari et. al. (2006)** infatti, per uno standard certificato di aerosol (SRM NIST 1648) trattato con 4 mL di HNO₃ e 2 mL di H₂O₂ in forno a microonde a 180°C per 15 minuti, hanno ottenuto per tutti i metalli recuperi attorno al 100%, ad eccezione del V (80%) e del Cr (40%) (**Figura 2.8**).

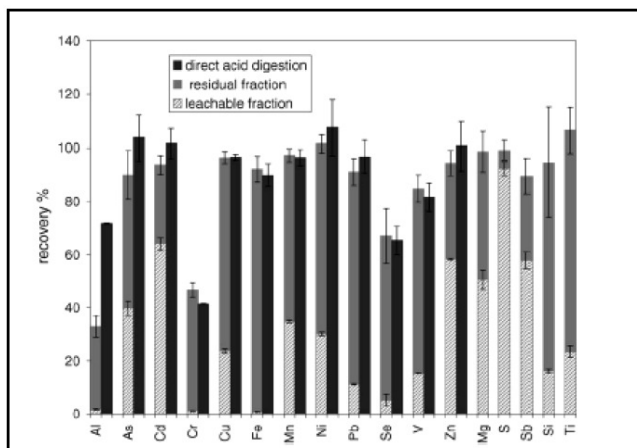


Figura 2.10 Recuperi percentuali rispetto al SRM NIST 1648 (**Canepari et. al., 2006**).

Dato che sono ammessi recuperi del $100 \pm 10-15\%$ a seconda dell'elemento analizzato, il trattamento previsto dalla norma UNI EN 14902 del 2005 si è dimostrato sufficientemente accurato nell'estrazione della maggior parte dei metalli, ed è stato impiegato per l'analisi del contenuto totale di campioni prelevati nell'ambito del progetto PATOS2; inoltre con una particolare attenzione alla scelta

dei reagenti in fase di mineralizzazione e lo sviluppo di un metodo dedicato in ICP-SFMS è stata possibile l'analisi anche dei campioni provenienti dall'Artide come sarà descritto in dettaglio nel paragrafo successivo.

L'affidabilità delle prestazioni analitiche in ICP-AES, oltre che dal confronto con dati ottenuti da analisi PIXE, è stata testata anche mediante l'analisi di un campione standard certificato di polveri atmosferiche urbane, costituito al 99% da PM₁₀ (NIST URBAN DUST 1649a). In **Tabella 2.10** sono riportati i risultati relativi ai metalli certificati: La resa percentuale è risultata essere buona per quasi tutti gli analiti (recuperi compresi tra 85 e 115%) ad eccezione di Ba, Cr e Zn con recuperi di 81, 77 e 118% rispettivamente. Per il Ba il recupero più basso è probabilmente dovuto alla sua presenza nello standard "urban dust" anche come composto del Silicio e quindi non completamente solubilizzabile durante la mineralizzazione; il Cr invece presenta ancora una volta la stessa resa bassa che era già stata riscontrata attraverso il confronto con la tecnica PIXE e da **Canepari et al (2006)**. Lo Zn presenta alcuni problemi di contaminazione correlabili ai reagenti, ai filtri e, più in generale, alla strumentazione collocata in un ambiente a contaminazione non controllata. Per quanto riguarda il Cd, la resa del 121% è da riferirsi ad un valore soltanto indicato e non certificato. È comunque da tenere presente che, l'efficienza dell'attacco proposto, è legata alla composizione chimica e mineralogica delle polveri atmosferiche; pertanto, tanto maggiore è la frazione crostale e silicatica dell'aerosol, tanto minore sarà il recupero percentuale. Per tali ragioni questa particolare digestione acida risulta essere adatta a campioni di particolato atmosferico urbano, nei quali i metalli sono presenti, come già sottolineato nella parte introduttiva di questo lavoro di Tesi, per la quasi totalità come ossidi e complessi solubili nelle condizioni di mineralizzazione proposte.

	VALORI CERTIFICATI (mg/Kg)	DEV STD (mg/Kg)	VALORI SPERIMENTALI (mg/Kg)	DEV STD (mg/Kg)	RESA %
As 188.980	67	2	75	5	112
Ba 455.403	569	35	459	61	81
Cd 214.439	22*		27	2	121
Cr 267.716	211	6	163	27	77
Cu 327.395	223	7	236	29	106
Fe 238.204	29800	700	29072	1729	98
Mn 257.610	237	8	267	18	113
Mo 202.032	13.5	0.9	15	2	109
Ni 231.604	166	7	169	20	102
Pb 220.353	12400	400	13069	575	105
V 292.401	345	13	329	41	95
Zn 213.857	1680	40	1980	367	118

Tabella 2.10 Confronto dati sperimentali e valori certificati per
NIST URBAN DUST 1649a.

2.7.4.3 Determinazione del contenuto di metalli mediante estrazione in forno a microonde e analisi ICP- SFMS

E' stato sottolineato già nei precedenti paragrafi come, per la determinazione di metalli in traccia all'interno di una matrice complessa come l'aerosol, sia necessario lo sviluppo di metodiche analitiche che abbiano elevate performance in termini di accuratezza e riproducibilità. Appare quindi evidente che, per campioni provenienti dalle aree più remote del pianeta, nei quali le concentrazioni estremamente basse rendono ancora più difficoltoso sia il trattamento che la precisione analitica, le scelte in fase di mineralizzazione e le prestazioni strumentali debbano essere ancora più attentamente valutate.

I campioni raccolti durante la campagna 2010 in Artide sono stati quindi oggetto di un trattamento e di un'analisi differenti rispetto a quelli descritti per i campioni urbani e di Lampedusa.

In primo luogo appariva evidente che le prestazioni dell'ICP-AES, seppur dotato di nebulizzatore ad ultrasuoni, non garantivano prestazioni adeguate in termini di sensibilità. Infatti alcune prove effettuate su un piccolo set di filtri, avevano mostrato come le concentrazioni sui filtri artici si attestassero, per i metalli già analizzati nell'ambito di altri progetti, su valori molto prossimi se non inferiori al D.L; inoltre l'esigenza scientifica di caratterizzare in modo ancora più approfondito la composizione dell'aerosol polare, portando da 13 a 33 (incluse le REE) il numero degli analiti da determinare, poneva problematiche inerenti anche la risoluzione delle interferenze spettrali che si sarebbero verificate lavorando con l'ICP-AES. Per queste ragioni la scelta dell'ICP-SFMS è risultata essere la più corretta. Il metodo messo a punto ed ottimizzato ha riguardato la determinazione di: *Low Resolution*: Al27; Sc45, Y89; Cd111; Ba138; La139; Ce140; Pr141; Nd146; Sm147; Eu153; Gd157; Tb159; Dy163; Ho165; Er166; Tm169; Yb172; Lu175; Pb206; Pb208. *Medium Resolution*: Na23; Si28; Ca44; Ti47; V51; Cr52; Mn55; Fe56; Ni60; Cu63; Zn66; Zn68; As75; Mo98. È stata utilizzata una particolare configurazione dello strumento che prevedeva l'utilizzo di un sistema di introduzione particolare costituito da un desolvatore APEX dotato di una membrana ACM per l'abbattimento delle interferenze legate alla formazione di ossidi. L'APEX infatti apporta notevoli vantaggi rispetto ad un sistema di introduzione standard: in particolare consente di

utilizzare nebulizzatori pneumatici di tipo concentrico a microflusso con conseguente riduzione dei volumi di campione necessari per l'analisi. Inoltre permette di aumentare la sensibilità analitica 4 – 10 volte grazie all'abbattimento delle interferenze isobariche dovute agli ossidi grazie alla completa rimozione del solvente ottenibile mediante trattamento termico (riscaldamento e successivo raffreddamento) ed una successiva fase di essiccamento data da un contro flusso di Ar attraverso la membrana ACM. Per quanto riguarda la valutazione del metodo di quantificazione, ancora una volta è stato scelto quello dello standard interno, dato che permetteva una corretta quantificazione degli analiti e tempi di analisi più brevi a confronto, ad esempio, del metodo delle aggiunte standard. Per la scelta del miglior standard interno sono state valutate le prestazioni di Ge74, In115 e Re185 ed è stato scelto l'In in quanto, avendo una massa intermedia, garantiva la quantificazione più corretta per tutto il *range* di masse indagato. La messa a punto del metodo ha riguardato anche la scelta delle masse e della risoluzione analitica più opportuna: sono stati valutati, attraverso dedicate librerie del software, i possibili interferenti; la risoluzione è stata poi scelta come il miglior compromesso tra valutazione degli interferenti e sensibilità richiesta. È stato poi verificata ed esclusa la presenza di eventuali *drift* temporali durante il corso dell'analisi attraverso la ripetizione di uno standard di calibrazione ogni 10 campioni reali. I campioni sono stati trattati in microonde con una procedura analoga a quella descritta in precedenza, ma è stato necessario usare degli accorgimenti particolari che impedissero la contaminazione dei campioni artici e la loro corretta quantificazione. In primo luogo si è deciso di dedicare un set di contenitori per la digestione acida esclusivamente ai campioni di aerosol polare: i *tubes* sono stati lavati, all'inizio del lavoro e dopo ogni ciclo di mineralizzazione, con soluzioni acide di HNO₃ Hyperpure plus (Fulka) in microonde. Sono stati scelti reagenti ad elevato grado di purezza certificata: HNO₃ Hyper-pure plus (Fulka) e H₂O₂ Supra-pure (Merk). Tutte le operazioni di manipolazione dei campioni sono avvenute in condizione di minima contaminazione (uso di cappe a flusso laminare, dispositivi per il taglio e la manipolazione delle membrane lavati in bagno ad ultrasuoni). Per garantire la massima concentrazione in soluzione dei metalli da quantificare si è scelto di lavorare su metà del filtro e di portare le soluzioni a 12 mL circa di diluizione; infatti il sistema di introduzione dell'ICP-SFMS non presenta i

vincoli di acidità del nebulizzatore ad ultrasuoni, in questo modo è stato possibile effettuare la diluizione minima che permettesse l'analisi e la sua eventuale seconda ripetizione. Tutti i campioni preparati sono stati conservati in frigorifero a 4°C ed analizzati entro 48h dalla preparazione.

2.7.5 Studio dei livelli dei bianchi operativi

È stata dedicata particolare attenzione allo studio dei bianchi operativi, analizzando quindi sia le soluzioni utilizzate per la digestione acida, che le soluzioni ottenute dalla digestione di filtri non esposti. La determinazione dei livelli dei bianchi è stata condotta su tutte le tipologie di supporto utilizzate nelle diverse campagne di campionamento ovvero Teflon (Pall Teflo) e Quarzo (CHM 47mm pre-baked). I risultati ottenuti sono riassunti in **Tabella 2.11**.

Per quanto riguarda i filtri in Teflon, nell'ambito di studi precedenti erano stati evidenziati forti problemi nella mineralizzazione del filtro a causa della presenza di un anello di supporto in PMP (polimetilpentene); durante l'attacco acido infatti questo provocava il rilascio di notevoli concentrazioni di metalli (in particolare Al, Zn e Cu), inoltre a causa dell'elevata temperatura l'anello di sostegno si fondeva parzialmente non rendendo possibile l'utilizzo del campione stesso.

I risultati riportati in tabella fanno quindi riferimento a filtri in PTFE ai quali, prima della mineralizzazione, è stato rimosso attraverso l'utilizzo di un bisturi l'anello in PMP.

Le concentrazioni sono espresse in ng/campione per renderle confrontabili con quelle relative ai soli reattivi; si fa quindi riferimento alle concentrazioni di contaminanti presenti in 2 mL di HNO₃ *sub-boiled*, 0.5 mL di H₂O₂ Supra-pure Merk e ½ filtro per ciascuna tipologia analizzata.

In verde sono evidenziati i casi per i quali il contributo del supporto risulta essere importante.

	Al 306.152 ng/campione	As 188.080 ng/campione	Ba 455.403 ng/campione	Cd 214.430 ng/campione	Cr 267.716 ng/campione	Cu 327.366 ng/campione	Fe 238.204 ng/campione	Mn 257.610 ng/campione	Mo 202.032 ng/campione	Ni 231.604 ng/campione	Pb 220.353 ng/campione	V 202.401 ng/campione	Zn 213.857 ng/campione
REAGENTI													
Media	51	<LOD	1.1	<LOD	2	6.3	40	0.8	0.8	4.2	<LOD	<LOD	420
Std Dev	18		0.4		0.6	3.2	20	0.5		2.5			230
QUARZO													
Media	1330	<LOD	991	<LOD	182	20	1530	35	5.5	7.4	4.9	<LOD	1110
Std Dev	100		32		130	8.5	1000	10	1.0	1.8	3.2		200
TEFLON													
Media	46	<LOD	2.9	<LOD	5.7	5.3	77	0.6	<LOD	1.6	<LOD	<LOD	180
Std Dev	8		1.8		3.8	1.7	30	0.4		0.3			120

Tabella 2.11 Analisi dei reagenti e dei filtri bianchi utilizzati per il campionamento e l'analisi di PM nelle diverse campagne di campionamento.

Dal confronto fra i valori riportati in **Tabella 2.11** si possono fare alcune considerazioni:

- Per i filtri in Teflon le impurezze presenti nei reattivi sono risultate essere generalmente confrontabili con i livelli di bianco ottenuti dal trattamento dei filtri non campionati; questo sottolinea come questo tipo di supporto sia molto adatto alla determinazione analitica degli elementi in esame in quanto non contribuisce alla contaminazione che risulta essere principalmente dovuta ai reagenti. Soltanto per il Ba, il Cr ed il Fe il contributo del filtro risulta significativo. Tuttavia i valori di bianco sono inferiori rispetto alle concentrazioni misurate in campioni reali nel 95% dei casi (**Tesi Rugi 2010**)
- I filtri in quarzo sono risultati essere i più problematici da un punto di vista di contaminazione, contribuendo significativamente alle concentrazioni di quasi tutti gli analiti considerati. Per questo motivo non sono stati utilizzati per il campionamento di PM destinato alla caratterizzazione chimica (elementare e ionica), ma solo per la determinazione della componente carboniosa.
- Il contributo dei reagenti alla contaminazione non è trascurabile nel caso di campioni provenienti da aree remote come quelli artici; per ovviare a questo è stato deciso di utilizzare per questi particolari campioni un acido la cui purezza fosse certificata e più bassa rispetto alle concentrazioni attese nei campioni.

Capitolo 3 – Aerosol Urbano – Progetto PATOS2

Lo studio della composizione chimica del particolato atmosferico in aree urbane, come già sottolineato più volte, riveste particolare importanza nell'ambito della tutela dell'ambiente e della popolazione esposta. Inoltre gli Enti preposti sono tenuti dalla Legge vigente sia a livello nazionale che Europeo, al controllo dei livelli atmosferici di selezionati contaminanti presenti in fase particolata in atmosfera. La caratterizzazione chimica degli inquinanti, lo studio della loro distribuzione dimensionale, l'identificazione delle loro sorgenti ed il loro impatto sull'ambiente sono quindi fondamentali sia dal punto di vista etico-politico che da quello scientifico. Si sottolinea infine come, soltanto una profonda conoscenza di questi aspetti legati all'inquinamento delle aree urbane possa garantire la progettazione e la messa in atto di strategie di mitigazione che possano essere effettivamente efficaci.

La Toscana è sicuramente una delle regioni italiane più conosciute nel mondo, grazie alla ricchezza del suo patrimonio storico-artistico, paesaggistico e di tradizioni; Firenze è la città d'arte forse più famosa nel mondo, ed il suo centro storico fa parte dei siti Patrimonio dell'Umanità dell'UNESCO dal 1982. Ogni anno nelle città della Toscana si contano circa 11,5 milioni di arrivi e le presenze medie annue sono stimate essere nell'ordine dei 42 milioni (Dati forniti dalla Regione Toscana e relativi al 2011). Il grande flusso turistico rappresenta ovviamente una risorsa importantissima, ma non è possibile non valutarne l'impatto ambientale, ad iniziare dall'incremento dei flussi di traffico nelle aree cittadine. In particolare si stima che a Firenze i soli viaggi legati al lavoro verso/all'interno/dalla città, coinvolgano più di 300 000 mezzi al giorno tra auto, mezzi pubblici e motocicli e che l'inquinamento atmosferico legato al traffico urbano contribuisca per il 40% alla concentrazione del PM_{10} (Fondelli et al. 2008; Lucarelli et al. 2004). Inoltre la posizione geografica di Firenze, all'interno del bacino del fiume Arno, e le sue condizioni micro meteorologiche, con inverni rigidi ed estati molto calde ed umide, così come la sua struttura architettonica, soprattutto nel centro storico, con vie strette ed edifici alti, rendono sicuramente più difficile la diluizione degli inquinanti.

Livorno invece è una città di medie dimensioni, sicuramente priva dell'enorme mole di traffico di Firenze e/o della sua struttura architettonica; riveste comunque una notevole importanza nell'economia regionale, con la presenza sia del porto turistico e commerciale maggiormente frequentato della Toscana, sia di un'importante raffineria che di altri grandi impianti industriali situati alla sua periferia; inoltre a pochi chilometri si trova uno dei più grandi impianti di produzione di energia termoelettrica d'Italia.

In questo contesto si inserisce quindi il progetto PATOS2 (Particolato Atmosferico in TOScana 2), promosso dalla Regione Toscana, che ha previsto la prima campagna intensiva di campionamento del $PM_{2.5}$ in tre differenti tipologie di sito nella regione. L'aerosol atmosferico è stato campionato dal 21 Marzo 2009 al 22 Marzo 2010 in tre diverse stazioni: Firenze –Viale Gramsci (FIG, Urbana traffico), Firenze - Via Ugo Bassi (FIB, Urbana fondo) e Livorno – Villa Maurogordato (LMG, Periferica fondo); il campionamento e tutti gli aspetti ad esso riconducibili, così come le metodologie analitiche applicate nella determinazione della composizione chimica dei campioni raccolti sono state descritte nel Capitolo 2.

Di seguito verranno presentati i più rilevanti risultati analitici ottenuti dalla caratterizzazione dell'aerosol toscano.

3.1 Concentrazione atmosferica del $PM_{2.5}$

In **tabella 3.1** sono mostrate le concentrazioni atmosferiche, determinate per via gravimetrica, del $PM_{2.5}$ campionato nelle tre stazioni del progetto PATOS2 ed in quella di Monte Morello Fonte dei Seppi, che verrà usata come riferimento del background regionale.

Nell'area urbana fiorentina (FIG e FIB) si osservano i valori di concentrazione più elevati, con una media di $23.8 \mu g/m^3$ nel sito di traffico FIG e di $15.6 \mu g/m^3$ nel sito urbano periferico di FIB; a LMG e MFS invece i valori sono più bassi e piuttosto simili tra di loro (10.1 e $10.3 \mu g/m^3$ medi rispettivamente), indice del fatto che in questi due siti non insistono forti sorgenti emissive puntuali, ma sono rappresentativi di un livello di background di $PM_{2.5}$. Si sottolinea inoltre come per FIG il valore medio annuo sia molto vicino a quello limite imposto dalla Direttiva Europea 2008/30/CE con un massimo di $77.9 \mu g/m^3$ raggiunto durante l'inverno 2009.

Sampling Site	Annual Average ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Standard Deviation ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Min ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
FIG	23.8	10.4	8.0	77.9	20.8
FIB	15.6	9.8	3.1	72.0	13.1
LMG	10.1	4.7	2.3	22.2	9.5
MFS	10.3	7.1	5.3	15.3	9.4

Tab 3.1 Statistiche della concentrazione atmosferica del $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

I profili temporali della concentrazione in massa del particolato nelle quattro stazioni, riportati in **figura 3.1** indicano un riconoscibile andamento stagionale dell'aerosol nell'area urbana fiorentina, nella quale i valori più elevati di carico atmosferico vengono raggiunti durante la stagione fredda, sia per l'incremento delle sorgenti emissive che insistono nell'area cittadina (ad esempio traffico e riscaldamento domestico), sia a causa della minore altezza del Planet Boundary Layer durante l'inverno, e della formazione di strati di inversione termica, come comunemente osservato in aree continentali (**Aldabe et al. 2010; Rodriguez et al. 2007**), che provocano una concentrazione al suolo degli inquinanti. Inoltre le condizioni meteorologiche in essere durante l'anno di campionamento, che hanno visto un inverno particolarmente poco piovoso, non hanno contribuito ai meccanismi di rimozione delle polveri atmosferiche (**figura 3.2**)

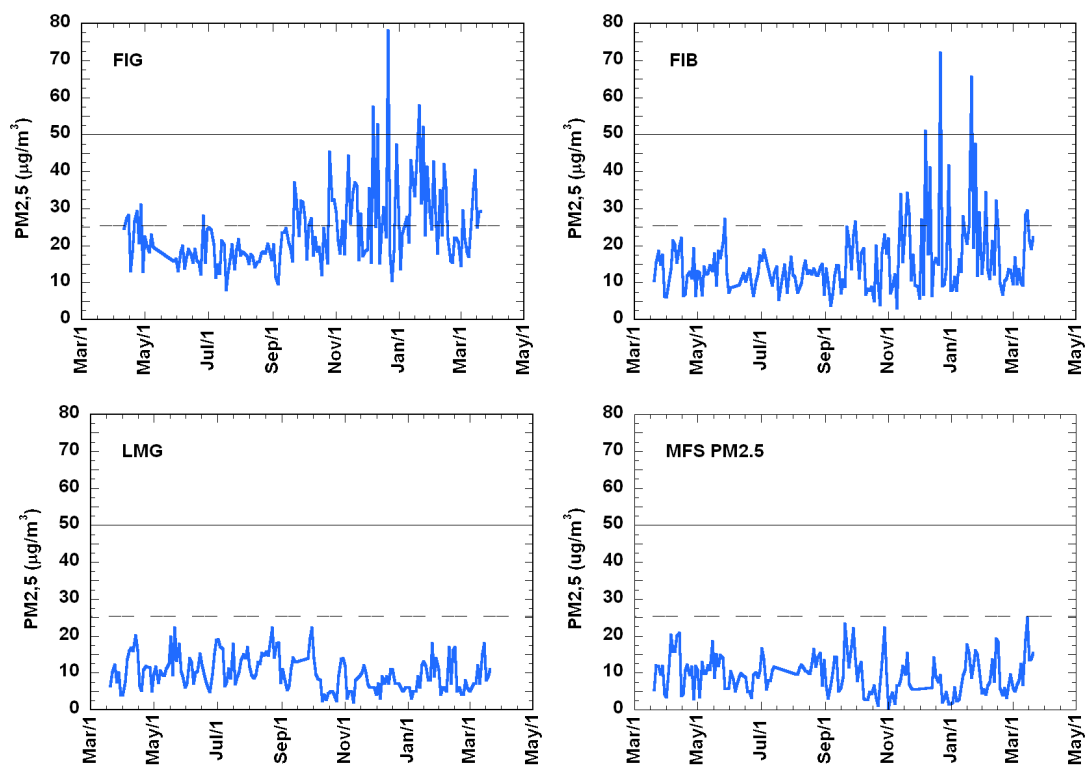


Fig 3.1 Andamento temporale del carico atmosferico di PM_{2.5} nelle quattro stazioni di campionamento: la linea continua rappresenta il valore di 50 µg/m³ da non superarsi per più di 35 giorni durante l'anno (limite per il PM₁₀); la linea tratteggiata rappresenta il valore di 25 µg/m³ che è il limite medio annuo imposto per il PM_{2.5} dalla 2008/30/CE

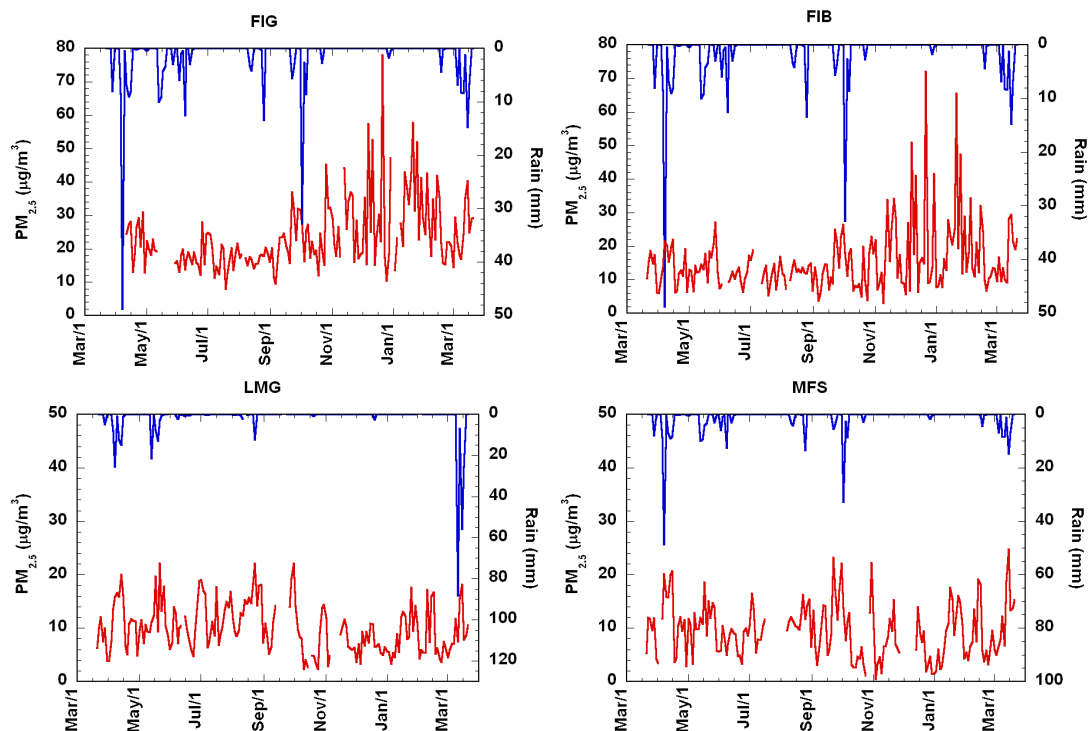


Fig 3.2 Andamento temporale del carico atmosferico di $PM_{2.5}$ e delle precipitazioni espresse in mm nelle quattro stazioni di campionamento. I dati delle piogge sono stati forniti dal LAMMA e sono relativi alla stazione di rilevamento di Sesto Fiorentino e di Livorno.

Il sito di MFS presenta valori di concentrazione molto bassi se paragonati ai siti fiorentini che sono distanti da questo solo pochi chilometri: questa evidenza è spiegata dalla posizione del sito di MFS che si trova a circa 700 m s.l.m., quindi al di sopra dello strato di mescolamento, e non interessato da importanti sorgenti emissive antropogeniche. Per MFS, così come per LMG, il valore più alto di concentrazione del particolato è raggiunto in estate (24.8 e 22.2 $\mu g/m^3$ rispettivamente)

3.2 Composizione Chimica del $PM_{2.5}$

In **tabella 3.2** sono riportate le statistiche (numero di valori, media annua, 25° e 75° percentile) relative alle più importanti specie chimiche determinate sui campioni di particolato atmosferico di FIG, FIB e LMG.

	FIG				FIB				LMG			
	n°	annual avg	25° percent	75° percent	n°	annual avg	25° percent	75° percent	n°	annual avg	25° percent	75° percent
TC	162	13025	9304	15553	170	6593	3640	7347	177	2950	2076	3640
EC	161	4752	3672	5778	170	1263	727	1624	176	410	257	515
OC	162	8280	4857	10202	170	5327	2851	5986	177	2545	1812	3068
Na+	161	97	36	117	172	76	26	92	178	101	35	112
NH4+	161	875	432	1212	172	785	356	1043	178	721	230	1099
K+	161	138.2	61.3	184.7	172	125	51	154	178	60	29	76
Mg2+	147	18.6	9.8	23.5	163	14	7.0	19	156	14	6.8	17
Ca2+	161	165.5	81.9	212.7	172	99	46	124	178	37	14	48
Cl-	163	63.6	14.2	55.8	171	56	13	44	178	51	10	28
NO3-	163	1088	126	1433	171	765	102	725	178	162	51	206
SO42-	163	2394	1074	3270	171	2202	918	3012	178	2276	771	3327
Ossal.	163	113.4	61.5	161.3	171	80	38	113	178	64	26	100
Acet.	161	11.4	7.0	14.3	168	11	6.2	14	171	7.1	4.1	8.8
Glicol.	151	11.2	6.9	13.0	164	13	7.1	17	154	9.0	4.3	12
Form.	162	18.8	10.3	23.7	170	20	9.3	25	171	14	6.3	19
MSA	159	25.8	8.6	36.5	165	23	9.4	33	170	30	8.1	47
Al 396.152	54	43	25	52	58	38	18	46	60	24	10	23
As 188.980	12	0.96	0.66	1.03	18	1.28	0.79	1.18	9	0.94	0.87	1.07
Ba 455.403	54	5.39	3.66	7.00	60	2.39	1.08	3.29	56	0.97	0.32	0.88
Cd 214.439	54	0.30	0.10	0.26	59	0.23	0.10	0.26	56	0.11	0.07	0.14
Cr 267.716	54	2.50	1.66	2.90	60	1.16	0.64	1.38	60	0.80	0.36	0.98
Cu 327.395	54	19	12	22	60	7.19	2.75	7.03	60	1.77	0.95	2.18
Fe 238.204	54	261	189	318	60	121	57	147	60	43	22	54
Mn 257.610	54	3.43	2.34	4.32	60	2.04	1.19	2.60	60	1.22	0.68	1.49
Mo 202.032	54	1.11	0.84	1.42	60	0.46	0.26	0.56	55	0.36	0.17	0.41
Ni 231.604	54	2.50	1.48	2.93	60	2.56	0.88	2.12	60	3.02	1.06	4.03
Pb 220.353	54	4.64	2.69	4.79	60	4.38	2.36	4.76	60	3.41	1.86	3.66
V 292.401	53	1.70	0.84	2.31	60	1.56	0.70	2.31	60	3.55	1.12	5.08
Zn 213.857	54	74.7	33.7	87.4	60	89	27	135	60	51	18	60
Na	160	98	37	105	175	82	32	92	172	126	41	155
Mg	155	28	16	35	157	26	14	30	143	30	15	38
Al	161	52	29	65	175	49	21	57	153	38	11	43
Si	161	169	101	219	177	155	73	185	174	102	39	119
P	60	7.47	5.88	8.39	11	7.4	5.8	8.6	11	6.36	5.54	7.28
S	161	962	467	1249	176	980	503	1321	174	1108	526	1553
Cl	156	67	13	52	163	57	10	38	122	83	7.9	23
K	161	181	94	236	176	183	91	232	174	100	55	123
Ca	161	191	103	225	176	134	67	174	169	55	22	61
Ti	131	7.64	5.42	9.21	103	7.31	4.68	8.43	49	7.64	4.50	9
V	60	3.73	2.85	4.30	63	4.01	2.87	4.61	98	8.19	3.77	12
Cr	140	3.08	2.27	3.73	38	2.33	1.58	2.61	8	1.76	1.65	1.86
Mn	155	3.83	2.71	4.83	128	2.99	1.78	3.68	78	2.18	1.56	2.43
Fe	161	280	214	340	177	110	59	134	173	40	16	48
Ni	148	1.70	1.09	2.03	141	1.76	0.98	2.07	149	2.77	1.25	3.64
Cu	161	18	14	22	176	5.98	3.12	7.30	157	1.56	0.93	1.87
Zn	161	22	16	29	177	14.9	8.1	18.1	173	9.21	5.85	11.12
As	39	1.42	0.85	1.72	32	1.73	1.00	2.15	29	1.47	1.00	1.81
Mo	20	8.54	4.56	8.96	6	13.6	4.60	7.02	17	16.6	6.10	16.6
Pb	98	5.91	3.10	7.29	112	5.51	2.79	6.78	84	4.63	2.64	5.46

Tab 3.2 Statistiche dell' analisi chimica del PM_{2.5} (ng/m³)

Si può notare che in tutte e tre le stazioni la componente maggioritaria è il Carbonio (TC), nella frazione organica ed elementare (OC e EC), con valori medi di 13025 ng/m³, 6593 ng/m³ e 2950 ng/m³ per FIG, FIB e LMG rispettivamente. Nella stazione urbana traffico (FIG) il carbonio risulta essere doppio rispetto all'altro sito urbano di Firenze, e presenta un valore della componente elementare molto elevato (4752 ng/m³) che contribuiscono a circa 1/3 della concentrazione totale TC.

L'importanza di EC diminuisce progressivamente negli altri 2 siti con un valore di 1263 ng/m³ per FIB e 410 ng/m³ per LMG. Il secondo componente risulta essere il solfato, che presenta concentrazioni piuttosto omogenee in tutte e tre le stazioni (FIG 2394 ng/m³ ; FIB 2202 ng/m³ e LMG 2275 ng/m³), a conferma di una distribuzione regionale di questo ione.

3.3 Mass closure del PM_{2.5} in Toscana

In **figura 3.3** è mostrata la chiusura di massa del PM_{2.5} campionato nei tre siti di riferimento in Toscana. Per la ricostruzione della composizione chimica della massa del particolato è stato necessario calcolare il contributo marino (ss) o non-marino (nss) per le diverse specie chimiche determinate.. Il calcolo utilizzato è quello di seguito riportato; per il calcolo dei rapporti caratteristici sono stati utilizzati i valori proposti da **Henderson & Henderson (2009)**:

$$ssNa = Na - (Na/Ca)_{crust} * nssCa$$

$$nssCa = Ca - (Ca/Na)_{sea} * ssNa$$

$$(Ca/Na)_{sea} = 0.038$$

$$(Na/Ca)_{crust} = 0.569$$

$$ssNa = (Na - 0.569 Ca) / (1 - 0.038 * 0.569)$$

$$ssSO_4^{2-} = 0.253 ssNa$$

$$ssK = 0.037 ssNa$$

$$ssCa = 0.038 ssNa$$

Per la ricostruzione della componente marina sono stati utilizzati i dati derivanti dall'analisi dei filtri in IC; solo per il Ca si è preferito utilizzare il valore dato dall'analisi effettuata con la tecnica PIXE perché riferibile alla concentrazione totale dell'elemento e non a quella estraibile in acqua.

Sono stati considerate sei componenti principali: Secondario Inorganico, Crostale, Marino, Carbonio Elementare, Materiale Organico Particolato (POM) primario e POM secondario.

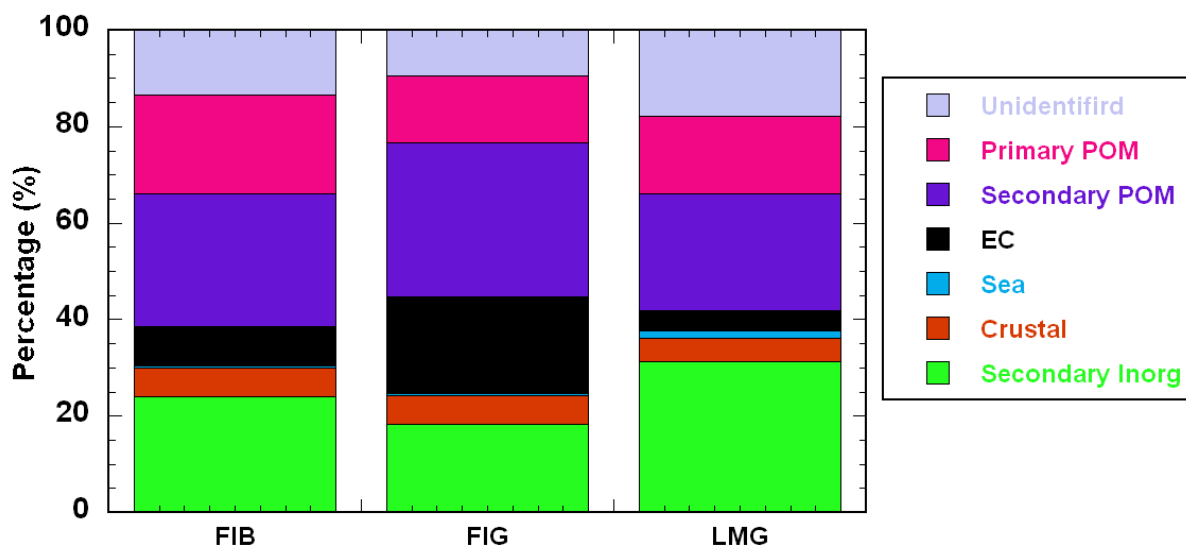


Fig 3.3 Mass closure del PM_{2.5} campionato durante la campagna PATOS2.

Ognuna delle componenti identificate verrà spiegata dettagliatamente nei paragrafi seguenti, ma è comunque possibile fare delle osservazioni di carattere generale.

Come già precedentemente sottolineato, la componente carboniosa risulta essere dominante in tutti e tre i siti (66% FIG, 55% FIB e 44% LMG), i quali però presentano contributi percentuali differenti per le varie componenti di questa frazione. Infatti la frazione elementare ricostruisce per ben il 20% la massa media del particolato campionato a FIG, mentre risulta contare per meno del 10% negli altri due siti. Per quanto riguarda le altre componenti, il particolato secondario inorganico, costituito dalla somma di Solfati, ammonio e nitrati spiega tra il 18 ed il 30% il carico atmosferico medio annuo nelle tre stazioni, ed in particolare a LMG risulta avere il peso maggiore; il contributo crostale risulta essere omogeneo nelle tre stazioni con valori tra il 4.8 ed il 6.4%. La componente marina infine è trascurabile nei siti urbani (0.5 e 0.4% FIG e FIB) mentre nel sito costiero di Livorno spiega circa l'1.6% del carico atmosferico medio.

È stato ricostruito tra l'82 ed il 90% della massa del particolato: la parte non identificata può essere ascrivibile ad acqua di ritenzione, perdita per volatilizzazione di determinate specie chimiche, artefatti di campionamento e, ovviamente, all'incertezza intrinseca del metodo di ricostruzione proposto.

3.3.1 Secondario Inorganico

L'aerosol secondario inorganico è stato calcolato come la somma di solfati, ammonio e nitrati determinati tramite cromatografia ionica.

In **figura 3.4** sono riportate le medie stagionali dei tre ioni nelle tre stazioni.

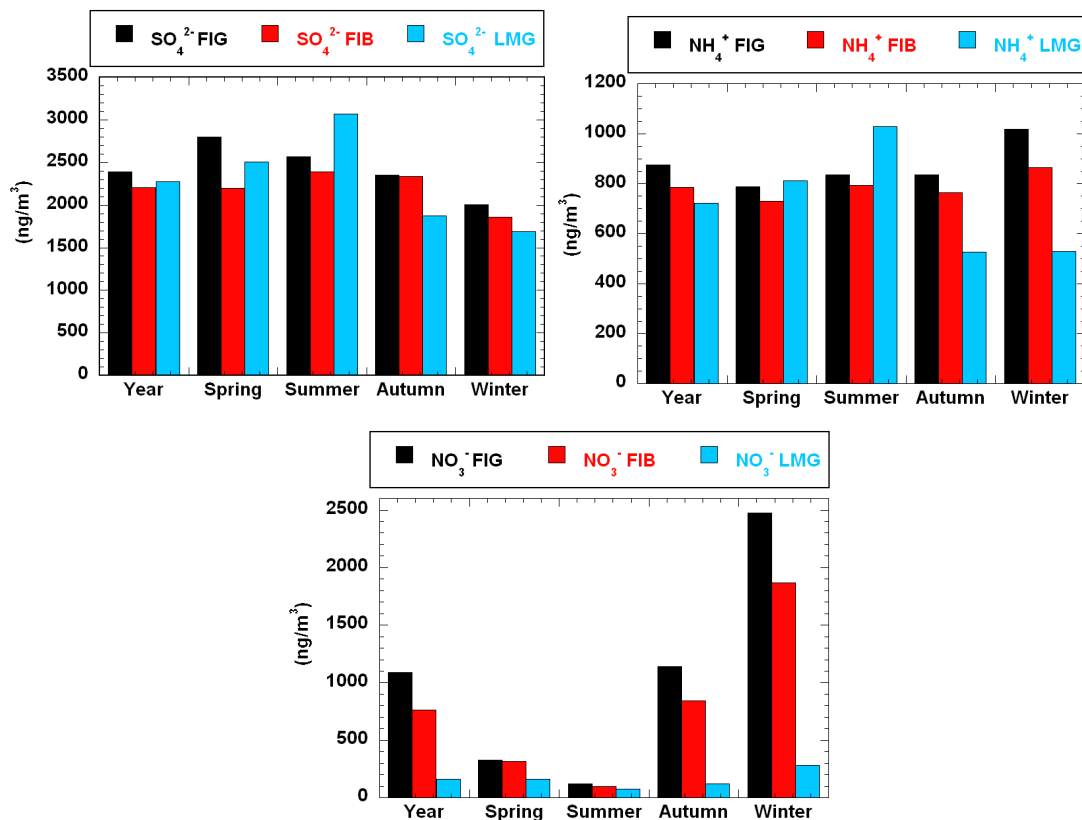


Fig 3.4 Media annua e stagionale dell'aerosol secondario inorganico (solfati, ammonio e nitrati) nei tre siti di PATOS 2

È interessante notare come i tre componenti mostrino un andamento stagionale differente, causato dalla differenza delle fonti e dei processi di formazione e distribuzione. L'ammonio infatti ha prevalenti fonti locali (traffico, agricoltura, riscaldamento, processi industriali) e non mostra un definito carattere stagionale in nessuno dei tre siti; il modesto aumento in inverno nell'area fiorentina è prevalentemente da imputarsi alla scarsa circolazione verticale delle masse d'aria in tale stagione.

Il solfato, prevalentemente proveniente da fonti localizzate in ambito regionale (soprattutto da impianti termoelettrici per la produzione di energia), mostra una scarsa stagionalità, con valori leggermente superiori alla media in primavera e estate, soprattutto nel sito di LMG, quando si verificano le migliori condizioni per una più veloce distribuzione delle masse d'aria su scala regionale e quando l'irraggiamento solare rende più efficiente l'ossidazione atmosferica delle emissioni di SO_2 a SO_4^{2-} . Il carattere regionale della distribuzione di questo ione risulta evidente anche analizzando il suo andamento temporale nelle tre stazioni: per confronto si riporta anche il profilo dei solfati relativo alla stazione di MFS (**figura 3.5**).

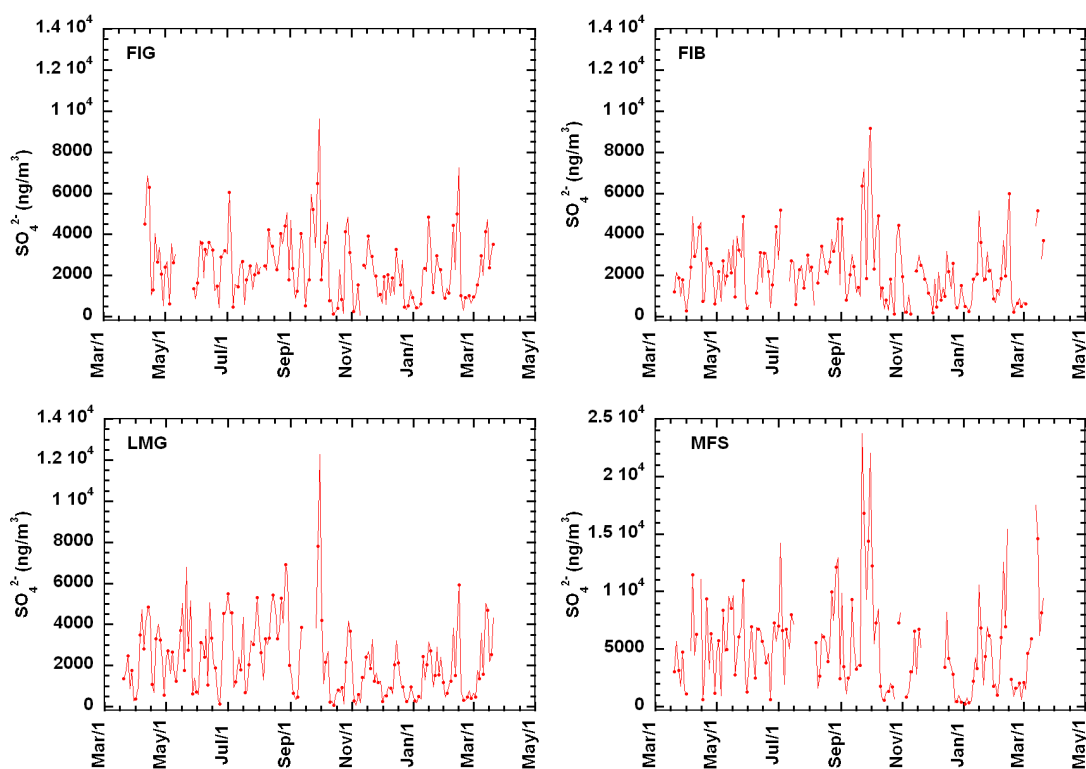


Fig 3.5 Profilo temporale della concentrazione di SO_4^{2-} nelle stazioni di FIG, FIB, LMG e MFS

I nitrati, al contrario, principalmente prodotti a seguito dell'ossidazione atmosferica degli NO_x emessi nei processi di combustione, mostrano un ben definito massimo invernale nei due siti urbani. Il netto comportamento stagionale e, soprattutto, gli alti valori invernali dei nitrati (con medie 4-5 volte superiori a quelle misurate nel periodo estivo) possono essere spiegati principalmente con la differente importanza

della sorgente riscaldamento nelle varie stagioni. Nel sito di LMG invece questo marcato trend stagionale non è riconoscibile, data la posizione della stazione di campionamento lontana dall'area abitata della città.

3.3.2 Mare

Come già sottolineato la componente marina nei tre siti risulta minoritaria rispetto alla massa totale del particolato campionato durante la campagna PATOS2, ma è comunque interessante il comportamento stagionale di questa sorgente. In figura ne sono riportate la media annuale e stagionale nei tre siti.

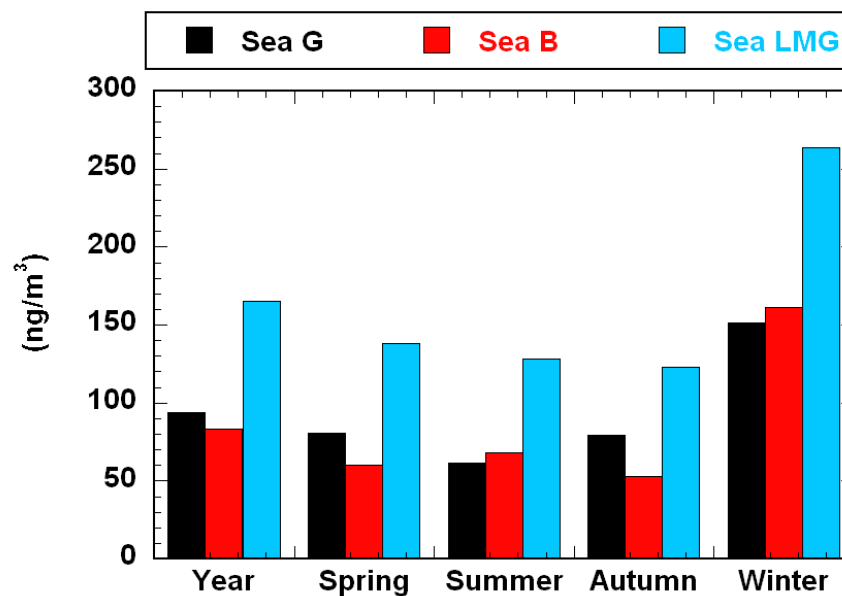


Fig 3.6 Media annua e stagionale della componente marina del PM_{2,5} nei tre siti di PATOS2

Durante la stagione fredda si assiste ad un aumento del contributo della sorgente mare dovuto a due principali cause: nel sito costiero il trasporto di spray marino è più efficiente d'inverno, grazie ad un regime di venti più intenso e con direzione verso la terraferma; per quanto riguarda i due siti fiorentini invece, l'incremento nella concentrazione è essenzialmente dovuto alle condizioni di più basso PBL e alla

formazione di strati di inversione termica che impediscono la diluizione verticale degli inquinanti.

3.3.3 Crostale

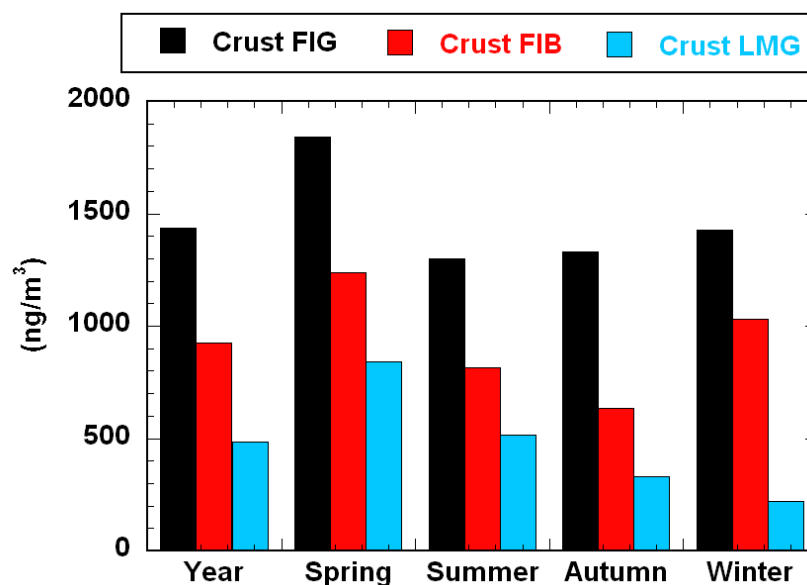


Fig 3.8 Media annua e stagionale della componente crostale del $PM_{2.5}$ nei tre siti di PATOS2

In **figura 3.8** è mostrato l'andamento stagionale della componente crostale del $PM_{2.5}$ nei tre siti toscani. La concentrazione è stata ricostruita con la formula proposta da **Mason (1966)**, che tiene conto del contributo in ossidi degli elementi. Il Silicio e l'Alluminio e il Titanio sono stati quantificati attraverso la misura PIXE. Mediamente nell'anno di campionamento il contributo percentuale della componente crostale è circa il 3-4% della massa totale ricostruita, con una stagionalità evidente soprattutto per quanto riguarda il sito costiero di LMG; infatti durante il periodo

primaverile ed estivo si registra un incremento nella concentrazione dovuto essenzialmente a condizioni meteorologiche più favorevoli (ad esempio scarse precipitazioni ed bassa umidità) e alla maggior frequenza di input di dust da trasporto a lungo raggio. Nei due siti cittadini si può notare che al massimo primaverile, concorde con quello registrato a LMG, si accompagna un incremento delle concentrazioni nell'inverno: questo aumento è da imputarsi principalmente alle dinamiche meteorologiche che riguardano il PBL in questa stagione, ma anche al risollevalimento di polveri dovute all'incremento del traffico in prossimità delle stazioni di campionamento nei mesi più freddi. Se si osservano i profili temporali riportati in **figura 3.9** appare evidente come, relativamente a questa frazione dimensionale del particolato atmosferico, il contributo del suolo risulti molto scarso, perché solitamente associato alla frazione più grossolana dell'aerosol. Durante il mese di Maggio 2009 però si osserva un incremento della concentrazione della componente crostale che arriva, per alcuni giorni, a spiegare circa il 20% del carico atmosferico di $PM_{2.5}$.

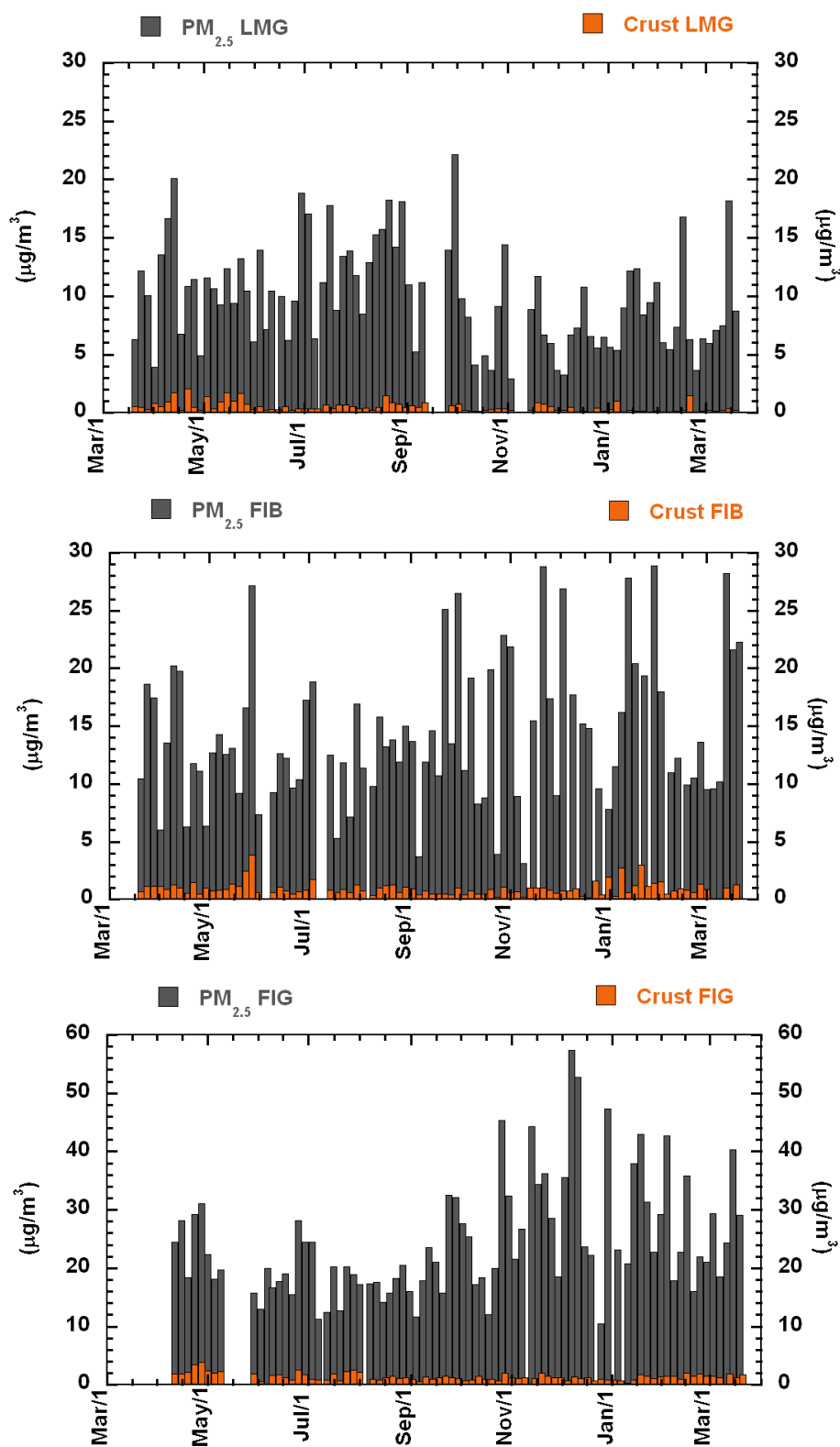


Fig 3.9 Confronto tra componente crostale e $PM_{2.5}$ nei tre siti di PATOS 2

Se si osserva l'andamento temporale delle due specie che meglio caratterizzano il profilo chimico della componente crostale, cioè Silicio ed Alluminio, si evidenzia un picco di concentrazione di questi metalli nei giorni di incremento del contributo crostale (**figura 3.10**). È quindi stato necessario andare ad analizzare le retrotraiettorie delle masse d'aria in arrivo sul punto di campionamento nei giorni di interesse (**figura 3.11**), allo scopo di individuare l'origine delle polveri: lo studio ha indicato il Sahara come area sorgente. Sempre attraverso l'analisi della provenienza delle polveri tramite backtrajectories sono stati selezionati i giorni nei quali la sorgente Sahara sembrava essere dominante ed è stato studiato il rapporto dei marker crostali nei "giorni Sahara" e nei "giorni non Sahara". I risultati sono riportati in **tabella 3.3**. Per quanto riguarda il rapporto Si/Al si nota come questo sia caratteristico per l'area di provenienza delle polveri, mostrando valori simili in tutte e tre le stazioni nei giorni "Sahara" e "non Sahara" e potendo quindi essere utilizzato come un marker su scala regionale per identificare le intrusioni di dust desertico. Al contrario gli altri rapporti tra metalli tipicamente crostali quali Ferro e Calcio appaiono piuttosto eterogenei nei differenti siti a prescindere dall'area di provenienza dell'aerosol: questo è da ricondurre al fatto che, per questi elementi, sono presenti anche ulteriori sorgenti puntuali non trascurabili (ad esempio il traffico veicolare) e variabili in funzione della tipologia del sito stesso.

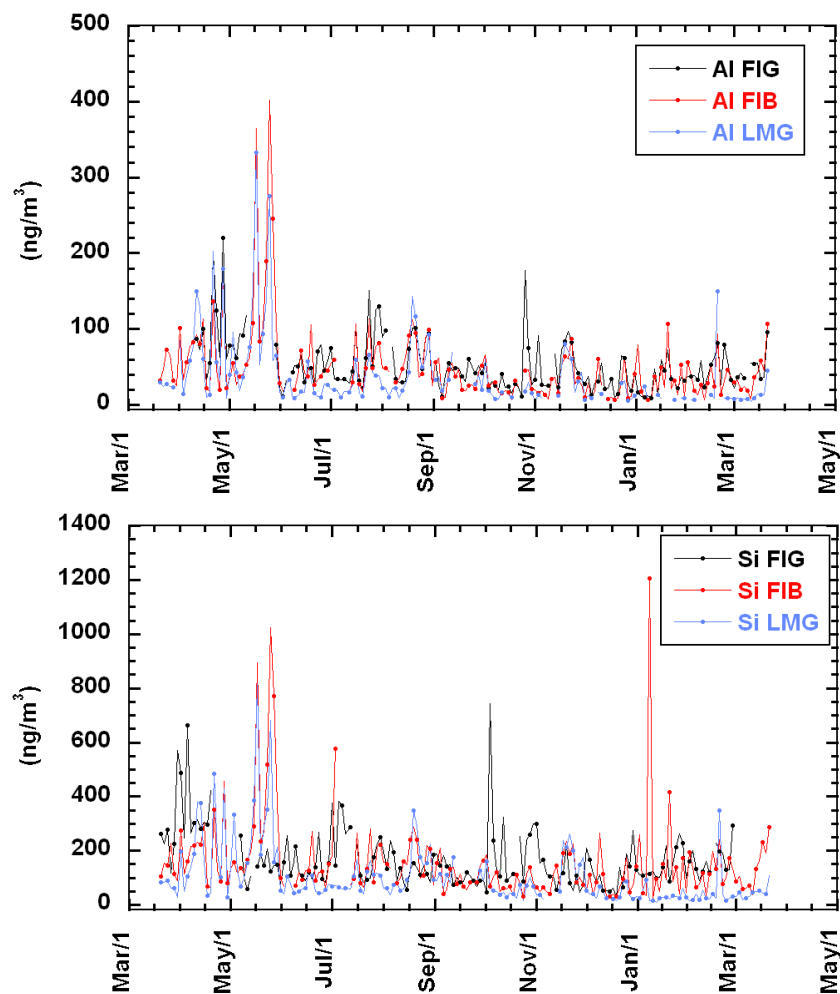


Fig 3.10 Andamento temporale del Si e dell'Al nei tre siti di PATOS 2

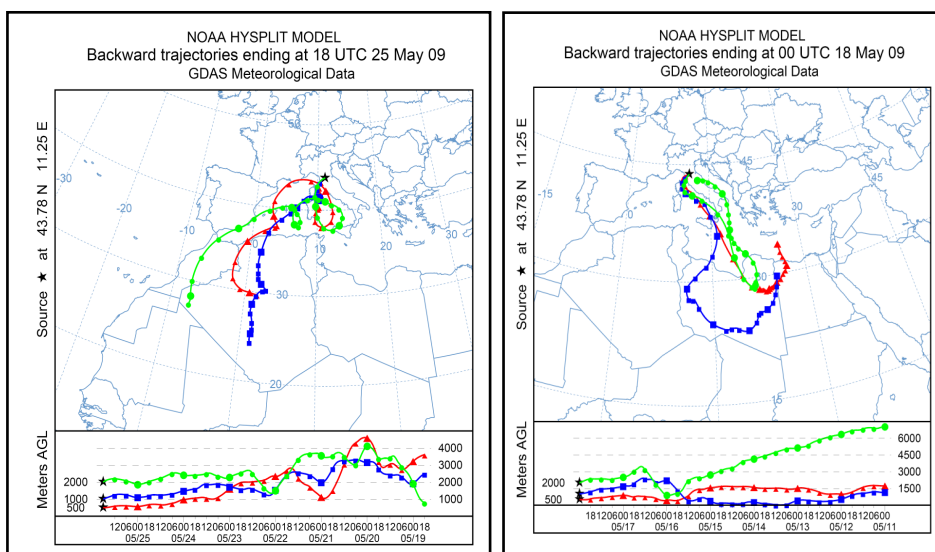


Fig 3.11 Retrotraiettorie delle masse d'aria in arrivo sulla toscana nei giorni di picco di Si e Al

PM2.5		Al/Fe	Si/Fe	Al/Ca	Si/Ca	Si/Al
LMG	Sahara	1.37	3.4	1.05	2.6	2.5
	Non Sahara	0.70	2.4	0.55	1.9	3.7
FIB	Sahara	0.91	2.4	0.71	1.8	2.6
	Non Sahara	0.43	1.3	0.36	1.2	3.5
FIG	Sahara	0.42	1.1	0.60	1.5	2.7
	Non Sahara	0.16	0.5	0.27	0.9	3.5

Tab 3.3 Rapporti medi caratteristici nei tre siti durante episodi di intrusione Sahariana e durante il resto del periodo di campionamento

3.3.4 Componente carboniosa

La misura effettuata attraverso SUNSET permette di distinguere carbonio organico ed elementare, quantificando in entrambe le specie il contenuto di carbonio (vedi capitolo 2); la determinazione corrisponde dunque al contenuto effettivo della frazione EC, ma sottostima da un punto di vista gravimetrico, il peso dell'OC. Si deve infatti tenere conto che il carbonio si presenta spesso legato ad altri elementi, spesso H, N e O, quindi è necessario convertire la concentrazione di OC misurata in una quantità che tenga conto dei composti organici presenti nel particolato.

Per il calcolo del Materiale Organico Particolato (POM) a partire dalla concentrazione misurata di OC è stato utilizzato l'approccio proposto da **Turpin e Lim (2001)**. Gli autori suggeriscono di considerare dei fattori moltiplicativi nel range 1.6 ± 0.2 e 2.1 ± 0.2 a seconda se l'aerosol sia urbano o meno. È da sottolineare come nella letteratura sia possibile trovare riferimenti a fattori differenti per differenti tipologie di sito (**Flament et al. 2011; Puxbaum et al. 2003; Sciare et al. 2005 riferimenti ivi indicati**). Alla luce di questo sono stati scelti i fattori 1.7, 1.6, 1.4 e 1.3 per MFS, LMG, FIB e FIG rispettivamente.

Per la distinzione del POM in primario o secondario è stato utilizzato il metodo noto in letteratura come metodo dell'EC tracciante che permette di discriminare i contributi relativi di POM primario (impresso in atmosfera direttamente da processi di combustione o, per la frazione *coarse*, da processi meccanici, associati all'emissione di polline e spore, parti vegetali, materiale organico del suolo e polveri

di pneumatici) e secondario (originato da reazioni fotochimiche e dalla successiva conversione gas-particella di composti organici volatili presenti nell'atmosfera sia come risultato della condensazione di composti volatili a bassa tensione di vapore nel caso in cui le concentrazioni superino i livelli di saturazione, sia dall'adsorbimento fisico o chimico di specie gassose sulla superficie di particelle in condizioni di sub-saturazione). Utilizzando un marker univoco delle emissioni primarie (EC) e conoscendo il rapporto (POM/EC) caratteristico delle sorgenti primarie, è possibile calcolare POM_{prim} (e per differenza dal POM totale il POM_{sec}) per ogni campione con la seguente formula:

$$POM_{prim} = (POM/EC)_{prim} \times EC$$

Il rapporto $(POM/EC)_{prim}$ non ha un valore universalmente valido, ma dipende dal tipo delle sorgenti emissive e presenta una grande variabilità spaziale. Grazie all'esteso data set ottenuto, è stato possibile ricavare questo valore riportando per ogni campione il rapporto (POM/EC) in funzione di EC e determinando il valore del rapporto a cui tende l'iperbole ottenuta per valori alti di EC (per i quali è lecito pensare che la sorgente primaria sia dominante (ovvero, che la sorgente secondaria di carbonio organico tenda a 0). I grafici riportati nella figura seguente (**Fig 3.12**) mostrano che il valore del rapporto $(POM/EC)_{prim}$ determinato per i tre siti è pari a 0.7 per FIG, 2.5 per FIB e 4 per LMG. Valori vicino a 1 del rapporto $(OC/EC)_{prim}$ sono stati misurati in siti urbani caratterizzati da elevati contributi della sorgente traffico

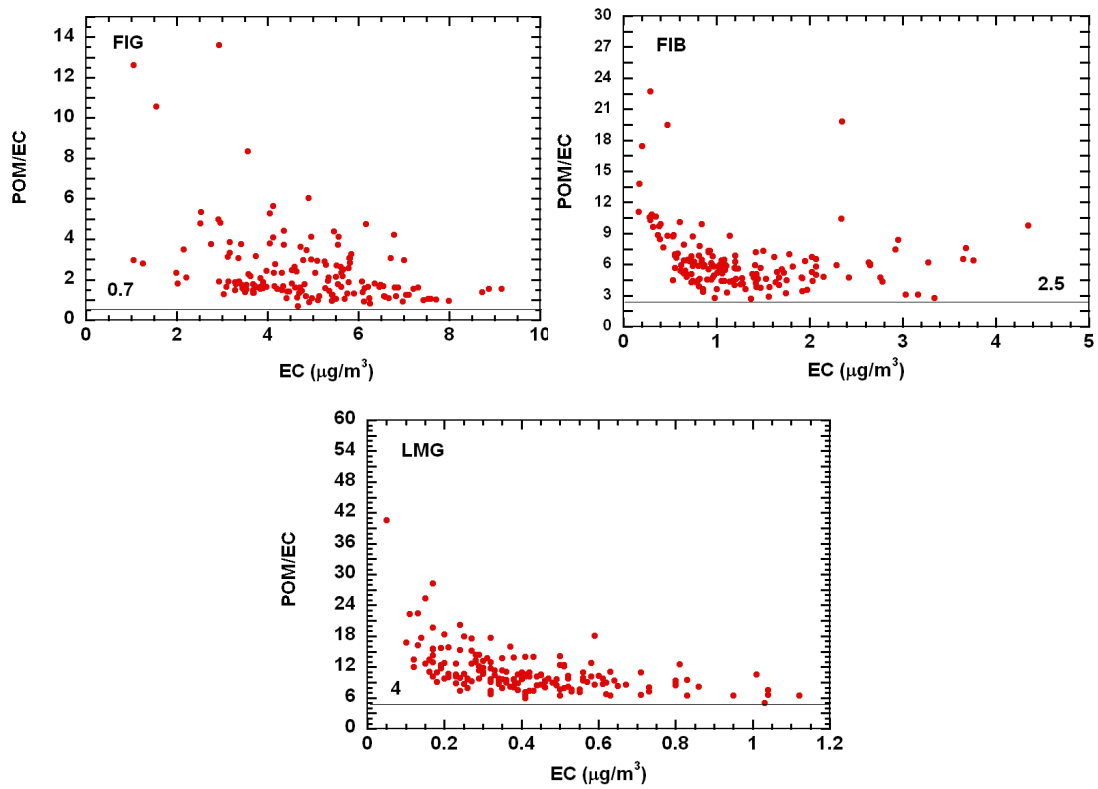


Fig 3.12: Calcolo dei coefficienti caratteristici per ciascun sito per ricostruire la componente POM primaria e secondaria

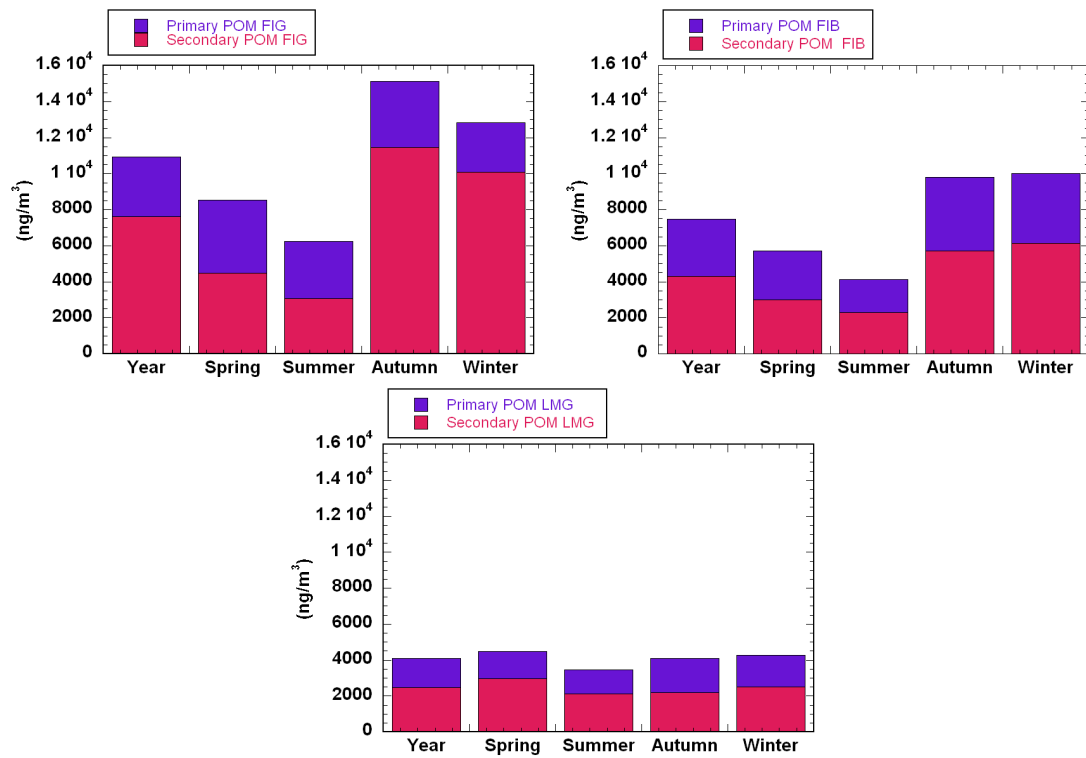


Fig 3.13: Media annuale e suddivisa per stagione della componente POM primaria e secondaria e loro contributo relativo

In **figura 3.13** sono riportate le distribuzioni medie stagionali per ognuno dei tre siti della componente carboniosa organica relative alla frazione primaria e secondaria: in tutte le stazioni la componente secondaria risulta essere dominante, specialmente nel sito periferico di Livorno a causa della sua lontananza da sorgenti dirette di emissione come, ad esempio gli scarichi veicolari. Nei due siti cittadini invece la componente organica primaria acquista rilevanza, in particolare nel sito più legato al traffico.

In **figura 3.14** è invece riportata la media stagionale della componente EC. Appare estremamente evidente come questa sia importante nel sito di FIG rispetto ai restanti due nei quali la relativa lontananza dalle sorgenti legate alla combustione spiega le concentrazioni fino a due ordini di grandezza più basse (LMG rispetto a FIG) su media annua.

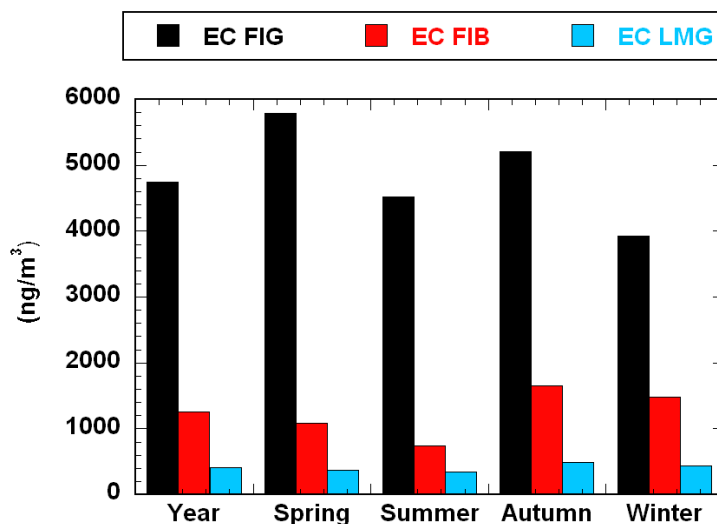


Fig 3.14 Media annua e stagionale della componente EC del PM_{2.5} nei tre siti di PATOS 2

3.3.4 Metalli

Il contributo al carico atmosferico dei metalli è in genere distribuito tra la componente crostale e una componente antropica che include i restanti elementi che sono riconosciuti accompagnare le emissioni legate all'attività umana (traffico, industrie, rifiuti). I metalli legati a questa ultima componente non sono stati considerati nella ricostruzione della massa del $PM_{2.5}$, in quanto risultano trascurabili a livello di concentrazione atmosferica del particolato, ma la loro caratterizzazione è comunque necessaria sia per comprendere la pericolosità a livello ambientale del particolato sia perché i metalli si dimostrano essere eccellenti marker per determinare il profilo delle sorgenti che influiscono nelle varie tipologie di sito, anche con approcci statistici.

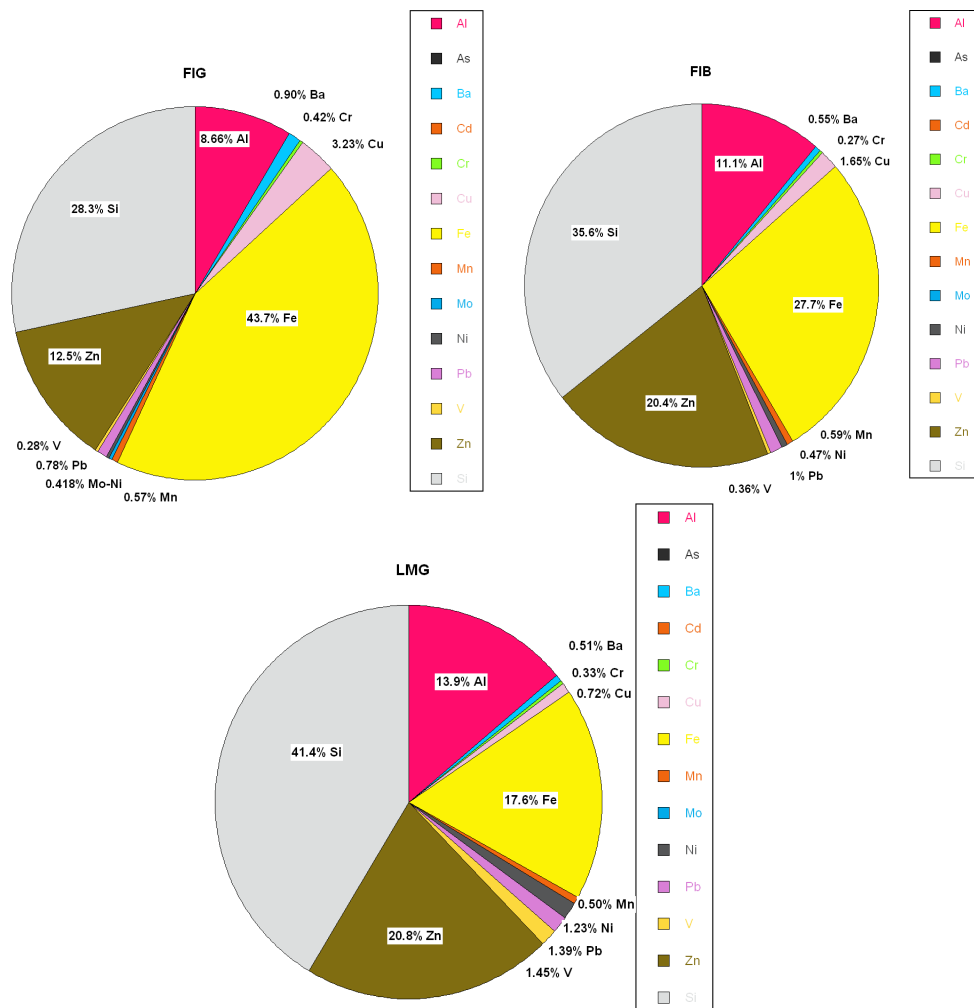
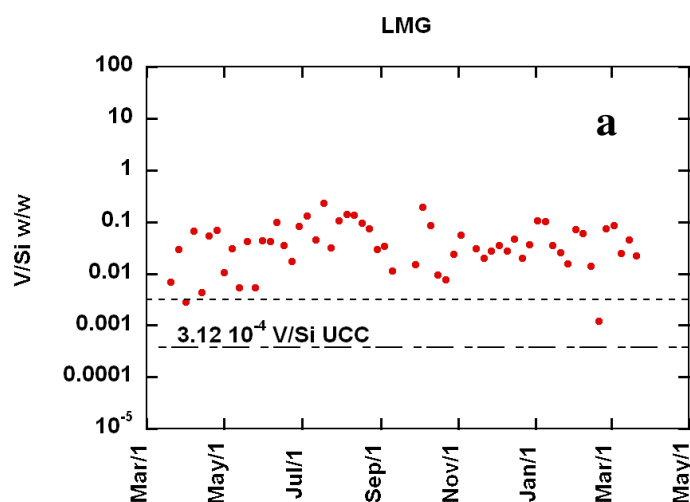


Fig 3.15 Distribuzione percentuale dei metalli nei tre siti del progetto PATOS 2.

A questo proposito se si analizza la distribuzione percentuale dei metalli nei tre siti di campionamento, mostrata in **figura 3.15**, appare evidente come i contributi delle varie specie siano differenti a seconda della tipologia della stazione. Infatti, se ad esempio si osservano le distribuzioni di Ferro e Rame, si può notare come le percentuali relative al sito urbano di traffico risultino essere molto più rilevanti rispetto ai restanti due, con il Ferro che spiega circa oltre il 40% del contributo totale dei metalli a Firenze Gramsci. Nel sito costiero di Livorno invece risultano interessanti i comportamenti di Vanadio e Nichel, noti in letteratura come traccianti di emissioni di combustioni di frazioni pesanti del gasolio da attività portuali (**Becagli et al 2012 e riferimenti ivi riportati**); in particolare la distribuzione percentuale, pur sottolineando un basso contributo al totale di metalli, mostra una evidente maggiore importanza di questi due elementi proprio nel sito in prossimità del porto più importante della Toscana. È stato valutato per entrambi i metalli l'arricchimento rispetto alla crosta terrestre (**figura 3.16**) valutando il loro rapporto con il Silicio: i valori per tutti i campioni sono risultati essere sempre superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto al rapporto UCC evidenziando per i due elementi una sorgente non crostale.



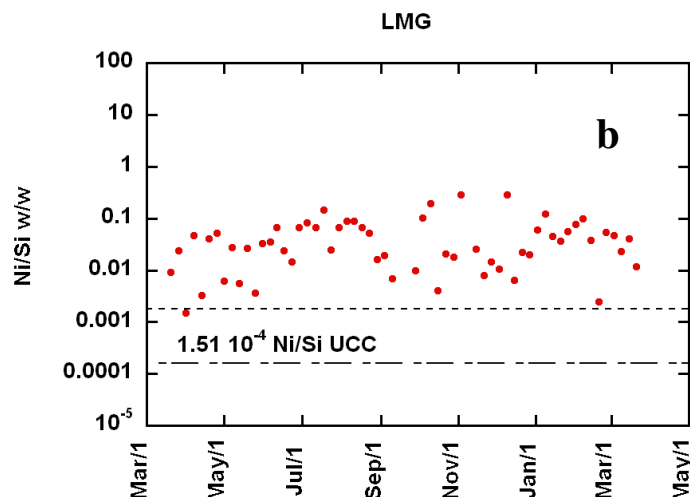


Fig 3.16 Arricchimento di V (a) e Ni (b) rispetto alla crosta terrestre nel sito di LMG. Il rapporto teorico UCC è stato calcolato secondo quanto riportato in **Henderson (2009)**

Inoltre, l'analisi del profilo temporale del Vanadio e del Nichel riportato in **figura 3.18**, e lo scatter plot mostrato in **figura 3.17**, mostrano un'ottima correlazione tra i due metalli ($R=0.96$) che indica verosimilmente un'origine comune. I valori massimi di concentrazione si registrano nel periodo estivo e sono dovuti ad un aumento di intensità della sorgente nella stagione calda: questo sembra essere in accordo con l'attività portuale di Livorno, che durante l'estate registra un forte incremento legato all'aumento del traffico navale turistico da e per le Isole. Se poi si osserva il regime del vento in concomitanza dei picchi simultanei di V e Ni è possibile notare come l'aria provenga prevalentemente dal quadrante NO – O, ovvero, rispetto al punto di campionamento, dalla direzione dell'area portuale; in **figura 3.19** è mostrata un'immagine satellitare che evidenzia la posizione della stazione di LMG rispetto alla costa Tirrenica e al porto (in rosso) mentre in **figura 3.20**, a titolo di esempio, si riporta la situazione dei venti per l'evento del 30 Giugno 2009.

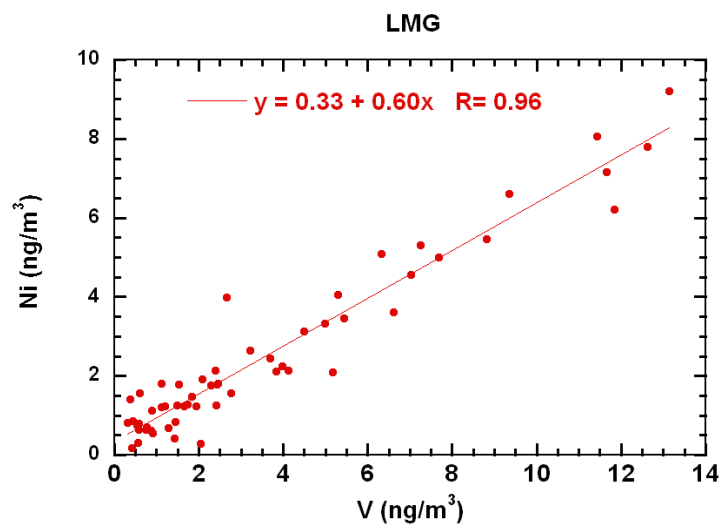


Fig 3.17 Correlazione tra Ni e V nel sito di LMG

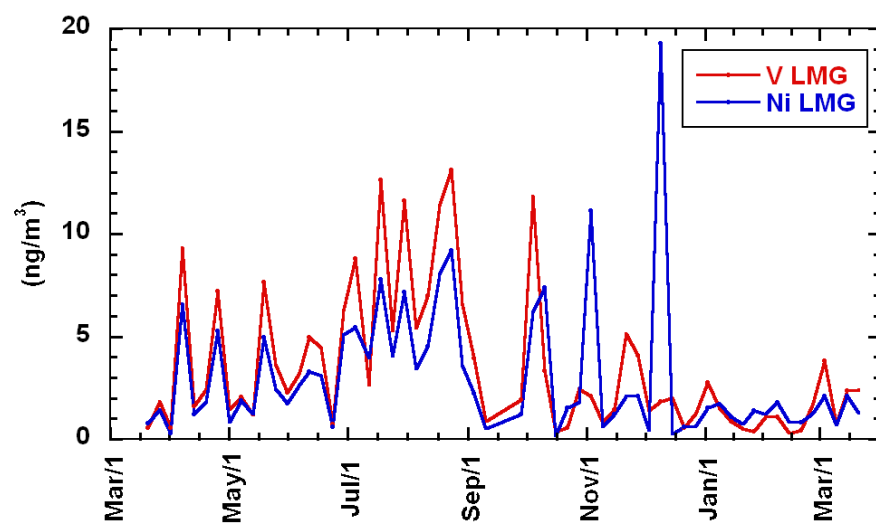


Fig 3.18 Andamento temporale delle concentrazioni atmosferiche di V e Ni nel sito di LMG

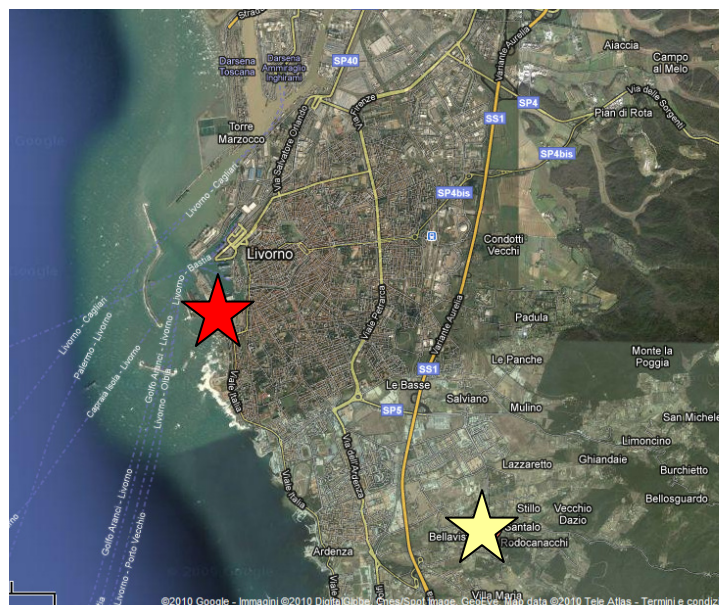


Fig 3.19: Immagine satellitare dell'area di Livorno: in rosso il porto, in giallo il sito di LMG

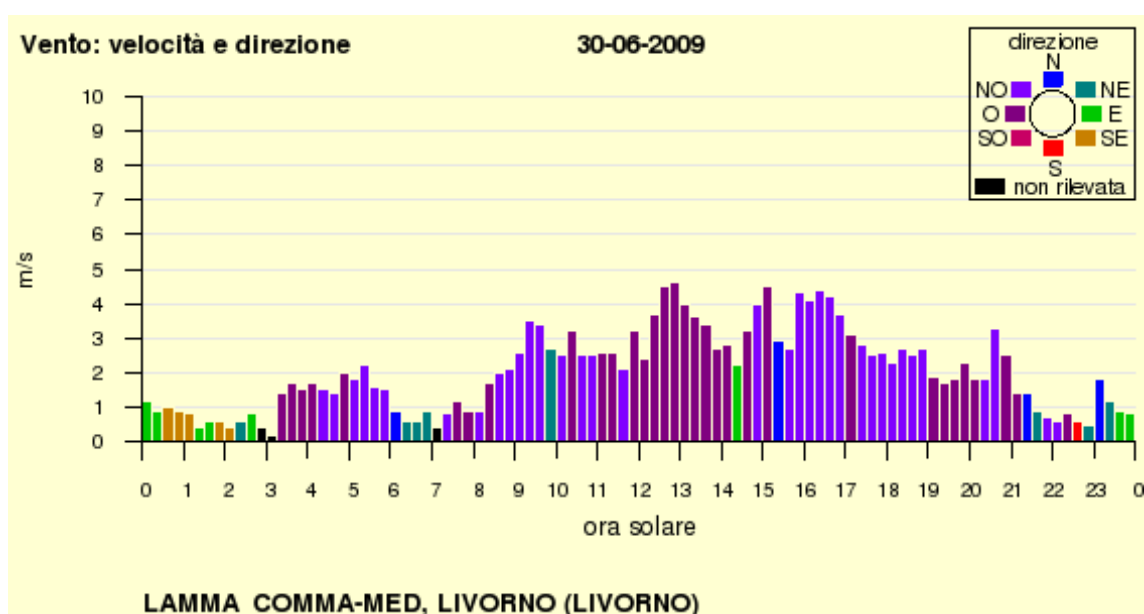


Fig 3.20 Profilo giornaliero della direzione e della velocità dei venti per il 30 Giugno 2009 a Livorno

La pendenza della retta del grafico di **figura 3.17** è risultata essere di 0.6, un valore diverso da quanto riportato in letteratura per la combustione di frazioni pesanti del gasolio, ma è comunque da sottolineare come per questa sorgente i valori di tale

rapporto risultino essere compresi in un range piuttosto ampio ed estremamente dipendente dalla tipologia sia del combustibile utilizzato che del tipo di scarico di emissione (**Becagli et al 2012**).

3.3.5 Metalli normati

Il D.Lgs. n. 155/2010 indica, per Nichel, Arsenico e Cadmio il valore obiettivo di 20, 6 e 3 ng/m³ rispettivamente, come media annua da raggiungersi entro il 31 Dicembre 2012. Lo stesso decreto indica anche la soglia di valutazione superiore (in percentuale del valore obiettivo) di 14 (70%), 3.6 (60%) e 3 (60%) ng/m³ e la soglia di valutazione inferiore (in percentuale del valore obiettivo) di 10 (50%), 2.4 (40%) e 2 (40%) ng/m³. Nelle stazioni monitorate, le concentrazioni medie sono risultate sempre nettamente inferiori ai limiti imposti, anche ai valori relativi alla soglia di valutazione inferiore. Per il periodo interessato dai campionamenti, quindi, le concentrazioni atmosferiche di Ni, As e Cd soddisfano i requisiti imposti per la valutazione della qualità dell'aria. In **figura 3.21 e seguenti** si riportano i grafici relativi a tali metalli.

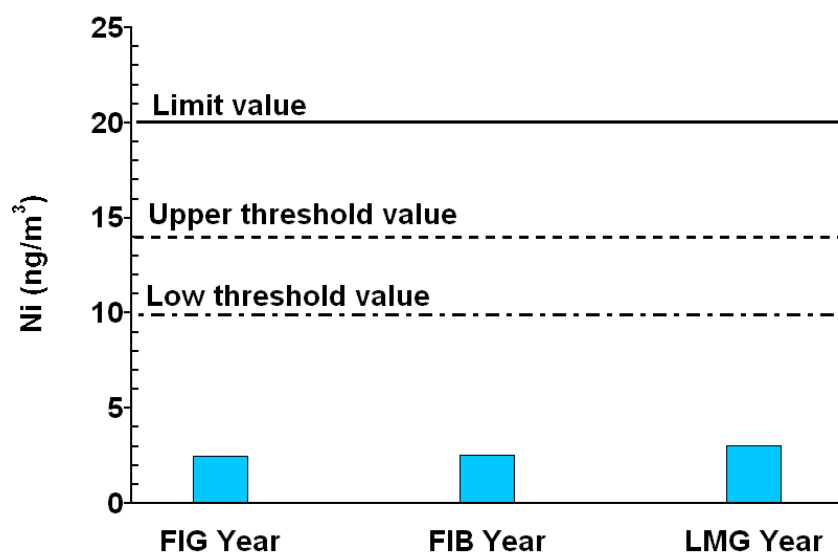


Fig 3.21 Medie stagionali della concentrazione atmosferica di Ni nelle stazioni di FIG, FIB e LMG

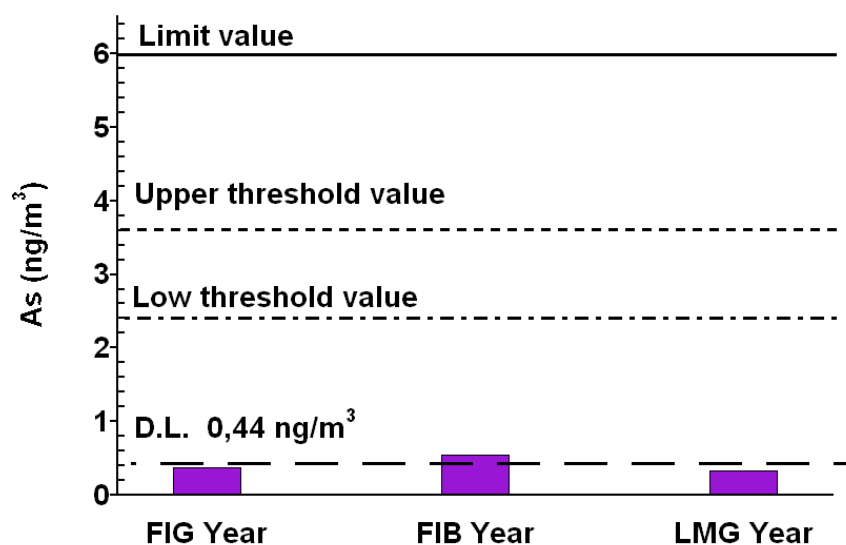


Fig 3.22 Medie stagionali della concentrazione atmosferica di As nelle stazioni di FIG, FIB e LMG

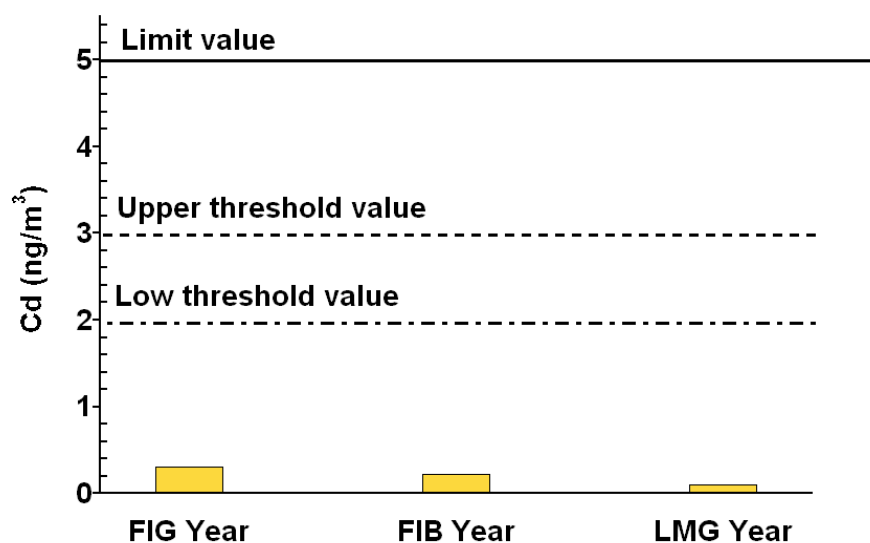


Fig 3.23 Medie stagionali della concentrazione atmosferica di Cd nelle stazioni di FIG, FIB e LMG

Anche la concentrazione atmosferica del piombo (**figura 3.24**) ha dei limiti imposti da una direttiva della comunità europea, e in particolare dalla 1999/30/CE, che stabilisce per questo elemento il valore limite di $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annua. Come si può notare in figura 3.24, nelle stazioni del progetto PATOS2, le concentrazioni

medie annue sono sempre ben al di sotto (quasi di 2 ordini di grandezza) rispetto ai valori imposti dalla vigente legislazione. È comunque da tener presente che la normativa inerente i valori limiti per il piombo è precedente al ritiro dal mercato delle benzine “rosse” e quindi si riferisce ad una situazione ben differente dall’attuale, a conferma dell’efficacia, in termini di mitigazione dell’inquinamento da Pb, della restrizione del suo uso come antidetonante nei carburanti.

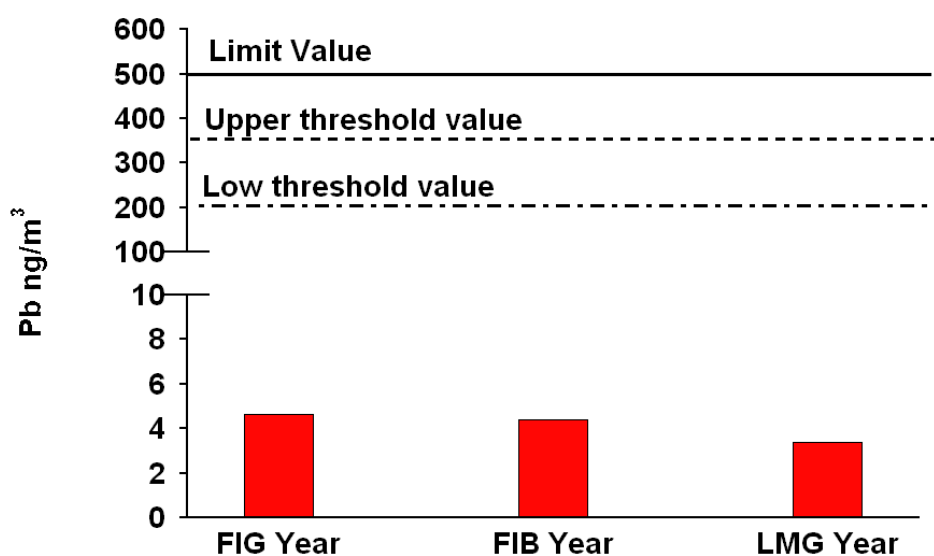


Fig 3.24 Medie stagionali della concentrazione atmosferica di Pb nelle stazioni di FIG, FIB e LMG

3.3.5 Analisi Statistica PMF

La PMF (Positive Matrix Factorization) è un modello statistico “a recettore” utile per il calcolo delle varie sorgenti al particolato atmosferico. Questo modello consente l’identificazione delle fonti del particolato (*source apportionment*) a partire dalla concentrazione delle diverse specie chimiche nel *recettore* (sito di campionamento). Viene quindi effettuata un’analisi del bilancio di massa per dare un nome ed un peso alle fonti di particolato. Per effettuare analisi di questo tipo è necessario avere un ampio data set, sia in termini di numero di campioni che in quelli di numero di specie determinate. Il data set di PATOS2 è stato valutato idoneo per l’applicazione di questo modello statistico.

Se si hanno m specie in n campioni le concentrazioni vengono ricostruite come somma dei contributi di p sorgenti indipendenti:

$$x_{ij} = \sum g_{ik} \cdot f_{kj}$$

con:

x_{ij} = concentrazione della j-esima specie nell'i-esimo campione

g_{ik} = contributo della k-esima sorgente nell' i-esimo campione

f_{kj} = frazione della j-esima specie nel PM della k-esima sorgente

Con il modello a recettore si determinano 2 matrici, una dei pesi (G) ed una dei profili (F), partendo dalla misura dei parametri chimici. È un modello quindi complesso, ma in grado di fornire due informazioni basilari per ogni sorgente quali il suo peso ed il suo contributo.

Per poter applicare la PMF si parte da alcune ipotesi date a priori per valide, ovvero:

- Tutte le sorgenti che danno un significativo contributo vengono identificate.
- Le diverse sorgenti non subiscono variazioni del loro profilo chimico sia in termini temporali che spaziali (non ci sono fluttuazioni legate al trasporto o variazioni di composizione in una data sorgente)
- Perché il modello riesca a distinguere il contributo delle sorgenti queste devono essere indipendenti

Alla luce di queste affermazioni appare chiaro che vi sono senza dubbio dei limiti nell'applicazione del modello, ad esempio se si vogliono caratterizzare processi industriali variabili nel tempo o differenti tipologie di dust minerale o considerare composti instabili come quelli che compongono l'aerosol secondario. È però altrettanto vero che più completo e dettagliato è il set di dati in input al modello, e più caratteristici della sorgente sono i marker, più completo ed affidabile sarà il *source apportionment*.

In **figura 3.25** sono riportate le ricostruzioni delle sorgenti ottenute tramite PMF per i siti di FIB e FIG.

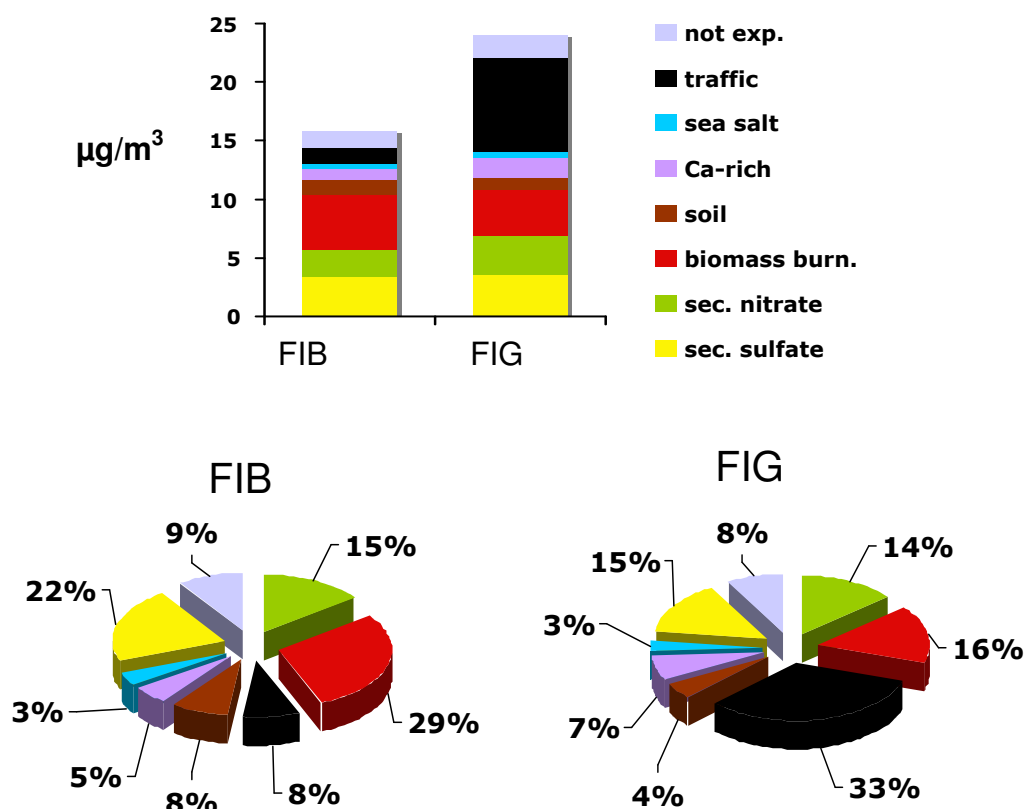


Fig 3.25 Contributi medi delle sorgenti identificate al PM 2.5

In entrambi i siti sono state identificate sette sorgenti: nel sito urbano di FIG, come atteso, la sorgente con il maggior peso è quella legata al traffico (33%), mentre nell'altro sito contribuisce solo per l'8%. Questa sorgente è caratterizzata dalla presenza di EC ed OC insieme a Fe, Cu e Zn (**figura 3.26**). Questi metalli risultano molto importanti nella ricostruzione delle sorgenti in quanto, anche se presenti nel PM in concentrazioni molto basse, risultano essere specifici elementi traccianti di questa sorgente (circa il 60% di Fe e Cu appartengono alla sorgente traffico con coefficienti di correlazioni molto elevati). Il dato relativo all'importanza nei metalli in questo sito è in accordo con quanto detto riguardo alla **figura 3.15**. Da un punto di vista temporale vediamo che la sorgente traffico non varia molto la sua intensità, con valori mediamente intorno a $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$

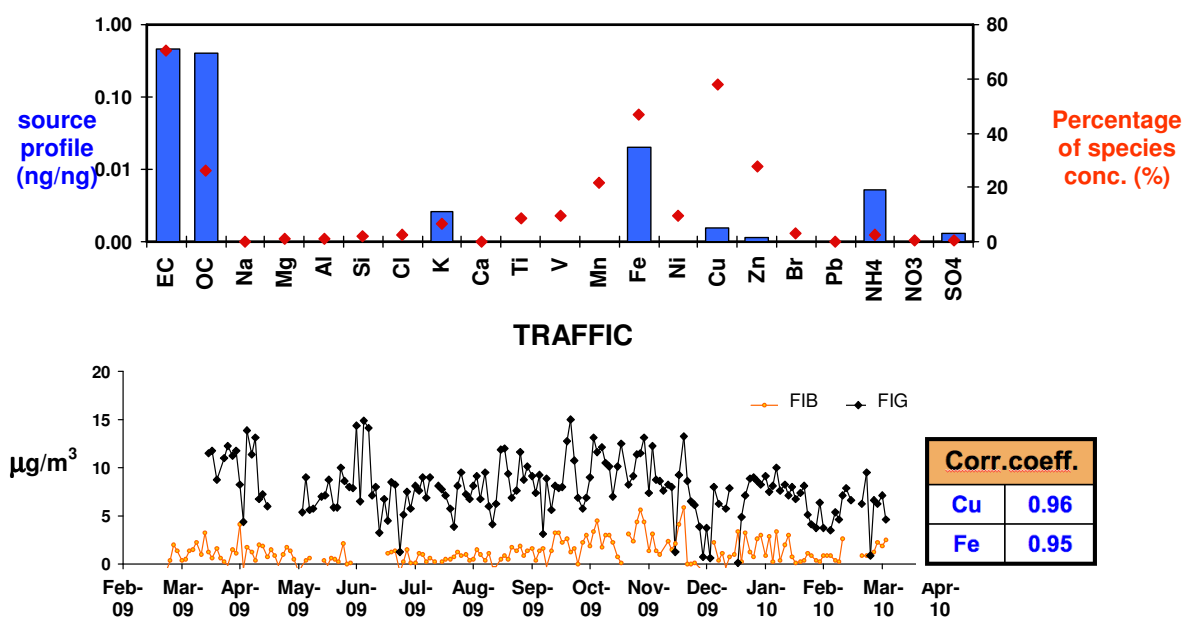


Fig 3.26 Profilo chimico e temporale della sorgente traffico nei siti di FIB e FIG

Si riporta inoltre in **figura 3.27** il profilo chimico e temporale della sorgente biomass burning, risultata essere molto importante nel sito di FIB (29 %). Questa sorgente è caratterizzata ancora una volta da OC ed EC e da K (tipico marker delle combustioni di biomassa). La sua intensità è stagionale, con valori massimi nella stagione fredda: infatti in inverno le combustioni di biomassa, legate ad esempio al riscaldamento domestico (pellets, legna) aumentano, causando il picco della sorgente specifica.

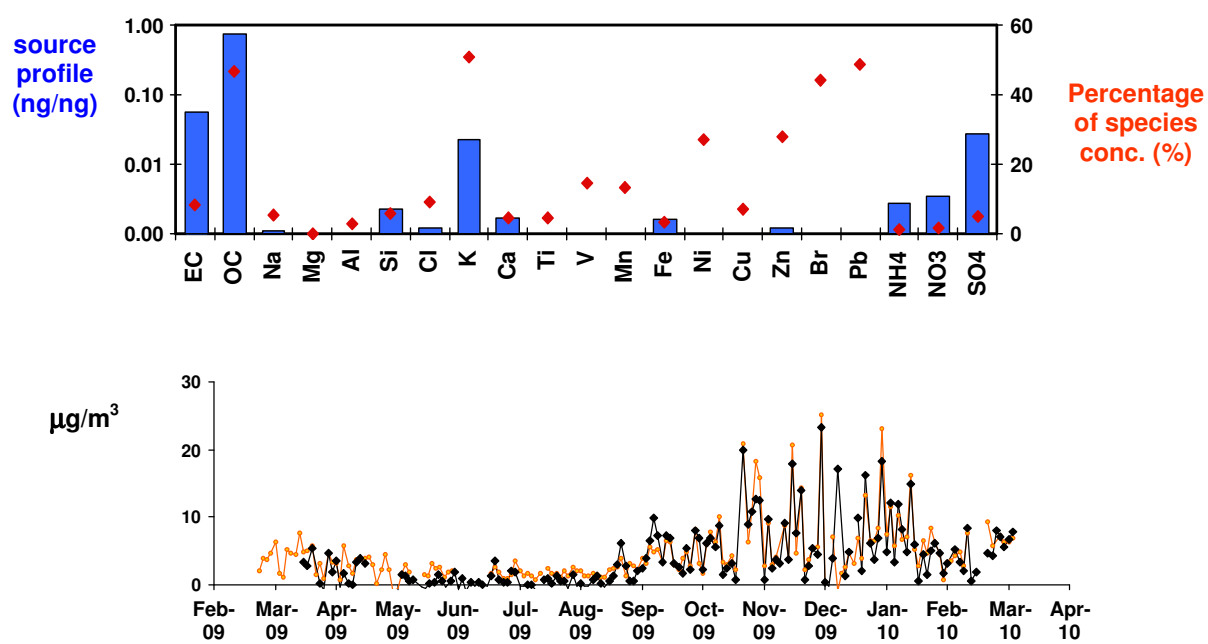


Fig 3.27 Profilo chimico e temporale della sorgente traffico nei siti di FIB e FIG

Capitolo 4 – Aerosol da aree a medio grado di antropizzazione: Lampedusa

In siti nei quali l'avvezione delle masse d'aria domina la distribuzione atmosferica delle particelle, e che sono rappresentativi di situazioni ambientali su scala regionale, le misure dei parametri chimici e fisici rivestono un ruolo cruciale nella valutazione dell'impatto degli aerosol sugli ecosistemi. La conduzione di questo tipo di studi in luoghi scarsamente influenzati dalle emissioni antropiche è in grado di fornire importanti informazioni sulle dinamiche che avvengono su scala regionale e di supportare con dati ben calibrati le osservazioni da satellite. Inoltre i siti marini remoti sono stazioni di terra eccellenti dato che alcuni parametri ambientali, come ad esempio l'albedo marina, sono ben noti e più uniformi rispetto alle aree continentali (**Jin and Simpson, 2001**).

Il Mar Mediterraneo, il più vasto mare interno della Terra, si trova in una posizione geografica particolare, racchiuso tra regioni industrializzate e popolate a nord, mentre a sud vi sono grandi aree desertiche. L'aerosol relativo a questo bacino e le sue proprietà risultano quindi essere estremamente complesse e variabili sia in termini di spazio che in termini di stagionalità ed evoluzione temporale. Infatti oltre all'aerosol marino primario, prodotto all'interno del mare stesso, sono fortemente presenti polveri crostali, aerosol derivante da combustioni navali ed industriali e particelle secondarie formatesi durante il trasporto in atmosfera.

I modelli climatici e le misure fisiche “*on field*” sono concordi nel ritenere che il particolato atmosferico della regione ha un effetto importante nei meccanismi che insistono sul forcing radiativo (**Ichoku et al., 2004; Formenti et al., 2002**), di conseguenza l'analisi chimica dell'aerosol campionato in punti strategici nel bacino del Mediterraneo risulta di grande interesse scientifico.

I dati che saranno presentati in questo capitolo sono relativi all'analisi chimica di campioni di aerosol PM₁₀ raccolto con risoluzione giornaliera presso la Stazione di Osservazione Climatica “R. Serao” di Lampedusa nel periodo dal Gennaio 2004 al Dicembre 2008. I dati sono relativi al contenuto ionico (cationi, anioni inorganici e selezionati anioni organici e acidi carbossilici a corta catena) e alla frazione solubile

a pH 1.5 di selezionati metalli; i dati relativi all'analisi PIXE non sono invece disponibile per tutto il periodo di campionamento ma solo per un set più ristretto di campioni. Inoltre saranno utilizzati i dati sulle proprietà ottiche dell'aerosol misurati presso lo stesso sito tramite un radiometro MFRSR (multi-filter rotating shadowband radiometer). Questo strumento è dotato di sette canali che misurano l'irradianza globale e diffusa permettendo la determinazione della profondità ottica della colonna di aerosol (AOD) su 5 lunghezze d'onda differenti (416, 496, 615, 671, and 869 nm) (**Harrison et al., 1994; Pace et al., 2006**).

Infine saranno presentati i dati relativi a campionamenti effettuati con un impattore multistadio (8stadi) nel periodo 17 Maggio 2008 – 20 Giugno 2008; Su questo set di campioni è stato determinato il contenuto ionico e la composizione elementare tramite la stessa metodica ICP proposta per i campioni PM₁₀.

Questi dati sono pubblicati in un lavoro sulla rivista ACP “ Atmospheric Chemistry and Physics” del 2012 (**Becagli et al., 2012**) ed un altro paper è in corso di preparazione per la stessa rivista (**Marconi et al., in prep**).

4.1 Concentrazione atmosferica del PM10

In **figura 4.1 a e b** è riportato il profilo temporale della concentrazione atmosferica del PM10 nel periodo di campionamento.

È possibile notare come in alcuni giorni si siano verificati degli eventi molto intensi che superano in modo netto il valore limite per il PM₁₀ di 50 ng/m³ imposto dalla normativa italiana (**DM n.60, 2 Aprile 2002** in recepimento delle **Direttive Europee 99/30/CE e 69/2000/CE**). L'analisi chimica effettuata ha permesso di stabilire come i superamenti siano da attribuirsi ad input molto consistenti di spray marino e polveri desertiche come verrà spiegato nei paragrafi seguenti.

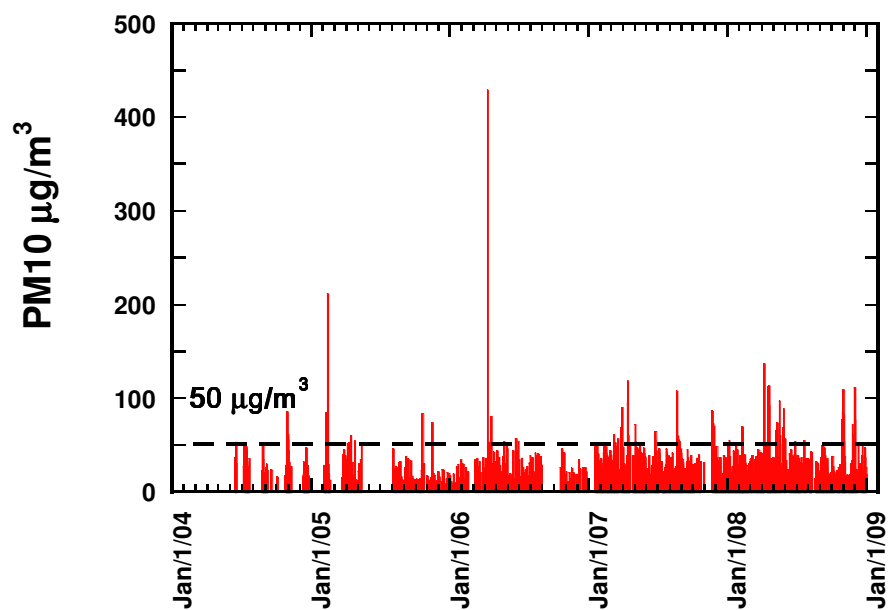


Figura 4.1 a Andamento temporale della concentrazione atmosferica del PM10 a Lampedusa tra il 2004 e il 2008

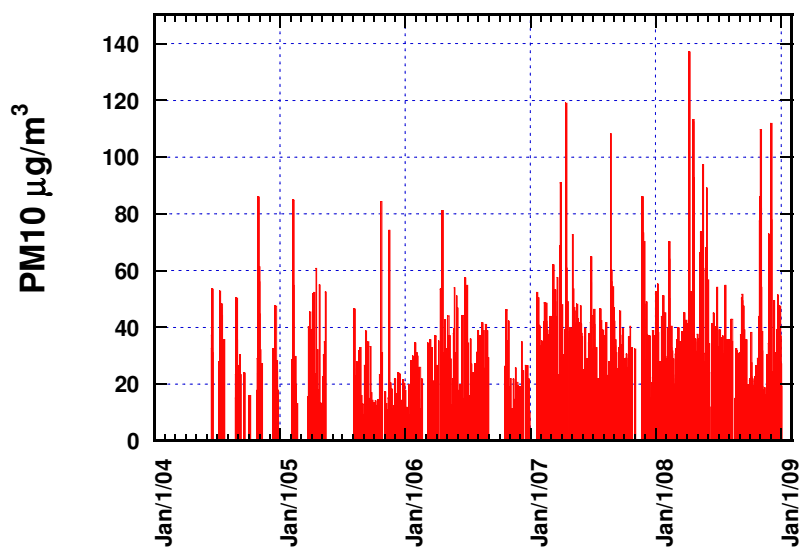


Figura 4.1 b Andamento temporale della concentrazione atmosferica del PM10 a Lampedusa tra il 2004 e il 2008. Sono stati eliminati i 2 spike di concentrazione

4.2 Contributi naturali

4.2.1 Spray marino

Dai profili temporali di Na^+ e Cl^- (**figura 4.2 e 4.3**) si può notare come gli spike di concentrazione del peso, sottolineate nel precedente paragrafo, siano identificabili con quelli dei due ioni che caratterizzano la componente marina dell'aerosol. Nonostante infatti il sodio possa avere anche origine crostale, l'andamento temporale, ma soprattutto il calcolo della componente sea salt e non-sea salt effettuato, ne mostra la dominante origine marina.

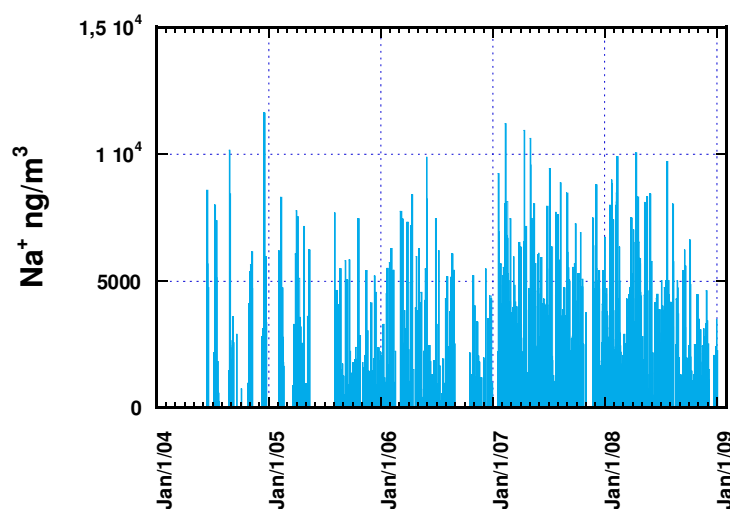


Fig 4.2 Profilo temporale di Na^+ a Lampedusa

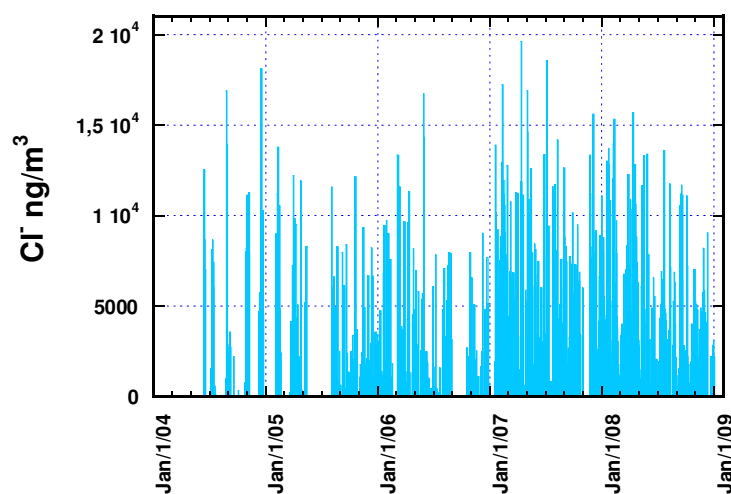


Fig 4.3 Profilo temporale del Cl^- a Lampedusa

In particolare, la frazione di Na non proveniente dallo spray marino a Lampedusa è stata calcolata come mostrato di seguito:

$$[nssNa] = ([Na]/[Al])_{ucc} [Al]_{PIXE}$$

La concentrazione del ssNa è stata poi ottenuta per differenza dalla totale ottenuta per via cromatografica. In **figura 4.4** appare evidente come il contributo crostale sia in tutte le stagioni (si riportano a titolo di esempio i dati 2007 e 2008) trascurabile rispetto a quello marino ($> 1\%$).

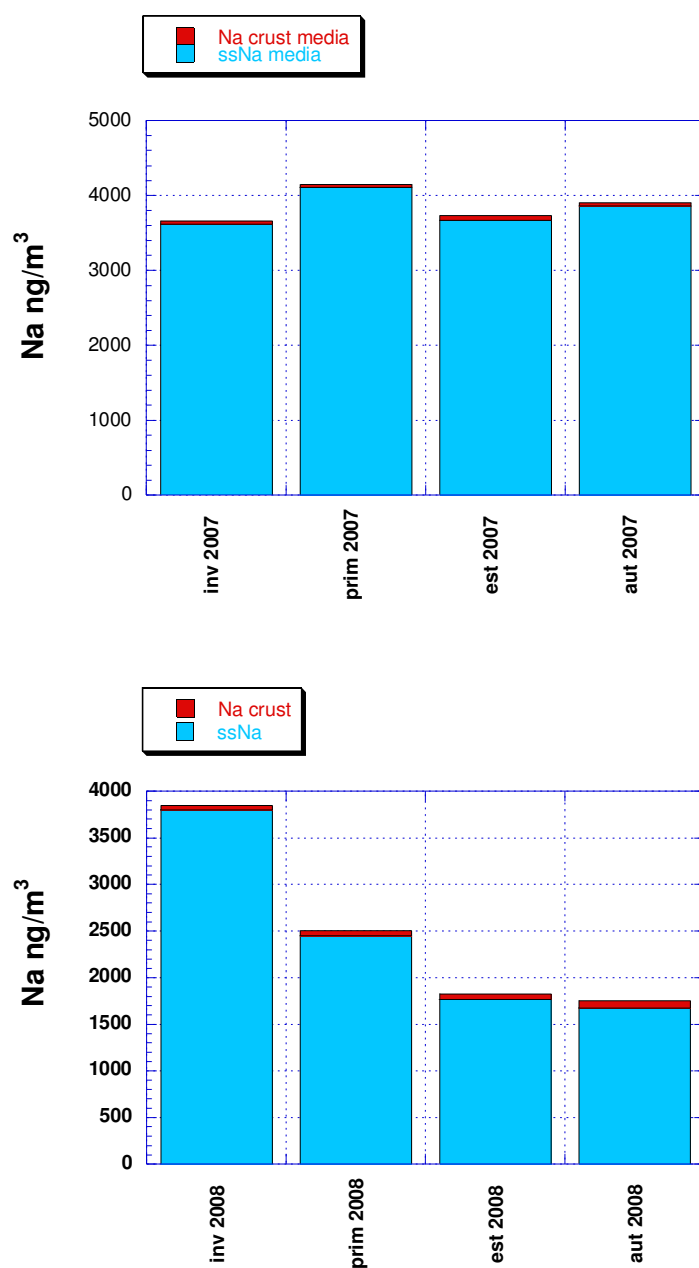


Fig 4.4 Medie stagionali del $[Na_{crust}]$ e $[ssNa]$ durante il 2007 e 2008

Inoltre la correlazione lineare mostrata in **figura 4.5** evidenzia come lo spray marino sia, a Lampedusa, la sorgente dominante anche per i cloruri, con un coefficiente di correlazione lineare di 0.96 ed una pendenza molto prossima a quella teorica per l'acqua di mare ($(Cl/Na^+_{sea}) = 1.81$ (w/w); $(Cl/Na^+_{sperimentale}) = 1.63$ (w/w)).

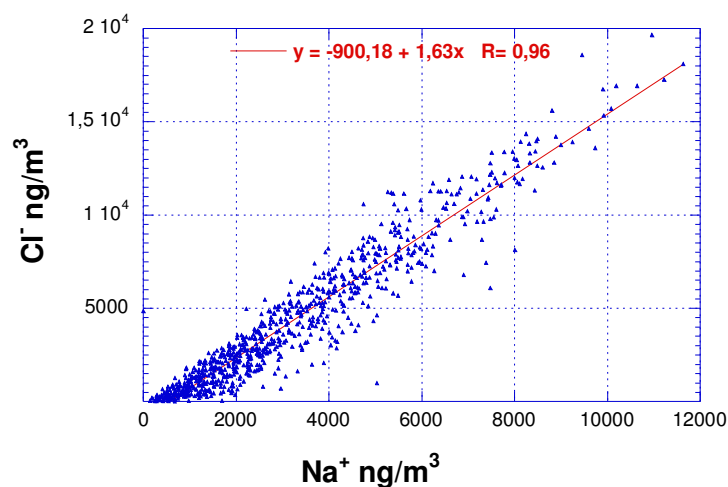


Fig 4.5 Correlazione tra le concentrazioni atmosferica dei cloruri e del sodio

Se si plotta il rapporto trovato per ogni campione in funzione del tempo (**figura 4.6**) si può notare come i valori restino sempre prossimi o inferiori rispetto al valore teorico del sea spray; questa evidenza suggerisce che non vi siano extra fonti per il cloruro, ma che la presenza di numerosi campioni con un rapporto Cl^-/Na^+ inferiore a 1.81 sia indice di una perdita del cloruro dovuta a reazioni di scambio con specie acide presenti nell'aerosol e con i loro precursori.

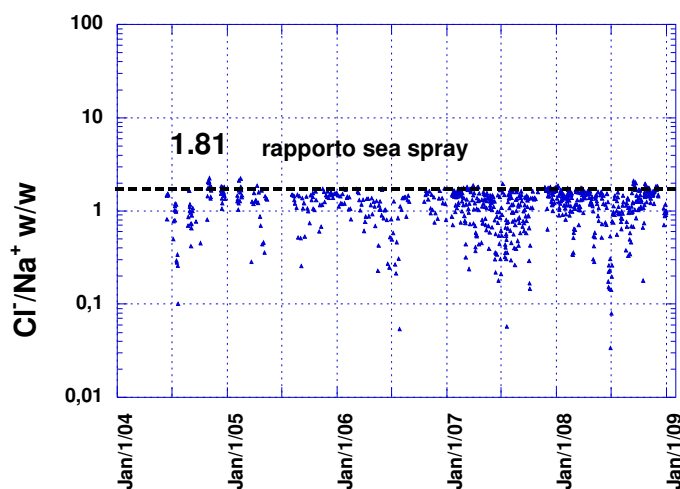


Fig 4.6 Rapporto delle concentrazioni atmosferiche dei cloruri e del Na in funzione del tempo.

Il processo di deplezione dei cloruri è importante anche per il fatto che concorre a modificare proprietà chimico-fisiche dell'aerosol come ad esempio le proprietà ottiche ed il punto di deliquescenza (**Finlayson-Pitt and Pitt, 2000**). La deplezione avviene presumibilmente durante il trasporto delle particelle e risulta essere più intensa durante il periodo estivo a causa della maggiore acidità dell'atmosfera (aumento delle emissioni biogeniche di H_2SO_4 e MSA): infatti nel periodo Giugno-Luglio dei quattro anni di campionamento la percentuale di deplezione arriva anche a valori prossimi al 100% (**figura 4.7**).

La percentuale di deplezione è stata calcolata secondo la formula:

$$Dpl \% = 100 (1.81 [Na^+] - [Cl^-]) / (1.81 [Na^+])$$

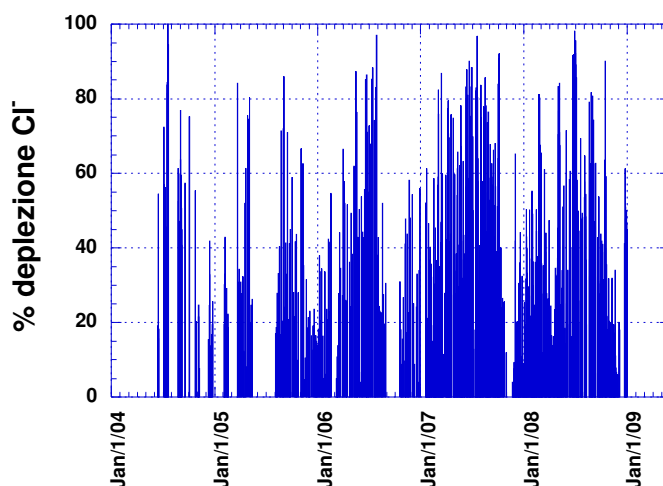


Fig 4.7 Percentuale di deplezione del Cloruri in funzione del tempo per i campioni di Lampedusa.

4.2.2 Aerosol crostale

Le polveri crostali sono costituite principalmente da materia inorganica nella quale i componenti maggiori sono Si, Al e Fe, presenti sotto forma di vari minerali. In linea teorica il profilo chimico di un suolo è molto simile a quello del materiale terrigeno in fase particolata, ad eccezione però dei contributi delle componenti più solubili come Ca, Mg, Na e K. La composizione chimica di un suolo proveniente da una determinata zona della terra è peculiare e differisce, a volte in maniera consistente, da quella media della crosta terrestre continentale. Le polveri desertiche hanno un profilo chimico ben definito, ma spesso risulta difficoltoso definirne e specificarne con maggior precisione l'area geografica di provenienza; inoltre, a livello globale, le emissioni dei deserti sono riconosciute essere tra le più importanti fonti di particolato atmosferico; in particolare quelle legate al Sahara si attestano su valori compresi tra 1 e 3 milioni di tonnellate/anno (**Prospero et al., 2002; Washinton et al., 2003; Houghton et al 2001; Zender et al 2004**). L'aera Sahariana si estende da una latitudine di 15°N fino alle coste meridionali del Mediterraneo e dalla costa Atlantica orientale fino a quella occidentale del Mar Rosso; in quest'area la precipitazione media annua è inferiore ai 200 mm/anno (**figura 4.8**).

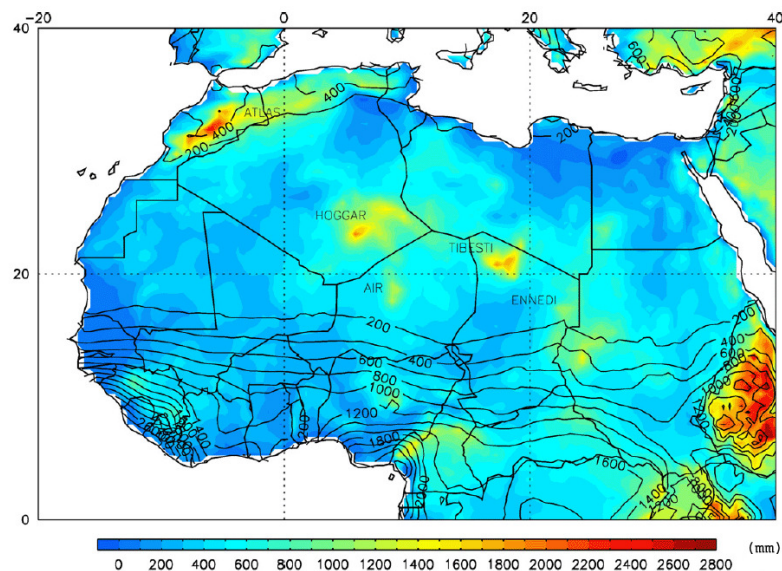


Fig 4.8 Rappresentazione delle precipitazioni medie annuali (mm) dal 1961 al 1990 nell'area nord-africana.

Il particolato di origine sahariana è costituito da particelle primarie che si collocano dimensionalmente nella frazione grossolana o *coarse* ($EAD > 2.5 \mu m$) ed ha come principali indicatori chimici i metalli tipici della crosta terrestre (Si, Al, Mn, Fe e Ca).

Negli ultimi anni una crescente attenzione è stata dedicata all'impatto delle emissioni desertiche in atmosfera, con particolare riguardo all'effetto su bilancio radiativo globale, sui cicli bio-geo-chimici e sul contributo ad carico atmosferico nelle diverse zone. Sono stati indagati i principali marker delle polveri, con lo scopo principale di quantificarne l'input atmosferico e considerarne gli effetti soprattutto in termini di impatto sugli ambienti marini e oceanici (Chester et al., 1993; Duce et al., 1983); inoltre altre ricerche hanno dimostrato che gli input sahariani, soprattutto nei periodi di transizione stagionale, incidono in maniera importante sulla concentrazione di aerosol marino nell'area del Mediterraneo Orientale, portando le concentrazioni dei principali marker crostali anche due ordini di grandezza al di sopra dei valori di background (Kubilay and Saydam, 1995; Herut et al., 2001).

Alla luce di questo appare chiaro che, per l'aerosol di Lampedusa, sito strategico e rappresentativo dell'area del mediterraneo centrale, sarà necessaria una caratterizzazione chimica approfondita della componente crostale del particolato, in modo da quantificare gli input sahariani e provare ad identificarne le possibili aree sorgenti.

Per valutare l'origine crostale di un dato elemento è stato calcolato il suo rapporto con il silicio, considerato marker di riferimento, per ogni campione; nelle **figure 4.9 e seguenti** sono riportati gli andamenti di tali rapporti nel tempo ed è stato marcato il valore del rapporto metallo/Si nella UCC. I rapporti caratteristici sono riportati in **tabella 4.1**.

Ca/Si= 0.0825
Fe/Si= 0.126
Mn/Si=0.002
Al/Si=0.131

Tabella 1- Rapporti caratteristici metallo/Si nella UCC (Henderson & Henderson, 2009)

Sono stati considerati arricchiti i campioni per i quali il rapporto è risultato essere 10 volte maggiore rispetto a quello teorico (Chester et al., 2000). Di seguito saranno descritti i grafici relativi a ciascun elemento.

- **Alluminio**

Insieme al Si è spesso utilizzato come marker di riferimento per il particolato crostale, in particolare se la determinazione del Si non è possibile, non avendo a disposizione tecniche quantitative come la PIXE. Ci si aspetterebbe quindi che il rapporto teorico tra questi due marker tipicamente crostali rispecchiasse, almeno come valore medio, il rapporto teorico UCC, anche grazie all'utilizzo della determinazione PIXE anche per Al. Invece il rapporto medio Al/Si misurato a Lampedusa risulta essere molto differente da quello medio della UCC (0.4 contro 0.26 teorico); questa evidenza suggerisce che, in generale nel sito di campionamento, la composizione media crostale del particolato non rispecchi fedelmente quella della UCC, ma che sia piuttosto peculiare dell'isola ed intermedia rispetto a quella desertica.

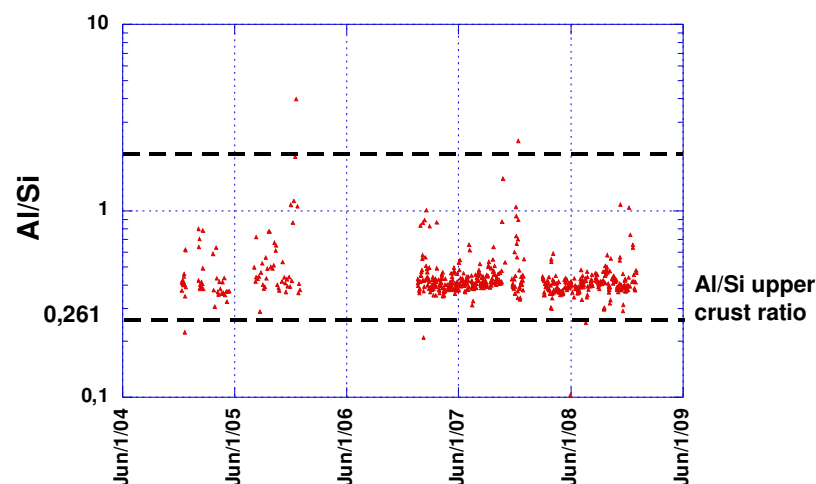


Fig 4.9 Andamento del rapporto fra le concentrazioni atmosferiche dell'Al e del Si nel tempo

- ***Ferro***

In figura 4.10 è riportato l'andamento temporale del rapporto tra le concentrazioni atmosferiche del Fe e del Si. Come aspettato data la sua origine prevalentemente crostale, il rapporto sperimentale ricavato dalle analisi PIXE non supera la soglia di arricchimento ad eccezione di alcuni eventi (primavera 2007) per i quali può essere ipotizzata una sorgente antropica con trasporto a lungo raggio. Il fatto però che i valori risultino sempre leggermente superiori a quello teorico medio nella crosta terrestre avvalora l'ipotesi secondo cui i rapporti reali dei metalli crostali nel particolato atmosferico campionato a Lampedusa si discostino da quelli teorici medi calcolati per la crosta terrestre.

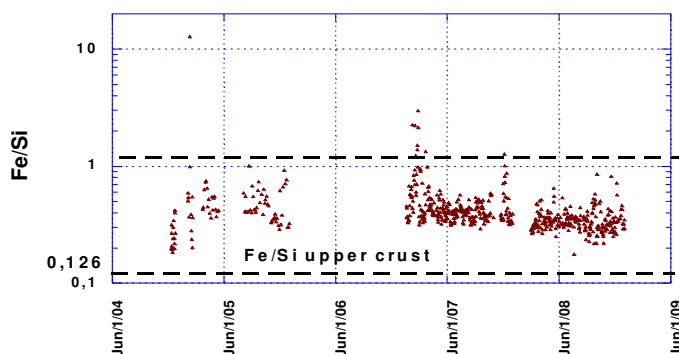


Fig 4.10 Andamento del rapporto fra le concentrazioni atmosferiche di Fe e del Si nel tempo

- ***Calcio***

Per quanto riguarda il Ca sono stati utilizzati i dati PIXE al fine di valutare in modo il più corretto possibile l'arricchimento di questo metallo. In **figura 4.11** è possibile notare come la maggior parte dei campioni sia risultata arricchita rispetto al valore teorico UCC di 0.082. Questa evidenza sperimentale può essere spiegata sia dall'apporto non trascurabile dello spray marino alla concentrazione totale di Ca nelle aerosol campionato a Lampedusa, sia come un arricchimento in Ca delle polveri sahariane rispetto alla crosta terrestre. In particolare **Castillo e Moreno (2008)** hanno

evidenziato, per campioni di suolo desertico africano, un contenuto in CaO fino al 12,5% in peso contro una media per la UCC di circa il 3,6%.

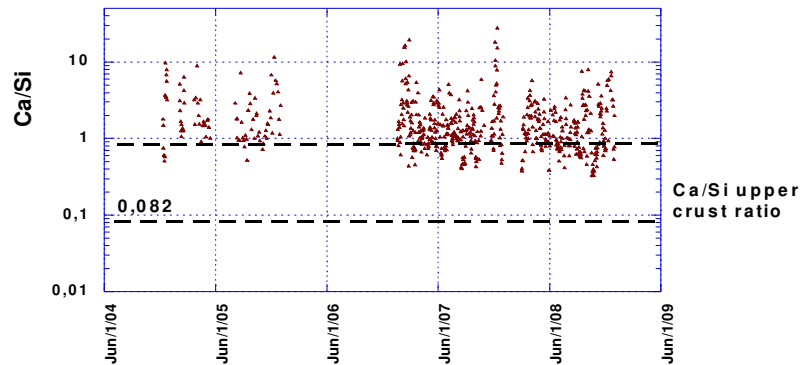


Fig 4.11 Andamento del rapporto fra le concentrazioni atmosferiche di Ca e del Si nel tempo

- ***Manganese***

Anche il Mn, come il Fe, presenta pochi campioni con livelli dei rapporti superiori alla soglia di arricchimento. Questo risultato conferma l'origine prevalentemente crostale di questo metallo nell'aerosol campionato a Lampedusa. Come nei profili precedenti anche in questo caso possiamo notare livelli superiori al rapporto medio teorico della crosta terrestre superficiale.

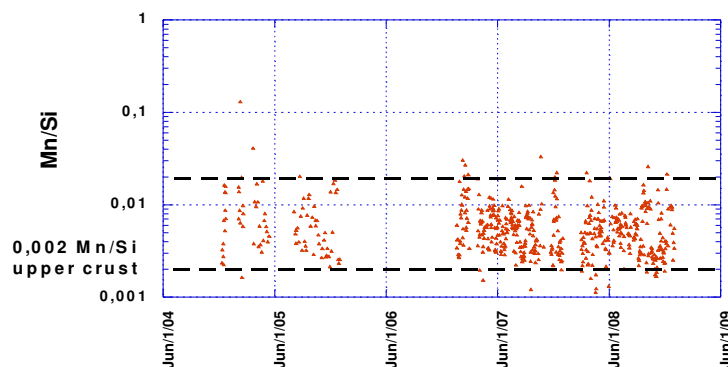


Fig 4.12 Andamento del rapporto fra le concentrazioni atmosferiche di Mn e del Si nel tempo

In figura 4.13 è riportato il profilo temporale del carico atmosferico a confronto con quello ricostruito della componente crostale (vedi capitolo 3) per gli anni 2007 e 2008, nei quali il campionamento è risultato essere più continuo. Si può notare come, in selezionati eventi, al picco nelle concentrazioni del PM₁₀ si sovrapponga quello della componente crostale. I campioni di aerosol corrispondenti ai giorni interessati dal trasporto di polveri crostali sono stati selezionati usando come valore soglia il 75° percentile del contenuto in ossidi di origine crostale (linea tratteggiata).

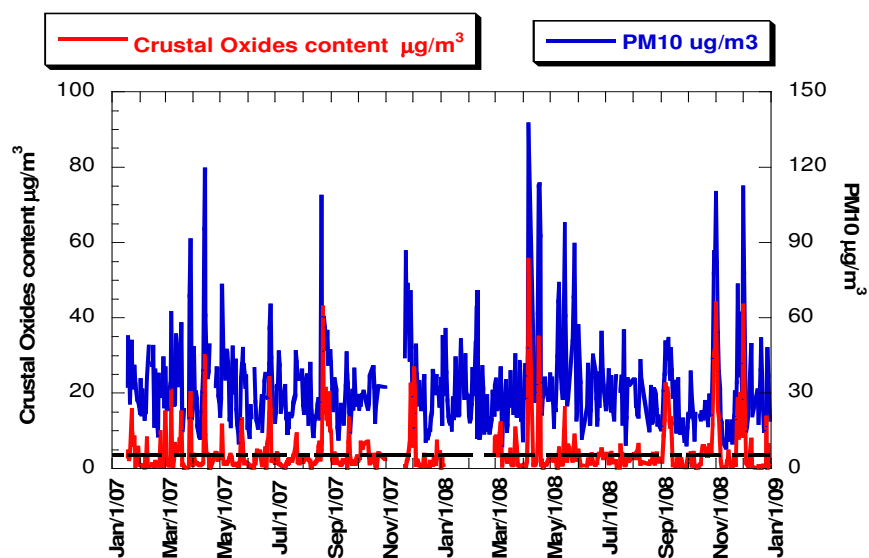


Fig 4.12 Andamento della concentrazione atmosferica e del contenuto in ossidi del PM10 a Lampedusa. La linea tratteggiata rappresenta il 75esimo percentile del contenuto in ossidi

Per tali eventi sono state calcolate le retro traiettorie delle masse d'aria (BTs), verificandone la prevalente origine dal deserto del Sahara. Le BTs sono state poi raggruppate a seconda della loro origine identificando 4 possibili aree sorgenti: Sahara Est, Sahara Nord, Shara Centrale e dell'Ovest, Sahel. (**figura 4.13**). Per i giorni corrispondenti sono stati poi calcolati i rapporti tra i principali marker crostali (Ti/Al, Ti/Si, Mg/Al, Mg/Si, Ca/Al, Ca/Si, Fe/Al e Fe/Si): i box plot mostrati in **figura 4.14** mostrano per le 4 aree sorgenti la distribuzione del rapporto dei traccianti. Per Fe e Ti le diverse provenienze non sembrano ripercuotersi in rapporti differenti, mentre Ca e il Mg mostrano rapporti caratteristici diversi rispetto ad Al e Si per le quattro aree sorgenti individuate e dunque potrebbero essere usati come loro finger-print.

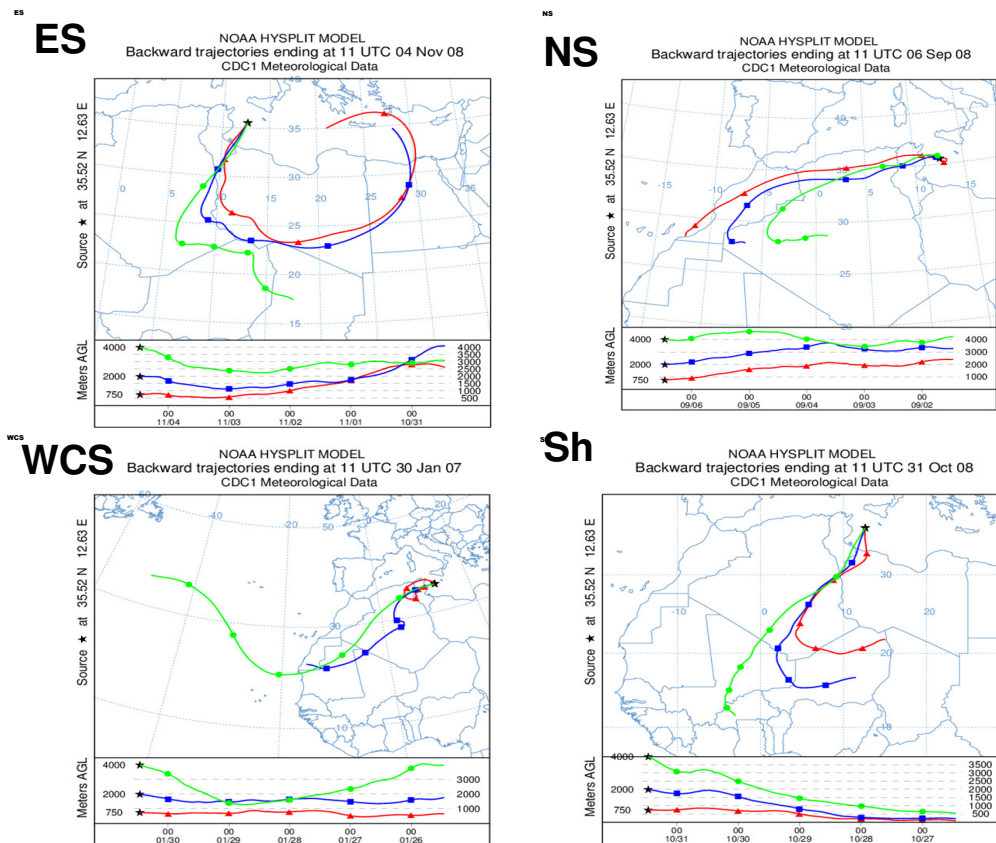


Fig 4.13 Esempi di BTs provenienti da 4 aree diverse del deserto del Sahara: ES: East Sahara; NS: North Sahara; WCS: West Central Sahara; Sh: Shael

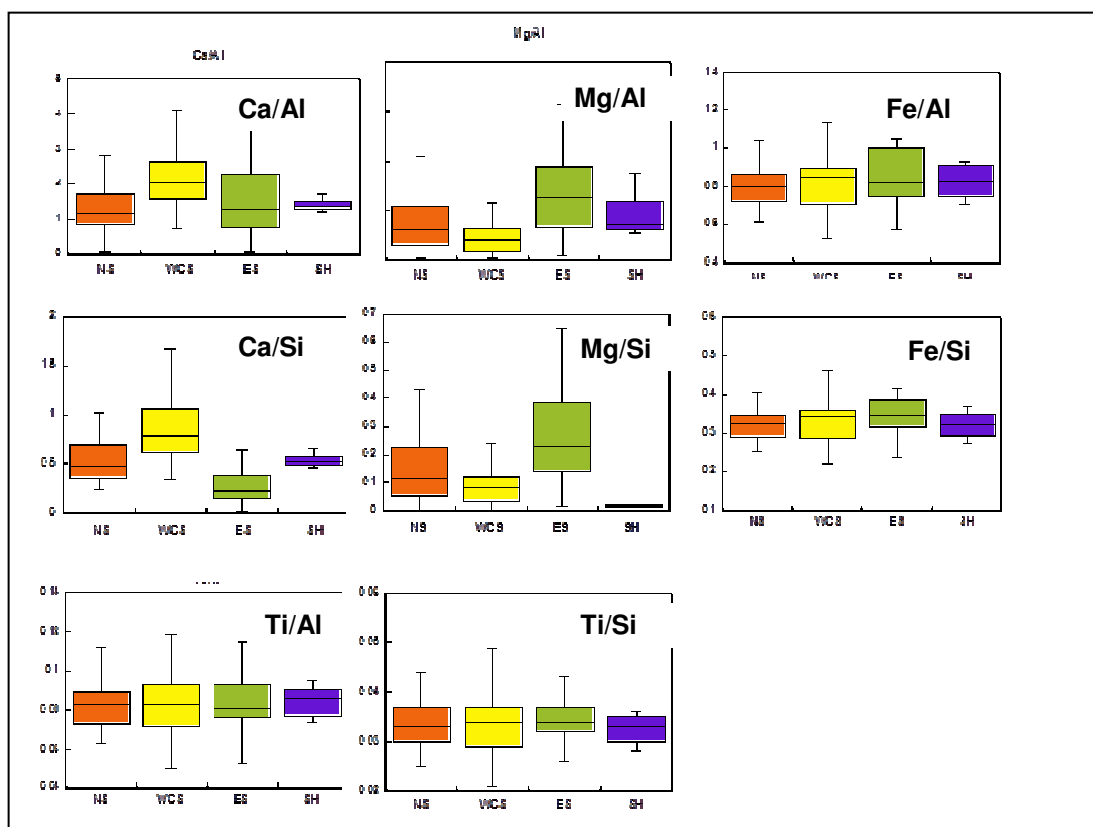


Fig 4.14 Box plot dei rapporti caratteristici dei principali marker crostali nelle Quattro aree sorgenti identificate

4.4 Contributo antropico

4.4.1 Composizione chimica di aerosol derivante da combustione di oli pesanti: Vanadio e Nichel come markers di sorgente

Dalla letteratura è noto come Vanadio e Nichel, insieme allo zolfo, siano gli elementi principali nei prodotti della combustione di oli pesanti (Agrawal et al., 2008a) e siano presenti, come metalli minori, nella composizione media della UCC (Upper Continental Crust), nella quale il loro rapporto teorico rispetto al Silicio (maggior costituente della crosta con il 66% di SiO_2) risulta essere 3.1×10^{-4} w/w e 1.5×10^{-4} w/w rispettivamente, mentre il rapporto V/Ni risulta di 2.06 w/w (Henderson and Henderson, 2009). Il V e il Ni risultano fortemente arricchiti negli oli combustibili pesanti (HFO Heavy Fuel Oil) rispetto alla crosta terrestre e spesso sono stati usati come traccianti della combustione degli HFO nel particolato atmosferico; in

particolare diversi autori (**Mazzei et al., 2008, Viana et al., 2009; Pandolfi et al., 2011**) riportano per le emissioni legate alle attività navali, valori caratteristici del rapporto V/Ni tra 2.5 e 3.5; inoltre valori compresi tra 2.3 e 4.5 sono stati ricavati da misure effettuate direttamente allo scarico di motori di navi alimentate da differenti tipologie di carburanti (**Nigam et al., 2006**). La vicinanza del rapporto teorico esistente tra Vanadio e Nichel negli HFO e nelle polveri crostali non permette quindi la separazione delle due sorgenti soltanto sulla base del rapporto caratteristico, ma spinge a valutarne più attentamente caratteristiche quali l'arricchimento rispetto alle polveri crostali che, nel caso dei campioni di Lampedusa, è stato possibile grazie alla determinazione sperimentale del Si attraverso la tecnica PIXE: in questo modo è stato possibile identificare i campioni per i quali il contributo crostale si mostrava elevato e rimuoverli dal data set utilizzato per la caratterizzazione della sorgente HFO. Il Si è stato considerato marker univoco della componente crostale, dato che il suo contributo al PM_{10} dovuto ai processi di combustione è ritenuto trascurabile secondo quanto riportato in letteratura da **Gaffney and Marley (2009)** e da **Remoundaki et al. (2011)**. Per discriminare i contributi relativi alla sorgente "combustione" da quelli "crostali" si è quindi considerato per ogni campione il rapporto V/Si e Ni/Si, ottenuto attraverso dati sperimentali dalla tecnica PIXE; sono stati considerati arricchiti, e quindi riconducibili alla sorgente "combustione" campioni nei quali il rapporto V/Si e Ni/Si si mostrava almeno 10 volte superiore a quello UCC, in accordo con quanto proposto da **Chester et al. (2000)**.

Nella **figura 4.15** si riporta lo scatter plot relativo ad ogni singolo campione per il quale è stato calcolato l'arricchimento ad esempio del Ni: l'80% dei campioni relativi alla stazione di Lampedusa ha mostrato un profilo arricchito per il Ni rispetto alla crosta terrestre (linea nera nel grafico). È da sottolineare come molti dei campioni non arricchiti presentino valori di Si $> 800 \text{ ng/m}^3$ (spot rossi nel grafico); questo valore rappresenta il 75° percentile della distribuzione della concentrazione di Si ed è riconducibile a giorni nei quali si sono verificate intrusioni di dust desertico sul sito di campionamento.

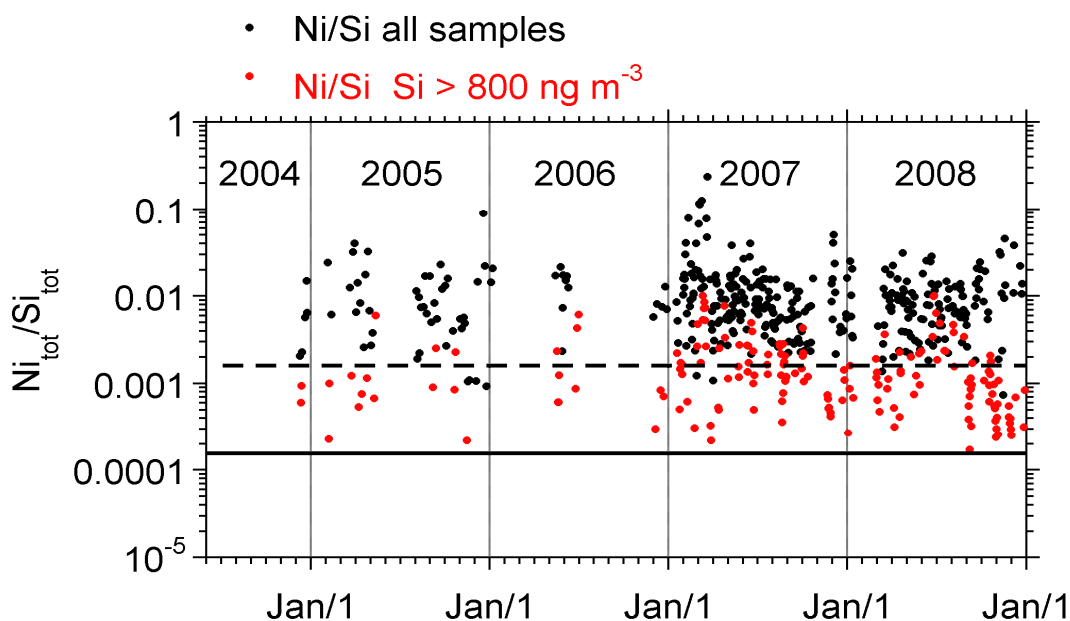


Fig 4.15 Evoluzione temporale del rapporto Ni_{tot}/Si_{tot} nel PM_{10} a Lampedusa. La linea tratteggiata rappresenta la soglia di arricchimento..

4.4.2: Vanadio e Nichel solubili a pH1,5

Grazie all'analisi ICP della frazione solubile a pH1,5 è stato possibile mettere in luce come la solubilità di V e Ni sia in stretta correlazione con la sorgente emissiva. Per i campioni “crostali”, i valori di V e Ni si sono attestati per il 95% dei casi su valori inferiori a 8 e 2.6 ng/m³; è stato quindi scelto il valore soglia di 6 ng/m³ per il V allo scopo di separare le emissioni HFO (>6 ng/m³) da quelle crostali (< 6 ng/m³) sulla base della determinazione del V solubile a pH 1,5. In **tabella 4.2** sono riportate le pendenze e i coefficienti di correlazione per le rette che si ottengono riportando le concentrazioni di V e Ni solubili rispetto al totale: appare chiaro come i campioni caratterizzati dalla sorgente HFO mostrino un comportamento differente rispetto ai campioni caratterizzati dal contributo del Saharan dust con una retta di correlazione con pendenza maggiore sia nel caso del V che del Ni. È possibile affermare che il V e il Ni, nei campioni caratterizzati da un contributo antropico dominante, siano più facilmente solubili (80% e 77% rispettivamente di recupero) nelle condizioni di attacco proposte, probabilmente perché presenti nell'aerosol antropico come metalli liberi o composti organometallici che si formano durante la combustione di HFO

(Sippula et al., 2009); questo comporta di conseguenza che questi metalli siano veicolabili negli ecosistemi più facilmente e che più facilmente possano essere tossici e dannosi.

	Pendenza ($\pm$ errore)	R²	n.
V _{sol} / V _{tot} eventi navali	0.80 (± 0.02)	0.932	113
V _{sol} / V _{tot} Saharan dust	0.40 (± 0.02)	0.824	91
Ni _{sol} / Ni _{tot} eventi navali	0.77 (± 0.02)	0.939	113
Ni _{sol} / Ni _{tot} Saharan dust	0.45 (± 0.02)	0.785	127

Tab 4.2 Coefficienti di correlazione tra V e Ni solubili and totali per eventi navali (V_{sol} > 6 ng/m³) e per eventi Sahariani (Si > 800 ng/m³ e V_{sol} < 6 ng/m³)

In **figura 4.16** sono riportati gli andamenti temporali del PM₁₀, di V e Ni solubili, dei nss-SO₄²⁻ e dell'AOD durante tutto il periodo di campionamento: si osservano picchi concomitanti di tutti e tre le specie chimiche nel periodo estivo e la stagionalità risulta evidente anche osservando la media calcolata su tre mesi (linea blu). L'evoluzione annuale della media trimestrale di V e nss- SO₄²⁻ risulta essere molto simile suggerendo una sorgente comune o un simile comportamento di risposta a meccanismi di forcing. V_{sol} e Ni_{sol} risultano essere tra di loro ben correlati come mostrato in **figura 4.17 a** La pendenza della retta di correlazione (in nero) risulta essere di 2.98 ± 0.04 ($R^2 = 0.978$) in accordo con quanto riportato in letteratura per la sorgente HFO.

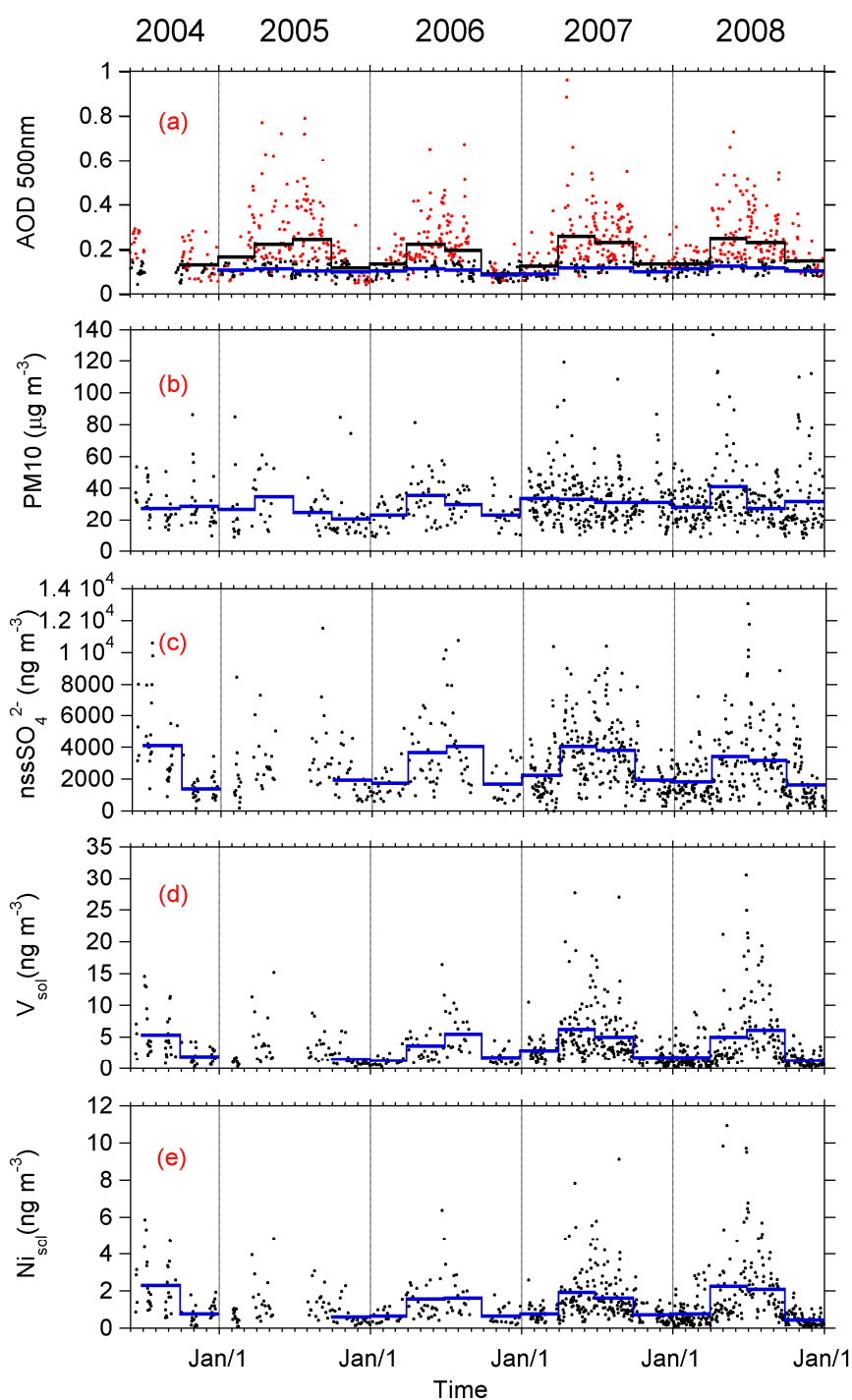


Fig 4.16 Evoluzione temporale di AOD, PM10, nssSO_4^{2-} Vsol e Nisol, a Lampedusa. Gli spot rossi rappresentano gli eventi Sahariani scelti con $\text{AOD} > 0.15$ e $a < 0.5$ (Pace et al., 2006). Nel plot dell'AOD la linea nera rappresenta la media trimestrale di tutto il periodo, la blu invece è la media trimestrale escludendo gli eventi crostali

Il nss-SO_4^{2-} non appare essere chiaramente correlato con i due metalli proposti come traccianti (vedi **figura 4.17 b**), benché spesso sia indicato anch'esso come marker di combustibili pesanti; probabilmente, nel sito in oggetto, questo risente di altre sorgenti (antropogenica da long-range, marina biogenica, crostale e/o vulcanica) che si sovrappongono alla HFO.

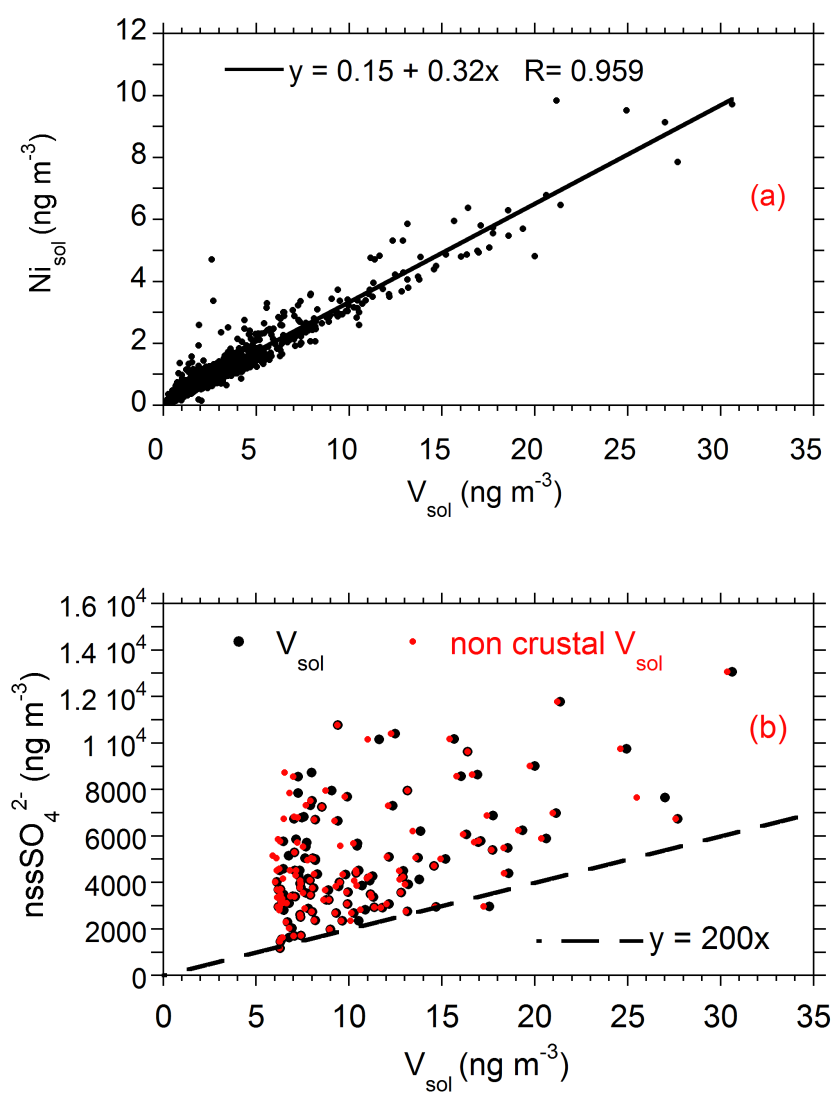


Fig 4.17 Correlazione tra Ni_{sol} (a), nssSO_4^{2-} (b) e V_{sol}

4.4.3 Variabilità stagionale

L'evoluzione stagionale delle tre specie chimiche investigate appare quindi legata, non ad una sorgente univoca, bensì a differenti processi che insieme contribuiscono a questa stagionalità. È noto come la produzione di aerosol secondario sia influenzata dalla radiazione solare incidente: ad esempio la formazione del nss-SO_4^{2-} può derivare dall'ossidazione di SO_2 da parte di OH, la cui presenza in atmosfera è noto essere legata ai livelli di radiazione ultravioletta. L'area di Lampedusa, e più in generale l'area del Mediterraneo centrale, è fortemente caratterizzata da elevati livelli, soprattutto in estate, di radiazione UV e produzione di OH (**Casasanta et al., 2011**); di conseguenza la conversione $\text{SO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ in questa zona, è attesa essere più veloce in estate. La correlazione stagionale tra le concentrazioni di V e SO_4^{2-} può inoltre essere spiegata dal fatto che il Vanadio può agire da catalizzatore nella reazione di ossidazione $\text{SO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ e, insieme alla radiazione UV, soprattutto in estate può concorrere all'aumento dei livelli di SO_4^{2-} in atmosfera.

La marcata stagionalità di metalli e solfati può essere inoltre legata alle condizioni di maggiore stabilità del Marine Boundary Layer (**Song et al., 2003; Dayan et al., 1989**) e alla variabilità durante l'anno del traffico navale. Quest'ultima variabile risulta essere poco conosciuta a causa della scarsità di informazioni e di inventari di emissioni navali che possano essere utilizzate come input in ingresso di modelli (**Marmer and Langmann, 2005**), ma riveste sicuramente un ruolo importante. In **tabella 4.3** sono proposte alcune statistiche riguardo le misure di V_{sol} effettuate durante il periodo di campionamento ed i casi nei quali il V_{sol} risultava essere superiore al valore soglia di $6\text{ng}/\text{m}^3$ (V_{st}); sono stati identificati gli eventi caratterizzati dalla combustione di HFO ($V_{\text{sol}} > V_{\text{st}}$) e ne è stata indicata la durata. Si sottolinea come il data set completo copra un periodo di oltre 5 anni, ma soltanto gli ultimi due sono stati caratterizzati da un campionamento non frammentario. Tra il 2004 ed il 2006 sono state effettuate 235 determinazioni di V_{sol} delle quali il 12% presentava valori superiori al V_{st} , con eventi di combustione HFO più lunghi di un giorno più numerosi in estate che in inverno; la frammentarietà del campionamento ha concorso ad una sottostima degli eventi di combustione che sono risultati più adeguatamente caratterizzati nei successivi due anni. Durante gli anni tra il 2007 ed il 2008 il campionamento è stato infatti più omogeneo con un numero di

determinazioni di V_{sol} di 549 su 594 campioni totali di aerosol raccolti. Gli eventi di combustione HFO più lunghi di un giorno hanno interessato il 19% dei campioni analizzati il 70% dei quali di durata compresa tra 2 e 5 giorni. Inoltre la maggior parte di questi eventi “lunghi” mostrava valori medi di V_{sol} maggiori rispetto al valore di V_{sol} associato ad eventi giornalieri, suggerendo quindi un incremento progressivo in condizioni specifiche del carico atmosferico legato alle combustioni e portando ad eventi lunghi più intensi rispetto all’evento singolo.

Anno	Numero campioni (V_{sol})	N° di campioni $V_{sol} > 6 \text{ ng/m}^3$ % annuale media $\pm$ std dev	N° di eventi (1 o più giorni) con $V_{sol} > 6 \text{ ng/m}^3$ % annuale media $\pm$ std dev				
			1giorno	2 giorni	3 giorni	4 giorni	5 giorni
2004-2006	241 (235)	28 11.9% 9.7 $\pm$ 2.8	20 eventi 71.4 % 8.1 $\pm$ 2.8	1 evento 7.1 % 13.9 $\pm$ 1.0	2 eventi 21.4 % 10.1 $\pm$ 2.0		
2007-2008	594 (549)	104 18.9.% 11.0 $\pm$ 5.3	31 eventi 29,8% 8.2 $\pm$ 2.5	8 eventi (15,4%) 12.7 $\pm$ 4.6	10 eventi (28,8%) 9.2 $\pm$ 3.1	3 eventi (11,5%) 16.9 $\pm$ 8.4	3 eventi (14,4%) 13.4 $\pm$ 5.4

Tab 4.3 Statistica degli eventi navali identificati a Lampedusa ne periodo di Campionamento

4.4.4 Analisi delle traiettorie delle masse d’aria

Dopo aver determinato il profilo chimico della sorgente HFO si è cercato di identificare geograficamente le zone di provenienza delle masse d’aria nei giorni nei quali il contributo della combustione di HFO era risultato importante: a questo scopo

si sono analizzate le retro traiettorie delle masse d'aria sul sito di campionamento nei giorni di interesse in un arco di tempo da un minimo di 12h. Per i calcolo delle traiettorie sono stati utilizzati i dati dei venti misurati presso l'osservatorio climatico di Lampedusa con una risoluzione di 10 minuti; si è potuto ritenere che le condizioni del vento misurate presso la Stazione fossero rappresentative di una regione più ampia data le caratteristiche geografiche dell'isola e della zona circostante. Il vantaggio di utilizzare dati ad elevata risoluzione temporale risiede essenzialmente nel fatto che la correttezza del metodo decresce con il tempo e con l'approssimarsi delle masse d'aria alla costa.

Sono state inoltre calcolate le retro-traiettorie con il modello Hysplit con una risoluzione temporale di 6h ed una risoluzione spaziale $2.5^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ utilizzando i dati NCEP per la rianalisi ; i due approcci hanno prodotto essenzialmente i medesimi risultati, ma si è preferito utilizzare il primo proposto dato che, in prossimità di Lampedusa, e per brevi intervalli temporali, produceva risultati più dettagliati, specialmente in caso di bassa velocità del vento e cambi repentini nelle condizioni meteo. In **figura 4.18** sono riportate le traiettorie a 18h, che giungono sul sito di Lampedusa a metà del campionamento di PM_{10} : sono state raggruppate per periodi di tre mesi e plottate separatamente per i casi con $V_{sol} > V_{st}$ e $V_{sol} < V_{st}$. La scelta di un altro intervallo temporale (12h o 24h) o il cambio dell'ora d'arrivo (inizio o fine del campionamento) non ha prodotto risultati con differenze rilevanti.

Nei casi di eventi non legati alle combustioni HFO ($V_{sol} < V_{st}$) l'origine delle traiettorie in arrivo sul sito di Lampedusa riflette essenzialmente la direzione complessiva dei venti nel sito, con una direzione per il 22% dei casi proveniente da N-NO e con le altre con frequenze tra il 2 ed il 5%.

Al contrario le masse d'aria caratterizzate dalla sorgente HFO hanno mostrato una forte dipendenza dall'area d'origine: sono infatti per la maggior parte provenienti da Nord e transitano attraverso il Canale di Sicilia, in corrispondenza delle principali rotte navali che attraversano il Mediterraneo dallo Stretto di Gibilterra verso Suez. Non mostrano invece alcuna correlazione con la velocità dei venti. La corrispondenza tra le principali rotte navali del Mediterraneo e la provenienza delle masse d'aria suggerisce che gli eventi caratterizzati dalla combustione di HFO siano in diretta correlazione con le emissioni navali. In **figura 4.19** è riportata la statistica

degli eventi HFO e non HFO per le diverse direzioni di origine delle masse d'aria. Sono riportati separatamente i mesi di Aprile, Maggio e Giugno e quelli di Luglio Agosto e Settembre. Il periodo invernale non è riportato dato il basso numero di eventi HFO in questo periodo; questa evidenza suggerisce che le masse d'aria provenienti dal Canale di Sicilia nel periodo invernale non necessariamente siano caratterizzate da un'alta concentrazione di V_{sol} , e che quindi il trasporto dal settore nord sia una condizione necessaria ma non sufficiente a determinare alti carichi di aerosol legato alle combustioni HFO. Come precedentemente sottolineato, infatti, altri meccanismi in quest'ottica, come ad esempio l'irraggiamento UV, giocano un ruolo fondamentale.

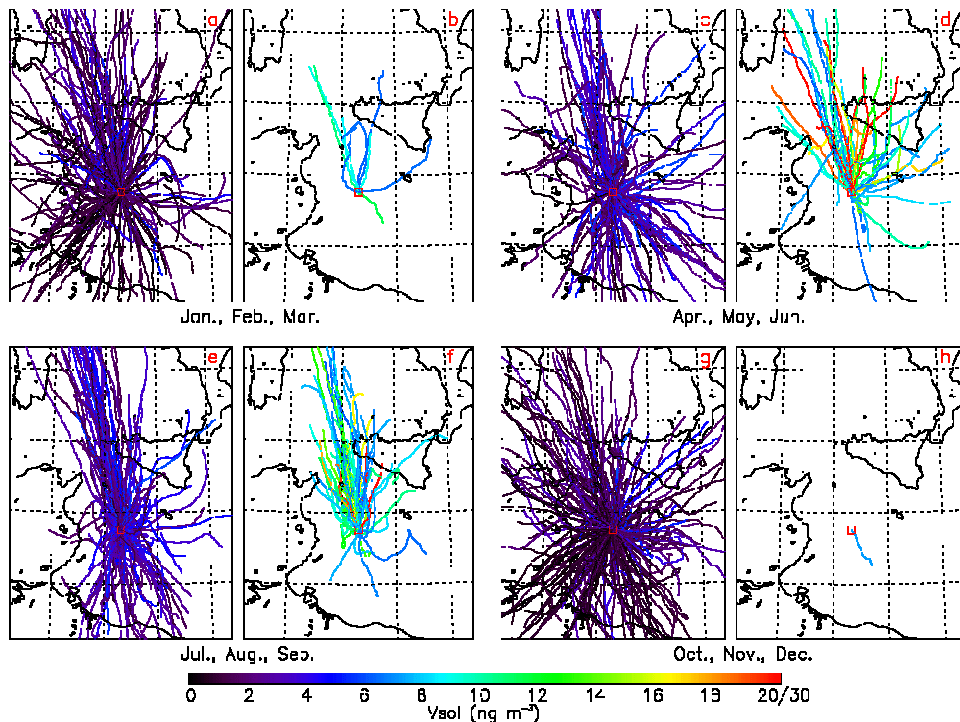


Fig 4.18 Retrotraiettorie a 18h relative ai giorni con V_{sol} minore (a,c,e,g) e uguale/maggiore (b,d,f,h) al valore soglia di $6\ ng/m^3$

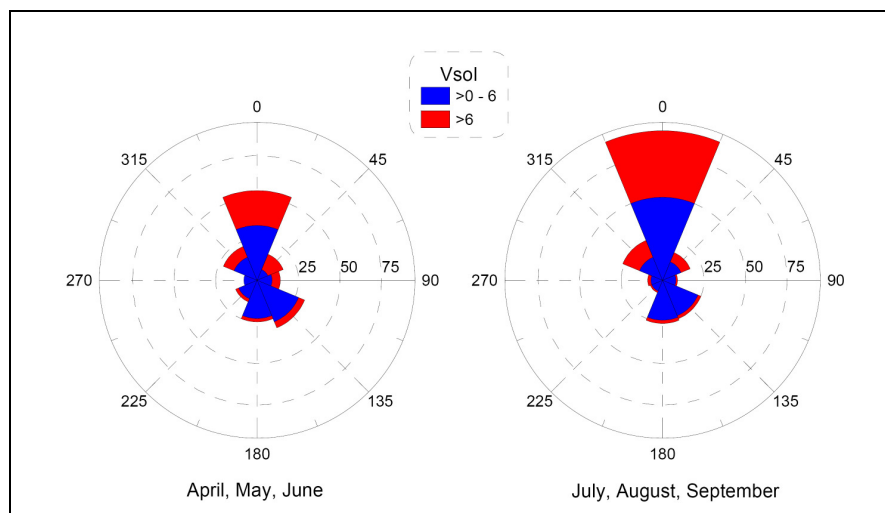


Fig 4.19 Numero di casi con $V_{sol} < 6 \text{ ng/m}^3$ (blu) e $V_{sol} > 6 \text{ ng m}^{-3}$ (rosso) per differenti direzioni di origine delle masse d'aria. Aprile-Maggio-Giugno (sinistra), e Luglio-Agosto-Settembre (destra).

4.4.5 Studio dell'evento del Giugno-Luglio 2008: analisi delle traiettorie

Durante il 2008 è stato identificato un evento particolarmente lungo (20 giorni) di aerosol caratterizzato dalla combustione di HFO. Sono stati misurati elevati valori di V_{sol} durante tutto il periodo dal 20 Giugno al 9 Luglio: soltanto in 3 giorni il V_{sol} è stato più basso del valore soglia di 6 ng/m^3 . In **figura 4.20** sono riportate le retro traiettorie analizzate per questi giorni.

Tra il 26 Giugno ed il 1 Luglio si registrano i più alti valori di V_{sol} , con un picco di concentrazione di 30.6 ng/m^3 (26 Giugno) e ben per 4 volte al di sopra dei 20 ng/m^3 ; in questo periodo le masse d'aria provenivano dal Nord e si spostavano progressivamente verso Est. Nei giorni nei quali il valore di V_{sol} si attestava al di sotto del valore soglia (ad esempio il 3 ed il 7 Luglio) le retro traiettorie indicavano una provenienza de Sud delle masse d'aria. Questo periodo molto lungo influenzato da un elevato contributo delle combustioni di HFO (emissioni navali), conferma l'importanza dell'origine delle masse d'aria per determinare la composizione chimica dell'aerosol, ed indica in particolare il Canale di Sicilia come la principale area sorgente.

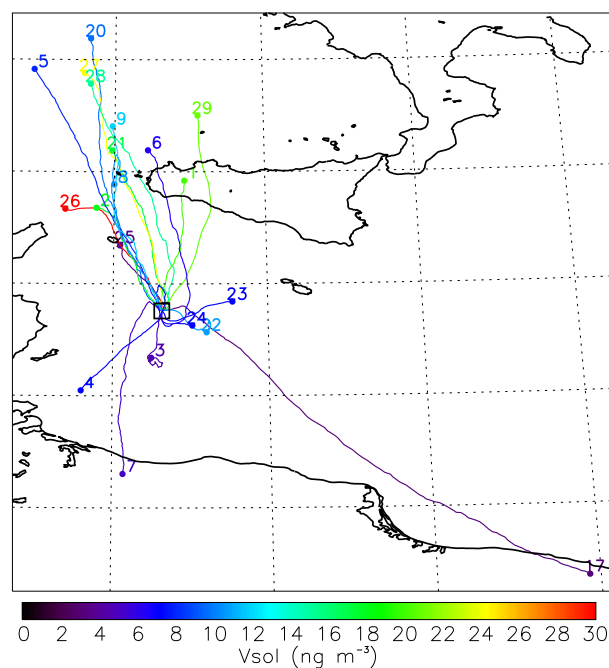


Fig 4.20 Back trajectories a 18h per il periodo 20 Giugno - 9 Luglio 2008. Si riporta anche la Back trajectory a 24h del 17 Maggio.

4.4.6 Studio dell'evento del Giugno-Luglio 2008: analisi chimica di campioni multistadio

In **figura 4.21** è mostrata la distribuzione dimensionale del particolato atmosferico campionato tramite un impattore 8 stadi, con particolare attenzione alla distribuzione dei markers di combustione e cristalli per due giorni specifici: il 20 Giugno 2008 (primo giorno dell'evento HFO sopra descritto) ed il 17 Maggio 2008 (caratterizzato da un elevato contributo cristallino dal Nord Africa).

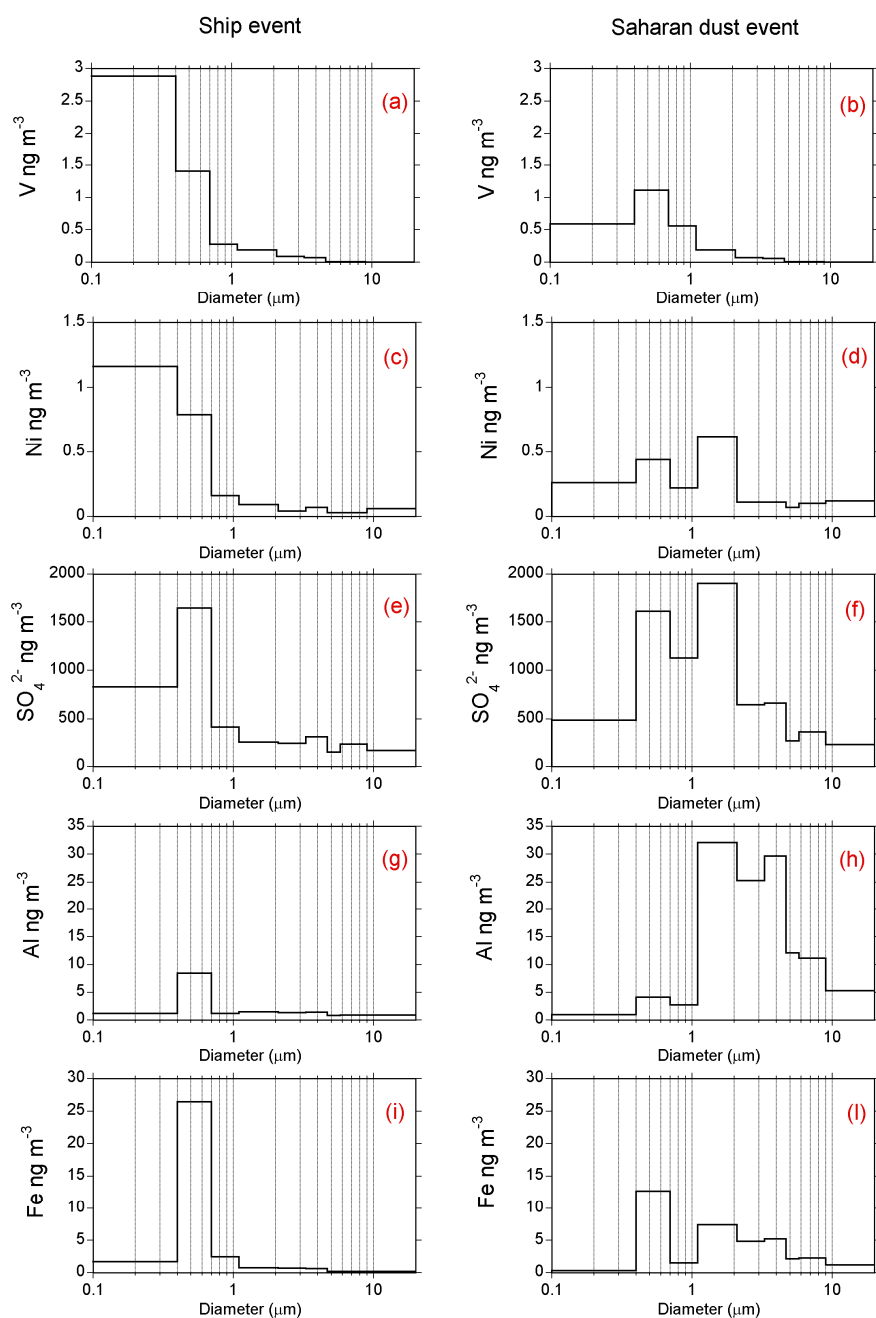


Fig 4.21 Distribuzione dimensionale di V_{sol} , Ni_{sol} , SO_4^{2-} , Al_{sol} , Fe_{sol} durante un evento navale ship event (20 Giugno 2008 a sinistra) e durante un evento Sahariano (17 Maggio 2008 a destra)

Come atteso il V ed il Ni nelle combustioni HFO mostrano un massimo nel modo “fine” ($<0.4 \mu m$), mentre nell’evento crostale sono distribuiti preferenzialmente nelle frazioni più grossolane ($1.1-2.1 \mu m$ per il Ni, e $0.4-0.7 \mu m$ per il V).

La distribuzione di solfati invece presenta una sola moda tra $0.4-0.7 \mu m$ per il 20 Giugno, mentre per il 17 Maggio appare essere bimodale, con un massimo anche

nella frazione tra 1.1 e 2.1 μm caratteristica di aerosol crostale e marini primari. Anche Al e Fe presentano il 17 Maggio la distribuzione nella frazione *coarse* tipica dell'aerosol primario derivante da dust desertico, spostandosi nella frazione più fine durante l'evento di combustione: questo comportamento suggerisce per questi elementi anche un'origine antropica che può essere rilevante.

È da sottolineare come per V e Ni, così come per Al e Fe siano, riportate le concentrazioni misurate su estratti a pH 1.5 dei campioni di aerosol: nonostante la solubilità degli analiti sia differente, a seconda della sorgente in cui si trovano legati, è da notare come, per il V ed il Ni, i valori di concentrazione durante l'evento di combustione di HFO siano più elevati rispetto all'evento sahariano, mentre si presenti la situazione opposta per Al. Il Fe mostra invece valori di concentrazione più elevati nell'evento di combustione. Il differente comportamento di due metalli che solitamente vengono descritti come crostali può essere spiegato dal fatto che il Fe presenti solubilità diverse a seconda della sua origine: infatti nel dust Sahariano il Fe si trova legato preferenzialmente con la matrice silicatica o sottoforma di ossido; in entrambi i casi questo non viene reso disponibile dall'attacco acido a pH 1.5. Nell'aerosol di Lampedusa il Fe_{sol} è risultato essere sempre sotto al 10% rispetto al Fe_{tot} .

4.4.7 Contributo della sorgente HFO al carico di aerosol

Attraverso l'uso di marker specifici e applicando modelle recettori è possibile quantificare il contributo di una data sorgente al carico atmosferico totale (**Gordon, 1988**).

Le principali specie chimiche emesse in fase gassosa dai fumi esausti delle navi sono NO_x ed SO_2 (**Agrawal et al., 2008a, b**). In questo lavoro non è stato quantificato il contributo degli ossidi di azoto al nitrato in fase particolata, soprattutto a causa della complessa fotochimica (particolarmente nel periodo estivo) che è alla base di queste trasformazioni; verranno invece quantificati i contributi della sorgente HFO al nss- SO_4^{2-} totale e alla massa del PM, a partire dai rapporti caratteristici dei precursori rispetto al V, considerato marker caratteristico delle combustioni HFO) nei fumi di scarico delle navi. **Agrawal et al. (2008a and b)** riportano per il particolato esausto

(PM_{2.5}) emesso da motori di navi oceaniche da trasporto, un rapporto SO₂/V in un range compreso tra 11 e 27; nello stesso lavoro il rapporto tra SO₂ in fase gassosa e V in fase particolata è stato stimato raggiungere il valore di 500. Ad ogni modo si ritiene che il contenuto di SO₄²⁻ in atmosfera cresca rapidamente a causa della conversione da SO₂ a solfato soprattutto in condizioni di forte irraggiamento UV e umidità. Se si assume un “*e-folding time*” di circa 2 giorni per la conversione SO₂ – solfato, è attesa una concentrazione di solfato in aumento di un fattore 10 in 10h rispetto alla sua concentrazione 1h dopo essere stato emesso: di conseguenza dopo 10h il rapporto SO₂/V è atteso essere tra 110 e 270. Inoltre questo rapporto è suscettibile di ulteriori variazioni che dipendono, ad esempio, dall’efficienza di ossidazione per via secca o umida di SO₂, dal tempo che intercorre tra emissione e campionamento dell’aerosol e dal fatto che altre sorgenti contribuiscono al carico atmosferico totale dei solfati. Lo scatter plot riportato in **figura 4.17 b** riporta il rapporto SO₄²⁻/V_{sol} per i casi in cui il V_{sol}>V_{st}: si può notare come il rapporto sia sempre superiore a 200, ma si deve tenere conto dell’incremento dei solfati dovuto a sorgenti extra-navi che non riguardano invece la concentrazione del V_{sol}. Per questo motivo si è ritenuto che il più basso valore del rapporto fosse quello indicativo di un aerosol ad elevato contributo da parte della HFO. In 14 casi, quasi esclusivamente concentrati nel periodo estivo, il rapporto è prossimo al valore di 200; durante l’evento del 2008 il rapporto SO₄²⁻/V_{sol} si è attestato sempre su valori compresi tra 250 e 400 (eccetto per pochi spike sopra 1000 dovuti ad una occasionale forte sorgente di solfati sovrapposta alla HFO), ed un valore per il rapporto solfati /Vanadio di 285 è confermato anche dai dati relativi alla frazione fine dell’impattore 8 stadi (0.1 – 0.4 µm). In questo particolare evento è quindi probabile la presenza dominante in questo range dimensionale, di particelle secondarie di nuova formazione derivanti dalle emissioni navali, in accordo con quanto riportato da **Healy et al. (2009 and 2010)**.

Usando il valore di 200 come limite inferiore, per le emissioni estive derivanti dalla combustione di HFO, ed il valore del V_{sol} misurato a Lampedusa è possibile ottenere una stima preliminare del contributo minimo del solfato derivante dalle emissioni navali al solfato totale. A causa delle differenti condizioni meteorologiche e fotochimiche che si possono presentare durante l’intero anno, non è possibile

generalizzare questa stima e applicarla a campioni raccolti in stagioni differenti da quella estiva. Per gli eventi identificati il contributo medio del solfato è di $2.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ che corrisponde al 43.6% della massa totale del nss-SO_4^{2-} . Rispetto a valori precedentemente riportati in letteratura e calcolati da modelli come media annua (**Endersen et al., 2003**), la percentuale trovata per Lampedusa risulta essere molto alta: si deve però tenere presente che è stata calcolata per un'area ad elevato traffico navale e per un periodo dell'anno limitato (periodo tardo-primaverile ed estivo). Infatti il modello proposto da **Marmer e Langmann nel 2005** stima che il contributo di solfati legati alle emissioni navali sia, per il Mediterraneo centrale nell'estate 2002, circa del 50%. Questi risultati suggeriscono quindi che la sorgente di emissione legata alle combustioni di HFO da parte delle navi giochi un ruolo fondamentale nel budget totale delle emissioni legate alle combustioni pesanti nel Mediterraneo centrale; in particolare queste emissioni, in eventi particolari, come ad esempio quello dell'estate 2008, possono contribuire anche per il 15% alla massa totale del PM_{10} campionato. Se invece si considerano le frazioni fini del particolato ($\text{PM}_{2.5}$ e PM_1), nelle quali si concentrano le particelle prodotte dalla sorgente HFO, si può trovare che il contributo dei solfati di origine navale si attesta intorno all'8 e all'11%, rispettivamente per le 2 frazioni, della massa totale in estate (vedi paragrafo 4.4.6).

Capitolo 5 – Aerosol da aree remote – Artide

5.1 Concentrazione atmosferica del PM_{10}

Il forcing radiativo risultante dall'interazione dell'aerosol con la radiazione solare può giocare un ruolo molto importante nelle dinamiche climatiche in atto in Artide, dove negli ultimi anni il riscaldamento è stato piuttosto repentino. (**Trenberth et al., 2007**). Infatti, nonostante l'aerosol produca generalmente un effetto di raffreddamento atmosferico (dovuto ad esempio allo scattering diretto o indiretto della radiazione solare) (**Quinn et al., 2008**), nelle aree nelle quali l'albedo terrestre raggiunge valori molto alti, come le aree polari, l'effetto del particolato si traduce invece in un forcing climatico positivo (**Fischer et al., 2011; Pueschel and Kinne, 1995**). Inoltre il riscaldamento dovuto all'interazione della copertura nuvolosa con la radiazione terrestre è particolarmente efficiente durante l'inverno polare (**Garrett and Zhao, 2006; Lubin and Vogelmann, 2006 e 2007**).

Vista quindi l'importanza degli aerosol nelle aree polari, soprattutto quella delle polveri provenienti da aree antropizzate, e considerata la scarsità di dati *on field* che possano migliorare l'attendibilità dei modelli climatici e meteorologici (**Fischer et al. 2011**) è chiara la necessità dello studio della composizione chimica del particolato atmosferico artico.

In **Figura 5.1** si riporta il pattern temporale della concentrazione atmosferica del PM_{10} campionato in Artide durante la campagna 2010. Il trend stagionale appare piuttosto evidente, con valori più elevati durante il periodo di inizio primavera rispetto a quelli della stagione estiva. Infatti il valore medio per il periodo 15 Marzo – 9 Maggio è di $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, contro i 2.5 del restante intervallo temporale. Sono inoltre visibili 3 spikes di concentrazione, che però sono riferibili a noti episodi di contaminazione da parte dell'abitato del villaggio o delle operazioni di manipolazione del campione: in particolare il 5 Maggio è stata effettuata un'esercitazione antincendio, il 28-29 Giugno si è svolta la Mid Summer Fest, durante la quale sono stati accesi falò, e il campione dell' 8 Settembre era segnalato

come probabilmente contaminato durante la rimozione dal campionatore. I dati relativi a questi tre campioni sono quindi da considerarsi non rappresentativi.

Il maggior carico atmosferico durante il tardo inverno e l'inizio della primavera è in accordo con il fenomeno dell'*Arctic haze* ed in generale con la riconosciuta maggiore importanza del trasporto a lungo raggio proveniente da aree a bassa latitudine durante questo periodo (Stock et al. 2011; Fischer et al. 2011; Baskaran et al. 2001 e riferimenti ivi riportati).

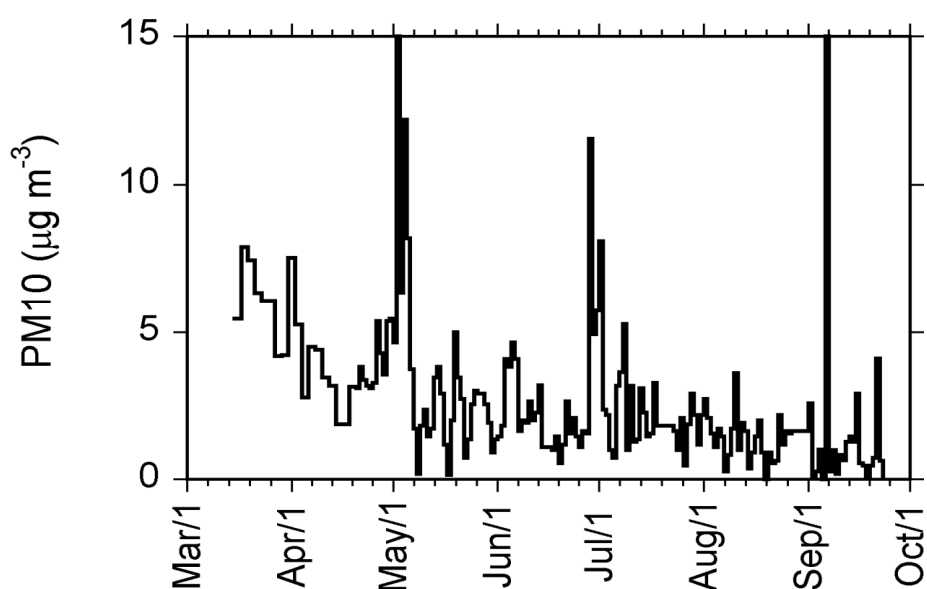


Fig 5.1 Andamento temporale della concentrazione atmosferica del PM₁₀ Ny Ålesund

Nei paragrafi seguenti verranno presentati i dati relativi al carico e alla composizione ionica ed elementare del PM₁₀ giornaliero campionato a Ny Ålesund nel periodo Marzo – Settembre 2010; inoltre verranno presentati i dati relativi all'analisi di selezionati campioni dell'impattore Dekati 12 stadi, analizzati in cromatografia ionica e tramite tecnica PIXE, utili a valutare la distribuzione dimensionale delle specie chimiche per una più affidabile identificazione delle sorgenti.

5.2 Sea Spray

I profili temporali di Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- , principali ioni marker dello spray marino, riportati in **figura 5.2**, non mostrano nessun particolare pattern stagionale, con profili molto simili tra loro che in generale mostrano valori di background sui quali si inseriscono spikes di concentrazione concomitanti per i tre ioni in esame. Un andamento di questo tipo è giustificato principalmente dalla posizione del sito stesso di Ny Ålesund, sulle rive del *Kongsfjorden*, e dalle particolari condizioni climatiche dell'anno 2010, nel quale già alla fine del mese di Aprile la superficie del mare era già completamente deglaciata in prossimità del villaggio. Nel periodo precedente all'apertura del fiordo invece, gli input di spray marino possono essere associati alle masse d'aria provenienti da più basse latitudini e, come evidenziano le backtrajectories (BTs), calcolate per tutto il periodo di campionamento, che passano a bassa quota su ampie aree di mare aperto prima di raggiungere le Svalbard (vedi paragrafo 5.4). Le correlazioni mostrate in **figura 5.3** mostrano come per questi ioni i rapporti caratteristici siano molto prossimi a quelli teorici stimati per l'acqua di mare (**Henderson 2009**), con coefficienti di regressione lineare di 0.94 e 0.99 per Cl^- vs Na^+ e Mg^{2+} vs Na^+ rispettivamente; si può quindi affermare che questi ioni abbiano un'origine quasi esclusivamente marina.

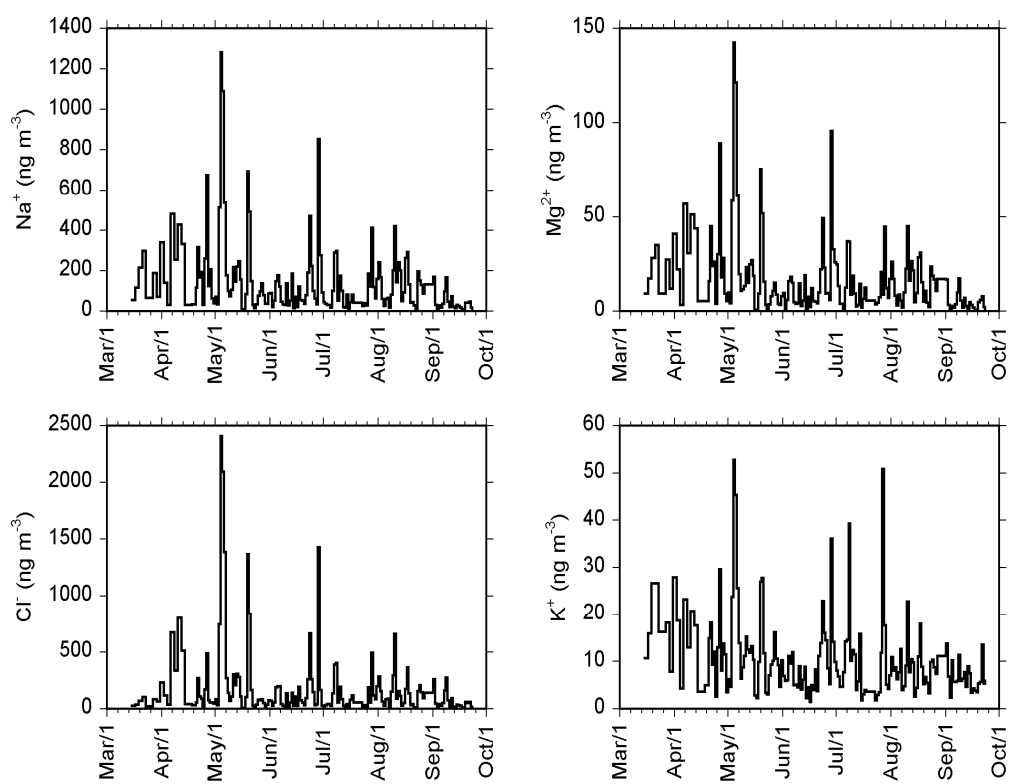


Fig 5.2 Profili temporali di Na^+ , Mg^{2+} , K^+ e Cl^- durante la campagna 2010 a Ny Ålesund .

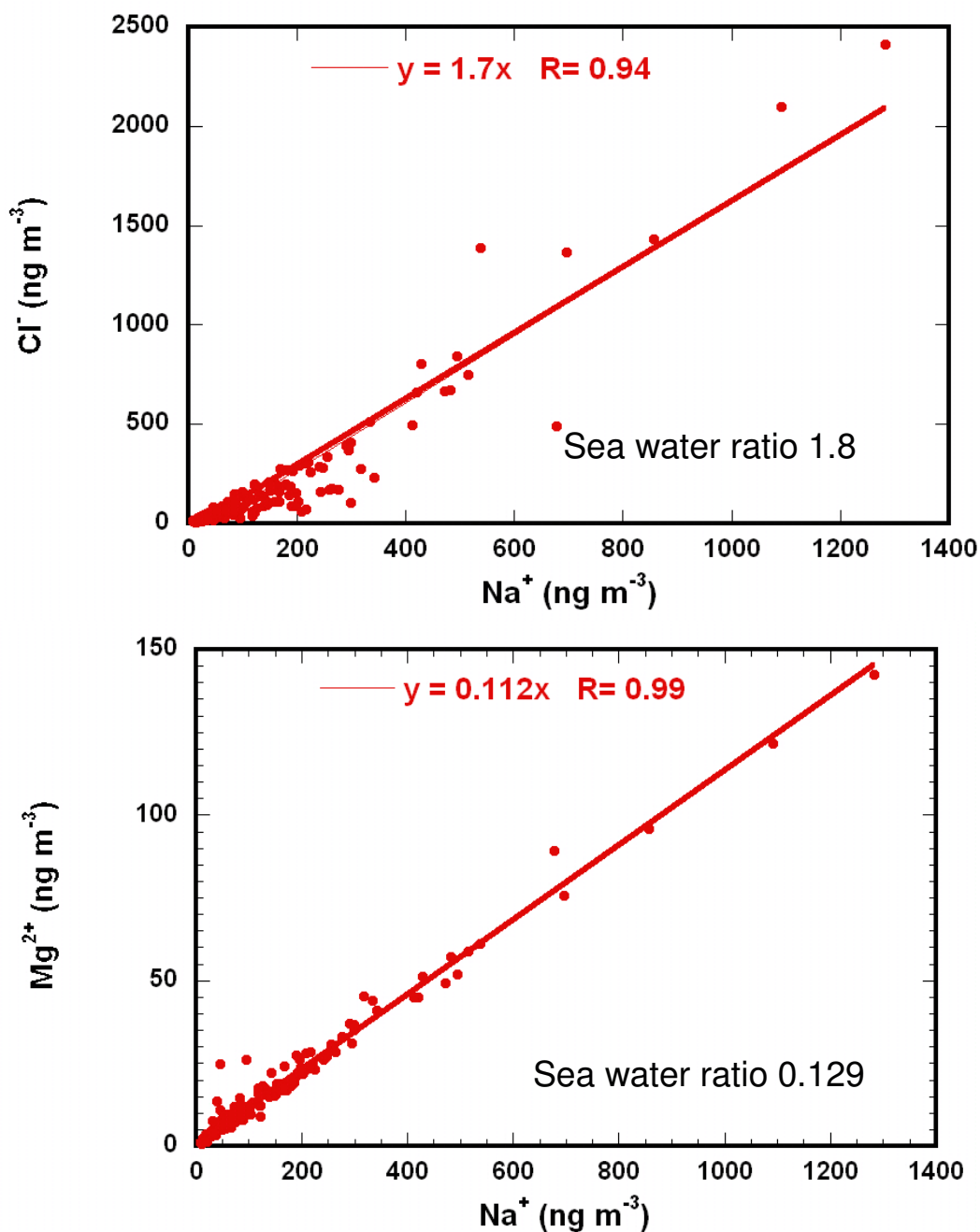


Fig 5.3 Correlazioni Cl^-/Na^+ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ per i campioni della campagna 2010 di Ny Ålesund

L'andamento del K^+ invece, di solito associato ai marker marini in siti come Ny Ålesund, mostra un andamento piuttosto differente, con un profilo molto più frastagliato, soprattutto se confrontato con quello del Cl^- , e concentrazioni più basse rispetto a quanto atteso per il rapporto K/Na in acqua di mare. Il differente

comportamento del potassio potrebbe essere spiegato con la presenza di un'extra sorgente per questo elemento, come ad esempio quella naturale primaria (dust) o quella legata alla combustione di biomassa. Infatti, la correlazione K/Na mostrata in **figura 5.4**, assumendo il Na come completamente marino, suggerisce che effettivamente non tutto il potassio appartenga alla componente sea spray, visto che la retta sperimentale si discosta da quella teorica in modo apprezzabile con un coefficiente di regressione lineare intorno a 0.8. Inoltre osservando il grafico è possibile notare la presenza di due set distinti di punti: uno relativo ai campioni “marini” e l'altro, con concentrazioni di K^+ molto più alte della retta tipica dell'acqua di mare, che comprende campioni con un' origine differente. Per chiarire questo aspetto sono state studiate sia le BTs delle masse d'aria in arrivo su Ny Ålesund durante il periodo di campionamento, sia le distribuzioni dimensionali di questo ione nei campioni dell'impattore Dekati 12-stadi, permettendo di caratterizzare i processi di trasporto responsabili degli elevati valori di K^+ misurati. I risultati verranno descritti nel paragrafo 5.4 dedicato allo studio di particolari eventi di trasporto da aree continentali.

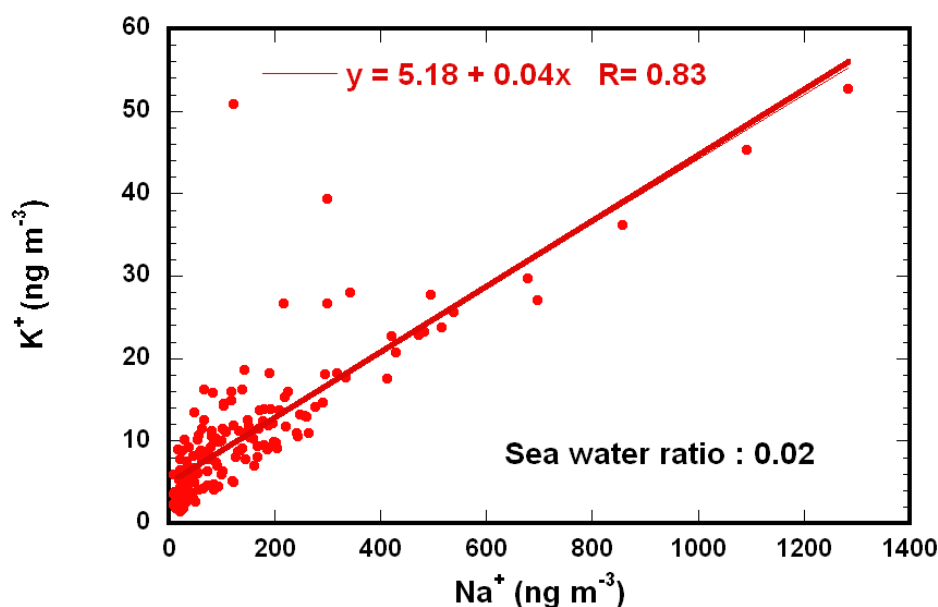


Fig 5.4 Correlazioni K^+/Na^+ per i campioni della campagna 2010 di Ny Ålesund

5.3 Aerosol Secondario

In **figura 5.5** sono riportati i profili temporali dei principali componenti dell'aerosol secondario. Il pattern stagionale di solfati, ammonio ed ossalati risulta molto simile a quello già evidenziato per il PM_{10} , con un massimo nel primo periodo ed invece valori mediamente più bassi durante la stagione tardo primaverile ed estiva. Per l'ammonio, oltre al picco invernale già osservato per solfati ed ossalati, si può notare anche un incremento nei valori durante la metà dell'estate (giugno-luglio) in concomitanza con il massimo dell'attività fotochimica atmosferica. La **figura 5.7** mostra come i solfati siano relativamente ben correlati alla concentrazione del particolato atmosferico, al contrario dell'ammonio (**Fig 5.7**) che invece non risulta avere lo stesso comportamento; questo può essere spiegato sia dal fatto che SO_4^{2-} rappresenta circa il 20% della massa del PM_{10} mentre NH_4^+ è circa un ordine di grandezza inferiore, con la conseguente maggiore incertezza associata alla sua determinazione, sia a causa della suscettibilità a contaminazione di questo ione rispetto al solfato. L'MSA invece è il marker univoco dell'attività fitoplanctonica e mostra, come atteso, un trend del tutto differente rispetto a quanto evidenziato per gli altri ioni, con un picco molto evidente nel mese di luglio 2010, dovuto al massimo delle emissioni di DMS (dimetilsolfuro) da parte dei microrganismi marini.

Il pattern temporale simile a quello del carico atmosferico, per ioni che sono riconducibili ad un trasporto long range ed a un particolato "antropizzato" legato ai processi di produzione di energia ed all'utilizzo di combustibili fossili, suggerisce che nel primo periodo di campionamento (da Marzo e Maggio) siano più efficienti e frequenti i processi di trasporto di polveri da aree antropizzate a più basse latitudini (ad esempio Russia, Bielorussia, Norvegia, Finlandia, ecc.).

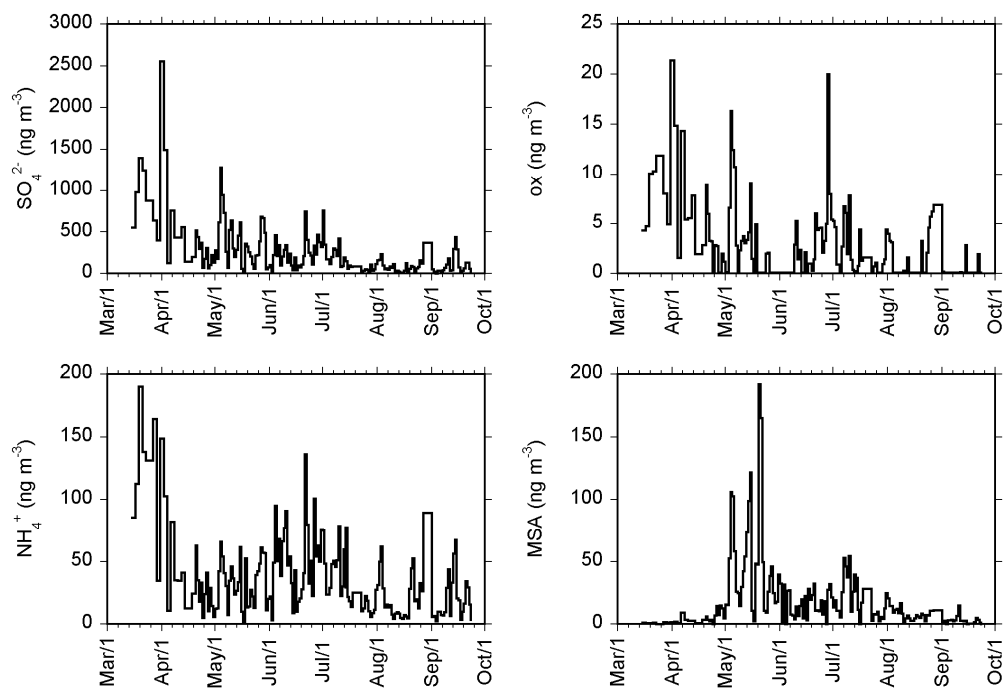


Fig5.5 Profili temporali di SO_4^{2-} , NH_4^+ Ox e MSA a Ny Ålesund

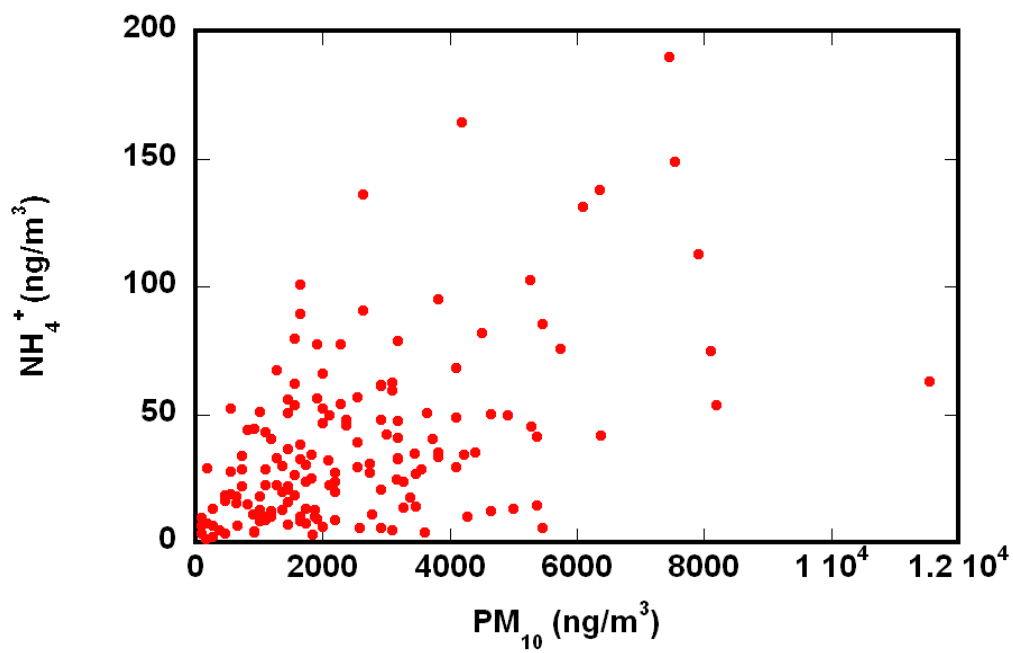


Fig 5.6 Correlazione tra NH_4^+ e concentrazione atmosferica del PM_{10} a Ny Ålesund

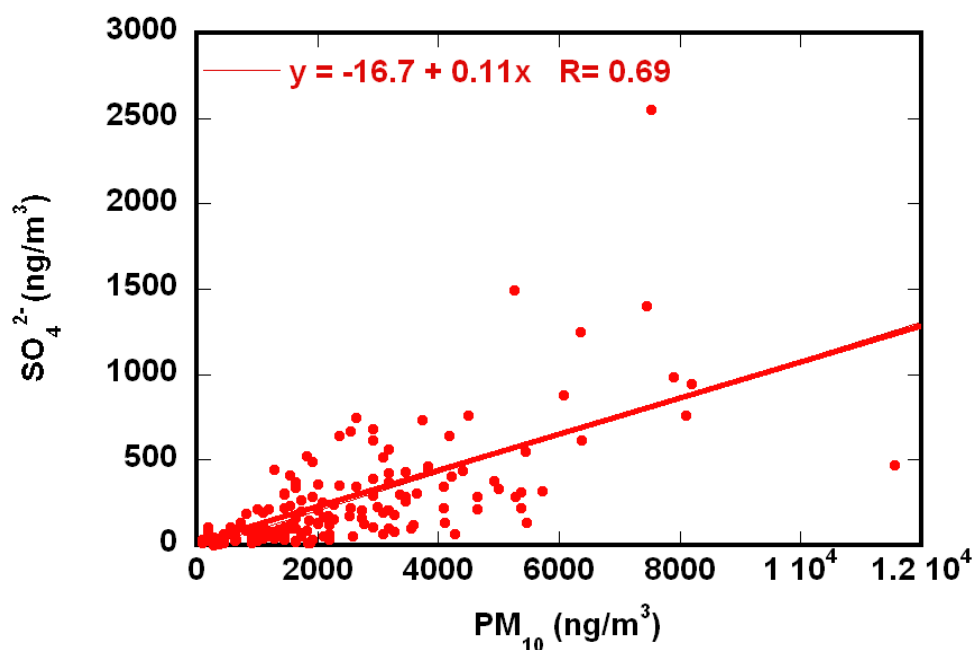


Fig 5.7 Correlazione tra SO_4^{2-} e concentrazione atmosferica del PM_{10} a Ny Ålesund

5.3.1: Neutralizzazione solfato - ammonio

La composizione chimica dell'aerosol artico, in particolare la quantificazione della porzione di solfato neutralizzato, ha le maggiori implicazioni nella determinazione del forcing radiativo dell'aerosol. È noto che l'ammoniaca (NH_3), è il principale agente neutralizzante dell'acidità atmosferica, causata prevalentemente da H_2SO_4 . Questa è quantitativamente assorbita dal particolato acido, causa la riduzione della sua acidità ed igroscopicità e, a bassa umidità relativa, forma solfato e bisolfato di ammonio (Fischer et al., 2011). La riduzione del contenuto d'acqua nel particolato di conseguenza è causa della diminuzione del forcing radiativo del solfato nell'aerosol (Martin et al., 2004; Wang et al., 2008b). Già in passato alcuni studi avevano indicato come, in Artide, la causa principale della presenza di solfati fossero le emissioni di SO_2 provenienti da Russia, Nord Asia e Nord Europa (Rahn, 1981b; Raatz and Shaw, 1984; Lowenthal and Rahn, 1985). Più recentemente, Quinn et al. (2009), utilizzando dati relativi ad un sito in Alaska hanno confermato che, nonostante il tentativo drastico di ridurre le emissioni, la situazione in quasi 30 anni non è cambiata. Inoltre, alcuni dati relativi al sito canadese di Alert, suggeriscono un

crescente contributo emissivo dell'area Nord Americana (Gong et al., 2010; Hirdman et al., 2010a).

In figura 5.8 è riportato il diagramma binario per il solfato e l'ammonio; in nero sono inoltre mostrate le rette teoriche per il solfato ed il bisolfato di ammonio, mentre in rosso è rappresentata la retta sperimentale per i dati di Ny Ålesund. Appare subito evidente come sia presente un eccesso di solfato che non viene neutralizzato dall'ammonio; questo si traduce nella presenza in atmosfera di acido solforico. Per comprendere quando si verifichi la presenza di acidità libera nell'atmosfera polare è necessario osservare il grafico in figura 5.9, che descrive l'andamento del rapporto solfato/ammonio nel periodo di campionamento. Il picco maggiore di acidità si verifica durante la fine dell'inverno e l'inizio della primavera, ovvero in concomitanza con la più frequente intrusione di masse d'aria ricche in solfato provenienti dal Nord Est dell'Europa.

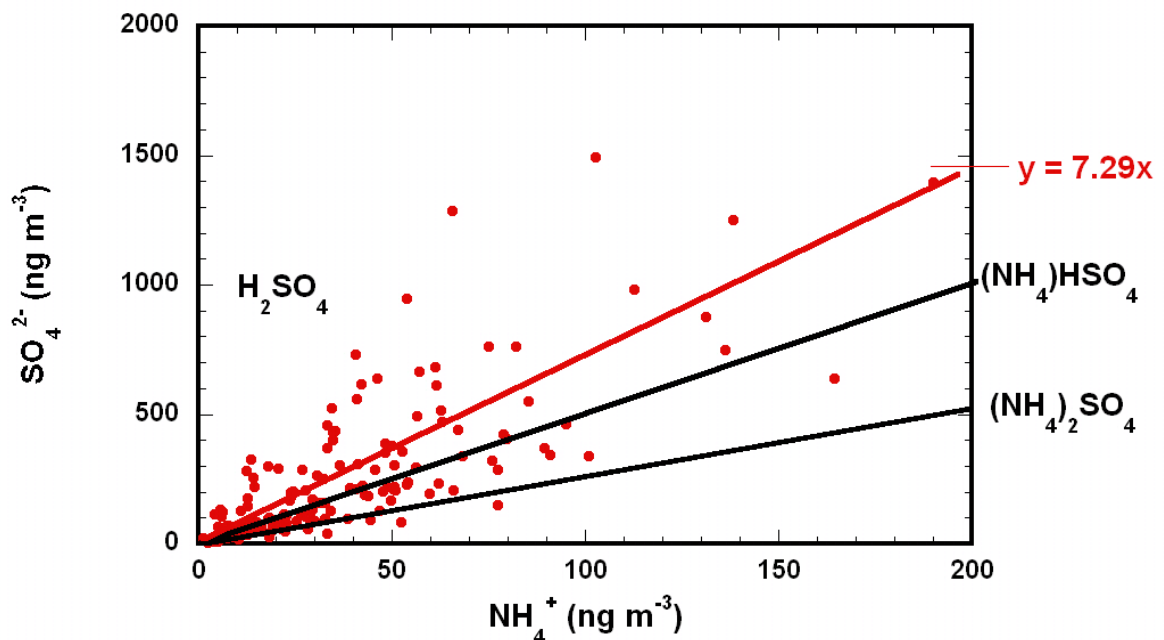


Fig 5.8 Correlazione tra SO_4^{2-} e NH_4^+ nel PM_{10} a Ny Ålesund : in rosso la retta sperimentale, in nero quelle teoriche di solfato e bisolfato d'ammonio

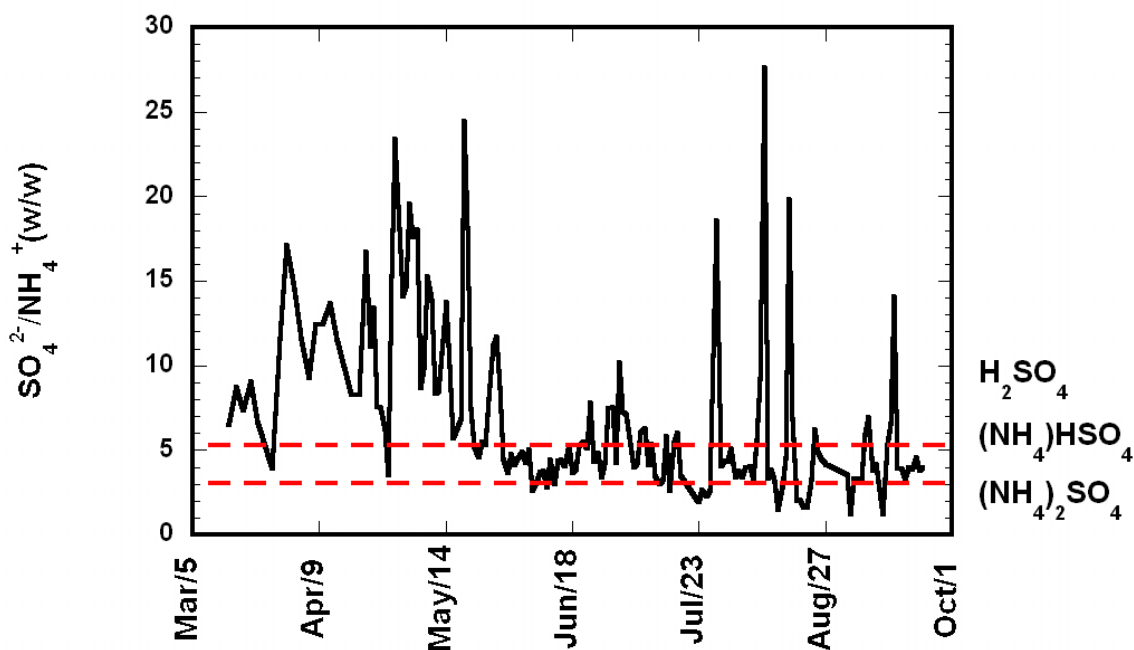


Fig 5.9 Andamento nel tempo del rapporto $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ a Ny Ålesund : la linea rossa tratteggiata rappresenta il rapporto teorico di solfato e bisolfato d'ammonio.

5.4 Studio delle Backtrajectories e caratterizzazione chimica degli impattori Dekati 12 stadi

I dati sperimentali, in accordo con la letteratura, mostrano che a Ny Ålesund, nel periodo tra la fine dell'inverno e la metà della primavera, si assiste ad un aumento del carico atmosferico, ad un picco di concentrazioni della componente secondaria dell'aerosol e ad un aumento dell'acidità del particolato. Questi fenomeni, che incidono fortemente sulle dinamiche climatiche, sembrerebbero essere dovuti al trasporto di aerosol da aree antropizzate continentali. Per verificare l'effettiva origine delle masse d'aria in arrivo sul sito di campionamento e valutare se e quando la sorgente antropica sia effettivamente dominante, sono state studiate le retrotraiettorie (BTs) per tutto il periodo di campionamento e sono stati analizzati selezionati campioni relativi all'impattore multistadio Dekati (SDI 12 stages).

Le BTs sono state calcolate con il modello Hysplit e rappresentano il percorso delle masse d'aria a tre differenti quote (500, 1000 e 3000 m a.s.l.) nei 5 giorni precedenti al loro arrivo sulle Svalbard. L'analisi delle BTs ha confermato che nel periodo Marzo – Maggio le masse d'aria nella quasi totalità dei casi avevano una provenienza

continentale (Siberia, Bielorussia, Russia, Finlandia). In **figura 5.10** sono riportate a titolo di esempio 4 retrotraiettorie relative al primo periodo di campionamento.

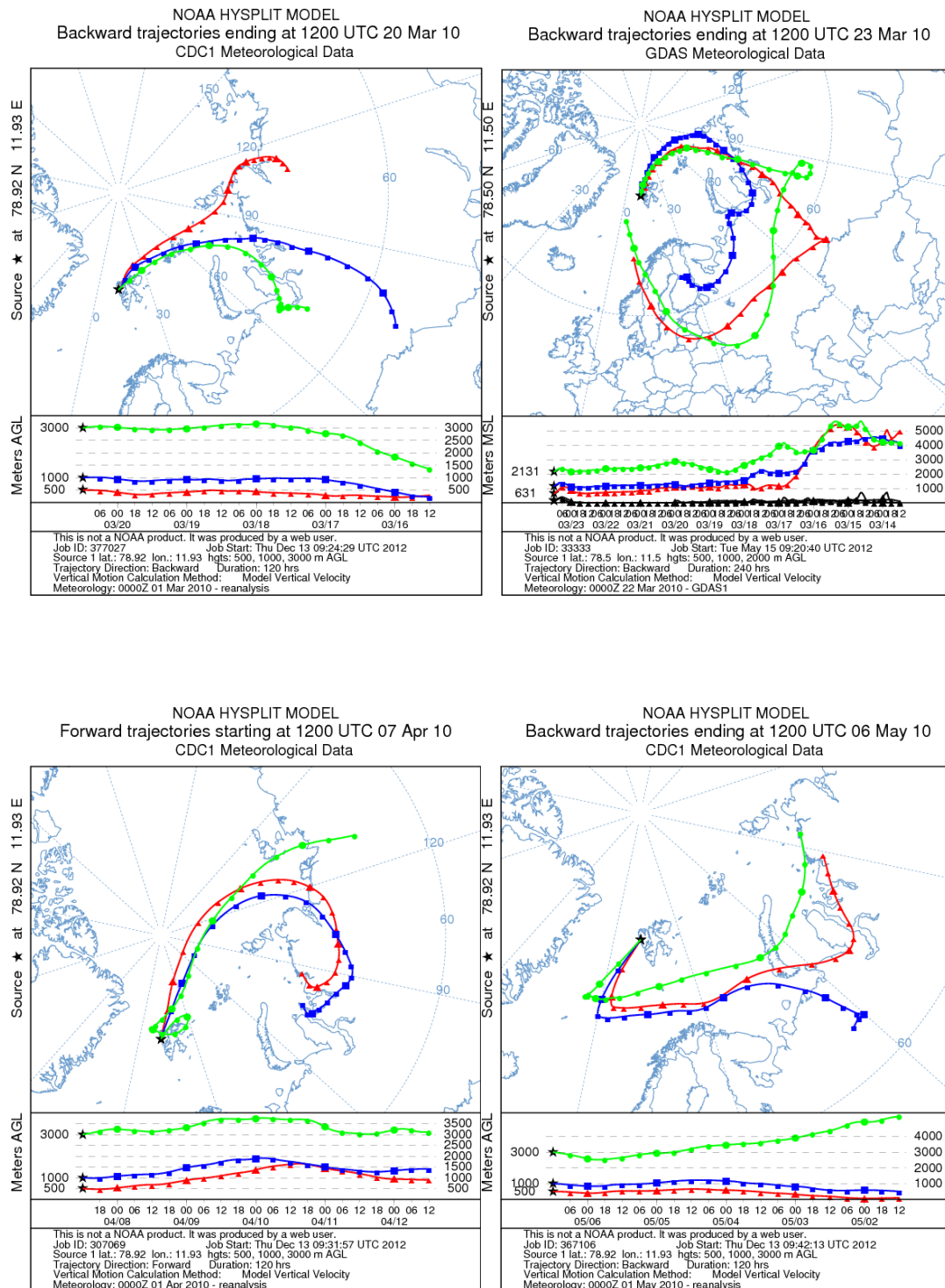


Fig 5.10 Retrotraiettorie delle masse d'aria in arrivo su Ny Ålesund nei giorni 20 e 23 Marzo, 7 Aprile e 6 Maggio

Nel periodo successivo, invece la provenienza è per lo più peri-locale, con traiettorie da mare aperto e masse d'aria che si muovono più lentamente rispetto al periodo precedente, come mostrano i 4 esempi riportati in figura 5.11.

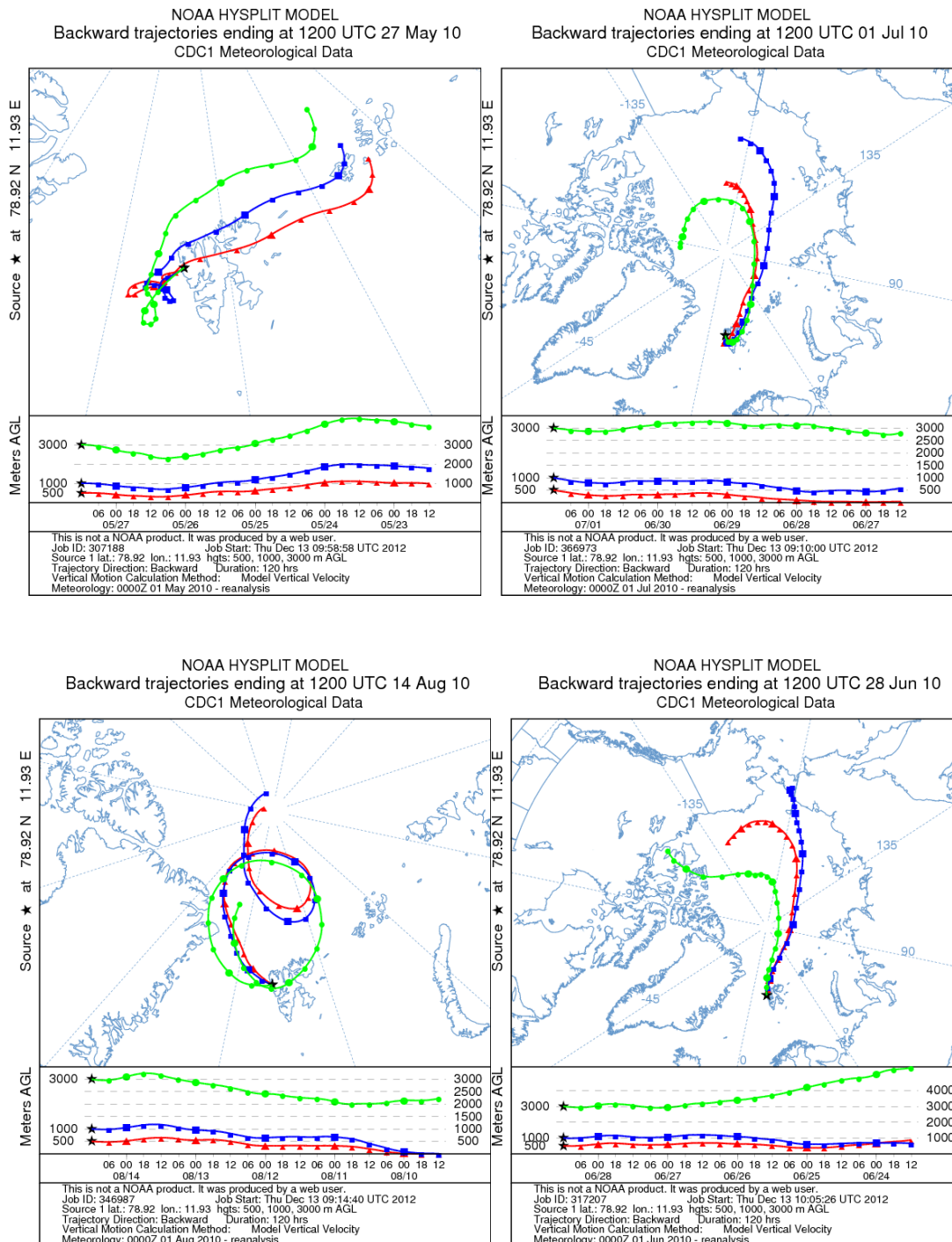


Fig 5.11 Retrotraiettorie delle masse d'aria in arrivo su Ny Ålesund nei giorni 20 e 23 Marzo, 7 Aprile e 6 Maggio

Per comprendere quale sia la sorgente delle differenti specie chimiche nel particolato atmosferico è utile conoscerne la distribuzione dimensionale; per i campioni di Ny Ålesund questo è stato possibile attraverso l'analisi dei campioni dell'impattore multistadio Dekati SDI 12 stages.

I campioni sono stati scelti in base allo studio delle BTs in modo da essere rappresentativi di tre differenti situazioni atmosferiche: in particolare è stato selezionato un importante evento di trasporto da Europa e Russia (Campione **GB2** e **GB3**; 19-26 Marzo 2010), un evento “misto” dall'area continentale e da mare aperto (Campione **GB27**; 3-8 luglio 2010) ed un evento “locale” (Campione **GB35**; 13-18 Agosto 2010)

In **figura 5.12** e **seguenti** si riportano i grafici di concentrazione nei vari stadi delle differenti specie chimiche analizzate tramite PIXE (GB2, GB27 e GB35) e Cromatografia ionica (GB3) e le relative BTs.

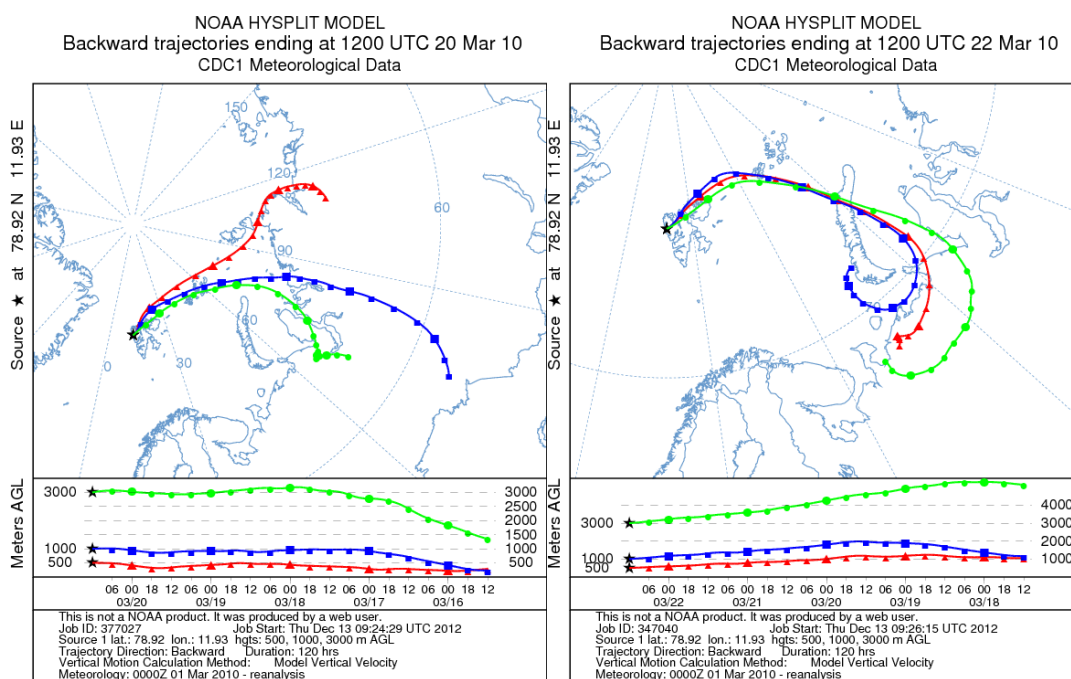


Fig 5.12 Retrotraiettorie delle masse d'aria in arrivo su Ny Ålesund nei giorni 20 e 22 Marzo 2010

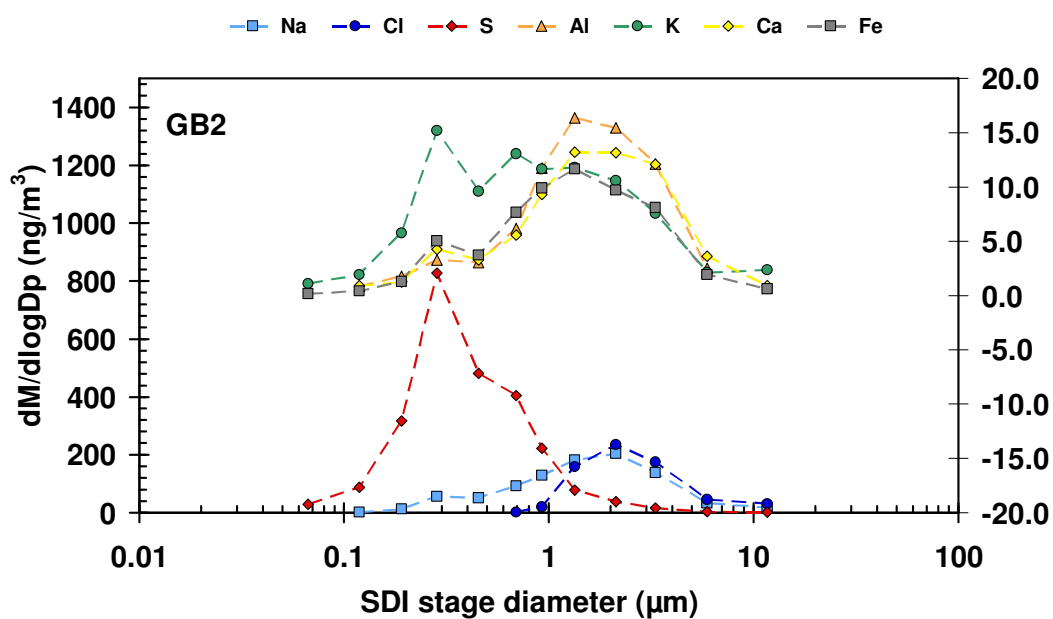


Fig 5.13 Analisi chimica PIXE del campione DK12 stadi GB2 del 19-22 marzo 2010: distribuzione dimensionale di Na, K, Fe, S, Cl, Al, Ca.

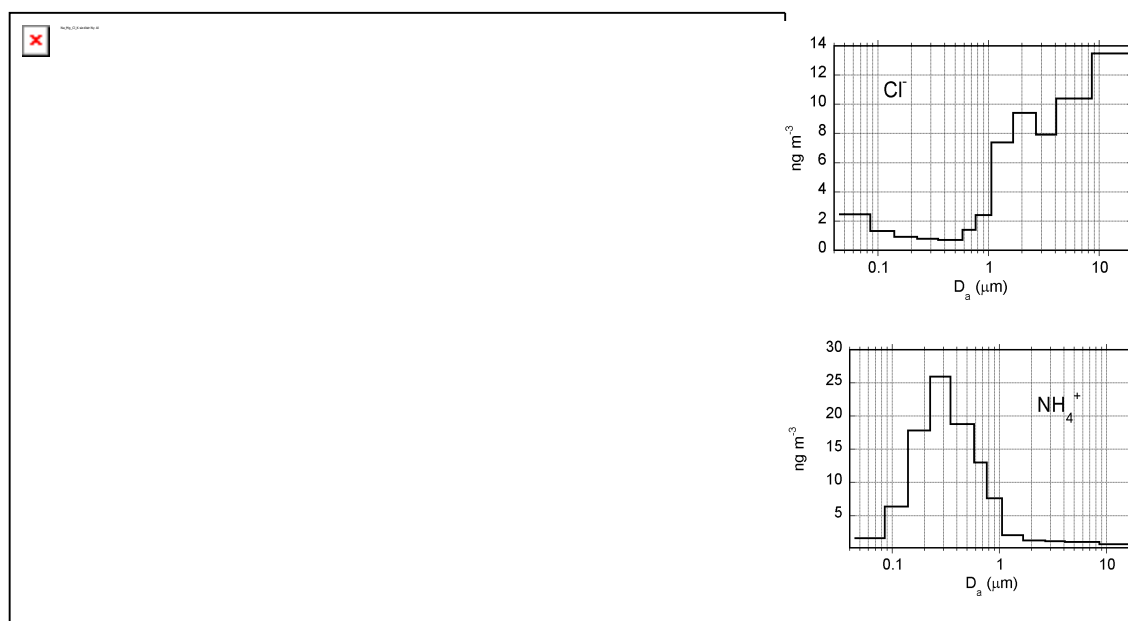


Fig 5.14 Analisi Chimica del campione DK12 stadi GB3: distribuzione dimensionale di Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} e NH_4^+ del 22-26 marzo 2010 a Ny Ålesund

I campioni GB2 e GB3 sono caratterizzate dalla presenza dei marker marini (Cl, Na, Mg) distribuiti, come atteso nella frazione supermicrometrica; nella stessa frazione sono riconoscibili anche gli elementi caratteristici della componente terrigena dell'aerosol (Al, Ca, Fe). Nella frazione *fine* invece, troviamo i componenti caratteristici dell'aerosol antropico *long range*, ovvero i solfati e l'ammonio. Il potassio nel caso di questo evento presenta sia una moda nella frazione sub micrometrica che in quella più grossolana; questa distribuzione può far ipotizzare 3 possibili sorgenti per questo ione: la moda a 0.3 μm , insieme a solfati, ammonio e zolfo elementare (nel caso dell'analisi PIXE) tipici del trasporto a lungo raggio, è caratteristica di processi di combustione di biomassa e/o industriali in aree antropizzate distanti dal punto di prelievo. La moda nella classe supermicrometrica (2-3 μm) invece, può essere spiegata sia con l'origine marina che con quella terrigena silico-clastica.

È quindi possibile affermare che l'aerosol che arriva su Ny Ålesund dal Nord Europa e dalla Russia (**figura 5.12**) è caratterizzato da una forte componente antropica legata a processi industriali e di combustione (biomassa e combustibili fossili) e dalla probabile presenza di un dust minerale dell'area continentale. Si sottolinea, inoltre, come lo studio delle BTs confermi la maggior efficienza di questo tipo di trasporto nei mesi di fine inverno e primavera, già evidenziata nella letteratura precedente, e che quindi questa situazione sia quella più frequente nelle Svalbard in questa stagione.

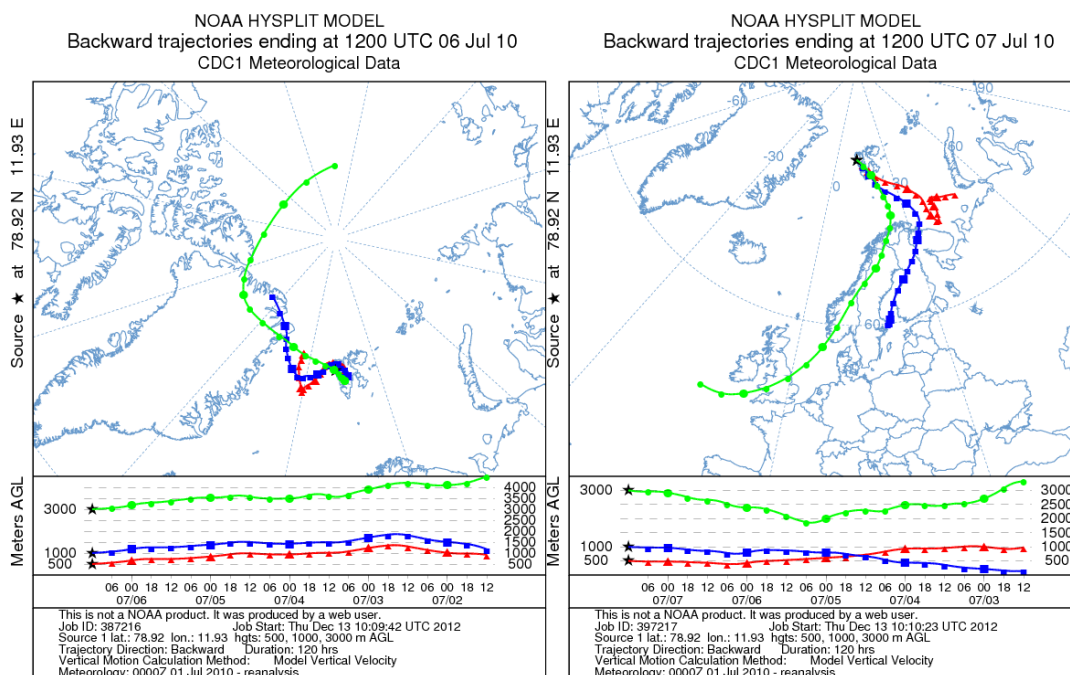


Fig 5.15 Retrotraiettorie delle masse d'aria in arrivo su Ny Ålesund nei giorni 6 e 7 Luglio 2010

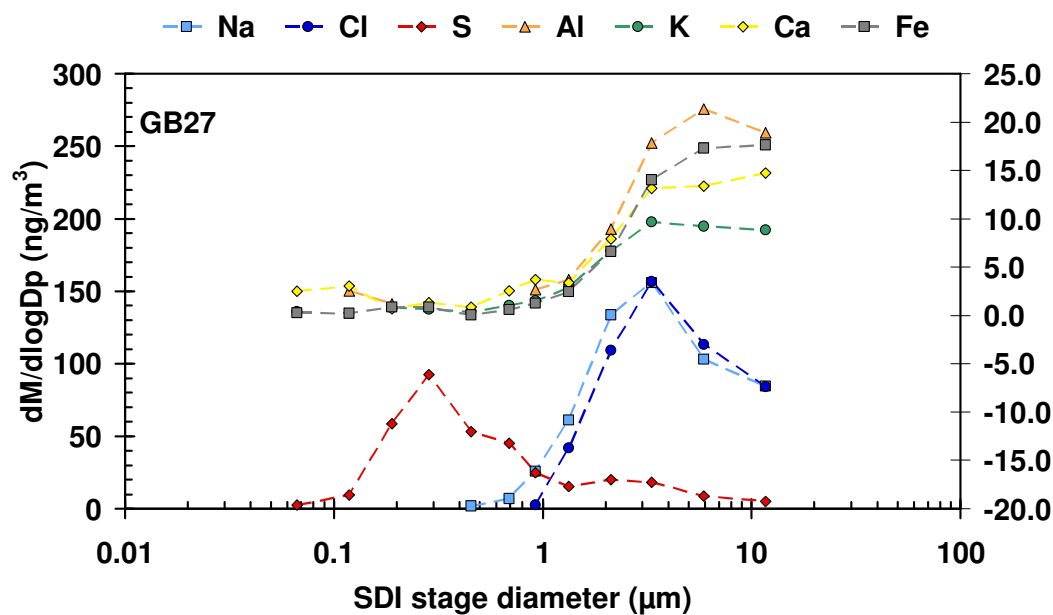


Fig 5.16 Analisi chimica PIXE del campione DK12 stadi del 3-8 Luglio 2010: distribuzione dimensionale di Na, K, Fe, S, Cl, Al, Ca.

Il Campione GB27 invece fa riferimento ad una situazione differente dal punto di vista sia chimico che atmosferico. Durante i giorni dal 3 al 6 Luglio, l'origine ed il tragitto delle masse d'aria nei giorni precedenti al loro arrivo sul sito di campionamento (**fig 5.15**), è il settore Nord-Ovest, ovvero il Mare Artico e il nord della Groenlandia; queste aree sono ovviamente non antropizzate e i marker chimici caratteristici di questo tipo di aerosol sono quelli marini (sodio e cloro), che troviamo quindi nella frazione *coarse*. Dal 7 all'8 Luglio invece l'origine delle BTs è completamente differente, con una provenienza da Sud-Est e quindi dall'area europea e russa. Il picco di concentrazione dello zolfo nella frazione fine è con tutta probabilità attribuibile alla seconda parte del campionamento e di conseguenza a processi di combustione e produzione di energia legati alle attività umane. I marker cristallini (alluminio, calcio e ferro) presentano una moda nella classe supermicrometrica insieme al potassio che, in questo caso, mostra una distribuzione unimodale spostata sulla frazione grossolana. In questo caso quindi è possibile affermare che il campione GB27 è rappresentativo di un aerosol sia naturale che continentale; inoltre il particolato proveniente da più bassa latitudine, in questo campione, non contiene il tracciante tipico della combustione di biomassa, e che quindi il potassio ha, in questo caso, esclusivamente un'origine naturale primaria (dust o spray marino).

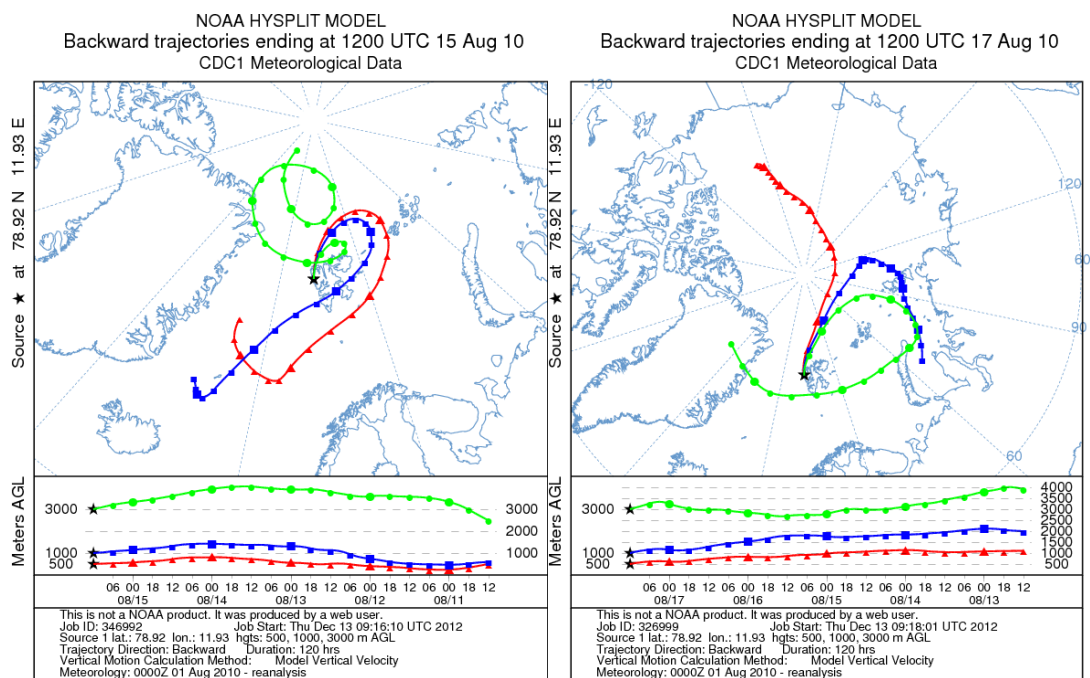


Fig 5.17 Retrotraiettorie delle masse d'aria in arrivo su Ny Ålesund nei giorni 14 e 15 Agosto 2010

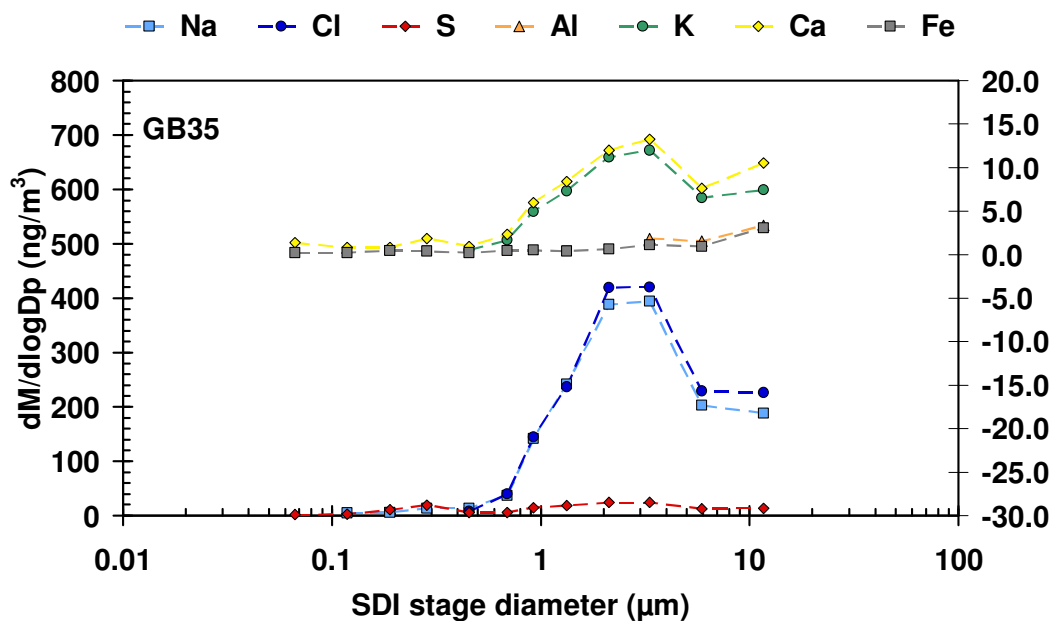


Fig 5.18 Analisi chimica PIXE del campione DK12 stadi GB35 del 13-18 Agosto 2010: distribuzione dimensionale di Na, K, Fe, S, Cl, Al, Ca.

Il campione GB35 (13-18 Agosto 2010) è caratterizzato da un aerosol esclusivamente marino, con concentrazioni pressoché nulle sia dei componenti caratterizzanti le attività antropiche, che quelli relativi alla componente crostale. La componente marina è invece dominante con alte concentrazioni sia del cloro che del sodio. La sola presenza dei composti dello spray marino è probabilmente stata favorita anche dalla situazione meteo che, inusualmente per questo periodo ha visto la presenza della neve a Ny Ålesund; la copertura del terreno ha probabilmente limitato il risolleamento di polveri dal suolo e quindi minimizzato il contributo terrigeno.

5.5 Metalli

I campioni di PM₁₀ sono stati caratterizzati anche tramite analisi ICP delle soluzioni ottenute dalla mineralizzazione dei campioni descritta nel **Capitolo 1**. In **figura 5.19** sono mostrati i profili temporali di piombo (Pb207) e arsenico (As75): ancora una volta il trend temporale è chiaro e congruente con l'ipotesi della più frequente ed efficiente avvezione di masse d'aria da aree antropizzate a più basse latitudini. I valori del mese di Marzo, fino alla metà di quello di Aprile sono infatti maggiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelli misurati nel periodo successivo. I dati sperimentali sono congruenti con quanto riportato in **Shevchenko et al. (2003)** che per campioni provenienti da Ny Ålesund trova valori per Pb e As di circa 3 e 0.5 ng/m³ in inverno e minori di 0.7 e 0.01 ng/m³ in estate.

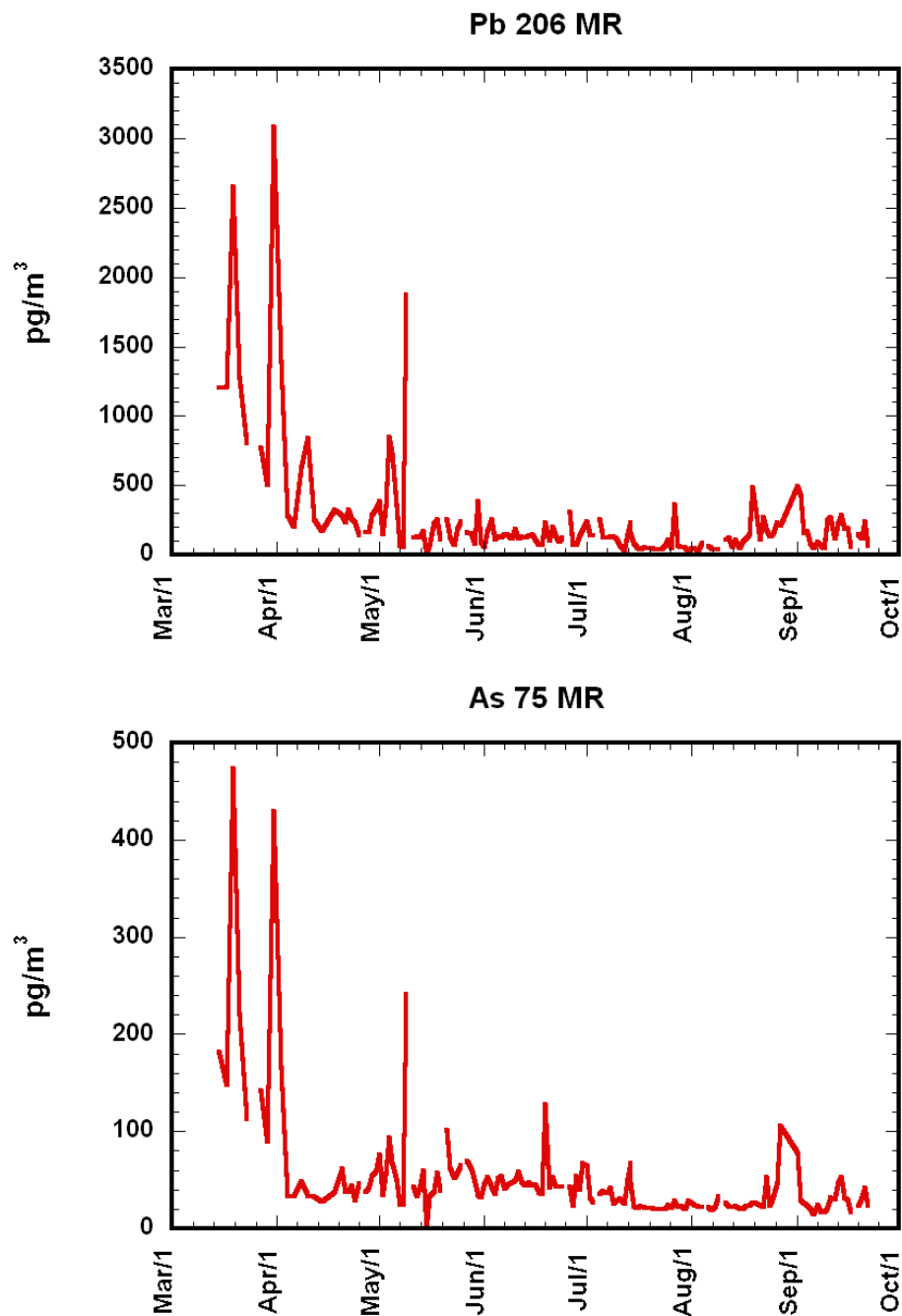


Fig 5.19 Profili temporali di Pb e As a Ny Ålesund

Se invece si osservano i profili riportati in **figura 5.20** e relativi ai marker crostali, appare evidente come non siano caratterizzati dalla stagionalità evidenziata sopra: durante tutta la campagna i valori sono piuttosto omogenei, a meno di alcuni spike di concentrazione (ad esempio quello di Giugno) riferibili ai già descritti fenomeni di contaminazione da parte dell'abitato di Ny Ålesund.

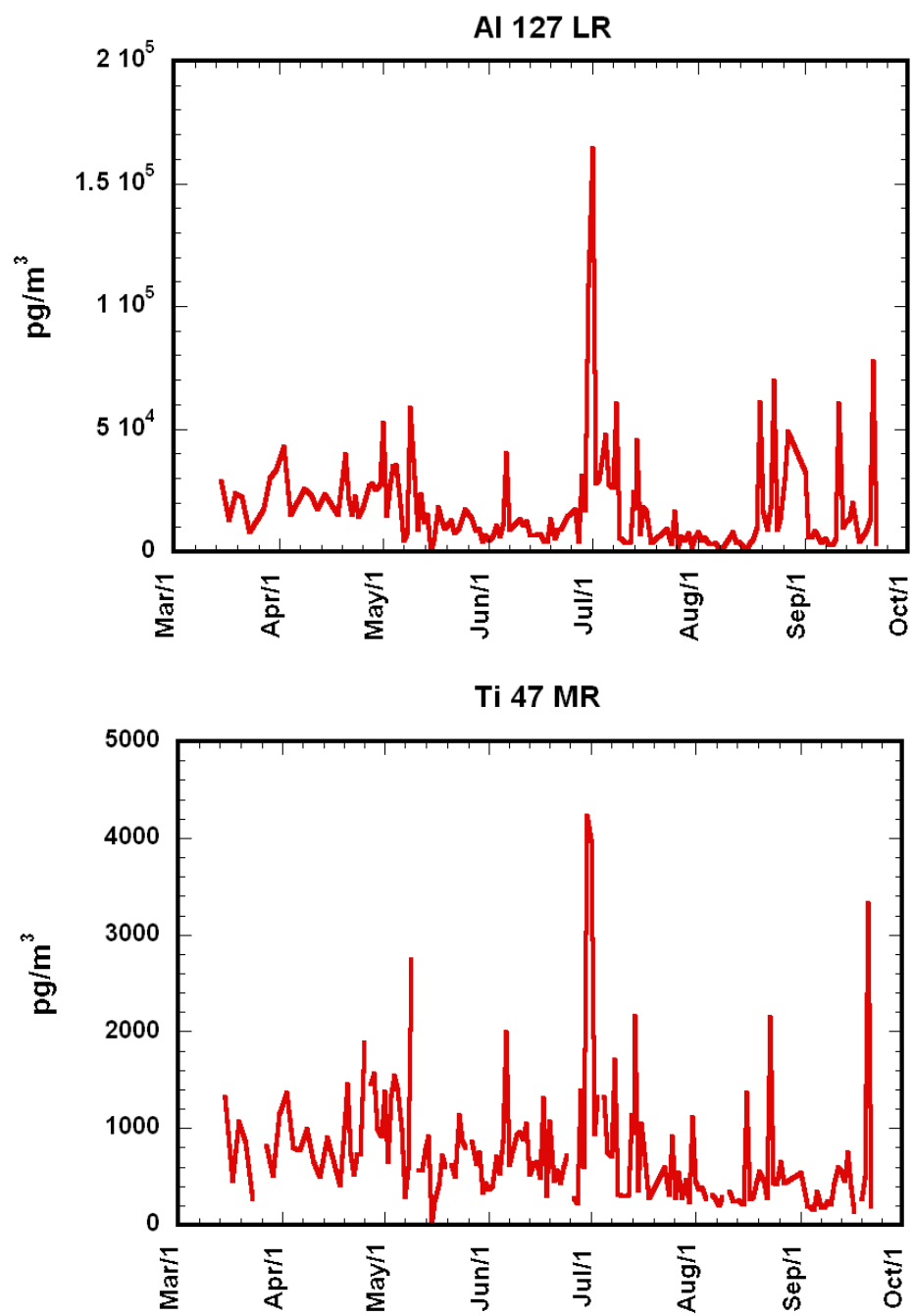


Fig 5.20 Profili temporali di Al e Ti a Ny Ålesund

Si potrebbe quindi ritenere plausibile che l'intensità della sorgente crostale, come quella marina, non sia modulata in base ai processi di trasporto da aree continentali, ma che sia legata a processi a carattere peri-locale.

Questa ipotesi però non è convincente per due ragioni: in primo luogo si deve tenere presente che fino al mese di maggio nelle Svalbard la copertura nevosa è pressoché totale, pertanto il trasporto, anche a corto raggio, di polveri o il risollevarsi di suolo in prossimità del sito di campionamento appare molto improbabile. Inoltre, se la sorgente fosse stata esclusivamente locale, si sarebbe dovuta evidenziare una stagionalità inversa a quella dell'aerosol secondario, con valori pressoché nulli d'inverno e più elevati nella stagione estiva, durante la quale il terreno affiora grazie allo scioglimento della neve.

In secondo luogo l'ipotesi di processi a carattere locale sembra essere negata dallo studio delle REE, possibile grazie alla metodica ICP SFMS messa a punto per i campioni artici.

Come primo approccio sono state valutati gli andamenti nel tempo in termini di concentrazione atmosferica di ciascuna REE. In **figura 5.21** è riportato un grafico 3D, dal quale si può subito notare come nell'aerosol artico di Ny Alesund ci sia una netta differenza tra i campioni del primo periodo (Marzo – inizio Maggio) e del secondo (fine Maggio – fine Agosto), sia in termini di concentrazione assoluta che di rapporto tra i vari elementi, con le terre rare più pesanti che progressivamente acquistano importanza rispetto alla leggera.

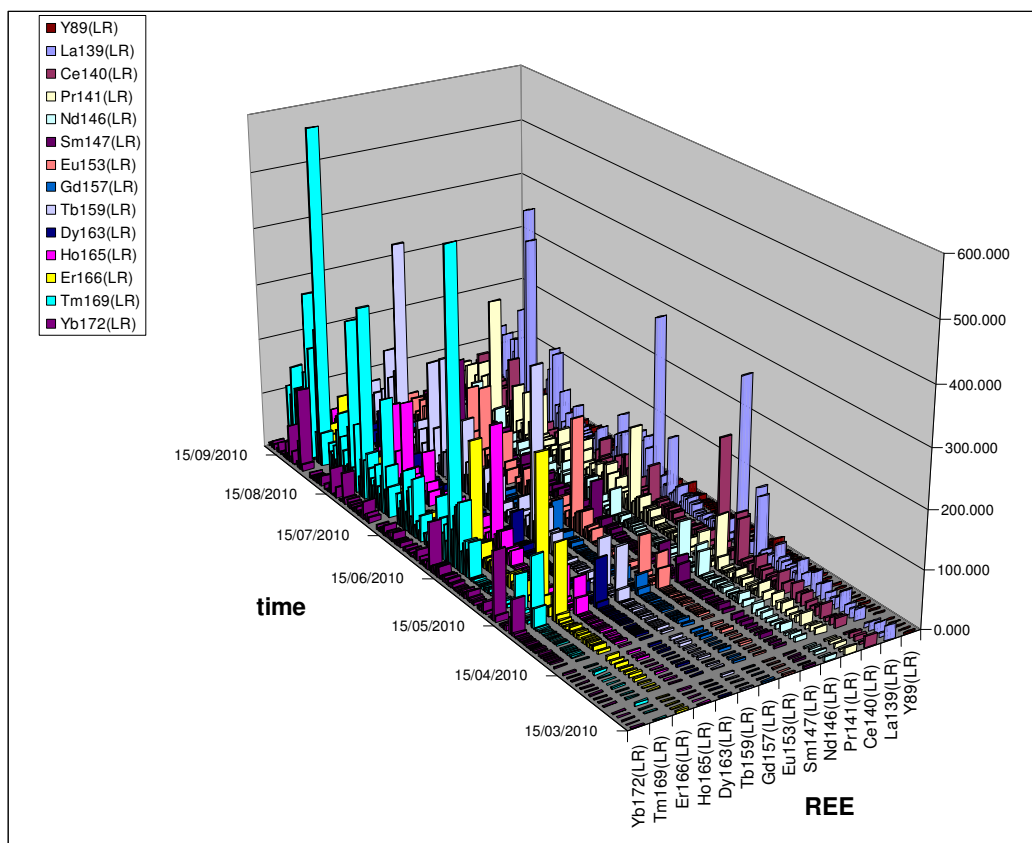


Fig 5.21 Andamento nel tempo delle concentrazioni atmosferiche delle REE

Sono stati poi valutati i profili mensili delle REE, normalizzate rispetto alla condriti (**Henderson 2009**)(figura 5.22): l'approccio mensile è stato scelto poiché permetteva non soltanto di avere una scansione temporale, ma di tenere anche conto del dato atmosferico legato al trasporto, che abbiamo visto essere stagionale in termini sia di efficienza che di provenienza. Anche in questo caso il profilo mensile varia molto a seconda della stagione; in particolare i profili di Marzo e Aprile

risultano piuttosto simili, così come quelli di Giugno, Luglio ed Agosto. Nel mese di maggio si assiste invece ad una sorta di transizione tra i due pattern stagionali.

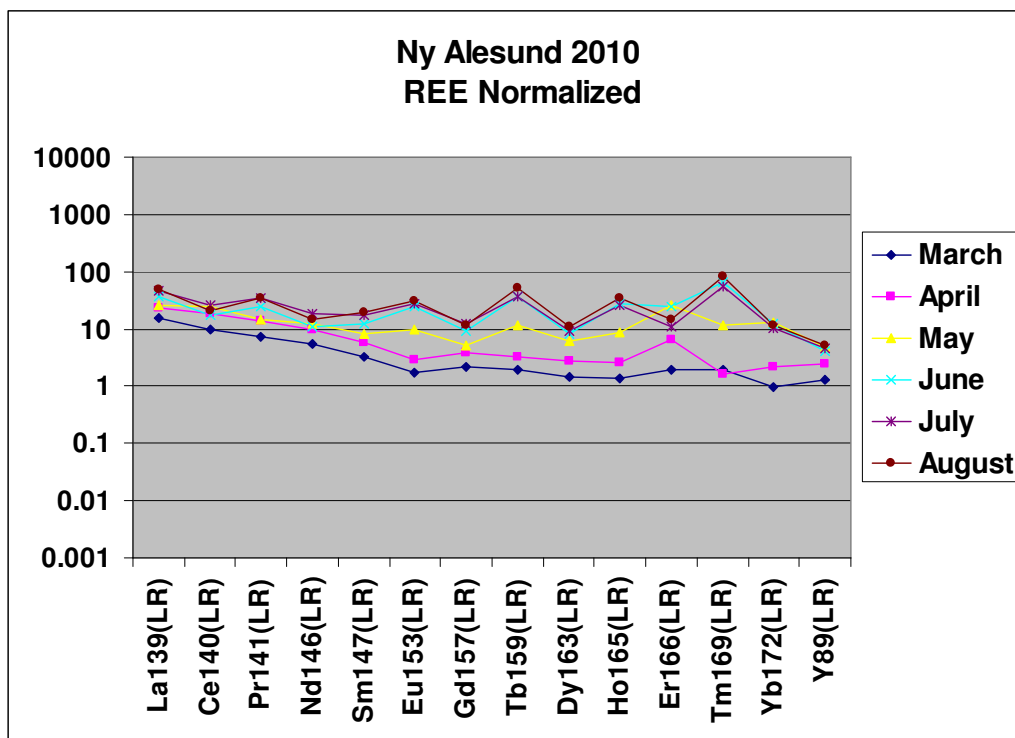


Fig 5.22 Profilo medio mensile delle REE normalizzate rispetto alla condrite

La stagionalità compare anche se si studia la correlazione tra lantanio ed itterbio: in **figura 5.23** è riportato il diagramma binario che mette in relazione le concentrazioni atmosferiche delle due REE.

Il set di dati in rosso rappresenta i campioni del primo periodo, mentre quelli in nero fanno riferimento alla seconda parte delle campagne. È da sottolineare come si separino nettamente due gruppi di campioni e come tale separazione ricalchi quella a carattere temporale già precedentemente proposta. I due set distinti di dati fanno quindi ritenere probabile una differente origine delle polveri minerali, origine che

sarebbe da ricollegarsi alla diversa provenienza delle masse d'aria in transito sulle Svalbard nel periodo di campionamento.

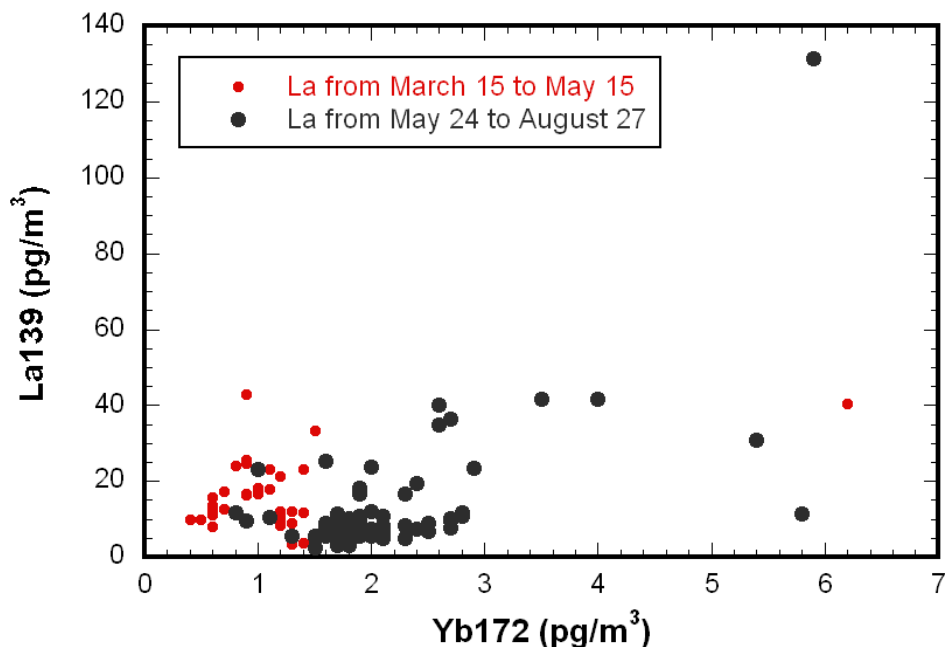


Fig 5.23 Correlazione tra La ed Yb nel PM_{10} a Ny Ålesund : in rosso i dati fino al 15 Maggio, in nero dal 24 Maggio a fine campagna

È stato inoltre possibile osservare una variazione anche nei rapporti tra le REE. In particolare è stato studiato l'andamento nel tempo del rapporto La/Yb e il rapporto tra le Σ LREE (Light Rare Earth Element = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) e le Σ HREE (Heavy Rare Earth Element = Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu). In entrambi i casi è evidente una netta variazione dei parametri in concomitanza dell'inizio del mese di maggio (**Figura 5.24**).

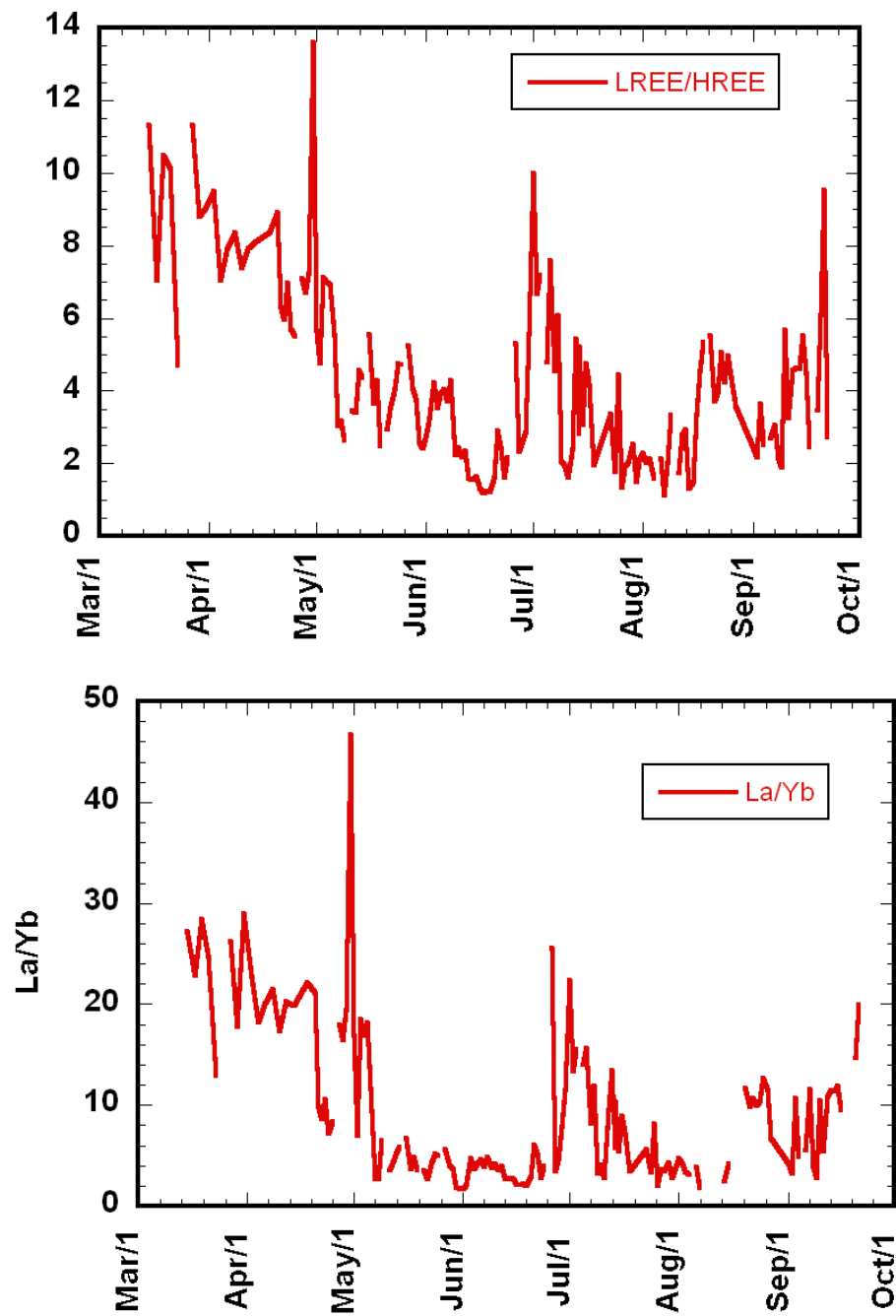


Fig 5.24 Andamento nel tempo del rapporto La/Yb e LREE/HREE

È stata inoltre studiata l'anomalia delle Eu (**Rugi et al in prep**). Per il calcolo dell'anomalia è stata utilizzata la seguente formula:

$$Eu^*N = (SmN \cdot GdN)^{1/2}$$

$$dEu = EuN / Eu^*N$$

anche in questo caso è riconoscibile la variazione dell'anomalia nel medesimo periodo (**figura 5.25**).

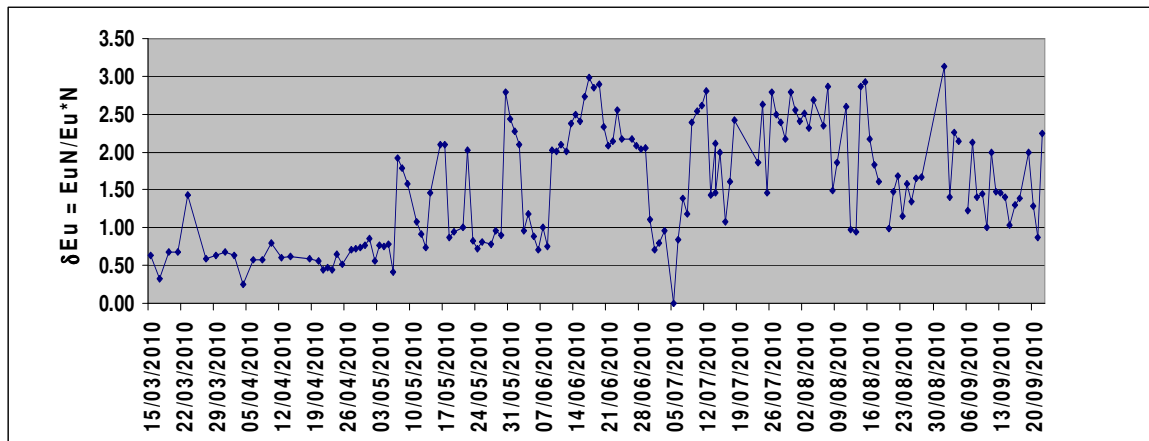


Fig 5.25 Andamento nel tempo dell'anomalia dell'Eu

In conclusione, i dati sperimentali, evidenziano una variazione della composizione chimica dell'aerosol polare circa a metà del mese di Maggio, mese nel quale inizia ad affiorare il suolo in prossimità del sito di campionamento grazie allo scongelamento del manto nevoso. Inoltre, durante questa stagione abbiamo visto come cambi l'origine preferenziale delle masse d'aria.

L'insieme di queste considerazioni ci può far pensare quindi ad una variazione in termini qualitativi e non quantitativi della sorgente legata al dust minerale; in altre parole la sorgente crostale, durante il periodo di campionamento, non subisce variazioni in termini di intensità, bensì in quelli di provenienza delle polveri che, nel primo periodo, potrebbero arrivare dalle basse latitudini, complice anche l'efficienza maggiore dei processi di trasporto, mentre nel secondo sarebbero da ricollegarsi ad una sorgente crostale prossima a Ny Alesund e caratterizzata da una geochemica differente. Infatti, L'anomalia positiva dell' Eu nel secondo periodo della campagna, suggerisce l'arricchimento delle polveri in silicati alcalini come feldspati (Plagioclasio e K-feldspato), pirosseni e anfiboli (silicati a catena) oltre che di titanite (**Moroni e Cappelletti 2011**). L'arricchimento in HREE suggerisce, anch'esso, una maggiore presenza di silicati a tendenza acida, come l'orneblenda (varietà di anfibolo). Tutti questi minerali sono tipici di rocce magmatiche acide

granitoidi. Queste affiorano su tutto in margine occidentale dell'arcipelago delle Svalbard rendendo più che probabile, a partire dal mese di maggio, l'origine per locale dei sedimenti. L'anomalia negativa di Eu è solitamente indicativa dei silicati a catena intermedio-basici (orto e clinopirosseni) associabili anche in questo caso a magmatiti o metamorfiti. Rocce di questo tipo, e con lo stesso profilo di anomalia per Eu, sono presenti in tutto il Nord Est dell'Europa ed in Russia (**Kurk et al., 2011; Safonova 2011**), ma affiorano anche in maniera significativa nell'areale attorno a Ny-Ålesund. Quindi, allo stato attuale, appare molto complessa l'identificazione sicura delle aree sorgenti, dato che tutto l'areale interessato dalla circolazione atmosferica è caratterizzato dalla presenza dello stesso basamento cristallino (a sua volta costituito da rocce di origine ignea e/o metamorfica), ma è altrettanto chiaro che l'analisi dei pattern temporali indica diverse aree sorgenti nei due differenti periodi. Studi successivi, basati su confronti geochimici e petrologici/petrografici tra composizione del dust atmosferico, rocce dei complessi magmatici dei due areali e formazioni sedimentarie della copertura, che vanno però al di là dello scopo di questa tesi, permetteranno di confermare ulteriormente l'ipotesi qui proposta.

SEZIONE 2: Sedimenti Marini Antartici

Introduzione

La capacità di misurare un elevato numero di elementi presenti in matrici complesse a concentrazioni variabili dai ng g⁻¹ alle %, rende i sistemi ICP-MS e ICP-AES particolarmente adatti alla caratterizzazione geochimica di suoli e sedimenti (**Linge, 2005; Linge, 2006**).

Durante questo Dottorato di Ricerca è stata messa a punto la procedura di mineralizzazione per campioni di sedimento marino antartico raccolti nell'ambito dei progetti ANDRILL e HOLOCLIP.

Le procedure analitiche sono state differenti per i due progetti e verranno descritte separatamente.

Capitolo 1 Il Progetto ANDRILL

In questo capitolo vengono descritte le procedure di mineralizzazione e analisi di campioni di suolo e sedimenti marini, attraverso lo sviluppo e l'ottimizzazione di un sistema integrato ICP-SFMS / ICP-AES per la determinazione di 39 elementi (maggiori, in traccia e REE): Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Ni, Pr, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb, Zr in ICP-SFMS e Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr, Ti in ICP-AES.

1.1 Materiali e metodi

1.1.1 Reagenti

La digestione acida dei campioni è stata eseguita utilizzando una miscela di HNO₃ ultrapuro ottenuto tramite distillazione sub-boiling (s-b. d.) da acido 69.5% pro analysis Carlo Erba, HF 40% (Suprapur grade, Merck) e HClO₄ 70% (Suprapur grade, Merck).

Gli standard utilizzati per le calibrazioni (rette esterne di calibrazione multistandard a 6 punti corrette con tre diversi standard interni) sono stati preparati giornalmente a partire da standard certificati con una soluzione a pH 1.5 di HNO_3 s-b d. in acqua Milli-Q. Le diluizioni sono state eseguite per pesata con bilancia analitica a 5 cifre decimali. Tutte le operazioni di manipolazione degli standard e delle rette di calibrazione, oltre che la preparazione dei campioni stessi sono state eseguite sotto cappa a flusso laminare classe 100, per ridurre il rischio di contaminazione da parte dell'operatore e dell'ambiente.

Di seguito si elencano i reagenti utilizzati:

Mineralizzazione dei campioni:

- HNO_3 ultrapuro (69.5% pro analysis Carlo Erba, purificato mediante s-b d.)
- HF 40% Suprapur grade, Merck
- HClO_4 70% Suprapur grade, Merck

Preparazione delle rette di calibrazione:

- Standard multi-elemento di Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Yb e Y a 50 mg L^{-1} Nalgene Spectroscan
- Standard mono-elemento di Ba, Be, Cs, Li, Zr a 1000 mg L^{-1} Fluka
- Standard mono-elemento di Cr, Al, Ca, Na, Mn, Ni, Fe, K, Mg, Ti a 1000 mg L^{-1} Merck
- Standard mono-elemento di Hf, Ta a 1000 mg L^{-1} Carlo Erba
- Standard mono-elemento di Nb, Rb, Sr, U a 1000 mg L^{-1} Aldrich

Soluzione di "Tuning" e "Mass Calibration" dell'ICP-SFMS

- Standard multi-elemento di Ba, B, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Tl, U e Y a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Merck.

Soluzione di calibrazione delle lunghezze d'onda dell'ICP-AES

- Standard multi-elemento di Al, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr e Zn a $50 \text{ mg L}^{-1} + 500 \text{ mg L}^{-1}$ di K Spectro Pure da diluire 1:10 con acqua milli-Q

Standard Interni:

- Mono-standard di In e Re a 1000 mg L^{-1} (ICP standard Fluka) e di Ge a 1000 mg L^{-1} (ICP standard Merck) per le analisi in ICP-SFMS (12, 30 e $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ rispettivamente).
- Monostandard di Ge a 1000 mg L^{-1} (ICP standard Merck) per ICP-AES (soluzione a 5 mg L^{-1}).

1.1.2 Materiali di riferimento certificati (CRM)

Nell'ambito di questa Tesi sono stati usati sei CRM (tre sedimenti marini e tre suoli) allo scopo di validare la metodica messa a punto in ICP-SFMS e ICP-AES:

- GBW 07313 Marine Sediment
- NIST 2702 Marine Sediment
- CRM-MURST-ISS-A1 Antarctic Marine Sediment; sedimento marino antartico certificato dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) nell'ambito del Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA)
- Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory (BHVO-1)
- Japanese Andesite (JA-2)
- NIST 2711 Montana Soil

1.1.3 Strumentazione

Le determinazioni analitiche sono state eseguite con uno spettrometro di massa a settore magnetico ICP-SFMS ELEMENT-2 della Thermo e un ICP-AES 720-ES della Varian; entrambi gli strumenti sono già stati brevemente descritti nella Sezione 1, ma verranno qui di seguito date alcune informazioni più specifiche inerenti il trattamento di campioni di suolo e sedimento.

L'ICP-SFMS è dotato di un analizzatore di massa a settore magnetico-elettrostatico a doppia focalizzazione (range di masse: 5 - 260 amu) ed è in grado di lavorare a tre livelli di risoluzione: 300, 4000 e 10000 m/ Δ m, ovvero Bassa (LR), Media (MR) ed Alta Risoluzione (HR) rispettivamente. In funzione del range di concentrazione di ogni elemento all'interno del campione, oltre che in considerazione delle interferenze isobariche, è stata scelta per ogni analita la risoluzione ottimale come il miglior compromesso tra una adeguata selettività e la più alta sensibilità possibile.

Per garantire l'accuratezza e la riproducibilità massima delle misure condotte in ICP-SFMS è necessario conoscere la matrice in esame, il livello di concentrazione degli analiti in questa e le possibili interferenze; inoltre è necessaria l'ottimizzazione di numerosi parametri operativi come:

- tuning dello strumento;
- calibrazione di massa;
- valutazione del “mass offset”;
- scelta della risoluzione più idonea e dell'isotopo più opportuno con il quale eseguire la misura quantitativa, tenendo conto delle possibili interferenze presenti nella matrice di interesse.

Le caratteristiche generali e i parametri operativi specifici utilizzati nel metodo sviluppato per le analisi di suoli e sedimenti sono riportati in **tabella 1.1**.

Strumento	Thermo Finnigan Element 2
Risoluzione	$\geq 10000 \text{ M}/\Delta\text{M}$ (“Alta” risoluzione)
Potenza RF	$\approx 1250\text{W}$
Nebulizzatore	Concentrico
Flusso gas di raffreddamento (Ar)	$\approx 16.0 \text{ L min}^{-1}$
Flusso gas ausiliario (Ar)	$\approx 1.0 \text{ L min}^{-1}$
Flusso gas nebulizzatore (Ar)	$\approx 1.0 \text{ L min}^{-1}$
Spray chamber	Scott double pass
Flusso di aspirazione del campione	$\approx 0.9 \text{ mL min}^{-1}$
Cono di campionamento	Nickel, i.d. 1.1 mm
Cono di scrematura	Nickel, i.d. 0.8 mm
“tuning” dello strumento	Eseguito quotidianamente utilizzando una soluzione standard multi-elemento
Trasmissione del fascio ionico in LR	$> 1200000 \text{ cps per } 1\mu\text{g L}^{-1} \text{ di In}$
Tipo di scansione	Magnetica + elettrica per piccoli intervalli di massa
Posizione della torcia	Ottimizzata quotidianamente per massimizzare l’intensità dei segnali
Regolazione lenti ioniche	Eseguita quotidianamente per massimizzare l’intensità dei segnali e ottimizzare la risoluzione

Tab 1.1 Caratteristiche generali e parametri operativi impiegati in ICP-SFMS.

Elemento	Massa analitica (m/z)	Abbondanza (%)	Interferenti in Bassa risoluzione	Interferenti in Alta risoluzione
Ce	¹⁴⁰ Ce	88.48	¹⁰⁰ Ru ⁴⁰ Ar; ¹⁰⁰ Mo ⁴⁰ Ar; ¹²⁴ Te ¹⁶ O; ¹²⁴ Sn ¹⁶ O;	¹²⁴ Te ¹⁶ O; ¹²⁴ Sn ¹⁶ O;
Cr	⁵² Cr	83.79	¹⁰³ Rh ⁺⁺ ; ¹⁰⁴ Pd ⁺⁺ ; ¹⁰⁴ Ru ⁺⁺ ; ¹² C ⁴⁰ Ar; ³⁶ Ar ¹⁶ O; ¹⁰⁵ Pd ⁺⁺	
Cs	¹³³ Cs	100.00	⁹³ Nb ⁴⁰ Ar; ¹¹⁷ Sn ¹⁶ O; ¹¹⁵ In ¹⁸ O	¹¹⁵ In ¹⁸ O
Dy	¹⁶³ Dy	24.90	¹²³ Sb ⁴⁰ Ar; ¹²³ Te ⁴⁰ Ar; ¹²⁷ T ³⁶ Ar; ¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O	
Er	¹⁶⁶ Er	33.60	¹²⁶ Te ⁴⁰ Ar; ¹³⁰ Te ³⁶ Ar; ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O; ¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O	
Eu	¹⁵¹ Eu	47.80	¹¹¹ Cd ⁴⁰ Ar; ¹¹⁵ In ³⁶ Ar; ¹³⁵ Ba ¹⁶ O; ¹³³ Cs ¹⁸ O	
Gd	¹⁵⁷ Gd	15.65	¹¹⁷ Sn ⁴⁰ Ar; ¹²¹ Sb ³⁶ Ar; ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O; ¹³⁹ La ¹⁸ O	
Hf	¹⁷⁸ Hf	27.30	¹³⁸ Ba ⁴⁰ Ar; ¹³⁸ Ce ⁴⁰ Ar; ¹⁶² Dy ¹⁶ O; ¹⁶² Er ¹⁶ O	
Ho	¹⁶⁵ Ho	100.00	¹²⁵ Te ⁴⁰ Ar; ¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O	
La	¹³⁹ La	99.91	⁹⁹ Ru ⁴⁰ Ar; ¹⁰³ Rh ³⁶ Ar; ¹²³ Sb ¹⁶ O; ¹²³ Te ¹⁶ O; ¹²¹ Sb ¹⁸ O	¹²³ Te ¹⁶ O; ¹²¹ Sb ¹⁸ O
Lu	¹⁷⁵ Lu	97.41	¹³⁵ Ba ⁴⁰ Ar; ¹³⁹ La ³⁶ Ar; ¹⁵⁶ Tb ¹⁶ O	
Nb	⁹³ Nb	100.00	¹⁸⁵ Re ⁺⁺ ; ⁵³ Cr ⁴⁰ Ar; ⁷⁹ Se ¹⁶ O; ⁷⁵ As ¹⁸ O; ¹⁸⁶ Os ⁺⁺ ; ¹⁸⁶ W ⁺⁺ ; ¹⁸⁷ Os ⁺⁺	⁵³ Cr ⁴⁰ Ar
Nd	¹⁴⁶ Nd	17.19	¹⁰⁶ Pd ⁴⁰ Ar; ¹⁰⁶ Cd ⁴⁰ Ar; ¹³⁰ Xe ¹⁶ O; ¹³⁰ Te ¹⁶ O; ¹³⁰ Ba ¹⁶ O	
Ni	⁶⁰ Ni	26.10	¹¹⁹ Sn ⁺⁺ ; ⁴⁴ Ca ¹⁶ O; ¹²⁰ Sn ⁺⁺ ; ¹²⁰ Te ⁺⁺ ; ²⁴ Mg ³⁶ Ar; ²⁰ Ne ⁴⁰ Ar; ¹²¹ Sb ⁺⁺	
Pr	¹⁴¹ Pr	100.00	¹⁰¹ Ru ⁴⁰ Ar; ¹²⁵ Te ¹⁶ O	¹²⁵ Te ¹⁶ O
Rb	⁸⁵ Rb	72.17	¹⁶⁹ Tm ⁺⁺ ; ⁴⁵ Sc ⁴⁰ Ar; ⁶⁹ Ga ¹⁶ O; ¹⁷⁰ Yb ⁺⁺ ; ¹⁷⁰ Er ⁺⁺ ; ¹⁷¹ Yb ⁺⁺	⁴⁵ Sc ⁴⁰ Ar;
Sc	⁴⁵ Sc	100.00	⁸⁹ Y ⁺⁺ ; ⁹⁰ Zr ⁺⁺ ; ²⁹ Si ¹⁶ O; ⁹ Be ³⁶ Ar; ²⁷ Al ¹⁸ O; ⁹¹ Zr ⁺⁺	⁹⁰ Zr ⁺⁺
Sm	¹⁴⁷ Sm	15.00	¹⁰⁷ Ag ⁴⁰ Ar; ¹³¹ Xe ¹⁶ O	
Ta	¹⁸¹ Ta	99.99	¹⁴¹ Pr ⁴⁰ Ar; ¹⁶⁵ Ho ¹⁶ O	
Tb	¹⁵⁹ Tb	100.00	¹¹⁹ Sn ⁴⁰ Ar; ¹²³ Sb ³⁶ Ar; ¹⁴³ Nd ¹⁶ O; ¹⁴¹ Pr ¹⁸ O	
Th	²³² Th	100.00	¹⁹² Pt ⁴⁰ Ar; ¹⁹² Os ⁴⁰ Ar	
Tm	¹⁶⁹ Tm	100.00	¹²⁹ Xe ⁴⁰ Ar; ¹³³ Cs ³⁶ Ar; ¹⁵³ Eu ¹⁶ O	
U	²³⁸ U	99.27	¹⁹⁸ Hg ⁴⁰ Ar; ¹⁹⁸ Pt ⁴⁰ Ar; ²⁰² Hg ³⁶ Ar	
Y	⁸⁹ Y	100.00	¹⁷⁹ Hf ⁺⁺ ; ⁴⁹ Ti ⁴⁰ Ar; ⁷³ Ge ¹⁶ O; ¹⁷⁸ Hf ⁺⁺ ; ¹⁷⁹ Hf ⁺⁺	⁴⁹ Ti ⁴⁰ Ar
Yb	¹⁷² Yb	21.90	¹³² Xe ⁴⁰ Ar; ¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O	
Zr	⁹⁰ Zr	51.45	¹⁷⁹ Hf ⁺⁺ ; ⁵⁰ Ti ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ Cr ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ V ⁴⁰ Ar; ⁷⁴ Ge ¹⁶ O; ⁷⁴ Se ¹⁶ O; ¹⁸⁰ Hf ⁺⁺ ; ¹⁸⁰ W ⁺⁺ ; ¹⁸⁰ Ta ⁺⁺ ; ¹⁸¹ Ta ⁺⁺	¹⁷⁹ Hf ⁺⁺ ; ⁵⁰ Ti ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ Cr ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ V ⁴⁰ Ar;

Tab 1.2 Principali interferenze isobariche.

In **tabella 1.2** sono riportate le principali interferenze isobariche per la determinazione degli isotopi degli analiti in bassa e in alta risoluzione. Osservando la tabella, è evidente che con l'aumento della risoluzione comporta una netta diminuzione dei possibili interferenti; di contro all'aumento del potere risolvente si accompagna una diminuzione della sensibilità. Nel nostro caso la sensibilità

strumentale per l'alta risoluzione ($10000 \text{ m}/\Delta\text{m}$) è comunque stata sufficiente per analizzare tutti gli elementi in traccia e REE in tutti i materiali certificati. Allo scopo quindi di ridurre il più possibile le problematiche legate alla presenza di interferenti è stato selezionato il modo HR per la quantificazione di tutti gli analiti. Per quanto riguarda take-up time e wash time, questi sono stati ottimizzati per minimizzare gli effetti memoria, ma contemporaneamente ridurre i tempi di analisi. La soluzione di lavaggio adottata è una soluzione al 2% v/v di HNO_3 s-b d. Il nebulizzatore, la spray chamber e la torcia sono stati periodicamente puliti con soluzioni di HNO_3 s-b d. al 5-10% in bagno ad ultrasuoni. Per la pulizia dei coni sono state utilizzate soluzioni più diluite di HNO_3 (0.1%).

Lo strumento ICP-AES 720-ES Varian, utilizzato in questo lavoro di Tesi, e già brevemente descritto nella sezione dedicata all'aerosol atmosferico, è dotato di un plasma a configurazione assiale separato dalla parte dell'ottica dello strumento da un'interfaccia conica in nichel raffreddata con acqua e flussata internamente con argon (2.8 L/min); l'uso di questo sistema permette di evitare i problemi di auto-assorbimento del plasma nella zona più fredda, dove si hanno temperature di 6000-6500K, ed isolare il sistema dal calore del plasma. La forma conica garantisce il campionamento della radiazione luminosa solo della parte centrale del plasma e l'ambiente inerte di argon riduce anche la formazione di interferenti come ioni molecolari. Il sistema di rivelazione (Echelle + CCD multicanale) permette di effettuare un'analisi multi-elementare simultanea con elevata sensibilità. I parametri operativi ottimizzati per l'ICP-AES per le analisi di suoli e sedimenti sono riportati in **tabella 1.3**; le lunghezze d'onda analitiche scelte per la quantificazione di ogni analita sono riportate in **tabella 1.5**.

Come già detto per l'ICP-SFMS, anche in questo caso il nebulizzatore, la spray chamber e la torcia devono venire periodicamente puliti con soluzioni di HNO_3 s-b d. al 5-10% in bagno ad ultrasuoni.

Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Concentrico (“K-style”)
Camera di nebulizzazione	Ciclonica
Flusso gas nebulizzatore	0.75 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	~0.9 mL min ⁻¹
Sorgente a plasma	“Free-running” 40.68 MHz ICP
Configurazione	assiale
Potenza RF	1.20 KW
Flusso gas di raffreddamento	16.5 L min ⁻¹
Flusso gas ausiliario	1.50 L min ⁻¹
Iniettore	Quarzo (2.3 mm i.d.)
Ottica	Policromatore “echelle”
Densità di righe	95 mm ⁻¹
Lunghezza focale	40 cm
Risoluzione a 200nm	6.9 pm
Rivelatore	CCD
Acquisizione del segnale	
Repliche	3
Tempo di integrazione	15 s
Tempo di stabilizzazione	20 s
Tempo di aspirazione del campione	25 s
Tempo di lavaggio	200 s
Acquisizione del segnale	2 punti per picco
Correzione del background	“Fitted”
Tipo di lavaggio	“Smart rinse” attivo

Tab 1.3 Caratteristiche generali e parametri operativi impiegati in ICP-AES.

1.2 Messa a punto del metodo

1.2.1 Mineralizzazione dei campioni

La mineralizzazione dei campioni costituisce uno degli step più critici nella messa a punto di una metodica per matrici complesse quali suoli e sedimenti dato che la loro struttura, composizione chimica e contenuto di materiale organico risultano estremamente variegati. La digestione acida e la fusione alcalina sono senz'altro i metodi di dissoluzione più comunemente utilizzati. La procedura impiegata per il trattamento deve essere in grado di distruggere sia la matrice silicica che il materiale organico eventualmente presenti.

La procedura di mineralizzazione adottata per la dissoluzione dei campioni in esame è stata elaborata rispetto alle metodiche che si trovano in letteratura (**Cook et al., 1997; Robinson et al., 1998; Yokoyama et al., 1999; Sharma et al., 2000; Yu et al., 2000**) allo scopo di massimizzare il recupero di ogni elemento. Particolare attenzione è stata dedicata allo studio delle proporzioni della miscela acida usata e alla temperatura di digestione. Per ottenere la completa dissoluzione delle matrici trattate è stato utilizzato acido fluoridrico che, concentrato e a caldo, permette la completa demolizione della matrice silicica (per formazione di SiF_4) e quindi la solubilizzazione completa della frazione metallica contenuta. E' stato così possibile determinare il contenuto totale di tutti gli elementi (compresi Al e Ti).

Il trattamento a caldo con HF concentrato può portare alla formazione di fluoruri poco solubili, specialmente per elementi come Zr, Hf e REE, con conseguenti bassi recuperi; tuttavia, la dissoluzione completa degli elementi contenuti in matrici geologiche può essere ottenuta attraverso un opportuno trattamento termico, anche in presenza di HF (**Liang and Grégoire, 2000**).

L'accuratezza della procedura di digestione proposta è stata verificata prima sui campioni certificati di suoli e sedimenti e poi utilizzata per l'analisi dei campioni di sedimento marino prelevati nell'ambito del progetto ANDRILL.

Un'aliquota di campione di circa 100 mg è stata pesata con bilancia analitica in un contenitore da 15 mL (PFA Savillex), preventivamente pulito. Questo materiale può essere scaldato fino a temperature dell'ordine di 220°C; inoltre il fondo piatto esterno

favorisce il contatto completo con la piastra scaldante, permettendo un efficace trasferimento del calore alla soluzione.

Sono quindi stati aggiunti 2 mL di HNO_3 s-b d., 3 mL di HF s.p. e 3 mL di HClO_4 s.p. ed il campione chiuso è stato scaldato a 140°C (T interna) per 24h. I campioni vengono poi portati a secchezza a 110°C per rimuovere SiF_4 e HF volatili. Viene ancora aggiunto 1 mL di HNO_3 s-b d. e il contenitore è nuovamente chiuso e scaldato a 120°C per 1h. Evaporazione e trattamento con HNO_3 s-b d. vanno quindi ripetute per altre 2 volte (ultimo passaggio con 3 mL di HNO_3 s-b d.) Le fasi di digestione ripetute con HNO_3 assicurano la completa conversione dei fluoruri poco solubili nei rispettivi nitrati, molto più solubili. Alla fine del ciclo di trattamento, il residuo viene diluito a 100 mL con una soluzione di HNO_3 s-b d. al 2% e posto in ultrasuoni per 30 minuti, per omogeneizzare le soluzioni ottenute.

Nelle **figure 1.1** e **1.2** vengono mostrati i contenitori utilizzati per la digestione dei campioni.

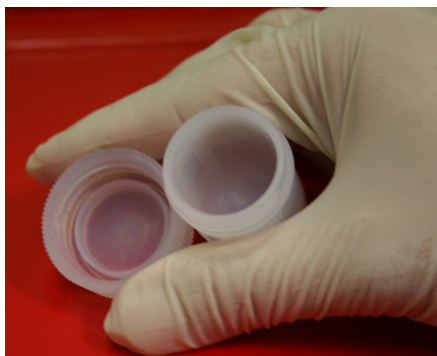


Figura 1.1 Contenitore in PFA da 15mL della Savillex

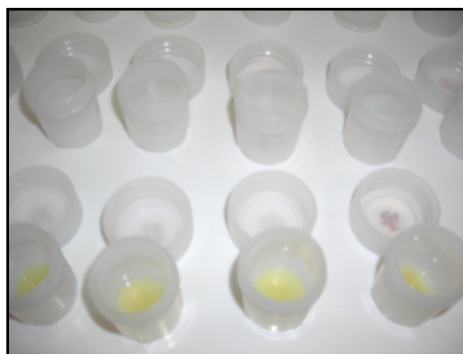


Fig 1.2 Contenitori aperti posti su piastra per rimuovere SiF_4 e HF volatili.

1.2.2 Valutazione del bianco dei reagenti e dei Detection Limit

I valori del bianco, del Detection Limit (D.L.) e della riproducibilità per ciascun elemento sono riportati nelle **tabelle 1.4 e 1.5**

I valori di D.L. sono stati calcolati come le concentrazioni corrispondenti a 3 volte la deviazione standard (3σ) di 10 ripetizioni di una soluzione standard a 40 ng L^{-1} (per ICP-MS) o a $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (per ICP-AES). I valori dei D.L. sono risultati essere compresi nei range $4\text{-}20 \text{ ng L}^{-1}$ (ICP-SFMS) e $20\text{-}700 \text{ ng L}^{-1}$ (ICP-AES).

Dato che la sensibilità in HR garantiva la quantificazione di tutti gli analiti nei campioni certificati e in quelli reali analizzati (D.L. almeno due ordini di grandezza inferiori ai minimi valori di concentrazione misurati), è stata, come già sottolineato, sempre utilizzata l'alta risoluzione in tutte le analisi condotte, per minimizzare le interferenze isobariche. Il netto abbattimento delle interferenze ha permesso di migliorare notevolmente l'accuratezza delle misure.

Per ridurre il più possibile i contributi dei bianchi, si è cercato di minimizzare il rischio di contaminazione in tutte le fasi di lavoro utilizzando gli accorgimenti precedentemente descritti in termini di lavaggio della strumentazione e manipolazione dei campioni.

ICP-SFMS Thermo Finnigan ELEMENT-2					
Elemento	Massa Analitica	D.L. (ng L ⁻¹)	Bianco reagenti (ng L ⁻¹)	Riproducibilità a 1 µg L ⁻¹ (RSD %)	Standard Interno
Ce	¹⁴⁰ Ce	8.4	d.l.	0.8	¹¹⁵ In
Cr	⁵² Cr	9.1	127.9	1.1	¹¹⁵ In
Cs	¹³³ Cs	3.6	d.l.	1.1	¹¹⁵ In
Dy	¹⁶³ Dy	10	d.l.	2	¹⁸⁵ Re
Er	¹⁶⁶ Er	9.9	d.l.	2.2	¹⁸⁵ Re
Eu	¹⁵¹ Eu	11.2	d.l.	1.7	¹¹⁵ In
Gd	¹⁵⁷ Gd	15.6	d.l.	1.6	¹¹⁵ In
Hf	¹⁷⁸ Hf	13.8	38	2.3	¹⁸⁵ Re
Ho	¹⁶⁵ Ho	7	d.l.	1.1	¹⁸⁵ Re
La	¹³⁹ La	10.4	d.l.	1.3	¹¹⁵ In
Lu	¹⁷⁵ Lu	5.4	d.l.	1.5	¹⁸⁵ Re
Nb	⁹³ Nb	6.7	27.8	0.8	⁷² Ge
Nd	¹⁴⁶ Nd	13.9	d.l.	2.7	¹¹⁵ In
Ni	⁶⁰ Ni	15	133.6	2.5	⁷² Ge
Pr	¹⁴¹ Pr	5.9	d.l.	0.8	¹¹⁵ In
Rb	⁸⁵ Rb	12	20.9	1.3	⁷² Ge
Sc	⁴⁵ Sc	9	11.3	1.3	⁷² Ge
Sm	¹⁴⁷ Sm	14.2	d.l.	2	¹¹⁵ In
Ta	¹⁸¹ Ta	6.4	38	1.4	¹⁸⁵ Re
Tb	¹⁵⁹ Tb	5.8	d.l.	1.4	¹⁸⁵ Re
Th	²³² Th	11	d.l.	1.3	¹⁸⁵ Re
Tm	¹⁶⁹ Tm	6.9	d.l.	1.3	¹⁸⁵ Re
U	²³⁸ U	4	d.l.	1.3	¹⁸⁵ Re
Y	⁸⁹ Y	7	d.l.	1.2	⁷² Ge
Yb	¹⁷² Yb	8.9	d.l.	1.4	¹⁸⁵ Re
Zr	⁹⁰ Zr	18.9	254.1	1.6	⁷² Ge

Tab 1.4 Massa analitica, Detection Limit (D.L.), Bianco reagenti e Riproducibilità di ciascun elemento analizzato in ICP-SFMS.

ICP-AES Varian 720-ES					
Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	D.L. (ng L ⁻¹)	Bianco reagenti (µg L ⁻¹)	Riproducibilità a 10 µg L ⁻¹ (RSD %)	Standard Interno (nm)
Al	396.152	0.46	1.8	0.8	Ge 209.426
Ba	455.403	0.023	0.11	0.1	Ge 209.426
Be	313.107	0.016	0.019	0.1	Ge 209.426
Ca	317.933	0.68	7.1	8.8	Ge 209.426
Co	230.786	0.28	0.38	0.6	Ge 209.426
Fe	238.204	0.14	1.3	2.3	Ge 209.426
K	766.491	0.51	1.8	4.3	Ge 209.426
Li	670.783	0.034	0.39	0.3	Ge 209.426
Mg	285.213	0.13	0.9	0.6	Ge 209.426
Mn	257.61	0.029	0.1	0.2	Ge 209.426
Na	588.995	0.25	2.1	1.5	Ge 209.426
Sr	407.771	0.019	0.089	0.2	Ge 209.426
Ti	336.122	0.079	0.28	0.4	Ge 209.426

Tab 1.5 Lunghezza d'onda, Detection Limit (D.L.), Bianco reagenti e Riproducibilità di ciascun elemento analizzato in ICP-AES.

1.2.3 Analisi

Le soluzioni ottenute sono state conservate a +4 °C e analizzate entro 48 ore dalla preparazione.

In letteratura, sono riportati molti metodi di calibrazione con l'uso di numerosi standard interni, per correggere gli effetti matrice e le fluttuazioni strumentali dei segnali durante le analisi di sedimenti e suoli in ICP-MS (es. **Schönberg, 1993; Hollocher and Ruiz, 1995; Eggins et al., 1997**).

La metodologia proposta utilizza calibrazioni esterne a 6 punti, corrette con una standardizzazione interna multipla a partire da 3 standard interni che vengono aggiunti ai bianchi, ai campioni e alle soluzioni standard: in particolare abbiamo

usato $60 \mu\text{g L}^{-1}$ di Ge, $12 \mu\text{g L}^{-1}$ di In e $30 \mu\text{g L}^{-1}$ di Re. È stato poi selezionato il miglior standard interno per ciascun elemento (**tabella 1.4**). L'uso di uno standard interno multiplo è risultato fondamentale per la correzione degli effetti matrice che si verificano durante la nebulizzazione del campione, durante la ionizzazione nel plasma e nel tragitto che gli ioni compiono per arrivare al detector (**Tanner et al. 1994**). Infatti la risposta strumentale tende a diminuire nel tempo con differenti andamenti per i diversi isotopi. La principale causa di questo fenomeno è riconducibile alla bassa trasmissione degli ioni attraverso le lenti ottiche, a causa degli effetti spazio-carica indotti dalla matrice (**Tanner et al., 1994**). Come conseguenza della defocalizzazione del fascio ionico, si ha una perdita di sensibilità e un peggioramento dei D.L., specialmente nella determinazione di elementi in traccia a bassa massa, in presenza di elevate concentrazioni di metalli a massa elevata. Per monitorare questo fenomeno, sono state analizzate 2 soluzioni multistandard ogni 5 campioni reali, ovvero ogni ora e mezza di analisi. Il progressivo decremento nel tempo dei segnali della soluzione multistandard è mostrato in **figura 1.3**. La caduta dei segnali relativi è massa-sensibile, con variazioni più accentuate nella regione delle masse basse ($<100 \text{ amu}$), dove i segnali diminuiscono di circa il 40% dopo l'analisi di 15 campioni (circa 4.5 ore).

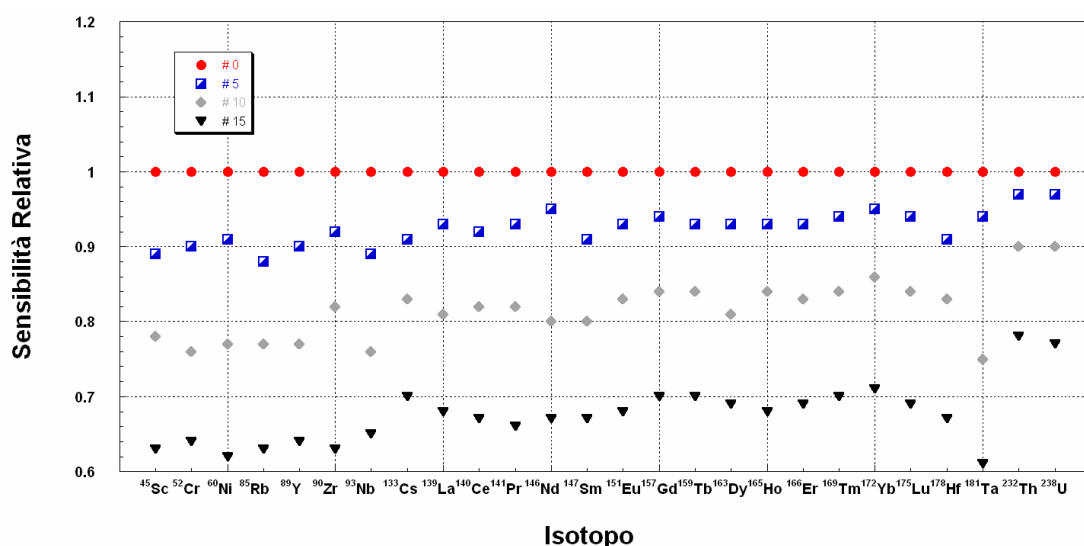


Fig 1.3 Cambiamento della sensibilità di tutti gli isotopi utilizzati nel metodo analitico durante una corsa analitica (cicli da 1.5 ore). # indica il numero di campioni reali analizzati dall'inizio della corsa analitica fino al momento dell'acquisizione dei segnali della soluzione standard.

Gli andamenti riportati in **figura 1.3** giustificano pienamente l'utilizzo di almeno tre standard interni, essenziali per correggere i cambiamenti di risposta osservati nei differenti intervalli di massa. Sfortunatamente, la sola correzione mediante uno o più standard interni non è sufficiente per ottenere una compensazione completa della deriva del segnale. Una rilevante dispersione residua del segnale isotopico per ciascun intervallo di massa (basso, medio, alto) tende a ridurre riproducibilità e accuratezza. Allo scopo di valutare la varianza residua, in **figura 1.4** è stato riportato il rapporto normalizzato analita/standard interno (normalizzato rispetto ai valori ottenuti nella corsa # 0) di ciascun isotopo, come funzione dell'unità di massa atomica. Colori diversi si riferiscono a tempi di analisi diversi. Osservando la **figura 1.4**, si può notare come le derive residue mostrate differiscano da isotopo a isotopo e siano composte da due componenti, una componente casuale imputabile alla riproducibilità (RSD solitamente minore del 2%), e una componente sistematica che varia progressivamente. In particolare, dopo 15 campioni reali (4.5 ore), la componente sistematica raggiunge, per alcuni isotopi, variazioni intorno all' 8-10%. Questa varianza residua è dipendente da più fattori come, ad esempio, variazioni di temperatura del laboratorio e della spray chamber, variazioni nella risposta del detector, ostruzione progressiva dei coni, tipo di matrice analizzata e altre variabili operative. In questo lavoro di Tesi, il monitoraggio, il controllo e la correzione delle derive residue sono stati eseguiti tramite ripetizioni di una soluzione standard ogni 5 campioni reali, assumendo un andamento lineare della variazione del segnale tra due ripetizioni consecutive (ogni 5 campioni = 1.5 ore).

Per le misure in ICP-AES, dove non è stata osservata la presenza di particolari derive, è stato applicato il comune metodo che utilizza un solo standard interno (5 ppm di Ge, $\lambda=209.426$ nm) per correggere l'effetto matrice. In ICP-AES, tale effetto è causato da vari fattori, il più importante dei quali consiste nella differenza di viscosità e tensione superficiale tra gli standard e le soluzioni reali, con conseguente differente efficienza di nebulizzazione.

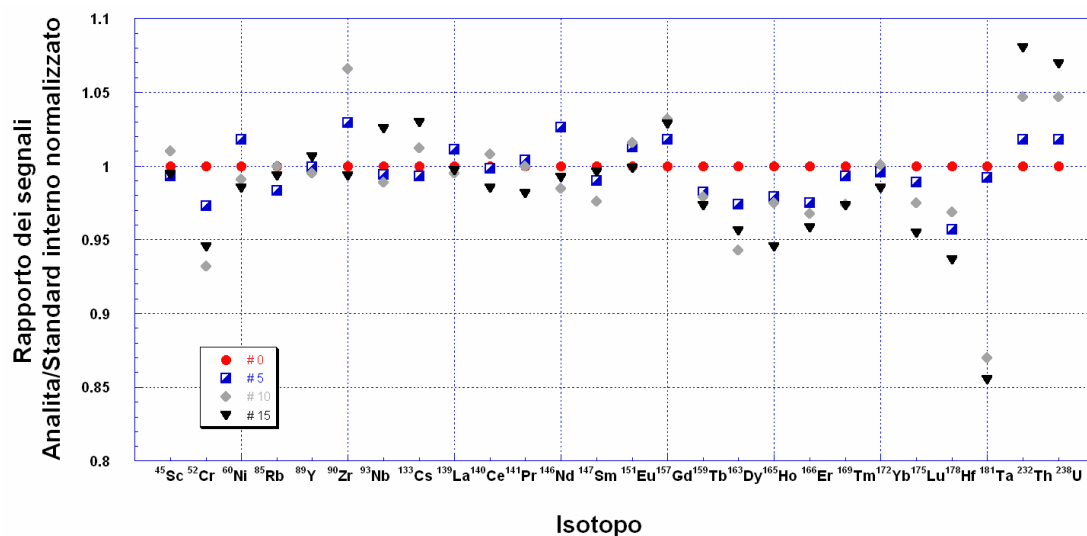


Fig 1.4 Rapporto normalizzato dei segnali analita/standard interno (normalizzato rispetto al rapporto ottenuto durante la corsa # 0) di ciascun isotopo, come funzione dell'unità di massa atomica; # indica il numero di campioni reali analizzati dall'inizio dell'analisi fino al momento dell'acquisizione dei segnali della soluzione standard utilizzata per il monitoraggio delle derive

1.2.4 Prestazioni analitiche del metodo

La riproducibilità del metodo è stata valutata mediante 10 ripetizioni di soluzioni standard. In ICP-SFMS in modalità HR, la riproducibilità è risultata migliore del 5%, 3% e 1.5% per concentrazioni rispettivamente di 0.1, 1.0 e 10 ppb. La riproducibilità per l'analisi di un campione reale è stata valutata effettuando 10 acquisizioni del medesimo campione mineralizzato ed è risultata essere sempre al di sotto del 6.5%, e solitamente inferiore al 3% (**figura 1.5**).

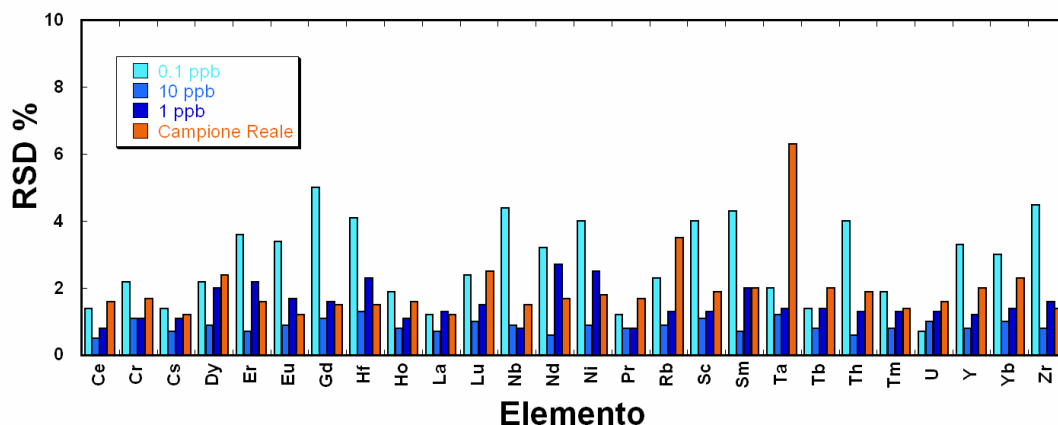


Fig 1.5 Precisione analitica espressa come RSD% di 10 misure di una soluzione (0.1ppb - 1ppb - 10ppb – campione reale) analizzata in ICP-SFMS.

Per le analisi in ICP-AES, la riproducibilità analitica è risultata migliore dell'1% per soluzioni standard da 10 e 100 ppb, fatta eccezione per Ca, Fe, K e Na a livello di 10 ppb. In particolare, la RDS del Ca raggiunge il 6.5% alla concentrazione di 100 ppb, a causa degli alti valori del bianco. Tuttavia, le concentrazioni di questi elementi nelle soluzioni ottenute dalla mineralizzazione dei campioni reali sono risultate essere sempre più elevate di 1 ppm. A questi livelli di concentrazione, tutti gli elementi analizzati presentano RSD solitamente minori dell'1% e sempre inferiori a 1.2%. (**figura 1.6**).

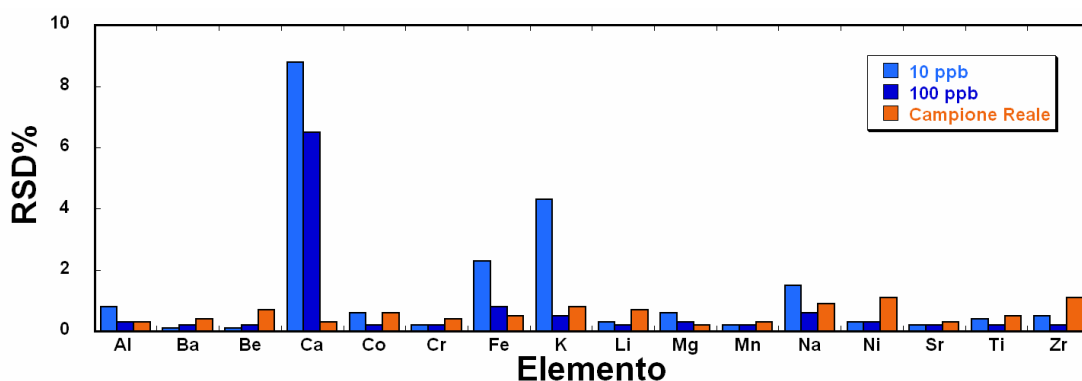


Fig 1.6 Precisione analitica espressa come RSD% di 10 misure di una soluzione (10ppb - 100ppb – campione reale) analizzata in ICP-AES.

La riproducibilità e l'accuratezza del metodo analitico, includendo la critica fase di mineralizzazione, sono state valutate mediante analisi ripetute di sei materiali di riferimento certificati: BHVO-1, JA-2, NIST 2711, GBW 07313, NIST 2702 e CRM-MURST-ISS-A1.

I risultati ottenuti sono riassunti nelle **tabelle 1.6 e 1.7** dove sono riportate, per ciascun elemento, le concentrazioni medie e le deviazioni standard trovate sperimentalmente e tutti i valori certificati, raccomandati e indicati per i CRM analizzati. In particolare, i valori di concentrazione riportati nelle tabelle rappresentano i valori medi ottenuti dalla dissoluzione e analisi di differenti aliquote di uno stesso campione (da 3 a 8 aliquote per ciascun materiale di riferimento certificato).

La maggior parte dei valori misurati presentano un ragionevole accordo con i valori certificati, con errori percentuali inferiori al 20% (inferiori al 10% per molti elementi). Ba e Be in BHVO-1 Hawaiian Basalt (rispettivamente -20% e -39%) sono risultati più problematici, ma si deve notare che i valori per Ba e Be in BHVO-1 non sono certificati, ma solo raccomandati (Recommended Values). **Robinson et al., (1998)** hanno appurato che la dissoluzione di rocce mafiche può comportare bassi recuperi in presenza di minerali refrattari come, ad esempio, gli zirconi. Questo giustifica la bassa accuratezza per alcune HREE, Th, U e Zr-Hf (**Tabelle xx e xx**), elementi che spesso sono contenuti proprio in questi minerali.

		BHVO-1 Hawaiian Basalt:				NIST 2711 Montana Soil:				JA-2 Andesite:			
		Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg				Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg				Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg			
Elemento	Tecnica	C±ΔC n=8	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=5	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=6	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)
Al ₂ O ₃	AES	135000 ± 1400	C	138000 ± 2100	-2.2	230000 ± 6400	C	247000 ± 3400	-6.9	153000 ± 1320	R	154100 ± 3600	-0.7
Ba	AES	110.7 ± 0.5	R	139 ± 14	-20	671 ± 4	C	726 ± 38	-7.6	279 ± 3	R	321 ± 28	-13
Be	AES	0.67 ± 0.01	R	1.1 ± 0.3	-39					1.86 ± 0.01	R	2.05 ± 0.44	-9.3
CaO	AES	112000 ± 2600	C	114000 ± 1700	-1.8	37800 ± 159	C	40300 ± 1120	-6.2	61500 ± 1900	R	62900 ± 1900	-2.2
Ce	SFMS	36 ± 2	R	39 ± 4	-7.7	62 ± 2	I	69	-10	31.6 ± 1.7	R	32.7 ± 2.9	-3.4
Co	AES	47.4 ± 0.2	C	45 ± 2	5.3	10.5 ± 0.1	I	10	5.0	30.0 ± 0.2	R	29.5 ± 2.8	1.7
Cr	SFMS	264 ± 22	R	289 ± 22	-8.7	40 ± 2	I	47	-15	433 ± 14	R	436 ± 59	-0.7
Cs	SFMS	0.12 ± 0.01	I	0.13 ± 0.06	-7.7	5.3 ± 0.1	I	6.1	-13	4.72 ± 0.42	R	4.63 ± 0.37	1.9
Dy	SFMS	5.6 ± 0.7	C	5.2 ± 0.3	7.7	4.8 ± 0.4	I	5.6	-14	2.9 ± 0.07	R	2.8 ± 0.64	3.6
Er	SFMS	2.6 ± 0.2	R	2.4 ± 0.2	8.3					1.71 ± 0.1	R	1.48 ± 0.46	16
Eu	SFMS	2.06 ± 0.13	C	2.06 ± 0.08	0.1	0.91 ± 0.03	I	1.1	-17	0.90 ± 0.1	R	0.93 ± 0.1	-3.2
Fe ₂ O ₃ T	AES	120800 ± 2300	C	122300 ± 2100	-1.2	77700 ± 550	C	82600 ± 1700	-5.9	61200 ± 1700	R	62100 ± 3430	-1.4
Gd	SFMS	6.0 ± 0.5	R	6.4 ± 0.5	-6.3					2.96 ± 0.24	R	3.06 ± 0.41	-3.3
Hf	SFMS	3.97 ± 0.42	C	4.38 ± 0.22	-9.4	3.5 ± 0.7	I	7.3	-52	2.75 ± 0.22	R	2.86 ± 0.25	-3.8
Ho	SFMS	0.97 ± 0.11	R	0.99 ± 0.08	-2.0	0.85 ± 0.08	I	1	-15	0.55 ± 0.03	R	0.5 ± 0.15	10
K ₂ O	AES	5770 ± 140	R	5200 ± 350	11	51100 ± 706	C	59000 ± 1900	-13	17900 ± 480	R	18100 ± 600	-1.1
La	SFMS	14.2 ± 0.7	R	15.8 ± 1.3	-10	31.2 ± 1.1	I	40	-22	14.8 ± 0.7	R	15.8 ± 1.4	-6.3
Li	AES	4.96 ± 0.12	I	4.6 ± 1.5	7.8					27.7 ± 1.2	R	27.3 ± 2.9	1.5
Lu	SFMS	0.265 ± 0.007	R	0.291 ± 0.026	-8.9					0.23 ± 0.01	R	0.27 ± 0.03	-15
MgO	AES	72000 ± 7080	R	72300 ± 2200	-0.4	15300 ± 230	C	17400 ± 500	-12	73800 ± 3700	R	76000 ± 2700	-2.9
MnO	AES	1660 ± 59	C	1680 ± 80	-1.2	775 ± 4	C	824 ± 36	-5.9	1050 ± 53	R	1080 ± 70	-2.8
Na ₂ O	AES	23100 ± 740	R	22600 ± 700	2.2	29900 ± 196	C	30700 ± 810	-2.6	30600 ± 1300	R	31100 ± 1200	-1.6
Nb	SFMS	18 ± 1.7	R	19 ± 2	-5.3					8.6 ± 0.2	R	9.47 ± 1.2	-9.2
Nd	SFMS	24 ± 1.1	R	25 ± 2	-4.0	25 ± 1	I	31	-19	14.7 ± 1.4	R	13.9 ± 1.3	5.8
Ni	SFMS	112 ± 3.5	C	121 ± 2	-7.4	18.3 ± 0.6	C	20.6 ± 1.1	-9.2	121 ± 15	R	130 ± 14	-6.9
Pr	SFMS	5.4 ± 0.2	C	5.7 ± 0.4	-5.3					4.01 ± 0.32	R	3.84 ± 1.04	4.4
Rb	SFMS	11.0 ± 0.7	R	11 ± 2	-0.2	104 ± 3	I	110	-5.5	78.5 ± 2.6	R	72.9 ± 6.7	7.7
Sc	SFMS	35.2 ± 1.0	C	31.8 ± 1.3	11	9.0 ± 0.6	I	9	0.1	20.3 ± 2.4	R	19.6 ± 1.8	3.6
Sm	SFMS	6.0 ± 0.2	C	6.2 ± 0.3	-3.2	5.0 ± 0.2	I	5.9	-15	3.25 ± 0.23	R	3.11 ± 0.34	4.5
Sr	AES	401 ± 0.9	R	403 ± 25	-0.5	238 ± 2	C	245.3 ± 0.7	-3.0	230 ± 11	R	248 ± 12	-7.3
Ta	SFMS	1.28 ± 0.14	R	1.23 ± 0.13	4.1					0.74 ± 0.10	R	0.8 ± 0.21	-7.5
Tb	SFMS	0.97 ± 0.11	R	0.96 ± 0.08	3.0					0.47 ± 0.024	R	0.44 ± 0.082	6.8
Th	SFMS	1.19 ± 0.05	R	1.08 ± 0.15	10	12.4 ± 0.6	I	14	-11	4.78 ± 0.16	R	5.03 ± 0.58	-5.0
TiO ₂	AES	27000 ± 1700	R	27100 ± 600	-0.4	5000 ± 51	C	5110 ± 380	-2.2	6700 ± 160	R	6600 ± 400	1.5
Tm	SFMS	0.31 ± 0.03	R	0.33 ± 0.04	-6.1					0.27 ± 0.032	R	0.28 ± 0.056	-3.6
U	SFMS	0.46 ± 0.04	R	0.42 ± 0.06	9.5	2.6 ± 0.3	I	2.6	1.1	2.30 ± 0.30	R	2.21 ± 0.24	4.1
Y	SFMS	26.5 ± 0.7	R	27.6 ± 1.7	-4.0	28 ± 2	I	25	12	17.3 ± 0.2	R	18.3 ± 2.7	-5.5
Yb	SFMS	2.02 ± 0.25	R	2.02 ± 0.2	0.2	2.6 ± 0.2	I	2.7	-3.7	1.59 ± 0.05	R	1.62 ± 0.4	-1.9
Zr	SFMS	190 ± 7	R	179 ± 21	6.1	130 ± 24	I	230	-43	114 ± 20	R	116 ± 14	-1.7

Tab 1.6 Analisi di materiali certificati di suolo. Confronto tra valori certificati e determinati.

C= valore medio; ΔC=intervallo di confidenza 95%; n= numero di determinazioni indipendenti

*Tipo di valore certificato: C=Certificato; R=Raccomandato ; I=Indicato

GBW 07313 Marine Sediment: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg						NIST 2702 Marine Sediment: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg				MURST Antarctic Marine Sediment: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg			
Elemento	Tecnica	C±ΔC n=5	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=3	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=5	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)
Al ₂ O ₃	AES	126000 ± 1700	C	137500 ± 4100	-8.4	310000 ± 9400	C	318000 ± 8300	-2.5	242000 ± 3200	C	254000 ± 12000	-4.7
Ba	AES	3965 ± 60	C	4400 ± 840	-9.9	372.5 ± 40.8	C	397.4 ± 3.2	-6.3				
Be	AES					2.8 ± 0.4	I	3	-6.7				
CaO	AES	15600 ± 150	C	17100 ± 1200	-8.8	4410 ± 160	R	4799 ± 336	-8.1				
Ce	SFMS	91 ± 4	C	92 ± 29	-1.1	115 ± 10	C	123.4 ± 5.8	-6.8				
Co	AES	74.8 ± 0.9	C	76.7 ± 6.9	-2.5	29.8 ± 3.0	C	27.76 ± 0.58	7.4	7.31 ± 0.21	C	6.87 ± 0.31	6.4
Cr	SFMS	56.9 ± 2.1	C	58.4 ± 6.4	-2.6	324 ± 19	C	352 ± 22	-8.0	38.7 ± 0.9	C	42.1 ± 3.4	-8.1
Cs	SFMS	7.5 ± 0.3	C	9.4 ± 1.6	-20	6.9 ± 0.7	I	7.1	-2.8				
Dy	SFMS	18.3 ± 0.8	C	19.9 ± 5.2	-8.0								
Er	SFMS	10.3 ± 0.4	C	11 ± 2	-6.4								
Eu	SFMS	4.7 ± 0.2	C	5.3 ± 1	-11								
Fe ₂ O ₃ T	AES	59600 ± 760	C	65800 ± 3900	-9.4	211000 ± 4300	C	226000 ± 6900	-6.6	63000 ± 540	C	69800 ± 2000	-9.7
Gd	SFMS	20.6 ± 0.5	C	23.7 ± 5.2	-13								
Hf	SFMS					6.1 ± 0.5	I	12.6	-52				
Ho	SFMS	3.9 ± 0.2	C	4.3 ± 0.4	-9.3								
K ₂ O	AES	26100 ± 210	C	29500 ± 2065	-12	42900 ± 1100	C	49490 ± 1700	-13				
La	SFMS	64.3 ± 3.6	C	67.8 ± 11.5	-5.2	61.7 ± 2.7	C	73.5 ± 4.2	-16				
Li	AES	54.5 ± 0.56	C	60 ± 6	-9.2	75.3 ± 8.6	I	78.2	-3.7				
Lu	SFMS	1.38 ± 0.07	C	1.46 ± 0.6	-5.5								
MgO	AES	28900 ± 260	C	33800 ± 2700	-14	15100 ± 1000	R	16400 ± 1200	-7.9				
MnO	AES	3700 ± 46	C	4300 ± 600	-14	2076 ± 15	C	2269 ± 75	-8.5	547 ± 8	C	576 ± 25	-5.0
Na ₂ O	AES	41700 ± 420	C	48100 ± 1900	-13	18300 ± 490	C	18400 ± 540	-0.5				
Nb	SFMS	10.4 ± 0.4	I	15.1	-31	69 ± 6	I	63	9.5				
Nd	SFMS	77.6 ± 3.5	C	91.8 ± 11	-15	57 ± 3	I	56	1.8				
Ni	SFMS	140 ± 1.6	C	150 ± 17	-6.7	70.7 ± 2.1	C	75.4 ± 1.5	-6.2	8.8 ± 0.09	C	9.56 ± 1.05	-7.9
Pr	SFMS	20.6 ± 0.8	C	20.1 ± 3.6	2.5								
Rb	SFMS	94.7 ± 9.8	C	97.3 ± 11.7	-2.7	119.5 ± 8.7	C	127.7 ± 8.8	-6.4				
Sc	SFMS	29.9 ± 1.6	C	25.6 ± 8.7	17	25.5 ± 2.5	C	25.9 ± 1.1	-1.5				
Sm	SFMS	20.5 ± 0.4	C	21.5 ± 4.1	-4.7	10.6 ± 0.1	I	10.8	-1.9				
Sr	AES	244 ± 3	C	267 ± 56	-8.6	115.4 ± 9.2	C	119.7 ± 3	-3.6				
Ta	SFMS												
Tb	SFMS	3.2 ± 0.1	C	3.4 ± 1	-5.9								
Th	SFMS	13.9 ± 0.3	C	13.9 ± 3.1	0.2	17.7 ± 0.4	C	20.51 ± 0.96	-14				
TiO ₂	AES	6010 ± 140	C	6700 ± 600	-10.3	14600 ± 460	C	14700 ± 1400	-0.7				
Tm	SFMS	1.46 ± 0.08	C	1.54 ± 0.35	-5.2								
U	SFMS	1.87 ± 0.09	C	1.98 ± 1.13	-5.6	7.8 ± 0.4	I	10.4	-25				
Y	SFMS	105 ± 6.1	C	104 ± 19	1.0								
Yb	SFMS	8.4 ± 0.5	C	9.8 ± 3.2	-14								
Zr	SFMS	180 ± 10	C	177 ± 37	1.7								

Tab 1.7 Analisi di materiali certificati di sedimento. Confronto tra valori certificati e determinati.

C= valore medio; ΔC=intervallo di confidenza 95%; n= numero di determinazioni indipendenti

*Tipo di valore certificato: C=Certificato; R=Raccomandato ; I=Indicato

Una sintesi degli errori percentuali trovati, rispetto ai soli valori certificati (escludendo quindi i valori raccomandati o indicati), è riportata nelle **Figure 1.7 e 1.8**. L'incertezza sull'accuratezza è sempre migliore del 20%, e solitamente migliore del 10%, per tutti gli elementi determinati in ICP-SFMS (**Figura 1.7**). Ancora migliori sono i risultati per le misure in ICP-AES; sono stati ottenuti errori sempre inferiori al 15%, e solitamente al disotto del 10%, per tutti gli elementi quantificati (**figura 1.8**).

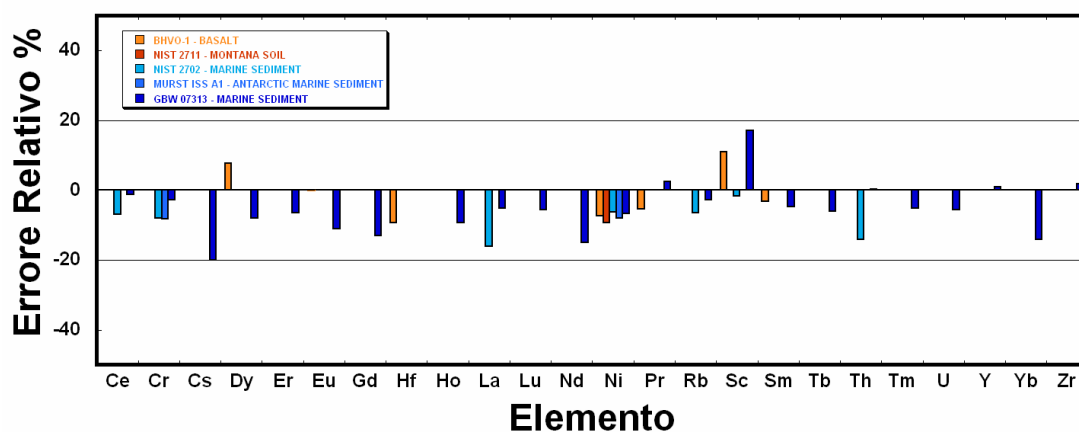


Fig 1.7 Errori relativi percentuali calcolati rispetto ai soli valori certificati ottenuti mediante analisi in ICP-SFMS

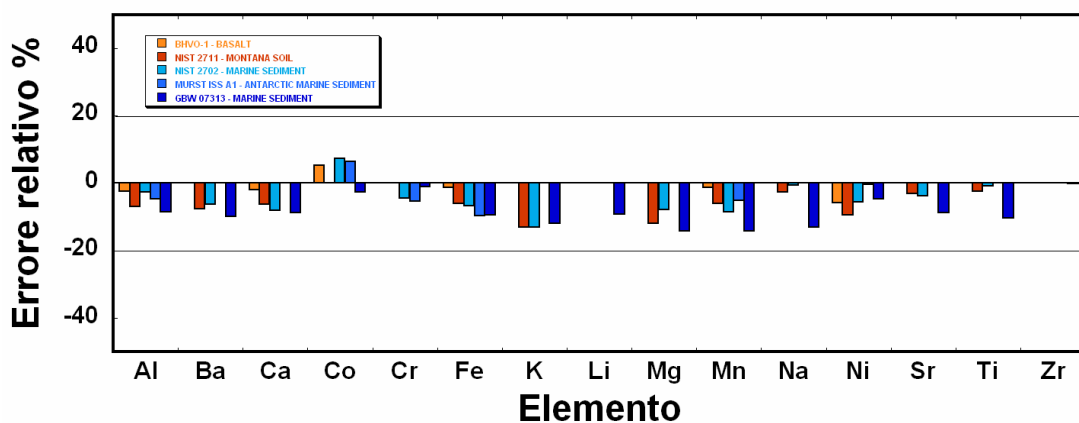


Fig 1.8 Errori relativi percentuali calcolati rispetto ai soli valori certificati ottenuti mediante analisi in ICP-AES.

Le deviazioni standard relative sono risultate tipicamente migliori del 10% per le analisi in ICP-SFMS e migliori del 5% per quelle in ICP-AES. Come da aspettarsi, questi risultati sono leggermente peggiori rispetto a quelli ottenuti dalle ripetizioni di una stessa soluzione, sia che si tratti di soluzione standard che di un campione mineralizzato, confermando la criticità della fase di mineralizzazione per matrici complesse, come i suoli e i sedimenti marini.

Capitolo 2 Il Progetto HOLOCLIP

In questo capitolo verranno descritte le procedure di digestione e analisi in ICP-AES ottimizzate per i campioni di sedimento marino antartico campionati nell'ambito del progetto HOLOCLIP, un'iniziativa dell'*European Science Foundation* e della Commissione Europea polare Polar-CLIMATE che ha come obiettivi quelli di documentare i cambiamenti delle differenti componenti del sistema climatico dell'olocene, fornire modelli numerici utili ad una più esatta comprensione della relazione tra fattori di forzatura e risposta climatica e determinare il ruolo della circolazione atmosferica e del sea-ice nella regolazione del clima olocenico. Il metodo analitico, descritto in questo capitolo, è stato impiegato per un set di 23 elementi: Al, Ba, Be, Ca, Co, Cu, Dy, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sc, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn che sono stati determinati per la carota di sedimento CB A 2010 e relativa al progetto Holoclip.

2.1 Materiali e metodi

2.1.1 Reagenti e materiali impiegati

La scelta di tutti i reagenti utilizzati ha tenuto conto dell'elevato livello di purezza richiesto dalle basse concentrazioni degli elementi da determinare (in particolare le tracce e ultratracce) al fine di minimizzare interferenze e contaminazione. Tutte le soluzioni preparate e le diluizioni sono state eseguite utilizzando una soluzione a pH 1.5 realizzata mediante l'impiego di acqua ultrapura (Resistività $\geq 18\text{M}\Omega$) e di HNO₃ purificato attraverso processo di distillazione sub-boiling.

L'acido nitrico ultrapuro, infatti, è utilizzato per la preparazione delle soluzioni e degli standard, per pulizia periodica della parte strumentale (*spray chamber*, iniettore, torcia e coni), dei contenitori, delle provette ed anche per le fasi di lavaggio tra l'acquisizione di due campioni consecutivi.

Per la mineralizzazione del sedimento sono stati usati:

- HNO₃ 69.5%, Pro analysis, Carlo Erba, distillato in modalità sub-boiling (s-b d.);
- HCl 36% Suprapur, Analytika;
- HF 40%, Suprapur, Merck;
- Acido Borico, Suprapur, Merck.

Le soluzioni di calibrazione, sia per l'analisi che per lo strumento sono state preparate in modo analogo a quanto già descritto nel capitolo 1.

2.1.2 Materiali di riferimento certificati

Per la validazione del metodo analitico in ICP-AES sono stati utilizzati 2 CRM:

- GBW 07313 Marine Sediment
- MESS-3 Marine Sediment (NRC-CNRC, Canada)

2.1.3 Strumentazione

Per la determinazione analitica degli elementi ricercati sia nei CRM che nei campioni reali di sedimento marino antartico, è stato utilizzato l' ICP-AES (720- ES, Varian), già descritto sia nella sezione 1 che nel capitolo precedente.

2.2 Messa a punto del metodo

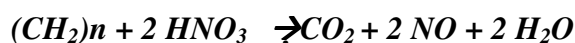
Nei paragrafi seguenti sarà descritta la procedura di mineralizzazione a caldo, mediante forno a microonde (CEM Mars X-press, già descritto nella sezione 1 e nel capitolo precedente), di campioni di sedimento marino antartico. Saranno descritte le varie fasi di digestione acida, a partire dalla miscela acida utilizzata (HCl, HF, HNO₃, H₃BO₃) fino alla determinazione quantitativa degli analiti tramite analisi in ICP-AES. Saranno quindi valutate le prestazioni analitiche del metodo proposto

2.2.1 Mineralizzazione e analisi

Il metodo analitico proposto si articola in 2 fasi distinte: la prima prevede digestione acida del campione attraverso l'uso di una miscela composta da HCl, HNO₃ ed HF, il secondo step consiste invece nella rimozione dell'acido fluoridrico attraverso l'aggiunta di H₃BO₃. Per prevenire e ridurre eventuali problematiche legate alla contaminazione, i *tubes* utilizzati per la mineralizzazione in microonde sono stati accuratamente lavati con 2 mL di HNO₃ s-b d. concentrato e 5 ml di acqua Milli-Q a 205°C in microonde per 2h; dopo il lavaggio sono stati conservati chiusi sotto cappa a flusso laminare fino all'utilizzo. All'interno di ogni *tube* è stata pesata un' aliquota di sedimento di 50 mg a cui sono stati aggiunti 1.5 mL di HCl, 1 mL di HNO₃ e 0.75 mL di HF.

Brevemente di seguito verrà descritta la procedura di dissoluzione della matrice silicica e del materiale organico eventualmente presente nel sedimento.

L'acido nitrico ha un forte potere ossidante e permette di decomporre i materiali organici, con conseguente sviluppo di CO₂, attraverso la reazione:



I nitrati che si formano sono generalmente molto solubili ad eccezione di quelli con Au, Pt, Al, B, Cr, Ti, Zr.

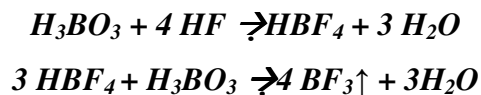
L'acido cloridrico, invece, agisce sui sali di acidi deboli (fosfati, carbonati, borati) dissolvendoli, è inoltre in grado di portare la completa digestione di leghe di ferro ma è inefficace nella solubilizzazione di ossidi di Al, Be, Cr, Sb, Sn, Si, Ti, Zr.

Sfruttando l'azione simultanea di HCl e HNO₃ (con formazione di NOCl) si ha la digestione dei metalli preziosi e dei solfuri. Per la completa dissoluzione del sedimento è stato usato anche HF in quanto garantisce la completa solubilizzazione della frazione metallica e la totale disgregazione della matrice silicica:



I contenitori sono stati messi in forno a microonde e portati, in rampa di temperatura, a 205 °C in 30 min. La temperatura è stata mantenuta per 90 min.

Per poter effettuare l'analisi delle soluzioni ottenute è necessario rimuovere i fluoruri formati in quanto andrebbero a compromettere le parti in vetro dello spettrofotometro. Si è quindi aggiunto acido borico per permettere la formazione di HBF_4 e conseguente sviluppo di BF_3 gassoso:



Dopo il raffreddamento sono stati aggiunti quindi 4.5 mL di H_3BO_3 e 0.5 mL HNO_3 ad ogni campione. I contenitori sono stati nuovamente scaldati in microonde fino a 205 °C in 20 min mantenuta per altri 20 min. Dopo il raffreddamento le soluzioni sono state trasferite in accuvette e diluite a 25 mL con acqua ultrapura acidificata con HNO_3 (pH≈1.5). L'intero processo è mostrato tramite diagramma di flusso in figura fffffff.

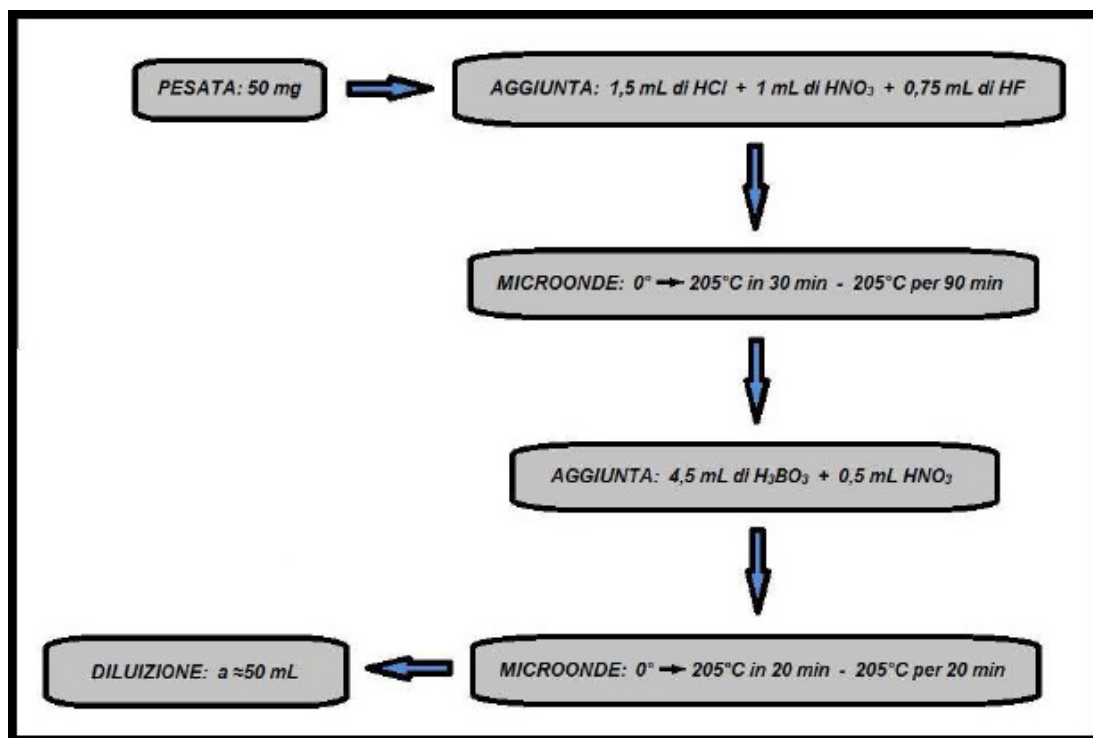


Fig 1.9 Diagramma di flusso della procedura di mineralizzazione dei campioni

Prima di svolgere le analisi in ICP-AES, è stata garantita sempre la massima sensibilità attraverso la conduzione di operazioni preliminari quali allineamento della torcia e la calibrazione delle lunghezze d'onda. Inoltre è necessario prima di ogni sessione di analisi regolare i parametri operativi come potenza RF, flussi dei gas, tempi di aspirazione delle soluzioni, stabilizzazione, acquisizione e lavaggio ecc. Le condizioni operative utilizzate per l'analisi dei sedimenti marini antartici del progetto Holoclip (carota CB A 2010) sono riportate in **tabella 1.8**.

POTENZA RF (kW)	1,25
FLUSSO Ar (L/min)	16,5
FLUSSO Ar AL NEBULIZZATORE (L/min)	0,75
FLUSSO Ar AUSILIARE (L/min)	1,5
TEMPO DI LETTURA DEL CAMPIONE (s)	25
TEMPO DI STABILIZZAZIONE (s)	30
NUMERO REPLICHE PER CAMPIONE	3
TUBICINO CAMPIONE (colore dei fermi)	bianco/bianco (i.d. 1,02 mm)
VELOCITA' POMPA PERISTALTICA (rpm)	15
FLUSSO CAMPIONE (mL/min)	0,78
VOLUME NECESSARIO CAMPIONE (mL)	3
CORREZIONE DEL BACKGROUND	Fitted - punto per punto
ACQUISIZIONE DEL SEGNALE	2 punti per picco
TEMPO ASPIRAZIONE DEL CAMPIONE PRIMA DELLA LETTURA (s)	15
TEMPO DI LAVAGGIO TRA UN CAMPIONE E L'ALTRO (s)	180

Tab 1.8 Condizioni operative ottimizzate per l'analisi in ICP-AES

Per ciascun elemento sono state scelte le tre migliori lunghezze d'onda in termini di intensità e assenza di interferenti (**tabella 1.9**)

Al	Ba	Be	Ca	Co	Cu	Dy	Eu
394.401	413.064	313.107	317.933	230.786	327.395	353.171	381.967
Fe	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni
259.940	766.491	398.852	279.800	257.610	202.032	588.995	261.555
Sc	Sr	Ti	V	Y	Yb	Zn	
361.383	407.771	368.520	311.837	371.029	328.937	202.548	

Tab 1.9 Lunghezze d'onda analitiche per l'analisi di sedimenti marini (Holoclip CB A 2010) in ICP-AES

Le analisi quantitative sono state svolte con rette di calibrazione esterne lineari a otto punti (bianco, 0.005, 0.02, 0.05, 0.2, 5, 20, 50 ppm)

Dopo la retta di calibrazione viene effettuato un ciclo di lavaggio con una soluzione di HNO₃ 1.5% e 3 letture del bianco; solo dopo aver valutato la reale assenza di effetti memoria inizia l'analisi dei campioni reali della carota. I campioni sono prima stati analizzati tal quali e poi dopo averli diluiti 10 volte con acqua milliQ acidificata con HNO₃ a pH 1.5 per poter determinare con maggiore accuratezza gli elementi maggiori (Al, Ca, Fe, Mg, Na).

2.2.2 Valutazione del bianco reagenti e dei Detection Limit

In **tabella 1.10** si riportano i valori del Detection Limit (D.L.), dei bianchi e della riproducibilità per ciascun elemento analizzato.

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	D.L. (µg/L)	Valore medio nella carota CB A 2010 (µg/L)	Valore medio nel bianco reagenti (µg/L)	Percentuale dell'interferenza rispetto al valore analitico ⁽⁸⁾
Al	394.401	0,37	37907	31	0,08
Ba	413.064	0,21	492	14	2,9
Be	313.107	0,02	0,6	0,04	6,4
Ca	317.933	1,7	14136	90	0,64
Co	230.786	0,42	8,8	d.l.	0,00
Cu	327.395	0,20	54	0,84	1,6
Dy	353.171	0,06	5,9	2,7	45,4
Eu	381.967	0,04	1,7	0,65	39,7
Fe	259.940	0,47	21430	12	0,06
K	766.491	0,34	19358	17	0,09
La	398.852	0,07	23	d.l.	0,00
Mg	279.800	0,45	15905	12	0,08
Mn	257.610	0,03	783	0,31	0,04
Mo	202.032	0,1	24	1,6	6,6
Na	588.995	0,16	90138	67	0,07
Ni	261.555	0,13	29	2,1	7,3
Sc	361.383	0,02	8,0	0,26	3,2
Sr	407.771	0,01	191	0,21	0,11
Ti	368.520	0,12	2122	26	1,2
V	311.837	0,20	63	2,7	4,3
Y	371.029	0,03	13	0,07	0,54
Yb	328.937	0,02	1,7	0,07	4,02
Zn	202.548	1,4	119	6,4	5,4

Tab 1.10 Detection Limit determinati con ICP-AES 720-ES per ciascun elemento e influenza dei valori riscontrati nel bianco reagenti sui risultati degli elementi determinati sulla carota di sedimento marino CB A 2010

I valori di D.L. sono stati calcolati come le concentrazioni corrispondenti a 3 volte la deviazione standard (3σ) di 10 ripetizioni di una soluzione standard a 2.5 µg/L di ogni elemento. Come si può osservare in tabella per tutti gli elementi i D.L. sono risultati compresi tra 0.01 µg/L e 1.7 µg/L.

La valutazione dei bianchi operativi è stata fatta analizzando 10 soluzioni preparate secondo la procedura analitica adottata per i campioni ma senza l'aggiunta dell'aliquota di sedimento. Si sottolinea come la determinazione di alcune specie

(Dy, Eu) sia influenzata in modo considerevole dai reagenti utilizzati ed in particolare all'utilizzo dell'acido borico. Purtroppo in commercio non è stato possibile reperire H_3BO_3 con un grado maggiore di purezza. Per correggere la contaminazione introdotta dal borico il bianco reagenti è stato sottratto ai campioni reali della carota CB A 2010 nei quali il contributo del bianco è stato valutato superiore al 5%.

2.2.3 Prestazioni analitiche del metodo

La riproducibilità analitica in ICP-AES è stata valutata analizzando sia 3 soluzioni standard (2.5, 5, 25 ppb), sia un campione certificato di sedimento marino MESS-3. Per ogni soluzione sono state eseguite 10 repliche. La **figura 1.10** e la **tabella 1.11** mostrano che la precisione analitica è risultata, per le soluzioni standard, migliore del 8% eccetto che per Al, Ca, Fe, K, Na e Zn. Per questi elementi probabilmente influisce la contaminazione, non riproducibile, legata all'acqua utilizzata. È comunque da tenere presente che nei campioni reali le concentrazioni di questi analiti sono sempre molto elevate e quindi le variazioni legate al differente contributo dell'acqua sono pressoché irrilevanti.

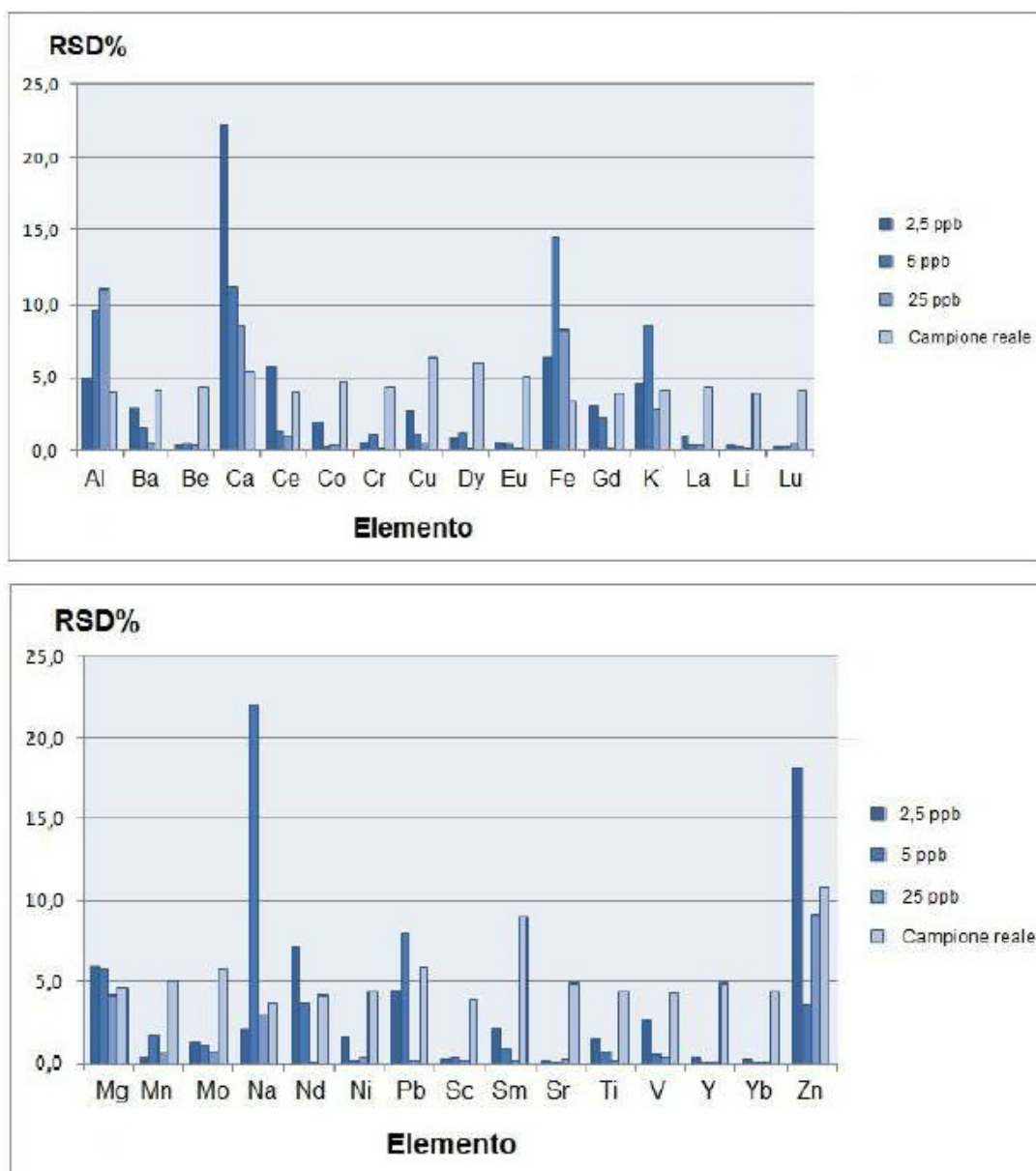


Fig 1.10 Deviazione Standard Relativa percentuale in ICP-AES per 10 repliche di quattro soluzioni (2.5ppb, 5ppb, 25 ppb, MESS-3)

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	Riproducibilità a 2,5 µg/L (RSD %)	Riproducibilità a 5 µg/L (RSD %)	Riproducibilità a 25 µg/L (RSD %)
Al	394.401	5,0	9,5	11,1
Ba	413.064	2,8	1,6	0,5
Be	313.107	0,3	0,4	0,3
Ca	317.933	22,2	11,2	8,6
Co	230.786	2,0	0,2	0,4
Cu	327.395	2,6	1,1	0,4
Dy	353.171	0,8	1,2	0,0
Eu	381.967	0,5	0,4	0,1
Fe	259.940	6,3	14,6	8,2
K	766.491	4,5	8,6	2,7
La	398.852	1,0	0,4	0,3
Mg	279.800	6,0	5,6	4,1
Mn	257.610	0,4	1,8	0,6
Mo	202.032	1,3	1,1	0,7
Na	588.995	2,2	22,0	2,9
Ni	261.555	1,7	0,2	0,4
Sc	361.383	0,3	0,4	0,2
Sr	407.771	0,2	0,1	0,3
Ti	368.520	1,6	0,7	0,2
V	311.837	2,6	0,6	0,4
Y	371.029	0,4	0,2	0,1
Yb	328.937	0,3	0,1	0,1
Zn	202.548	18,1	3,5	9,2

Tab 1.11 Riproducibilità analitica del metodo proposto espressa come RSD% di 10 repliche di 3 soluzioni standard (2.5, 5 e 25 ppb)

In **tabella 1.12** si riportano i dati relativi all'accuratezza del metodo proposto, che è stata valutata effettuando 10 misure di soluzioni ottenute a partire dal CRM MESS-3

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	Valori determinati $C \pm \Delta C$ (10 repliche) (mg/kg)	Valori Certificati (mg/kg)		Errore Relativo (%)
			MESS-3 Marine Sediment	Tipo valore (*)	
Al	394.401	82256 $\pm$ 726	85900 $\pm$ 2300	C	- 4,3
Ba	413.064	882 $\pm$ 17	575 $\pm$ 26	P(#)	53,4
Be	313.107	2,2 $\pm$ 0,03	2,3 $\pm$ 0,12	C	- 4,1
Ca	317.933	14195 $\pm$ 345	14700 $\pm$ 600	C	- 3,4
Co	230.786	12,5 $\pm$ 0,36	14,4 $\pm$ 2	I	- 12,9
Cu	327.395	32,2 $\pm$ 2,5	33,9 $\pm$ 1,6	C	- 5,1
Dy	353.171	5,1 $\pm$ 0,43	-	-	-
Eu	381.967	1,3 $\pm$ 0,07	1,12	P(^)	14,3
Fe	259.940	39622 $\pm$ 212	43400 $\pm$ 1100	C	- 8,7
K	766.491	18492 $\pm$ 201	26000	I	- 28,9
La	398.852	37,3 $\pm$ 0,62	32,3	P(^)	15,5
Mg	279.800	15323 $\pm$ 315	16000	I	- 4,2
Mn	257.610	301 $\pm$ 7,3	324 $\pm$ 12	C	- 7,0
Mo	202.032	3,3 $\pm$ 0,27	2,8 $\pm$ 0,07	C	17,5
Na	588.995	15280 $\pm$ 243	16000	I	- 4,5
Ni	261.555	44,6 $\pm$ 0,79	46,9 $\pm$ 2,2	C	- 4,9
Sc	361.383	15,3 $\pm$ 0,15	-	-	-
Sr	407.771	123 $\pm$ 2,5	129 $\pm$ 11	C	- 5,0
Ti	368.520	4103 $\pm$ 74	4400 $\pm$ 600	C	- 6,8
V	311.837	223 $\pm$ 3,0	243 $\pm$ 10	C	- 8,2
Y	371.029	23,1 $\pm$ 0,48	-	-	-
Yb	328.937	3,5 $\pm$ 0,06	1,86	P(^)	- 90,2
Zn	202.548	149 $\pm$ 14,2	159 $\pm$ 8	C	- 6,2

Tab 1.12 Confronto tra i valori da noi determinati e le concentrazioni degli elementi in materiali certificati di sedimento marino [$C \pm \Delta C$: C = Concentrazione, ΔC = Intervallo di confidenza 95% - (*)

Tipo valore: C = Certificato, I = Indicato, P = Pubblicato] (^): Valori pubblicati in **Kumakura S. et al. (2004)**, (#): Valore pubblicato in **Vibor Roje, (2009)**.

Laddove il valore dell'analita non risultava certificato i dati sperimentali sono stati confrontati con quanto è stato possibile reperire in letteratura (**Kumakura S. et al., 2004 e Vibor Roje, 2009**). Nella quasi totalità dei casi i valori sperimentali sono risultati in accordo con i valori certificati, con errori relativi percentuali inferiori al 9%. Unica eccezione è risultata il Mo (17.5%), che presenta un errore notevole e probabilmente imputabile alla contaminazione introdotta, ancora una volta dall'acido

borico. Per quanto riguarda i valori indicati, Co, Mg e Na mostrano un buon accordo con i valori indicati (-12.9%, -4.2% e -4.5%, rispettivamente). Solo per il K si nota un errore del -28.9% rispetto al valore indicato. Per gli elementi per i quali l'unico riferimento era la letteratura si riscontrano differenze relative percentuali considerevoli (Ba 53.4%; Eu 14.3%; La 15.5%; Y -90.2%) rispetto ai valori trovati sperimentalmente in altri laboratori (**figura 1.11**).

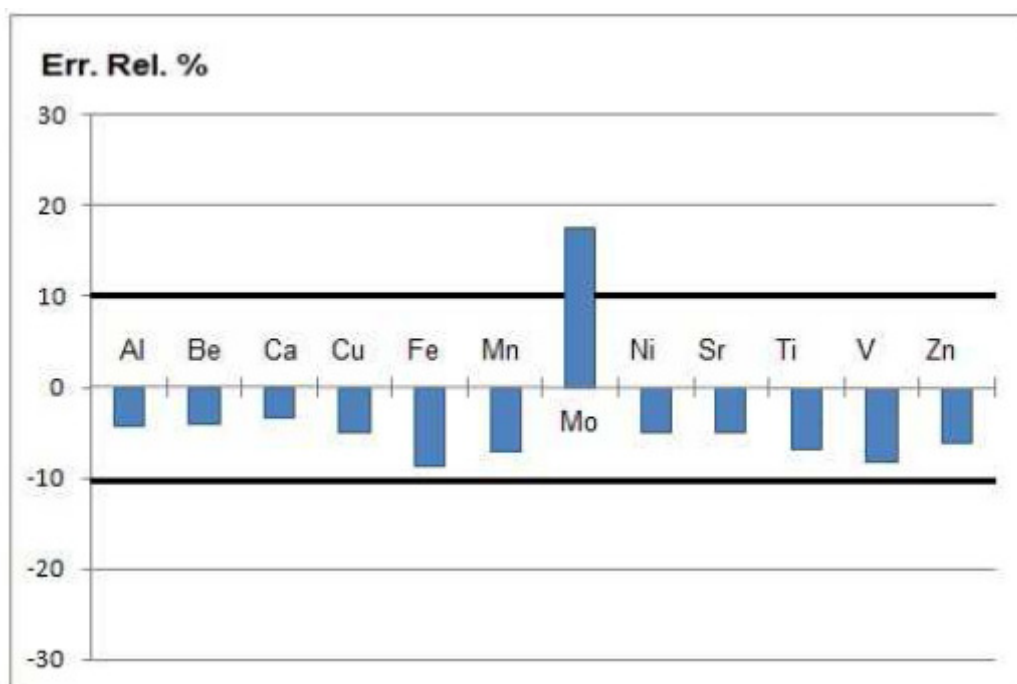


Fig 1.11 Errore relativo percentuale ottenuto dal confronto tra valori certificati e concentrazioni medie ricavate in ICP-AES nell'analisi di sedimento MESS-3

Conclusioni

Il lavoro svolto durante questa Tesi di Dottorato ha riguardato principalmente lo sviluppo di metodiche in “spettroscopia di emissione atomica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente” (ICP-AES) e in spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-SFMS) per la determinazione di metalli in traccia all’interno di matrici ambientali; in particolare sono stati trattati campioni di aerosol atmosferico e di sedimento marino antartico, campionati nell’ambito di progetti di ricerca nazionali ed internazionali.

La caratterizzazione di metalli in tali matrici è basilare per comprendere il loro ruolo negli ecosistemi e nei cicli bio-geo-chimici. Il loro studio e la loro quantificazione sono inoltre essenziali per valutarne pericolosità, impatto eco-tossicologico ed eventuali implicazioni nei meccanismi di forzatura climatica, oltre che per la comprensione delle dinamiche paleo-climatiche. Per questo scopo sono state scelte le tecniche di spettroscopia atomica in emissione e di spettrometria di massa con atomizzazione al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES e ICP-SFMS) che, grazie alla loro potenza in termini di sensibilità e alla loro versatilità nell’adattarsi allo studio di ogni tipologia di campione, risultano le più performanti in questo ambito analitico.

Per la quantificazione degli elementi in traccia in campioni di aerosol, provenienti da aree a differente grado di antropizzazione, sono state messe a punto tre diverse metodiche analitiche. In particolare per l’analisi di campioni provenienti da aree urbane (progetto PATOS2,) è stata ottimizzata una digestione con acidi concentrati in forno a microonde, secondo quanto previsto dalla norma UNI EN 14902. La successiva analisi è stata condotta in ICP-AES dotato di nebulizzatore ad ultrasuoni CETAC 5000 AT+. Sono stati quantificati 13 metalli, i cui recuperi sono stati valutati attraverso il confronto con CRM e con dati sperimentali relativi ad altre metodiche analitiche (PIXE); i risultati ottenuti hanno mostrato buoni recuperi (tra 85% e 115%) per la quasi totalità degli elementi. Sono state ottimizzate e valutate sia i livelli dei bianchi operativi sia le procedure di manipolazione e trattamento dei campioni in modo da limitare eventuali contaminazioni. La stessa metodologia di

mineralizzazione è stata poi applicata a campioni di particolato atmosferico provenienti da aree remote (Artide). In questo caso è stato messo a punto un metodo di analisi in ICP-SFMS (dotato di un sistema di introduzione del campione costituito da un desolvatore APEX e da una membrana ACM *module* per l'abbattimento delle interferenze isobariche), in grado di garantire la massima prestazione analitica in termini di sensibilità, richiesta dalle basse concentrazioni aspettate nei campioni. Sono stati determinati 36 elementi (maggiori, minori e tracce, tra cui REE). Anche in questo caso sono stati considerati gli eventuali apporti dei bianchi operativi e sono stati scelti i reagenti più opportuni. Per i campioni di particolato atmosferico provenienti da Lampedusa si è scelto di estrarre, con un attacco a pH 1.5, la frazione di metalli che è potenzialmente più veicolabile negli ecosistemi nelle condizioni di massima acidità; le soluzioni ottenute sono state analizzate in ICP-AES come già descritto in precedenza per l'aerosol urbano. I dati ottenuti attraverso la caratterizzazione elementare in ICP-AES ed ICP-SFMS sono stati integrati con quelli relativi ad altre metodiche analitiche allo scopo di ottenere dei data set il più ampi e completi possibile.

La caratterizzazione chimica elementare del particolato atmosferico è fondamentale dato che i metalli nell'aerosol possono avere una diversa origine (naturale o antropica; primaria o secondaria) e di conseguenza caratterizzano sorgenti diverse con un diverso impatto sulla salute e sull'ambiente. I risultati ottenuti hanno quindi costituito un data set organico importante per la ricerca di marker per processi naturali e antropici, lo studio dei meccanismi di origine, trasporto e deposizione di aerosol naturali, e il loro impatto sugli ecosistemi.

L'analisi dei campioni relativi all'area del Mediterraneo (Lampedusa) ha fornito dati utili alla valutazione delle differenti sorgenti presenti in quest'area. È stato valutato il contributo delle sorgenti naturali primarie (spray marino, dust minerale). In particolare l'apporto della sorgente sahariana è stato determinato attraverso lo studio delle retrotraiettorie delle masse d'aria e dell'andamento dei rapporti caratteristici dei marker specifici della sorgente desertica. Sono state identificate quattro possibili aree sorgenti (Est, Centro-Ovest, Nord Sahara e Sahel) caratterizzate da un differente rapporto di Ca/Al e Mg/Al: questi due particolari marker possono quindi essere

discriminanti della diversa origine delle polveri desertiche che contribuiscono al carico atmosferico del PM_{10} a Lampedusa.

Lo studio dell'aerosol di Lampedusa ha permesso anche l'identificazione dei contributi antropici che influenzano il Bacino del Mediterraneo e che possono essere riconducibili alle emissioni dovute alla combustione di frazioni pesanti del gasolio (HFO Heavy Fuel Combustion) da parte delle navi che attraversano il canale di Sicilia. Il V e il Ni, nella frazione solubile a pH 1.5, sono stati utilizzati come marker specifici di questa sorgente, utilizzando il loro rapporto con il Si per discriminare contributi naturali ed antropici. Lo studio delle retrotraiettorie e del regime dei venti ha indicato una correlazione tra alti valori dei marker proposti e provenienza delle masse d'aria dal Canale di Sicilia (principale rotta navale commerciale). È stata inoltre evidenziata una netta stagionalità per gli eventi caratterizzati da un alto contributo di HFC con più frequenti episodi durante la stagione estiva.

L'analisi del particolato atmosferico è di grande interesse anche nelle aree fortemente antropizzate, in quanto permette di valutare l'impatto degli inquinanti sulla salute, sui manufatti e sull'ambiente urbano; inoltre risulta fondamentale la conoscenza della chimica degli inquinanti nella pianificazione ed attuazione di strategie di mitigazione che risultino efficaci.

L'elaborazione dei dati relativi ai campioni di PATOS2 (campagna di campionamento e di analisi del $PM_{2.5}$ in tre stazioni in Toscana) ha permesso di ricostruire la composizione chimica della massa dell'aerosol campionato e di caratterizzare il profilo chimico delle sorgenti. L'aerosol toscano è risultato fortemente caratterizzato dalla componente carboniosa, sia nella frazione organica che in quella elementare: nel sito di Firenze Viale Gramsci il contributo di EC al totale del $PM_{2.5}$ è circa del 20%. Il particolato secondario inorganico è risultato il secondo componente per importanza, caratterizzato dalla distribuzione regionale a lungo raggio dei solfati e da una netta stagionalità invernale per i nitrati, legati a combustioni relative al riscaldamento domestico. Nonostante sia noto che nella frazione dimensionale del particolato considerata ($PM_{2.5}$), la sorgente crostale sia minoritaria, la sua caratterizzazione ha messo in luce che, negli episodi più intensi di intrusione di dust desertico, questa può spiegare circa il 20% della massa totale del particolato (contro una media del 4%). Lo studio dei rapporti caratteristici tra i

principali marker crostali e delle provenienze delle masse d'aria per tutti i giorni di campionamento ha messo in evidenza che il rapporto Si/Al può essere utilizzato per discriminare l'origine delle polveri minerali (Sahara o locale).

Per i campioni relativi alla stazione di Livorno è stata osservata una significativa correlazione tra le concentrazioni di V e Ni ($R=0.96$) nei giorni nei quali i venti dominanti provenivano dal settore Nord-Ovest rispetto alla stazione di campionamento, ovvero dalla direzione del porto turistico della città.

I metalli determinati nel particolato atmosferico si sono quindi rivelati molto utili per l'identificazioni delle sorgenti, e sono stati indispensabili per la costruzione di data set esaustivi che potessero essere trattati anche con analisi statistica.

Il data set di PATOS2 è stato infatti oggetto di un'analisi PMF che ha permesso di identificare e quantificare sette differenti sorgenti nei siti urbani considerati. Anche in questo caso l'analisi statistica ha confermato l'importanza della sorgente legata al traffico nel sito di Firenze Viale Gramsci: questa sorgente risulta essere caratterizzata dalla presenza di Fe, Cu con correlazioni di 0,95 e 0.96. Nel secondo sito urbano (Firenze Via Bassi) è stata identificata una sorgente "combustione di biomassa" caratterizzata dalla presenza di K, Cl e, in misura minore, Fe e Zn; questa sorgente è risultata avere un comportamento marcatamente stagionale, in relazione all'aumento delle combustioni di biomassa legate al riscaldamento domestico (pellets e legna).

Per quanto riguarda le aree remote sono stati analizzati tutti i campioni di PM_{10} relativi alla campagna 2010 svoltasi in Artide presso il villaggio scientifico di Ny Ålesund. Tramite tecnica PIXE sono stati analizzati selezionati campioni di impattore 12 stadi allo scopo di comprendere la distribuzione dimensionale delle specie chimiche nel particolato. I dati sono stati interpretati per chiarire quali siano le dinamiche che coinvolgono l'aerosol atmosferico polare, con particolare attenzione ai meccanismi di trasporto da aree continentali.

Per tutti i giorni di campionamento sono state analizzate le retrotraiettorie delle masse d'aria; questo, unito ai dati relativi all'analisi chimica ha permesso di identificare due differenti tipologie di campioni: il primo periodo (Marzo- Maggio) è caratterizzato da campioni con alte concentrazioni di solfati, ammonio ed ossalati, oltre che di metalli pesanti quali Pb e As. Lo studio degli impattori multistadio ha indicato la presenza di K, insieme a S, nella frazione fine ($0.3\ \mu m$), caratteristici

marker di *biomass burning* e di Al, Ca ed Fe nella frazione *coarse*, ad indicare una probabile origine minerale. In questi giorni di campionamento si evidenzia un'origine preferenziale dal Nord Europa e Dalla Russia di masse d'aria in rapido movimento. I campioni relativi invece alla stagione estiva presentavano invece concentrazioni elevate dei principali marker marini e crostali, nella frazione grossolana dell'aerosol, e basse concentrazioni dei marker dell'aerosol secondario (ossalati, solfati, ammonio); in questi casi la provenienza delle masse d'aria è risultata essere prevalentemente da mare aperto o da zone peri-locali.

Sui campioni Artici sono inoltre state studiate le REE allo scopo di chiarire l'origine del dust minerale a Ny Ålesund: si è notato come nell'aerosol artico di Ny Ålesund ci sia una netta differenza tra i campioni del primo periodo (Marzo – inizio Maggio) e del secondo (fine Maggio – fine Agosto), sia in termini di concentrazione assoluta che di rapporto tra i vari elementi, con le terre rare più pesanti che progressivamente acquistano importanza rispetto alla leggera.

Dai profili mensili delle REE, normalizzate rispetto alla condrite è stata osservata una variazione del profilo mensile a seconda della stagione; in particolare i profili di Marzo e Aprile risultano piuttosto simili, così come quelli di Giugno, Luglio ed Agosto. La stessa variazione, nello stesso periodo, è stata osservata anche dallo studio di altri tre differenti parametri quali l'andamento nel tempo del rapporto La/Yb, il rapporto tra le Σ LREE (Light Rare Earth Element = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) e le Σ HREE (Heavy Rare Earth Element = Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu) e l'anomalia dell'Eu.

I dati sperimentali, evidenziano dunque una variazione della composizione chimica dell'aerosol polare circa a metà del mese di Maggio, mese nel quale inizia ad affiorare il suolo in prossimità del sito di campionamento grazie allo scongelamento del manto nevoso. Inoltre, durante questa stagione abbiamo visto come cambi l'origine preferenziale delle masse d'aria.

L'insieme di queste considerazioni ci può far pensare quindi ad una variazione in termini qualitativi e non quantitativi della sorgente legata al dust minerale.

Studi successivi, basati su confronti geochimici e petrologici/petrografici tra composizione del dust atmosferico, rocce dei complessi magmatici degli areali di Russia Nord Europa e Arcipelago delle Svalbard e formazioni sedimentarie della

copertura, che vanno però al di là dello scopo di questa tesi, permetteranno di confermare ulteriormente l'ipotesi qui proposta.

Infine, il lavoro svolto durante questa tesi di Dottorato ha riguardato la messa a punto di metodiche analitiche per la caratterizzazione chimica di campioni di sedimento marino antartico prelevati nell'ambito dei progetti Internazionali ANDRILL e HOLOCLIP. Sono state studiate e proposte due metodologie differenti, che sono state valutate in termini di accuratezza e precisione che sono state poi applicate ai campioni reali.

Bibliografia

- Abdul-Wahab, S.A. and Yaghi, B., 2004. *Total suspended dust and heavy metal levels emitted from a workplace compared with nearby residential houses*, Atmos. Environ., 38, 745–750.
- Agrawal, H., Welch, W. A., Miller, J. W., and Cocker D. R., 2008 a – b, *Emission measurements from a crude oil tanker at sea*, Environ. Sci.Technol., 42, 7098–7103.
- Agrawal, H., Welch, W. A., Henningsen, S., Miller, J. W., and Cocker III, D. R., 2010, *Emissions from main propulsion engine on container ship at sea*, J. Geophys. Res., 115, D23205.
- Aldabe J., D. Elustondo, C. Santamaría, E. Lasheras, M. Pandolfi, A. Alastuey, X. Querol, J.M. Santamaría, 2010, *Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain)*, Atmospheric Research 102 191–205.
- Artaxo P., Storms H., Bruynseels F. and van Van Grieken R.E., 1988,. J. Geophys. Res. 93, 1605-1615.
- Baskaran M., Glenn E. Shaw, 2001, *Residence time of arctic haze aerosols using the concentrations and activity ratios of ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb and ⁷Be*, Aerosol Science 32, 443-452.
- Beary, E.S., Paulsen, P.J., Jassie, L.B. and Fassett, J.D., 1997, *Determination of environmental lead using continuous-flow microwave digestion isotope*

dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, Anal. Chem., 69, 758–766.

- Bettinelli, M., Spezia, S., Baroni, U. and Bizzarri, G., 1998, *Determination of trace elements in power plant emissions by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison with other spectrometric techniques*, Microchem. J., 59, 203–218.
- Becagli S, Sferlazzo D. M., Pace G., di Sarra A., Bommarito C., Calzolari G., Ghedini C., Lucarelli F., Meloni D., Monteleone F., Severi M., Traversi R., and Udisti R., 2012, *Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: a possible large role of ships emissions in the Mediterranean*, Atmos. Chem. Phys., 12, 3479–3492.
- Becagli S., Ghedini C., Peeters S., Rottiers A., Traversi R., Udisti R., Chiari M., Jalba A., Despiiau S., Dayan U., Temara A., 2011, *MBAS (Methylene Blue Active Substances) and LAS (Linear Alkylbenzene Sulphonates) in Mediterranean coastal aerosols: Sources and transport processes*, Atmospheric Environment, 45, 6788 – 6801.
- Bintanja R. and M.R. Van den Broeke, 1996: *The influence of clouds on the radiation budget of ice and snow surface in Antarctica and Greenland in summer*. Int. Jour. Climatol., 16, 1281-1296.
- Blanchet, J.P., 1991: *Potential climate change from arctic air pollution*, in *Pollution of the arctic atmosphere*, W.T. Sturge Ed., Elsevier Press, 289-322.
- Bytnerowicz Andrzej, Kenji Omasa, Elena Paolett, 2007, *Integrated effects of air pollution and climate change on forests: A northern hemisphere perspective*, Environmental Pollution, Volume 147, Issue 3, June 2007, Pages 438-445.

- Cacciari A, 2000: *Radiative forcing effects by aerosol particles in Antarctica*, SIF Conf. Proc., 69, 455-467.
- Calzolari G., Chiari M., García Orellana I., Lucarelli F., Migliori A., Nava S., Taccetti F., 2006, [The new external beam facility for environmental studies at the Tandatron accelerator of LABEC](#), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 249, Issues 1–2, August 2006, Pages 928-931.
- Canepari S., Cardarelli E., Giuliano A., Pietrodangelo A., 2006, *Determination of metals, metalloids and non-volatile ions in airborne particulate matter by a new tow-step sequential leaching procedure. Part A: Experimental design and optimization*, Talanta 69, 581-587.
- Cao Junji, Zhenxing Shen, Judith C. Chow, Guowei Qi , John G.Watson, 2009, *Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM10 aerosol in Hangzhou, China*, Particuology 7, 161–168.
- Casasanta, G., di Sarra, A., Meloni, D., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S., and Sferlazzo, D.: Large aerosol effects on ozone photolysis in the Mediterranean, Atmospheric Environment, Volume 45, Issue 24, August 2011, Pages 3937-3943.
- S. Castillo, T. Moreno, 2008, *Trace element variation in size fractionated African desert dust*, Journal of arid environment, 72, 1034-1045.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P., 2010, *Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol*, Atmospheric Measurement Techniques 3, 79-89.

- Chester, R., Nimmo, M., Fones, G. R., Keyse, S., and Zhang, Z., 2000, *Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea*, Atmos. Environ., 34, 949– 958.
- Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K.J.T., Sanders, G.S., Corcoran, P., 1993. *Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere of the Mediterranean Sea and surrounding regions*, Oceanologica Acta, 16, 231–246.
- Cook J.M., Gardner M. J., Griffiths A. H., Jessep M. A., Ravenscroft J. E., Yates R., 1997. *The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments*, Marine Pollution Bulletin, Vol. 34, No. 8, pp. 637-644.
- Curry, J.A., J.L. Schramm and E.E. Ebert, 1993: *Impact of clouds on the surface radiation balance of the Arctic Ocean*, Meteorol. Atmos. Phys., 51, 197-217.
- Dan Mo, Guoshun Zhuang, Xinxin Li, Hairong Tao, Yahui Zhuang, 2004, [The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing](#), Atmospheric Environment, Volume 38, Issue 21, July 2004, Pages 3443-3452
- Dayan, U., Heffter, J.L. and Miller J. M. Meteorological and climatological data from surface and upper measurements for the assessment of atmospheric transport and deposition of pollutants in the Mediterranean Basin: Part B: Seasonal distribution of the planetary boundary layer depths over the Mediterranean Basin, UNEP. Mediterranean Action Plan Technical Reports Series n. 30, Athens, 1989.
- Date, A.R. and Gray, A.L., 1981, *Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter*. Analyst, 106, 1255–1267.

- Date, A.R. and Gray, A.L., 1985, *Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry*. Spectrochim. Acta, 40B, 115–122.
- Date, A.R. and Gray, A.L., 1989, *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman & Hall, London.
- Di Sarra, A., Di Iorio, T., Cacciani, M., Fiocco, G., Fua`, D., 2001, “Saharan dust profiles measured by lidar at Lampedusa”, *Journal of Geophysical Research* 106 (D10), 10335–10347.
- Doherty, W. and Vander Voet, A., 1985, *The application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the determination of rare earth elements in geological materials*, Can. J. Spectrosc., 30, 135–141.
- Driscoll C.T., 2008, *Ecological Effects of Acidic Deposition*, Elsevier B.V., General Ecology 1012-1019.
- Duce R. A., Arimoto R., Ray B. J., Unni C. K., Harder P. J., 1983, *Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentrations, sources, and temporal variability*. J. Geophys. Res., 88(C9), 5321–5342, doi:10.1029/JC088iC09p05321. Eggins S.M.
- Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., Sylvester P., McCulloch M.T., Hergt, J.M. and Handler M.R., 1997. *A simple method for the precise determination of 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation*. Chemical Geology, 134, 311-326
- Endresen, Ø., Sørgeard, E., Sundet, J. K., Dalsøren, S. B., Isaksen, I. S. A., Berglen, T. F., and Gravir, G, 2003, *Emissions from international sea transportation and environmental impact*, J. Geophys. Res., 108, 4560, doi:10.1029/2002JD002898.

- Espinosa, A.J.F., Rodriguez, M.T., Rosa, F.J.B.d.l. and Sanchez, J.C.J., (2002). *A chemical speciation of trace metals for fine urban particles*, Atmos. Environ., 36, 773–780.
- Falkner, K.K., Klinkhammer, G.P., Ungerer, C.A. and Christie, D.M., 1995. *Inductively coupled plasma mass spectrometry in geochemistry*, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 23, 409–449.
- Fisher Jenny A., Daniel J. Jacob, Qiaoqiao Wang, Roya Bahreini, Claire C. Carouge, Michael J. Cubison, Jack E. Dibb, Thomas Diehl, Jose L. Jimenez, Eric M. Leibensperger, Zifeng Lu, Marcel B.J. Meinders, Haval O.T. Pye, Patricia K. Quinn, Sangeeta Sharmam, David G. Streets, Aaron van Donkelaar, Robert M. Yantosca., 2011, *Sources, distribution, and acidity of sulfateammonium aerosol in the Arctic in winter spring*, Atmospheric Environment 45, 7301-7318.
- Flament Pascal, Deboudt Karine, Cachier Hélène, Châtenet Bernadette, Mériaux Xavier, 2011, *Mineral dust and carbonaceous aerosols in West Africa: Source assessment and characterization*, Atmospheric Environment, 45, 3742-3749.
- Fondelli M. C., Chellini E., Yli-Tuomi T., Cenni I., Gasparini A., Nava S., Garcia-Orellana I., Lupi A., Grechi D., Mallone S., Jantunen M., 2008. [Fine particle concentrations in buses and taxis in Florence, Italy](#). Atmospheric Environment 42 8185–8193.
- Formenti P, Winkler H, Fourie P, Piketh S, Makgopa B, Helas G, Andreae M.O, 2002, [Aerosol optical depth over a remote semi-arid region of South Africa from spectral measurements of the daytime solar extinction and the nighttime stellar extinction](#), Atmospheric Research, Volume 62, Issues 1–2, May 2002, Pages 11-32.

- Freese, D. and CH. Kottmeier, 1998: *Radiation exchange between stratus clouds and polar marine surfaces*, *Boundary-layer Meteorol.*, 87, 331-356.
- Gaffney, J. S and Marley, N. A. 2009, *The impacts of combustion emission on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond*, *Atmos. Environ.*, 43, 26–36.
- Garrett, T.J., Zhao, C., 2006. *Increased Arctic cloud long-wave emissivity associated with pollution from mid-latitudes*. *Nature* 440, 787-789.
- Ghedini Costanza, Becagli Silvia, Traversi Rita, Rugi Francesco, Marconi Miriam, Severi Mirko, Nava Silvia, Lucarelli Franco, Calzolari Giulia, Chiari Massimo, Cincinelli Alessandra, Martellini Tania, Pieri Francesca, Giannoni Martina, Lepri Luciano e Udisti Roberto, in prep, *Chemical characterization of PM_{2.5} in three sampling sites in Tuscany (PATOS 2 Project)*.
- Ghedini N., Ozga I., Bonazza A., Dilillo M., Cachier H., Sabbioni C., 2011, *Atmospheric aerosol monitoring as a strategy for the preventive conservation of urban monumental heritage: The Florence Baptistery*, *Atmospheric Environment*, 45, 5979-5987.
- Giannoni Martina, Martellini Tania, Del Bubba Massimo, Gambaro Andrea, Zangrando Roberta, Chiari Massimo, Lepri Luciano, Cincinelli Alessandra, 2012, [*The use of levoglucosan for tracing biomass burning in PM_{2.5} samples in Tuscany \(Italy\)*](#), *Environmental Pollution*, Volume 167, August 2012, Pages 7-15.
- Halmos, P., Borszeki, J., Szabo, S. and Halmos, E., 2005, *Direct analysis of fly ash materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using slurry nebulization*. *Microchem. J.*, 79, 25–28.
- Ichoku C, Kaufman Y.J, Remer L.A, Levy R, 2004, [*Global aerosol remote sensing from MODIS*](#) , *Advances in Space Research*, Volume 34, Issue 4,

- Gill, R. (Ed.), 1997, *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists*, Addison Wesley Longman, Harlow, pp. xii 1 329.
- Gong, S.L., Zhao, T.L., Sharma, S., Toom-Sauntry, D., Lavoué, D., Zhang, X.B., Leaitch, W.R., Barrie, L.A., 2010. *Identification of trends and interannual variability of sulfate and black carbon in the Canadian High Arctic: 1981-2007*. Journal of Geophysical Research 115, D07305.
- Gordon GE.: Receptor models. Environ Sci Technol, 22, 1132–42, 1988.
- Gray, A.L. and Date, A.R., 1983, *Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction*, Analyst, 108, 1033–1050.
- Gray, A.L., 1985, *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*. Analyst, 110, 551–556.
- Hall, G.E.M., 1992, *Inductively coupled plasma mass spectrometry in geoanalysis Geoanalysis*. J. Geochem. Explor., 44, 1–349.
- Hall, G.E.M., 1992, *Inductively coupled plasma mass spectrometry in geoanalysis Geoanalysis*. J. Geochem. Explor., 44, 201–249.
- Harrison, L., Michalsky, J., and Berndt, J., 1994, *Automated multifilter rotating shadowband radiometer: an instrument for optical depth and radiation measurements*, Appl. Opt., 33, 5118–5125.
- Henderson, P. and Henderson, G. M., 2009, *Earth science data*, CambridgeUniversity Press, 42–44.

- Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R., Krom, M., 2001, *Dry deposition of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes*, Atmospheric Environment 35, 803–813.
- Healy, R. M., Hellebust, S., Kourtchev, I., Allanic, A., O'Connor, I. P., Bell, J. M., Healy, D. A., Sodeau, J. R., and Wenger, J. C., 2010, *Source apportionment of PM_{2.5} in Cork Harbour, Ireland using a combination of single particle mass spectrometry and quantitative semi-continuous measurements*, Atmos. Chem. Phys., 10, 9593–9613, doi:10.5194/acp-10-9593-2010.
- Hirdman, D., Burkhardt, J.F., Sodemann, H., Eckhardt, S., Jefferson, A., Quinn, P.K., Sharma, S., Ström, J., Stohl, A., 2010a. *Long-term trends of black carbon and sulphate aerosol in the Arctic: changes in atmospheric transport and source region emissions*. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 9351-9368.
- Hollocher K. and Ruiz J., 1995. *Major and trace element determinations on NIST glass standard reference materials 611, 612, 614 and 1834 by inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Geostandards Newsletter, 19, 27-34.
- Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguera, M., van der Linden, P., J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C. A., *Climate change 2001: The scientific basis*, Cambridge University Press, New York; 2001.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Third Assessment Report (TAR), 2001: Climate Change 2001, The Scientific Basis, J.T. Houghton et al. Eds., Cambridge University press, 801 pp.
- Jarvis, K.E., Gray, A.L. and Houk, R.S., 1992, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman & Hall, London.

- Jarvis, I. and Jarvis, K.E., 1992, *Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends*, Chem. Geol., 95, 1–33.
- Jarvis, I. and Jarvis, K.E., 1992, *Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in exploration geochemistry*, J. Geochem. Explor., 44, 139–200.
- Khare Puja, Baruah B.P., 2010, Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using multivariate analysis at the suburban site of North-East India, Atmospheric Research, 98, 148–162.
- Kanitsar, K., Koellensperger, G., Hann, S., Limbeck, A., Puxbaum, H. and Stingeder, G., 2003, *Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples*. J. Anal. Atom. Spectrom., 18, 239–246.
- Khare Puja, Baruah B.P., 2010, *Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using multivariate analysis at the suburban site of North-East India*, Atmospheric Research 98 (2010) 148–162.
- Kubilay, N., Saydam, C., 1995, *Trace elements in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean: concentrations, sources and temporal variability*. Atmospheric Environment 29, 2289–2300.
- Kumakura S., 2004, *Determination of lanthanoides and heavy metals in Sagami Bay sediment and sediment reference material MESS-3*, Bunseki Kagaku, Vol.53, No.10, pp.1101-1104
- Kruk Nikolay N., Rudnev Sergei N., Vladimirov Alexander G., Shokalsky Sergey P., Kovach Victor P., Serov Pavel A., Volkova Nina I., 2011, *Early–Middle Paleozoic granitoids in Gorny Altai, Russia: Implications for continental crust history and magma sources*, Journal of Asian Earth Sciences 42, 928–948.

- Kyotani, T. and Iwatsuki, M., 2002, *Characterization of soluble and insoluble components in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan*, Atmos. Environ., 36, 639–649.
- Liang Q., Gregoire D.C., 2000. *Determination of trace elements in twenty six Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry*, Geostand. Newsl. J. Geostandards Geoanal. 24, 51-63.
- Li Li, Wu Wang, Jialiang Feng, Dongping Zhang, Huaijian Li, Zeping Gu, Bangjin Wang¹, Guoying Sheng, Jiamo Fu, 2010, *Composition, source, mass closure of PM_{2.5} aerosols for four forests in eastern China*, Journal of Environmental Sciences, 22(3) 405–412.
- Li, Z. and Aneja, V. P., 1992, *Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the eastern United States*, Atmos. Environ., 26A, 2001–2017.
- Lichte, F.E., Meier, A.L. and Crock, J.G., 1982, *Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry*. Anal. Chem., 59, 1150–1157.
- Linge, K.L., 2005, *Recent developments in trace element analysis by ICP-AES and ICP-MS with particular reference to geological and environmental samples*. In Hergt et al., Geostand. Geoanal. Res., 29, 5–52.
- Linge K. L., 2006, *Trace Element Determination by ICP-AES and ICP-MS: Developments and Applications Reported During 2004 and 2005*, Geostandards and Geoanalytical Research Volume 30, Issue 3, Pages: 157-174.
- Lowenthal, D.H., Rahn, K.A., 1985. *Regional sources of pollution aerosol at Barrow, Alaska during winter 1979-80 as deduced from elemental tracers*. Atmospheric Environment 19, 2011-2024.

- Lubin, D., Vogelmann, A.M., 2006. *A climatologically significant aerosol long-wave indirect effect in the Arctic*. Nature 439, 453-456.
- Lubin, D., Vogelmann, A.M., 2007. *Expected magnitude of the aerosol shortwave indirect effect in springtime Arctic liquid water clouds*. Geophysical Research Letters 34, L11801.
- Lucarelli, F., Mandò, P.A., Nava, S., Prati, P., Zucchiatti, A., 2004. *One-year study of the elemental composition and source apportionment of PM10 aerosols in Florence, Italy*. Journal of the Air & Waste Management Association 54, 1372-1382.
- Lucarelli F., Nava S., Calzolari G., Chiari M., Udisti R., Marino F., 2011. *Is PIXE still a useful technique for the analysis of atmospheric aerosols? The LABEC experience*. Wiley Online Library, DOI 10.1002/xrs.1312.
- Ludke, C., Hoffmann, E., Skole, J. and Kriews, M., 1999, *Determination of trace metals in size fractionated particles from arctic air by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. Atom. Spectrom., 14, 1685–1690.
- Marconi, M., Sferlazzo D. M., Becagli S., Bommarito C., Calzolari G., Chiari M., di Sarra A., Ghedini C., Lucarelli F., Meloni D., Monteleone F., Nava S., Pace G., Rugi F., Severi M., Traversi R., Udisti R., *Saharan dust aerosol over the Central Mediterranean Sea: chemical characterization, seasonal evolution, and optical properties*, in prep.
- Marmer, E. and Langmann, B.: Impact of ship emissions on Mediterranean summertime pollution and climate: A regional model study, Atmos. Environ., 39, 4659–4669, 2005.
- Martellini Tania, Giannoni Martina, Lepri Luciano, Katsoyiannis Athanasios, Cincinelli Alessandra, 2012, [*One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic*](#)

[aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy.](#)

[Concentrations, source understanding and implications](#), Environmental Pollution, 164, 252-258.

- Martin, S.T., Hung, H.M., Park, R.J., Jacob, D.J., Spurr, R.J.D., Chance, K.V., Chin, M., 2004. *Effects of the physical state of tropospheric ammonium-sulfate-nitrate particles on global aerosol direct radiative forcing*. Atmospheric Chemistry and Physics 4, 183-214.
- Mazzei F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G. and Vecchi R.: Characterization of particulate matter sources in an urban environment. Sci. of Tot. Environ., 401, 81-89, 2008.
- Montaser, A. (Ed.), 1998, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York.
- Moroni B, Cappelletti D, 2011. *Caratteri morfochimici e tessiturali di polveri atmosferiche nel sito remoto di Ny-Ålesund (Spitsbergen, Norvegia): risultati preliminari e prospettive di ricerca*. Preprint.
- Nelms, S.M. (Ed.), 2005, *ICP Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing, Oxford.
- Nigam A, Welch W, Wayne Miller J, Cocher III D.R.: Effect of fuel sulphur content and control technology on PM emission from ship's auxiliary engine. Proceeding international aerosol conference, St. Paul, U.S.A, 10-15 September 2006, 1531–1532, 2006.
- Nriagu J.O. 1989 *A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals*, Nature 338, 47-49.
- Pace, G., di Sarra, A., Meloni, D., Piacentino, S. and Chamard, P.: Optical properties of aerosols over the central Mediterranean. 1. Influence of

transport and identification of different aerosol types, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 697–713, 2006.

- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., da la Rosa, J.D., Mantilla, E., de la Campa, A.S., Querol X., Pey J., Amato F., Moreno T., 2011, *Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, 260–269.
- Pedersen, E.K., Bjørseth, O., Syversen, T. and Mathiesen, M., 2003, *A screening assessment of emissions of volatile organic compounds and particles from heated indoor dust samples*, *Indoor Air*, 13, 106–117.
- Perrone M.G., Larsen B.R., Ferrero L., Sangiorgi G., De Gennaro G., Udisti R., Zangrando R., Gambaro A., Bolzacchini E., 2012, [*Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling*](#), *Science of The Total Environment*, 414, 343–355.
- Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002, *Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution*, *Journal of the American Medical Association* 287 (9), 1132–1141.
- Prospero, J. M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E., Gill, T. E., 2002, *Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbin aerosol product*, *Review of Geophysics* 40 (1), art. 1002.
- Potts, P.J., 1987, *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Chapman & Hall, London.

- Pueschel, R.F., Kinne, S.A., 1995. *Physical and radiative properties of Arctic atmospheric aerosols*. The Science of the Total Environment 160/161, 811-824.
- Puxbaum H., Gomiscek B., Kalina M., Bauer H., Salam A., Stopper S., Preining O., Hauck H., 2004. *A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria*. Atmospheric Environment, Volume 38, Issue 24, August 2004, Pages 3949–3958.
- Quinn, P.K., Bates, T.S., Baum, E., Doubleday, N., Fiore, A.M., Flanner, M., Fridlind, A., Garrett, T.J., Koch, D., Menon, S., 2008. *Short-lived pollutants in the Arctic: their climate impact and possible mitigation strategies*. Atmospheric Chemistry and Physics 8, 1723-1735.
- Quinn, P.K., Bates, T.S., Schulz, K., Shaw, G.E., 2009. *Decadal trends in aerosol chemical composition at Barrow, Alaska: 1976-2008*. Atmospheric Chemistry and Physics 9, 8883-8888.
- Raatz, W.E., Shaw, G.E., 1984. *Long-Range tropospheric transport of pollution aerosols into the Alaskan arctic*. Journal of Applied Meteorology 23, 1052-1064.
- Rahn, K.A., 1981b. *The Mn/V ratio as a tracer of large-scale sources of pollution aerosol for the Arctic*. Atmospheric Environment 15, 1457-1464.
- Remoundaki, E., Bourliva, A., P. Kokkalis, Mamouri, R.E., Papayannis, A., Grigoratos, T., Samara, C., and Tsezos, M., 2011, *PM₁₀ composition during an intense Saharan dust transport event over Athens (Greece)*, Sci. Total Environ., 409, 4361-4372.
- Robinson P., Townsend A. T., Yu Z., Münker C., 1998. *Determination of Scandium, Yttrium and rare earth elements in rocks by high resolution*

inductively coupled plasma-mass spectrometry, Geostand. Newsl. J. Geostandards Geoanal. 23, 31-46.

- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putuad, J.P., Dell'Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K.F., Harrison, R., Tardivo, R., Scarnato, B., Gemelli, V., 2007, *A study on the relationship between mass concentration, chemistry and number size distributions of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London*. Atmospheric Chemistry and Physics 7, 2217–2232.
- Rugi F., Ghedini C., Becagli S., Severi M., Marconi M., Traversi R., Udisti R., Nava S., Kuhn G., Monien D., Giorgetti G., Talarico F., *One –million year Rare Earth Elements staigraphies along an Antarctic marine sediment core*, in prep
- Rugi F., 2008, *Sviluppo e ottimizzazione di metodi in ICP-SFMS e ICP-AES per la determinazione di metalli in matrici di interesse ambientale e biologico*. Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche. Università degli Studi di Firenze.
- Saka H., Sahiba N.A., 2004, *Concentration measures and chemical composition of $PM_{10-2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ at a coastal site 999 in Beirut, Lebanon*. Atmos. Environ. 38 (4), 523–531.
- Schwartz, J., Dockery, D.W., & Neas, L. M., 1996, *Is daily mortality associated specifically with fine particles?*, Journal of the Air and Waste Management Association, 46, 927–939.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Sarda-Estève, R., 2005. *Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign*, Atmospheric Chemistry and Physics 5, 2253-2265.

- Senaratne, I. and Shooter, D., 2004, *Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, New Zealand*. Atmos. Environ., 38, 3049–3059.
- Sharma, A. L., O. Alard, S. Elhlou, and N.J.Pearson, 2000. *Evaluation of perchloric versus nitric acid digestion for precise determination of trace and ultra trace elements by ICP-MS*, J. Conference Abst., Goldschmidt, 5, 2, 914.
- V. Shevchenko, A. Lisitzin, A. Vinogradova, R. Stein, 2003, *Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic*, The Science of the Total Environment 306, 11–25.
- Schönberg G., 1993. *Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS*. Geostandards Newsletter, 17, 81-97.
- Sippula, O., Hokkinen, J., Puustinen, H., Yli-Pirilä, P., and Jokiniemi J, 2009, *Comparison of particle emissions from small heavy fuel oil and wood-fired boilers*, Atmos. Environ., 43, 4855–4864.
- Song C. H., Chen, G., and Davis D.D.: Chemical evolution and dispersion of ship plumes in the remote marine boundary layer: investigation of sulfur chemistry, Atmos Environ., 37, 2663–2679, 2003.
- Stock M., Ritter C., Herber A., von Hoyningen-Huene W., Baibakov K., Gräser J., Orgis T., Treffeisen R., Zinoviev N., Makshtas A., Dethloff K., 2008, *Springtime Arctic aerosol: Smoke versus haze, a case study for March 2008*, Atmospheric Environment 52 ,48-55.
- Safonova I.Yu. , Buslov M.M., Simonov V.A., Izokh A.E., Komiya T., Kurganskaya E.V., Ohno T., 2011, *Geochemistry, petrogenesis and geodynamic origin of basalts from the Katun' accretionary complex of Gorny*

Altai (southwestern Siberia), Russian Geology and Geophysics 52 (2011) 421– 442

- Stortini A.M., Freda A., Cesari D., Cairns W.R.L., Contini D., Barbante C., Prodi F., Cescon P., Gambaro A., 2009, [An evaluation of the PM_{2.5} trace elemental composition in the Venice Lagoon area and an analysis of the possible sources](#), Atmospheric Environment, Volume 43, Issue 40, 6296-6304.
- Talbot R.W., Andreae M.O., Andreae T.W. and Harriss R.C., 1988, *Regional aerosol chemistry of the Amazon basin*, J. Geophys. Res. 93, 1499-1508.
- Tanner S.D., L.M. Cousins, and D.J. Douglas, 1994. *Reduction of Space Charge Effects Using a Three-Aperture Gas Dynamic Vacuum Interface for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Appl. Spectrosc. 48, 1367-1372(6).
- Thompson, M. and Walsh, J.N., 1989, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Chapman & Hall, London.
- Trenberth, K.E., Jones, P.D., Ambenje, P., Bojariu, R., Easterling, D., Klein Tank, A., Parker, D., Rahimzadeh, F., Renwick, J.A., Rusticucci, M., Soden, B., Zhai, P., 2007. *Observations: surface and atmospheric change*. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY USA.
- Tsapakis Manolis, Lagoudaki Evaggelia, G.Stephanou Euripides, Kavouras Ilias G, Koutrakis Petros, Oyola Pedro, von Baer Dietrich; (2002); *The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile*; Atmospheric Environment, 36, 3851–3863.

- Turpin BJ, Lim HJ, 2001, *Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass*, Aerosol Sci Technol, 35, 602–10.
- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Sa´ul, G., Herce- Garraleta, D., and Fernandez-Patier, R., 2009, *Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping*, Environ Sci Technol. 43, 7472–7477.
- Vibor Roje, 2009, *Multi-elemental analysis of marine sediment reference material MESS-3: one-step microwave digestion and determination by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS)*, Chemical Papers 64 (4) 409–414 DOI: 10.2478/s11696-010-0022-x
- Wang, J., Jacob, D.J., Martin, S.T.2008b. *Sensitivity of sulfate direct climate forcing to the hysteresis of particle phase transitions*. Journal of Geophysical Research 113.
- Washington, R., Todd, M. C., Middleton, N. J., Goudie, A. S.,2003 *Dust-storm source areas determined by the total ozone monitoring spectrometer and surface observations*, Annals of the Association of American Geographers 93(2), pp. 297-313.
- Yamanouchi, T., 1997: *radiation in the Antarctic*, IRS'96 *Current Problems in Atmospheric Radiation*, Smith and Stamnes Eds., 7-10.
- Yokoyama, T. A. Makishima, and E. Nakamura, 1999. *Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion*, Chem. Geol. 157, 175-187.
- Yu Z., Robinson P., Townsend A.T., Münker C., Crawford A.J., 2000. *Determination of high field strength elements, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Tl, and Bi at ng g⁻¹ levels in Geological Reference Materials by magnetic sector ICP-*

MS after HF/HClO₄ high pressure digestion, Geostandards Geoanal. 24 (1) 39-50.

- Zender, C. S., Miller, R. L., Tegen, I., 2004, *Quantifying mineral dust mass budgets: terminology, constraints, and current estimates*, American Geophysical Union 85(48), pp. 509-512.
- Zhonghai Jin, James J. Simpson, 2001, [Anisotropic Reflectance of Snow Observed from Space over the Arctic and Its Effect on Solar Energy Balance](#), Remote Sensing of Environment, Volume 75, Issue 1, Pages 63-75

Riferimenti normativi

D.M. n.60, 2002. *Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio*. Gazzetta Ufficiale, n.87, 13 Aprile 2002, Suppl. Ordinario n.77.

D.L. n.155, 2010. *Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa*. Gazzetta Ufficiale, n.216, 15 Settembre 2010, Suppl. Ordinario n.217.

DIRETTIVA 1999/30/CE DEL CONSIGLIO del 22 aprile 1999 *concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo*. Gazzetta ufficiale delle Comunità europee, 29 Giugno 1999, L 163/41.

DIRETTIVA 2000/69/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 16 novembre 2000 *concernente i valori limite per il benzene ed il monossido di carbonio nell'aria ambiente*. Gazzetta ufficiale delle Comunità europee, 13 Dicembre 2000, L 313/12.

DIRETTIVA 2008/30/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO dell'11 marzo 2008 *che modifica la direttiva 2006/43/CE relativa alle revisioni legali dei conti annuali e dei conti consolidati, per quanto riguarda le competenze di esecuzione conferite alla Commissione*. Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea, 20 Marzo 2008, L 81/53.

DIRETTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 15 dicembre 2004 *concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente*. Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea, 26 Gennaio 2005, L 23/3.

DIRETTIVA 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 21 maggio 2008 *relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa*. Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea, 11 Giugno 2008, L 152/1.