



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN
"SCIENZE DELLA TERRA"

CICLO XXIV

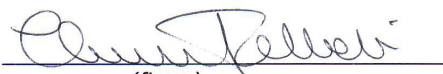
COORDINATORE Prof. Luigi Beccaluva

**METODOLOGIE GEOCHIMICHE DI ANALISI
DEL PARTICOLATO SOLIDO AERODISPERSO
E VALUTAZIONE DEI CONTRIBUTI ANTROPICI E NATURALI**

Settore Scientifico Disciplinare GEO/09


Dottorando

Dott. Telloli Chiara


(firma)

Tutore

Prof. Vaccaro Carmela


(firma)

Anni 2009/2011

GEOCHEMICAL METHODOLOGIES FOR AIRBORNE PARTICULATE MATTER ANALYSES AND DETERMINATION OF ANTHROPOGENIC AND NATURAL CONTRIBUTIONS

Ph.D Chiara Telloli

Tutor Carmela Vaccaro

ABSTRACT

The particulate matter is a complex mixture of liquid and solid particles in a suspension. The chemical composition of the particles can be very different depending on the emission sources: anthropogenic (combustion, industrial emissions...) or natural (sea spray, soil re-suspension, biogenic aerosol, forest fires, volcanic ashes, Saharan dust).

Different studies have showed that the anthropogenic particulate are formed as a result of low quality of the air, but is important the natural particulate too. Such emissions do not create big pollution problems, because they occur on a small temporal scale. Some particular cases have formerly reported in this regard; for instance, the Saint Helens volcano, erupted in May 1980, caused a worsening in the quality of the air in the United States and in all north-west Pacific Sea, or in another case, the Tambora volcano in Indonesia erupted in April 1815 with an emission of ashes one hundred times greater than the Saint Helens eruption, causing death and famine and a reduction of the solar radiation, which led to very cold winter. The Saharan dust can travel in the air for thousands of miles coming until Italy, Greece or United Kingdom. Therefore, it is important to study the natural and anthropogenic emissions of the particulate matter to reduce the concentrations of aerosol in atmosphere and to protect the human health [Pope, 2000a e b; Harrison, et al., 2004]. The United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) showed how important is to define the local and transboundary background levels to reduce the emissions.

The aim of this thesis was to adopt a methodology to analysis the particulate matter according to the measures provided in Directive 2008/50/CE [Directive 2008/50/CE, EU Parliament], which explains the necessity of reducing the air pollution to protect ambient and human health with good monitoring and valuation of the quality of the air [UE n. 1600/2002/CE, 22 July 2002]. The researchers of ENEA developed a data processing in order to estimate the importance of some natural sources of emissions in the increasing of the particulate matter, through MINNI project (Modello Integrato Nazionale a supporto della Negoziazione Internazionale sui temi dell'Inquinamento Atmosferico - National Integrated Model to support the international negotiation on atmospheric pollution). The main target of this thesis is to develop an analytical methodology to analyze the chemical composition of the aerosol emitted from different sources in different area in Italy. To do so, different samples of aerosols were obtained on filters and their chemical composition was determined by ICP-MS. The sample preparation for ICP-MS analysis involved the extraction of the inorganic ions in a water solution with ultrasonic [EMEP, 1996]. However, some problems were created with this methodology; for example, the loss of the samples on the filter. For this reason, the sample preparation for ICP-MS involved the dissolution of both the aerosol and the filter. The new analysis protocol was taken place as follows: a low quantity of reagent was used and ensured the complete dissolution of the filter and the aerosol in an acid solution on a hotplate. The acid solutions of HF, HNO₃ e H₂O₂ were used through different steps. The quartz filters showed the best results for ICP-MS analysis, because they provide a low background value during the analysis. Different typologies were also tested: Whatman, Pallflex and SKC. Pallflex® and SKC, however, showed the best results for acid dissolution. On the other side, Teflon filters showed the best results for SEM-EDS analysis, because they allow the

collection of an accurate particle size of the aerosol, and they are not made of silica. This is important because they allow to determine the silica particles.

Various monitoring and sampling approaches were carried out in different areas of Italy, during 2009 and 2010, to identify the natural contribution of the aerosol in atmosphere.

The first approach was tested as part of the MINNI project “determination of PM₁₀ and PM_{2.5} mass due to natural sources (Saharan dust, sea spray and wind re-suspension of crustal material) and temporary anthropogenic activity (construction sites and agricultural operations)” with ENEA collaboration. The aim of this project was to evaluate the increase of PM in atmosphere during agricultural activity. The sampling area is located in the Po Valley, near Adriatic Sea. It is an area with an elevated concentration of aerosol and with a lot of agricultural area, without farms or industries in a ratio of 30 Km. Sampling was carried out in 2009, during the main activity of the wheat cycle: wheat threshing (June 2009), plowing (October 2009) and wheat sowing (November 2009). The aerosol emitted during these three agricultural operations was gathered on filters through Marple Impactor. These filters were analyzed by ICP-MS to know the chemical composition of the aerosol and by SEM-EDS to know the morphology of the particles. The comparison of these two methodologies has allowed determining the markers of the natural sources of the particulate matter. The results showed a low contribution of the aerosol emitted from these agricultural operations, because the particles had large size and they fall down rapidly on the ground. The imaging by SEM-EDS showed high amount of organic materials (pollen, spores, molds and bacteria) on the filters in all agricultural activity, which can create serious problem on human health, because their size is very small (less than 2.5 µm). This could be very important for epidemiological studies, especially in people who work with soil.

Within the MINNI project, the concentrations of particulate matter analyzed in an area in the south of Italy (Trisaia – Matera), to evaluate the levels of background and the anomalies of PM concentrations during Saharan events and sea spray contributions. Trisaia was chosen as a test site because it is an area near the sea and subjects to Saharan dust in the summer, and also there is no industrial district in the region. For this reasons, it could be a perfect site to analyze the natural contribution of particulate matter. The sampling and analysis methodologies were defined during the 2009, and in the summer 2010 (May and June). Sampling was carried out in Trisaia, which is 4 Km far from the sea and on the border between Basilicata and Calabria. The aerosol was sampled on filters through Andersen Impactor for PM₁₀ and PM_{2.5} in a time of 23 hours and 30 minutes for all days of the sampling. These filters were analyzed by ICP-MS to know the chemical composition of the aerosol. Moreover, SEM-EDS was performed to know the morphology of the particles. The ICP-MS data showed a negligible presence of pollutants that validate a low anthropogenic contribution and confirmed that the test site is a good site to study the particulate from natural sources. The SEM imaging showed that the major contribution of the aerosol was due to crustal material and sea salt in the fine fraction and in the coarse fraction. In June, the concentrations of PM were higher than in May, because of the Saharan dust event (11 – 19 June 2010). The contribution of sea spray is evident through the high presence of Sodium and salt hydrates. The ICP-MS and SEM results showed a considerable concentration of carbonate by re-suspension of lithologies from the mountains near the test site. The conclusion of this study is that the contribution of sea salt is high in areas near the sea, which can influence the increase of aerosol in atmosphere. Also, the Saharan dust contributes at increasing the aerosol in atmosphere especially in areas in the south of Italy, exceeding the limits allowed by law.

Po Valley and Friuli Plain in Italy and Belgian Plain in Europe, are areas with the highest concentration of solid particulate matter in all the world [European Space Agency, 2004].

This implies that those areas do not follow the limits imposed by European Parliament in 2008 [EU Parliament legislative, 2007; EU Parliament directive, 2007]. Aim of this study is the characterization of the particulate matter through direct sampling in atmosphere to define physical properties and source of this particulate. A first campaign was carried out in June-July 2009 in the Po Valley during farming activities of threshing. A second campaign has been carried out in June-September 2009 in the city of Trieste during activity and no activity of the Servola iron foundry. In both campaigns, the aerosol was collected by means of a small aircraft (Cessna 172P), in collaboration with OGS (l'Istituto Nazionale di Oceanografia e Geofisica Sperimentale - Trieste). Particle concentration was measured for five particle sizes (0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 microns) using a laser counter (LIGHTHOUSE HH 3016). The acquisition has been carried out vertically profiling the atmosphere from 150 to 2400 meters. SEM, as well as SEM-XPD analysis on single particles, was carried out with the aim to obtain detailed dimensional and morphological information to define origin, toxicity and the nature of organic matter. An impactor was located in the ram air intake. The collection of the particles was conducted using the direct flux of air. It was assumed that the speed of the aircraft has been maintained steady, this causes the entrance of the ram air in the filter at a constant flow, so it is possible to know the quantity of air passing through Teflon filter. This was possible in the Po Valley, because there is no mountain, but it was impossible in Trieste, because the presence of mountains and of updrafts not allow to maintain a constant velocity. SEM-EDS analysis of the samples of Po Valley showed the presence of particles that are not influenced by agricultural activity. This confirms that the threshing operation not influenced the increase of PM in atmosphere. Instead, in the samples of Trieste SEM-EDS analysis showed a high contribution of carbonate particles, originated from the erosion of the carbonate quarry near the sampling site. The analysis showed also carbon particles, but in a percentage negligible. Despite this, the data showed that the percentage of carbon particles in June is higher than in September, probably the Servola iron foundry is not the only anthropogenic source that increases the carbon concentration in atmosphere. It is important to consider the high impact of the harbor pollution, because there is a big industrial harbor near the city of Trieste.

In a last project, the concentration of particulate matter in atmosphere was analyzed by sampling the snow in different period of the winter 2009-2010. The analytical methodologies were defined to characterize the morphological and chemical composition of the particles inside the snow and discriminate the local and transboundary contributions. In literature, a few studies analyzed the aerosol less than 2,5 μm , because it is difficult to sample and analyze aerosols with this size [Brunekreef, et al., 2002]. The snow were analyzed and collected in Ferrara and in Dolomite. It is noted that extreme conditions of snowfall can remove the particulate in atmosphere and create good conditions to collect this pollutant [Loranger, et al., 1996] and hypothesize its source, transport and deposition [Barrie & Vet, 1984; Hautala, et al., 1995]. Chemical analysis might be a good way to know the contamination level in urban area. Despite this, the identification of the sources is difficult, especially for the trace elements that are present both in anthropogenic and natural event. Sample the snowfall was important to understand if it might be considered an indicator to evaluate the anthropogenic impact and/or transboundary of particulate matter. The samples were collected in urban and rural area in Ferrara (Po Valley) and in the Dolomite, and they were analyzed by SEM, IC and ICP-MS. Thanks to this project, the sampling of snow samples allowed to characterize alkaline elements and the particulate matter. This is important, because the soluble particles can interact with biomass and penetrate in groundwater, creating serious environmental problems. Also, the snow melts on the leaves or on the trees and the particulate can be re-suspended creating serious problem on human health. SEM analysis, in collaboration with Birmingham University Department of Geography Earth & Environmental Sciences, showed that the

particles are characterized by silica, carbonate, carbon and organic material. Also, ICP-MS data showed high concentration of alkaline elements only in the samples collected near streets (anthropogenic contribution). Chemical and morphological analysis allowed us to know the contamination of the air in urban areas. Despite this, the identification of the particulate matter is not easy, especially for trace elements that are present both in anthropogenic and natural events. This study suggests that there is a direct contamination of the snow from anthropogenic sources (road traffic) and so an important concentration of trace elements near the streets with large number of vehicles passing nearby. The results showed that the snow is interesting to understand the critical level, the contribution of the different sources and the risks for human health and the environmental.

Sommario

Indice dei Capitoli	III
Indice delle Figure	IX
Indice dei Grafici	XVII
Indice delle Tabelle	XXII

INDICE DEI CAPITOLI

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1.INQUADRAMENTO DEL PROGETTO.....	2
2. DEFINIZIONE E CLASSIFICAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO.....	9
2.1.IL PARTICOLATO ATMOSFERICO.....	10
2.1.1. <i>Classificazione qualitativa</i>	11
2.1.2. <i>Classificazione dimensionale</i>	13
2.1.2.1. <i>Classificazione in base al diametro delle particelle e modalità di formazione</i>	16
2.1.2.2. <i>Classificazione in base alla tipologia di origine</i>	17
2.2.SORGENTI DEL PARTICOLATO.....	19
2.3.MODALITÀ DI FORMAZIONE DELLE PARTICELLE DI PARTICOLATO.....	23
2.4.MODALITÀ DI RIMOZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO.....	26
2.5.COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO.....	27
2.6.EFFETTI DEL PARTICOLATO SU AMBIENTE E SALUTE UMANA.....	28
2.7.DIFFUSIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO.....	31
3. QUADRO NORMATIVO TECNICO E LEGISLATIVO.....	37
3.1.EVOLUZIONE NORMATIVA LEGISLATIVA.....	37
3.2.NORMATIVA ITALIANA: METODI DI MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI PM ₁₀	39
3.2.1. <i>Metodo manuale gravimetrico</i>	39
3.2.2. <i>Metodi automatici</i>	40
3.3.NORMATIVA ITALIANA: DECRETO MINISTERIALE N.60 DEL 2002 CAPO IV.....	41
3.4.LA NUOVA DIRETTIVA EUROPEA.....	43
3.5.LA NORMA TECNICA UNI EN 12341: 2001.....	45
3.6.LA NORMA TECNICA UNI EN 14907: 2005.....	51
3.7.CAMPIONAMENTO E MISURAZIONE DI PM _{2,5} SECONDO LA DIRETTIVA CE.....	52
3.8.DECRETO LEGISLATIVO 13 AGOSTO 2010 – N.155.....	54
4. METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO E TECNICHE ANALITICHE.....	55
4.1.METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO.....	55
4.1.1. <i>Campionatore alto volume</i>	56
4.1.2. <i>Cascade Impactor</i>	57
4.1.3. <i>Contatore di particelle</i>	58
4.1.4. <i>FAI HYDRA</i>	59
4.2.SUPPORTI UTILIZZATI.....	60
4.2.1. <i>Scelta dei filtri</i>	60

4.3.PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	65
4.3.1.Preparazione campioni per Cromatografia Ionica.....	65
4.3.2.Preparazione per campioni per Dynamic Light Scattering.....	66
4.3.3.Preparazione campioni di neve per analisi in ICP-MS.....	67
4.3.4.Preparazione campioni di PM su filtri per analisi in ICP-MS.....	67
4.3.5.Preparazione campioni per SEM da filtri o nastro biadesivo.....	69
4.3.6.Preparazione campioni per SEM da soluzioni liquide.....	70
4.4.TECNICHE ANALITICHE.....	71
4.4.1.Cromatografia Ionica.....	71
4.4.2.Dynamic Light Scattering (DLS).....	73
4.4.2.1. Come funziona un Dynamic Light Scattering.....	74
4.4.2.2. Configurazione ottica di un Dynamic Light Scattering.....	75
4.4.2.3. Vantaggi della tecnologia Malver Dynamic Light Scattering.....	76
4.4.3.Microscopia Elettronica a luce riflessa.....	77
4.4.4.Microscopia Elettronica a Scansione.....	79
4.4.4.1. La microanalisi a raggi X.....	84
4.4.4.2. SEM presso l'Università di Birmingham.....	86
4.4.5.Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente.....	87
5. MONITORAGGIO DI PARTICOLATO EMESSO DA ATTIVITÀ AGRICOLE.....	91
5.1.CICLIO AGRONOMICO.....	92
5.2.INQUADRAMENTO GEOGRAFICO, GEOLOGICO E GEOMORFOLOGICO DELL'AREA D'INTERESSE.....	96
5.2.1.Inquadramento geografico.....	96
5.2.2.Inquadramento geologico.....	98
5.2.3.Inquadramento geomorfologico.....	100
5.2.4.Inquadramento geopedologico.....	102
5.3.STATO DELL'ARTE.....	104
5.4. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO.....	105
5.5. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELLA MIETITREBBIATURA.....	107
5.5.1.Condizioni climatiche durante il campionamento.....	108
5.5.2.Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante le attività di mietitura.....	109
5.5.3.Considerazione sui contributi transfrontalieri.....	111
5.6. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELL'ARATURA.....	113
5.6.1.Condizioni climatiche durante il campionamento.....	114
5.6.2.Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante le attività di aratura.....	116
5.6.3.Considerazione sui contributi transfrontalieri.....	117

5.7. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELLA SEMINA.....	119
5.7.1. <i>Condizioni climatiche durante il campionamento</i>	120
5.7.2. <i>Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante le attività di semina</i>	121
5.7.3. <i>Considerazione sui contributi transfrontalieri</i>	122
5.8. METODOLOGIA ANALITICA.....	123
5.8.1. <i>Osservazioni al Microscopio ottico a luce riflessa</i>	123
5.8.2. <i>Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione</i>	125
5.8.2.1. <i>Mietitura</i>	127
5.8.2.2. <i>Aratura</i>	141
5.8.2.3. <i>Semina</i>	148
5.8.3. <i>Analisi chimiche in Spettrometria di Massa al Plasma Accoppiato Induttivamente</i>	156
5.8.3.1. <i>Mietitura</i>	156
5.8.3.2. <i>Aratura</i>	162
5.8.3.3. <i>Semina</i>	165
5.9. RISULTATI ANALITICI.....	168
5.10. DISCUSSIONI.....	173
6. CARATTERIZZAZIONE PETROCHIMICA DEL PARTICOLATO SOLIDO AERODISPERSO PRELEVATO NELLA CAMPAGNA DIMOSTRATIVA DI TRISAIA.....	175
6.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO DELL'AREA D'INTERESSE.....	176
6.1.1. <i>Inquadramento geografico</i>	176
6.1.2. <i>Inquadramento geologico</i>	177
6.1.4. <i>Inquadramento geopedologico di Matera</i>	182
6.2. STATO DELL'ARTE.....	183
6.3. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO.....	184
6.4. CAMPAGNA DI MISURA.....	184
6.4.1. <i>Condizioni climatiche durante il campionamento</i>	185
6.4.2. <i>Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPAB del particolato emesso durante le attività di campionamento</i>	188
6.4.3. <i>Considerazione sui contributi transfrontalieri</i>	189
6.5. METODOLOGIA ANALITICA.....	191
6.5.1. <i>Osservazioni al Microscopio ottico a luce riflessa</i>	191
6.5.2. <i>Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione</i>	191
6.5.3. <i>Analisi chimiche in Spettrometria di Massa al Plasma Accoppiato Induttivamente</i>	204
6.6. RISULTATI ANALITICI.....	222
6.7. DISCUSSIONI.....	236

7. MONITORAGGIO IN QUOTA DEL PARTICOLATO.....	239
7.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO DELL' AREA D'INTERESSE.....	241
7.1.1. <i>Inquadramento geografico.....</i>	241
7.1.1.1. <i>Inquadramento geologico dell'area del Carso Triestino.....</i>	245
7.1.1.2. <i>Storia della ferriera di Servola di Trieste.....</i>	248
7.2. STATO DELL' ARTE.....	250
7.3. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO.....	251
7.4. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELLA MIETITREBBIATURA NELL' AREA AGRCIOLA DEL MEZZANO (FERRARA).....	252
7.4.1. <i>Condizioni climatiche durante il campionamento nel territorio ferrarese.....</i>	253
7.4.2. <i>Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante e dopo le attività di mietitura.....</i>	256
7.4.3. <i>Considerazione sui contributi transfrontalieri nell'area del Mezzano (Ferrara).....</i>	257
7.5. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELL' ATTIVITÀ DELLA FERIERA DI SERVOLA NELLA CITTÀ DI TRIESTE.....	259
7.5.1. <i>Condizioni climatiche durante il campionamento.....</i>	259
7.5.2. <i>Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Friuli Venezia Giulia nei periodi di campionamento del particolato emesso durante l'attività e la non attività della ferriera di Servola</i>	262
7.5.3. <i>Considerazione sui contributi transfrontalieri nella città di Trieste.....</i>	263
7.6. METODOLOGIA ANALITICA.....	265
7.6.1. <i>Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione.....</i>	265
7.6.1.1. <i>Area agricola del Mezzano (Ferrara).....</i>	265
7.6.1.2. <i>Area antropica di Trieste.....</i>	267
7.6.2. <i>Profili verticali ottenuti con un contatore di particelle.....</i>	271
7.6.2.1. <i>Area agricola del Mezzano (Ferrara).....</i>	271
7.6.2.2. <i>Area antropica di Trieste.....</i>	274
7.7. RISULTATI ANALITICI.....	275
7.8. DISCUSSIONI.....	277
8. CONTRIBUTI TRANSFRONTALIERI LL'INCREMENTO DELLE DEPOSIZIONI DI PARTICOLATO LEGATI ALLE NEVICATE.....	279
8.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO, GEOLOGICO E GEOMORFOLOGICO DELL' AREA D'INTERESSE.....	280
8.1.1. <i>Inquadramento geografico.....</i>	280
8.1.2. <i>Inquadramento geologico delle Dolomiti.....</i>	281
8.1.3. <i>Inquadramento geomorfologico delle Dolomiti.....</i>	286
8.2. STATO DELL' ARTE.....	287
8.3. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO.....	289
8.4. CAMPAGNA SPERIMENTALE NELLA PIANURA PADANA.....	290
8.4.1. <i>Condizioni climatiche durante il campionamento nella Pianura Padana.....</i>	293
8.4.2. <i>Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento.....</i>	299

8.4.3. Considerazione sui contributi transfrontalieri.....	300
8.5. CAMPAGNA SPERIMENTALE NELLE DOLOMITI.....	302
8.5.1. Condizioni climatiche durante il campionamento in Dolomiti.....	303
8.5.2. Considerazione sui contributi transfrontalieri.....	308
8.6. METODOLOGIA ANALITICA.....	310
8.6.1. Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione.....	310
8.6.1.1. Osservazioni delle particelle delle nevicate nella bassa Pianura Padana.....	310
8.6.1.2. Osservazioni delle particelle delle nevicate nelle Dolomiti.....	318
8.6.2. Osservazioni ed analisi in Cromatografia Ionica.....	319
8.6.2.1. Analisi ioniche delle nevicate nella bassa Pianura Padana.....	319
8.6.2.2. Analisi ioniche delle nevicate delle Dolomiti.....	321
8.6.3. Analisi chimiche in Spettrometria di Massa al Plasma Accoppiato Induttivamente.....	322
8.6.3.1. Analisi chimiche delle nevicate nella bassa Pianura Padana.....	322
8.6.3.2. Analisi chimiche delle nevicate nelle Dolomiti.....	326
8.6.4. Osservazioni ed analisi in Dynamic Light Scattering.....	329
8.6.4.1. Bassa Pianura Padana.....	329
8.6.4.2. Dolomiti.....	330
8.7. RISULTATI ANALITICI.....	332
8.8. DISCUSSIONI.....	338
CONCLUSIONI.....	339
BIBLIOGRAFIA.....	345
APPENDICE A – LISTA DELLA FREQUENTI ABBREVIAZIONI USATE.....	367
APPENDICE B – NORMATIVA SULL’INQUINAMENTO DELL’ARIA.....	369
B.1. IMPIANTI DI ABBATTIMENTO.....	369
B.2. FILTRAZIONE.....	370
B.3. QUALITÀ DELL’ARIA.....	370
B.4. MISURA ALLE EMISSIONI.....	372
B.5. ATMOSFERA NELL’AMBIENTE DI LAVORO.....	373

APPENDICE C – CARATTERIZZAZIONE DI METALLI PESANTI ED ELEMENTI IN TRACCIA 375

C.1.ALLUMINIO.....	376
C.2.ARSENICO.....	377
C.3.BARIO.....	378
C.4.BORO.....	379
C.5.CADMIO.....	380
C.6.CALCIO.....	381
C.7.COBALTO.....	382
C.8.CROMO.....	383
C.9.FERRO.....	384
C.10.LITIO.....	385
C.11.MAGNESIO.....	386
C.12.MANGANESE.....	387
C.13.MOLIBDENO.....	388
C.14.NICHEL.....	389
C.15.PIOMBO.....	390
C.16.POTASSIO.....	391
C.17.RAME.....	392
C.18.RUBIDIO.....	393
C.19.SODIO.....	394
C.20.STAGNO.....	395
C.21.STRONZIO.....	396
C.22.TELLURIO.....	397
C.23.VANADIO.....	398
C.24.ZINCO.....	399
ESPERIENZE FORMATIVE DURANTE GLI ANNI DEL DOTTORATO.....	401
RINGRAZIAMENTI.....	403

INDICE DELLE FIGURE

- Fig. 1 – Foto di polvere risolleata dal terreno durante attività agricole – (Capitolo 1)
- Fig. 2 – Foto satellitare di dust sahariano che arriva sull'Italia – (Capitolo 1)
- Fig. 3 – Foto in cui si evidenzia l'effetto dello spray marino sulle rocce della Asilomar Beach in California – (Capitolo 1)
- Fig. 4 – Foto in cui si evidenzia l'effetto delle polveri aerosospese – (Capitolo 1)
- Fig. 5 – Foto in cui si evidenzia l'effetto delle polveri sottili in atmosfera – (Capitolo 1)
- Fig. 6 – Foto delle Dolomiti di Val di Fiemme – (Capitolo 1)
- Fig. 7 – Foto scattata dagli astronauti della Stazione Spaziale Internazionale mentre tenevano d'occhio una delle aree più critiche d'Europa per l'inquinamento dell'aria. È evidente in questa immagine come sulla Pianura Padana stazioni una nube di smog. Il cumulo sorvola una delle regioni più industrializzate e urbanizzate d'Italia, che si snoda lungo i 650 km del fiume Po. A peggiorare il danno, lo smog è trattenuto alla base delle Alpi dall'alta pressione atmosferica aumentando il ristagno – (Capitolo 2)
- Fig. 8 – Immagine da satellite che mostra lo smog sulla Pianura Padana – (Capitolo 2)
- Fig. 9 – Distribuzione del numero di particelle e del loro volume in funzione del diametro aerodinamico – (Capitolo 2)
- Fig. 10 – Esempio sulle dimensioni del PM₁₀ e del PM_{2,5} – (Capitolo 2)
- Fig. 11 – Due grafici che evidenziano le diverse dimensioni delle particelle – (Capitolo 2)
- Fig. 12 – Rappresentazione schematica di una tipica distribuzione dimensionale per particelle atmosferiche da traffico, loro volume e diametro aerodinamico – (Capitolo 2)
- Fig. 13 – Dimensioni del particolato e classificazione di “coarse fraction” e “fine fraction” – (Capitolo 2)
- Fig. 14 – La nuvola di fumo del 14-15 aprile 2010 emessa dal vulcano Eyjafjallajökull, che si trova a circa 120 chilometri a sud-est della capitale Reykjavik in Islanda. (Ingolfur Juliusson/Reuters) – (Capitolo 2)
- Fig. 15 – Foto che mostra una tempesta di sabbia del deserto del Sahara sull'Oceano Atlantico – (Capitolo 2)
- Fig. 16 – Incendi boschivi in Italia. Il Rapporto Eurispes 2008 identifica la Regione Campania come il posto più caldo d'Italia con 903 incendi, seguono Calabria (800), Sicilia (549), Puglia (536), Toscana (498) – (Capitolo 2)
- Fig. 17 – Dimensione delle particelle inquinanti che possono penetrare nell'organismo umano – (Capitolo 2)
- Fig. 18 – Diagramma che mostra l'evoluzione dei vari elementi all'interno dell'atmosfera terrestre con le altre componenti del sistema Terra, inclusi oceani, terra, piante terrestri e marine e animali – (Capitolo 2)
- Fig. 19 – Schema di rappresentazione dell'atmosfera terrestre, classificata in cinque regioni determinate dal cambiamento locale della temperatura e della pressione atmosferica con l'aumentare della quota – (Capitolo 2)
- Fig. 20 – Schema di rappresentazione dell'atmosfera terrestre, in cui si evidenzia il Planetary Boundary Layer – (Capitolo 2)
- Fig. 21 – Grafico che rappresenta le inversioni termiche in Troposfera – (Capitolo 2)
- Fig. 22 – Visible Earth (NASA) del 3 gennaio 2003. Foto scattata con i satelliti METEOSAT e NOAA. Accentuate condizioni d'inversione termica a Sud delle Alpi e formazione di un alto strato di nebbia estesa a tutta la Pianura Padana – (Capitolo 2)
- Fig. 23 – Concentrazione di PM₁₀ – (Capitolo 2)
- Fig. 24 – Bilancia analitica – (Capitolo 3)
- Fig. 25 – Passaggio dalla fase I alla fase II nei limiti stabiliti dal DM 60 del 2002 – (Capitolo 3)
- Fig. 26 – Impattatore LVS per PM10 - EN 12341 (2.3 m³/h) – (Capitolo 3)
- Fig. 27 – Impattatore LVS per PM10 - US-EPA (1 m³/h) – (Capitolo 3)

- Fig. 28 – Impattatore HVS per PM₁₀ - Flusso di campionamento: 1.13 m³/min – (Capitolo 3)
- Fig. 29 – Particolare dell’impattatore HVS per PM₁₀ – (Capitolo 3)
- Fig. 30 – Campionatore Alto Volume – (Capitolo 4)
- Fig. 31 – Impattore a cascata Andersen Marple – (Capitolo 4)
- Fig. 32 – Contatore di particelle utilizzato durante il campionamento in quota – (Capitolo 4)
- Fig. 33 – FAI HYDRA – (Capitolo 4)
- Fig. 34 – Filtri PALL TEFLO W/RING – (Capitolo 4)
- Fig. 35 – Filtri SKC 225 – (Capitolo 4)
- Fig. 36 – Filtri Pallflex[®] 2500 QAT-UP – (Capitolo 4)
- Fig. 37 – Preparazione dei campioni per le analisi in Cromatografia Ionica – (Capitolo 4)
- Fig. 38 – Sequenza di preparazione del campione per l’analisi in DLS – (Capitolo 4)
- Fig. 39 – Filtro nel portafiltro e pinzetta sterile – (Capitolo 4)
- Fig. 40 – Acido fluoridrico – (Capitolo 4)
- Fig. 41 – Becher in teflon siglati su piastra – (Capitolo 4)
- Fig. 42 – Lavaggio matracci con acqua MilliQ[®] – (Capitolo 4)
- Fig. 43 – Lavaggio matracci con sapone – (Capitolo 4)
- Fig. 44 – Foglio di lavoro – (Capitolo 4)
- Fig. 45 – Tipo di stub utilizzato nella preparazione dei campioni da analizzare al SEM – (Capitolo 4)
- Fig. 46 – Strumento sputter e schema di funzionamento – (Capitolo 4)
- Fig. 47 – Preparazione dei campioni di nastro biadesivo da analizzare al SEM montati su stub – (Capitolo 4)
- Fig. 48 – Sequenza di preparazione dei campioni da soluzioni liquide per poterli analizzare al SEM – (Capitolo 4)
- Fig. 49 – Schema di funzionamento di un cromatografo a scambio ionico – (Capitolo 4)
- Fig. 50 – Pellets di resina a scambio ionico – (Capitolo 4)
- Fig. 51 – Cromatografo Ionico Dionex ICS2000 del Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università di Ferrara – (Capitolo 4)
- Fig. 52 – Strumento DLS utilizzato presso il laboratorio FENAC dell’Università di Birmingham – (Capitolo 4)
- Fig. 53 – Diametro idrodinamico di una particella sferica – (Capitolo 4)
- Fig. 54 – Rappresentazione schematica del pattern – (Capitolo 4)
- Fig. 55 – Fasi distruttive e costruttive. Nell’esempio A, le fasi si annullano l’un l’altra, creando diminuzione d’intensità. Nell’esempio B, le fasi interferiscono positivamente creando un aumento d’intensità – (Capitolo 4)
- Fig. 56 – Tipico spettro di variazione d’intensità per particelle grossolane e per particelle fini – (Capitolo 4)
- Fig. 57 – Configurazione ottica di una misurazione effettuata in Dynamic Light Scattering – (Capitolo 4)
- Fig. 58 - Il percorso della luce dentro al microscopio – (Capitolo 4)
- Fig. 59 – Specchio ad anello – (Capitolo 4)
- Fig. 60 – Stereo microscopio Leica dell’Università di Ferrara, Dipartimento di Paleontologia – (Capitolo 4)
- Fig. 61 – Immagine del microscopio elettronico a scansione da www.zeiss.it – (Capitolo 4)
- Fig. 62 – Schema generale di un microscopio elettronico a scansione – (Capitolo 4)
- Fig. 63 – Schema generale di un microscopio elettronico a scansione – (Capitolo 4)

- Fig. 64 – Schema del cannone elettronico – (Capitolo 4)
- Fig. 65 – Sistema ottico elettronico – (Capitolo 4)
- Fig. 66 – Mentre tutti questi segnali sono presenti nel SEM, non tutti sono rilevati e utilizzati per dare informazioni. I segnali più comunemente utilizzati sono gli elettroni secondari, gli elettroni retro diffusi e i raggi X – (Capitolo 4)
- Fig. 67 – Spettro di Raggi X in cui i vari picchi identificano le diverse specie atomiche di cui è costituito il punto analizzato del campione – (Capitolo 4)
- Fig. 68 – Foto del microscopio elettronico SEM dell’Università di Birmingham “Jeol 7000F with Oxford Inca EDS, Wave WDS and Crystal EBSD” – (Capitolo 4)
- Fig. 69 – Elementi della tavola periodica analizzati in ICP-MS – (Capitolo 4)
- Fig. 70 – Schema dello strumento ICP-MS *by Steve Kvech* – (Capitolo 4)
- Fig. 71 – Schema della torcia – (Capitolo 4)**
- Fig. 72 – Rappresentazione di una camera di nebulizzazione all’interno di un sistema ICP-MS (Thermo Electron Corporation) – (Capitolo 4)
- Fig. 73 – Rappresentazione dell’analisi dallo stato liquido allo stato di ione (Thermo Electron Corporation) – (Capitolo 4)
- Fig. 74 – Diagrammi a blocchi Agilent dello strumento ICP-MS – (Capitolo 4)
- Fig. 75 – Analizzatore quadrupolo – (Capitolo 4)
- Fig. 76 – Esempio di detector Thermo Electron Corporation – (Capitolo 4)
- Fig. 77 – ICP MS utilizzato, Serie X della Thermo Electron Corporation del Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università di Ferrara – (Capitolo 4)
- Fig. 78 – Immagini dell’Italia con evidenziata l’occupazione territoriale delle coltivazioni a cereali autunno-inverno – (Capitolo 5)
- Fig. 79 – Mappa dell’Italia, evidenziata in rosso la regione Emilia Romagna ed evidenziata con un pallino in giallo l’area di campionamento. In basso a sinistra, ingrandimento dell’area di campionamento – (Capitolo 5)
- Fig. 80 – Mappa in dettaglio dell’area di campionamento – (Capitolo 5)
- Fig. 81 – Estratto della Carta geologica di pianura in scala 1:250.000 dei sistemi de posizionali – (Capitolo 5)
- Fig. 82 – Le principali strutture tettoniche (in rosso) che costituiscono il proseguimento della catena appenninica al di sotto dei sedimenti della Pianura Padana – (Capitolo 5)
- Fig. 83 – Carta geomorfologia della Bassa Padana – (Capitolo 5)
- Fig. 84 – Carta dei suoli dell’Emilia Romagna al livello di dettaglio 1:500.000 – (Capitolo 5)
- Fig. 85 – Foto dell’autoveicolo utilizzato per il campionamento, con i due impattori – (Capitolo 5)
- Fig. 86 – Foto del campionamento durante l’attività agricola della mietitrebbiatura – (Capitolo 5)
- Fig. 87 – Traiettorie del vento del giorno 25 giugno 2009 retro diffuse di 72 ore (A); Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 25 giugno 2009 (B) – (Capitolo 5)
- Fig. 88 – Foto dell’automezzo utilizzato per il campionamento durante l’attività agricola dell’aratura – (Capitolo 5)
- Fig. 89 – Foto dell’aratro utilizzato durante il campionamento – (Capitolo 5)
- Fig. 90 – Traiettorie del vento retro diffuse di 72 ore del giorno 07 ottobre 2009 (A) e del giorno 08 ottobre 2009 (B) – (Capitolo 5)
- Fig. 91 – Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 07 ottobre 2009 (A) ed il giorno 08 ottobre 2009 (B) – (Capitolo 5)
- Fig. 92 – Distanza dei campionatori dalla seminatrice e dal suolo – (Capitolo 5)

- Fig. 93 – Traiettorie del vento del giorno 17 novembre 2009 retro diffuse di 72 ore (A); Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale (B) il giorno 17 novembre 2009 – (Capitolo 5)
- Fig. 94 – Foto ottenuta al microscopio ottico a luce riflessa, in cui si evidenziano i cerchi concentrici – (Capitolo 5)
- Fig. 95 – Foto ottenuta allo stereo microscopio ad alto ingrandimento – (Capitolo 5)
- Fig. 96 – Foto in dettaglio delle particelle osservate allo stereo microscopio a basso ingrandimento. Particelle rosse sono organiche – (Capitolo 5)
- Fig. 97 – Foto di particelle organiche osservate ad un ingrandimento di 500x – (Capitolo 5)
- Fig. 98 – Analisi chimica del filtro condotta a pressione variabile per evitare la contaminazione chimica dovuta alla metallizzazione – (Capitolo 5)
- Fig. 99 – Immagini di particelle rappresentative delle tre classi morfologiche individuate dalle osservazioni al SEM: particelle arrotondate (A), particelle a morfologia complessa (B), agglomerati di particelle (C) – (Capitolo 5)
- Fig. 100 – Immagini di particelle rappresentanti silicati (A), carbonate (B), minerali argillosi (C) e particelle organiche (D) – (Capitolo 5)
- Fig. 101 – Foto di particelle organiche – (Capitolo 5)
- Fig. 102 – Grafici e foto di particelle argillose – (Capitolo 5)
- Fig. 103 – Grafici e foto di particelle di calcite da precipitazione – (Capitolo 5)
- Fig. 104 – Grafico e foto di una particella di nitrati – (Capitolo 5)
- Fig. 105 – Grafici e foto di particelle di quarzo – (Capitolo 5)
- Fig. 106 – Foto di una particella organica vegetale – (Capitolo 5)
- Fig. 107 – Classificazione morfologica dei pollini in base alla loro forma – (Capitolo 5)
- Fig. 108 – Classificazione morfologica dei pollini in base alle dimensioni – (Capitolo 5)
- Fig. 109 – Classificazione morfologica dei pollini in base ai tipi ed al numero di aperture presenti – (Capitolo 5)
- Fig. 110 – Classificazione morfologica dei pollini in base alla struttura delle pareti – (Capitolo 5)
- Fig. 111 – Esempio di struttura delle pareti dei pollini – (Capitolo 5)
- Fig. 112 – Foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri – (Capitolo 5)
- Fig. 113 – Due immagini, ottenute al SEM-EDS, di particelle di dimensioni infinitesime nei campioni della mietitura – (Capitolo 5)
- Fig. 114 – Grafico e foto di particelle argillose – (Capitolo 5)
- Fig. 115 – Grafico e foto di particelle di quarzo – (Capitolo 5)
- Fig. 116 – Grafico e foto di una particella di carbonato di magnesio – (Capitolo 5)
- Fig. 117 – Grafico e foto di una particella di calcite – (Capitolo 5)
- Fig. 118 – Foto di una particella organica vegetale – (Capitolo 5)
- Fig. 119 – Foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri – (Capitolo 5)
- Fig. 120 – Due immagini, ottenute al SEM-EDS, di particelle infinitesime nei campioni dell'aratura – (Capitolo 5)
- Fig. 121 – Grafico e foto di una particella di calcite – (Capitolo 5)
- Fig. 122 – Grafici e foto di particelle di quarzo – (Capitolo 5)
- Fig. 123 – Grafici e foto di particelle di solo alluminio – (Capitolo 5)
- Fig. 124 – Grafici e foto di particelle argillose – (Capitolo 5)
- Fig. 125 – Foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri – (Capitolo 5)

- Fig. 126 – Due immagini, ottenute al SEM-EDS, di particelle infinitesime nei campioni della semina – (Capitolo 5)
- Fig. 126 – Foto di una particella di NaCl che accresce su una cenosfera (A); Schema di accrescimento (B) – (Capitolo 5)
- Fig. 127 – Mappa dell'Italia su cui sono rappresentati a colori gli indici di aridità di De Martonne – (Capitolo 5)
- Fig. 128 – Mappa dell'Italia con evidenziato in marrone la regione Basilicata – (Capitolo 6)
- Fig. 129 – A destra e in basso: mappa della regione Basilicata, con evidenziato in rosso l'area di campionamento, in giallo i principali centri abitativi e in verde le due maggiori arterie stradali – (Capitolo 6)
- Fig. 130 – Ubicazione geologico – regionale di Matera – (Capitolo 6)
- Fig. 131 – Mappa paleogeografica dell'area mediterranea centro – occidentale Cretaceo inferiore – (Capitolo 6)
- Fig. 132 – La sezione geologica evidenzia la doppia gradinata strutturale che si sviluppa a partire dalle Murge alte – (Capitolo 6)
- Fig. 133 – Carta geologica schematica del territorio di Matera e aree limitrofe e sezione geologica che evidenzia la posizione dell'Horst di Matera rispetto alle Murge e alla Fossa Bradanica – (Capitolo 6)
- Fig. 134 – Evoluzione dell'arcipelago paleomurgiano e della Fossa Bradanica – (Capitolo 6)
- Fig. 135 – La gravina di Matera – (Capitolo 6)
- Fig. 136 – Foto degli impattori Andersen ed in mezzo dietro il FAI HYDRA (identificato da lettera A) – (Capitolo 6)
- Fig. 137 – Ubicazione del centro ENEA di Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 138 – Stazioni di monitoraggio dell'ARPA Basilicata – (Capitolo 6)
- Fig. 139 – A) Traiettorie del vento del giorno 16 maggio 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 16 maggio 2010 – (Capitolo 6)
- Fig. 140 – A) Traiettorie del vento del giorno 16 giugno 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 16 giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Fig. 141 – Foto al microscopio ottico a luce riflessa di un filtro con particelle PM₁₀ (A) ed un filtro con particelle PM_{2,5} (B) – (Capitolo 6)
- Fig. 142 – Immagini di particelle rappresentative delle classi morfologiche individuate dalle osservazioni al SEM: particelle aciculari (A), con angoli vivi (B), arrotondate (C), agglomerati di particelle (D) – (Capitolo 6)
- Fig. 143 – Immagini di particelle rappresentanti allumo silicati (A), nitrati (B), carbonati (C) e particelle organiche (D) – (Capitolo 6)
- Fig. 144 – Immagini di particelle campionate su filtri a diversa granulometria (PM10 e PM2,5) rappresentanti due campioni diversi: D5 (del giorno di campionamento del 28 maggio 2010, con direzione del vento da est – nord est) e G2 (del giorno di campionamento del 15 giugno 2010, con direzione del vento da sud) – (Capitolo 6)
- Fig. 145 – Grafico e foto di particelle di cloruro di calcio – (Capitolo 6)
- Fig. 146 – Grafici e foto di particelle di Sodio e Calcio – (Capitolo 6)
- Fig. 147 – Grafico e foto di particelle di Calcio – (Capitolo 6)
- Fig. 148 – Grafico e foto di particelle di Sodio – (Capitolo 6)
- Fig. 149 – Grafici e foto di particelle di Sodio e Magnesio – (Capitolo 6)
- Fig. 150 – Grafici e foto di particelle di allumo silicatiche – (Capitolo 6)
- Fig. 151 – Grafici e foto di particelle di allumo silicatiche (sahariane) – (Capitolo 6)
- Fig. 152 – Foto di particellato organico: funghi, muffe e batteri – (Capitolo 6)
- Fig. 153 – Traiettorie del vento del 5 maggio 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 154 – Traiettorie del vento del 6 maggio 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)

- Fig. 155 – Traiettorie del vento del 12 maggio 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 156 – Traiettorie del vento del 17 maggio 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 157 – Traiettorie del vento del 28 maggio 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 158 – Traiettorie del vento del 1° giugno 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 159 – Traiettorie del vento del 17 giugno 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 160 – Traiettorie del vento del 23 giugno 2010 a Trisaia – (Capitolo 6)
- Fig. 161 – Immagine che mostra le media europee di biossido di azoto (NO₂) in base alla densità della colonna verticale (VCD) in un periodo compreso tra gennaio 2003 e giugno 2004, misurata dallo strumento SCIAMACHY ESA's Envisat. La scala è di 10¹⁵ molecole/cm² – (Capitolo 7)
- Fig. 162 – Mappa dell'Italia, evidenziate in giallo le aree di campionamento – (Capitolo 7)
- Fig. 163 – Foto dall'alto del Golfo di Trieste – (Capitolo 7)
- Fig. 164 – Foto del 10 marzo 2010 “Bora record a 212km/h” – (Capitolo 7)
- Fig. 165 – Mappa dell'area urbana di Trieste con evidenziato il punto sul Golfo di Trieste in cui si trova la ferriera di Servola – (Capitolo 7)
- Fig. 166 – Mappa della ferriera di Servola di Trieste – (Capitolo 7)
- Fig. 167 – Litologie e principali lineamenti tettonici della Provincia di Trieste – (Capitolo 7)
- Fig. 168 – Schema stratigrafico e legenda delle litologie – (Capitolo 7)
- Fig. 169 – Foto in cui si evidenzia l'emissione di fumo nero dai camini della ferriera di Servola – (Capitolo 7)
- Fig. 170 – Dati ARPA sulla qualità dell'aria a Trieste da luglio 2007 a gennaio 2008 – (Capitolo 7)
- Fig. 171 – Dati ARPA sulla qualità dell'aria a Trieste da luglio 2007 a gennaio 2008 – (Capitolo 7)
- Fig. 172 – Foto del velivolo utilizzato per il campionamento – (Capitolo 7)
- Fig. 173 – Foto del nastro biadesivo applicato al carrello ed all'ala del velivolo – (Capitolo 7)
- Fig. 174 – Foto del contatore di particelle in funzione durante un volo di campionamento – (Capitolo 7)
- Fig. 175 – Immagine satellitare del percorso del velivolo sulla Pianura Padana durante i due campionamenti – (Capitolo 7)
- Fig. 176 – A) Traiettorie del vento del giorno 09 giugno 2009 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 09 giugno 2009 – (Capitolo 7)
- Fig. 177 – A) Traiettorie del vento del giorno 14 luglio 2009 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 14 luglio 2009 – (Capitolo 7)
- Fig. 178 - Immagine satellitare del percorso del velivolo sulla Pianura Friulana durante il campionamento – (Capitolo 7)
- Fig. 179 – A) Traiettorie del vento del giorno 14 luglio 2009 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 14 luglio 2009 – (Capitolo 7)
- Fig. 180 – A) Traiettorie del vento del giorno 23 settembre 2009 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 23 settembre 2009 – (Capitolo 7)
- Fig. 181 – Grafico e foto di una particella di calcite – (Capitolo 7)
- Fig. 182 – Grafici e foto di una particella di silice – (Capitolo 7)
- Fig. 183 – Grafici e foto di una particelle di dolomia – (Capitolo 7)
- Fig. 184 – Grafici e foto di una particella di carbonato di calcio – (Capitolo 7)
- Fig. 185 – Grafico e foto di una particella di carbonato di magnesio – (Capitolo 7)
- Fig. 186 – Grafico e foto di una particella di carbonato di silicio – (Capitolo 7)
- Fig. 187 – Grafici e foto di una particella allumo silicatica – (Capitolo 7)
- Fig. 188 – Grafico e foto di una particella ferrosa – (Capitolo 7)

- Fig. 189 – Foto di particelle carboniose – (Capitolo 7)
- Fig. 190 – Foto di una particella vulcanica – (Capitolo 7)
- Fig. 191 – Differenziazione dell’atmosfera – (Capitolo 7)
- Fig. 192 – Mappa dell’Italia con evidenziato in rosso le due zone di campionamento – (Capitolo 8)
- Fig. 193 – Posizionamento della Val di Fiemme nel Trentino Alto Adige – (Capitolo 8)
- Fig. 194 – Schema geomorfologico delle Dolomiti (Val di Fiemme) – (Capitolo 8)
- Fig. 195 – Foto dei barattoli di plastica usati per raccogliere la neve – (Capitolo 8)
- Fig. 196 – Foto da satellite della città di Ferrara, la zona campionata si trova a SW della città – (Capitolo 8)
- Fig. 197 – Foto da satellite del Polo Tecnologico in cui sono stati fatti i campionamenti – (Capitolo 8)
- Fig. 198 – Foto del cavalcavia all’inizio di via Saragat, che da sulla strada principale Argine Ducale – (Capitolo 8)
- Fig. 199 – Foto del cavalcavia alla fine di via Saragat – (Capitolo 8)
- Fig. 200 – Foto del parcheggio del Dipartimento di Scienze della Terra ed Informatica – (Capitolo 8)
- Fig. 201 – Foto del giardino del Dipartimento di Scienze della Terra – (Capitolo 8)
- Fig. 202 – Foto di via Malalunga a Codigoro – (Capitolo 8)
- Fig. 203 – Foto di via per Ferrara a Codigoro – (Capitolo 8)
- Fig. 204 – Foto da satellite del Comune di Codigoro, le due zone campionate si trovano opposte nel Paese – (Capitolo 8)
- Fig. 205 – A) Traiettorie del vento del giorno 21 dicembre 2009 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 21 dicembre 2009 – (Capitolo 8)
- Fig. 206 – A) Traiettorie del vento del giorno 01 febbraio 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 01 febbraio 2010 – (Capitolo 8)
- Fig. 207 – A) Traiettorie del vento del giorno 10 marzo 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 10 marzo 2010 – (Capitolo 8)
- Fig. 208 – Foto della località in Val di Fiemme, in cui è stato effettuato il campionamento – (Capitolo 8)
- Fig. 209 – Raccolta di campioni di neve negli appositi barattoli di plastica – (Capitolo 8)
- Fig. 210 – A) Traiettorie del vento del giorno 18 febbraio 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 18 febbraio 2010 – (Capitolo 8)
- Fig. 211 – A) Traiettorie del vento del giorno 11 marzo 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 11 marzo 2010 – (Capitolo 8)
- Fig. 212 – A) Traiettorie del vento del giorno 11 aprile 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 11 aprile 2010 – (Capitolo 8)
- Fig. 213 – A) Traiettorie del vento del giorno 12 maggio 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 12 maggio 2010 – (Capitolo 8)
- Fig. 214 – Grafici e foto di una particella di quarzo (nevicata di febbraio a Codigoro) – (Capitolo 8)
- Fig. 215 – Grafici e foto di una particella argillosa (nevicata di febbraio a Ferrara) – (Capitolo 8)
- Fig. 216 – Grafico e foto di una particella di dolomia (/nevicata di febbraio a Codigoro) – (Capitolo 8)
- Fig. 217 – Grafico e foto di un anfibolo (nevicata di febbraio a Codigoro) – (Capitolo 8)
- Fig. 218 – Grafico e foto di una particella ferrosa (nevicata di febbraio a Codigoro) – (Capitolo 8)
- Fig. 219 – Grafici e foto di una particella di quarzo (nevicata marzo a Ferrara) – (Capitolo 8)
- Fig. 220 – Grafici e foto particelle argillose – (Capitolo 8)
- Fig. 221 – Grafici e foto di una particella ferrosa (nevicata marzo a Ferrara) – (Capitolo 8)
- Fig. 222 – Grafici e foto di una particella di quarzo (nevicata marzo a Ferrara) – (Capitolo 8)

- Fig. 223 – Grafico e foto di una particella di dolomia (nevicata marzo a Ferrara) – (Capitolo 8)
- Fig. 224 – Grafici e foto di particelle di micro meteoriti – (Capitolo 8)
- Fig. 225 – Foto di particelle organiche di alcune tipologie di pollini di ambiente arido – (Capitolo 8)
- Fig. 226 – Alcune foto scattate al microscopio elettronico a scansione ad alto ingrandimento dell’Università di Birmingham dei campioni di neve prelevati nelle Dolomiti – (Capitolo 8)
- Fig. 227 – Foto della falciatrice utilizzata – (Capitolo 8)
- Fig. 228 – Vialetto in cui sono stati fatti i campionamenti – (Capitolo 8)
- Fig. 229 – Palo posto di fronte al Dip. di Scienze della Terra – (Capitolo 8)
- Fig. 230 – Palo della luce posto nel giardino fra il Blocco A e il Blocco B – (Capitolo 8)
- Fig. 231 – Palo della luce posto nel giardino nel retro del Blocco B – (Capitolo 8)
- Fig. 232 – A) Traiettorie del vento del giorno 30 aprile 2010 retro diffuse di 72 ore; B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 30 aprile 2010 – (Capitolo 8)
- Fig. 233 – Foto di particelle organiche – (Capitolo 8)
- Fig. 234 – Grafico e foto di una particella di carbonato di calcio – (Capitolo 8)
- Fig. 235 – Grafico e foto di una particella di carbonato di magnesio – (Capitolo 8)
- Fig. 236 – Grafico e foto di particelle argillose – (Capitolo 8)
- Fig. 237 – Tavola periodica degli elementi – (Appendice C)

INDICE DEI GRAFICI

- Grafico 1 – Confronto fra i valori medi delle concentrazioni degli elementi, espressi in ppb, presenti nei tre tipi di filtri testati – (Capitolo 4)
- Grafico 2 – Confronto fra i valori degli elementi, espressi in ppb, presenti nei filtri Pallflex® Tissuquartz™ Filters, 2500 QAT-UP. Il grafico evidenzia un basso grado di contaminazione in metalli dei filtri, caratterizzati anche da un'ottima riproducibilità – (Capitolo 4)
- Grafico 3 – Dati ISTAT 2008 sulla produzione agricola in Italia (Capitolo 5)
- Grafico 4 – Andamento dell'intensità del vento nel mese di giugno 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 5)
- Grafico 5 – Andamento di Temperatura media oraria ed eventi di pioggia (A) e Umidità istantanea e pressione (B), nel mese di giugno 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 5)
- Grafico 6 – Media mensile delle concentrazioni di PM₁₀ analizzata dalle centraline ARPA Emilia Romagna della provincia di Ferrara nell'anno 2009 – (Capitolo 5)
- Grafico 7 – Andamento dell'intensità del vento nel mese di ottobre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo i giorni di campionamento – (Capitolo 5)
- Grafico 8 – Andamento di Temperatura media oraria ed eventi di pioggia (A) e Umidità istantanea e pressione (B), nel mese di ottobre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo i giorni di campionamento – (Capitolo 5)
- Grafico 9 – Andamento dell'intensità del vento nel mese di novembre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 5)
- Grafico 10 – Andamento di Temperatura media oraria ed eventi di pioggia (A) e Umidità istantanea e pressione (B), nel mese di novembre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 5)
- Grafico 11 – Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di mietitura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 5)
- Grafico 12 – Caratterizzazione della frazione inorganica nei campioni di mietitura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 5)
- Grafico 13 – Bollettino dei pollini e delle spore allergeniche dei dati rilevati dal 22 al 28 giugno '09 dalla stazione di monitoraggio ARPA dell'Emilia Romagna – (Capitolo 5)
- Grafico 14 – Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di aratura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 5)
- Grafico 15 – Caratterizzazione della frazione inorganica nei campioni di aratura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 5)
- Grafico 16 – Bollettino dei pollini e delle spore allergeniche dei dati rilevati dal 05 al 11 ottobre '09 dalla stazione di monitoraggio ARPA dell'Emilia Romagna – (Capitolo 5)
- Grafico 17 – Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di semina, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 5)
- Grafico 18 – Caratterizzazione della frazione inorganica nei campioni di semina, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 5)
- Grafico 19 – Bollettino dei pollini e delle spore allergeniche dei dati rilevati dal 16 al 22 novembre 2009 dalla stazione di monitoraggio ARPA dell'Emilia Romagna – (Capitolo 5)
- Grafico 20 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex® della mietitrebbiatura – (Capitolo 5)
- Grafico 21 – Andamento delle concentrazioni di Calcio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura – (Capitolo 5)

-
- Grafico 22 – Andamento delle concentrazioni di Sodio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura – (Capitolo 5)
- Grafico 23 – Andamento delle concentrazioni di Sodio, Magnesio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura – (Capitolo 5)
- Grafico 24 – Andamento delle concentrazioni di Potassio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura – (Capitolo 5)
- Grafico 25 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex® dell'aratura – (Capitolo 5)
- Grafico 26 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex® dell'aratura escludendo lo stadio 6.0÷9.8 – (Capitolo 5)
- Grafico 27 – Andamento delle concentrazioni di Calcio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC dell'aratura – (Capitolo 5)
- Grafico 28 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo SKC e filtro finale Pallflex® della semina – (Capitolo 5)
- Grafico 29 – Confronto in percentuale della composizione organica ed inorganica nelle tre attività agricole di mietitura, aratura e semina – (Capitolo 5)
- Grafico 30 – Andamento annuale di temperatura e precipitazioni presso il sito di campionamento, nell'anno 2009 – (Capitolo 5)
- Grafico 31 – Andamento dell'intensità del vento sulla media giornaliera nel mese di maggio (A) e nel mese di giugno (B) 2010, presso la stazione meteorologica ARPAB – (Capitolo 6)
- Grafico 32 – Andamento di temperatura media giornaliera ed eventi di pioggia (A); umidità istantanea e pressione (B) nel mese di maggio 2010 presso la stazione meteorologica ARPAB – (Capitolo 6)
- Grafico 33 – Andamento di temperatura media giornaliera ed eventi di pioggia (A); umidità istantanea e pressione (B) nel mese di giugno 2010 presso la stazione meteorologica ARPAB – (Capitolo 6)
- Grafico 34 – Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di Trisaia, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 6)
- Grafico 35 – Ripartizione percentuale della frazione inorganica nei campioni di maggio 2010 di Trisaia, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 6)
- Grafico 36 – Ripartizione percentuale della frazione inorganica nei campioni di giugno 2010 di Trisaia, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS – (Capitolo 6)
- Grafico 37 – Bollettino dei pollini rilevati a Potenza nel mese di maggio 2010 ed espressi in P/m^3 (numero di pollini al m^3) – (Capitolo 6)
- Grafico 38 – Bollettino dei pollini rilevati a Potenza nel mese di giugno 2010 ed espressi in P/m^3 (numero di pollini al m^3) – (Capitolo 6)
- Grafico 39 – Andamento degli elementi pesanti analizzati in ICP-MS e campionati su filtro $PM_{2,5}$ nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 40 – Andamento degli elementi pesanti analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM_{10} nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 41 – Andamento del rapporto Alluminio-Potassio su filtro PM_{10} (in blu) e $PM_{2,5}$ (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 42 – Andamento del rapporto Alluminio-Potassio su filtro $PM_{2,5}$ (A) e PM_{10} (B) nel mese maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 43 – Andamento del rapporto Ferro-Magnesio su filtro PM_{10} (in blu) e $PM_{2,5}$ (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 44 – Andamento del rapporto Ferro-Magnesio su filtro $PM_{2,5}$ (A) e PM_{10} (B) nel mese maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 45 – Andamento del rapporto Alluminio-Ferro su filtro PM_{10} (in blu) e $PM_{2,5}$ (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)

-
- Grafico 46 – Andamento del rapporto Alluminio-Ferro su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 47 – Andamento del rapporto Alluminio-Calcio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 48 – Andamento del rapporto Alluminio-Calcio su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 49 – Andamento del rapporto Calcio-Potassio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 50 – Andamento del rapporto Calcio-Potassio su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 51 – Andamento del rapporto Lantanio-Samario su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 52 – Andamento del rapporto Lantanio-Samario su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 53 – Andamento del rapporto Lantanio-Cerio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 54 – Andamento del rapporto Lantanio-Cerio su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 55 – Andamento delle terre rare nel PM_{2,5} nel mese di maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 56 – Andamento delle terre rare nel PM₁₀ nel mese di maggio (A) e giugno (B) 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 57 – Confronto in percentuale della composizione organica ed inorganica nella campagna sperimentale di Trisaia – (Capitolo 6)
- Grafici 58 – Andamenti di PM₁₀ (in blu) e di PM_{2,5} (colorato), ottenuti per ogni elemento analizzato in ICP-MS ed espressi in µg/m³, dei campioni del mese di maggio 2010 di Trisaia. Le linee rosse dividono i 5 periodi identificati: dall'3 al 5; dal 6 al 9; dal 10 al 13; dal 15 al 22; dal 23 al 31 maggio – (Capitolo 6)
- Grafici 59 – Andamenti di PM₁₀ (in blu) e di PM_{2,5} (colorato), ottenuti per ogni elemento analizzato in ICP-MS ed espressi in µg/m³, dei campioni del mese di giugno 2010 di Trisaia. Le linee rosse dividono i 3 periodi identificati: dall'1 al 10; dall'11 al 19; dal 20 al 30 giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Grafico 60 – Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C), nella Pianura Padana nel mese di giugno 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 61 – Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C), nella Pianura Padana nel mese di luglio 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 62 – Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C) della città di Trieste nel mese di giugno 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 63 – Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C) della città di Trieste nel mese di settembre 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 64 – Andamento di temperatura ed umidità relativa con la quota nel giorno di campionamento di giugno 2009 nella Pianura Padana – (Capitolo 7)
- Grafico 65 – Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nella Pianura Padana nel giorno di campionamento nel mese di giugno 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 66 – Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nella Pianura Padana nel giorno di campionamento nel mese di luglio 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 67 – Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nell'area del Carso Triestino, giorno di campionamento nel mese di giugno 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 68 – Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nell'area del Carso Triestino, nel giorno di campionamento nel mese di settembre 2009 – (Capitolo 7)
- Grafico 69 – Campionamento in quota in fase pre – mietitrebbiatura – (Capitolo 7)

-
- Grafico 70 – Campionamento in quota in fase post – mietitrebbiatura – (Capitolo 7)
- Grafico 71 – Campionamento in quota in fase d’inattività della ferriera – (Capitolo 7)
- Grafico 72 – Campionamento in quota in fase di attività della ferriera – (Capitolo 7)
- Grafico 73 – Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di dicembre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell’Emilia Romagna. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 74 – Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di gennaio 2010 presso la stazione meteorologica ARPA dell’Emilia Romagna. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 75 – Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di febbraio 2010 presso la stazione meteorologica ARPA dell’Emilia Romagna. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 76 – Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di marzo 2010 presso la stazione meteorologica ARPA dell’Emilia Romagna. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 77 – Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di febbraio 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 78 – Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di marzo 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 79 – Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di aprile 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 80 – Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di maggio 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento – (Capitolo 8)
- Grafico 81 – Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nei mesi di dicembre 2009, febbraio 2010 e marzo 2010 a Ferrara – (Capitolo 8)
- Grafico 82 – Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di febbraio 2010 nelle Dolomiti – (Capitolo 8)
- Grafico 83 – Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di marzo 2010 nelle Dolomiti – (Capitolo 8)
- Grafico 84 – Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di aprile 2010 nelle Dolomiti – (Capitolo 8)
- Grafico 85 – Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di maggio 2010 nelle Dolomiti – (Capitolo 8)
- Grafico 86 – Ripartizione percentuale delle particelle analizzate al SEM nei campioni di neve prelevati a Ferrara e Codigoro nei mesi di dicembre 2009, febbraio e marzo 2010 – (Capitolo 8)
- Grafico 87 – Ripartizione percentuale delle particelle analizzate al SEM nei campioni di neve prelevati nelle Dolomiti nei mesi di febbraio, marzo, aprile e maggio 2010 – (Capitolo 8)
- Grafico 88 – Percentuale della concentrazione degli elementi nella soluzione tal quale ed in quella filtrata nei campioni di neve nell’area ferrarese. Esempio di due campioni della nevicata di dicembre 2009 a Ferrara: campione prelevato in prossimità del cavalcavia fronte (A), campione prelevato in prossimità del cavalcavia retro (B) – (Capitolo 8)
- Grafico 89 – Rapporto tra i risultati totali della neve in soluzione tal quale e della neve filtrata nell’area ferrarese, nei tre periodi di campionamento: dicembre 2009 (A), febbraio 2010 (B), marzo 2010 (C). – (Capitolo 8)

Grafico 90 – Rapporto tra i risultati totali della neve in soluzione tal quale e della neve filtrata nell'area dolomitica, nei tre periodi di campionamento: marzo 2010 (A), aprile 2010 (B), maggio 2010 (C).
– (Capitolo 8)

INDICE DELLE TABELLE

- Tabella 1 – Tipi di particolato sospeso in atmosfera – (Capitolo 2)
- Tabella 2 – Caratteristiche fondamentali del particolato in relazione alla sua origine – (Capitolo 2)
- Tabella 3 – Sorgenti antropiche e naturali di particolato fine – (Capitolo 2)
- Tabella 4 – Sorgenti antropiche e naturali di particolato grossolano – (Capitolo 2)
- Tabella 5 – Confronto tra particelle di tipo fine e coarse – (Capitolo 2)
- Tabella 6 – Componenti chimiche delle polveri e loro effetti biologici – (Capitolo 2)
- Tabella 7 – Ordine cronologico dei decreti legislativi relativi al particolato atmosferico – (Capitolo 3)
- Tabella 8 – Valori limite per il materiale particolato PM₁₀ nel DM 60 del 2002 – (Capitolo 3)
- Tabella 9 – Concentrazione media, espressa in ppb (ng/ml), delle soluzioni dei filtri testati – (Capitolo 4)
- Tabella 10 – Concentrazione media, espressa in ppm, delle soluzioni dei filtri Pallflex® testati – (Capitolo 4)
- Tabella 11 – Concentrazione media, espressa in ppb, delle soluzioni dei filtri testati in ICP-MS comparati con le soluzioni dei filtri Pallflex® Air Monitoring testati in ionocromatografia – (Capitolo 4)
- Tabella 12 – Dati ISTAT sulla produzione agricola in Italia – (Capitolo 5)
- Tabella 13 – Legenda delle Unità cartografiche della Carta dei suoli al livello di dettaglio 1:500.000, e loro descrizione – (Capitolo 5)
- Tabella 14 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 25.06.09 – (Capitolo 5)
- Tabella 15 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 07.10.09 – (Capitolo 5)
- Tabella 16 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 08.10.09 – (Capitolo 5)
- Tabella 17 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 17.11.09 – (Capitolo 5)
- Tabella 18 – Concentrazione media settimanale di ogni singola specie di polline, rilevata nella provincia di Ferrara dal 22 al 28 giugno 2009 (pollini/m³ di aria) – (Capitolo 5)
- Tabella 19 – Concentrazione media settimanale di ogni singola specie di polline, rilevata nella provincia di Ferrara dal 05 all'11 ottobre 2009 (pollini/m³ di aria) – (Capitolo 5)
- Tabella 20 – Concentrazione media settimanale di ogni singola specie di polline, rilevata nella provincia di Ferrara dal 16 al 22 novembre 2009 (pollini/m³ di aria) – (Capitolo 5)
- Tabella 21 – Risultati delle analisi in ICP-MS media dei 5 campionamenti dell'attività di mietitura – (Capitolo 5)
- Tabella 22 – Risultati delle analisi in ICP-MS media dei 5 campionamenti dell'attività di aratura – (Capitolo 5)
- Tabella 23 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri degli stadi SKC media dei 5 campionamenti dell'attività di semina – (Capitolo 5)
- Tabella 24 – Indice di aridità di De Martonne ed Indice di aridità UNEP – (Capitolo 5)
- Tabella 25 – Massa media campionata per frazioni dimensionali di particolato, ottenuta dalle analisi in ICP-MS ed espressa in µg/m³ – (Capitolo 5)
- Tabella 26 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Matera nel periodo di campionamento nei mesi di maggio e giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Tabella 27 – Concentrazioni espresse in µg/m³ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM_{2,5} nel mese di maggio 2010 – (Capitolo 6)
- Tabella 28 – Concentrazioni espresse in µg/m³ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM_{2,5} nel mese di giugno 2010 – (Capitolo 6)
- Tabella 29 – Concentrazioni espresse in µg/m³ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM₁₀ nel mese di maggio 2010 – (Capitolo 6)
- Tabella 30 – Concentrazioni espresse in µg/m³ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM₁₀ nel mese di giugno 2010 – (Capitolo 6)

- Tabella 31 – Confronto fra le concentrazioni di Rb, Sr e U dei metalli con le concentrazioni di Rb, Sr e U analizzati con il set delle terre rare per confermare l'accuratezza dell'analisi in ICP-MS – (Capitolo 6)
- Tabella 32 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 09.06.09 – (Capitolo 7)
- Tabella 33 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 14.07.09 – (Capitolo 7)
- Tabella 34 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico a Trieste - 09.06.09 – (Capitolo 7)
- Tabella 35 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico a Trieste - 23.09.09 – (Capitolo 7)
- Tabella 36 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 21/12/09 – (Capitolo 8)
- Tabella 37 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 01/02/10 – (Capitolo 8)
- Tabella 38 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara -10/03/10 – (Capitolo 8)
- Tabella 39 – Risultati delle analisi (espressi in mg/L) in Cromatografia Ionica dei campioni di neve prelevati a Ferrara e a Codigoro nell'inverno 2009-2010 – (Capitolo 8)
- Tabella 40 – Risultati delle analisi (espressi in mg/L) in Cromatografia Ionica dei campioni di neve prelevati sulle Dolomiti nell'inverno 2010 – (Capitolo 8)
- Tabella 41 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati a Ferrara durante la nevicata di dicembre 2009 – (Capitolo 8)
- Tabella 42 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati a Ferrara e Codigoro durante la nevicata di febbraio 2010 – (Capitolo 8)
- Tabella 43 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati a Ferrara e Codigoro durante la nevicata di marzo 2010 – (Capitolo 8)
- Tabella 44 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati in Dolomiti l'11 marzo 2010 – (Capitolo 8)
- Tabella 45 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati in Dolomiti l'11 aprile 2010 – (Capitolo 8)
- Tabella 46 – Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati in Dolomiti il 12 maggio 2010 – (Capitolo 8)
- Tabella 47 – Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella città di Ferrara il 30/04/2010 – (Capitolo 8)

Capitolo 1

Introduzione

Si può definire l'**inquinamento atmosferico** come la presenza nell'atmosfera di sostanze che causano un effetto misurabile sull'essere umano, sugli animali, sulla vegetazione o sui diversi materiali; queste sostanze, di solito, non sono presenti nella normale composizione dell'aria, oppure lo sono a un livello di concentrazione inferiore [Raes, et al., 2000].

Quando nell'aria sono presenti una o più sostanze indesiderate o estranee, in quantità e per una durata tale da alterare la salubrità dell'aria stessa e da costituire un pericolo per la salute umana, si determina l'inquinamento atmosferico [Ritz, et al., 2000].

L'aria che respiriamo è costituita per il 78,9% da Azoto (N₂), per il 20,9% da Ossigeno (O₂) e per lo 0,4% da anidride carbonica (CO₂), gas nobili (Argon) e Idrogeno (H₂) in piccole quantità, e può contenere numerose altre sostanze (gas, particelle, allergeni, microrganismi, ecc.), definiti contaminanti, in quantità variabile in base alla sorgente d'inquinamento [ARPA Emilia Romagna, 2007]. L'incremento di alcune componenti inquinanti nell'aria, quali l'anidride carbonica (gas a effetto serra) e il particolato atmosferico, comportano un grave fattore di rischio non solo a scala locale, ma anche sull'equilibrio climatico globale, per cui sempre più numerosi sono gli studi volti a determinare i contributi antropici. Della quantità globale di tutti gli inquinanti emessi, solo cinque di essi contribuiscono da soli a più del 95% del totale del carico inquinante sull'atmosfera. Questi inquinanti sono: l'ossido di Carbonio (CO), il biossido di Zolfo (SO₂), gli ossidi di Azoto (NO_x), gli idrocarburi ed il **particolato**. La concentrazione di questi cinque inquinanti, oltre a quella dell'ozono, è utilizzata come indice di qualità dell'aria.

Gli impatti sulla salute ed il clima hanno prodotto una crescente sensibilità dell'opinione pubblica e delle istituzioni nei confronti delle tematiche ambientali, che ha stimolato, negli ultimi vent'anni, lo sviluppo di nuove metodologie per la raccolta e l'analisi degli inquinanti atmosferici. Un ambito di ricerca particolarmente seguito riguarda le polveri sottili che, secondo l'APAT (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici), rappresentano l'inquinante più omogeneamente disperso sul territorio [APAT, 2007]. Esse, per le loro caratteristiche intrinseche, possono permanere per un tempo più o meno lungo in atmosfera.

Esiste una vasta letteratura scientifica, comprendente studi di natura epidemiologica, clinica e tossicologica, che testimoniano la pericolosità di tali sostanze sulla salute, sia per brevi che per prolungati tempi di esposizione. Se si considera la quantità di aria che viene quotidianamente respirata da un individuo, ci si può meglio rendere conto della sua importanza ai fini della salute e dei rischi collegati alla respirazione di aria inquinata.

Il pulviscolo ha, inoltre, effetti nella propagazione e nell'assorbimento delle radiazioni solari, sulla visibilità atmosferica e nei processi di condensazione del vapore acqueo, favorendo la formazione di smog e nebbie [Kaufman, 2006].

1.1. INQUADRAMENTO DEL PROGETTO

Il particolato atmosferico è una miscela complessa di sostanze liquide e solide in sospensione. La composizione chimica delle particelle può essere molto diversa a seconda delle sorgenti di emissione, è, infatti, generato sia da fonti antropiche (processi di combustione, emissioni industriali, ecc.) che da fonti naturali (aerosol marino, suolo risollevato e trasportato dal vento, aerosol biogenico, incendi boschivi, emissioni vulcaniche, ecc.). E' chiaro che, con uno spettro così ampio, la tossicità chimica del particolato può variare a seconda della composizione della miscela. Anche se è l'inquinamento originato dall'uomo quello che risulta più imputato nel peggioramento della qualità dell'aria, non bisogna dimenticare l'importanza dell'inquinamento di origine naturale. Le sorgenti naturali non provocano, solitamente, episodi d'inquinamento particolarmente acuto, in quanto esso, in genere, avviene su scala temporale relativamente ridotta. Esistono comunque le eccezioni: l'esplosione del vulcano Saint Helens nel maggio del 1980, per esempio, ha causato un peggioramento della qualità dell'aria negli Stati Uniti ed in tutto il Pacifico nord-orientale per mesi dopo la sua eruzione, con ripercussioni anche sul clima a livello mondiale. Un'altra eruzione molto importante nella storia fu l'eruzione del Tambora in Indonesia nell'aprile 1815. L'emissione di ceneri fu, quantitativamente, circa 100 volte superiore a quella dell'eruzione del vulcano Saint Helens del 1980, causando morti e carestie ed una diminuzione della radiazione solare, che ha portato al cosiddetto "anno senza estate", con periodi freddi ed inverni rigidissimi.

Oltre alle polveri vulcaniche, anche le polveri provenienti dal deserto del Sahara possono viaggiare nell'aria per migliaia di chilometri per poi giungere non solo in paesi relativamente vicini come l'Italia e la Grecia, ma anche in zone più remote come il Regno Unito. Per ridurre le concentrazioni di particolato emesso in atmosfera e sviluppare misure di tutela della salute umana, occorre studiare le sorgenti naturali ed antropiche del particolato solido aerodisperso ed identificarne i processi di formazione, anche in considerazione che al particolato primario si può aggiungere quello secondario. Molti progetti di ricerca, nella letteratura scientifica, hanno evidenziato come il particolato sia associato ad effetti negativi sulla salute e sull'ambiente [Pope, 2000a e b; Harrison, et al., 2004]. Le Nazioni Unite e la Commissione Economica per l'Europa (UNECE), nel primo trattato internazionale sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero, hanno evidenziato la necessità di definire i tenori di fondo locali e transfrontalieri per adottare misure per ridurre le emissioni.

Il presente progetto si inserisce nelle misure previste dalla Direttiva 2008/50/CE relativa alla "*qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa*" [Direttiva 2008/50/CE, Parlamento EU], che ribadisce la necessità di ridurre l'inquinamento a livelli tali che limitino al minimo gli effetti nocivi sia per la salute umana, che per l'ambiente nel suo complesso, cercando di migliorare le attività di monitoraggio e valutazione della qualità dell'aria, compresa la deposizione degli inquinanti [Decisione Parlamento Europeo e Consiglio UE n. 1600/2002/Ce del 22 luglio 2002]. Attraverso il Progetto "MINNI" (Modello Integrato Nazionale a supporto della Negoziazione internazionale sui temi dell'Inquinamento atmosferico) è stato sviluppato da ENEA, a partire dal 2002, un'elaborazione dei dati ambientali, deducendo l'importanza che alcune sorgenti naturali possono avere sull'incremento del particolato solido aerodisperso, come ad esempio l'erosione del suolo. Il progetto rientra nella "Determinazione in campioni di PM₁₀ e PM_{2,5} della massa di particolato dovuto a fenomeni naturali, trasporto di sabbie desertiche, aerosol marino e risospensione eolica di materiale crostale e ad attività antropiche temporanee, cantieri edile e operazioni d'aratura" - MATTM-ENEA (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile).

Capitolo 1

La prima attività prevista è stata la messa a punto della **metodologia** di analisi chimiche su matrice di particolato atmosferico, in particolare la definizione della metodologia analitica per quantificare i componenti chimici di origine minerale di PM_{10} e $PM_{2,5}$, campionato su membrane filtranti, e la loro caratterizzazione morfologica.

Lo scopo è stato quello di trovare una metodologia analitica, utilizzata nelle discipline geologiche su matrici litologiche, che sia applicabile per l'analisi di campioni di particolato, di pochi mg di massa, su supporti di spessore di qualche centinaio di μm .

Diversi progetti di ricerca hanno utilizzato come metodologia analitica, per analizzare la composizione chimica di campioni di particolato, la spettrometria plasma massa ad accoppiamento induttivo (ICP-MS), in quanto è in grado di produrre dati molto precisi sugli elementi presenti [Pekney & Davidson, 2005; Herner, et al., 2006] e, soprattutto, di conoscere la concentrazione dei metalli e degli elementi in traccia, comprese le terre rare. Mentre per quanto riguarda l'analisi morfologica delle singole particelle, molti studi passati e recenti adottano l'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM) [Fromme, et al., 2008; Slezakova, et al., 2008; Murr & Garza, 2009]. Visti gli ottimi risultati ottenuti da letteratura con queste tecniche, si è pensato di adottarle come metodologia analitica per l'intero progetto di ricerca.

Sono state effettuate diverse campagne di monitoraggio e campionamento del particolato in diversi siti italiani, a seconda dello scopo del progetto.

Per la determinazione, in campioni di PM_{10} e $PM_{2,5}$, della massa di particolato emesso da **operazioni agricole** (Fig. 1), il progetto ha previsto l'analisi della composizione chimica e morfologica delle particelle emesse dalle attività produttive legate alla coltivazione dei cereali. Le aree test selezionate sono localizzate nella bassa pianura ferrarese, essendo un'area ad elevatissima concentrazione di particolato solido aerodisperso ed una delle maggiori aree europee in cui si ha la "diminuzione dell'aspettativa di vita (in mesi)", per esposizione ad elevata concentrazione di particolato fine [European Environmental Agency, 2007].



Fig. 1.

Foto di polvere risolleata dal terreno durante attività agricole [Di Matteo, 2010].

Inoltre, essendo la pianura Padana un territorio fortemente antropizzato è stato necessario scegliere, come terreno di campionamento, una delle rare aree ad esclusiva vocazione agricola, in cui non si hanno allevamenti intensivi o industrie ad elevato impatto nel raggio di 30 km. Le attività di progetto, attraverso il monitoraggio delle emissioni prodotte durante le principali fasi del ciclo agronomico di prodotti cerealicoli, hanno permesso non solo di fornire una stima realistica dei contributi delle pratiche agricole, ma anche di fornire un supporto per l'individuazione delle strategie di abbattimento per combattere alla fonte l'emissione di inquinanti e valutare il contributo di particelle allergizzanti, nonché di individuare e attuare le più efficaci misure di riduzione delle emissioni a livello locale, nazionale e comunitario [Direttiva 2008/50/CE comma 2 – Parlamento EU]. L'attività fa parte delle azioni che il Ministero dell'Ambiente sta adottando per adempiere al comma 8 della Direttiva 2008/50/CE [Direttiva 2008/50/CE del Parlamento EU], che prevede le "misurazioni dettagliate del

materiale particolato sottile in siti di fondo rurali, per poter meglio comprendere l'impatto di questo tipo di inquinante e formulare politiche adeguate al riguardo". Il particolato emesso durante le attività agricole studiate (mietitura, aratura e semina) è stato campionato per mezzo di filtri, analizzati successivamente in laboratorio. Le analisi chimiche sono state effettuate in ICP-MS e sono state confrontate con le osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDS), per associare alla composizione chimica quantitativa la morfologia e la natura geologica e biologica del particolato. I risultati ottenuti sono stati, inoltre, confrontati con la letteratura scientifica nella consapevolezza dei limiti dovuti alle diverse caratteristiche meteorologiche, geologiche, fisiografiche e urbanistico - territoriali delle aree di campionamento, rispetto a quelle interessate da programmi d'indagine in ambito nazionale ed internazionale. Nonostante queste differenze, è stato possibile confrontare diversi metodi di analisi e procedure di campionamento, per interpretare le concentrazioni di elementi in traccia riscontrate nei campioni non solo a scala locale, ma anche internazionale. In letteratura pochi studi sono focalizzati sull'emissione di particolato da lavorazioni con macchine agricole, generalmente, per il campionamento, vengono utilizzati campionatori fissi integrati con lidar [Holmén, et al., 2001a e b; Holmén, et al., 2008], o traccianti gassosi [Qui, et al., 2008], ma non forniscono informazioni sulle dimensioni e/o concentrazioni delle particelle di particolato analizzato. Molti progetti di ricerca focalizzano il problema delle emissioni agricole di inquinanti, causate dalla presenza di fertilizzanti, che immettono in atmosfera ammoniaca (NH_3) e cloruro di ammonio (NH_4Cl), che hanno un ruolo importante nella fecondazione dei sistemi naturali [Aneja, et al., 1998; Aneja, et al., 2001; Aneja, et al., 2003; Driscoll, et al., 2003; Erisman, et al., 2003; Fenn, et al., 2003; Galloway, et al., 2003; Whitall, et al., 2003], sull'acidità delle precipitazioni, sulle caratteristiche chimiche dell'aerosol e delle condense [Galloway, et al., 1981; Galloway, 1995; Rodhe, et al., 2002], e sulla salute umana [McCubbin, et al., 2002; Anderson, et al., 2003].

All'interno del progetto "Determinazione in campioni di PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ della massa di particolato dovuto a fenomeni naturali, trasporto di sabbie desertiche, aerosol marino e risospensione eolica di materiale crostale e ad attività antropiche temporanee, cantieri edile e operazioni d'aratura", sono state anche determinate le concentrazioni di particolato solido aerodisperso in un sito nell'Italia meridionale (Trisaia, in provincia di Matera) per valutarne i tenori di fondo e le eventuali anomalie che possono emergere in concomitanza con contributi di spray marino e sabbie sahariane. Normalmente l'Italia è soggetta a frequenti episodi di **polveri sahariane** (Fig. 2), che contribuisce alla concentrazione di PM_{10} misurata dalla rete di monitoraggio della qualità dell'aria e che può causare il superamento del limite giornaliero ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) della concentrazione di PM_{10} fissata dall'Unione Europea in accordo con la Direttiva EU/2008/50. Qualora le eccedenze giornaliere siano attribuibili ad eventi naturali, come gli episodi sahariani, gli Stati Membri dell'Unione Europea possono escludere tali superamenti nell'ambito dell'osservanza della medesima Direttiva. La valutazione del contributo naturale alle concentrazioni di PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ ha, quindi, un ruolo importante in termini di politica ambientale. Diversi strumenti sono stati utilizzati a questo scopo, tra cui mappe satellitari, analisi di backward trajectories e misure al suolo di concentrazione.

Fig. 2. Foto satellitare di polvere sahariana, che arriva sull'Italia [www.isac.cnr.it].



Anche la superficie del **mare** è un'importante sorgente di **aerosol** primario (Fig. 3), che si forma per azione meccanica diretta del vento sul pelo dell'acqua e per degassazione delle



bolle d'aria intrappolate nell'acqua stessa [Barsanti, et al., 2008]. L'entità del rilascio è proporzionale alla frazione di copertura schiumosa della superficie marina, con emissione di particolato marino nell'intervallo granulometrico compreso tra 0,1 e 20 μm . Il contributo di aerosol marino è, in Italia, un'importante sorgente di particolato, proprio a causa della particolare morfologia della penisola, caratterizzata da aree costiere estremamente diffuse (circa 7500 km di costa), rispetto all'estensione superficiale.

Fig. 3. Foto in cui si evidenzia l'effetto dello spray marino sulle rocce dell'Asilomar Beach in California [National Science Foundation website - www.nsf.gov].

Infine, sempre nell'ambito del progetto MINNI, sono oggetto d'indagine le **polveri aerosospese** (Fig. 4), in parte di origine naturale, con provenienza biogenica (spore, pollini, ceneri, frammenti vegetali), oppure minerale (sabbie, terre, ceneri vulcaniche.) E' stato necessario quantificarne la distribuzione a seconda della geologia della zona, copertura vegetale, umidità del terreno e regime meteorologico locale. Alcuni dei principali fenomeni che generano particolato naturale sono l'idrolisi dei minerali silicatici, responsabile della formazione dei minerali argillosi, il termo e crioclastismo e la dissoluzione chimica. Le rocce, soggette a questi fenomeni di degrado, sono erose dagli agenti meteorologici e, nel caso dell'erosione eolica, portate in sospensione. Il vento preleva le particelle di crosta terrestre dalla superficie, mantenendo in sospensione le particelle di pochi μm , che poco

risentono della gravità. Il fenomeno dell'erosione è originato dall'effetto di "sandblasting" delle particelle più grossolane (diametro $> 10\mu\text{m}$) che, spinte dal vento, colpiscono la superficie staccando frammenti di varie granulometrie, fra i quali le particelle fini (diametro $< 10\mu\text{m}$), che sono abbastanza leggere da potere essere trasportate dal vento. Le grandezze fisiche che governano l'erosione sono la velocità di attrito delle particelle, legata alle dimensioni e alla densità delle particelle stesse, e l'umidità del suolo, in grado di modificare le forze di adesione nella superficie cristallina. L'effetto di risospensione dipende dalle caratteristiche del vento, del suolo e del grado di alterazione delle rocce affioranti. Più precisamente, le grandezze fisiche che governano la risospensione sono la velocità del vento, la velocità di attrito delle particelle, l'umidità del suolo e la rugosità della superficie, che dipende a sua volta dall'uso del suolo (foresta, prato, deserto).



Fig. 4. Foto in cui si evidenzia l'effetto delle polveri aerosospese [www.minni.org].

Le attività di progetto, attraverso il monitoraggio delle emissioni di particolato solido aerodisperso prodotte da spray marino e da apporti sahariani, hanno permesso di fornire una stima realistica dei contributi da spray marino in prossimità delle coste italiane e valutare il contributo transfrontaliero da sabbie desertiche. Tali misurazioni hanno consentito, inoltre, di discriminare i contributi naturali locali da quelli del trasporto a grande distanza degli inquinanti atmosferici in Europa [EMEP/EEA, 2009], progetto istituito dalla convenzione del 1979 sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza, approvato dalla decisione 81/462/CEE del Consiglio dell'11 giugno 1981.

Lo studio nel sito di fondo di Trisaia è stato focalizzato su alcuni aspetti della dinamica del particolato:

- Trasporto a lungo raggio delle sabbie sahariane: in condizioni particolari le masse d'aria di provenienza subsahariana trasportano particolato di origine desertica fino al Mediterraneo, innalzando le concentrazioni di particolato nel territorio italiano;
- Generazione e trasporto dell'aerosol marino: le località costiere risentono degli afflussi di aria ricca di sali, provenienti dalla risospensione di acqua di mare, che modificano la composizione chimica e la concentrazione di particolato;
- Erosione e risospensione eolica: il vento solleva il materiale particellare depositato sulla superficie, che entra in sospensione atmosferica e può venire trasportato a grandi distanze dal sito di risollevarmento.

L'obiettivo delle attività sperimentali previste è stato l'approfondimento della conoscenza delle emissioni di particolato in settori specifici, sui quali esiste, ancora, una notevole incertezza nella letteratura scientifica. È stata realizzata una specifica campagna di misura presso il Centro ENEA di Trisaia (Basilicata), della durata di due mesi (maggio e giugno) nell'estate del 2010. Sono stati utilizzati numerosi strumenti per la misura di diverse tipologie

di grandezze chimico - fisiche e meteorologiche, con particolare riguardo alla composizione chimica del particolato.

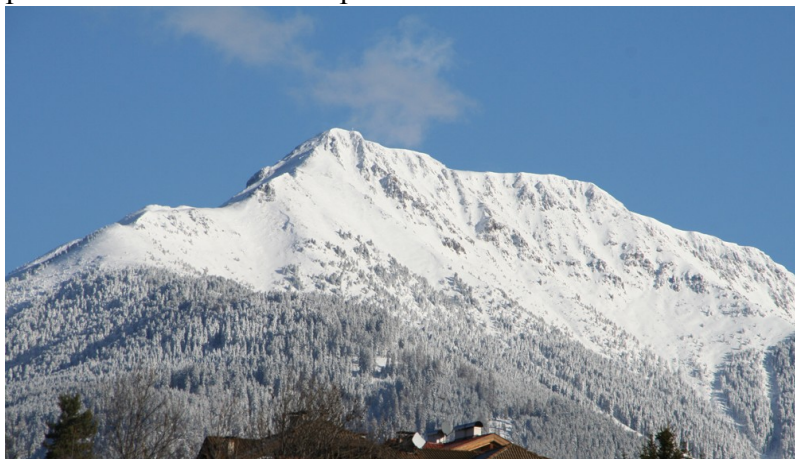
Un'ulteriore indagine ha focalizzato l'attenzione sul monitoraggio del **particolato in quota** (Fig. 5), utilizzando un velivolo CESSNA, in collaborazione con l'istituto OGS (Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale) di Trieste, che ha permesso di ricavare profili verticali delle concentrazioni, in percentuale, delle diverse particelle di particolato a seconda del diametro aerodinamico ed a diverse quote.



Fig. 5. Foto in cui si evidenzia l'effetto delle polveri sottili in atmosfera [Economia & Ambiente, 2011].

Il monitoraggio di particolato in quota è stato effettuato sia in pianura Padana durante le pratiche agricole della mietitura, per valutare se le emissioni prodotte dalle attività potevano incidere sul particolato in quota (“Valutazione dei contributi antropici al particolato solido aerodisperso nella zona del Carso Triestino”), ma anche nell'area urbana della città di Trieste. A Trieste, lo studio sulla “Valutazione dei contributi antropici al particolato solido aerodisperso nella città di Trieste”, soprattutto dovuti all'attività portuale ed al traffico veicolare, è stato indirizzato nella valutazione degli eventuali contributi dell'attività della ferriera di Servola, soggetta negli ultimi anni a seri controlli per emissioni in aria di inquinanti in grandi quantità.

Infine sono stati analizzati i possibili contributi di particolato ad alta quota, analizzando la qualità della neve, in vari periodi dell'anno. Il progetto ha indagato la “Valutazione del contributo del particolato solido aerodisperso prelevato in **campioni di neve**: studio petrografico del particolato transfrontaliero campionato durante eventi di nevicata”. Lo scopo di questo studio, in collaborazione con l'Università di Birmingham Department of Geography, Earth & Environmental Sciences, è stato quello di analizzare campioni di neve, per determinare se essa può essere considerata un indicatore dell'impatto antropico e/o



Val di Fiemme.

transfrontaliero, di particelle di particolato, dannose per la salute umana e per l'ecosistema in generale. Questa campagna è stata eseguita sia in area urbana (Ferrara) ed in area rurale (campagna Codigorese), che sulle Dolomiti (Fig. 6), per osservarne le differenze di composizione e morfologia.

Fig. 6. Foto delle Dolomiti di

Capitolo 2

Definizione e Classificazione del particolato atmosferico

Il particolato rappresenta l'inquinante a maggiore impatto ambientale. A differenza di quello che è normalmente risaputo, l'inquinamento atmosferico, ovvero *“quando lo stato della qualità dell'aria subisce delle variazioni a causa dell'immissione, nella stessa, di sostanze di qualsiasi natura e in misura e condizioni tali da alterarne la salubrità e da costituire pregiudizio diretto o indiretto per la salute dei cittadini o danno dei beni pubblici e/o privati”*, non è un fenomeno riconducibile agli ultimi due secoli di storia [Künzli, et al., 1999].

Già ai tempi degli antichi romani, a causa dell'uso massiccio di legna come combustibile per il riscaldamento, erano noti i significativi effetti ambientali provocati dall'uomo. Questa problematica ha raggiunto livelli allarmanti negli ultimi secoli fino a raggiungere il culmine intorno alla metà del XX secolo, in particolar modo negli agglomerati urbani di Londra e New York, dove, nell'arco di pochi giorni, si registrarono migliaia di morti come conseguenza di un'elevata concentrazione di particolato in atmosfera.

Il materiale particolato è, quindi, una delle cause dell'inquinamento dell'aria e responsabile dell'aumento del tasso di mortalità. Nel 1997, l'Agenzia Internazionale delle Ricerche contro il Cancro (IARC), ha riscontrato, su dati epidemiologici, che l'incremento di particolato solido ha causato la comparsa di malattie polmonari croniche (bronchite cronica, asma, enfisema), la formazione di varie neoplasie maligne (cancro polmonare, leucemie) ed un aumento della mortalità per malattie cardiovascolari e respiratorie [IARC, 1997]. Tantissimi sono gli articoli scientifici, in letteratura, che parlano di particolato e salute umana in diverse città del mondo [Pearce & Croward, 1996; Green & Armstrong, 2003; Englert, 2004; Bell, et al., 2006; Lewtas, 2007; Zhang, et al., 2007; McEntee & Ogneva-Himmelberger, 2008; Gualtieri, et al., 2009; Jiménez, et al., 2009; Nalbone, 2010; Tainio, et al., 2010].

Anche gli effetti del particolato su clima e materiali sono piuttosto evidenti [Rolinski & Umgiesser, 2005; Hogrefe, et al., 2007; Jacob & Darrell, 2009; Tai, et al., 2010]. Le particelle di aerosol incidono sul clima globale direttamente attraverso la dispersione delle radiazioni solari e indirettamente attraverso l'albedo delle nuvole. Nella forma di nuvole polari della stratosfera, le particelle sono il deposito di componenti di Cloro e Azoto, che causano il buco dell'ozono. Il particolato dei fumi e delle esalazioni, ad esempio, provoca una diminuzione della visibilità atmosferica e della luminosità assorbendo o riflettendo la luce solare; le polveri sospese portano alla formazione di nebbie e nuvole, favorendo il verificarsi delle piogge acide, che causano erosione e corrosione di materiali e metalli.

Il declino inesorabile del patrimonio monumentale, animale, forestale ed agricolo, la degradazione degli ecosistemi [Grantz, et al., 2003], i danni provocati alle strutture metalliche, alle opere d'arte, alle pitture, ai fabbricati, ai materiali tessili, sono tutti aspetti del complesso problema generato dall'inquinamento causato dall'uomo.

2.1. IL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Con il termine particolato atmosferico, o semplicemente *particolato*, s'intende una miscela di particelle solide e liquide che, a causa della loro forma e densità e delle piccole dimensioni, possono rimanere sospese in un mezzo gassoso (ad esempio l'aria) per un lasso di tempo non trascurabile (da secondi a giorni) [Baldacci, et al., 2009]. A causa della notevole eterogeneità con cui si presenta in ambiente, esistono, in letteratura, diversi modi di indicare il particolato: aerosol, smog, fumo, sabbia, spray, ecc., questa distinzione è dovuta, essenzialmente, alla natura del particolato ed in funzione della classificazione che ne viene fatta.

Le polveri sono definite con vari termini, tra i quali i più usati sono:

- **PTS** (*Polveri Totali Sospese*) o TSP (*Total Suspended Particles*)
- **PM** (*Particulate Matter*) o FSP (*Fine Suspended Particulate*)

A causa delle continue interazioni tra le particelle ed il mezzo gassoso in cui sono sospese, avvengono, nelle particelle stesse, continui cambiamenti sia di carattere fisico che chimico. Per questo motivo risulta particolarmente complesso sia determinarne il comportamento fluidodinamico, che effettuarne una classificazione precisa e sistematica.

Per una completa caratterizzazione chimico - fisica del particolato presente in atmosfera è necessario focalizzare l'attenzione su diversi aspetti:

- Parametri fisici (dimensione, forma, area superficiale esterna, concentrazione, ecc.);
- Parametri chimici (composizione chimica, reattività superficiale, ecc.);
- Parametri epidemiologici (organo o tessuto coinvolto, soggettività personale, velocità di assunzione).

Macroscopicamente le classificazioni del particolato sono definite in funzione di parametri dimensionali (diametro, numero di particelle, volume) o della tipologia di sorgente (antropica, naturale).

2.1.1. CLASSIFICAZIONE QUALITATIVA

In base alla natura ed alle dimensioni (μm = micron, micrometro o milionesimo di metro) delle particelle si possono distinguere le seguenti classi qualitative di particolato [OMS, 2000]:

- **Aerosol**: particelle solide o liquide sospese, con diametro $< 1 \mu\text{m}$. Sono dispersioni di tipo colloidale, che causano, ad esempio, all'alba e al tramonto l'effetto Tyndall, facendo virare il colore della luce solare verso l'arancione.
- **Esalazioni**: particelle solide di diametro $< 1 \mu\text{m}$, prodotte da processi industriali.
- **Foschie**: particelle generalmente liquide (goccioline di liquido) con diametro $< 2 \mu\text{m}$, che limitano la visibilità.
- **Smog**: termine generico usato per l'inquinamento atmosferico visibile in particolari zone. Deriva dalle parole *smoke* (fumo) e *fog* (nebbia) (foto di Fig. 7 e Fig. 8). Le particelle hanno dimensioni < 1 o $2 \mu\text{m}$.
- **Fumi**: particelle solide disperse con diametro $< 2 \mu\text{m}$, derivanti dalla condensazione di vapori o da prodotti di combustione gassosa.
- **Polveri**: particelle solide con forma irregolare e diametro variabile fra $0,25$ e $500 \mu\text{m}$, derivanti dalla disintegrazione meccanica (frantumazione o macinazione) di un materiale.
- **Spray**: particelle in forma di goccioline liquide, prodotte dalla separazione meccanica di un liquido, con dimensioni superiori a pochi μm .
- **Sabbie**: particelle solide con diametro superiore ai $500 \mu\text{m}$.

I tipi di aerosol, indicati in Tabella 1, sono tutti sistemi polifase. Il grado di stabilità e le caratteristiche chimico - fisiche dipendono dalle dimensioni delle particelle e dalla loro concentrazione nel mezzo gassoso.

	MEZZO GASSOSO		
	<u>GAS</u>	<u>LIQUIDO</u>	<u>SOLIDO</u>
<u>GAS</u>	-	Nebbia, spray	Fumi, ceneri
<u>LIQUIDO</u>	Schiuma	Emulsione	Colloidi, sospensioni
<u>SOLIDO</u>	Schiume solide	Gel	Pigmenti plastici

Tabella 1. Tipi di particolato sospeso in atmosfera.



Fig. 7. Foto scattata dagli astronauti della Stazione Spaziale Internazionale mentre tenevano d'occhio una delle aree più critiche d'Europa per l'inquinamento dell'aria. È evidente, in quest'immagine capovolta, come sulla pianura Padana stazioni una nube di smog. Il cumulo sorvola una delle regioni più industrializzate e urbanizzate d'Italia, che si snoda lungo i 650 km del fiume Po. A peggiorare il danno, lo smog è trattenuto alla base delle Alpi dall'alta pressione atmosferica aumentando il ristagno [Focus, 2006].



Fig. 8. Altra immagine da satellite che mostra lo smog sulla Pianura Padana (17.03.2005.) [www.siapol.it].

2.1.2. CLASSIFICAZIONE DIMENSIONALE

La classificazione in funzione della dimensione è sicuramente la più importante per studiare il comportamento fluidodinamico del particolato. Il range di variazione dimensionale è compreso dalle poche unità di nanometri fino alle centinaia di micron (0,005 – 500 μm).

Hinds suddivide il particolato, in base alla distribuzione del volume o della massa e secondo il meccanismo di formazione, in tre punti modali [Hinds, 1999; Sioutas, et al., 2005]:

- *Moda grossolana*: particolato formato da particelle grossolane ($> 2,5 \mu\text{m}$) associato a ceneri trasportate dal vento e ad aerosol generati mediante processi meccanici da particelle più grandi (materiali cristallini, quali ceneri e spray marino);
- *Moda di accumulo*: particolato formato dall'aggregazione delle particelle più piccole, comprese tra 0,1 e 2,5 μm in diametro ($\text{PM}_{2,5}$), originate da sorgenti di combustione e da processi fotochimici;
- *Moda di nucleazione*: particolato ultrafine (UFP dall'inglese "ultrafine particulate"), con diametro $< 0,1 \mu\text{m}$ e formato principalmente da residui della combustione ($\text{PM}_{0,1}$). Queste particelle, così piccole, sono i principali agenti della diminuzione della visibilità, inoltre, sono respirabili e possono contenere componenti tossici (solfati, nitrati e materiali carboniosi).

Dal punto di vista dimensionale i parametri utilizzati per caratterizzare il particolato sono il numero di particelle, la superficie e la massa, tutte riferite all'unità di volume.

Le particelle sono molto variabili rispetto alla loro densità (massa/volume) e spesso hanno una forma non sferica. Quando si parla del loro diametro, quindi, ci si riferisce ad un diametro "equivalente" il cosiddetto *diametro aerodinamico* (D_{ae}). Questo è definito come *il diametro di una particella sferica con una densità di 1 g/cm^3 ma con una velocità di sedimentazione uguale a quella della particella in questione*. La velocità di deposizione delle particelle in atmosfera, e quindi il loro tempo di permanenza nell'ambiente, è direttamente proporzionale al loro D_{ae} . Anche la deposizione nei polmoni risente del diametro aerodinamico.

L'analisi del numero di particelle e del loro volume in funzione del loro diametro aerodinamico mostra che la maggior parte di esse è molto piccola, inferiore a 0,1 μm ; viceversa la maggior parte del volume e della massa è dovuta alle frazioni più grandi di 0,1 μm (Fig. 9) [Pereira, et al., 1998].

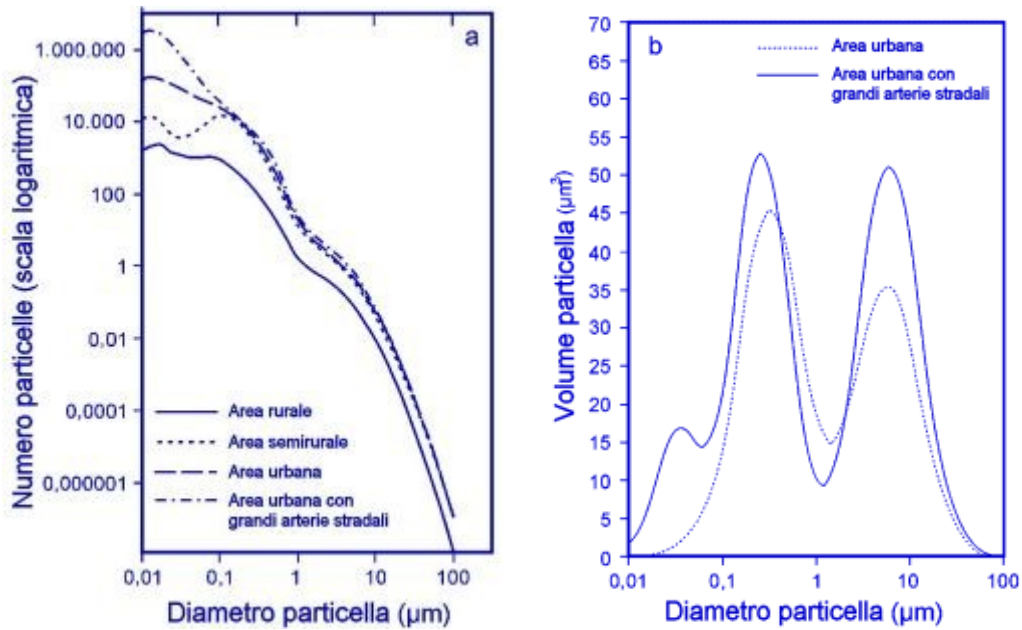


Fig. 9. Distribuzione del numero di particelle e del loro volume in funzione del diametro aerodinamico [Whitby & Sverdrup, 1980].

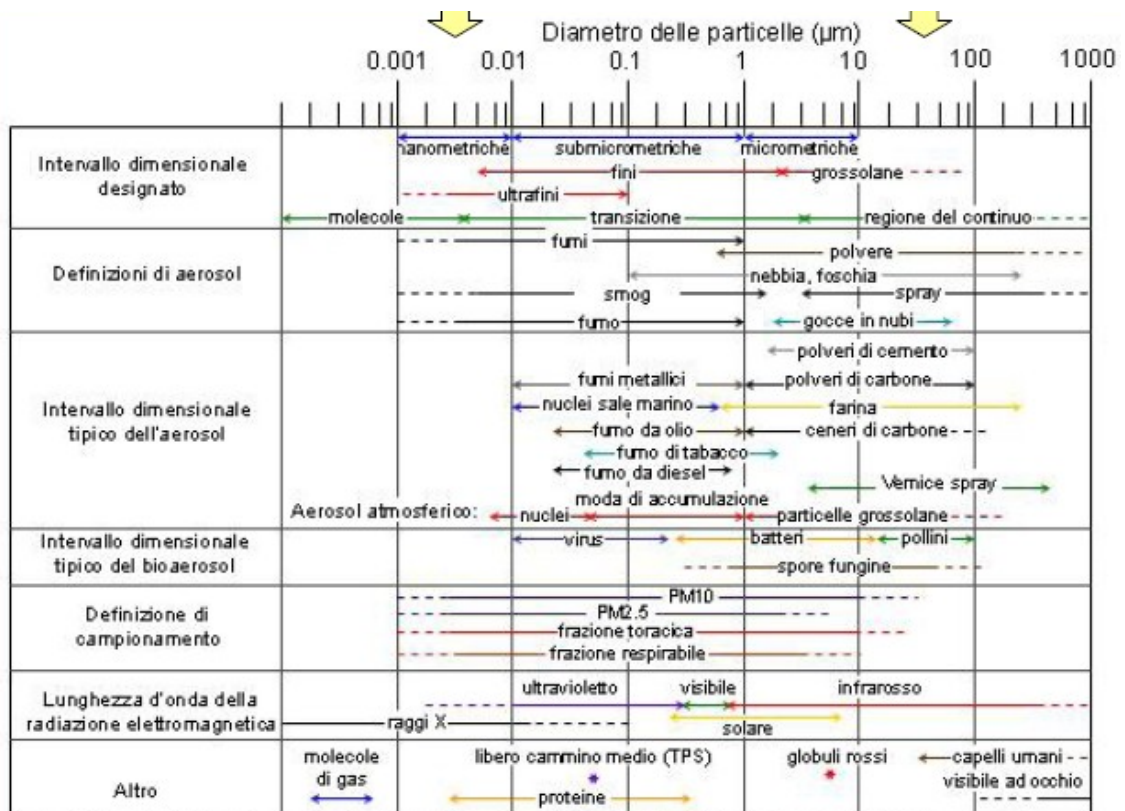
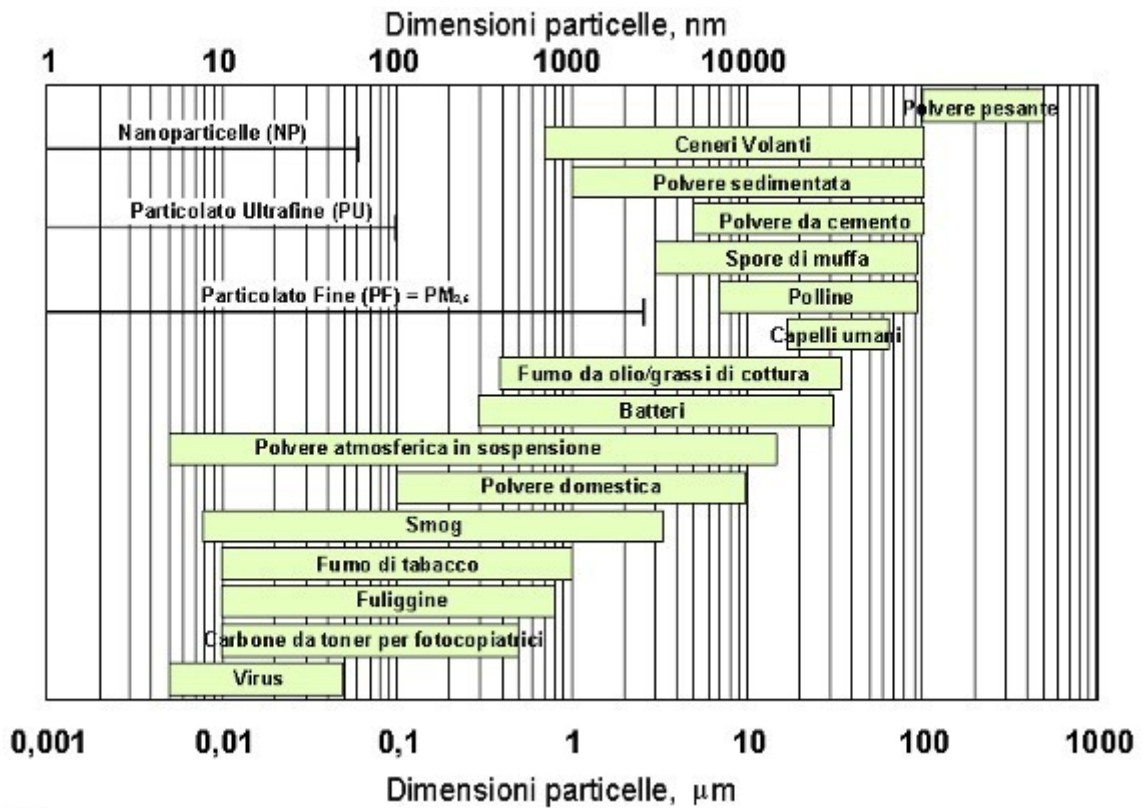
Nella Figura 10 sono rappresentati insieme un capello umano (diametro $50\ \mu\text{m}$), un fine granello di sabbia ($90\ \mu\text{m}$), particelle di PM_{10} in blu e, ingrandite in rosso, particelle di $\text{PM}_{2,5}$ [Coffaro, et al., 2006].



Fig. 10. Esempio sulle dimensioni del PM_{10} e del $\text{PM}_{2,5}$ [Coffaro, et al., 2006].

Capitolo 2

Per dare un'idea delle dimensioni di cui si parla (1 micron = 1 millesimo di millimetro), nelle immagini di Figura 11, il particolato fine è messo in relazione ad altre polveri conosciute.



Da: William C. Hinds - Aerosol Technology - Wiley Interscience - 1999 - rielaborazione da V. Gianelle

Fig. 11. Due grafici che evidenziano le diverse dimensioni delle particelle.

2.1.2.1. Classificazione in base al diametro delle particelle e modalità di formazione

In base a queste caratteristiche si distinguono [EPA, 2008]:

- Particelle *coarse - mode*: con diametro $> 1 - 3 \mu\text{m}$, generalmente di genesi meccanica da diverse fonti (ad esempio per erosione del suolo);
- Particelle *fine - mode*: con diametro $< 1 - 3 \mu\text{m}$, sono prevalentemente un prodotto dei processi di combustione.

A loro volta le particelle fine - mode si distinguono in due sottofrazioni che prendono il nome dai principali meccanismi di formazione coinvolti: la componente *nuclei-mode* con un diametro $> 0,1 \mu\text{m}$, spesso definita dagli epidemiologi e tossicologi con il termine di ultrafini; e la componente *accumulation - mode*, costituita da particelle con diametro tra $0,1$ e $1 - 3 \mu\text{m}$. Le particelle ultrafini si formano mediante meccanismo di nucleazione di sostanze in fase gassosa. Le singole particelle ultrafini non restano a lungo in atmosfera, poiché tendono a trasformarsi in particelle fini attraverso meccanismi di **coagulazione** (due particelle più piccole si fondono in una più grande, coinvolge sia particelle solide che liquide) e di **condensazione** (molecole gassose si condensano sulle particelle già formate, coinvolge particelle con diametro compreso tra $0,1 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$); esse però, come categoria, sono sempre presenti in atmosfera, poiché generate in maniera continua da processi di combustione (Fig. 12.)

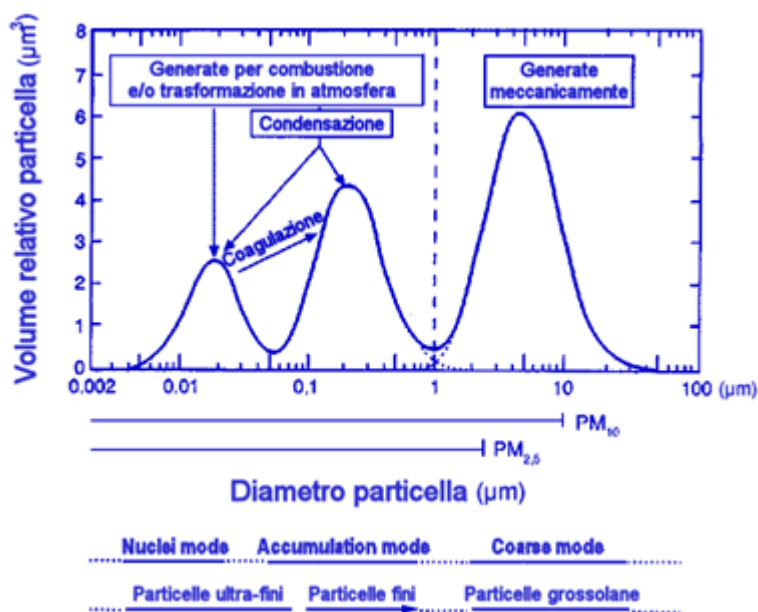


Fig. 12. Rappresentazione schematica di una tipica distribuzione dimensionale per particelle atmosferiche da traffico, loro volume e diametro aerodinamico [Health Effects Institute, 2002].

Questa classificazione non sempre è rispettata negli studi scientifici ed il significato dei termini *coarse* e *fine*, quando non esplicitamente spiegato dagli autori, deve essere estrapolato dall'uso che ne viene fatto. Dal grafico di Figura 13 si può meglio comprendere la suddivisione di *coarse fraction* e *fine fraction*.

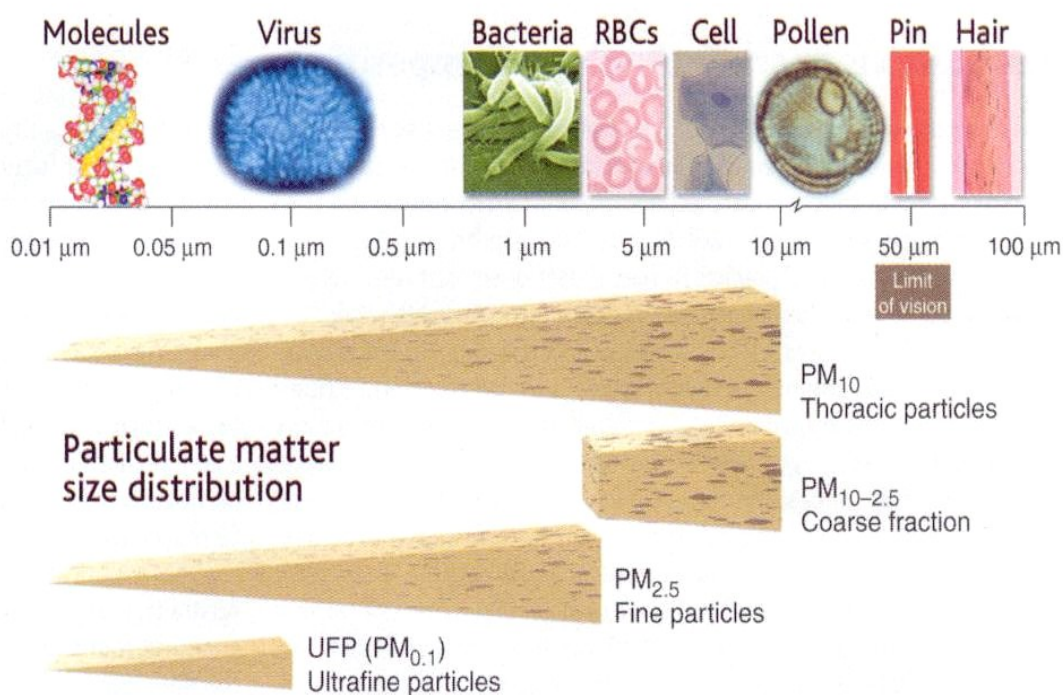


Fig. 13. Dimensioni del particolato e classificazione di “coarse fraction” e “fine fraction” [Science, 2005].

2.1.2.2. Classificazione in base alla tipologia di origine

Il particolato viene definito:

- **Primario**: costituito da particelle, sia fini che grossolane, originatesi direttamente da processi meccanici di erosione, dilavamento e rottura di particelle più grandi, da processi di evaporazione dello spray marino in prossimità delle coste o da processi di combustione ed è emesso in atmosfera direttamente nella sua forma finale da sorgenti identificabili. Esso sarà molto concentrato nell'aria immediatamente circostante il suo punto di emissione.
- **Secondario**: costituito dagli aerosol, contenenti quasi esclusivamente particelle fini di diametro inferiore a 1 μm, che si generano dalla conversione dei gas in particelle solide. Si forma da processi di condensazione di sostanze a bassa tensione di vapore, precedentemente formatesi attraverso evaporazione ad alte temperature, o da reazioni chimiche tra inquinanti primari allo stato gassoso presenti in atmosfera [Brasseur, et al., 1999].

Grazie a questi processi si rovinano particelle di dimensioni maggiori a partire da quelle più fini e dai radicali (sostanze chimiche estremamente reattive) in fase gassosa presenti in atmosfera, che si aggregano per formare particelle più grandi (vedi Tabella 2).

Le trasformazioni, che le polveri possono subire in atmosfera, sono classificate in:

- **Reazioni dirette**: il particolato cambia composizione chimica e caratteristiche fisiche (ad esempio evaporazione di sostanze volatili, assorbimento di gas con ossidazione e acidificazione, aggregazione);
- **Reazioni indirette**: alcune sostanze presenti nel particolato fungono da catalizzatori inducendo reazioni chimiche o aumentando la velocità di reazione (è questo il caso di particelle carboniose che contengono elementi catalizzatori, quali Vanadio e Ferro);
- **Reazioni fotochimiche**: è la radiazione solare a sostenere la reazione.

Capitolo 2

Gli aerosol, oltre alle reazioni chimiche, prendono parte a vari processi, tra questi sono particolarmente degni di nota l'aggregazione, l'assorbimento, la deposizione, l'evaporazione ed il trasporto. Tali processi possono avvenire contemporaneamente, ad esempio durante il trasporto su piccola, media o grande scala, può essere alterata la concentrazione o le caratteristiche chimico - fisiche del particolato per effetto di deposizione umida, conseguente alla cattura delle particelle da parte delle goccioline di nubi o cristalli di ghiaccio.

Per esprimere una presenza in termini di concentrazione, l'Ente per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti [US EPA, 1987], ha introdotto il parametro PM_{10} , che rappresenta il peso delle particelle sospese con diametro $< 10 \mu m$ contenute in un metro cubo di aria. L'unità di misura del PM_{10} è $\mu g/m^3$ (microgrammi su metro cubo). Successivamente lo stesso ente ha introdotto l'uso di altri parametri, quale il $PM_{2,5}$ e PM_1 , per il loro interesse sanitario.

CARATTERISTICHE	ORIGINE	
	NATURALE	ANTROPICA
Caratteristiche fisiche	Dimensioni grosse Forme irregolari	Dimensioni piccole ($< 0,1 \mu m$) Forme regolari (sferiche)
Caratteristiche chimiche	Sali carbonatici Ossidi di Fe e Al Composti di silice Minerali litosferici	Solfati Nitrati Composti organici del piombo Idrocarburi
Metodi di produzione	Erosione Spray marino Evaporazione del mare Trasporto eolico	- Edilizia - Agricoltura (fertilizzanti e anticrittogamici) - Opere civili (scavo, trasporto) - Industria (processi non confinati, macinazione, miscelazione, manipolazione) - Combustione (produzione energia primaria, energia termica industriale, riscaldamento civile)
Fattori condizionati	Tipo di suolo Vegetazione Umidità Meteorologia	Combustibile Processo di carburazione Sistemi di abbattimento Meteorologia

Tabella 2 - Caratteristiche fondamentali del particolato in relazione alla sua origine.

Un'ultima classificazione suddivide il particolato in:

- Omogeneo: formato da particelle chimicamente identiche;
- Monodisperso: formato da particelle che hanno le stesse dimensioni e che possono essere prodotte in laboratorio per prove test;
- Polidisperso: formato da particelle con dimensioni comprese in un ampio range.

2.2. SORGENTI DEL PARTICOLATO

Le fonti di emissione delle polveri, che portano alla formazione del particolato nell'aria, sono numerose e comprendono fattori sia naturali che antropici, con diversa pericolosità secondo i casi [Mottola, 2003].

Tra le **sorgenti naturali**, che forniscono un contributo non trascurabile al particolato atmosferico, si evidenziano:

- Aerosol biogenico: microrganismi, batteri, spore, pollini, frammenti vegetali e tutte quelle sostanze gassose e solide provenienti dalla respirazione delle piante, dalla decomposizione di materiale organico, ecc.;
- Aerosol marino (o spray marino): composto da aerosol che si forma alla superficie di mari ed oceani sottoforma di goccioline di dimensioni medie e grandi, che evaporano, lasciando in atmosfera particelle formate da NaCl ed altri elementi presenti in tracce (Mg, S, Ca, K, Br, I);
- Erosione eolica: polvere e/o terra risolleata dal suolo ad opera di agenti atmosferici, quali il vento, con produzione di particelle grossolane ($D_{ae} > 10 \mu\text{m}$) di forma irregolare, composte principalmente da ossidi di Al, Si, Ca, Ti, Mg, Fe, Sr, in concentrazioni dipendenti dal suolo;
- Eruzioni vulcaniche: provocano l'immissione di particelle e gas nell'alta troposfera e nella stratosfera, con la possibilità di dispersione a grande distanza (vedi foto di Fig. 14). La composizione chimica è molto variabile e dipende dall'attività vulcanica (SO_2 , vapori metallici di Cu, Zn, Pb, particelle carboniose e vetrose);
- Polvere cosmica;
- Sabbie sahariane (Fig. 15);
- Incendi boschivi: che introducono in atmosfera un numero elevato di nuclei di condensazione di Ca, Mg, Na e K (Fig. 16).



Fig. 14. Due immagini che testimoniano la nuvola di fumo del 14-15 aprile 2010 emessa dal vulcano Eyjafjallajökull, che si trova a circa 120 chilometri a sud-est della capitale Reykjavik in Islanda. (Ingolfur Juliusson/Reuters) [Foto da “Il Corriere della Sera”].

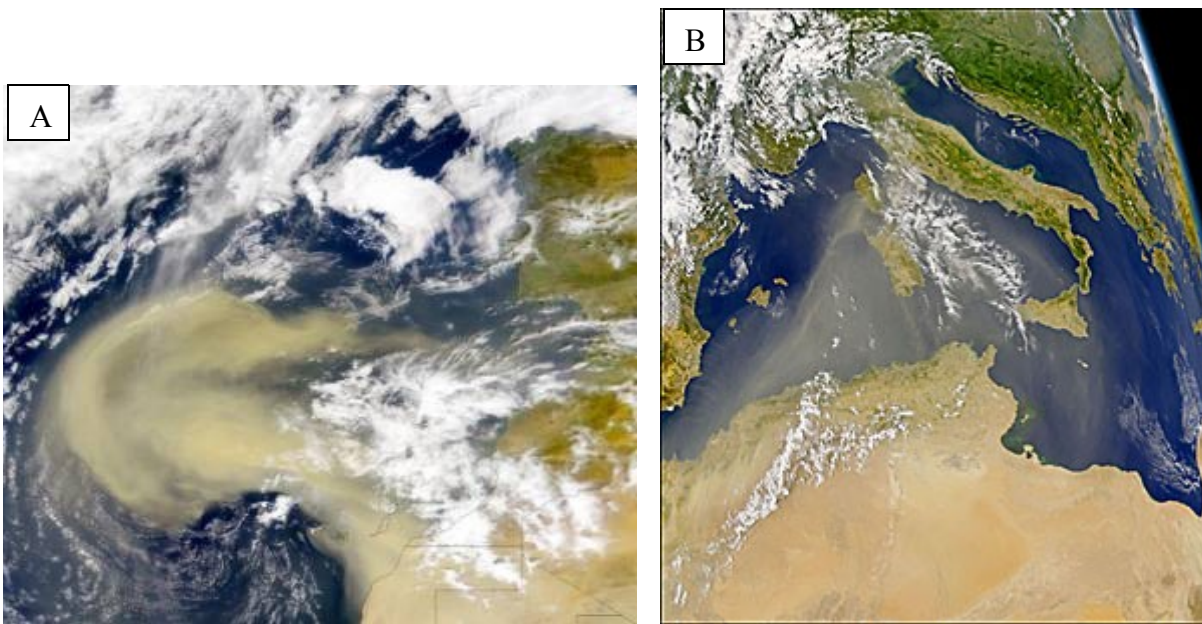


Fig. 15

- A) foto che mostra una tempesta di sabbia del deserto del Sahara sull'Oceano Atlantico [Orbview2 - SeaWiFS - 26 Febbraio 2000];

- B) foto che mostra una tempesta di sabbia del deserto del Sahara sul Mar Mediterraneo [NASA, This scene was acquired on August 19, 2004, by the Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) aboard the OrbView-2 satellite].



Fig. 16. Due immagini che rappresentano gli incendi boschivi in Italia.
 Il Rapporto Eurispes 2008 identifica la Regione Campania come il posto più caldo d'Italia con 903 incendi, seguono Calabria (800), Sicilia (549), Puglia (536), Toscana (498) [Eurispes, 2008].

Tra le **sorgenti antropiche**, invece, si evidenziano:

- Emissioni della combustione dei motori a combustione interna (autocarri, automobili, aeroplani);
- Emissioni del riscaldamento domestico (in particolare gasolio, carbone e legna);
- Residui dell'usura del manto stradale, dei freni e dei pneumatici delle vetture;
- Emissioni di lavorazioni meccaniche (cementifici, fonderie, miniere, cantieri);
- Lavorazioni agricole (uso di fertilizzanti ed anticrittogamici);
- Inceneritori e centrali elettriche;
- Fumo di tabacco.

Secondo gli inventari di emissione del particolato disponibili dal 2000, sviluppati dall'International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA) e dagli Stati Membri della Commissione Europea per il programma CAFE [Amann, et al., 2005], il trasporto ed il riscaldamento domestico contribuiscono, rispettivamente, al 29% e 28% del totale delle emissioni primarie di PM_{10} e, rispettivamente, al 34% e 36% del totale delle emissioni primarie del $PM_{2,5}$ nei 15 paesi che appartenevano all'Unione Europea prima del maggio 2004.

Capitolo 2

Il particolato si origina, quindi, sia da fonti antropiche che da fonti naturali. Entrambe possono dar luogo a particolato primario o secondario, come viene riassunto in Tabella 3 per il particolato fine ed in Tabella 4 per quello grossolano [Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare]. Diversi studi hanno dimostrato che il particolato grossolano di origine naturale (con dimensioni $\geq 10 \mu\text{m}$) ha, generalmente, una genesi primaria e si forma meccanicamente dall'erosione del vento di materiale crostale o dalla superficie del mare (spray marino); mentre il particolato fine (con dimensioni $\leq 2 \mu\text{m}$) si forma per combustione (origine primaria) o conversione da particelle gassose (origine secondaria) [Whitby, 1978; Hoppel and Frick, 1990; Covert, et al., 1992; Guinot, et al., 2007].

Sorgenti <u>antropiche</u> di PM fine		Sorgenti <u>naturali</u> di PM fine	
<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>	<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>
Uso di combustibili fossili	Ossidazione SO ₂	Spray marino	Ossidazione SO ₂ e H ₂ S emessi da incendi e vulcani
Emissioni di autoveicoli	Ossidazione NO _x	Erosione di rocce	Ossidazione NO _x prodotto da suolo e luce
Polveri volatili	N ₂ O ₃	Incendi boschivi	Emissione NH ₃ da animali selvatici
Usura di pneumatici e freni	Ossidazione idrocarburi emessi da autoveicoli	--	Ossidazione idrocarburi emessi dalla vegetazione (terpeni)

Tabella 3. Sorgenti antropiche e naturali di particolato fine.

Sorgenti <u>antropiche</u> di PM grossolano		Sorgenti <u>naturali</u> di PM grossolano	
<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>	<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>
Polveri volatili da agricoltura	--	Erosione rocce	--
Spargimento di sale	--	Spray marino	--
Usura asfalto	--	Frammenti di piante ed insetti	--

Tabella 4. Sorgenti antropiche e naturali di particolato grossolano.

2.3. MODALITA' DI FORMAZIONE DELLE PARTICELLE DI PARTICOLATO

La concentrazione nell'aria di particelle è limitata dalla loro naturale tendenza alla deposizione per effetto della gravità (*deposizione secca*) e dall'azione delle nubi o delle piogge o delle nevi (*rimozione umida*), per cui la concentrazione risultante nell'aria pulita è dell'ordine di 1 - 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Oltre che dalla natura dei venti e dalle precipitazioni, la permanenza in atmosfera è fortemente condizionata dalle dimensioni delle particelle. Quelle che hanno un diametro superiore a 50 micrometri sono visibili nell'aria e sedimentano piuttosto velocemente, causando fenomeni d'inquinamento su scala molto ristretta, mentre le più piccole possono rimanere in sospensione per molto tempo; alla fine gli urti casuali e la reciproca attrazione le fanno collidere e riunire assieme, in questo modo raggiungono delle dimensioni tali da acquistare una velocità di caduta sufficiente a farle depositare al suolo [Buonauro, 2005].

Le polveri PM_{10} possono rimanere in sospensione per dodici ore circa, mentre le particelle con un diametro inferiore a 1 μm fluttuano nell'aria anche per un mese.

Le particelle presenti in atmosfera in forma solida, possono sia essere immesse in atmosfera già come particelle solide, sia formarsi in atmosfera, a partire da fasi liquide o gassose, attraverso una serie di trasformazioni (Tabella 5):

- *Nucleazione*: agglomerazione di molecole di vapore super saturate [Aitken, 1897; McMurry, et al., 2000; Keil & Wendisch, 2001; Weber, et al., 2001; Twohy, et al., 2002].
- *Condensazione e dissoluzione*: caratterizzati da una prima fase di insaturazione dell'equilibrio tra la fase gassosa e l'aerosol. In questa fase, ipotizzando il processo di condensazione, si ha la diffusione delle molecole gassose verso la superficie della particella. Nella seconda fase, la molecola viene catturata dalla superficie della particella che accresce così il suo volume. Se la superficie della particella è rivestita da una pellicola acquosa e se il gas si discioglie in acqua, si parla di *dissoluzione*. Se invece la superficie della particella è secca, si parla di *condensazione*.
- *Coagulazione*: processo che riassume i processi di collisione ed adesione. Mediante coagulazione le particelle accrescono la loro dimensione e diminuiscono di numero.

La *deposizione* degli inquinanti presenti in atmosfera si distingue in deposizione umida, mediata cioè da particelle di pioggia o di nebbia o di neve o di nuvole al livello del suolo, e in deposizione secca che avviene senza il tramite di tali condensazioni acquose. L'importanza relativa, di uno dei due tipi di deposizione, dipende da diversi fattori, tra cui la fase (vapore o aerosol) dell'inquinante in atmosfera, la sua solubilità in acqua, la quantità di precipitazioni e il tipo di suolo o di vegetazione.

	Fine		Coarse
	Nuclei	Accumulation	
Processi di formazione	Combustione, reazioni ad alta temperatura, reazioni in atmosfera.		Rottura meccanica di particelle solide/liquide.
Modalità di formazione	Nucleazione Condensazione Coagulazione	Condensazione Coagulazione Reazioni gas-particelle.	Azione meccanica (frantumazione, polverizzazione, abrasione). Evaporazione di spray Sospensione di polvere Reazioni di gas con particelle.
Dimensioni	< 0,1 μm	Tra 0,1 e 1 – 3 μm	> 1 – 3 μm
Composizione	Solfati Carbonio elementare Composti metallici Composti organici volatili.	Solfati, nitrati, ione ammonio, idrogeno. Carbonio elementare. Numerosi composti organici. Composti metallici: Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe ecc. Acqua.	Polvere di strada o di suolo. Particelle incombuste da processi di combustione di olio, legna o carbone. Nitrati e cloruri derivanti da acido nitrico e acido cloridrico. Ossidi degli elementi della crosta terrestre (Si, Al, Ti, Fe). CaCO ₃ , NaCl Pollini, muffe, spore, frammenti di piante e animali, frammenti di pneumatici, freni e asfalto.
Solubilità	Probabilmente meno solubile della frazione Accumulation	In gran parte solubile, igroscopica, deliquescente (capace di sciogliersi nell'umidità dell'aria).	In gran parte insolubile, e non igroscopica.
Emivita in atmosfera	Minuti – ore	Giorni – settimane	Minuti – ore
Processi di rimozione	Accrescimento e trasformazione nella frazione Accumulation	Formazione di vapore acqueo e pioggia. Deposizione secca.	Deposizione secca per ricaduta Rimozione con la pioggia.
Distanza di ricaduta	Da meno di uno a decine di km.	Da centinaia a migliaia di km.	Da meno di uno a decine di km.

Tabella 5. Confronto tra particelle di tipo fine e coarse [Wilson & Suh, 1997].

Gli scienziati ipotizzano che, molto probabilmente, alcune componenti delle polveri siano più tossiche ed abbiano maggiori effetti sanitari rispetto ad altri componenti.

Nella Tabella 6 sono elencate le sostanze maggiormente associate a effetti biologici.

Componente	Principali sottocomponenti	Effetti biologici
Metalli	Ferro, Vanadio, Nichel, Rame, Platino e altri.	Possono innescare processi infiammatori, causare danni al DNA, alterare permeabilità delle pareti cellulari attraverso produzione di composti reattivi dell'ossigeno (soprattutto radicali liberi idrossilici) nei tessuti.
Composti Organici	Possono essere adsorbiti sulla superficie delle particelle; alcuni composti organici volatili o semivolatili possono formare particelle essi stessi.	Possono causare mutazioni al DNA, cancro; altri sono irritanti e possono indurre reazioni allergiche.
Origine Biologica	Virus, batteri e loro endotossine (lipopolisaccaridi), frammenti di origine animale o vegetale, spore fungine.	I pollini possono scatenare risposte allergiche nelle vie respiratorie di soggetti sensibili; virus ed batteri possono provocare risposte immunitarie a difesa delle vie respiratorie.
Ioni	Solfati (sotto forma di ammonio solfato), nitrati (sotto forma di nitrato di ammonio o di Sodio), ioni idrogeno (H ⁺).	L'acido solforico può, a concentrazioni alte, danneggiare la clearance mucociliare e aumentare le resistenze delle vie respiratorie nei soggetti con asma; gli ioni idrogeno possono modificare la solubilità (e la biodisponibilità) dei metalli e degli altri composti adsorbiti sulle particelle.
Gas reattivi	Ozono, perossidi, aldeidi.	Possono adsorbirsi sulle particelle ed essere trasportate nelle basse vie respiratorie causando lesioni ai tessuti.
Parte centrale della particella	Materiale carbonioso.	Il carbone causa irritazione dei tessuti polmonari, proliferazione delle cellule epiteliali e, per esposizioni croniche, fibrosi.

Tabella 6. Componenti chimiche delle polveri e loro effetti biologici [Health Effects Institute, 2002].

2.4. MODALITA' DI RIMOZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Le particelle che popolano l'atmosfera sono continuamente rimosse mediante tre tipi di meccanismi, oggetto di studio della dinamica degli aerosol:

- Coagulazione: avviene quando due particelle collidono e formano un minor numero di particelle più grandi;
- Sedimentazione: è il processo secondo il quale ogni particella tende a cadere sotto l'azione della gravità. Questo fenomeno riguarda le particelle più grandi, visto che quelle più piccole tendono a restare sospese sotto l'azione dei venti e delle correnti convettive. Nel cadere, le particelle raggiungono una velocità costante, detta *velocità limite*, corrispondente al raggiungimento dell'equilibrio tra la forza peso, l'attrito viscoso dell'atmosfera e la spinta di Archimede;
- Dilavamento ("washout"): è la rimozione di particelle dovuta a pioggia e neve. Inizialmente, alcuni nuclei permettono la condensazione del vapor d'acqua; molti di essi, poi, si fondono con gocce di pioggia in caduta, e così trasportano a terra gli aerosol che contengono. Un efficace metodo di rimozione per dilavamento è, ad esempio, la caduta di fiocchi di neve. Essi, essendo più grandi, offrono maggiore superficie al contatto ed hanno, di conseguenza, maggior probabilità di lavare via le particelle. Inoltre, avendo una velocità limite più bassa, hanno maggior tempo di permanenza in atmosfera, e questo aumenta le possibilità di contatto.

2.5. COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO

La composizione chimica delle particelle di polvere è molto variabile, dipende da molti fattori tra cui la sorgente di origine, il clima e la topografia del luogo. Anche nello stesso luogo la composizione può variare tra un anno e l'altro, tra una stagione e l'altra, tra un giorno e l'altro.

Il particolato atmosferico, in generale, contiene solfati, nitrati, ammonio, carbonio organico, specie cristalline, sali marini, metalli, ioni idrogeno, acqua e composti radicali. Di queste specie, il solfato, l'ammonio, il carbonio organico e alcuni metalli di transizione predominano nelle particelle fini, che sono legate principalmente a fonti secondarie. Tuttavia, nella frazione fine si trovano anche composti di origine primaria, come il carbonio elementare, alcuni metalli e gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici). Al contrario, i materiali cristallini (Silicio, Calcio, Magnesio, Alluminio, Ferro, ecc.) e le particelle organiche biogeniche (pollini, spore, frammenti di piante, ecc.) fanno parte solitamente della frazione grossolana, che deriva principalmente da fonti primarie. Gli ioni inorganici solubili in acqua costituiscono uno dei maggiori componenti del particolato atmosferico: Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} predominano nel particolato grossolano, mentre SO_4^{2-} ed NH_4^+ si trovano preferibilmente nel particolato fine [Van Dingenen, et al., 2004].

La composizione qualitativa del particolato è ancora oggetto di studio, poiché le reazioni ed i processi chimico - fisici in atmosfera sono molto variabili, secondo le condizioni in cui essi avvengono. In genere il particolato prodotto da processi di combustione, siano essi di origine naturale o antropica, è caratterizzato dalla presenza preponderante di carbonio e sottoprodotti della combustione; si definisce pertanto "*particolato carbonioso*". Esso è considerato, in linea di massima e con le dovute eccezioni, più nocivo nel caso in cui sia prodotto dalla combustione di materiali organici particolari, quali, ad esempio, le plastiche, perché può trasportare facilmente sostanze tossiche residue di tale genere di combustione (composti organici volatili, diossine, ecc.). Per quanto riguarda il "*particolato naturale*" molto dipende dalla sua natura, in quanto si va da particolato aggressivo per le infrastrutture quale l'aerosol marino (fenomeni di corrosione e danni a strutture cementizie), a particolato nocivo come terre o pollini, per finire con particolato estremamente nocivo come l'asbesto. Un'altra fonte sono le ceneri disperse nell'ambiente dalle eruzioni vulcaniche, che sono spesso causa di problemi respiratori nelle zone particolarmente esposte e possono, addirittura, raggiungere quantità tali che, proiettate ad una determinata quota possono rimanere nell'alta atmosfera per anni, modificandone radicalmente il clima.

Si stima che ogni giorno vengono immesse nell'aria circa 10 milioni di tonnellate di particolato [WHO, 2000]; di questo le sorgenti naturali contribuiscono per il 94% del totale [Buonauro, 2005], lasciando al fattore umano meno del 10%. Tuttavia queste proporzioni cambiano notevolmente nelle aree urbane e secondo la località considerata. Ad esempio, il comitato scientifico UE "Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks", che si occupa dei nuovi/futuri rischi per la salute, considera i motori a gasolio e le auto con catalizzatori freddi o danneggiati i massimi responsabili della produzione di nano particelle [SCENIHR, 2006], mentre il comitato UE "Scientific Committee on Health and Environmental Risks", per i rischi per la salute e ambientali, afferma che la maggiore emissione di polveri fini è data dagli scarichi dei veicoli, dalla combustione di carbone o legna, processi industriali ed altre combustioni di biomasse [SCHER, 2005].

2.6. EFFETTI DEL PM SU AMBIENTE E SALUTE UMANA

● Effetti su clima e microclima

Il particolato atmosferico ha un ruolo molto importante sul cambiamento climatico globale [Charlson, et al., 1992; Wexler & Ge, 1998]. Esso, infatti, può assorbire e/o riflettere le radiazioni provenienti dal Sole, in funzione della dimensione e composizione chimica delle particelle che lo compongono e della lunghezza d'onda della radiazione stessa. Ha, quindi, un'influenza diretta sul bilancio energetico terrestre a cui è legato il clima, e l'effetto complessivo dipenderà dalla quantità relativa di energia luminosa riflessa verso lo spazio (backscattering) rispetto a quella assorbita. Inoltre, le particelle di particolato possono agire indirettamente a favore di un raffreddamento del pianeta, poiché fungono da nuclei di condensazione per le nuvole, aumentandone la probabilità di formazione; infatti, se da un lato esse riflettono la luce solare portando a un raffreddamento della superficie della Terra, dall'altro possono avere un ruolo nei fenomeni d'assorbimento della radiazione infrarossa terrestre, contribuendo positivamente al riscaldamento della Terra.

Il particolato ha effetti anche sul microclima urbano: nei centri urbani, infatti, l'inquinamento dell'aria contribuisce all'effetto "isola di calore", creato dall'elevata cementificazione delle città, inibendo la perdita di radiazioni a onde lunghe durante la notte. Oltre a questo, il particolato presente su città di grandi dimensioni può ridurre del 15% la quantità di radiazione solare che raggiunge il suolo. È evidente che ad una data quantità di particolato, l'energia solare sarà ridotta in modo più intenso in città poste ad alte latitudini e nei periodi invernali.

Rispetto alle zone rurali circostanti, l'umidità relativa delle città è generalmente più bassa del 2 - 8%; a causa dell'elevata temperatura delle città che agevolano le acque meteoriche a scorrere via rapidamente. Nonostante ciò, le nubi e la nebbia sulle città si formano frequentemente a causa dell'attività umana, che, producendo grandi quantità di particelle che fungono da nuclei di condensazione, favoriscono la *formazione* di nubi e nebbie, determinando, a volte, un aumento delle precipitazioni sulle città.

● Effetti su ecosistemi, piante e animali

Il particolato atmosferico, in seguito a deposizione secca o umida, può contribuire ai processi di acidificazione (associata a H_2SO_4 e HNO_3) e di eutrofizzazione (associata ai sali nitrati) dell'ecosistema terrestre ed acquatico. L'acidificazione dei suoli può portare al rilascio di elementi tossici, come l'Alluminio, provocando seri danni alle piante e alle varie forme di vita acquatica. Inoltre, si hanno effetti diretti sulla vegetazione in relazione ad un'azione acida e ossidante delle particelle, che porta al danneggiamento dei tessuti vegetali.

Il clima e l'inquinamento atmosferico, interagendo tra loro, degradano il patrimonio artistico, architettonico ed archeologico, ed è stato osservato che i danni ai materiali sono legati soprattutto alla composizione chimica ed allo stato fisico dell'inquinante. Un primo danno indiretto è causato dall'annerimento dei materiali dovuto alla sedimentazione del particolato, il quale può fungere da serbatoio di acidi provocando corrosioni. I processi corrosivi s'intensificano con l'aumento dell'umidità in atmosfera; infatti, il particolato funge da nuclei di condensazione per le goccioline di acqua, nelle quali si dissolvono molti gas che aumentano l'acidità delle deposizioni.

Il particolato, inoltre, danneggia i circuiti elettrici ed elettronici e riduce la durata dei tessuti.

● Effetti sulla visibilità

La visibilità è definita come la più grande distanza, in una certa direzione, alla quale è visto e identificato un oggetto scuro alla luce del giorno, o una fonte di luce non focalizzata nella notte. La diminuzione della visibilità atmosferica è provocata dalla riflessione della radiazione solare ad opera del particolato, in particolare delle particelle di dimensioni nell'ordine della

lunghezza d'onda del visibile. Il particolato dei fumi e delle esalazioni, oltre a provocare una diminuzione della visibilità atmosferica [Sisler & Malm, 1994; Chow, et al., 1996; Chan, et al., 1997], diminuisce anche la luminosità assorbendo o riflettendo la luce solare. I maggiori componenti che, nella frazione fine del particolato ($PM_{2,5}$), causano significativi episodi di degradazione della visibilità sono solfati, nitrati, ammonio, carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC) [Conner, et al., 1991; Chow, et al., 1996; Chan, et al., 1997; Tanner, et al., 2004; Cao, et al., 2007]. Negli ultimi 50 anni si è notata una diminuzione della visibilità del 50% ed il fenomeno è tanto più grave quanto più ci si avvicina alle grandi aree abitative ed industriali.

● Effetti sulla salute umana

Nel 1997 l'Agencia Internazionale delle Ricerche contro il Cancro, su dati epidemiologici, ha concluso che ci sono sufficienti evidenze per classificare inalabili i cristalli di silice, presenti nel particolato, come cancerogeni per gli esseri umani. Studi tossicologici, del 2002 e 2004, hanno dimostrato che le particelle riducono i meccanismi di difesa e inducono un rilascio di prodotti lipidici perossidati, cioè, coinvolti in vari eventi cellulari nelle responsabilità infiammatorie, che esercitano importanti azioni biologiche sulle vie aeree e vascolari polmonari dei muscoli.

È ormai appurato che alcuni tipi di particelle sono più tossiche di altre; in altri termini, la tossicità del particolato può variare secondo la sua composizione, ovvero secondo le sorgenti inquinanti che lo producono (traffico veicolare, riscaldamento domestico, emissioni industriali, aerosol marino, ecc.) [Soto, et al., 2008; De Viscaya-Ruiz, et al., 2006; Karlsson, et al., 2009]. Tali sorgenti emettono polveri di composizione chimica e/o fisica più o meno nota, che contribuiscono a formare il complesso del particolato atmosferico. L'analisi delle conseguenze sulla salute pubblica del particolato, emesso da ciascuna sorgente, può portare a strategie di controllo delle emissioni efficaci, focalizzate sulle sorgenti più dannose [Hopke, 2008]. Purtroppo ad oggi, nonostante sia comunemente accettata l'associazione tra l'esposizione a polveri sottili e la mortalità generale, sono ancora pochi gli studi che riguardano le sorgenti maggiormente responsabili dei danni alla salute. Ciò è probabilmente dovuto alla complessità del problema che coinvolge diverse professionalità in un contesto multidisciplinare nel quale convivono analisi chimico - fisiche, modelli statistico - matematici e valutazioni clinico - epidemiologiche. Dal punto di vista igienico, il particolato è sempre dannoso. Il possibile danno per l'organismo umano può derivare sia dalla tipologia propria della particella, di per sé tossica, oppure, più frequentemente, a seguito di sostanze su di esse depositatesi. In altre parole il particolato sospeso risulta, di fatto, il tramite che consente la penetrazione, nell'apparato respiratorio dell'uomo, di sostanze potenzialmente nocive [Schwartz, et al., 1996; Norris, et al., 1999; Pope, 2000a e b; Ostro, et al., 2006; Dockery & Stone, 2007; Kampa & Castanas, 2008].

Dalla Figura 17 si può capire come le particelle con diametro superiore a $10\ \mu m$ vanno incontro a naturali fenomeni di sedimentazione e sono trattenute dalle vie aeree superiori, mentre quelle di diametro inferiore o uguale a $10\ \mu m$ (frazione PM_{10}) rappresentano la frazione respirabile delle polveri e, conseguentemente, quella più pericolosa per la salute degli esseri viventi, poiché possono determinare l'immissione all'interno dell'organismo, fino a livello di laringe, trachea, polmoni e addirittura fino agli alveoli polmonari, di tutte le sostanze da esse veicolate (ad esempio idrocarburi policiclici aromatici, SO_x e NO_x) e causare effetti acuti e/o cronici sulla salute umana. In sintesi, quanto minori sono le dimensioni delle particelle tanto maggiore è la loro capacità di penetrare nei polmoni e di produrre effetti dannosi sulla salute umana [Smith, 1992]. Gli effetti causati dal particolato ultrafine e fine si manifestano sotto forma di patologie acute e croniche a carico dell'apparato respiratorio

(asma, bronchiti, enfisema, allergia, tumori) e cardio - circolatorio (aggravamento dei sintomi cardiaci nei soggetti predisposti) [Pearce & Crowards, 1996; Green & Armstrong, 2003; Englert, 2004; Bell, et al., 2006; Lewtas, 2007; Zhang, et al., 2007; McEntee & Ogneva-Himmelberger, 2008; Gualtieri, et al., 2009; Jiménez, et al., 2009; Nalbone, 2010; Tainio, et al., 2010].

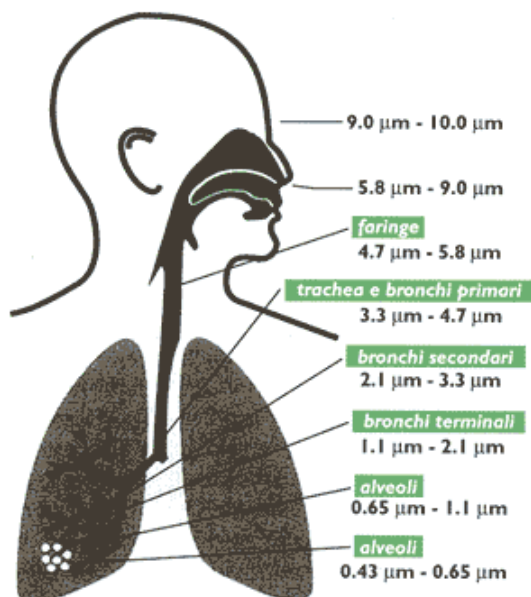


Fig. 17. Dimensione delle particelle inquinanti che possono penetrare nell'organismo umano [ARPA Emilia Romagna, 2007].

Come visto per le polveri da 10 a 2,5 µm, in generale, più è fine la polvere maggiore è il danno alla salute, per questo motivo, a causa dell'estensione dell'intervallo (circa 5 decenni), il particolato è ulteriormente classificato in 4 grandi raggruppamenti:

- **Polveri grossolane** (*coarse particles, PM₁₀*)

$$D_{ae} < 10 \mu\text{m}$$

Sono *polveri inalabili* in grado di penetrare nel tratto respiratorio superiore fino alla zona naso - faringea, dove vengono filtrate e bloccate [OMS, 2000]. Quando le particelle si trovano in questa zona, possono essere espulse violentemente a seguito di un semplice starnuto, ma possono, in alcuni casi, raggiungere la zona posteriore della faringe ed essere inghiottite.

- **Polveri fini** (*fine particles, PM_{2.5}*)

$$D_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$$

Sono *polveri toraciche* in grado di superare il tratto extratoracico (cavità nasali, faringe e laringe) raggiungendo la zona tracheo - bronchiale, fermandosi prima dei bronchioli.

- **Polveri ultrafini** (*ultrafine particles, UFP o UP*)

$$D_{ae} < 0,1 \mu\text{m}$$

Sono *polveri respirabili* in grado di penetrare profondamente nei polmoni fino agli alveoli [European Commission – Health & Consumer Protection Directorate, 2005; Friedlander, et al., 2003].

- **Nanoparticelle** (*nanoparticles, aerosol*)

$$D_{ae} < 0,05 \mu\text{m}$$

Si distinguono dalle molecole di base ($D_{ae} < 0,2 \mu\text{m}$), poiché si presentano come un aggregato di quest'ultime.

Gli effetti dannosi del particolato sono, quindi, legati, oltre che alla composizione chimica perché contengono una serie di sostanze tossiche (sostanze acide, metalli, IPA, endotossine ed altri composti organici), anche alle dimensioni stesse delle particelle [Kelly, 2009].

2.7. DIFFUSIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Si stima che ogni giorno siano immesse nell'aria circa 10 milioni di tonnellate di particolato; di queste, come abbiamo detto in precedenza, il 94% è di origine naturale [Buonauro, 2005].

La concentrazione degli inquinanti nell'aria è determinata da diversi fattori [APAT, 2006]:

- dalla quantità dei contaminanti presenti nelle emissioni;
- dal numero e dal concentrazione delle sorgenti inquinanti;
- dalla distanza dei punti di emissione;
- dalle trasformazioni chimico - fisiche alle quali sono sottoposte le sostanze emesse;
- dall'eventuale velocità di ricaduta al suolo;
- dalla situazione morfologica delle aree interessate all'inquinamento;
- dalle condizioni meteorologiche locali e su grande scala.

I più importanti fattori meteorologici (Fig. 18), che interessano i fenomeni d'inquinamento atmosferico, sono [Zanetti, 1990]:

- Vento orizzontale (velocità e direzione), generato dalla componente geostrofica e modificato dal contributo delle forze di attrito del terreno e da effetti meteorologici locali, come brezze marine, di monte e di valle, circolazioni urbano - rurali, ecc.;
- Stabilità atmosferica, che è un indicatore della turbolenza atmosferica alla quale si devono i rimescolamenti dell'aria e quindi il processo di diluizione degli inquinanti;
- Quota sul livello del mare;
- Inversioni termiche, che determinano l'altezza del Planetary Boundary Layer;
- Movimenti atmosferici verticali dovuti a sistemi baroclini od orografici.

La stabilità atmosferica assume un ruolo fondamentale nella dispersione degli inquinanti. Nella troposfera la temperatura normalmente decresce all'aumentare dell'altitudine. Il profilo di temperatura di riferimento, per valutare il comportamento delle masse d'aria, è quello osservato per una particella d'aria che s'innalza espandendosi adiabaticamente. Quando il profilo reale coincide con quello di riferimento, una particella d'aria, a qualsiasi altezza sia portata, si trova in equilibrio indifferente, cioè non ha alcuna tendenza né a salire né a scendere (atmosfera neutra). Quando la temperatura decresce con l'altezza più velocemente del profilo di riferimento, le particelle d'aria, ad ogni quota, si trovano in una condizione instabile perché, se sono spostate sia verso il basso che verso l'alto, continuano il loro movimento nella medesima direzione allontanandosi dalla posizione di partenza. Se, invece, la temperatura decresce con l'altezza più lentamente del profilo adiabatico, o addirittura aumenta (situazione di inversione termica), le particelle d'aria sono inibite sia nei movimenti verso l'alto che verso il basso e la situazione è detta stabile. Condizioni neutre si verificano tipicamente durante le transizioni notte - giorno, in presenza di copertura nuvolosa, o con forte vento. Condizioni instabili si verificano quando il trasporto di calore dal suolo verso l'alto è notevole, come accade nelle giornate assolate. Le condizioni stabili, che si verificano tipicamente nelle limpide notti continentali con vento debole, sono le più favorevoli ad un ristagno ed accumulo degli inquinanti [APAT, 2006].

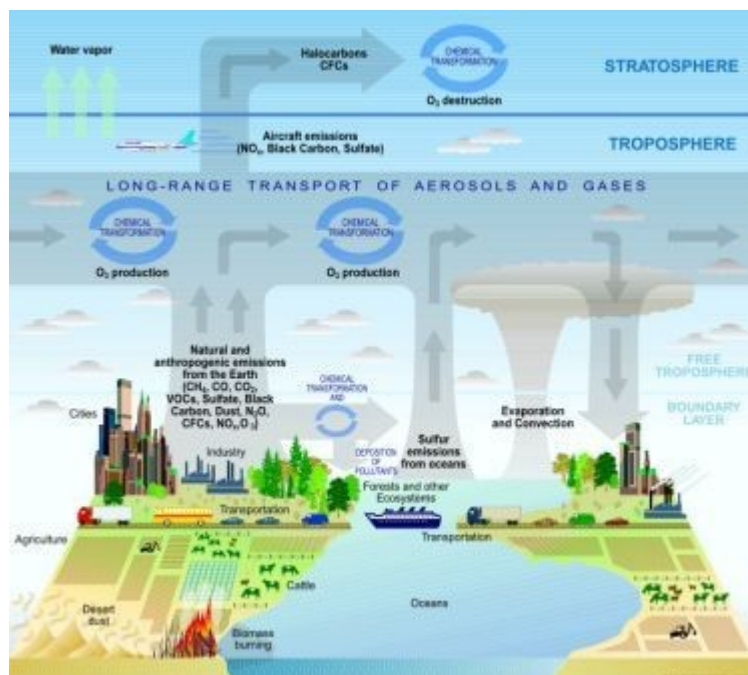


Fig. 18. Diagramma che mostra l'evoluzione dei vari elementi all'interno dell'atmosfera terrestre con le altre componenti del sistema Terra, inclusi oceani, terra, piante terrestri e marine e animali [Strategic Plan for the U.S. Climate Change Science Program].

Su scala locale, il fattore che più influenza il trasporto e la diffusione atmosferica degli inquinanti è l'intensità del vento. Un ruolo notevole è, inoltre, svolto dalle precipitazioni atmosferiche, che contribuiscono letteralmente a dilavare l'aria dai contaminanti presenti. Oltre che dalla natura dei venti e dalle precipitazioni, la permanenza in atmosfera è fortemente condizionata dalle dimensioni delle particelle, quelle che hanno un diametro superiore a 50 μm sono visibili nell'aria e sedimentano piuttosto velocemente, causando fenomeni d'inquinamento su scala ristretta. Il fatto che ci sia ricaduta sul terreno non deve essere interpretato solo in termini positivi, sebbene l'aria ne risulti meno ricca. Va valutato, infatti, l'impatto che il particolato esercita su ciò che vive sul terreno e/o sul terreno stesso; basta considerare, ad esempio, come con le piogge eventuali inquinanti depositati sulla superficie del terreno possano giungere fino alle acque di falda e da qui ad altri sistemi o direttamente all'uomo.

Di solito le zone più soggette ai fenomeni d'inquinamento sono le zone urbane ed industriali, soprattutto se si trovano in aree dove sono presenti naturali impedimenti alla circolazione dell'aria: ad esempio le valli chiuse da montagne, che presentano sempre problemi di ristagno per la ridotta ventilazione atmosferica, oppure aree localizzate in avvallamenti o depressioni del terreno.

Il materiale polverulento che si libera dalle sorgenti può essere trasportato dal vento anche a notevoli distanze dal luogo di emissione. La composizione risulta eterogenea in funzione degli elementi costituenti che possono essere, fra l'altro, ossidi, solfati, carbonati, silicati, cloruri, prodotti di adsorbimento fra combustibili incombusti e metalli, tra questi anche Arsenico e Mercurio.

In genere le concentrazioni dei contaminanti dell'aria sono minori quando il vento è almeno moderato e l'atmosfera è instabile nei bassi strati. Al contrario, le concentrazioni degli inquinanti sono elevate in presenza di nebbia persistente oppure in assenza di vento o quando si è in presenza di inversioni termiche.

Tutto questo processo avviene nella troposfera, lo strato d'aria adiacente al suolo che si estende verticalmente fino ad un'altezza di circa 16 km (Fig. 19 e Fig. 20), in cui sono presenti la maggior parte degli aerosol.

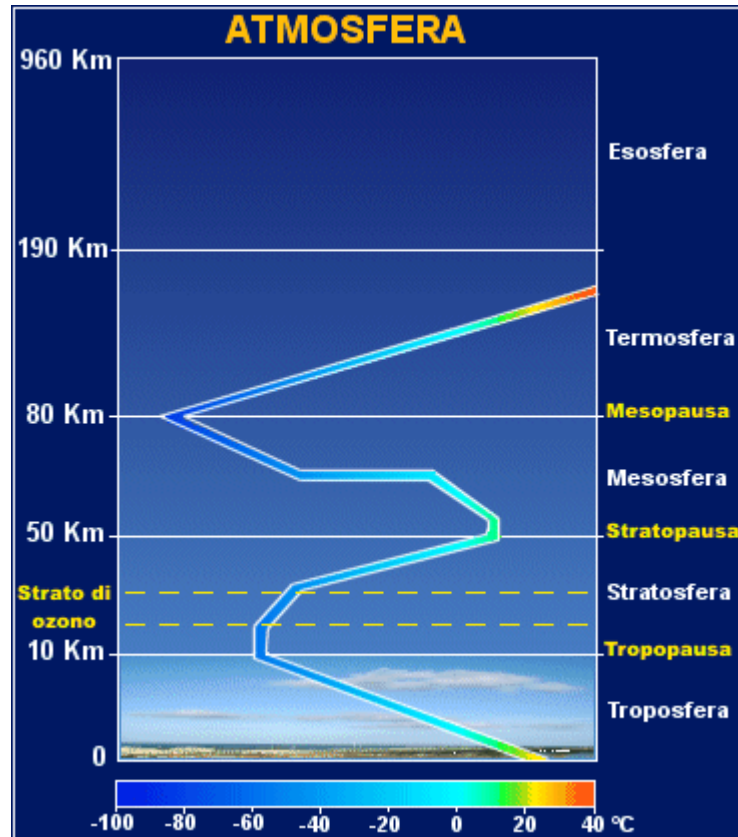


Fig. 19. Schema di rappresentazione dell'atmosfera terrestre, classificata in cinque regioni determinate dal cambiamento locale della temperatura e della pressione atmosferica con l'aumentare della quota [www.meteocastelverde.it].

Tra 1 - 1,5 km dal suolo si estende lo strato limite planetario, chiamato **Planetary Boundary Layer (PBL)**, caratterizzato da un forte rimescolamento verticale, dovuto in parte agli ostacoli incontrati sul suolo ed in parte all'attrito dei moti convettivi formati dalle bolle di aria calda, che dal suolo ascendono verso l'alto. L'altezza del PBL non è costante durante il giorno e varia da regione a regione. Durante il giorno, in seguito al surriscaldamento del suolo, il PBL può arrivare ad un'altezza massima di 2 km, mentre durante la notte, in genere, non supera i 100 m. Nella troposfera la temperatura diminuisce con l'altezza di $6,5^{\circ}\text{C}/\text{km}$, ciò causa il fenomeno dell'inversione termica.

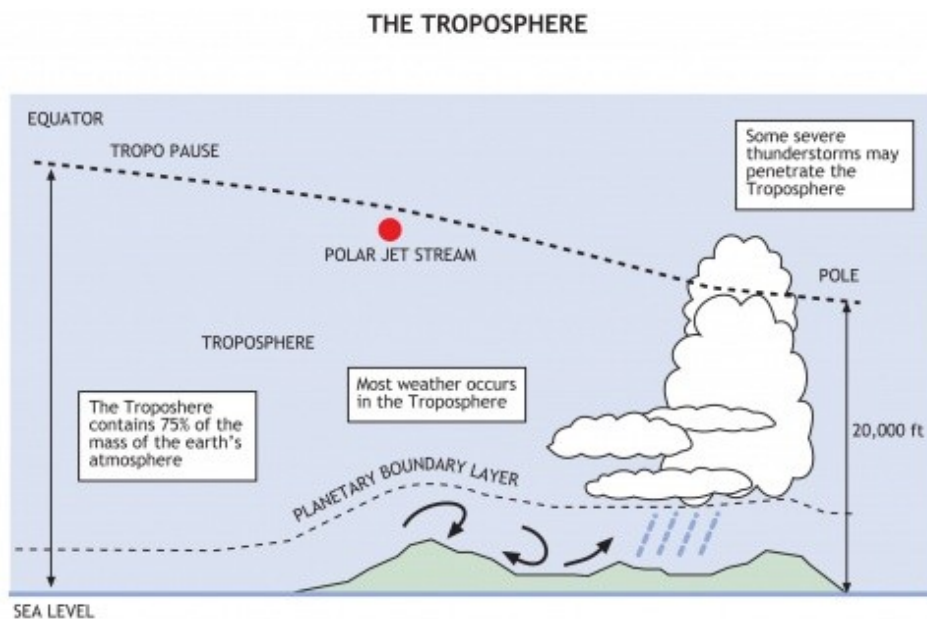


Fig. 20. Schema di rappresentazione dell'atmosfera terrestre, in cui si evidenzia il Planetary Boundary Layer [NOAA – Air Resources Laboratory].

Le **inversioni termiche** sono dei fenomeni atmosferici che impediscono il normale rimescolamento delle masse d'aria: in genere, la temperatura dell'aria decresce man mano che aumenta l'altezza (circa 7°C per km) e questo fa sì che le masse d'aria più calde, essendo meno dense, salgano e prendano il posto dell'aria più fredda che scende. Dato che quest'aria calda è anche quella più inquinata, perché si trova nella zona delle maggiori emissioni inquinanti, ne risulta un rimescolamento dei vari strati della troposfera, che porta ad una diminuzione della concentrazione dei contaminanti atmosferici. In alcuni casi, però, si possono formare degli strati d'aria più calda a qualche decina o centinaia di metri d'altezza (inversione termica), per cui lo strato sottostante non sale e ristagna al suolo; il tutto comporta inevitabili processi di accumulo delle sostanze inquinanti (Fig. 21).

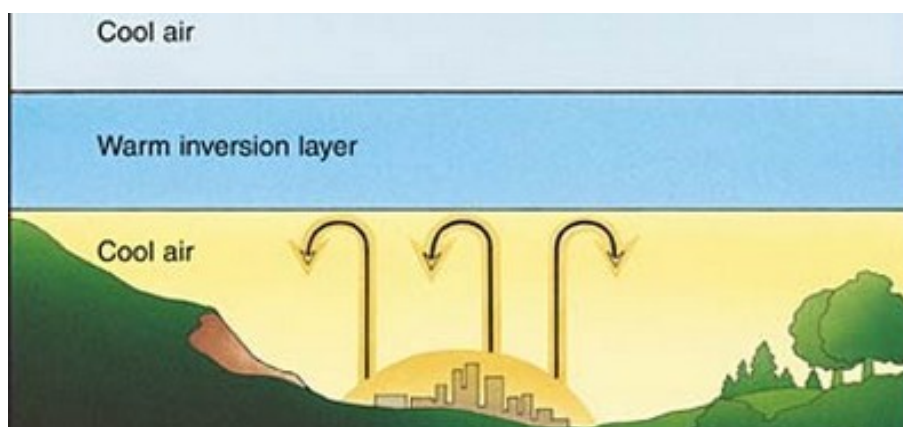


Fig. 21. Grafico che rappresenta le inversioni termiche in Troposfera [Enciclopedia delle Scienze, 2005].

Capitolo 2

Le inversioni termiche si formano solitamente nelle notti limpide subito dopo il tramonto, a causa del rapido raffreddamento del terreno (che a sua volta provoca un rapido raffreddamento dell'aria con cui è a contatto). Questo fenomeno è detto inversione termica di tipo radiativo ed in genere termina col riscaldamento mattutino della superficie terrestre; se questo non avviene gli inquinanti si possono accumulare anche per più giorni consecutivi, con tutti i problemi che ciò comporta.

A seguire due immagini in cui si evidenzia l'inversione termica nel nostro Paese (Fig. 22 e Fig. 23).



Fig. 22. Visible Earth (NASA) del 3 gennaio 2003.

Foto scattata con i satelliti METEOSAT e NOAA. Accentuate condizioni di inversione termica a Sud delle Alpi e formazione di un alto strato di nebbia estesa a tutta la pianura Padana.

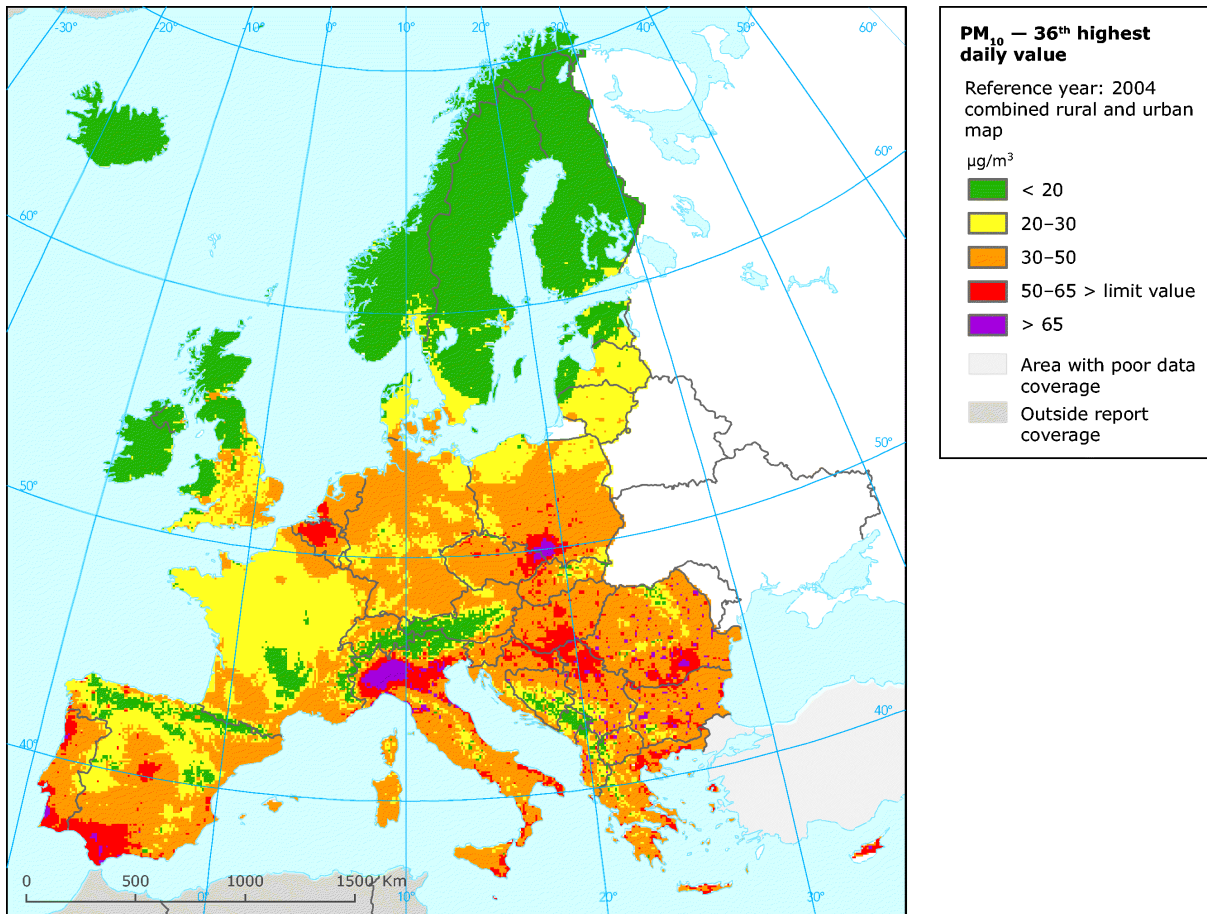


Fig. 23. Concentrazione di PM₁₀ [EEA-ETC/ACC Technical Paper, 2005/2008].

"...ci sono zone particolari come la pianura Padana o la California dove esiste il fenomeno dell'inversione termica che peggiora i danni da inquinamento... un particolare fenomeno tipico delle zone dove c'è un alternarsi di colline e valli. Questa caratteristica conformazione geografica fa sì che il normale gradiente atmosferico, quello per cui la temperatura dell'aria diminuisce all'aumentare della quota altimetrica, si arresti in prossimità degli avvallamenti determinando un ristagno di inquinanti."
 (Gaetano Maria Fara, Direttore dell'Istituto di Igiene dell'Università La Sapienza di Roma).

Capitolo 3

Quadro Normativo Tecnico e Legislativo

3.1. EVOLUZIONE NORMATIVA LEGISLATIVA

La normativa italiana sulla qualità dell'aria si è evoluta nel tempo in modo articolato, sia per l'obiettivo difficoltà di individuare chiari livelli di intervento in un sistema complesso come l'atmosfera, sia per la consistente produzione legislativa in materia e l'assenza, per lungo tempo, di una norma generale che regolamentasse in modo univoco tutti i diversi fenomeni dell'inquinamento dell'aria. Alla normativa italiana si è però affiancata, negli ultimi decenni, la legislazione dell'Unione Europea che tutti i Paesi Membri sono tenuti a recepire. Ciò ha portato all'uniformazione dei riferimenti e dei limiti ed alla standardizzazione dei metodi di misura a livello comunitario.

In ambito legislativo europeo, l'attenzione si è focalizzata unicamente sulla stima della massa del PM_{10} (sebbene l'Environmental Protection Agency abbia introdotto negli USA una normativa di riferimento per la misura in massa del $PM_{2,5}$).

A partire dagli inizi degli anni 80 in Italia sono state recepite le direttive della Comunità Europea, fissando sia i valori limite della qualità dell'aria sia i valori guida (più restrittivi e finalizzati alla tutela a lungo termine dell'individuo).

La Direttiva Quadro sulla Qualità dell'Aria dell'Unione Europea (Direttiva 96/62/CE recepita in Italia con Decreto Legislativo n.351 del 4 agosto 1999) individua i livelli di riferimento per le concentrazioni dei principali inquinanti ed impone la caratterizzazione preliminare della qualità dell'aria nei centri urbani o in altre zone particolari del territorio nazionale e tempi certi per riportare a valori accettabili eventuali superamenti dei limiti.

Le "direttive figlie" (99/30/CE, 2000/69/CE, 2002/3/CE) stabiliscono sia gli standard di qualità dell'aria per le diverse sostanze inquinanti, in relazione alla protezione della salute, della vegetazione e degli ecosistemi, sia i criteri e le tecniche che i Paesi Membri devono adottare per le misure delle concentrazioni di inquinanti, compresi l'ubicazione ed il numero minimo di stazioni e le tecniche di campionamento e di misura.

Il Decreto Ministeriale n.163 del 21 aprile 1999 ha introdotto l'obbligo per alcune fra le principali realtà urbane nazionali di effettuare la valutazione preliminare della qualità dell'aria, anticipando così l'impianto della Direttiva Quadro, e di individuare misure concrete per la riduzione delle emissioni, qualora gli obiettivi di qualità non fossero raggiunti.

In Tabella 7 sono riportati, in ordine cronologico, i decreti relativi ai limiti di concentrazione per il particolato atmosferico. Da tale tabella si può facilmente dedurre che negli ultimi anni, a livello legislativo, l'attenzione si è principalmente concentrata su due aspetti:

- Sensibile riduzione dei valori limite e dei valori guida dell'aria;
- Distinzione in funzione delle dimensioni delle particelle (dalle polveri totali sospese "PTS" al PM_{10} ed all'introduzione del $PM_{2,5}$).

Capitolo 3

Decreto	Valore limite	Valore guida
	media 24 ore ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	media 24 ore ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
D.P.C.M. 28/03/1983	300 (95% percentile * in 1 anno) 150 (arco temporale di 1 anno)	---
D.P.R. 203 24/05/1988	---	100-150 FN ¹ 40-60 FN ¹ (arco temporale di 1 anno)
D.M. 25/11/1994	300 (95% percentile * in 1 anno) 150 (arco temporale di 1 anno)	60 (1996-1999) 40 (dal 1999 riferiti al PM ₁₀)
D.M. 21/04/1999 (introduce limitazioni al traffico veicolare)	300 (95% percentile * in 1 anno) 150 (arco temporale di 1 anno)	60 (1996-1999) 40 (dal 1999 riferiti al PM ₁₀)
D.M. 60 02/04/2002	Riferiti al PM ₁₀ : 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media delle 24 ore + 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (margine di tolleranza del 50%) da ridurre gradualmente allo 0% entro lo 01/01/2005, da non superare più di 35 volte l'anno	Riferiti al PM ₁₀ : 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale + 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (margine di tolleranza del 20%) da ridurre gradualmente allo 0% entro lo 01/01/2005
	Riferiti al PM ₁₀ : 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media delle 24 ore + 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ margine di tolleranza da definire e da ridurre gradualmente allo 0% dal 2005 fino all'inizi del 2010, da non superare più di 7 volte l'anno	Riferiti al PM ₁₀ : 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale + 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da ridurre gradualmente allo 0% dal 2005 fino all'inizio del 2010

* Il calcolo del 95% percentile deve essere effettuato a partire dai valori effettivamente misurati. Tutti i valori saranno riportati in un elenco in ordine crescente: $X_1 = X_2 = X_3 = \dots = X_k = \dots = X_{N-1} = X_N$. Il 95% percentile è il valore dell'elemento di rango k, per il quale k viene calcolato per mezzo della formula seguente: $k = (q \cdot N)$, dove q è uguale a 0,95 e N è il numero dei valori effettivamente misurati. Il valore di k = (q*N) viene arrotondato al numero intero più vicino.

Tabella 7. Ordine cronologico dei decreti legislativi relativi al particolato atmosferico.

Il Decreto attualmente in vigore in Italia è il D.M. n. 60 del 2 Aprile 2002 che recepisce la Direttiva Europea 99/30.

3.2. **NORMATIVA ITALIANA:**

METODI DI MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI PM₁₀

La misura delle concentrazioni di PM₁₀ è abbastanza recente con l'entrata in vigore del **Decreto Ministeriale del 15 aprile 1994**.

Il **Decreto Ministeriale del 02 aprile 2002 n. 60** ha recepito la Direttiva Europea 1999/30/CE, che ha fissato per il PM₁₀ i limiti annuali e ne ha introdotto il limite giornaliero. Relativamente ai metodi di misura, in attesa di un metodo normalizzato basato sulle norme CEN, continua a valere il metodo descritto nel D.M. 25/11/94, ed allo stesso tempo si fissa la procedura operativa per la certificazione di equivalenza dei metodi di campionamento da parte dei laboratori primari di riferimento, ed i principi per l'equivalenza fra la testa di prelievo di un sistema candidato e di quella del sistema di riferimento.

In base al Decreto Ministeriale del 25 novembre 1994 il metodo ufficiale per la misura del PM₁₀ è il **metodo gravimetrico**, che è un metodo manuale, in alternativa al quale la legge prevede che possano essere utilizzati anche metodi automatici purché dotati di certificazione d'equivalenza [Mottola, 2003].

3.2.1. **Metodo manuale gravimetrico**

E' senza dubbio il metodo più usato nella determinazione quantitativa del particolato. Viene effettuato mediante una bilancia analitica (Fig. 24) in grado di misurare il peso di una sostanza da 10 microgrammi a 40 grammi su filtri differenti, secondo la loro sensibilità all'umidità relativa.



Fig. 24. Bilancia analitica [www.geass.com].

Tra quelli molto sensibili all'umidità relativa i più usati sono quelli a base di:

- esteri misti di cellulosa (Millipore)
- fibra di quarzo
- fibra di vetro (Gelman tipo A/E)

Capitolo 3

Tra quelli poco influenzati dall'umidità relativa, invece, si usano quelli a base di:

- teflon (Millipore o Selas Flotronics FM-37) – policarbonato
- PVC

I filtri vengono inizialmente condizionati portandoli a valori di $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ di umidità relativa per 24/48 ore prima del campionamento e di nuovo immediatamente prima delle operazioni di pesata.

3.2.2. Metodi automatici

Si basano su principi d'inerzia, ottici o d'attenuazione di radiazioni beta. Ne esistono diversi:

- Smoke Shade: un campionatore aspira l'aria tramite un dispositivo ad imbuto capovolto, che convoglia le particelle su carta da filtro bianca. Può raccogliere campioni quotidiani per 8 giorni. Ha un diametro di taglio di $4,5 \mu\text{m}$ e non fornisce alcuna informazione sulle particelle più grandi. La massa viene determinata mediante l'assorbimento della luce da parte della macchina, costituita dalle particelle raccolte sul filtro. Il contributo maggiore è dato dalle particelle di carbonio elementare.
- Campionatore a nastro: lo strumento raccoglie le particelle ($d_{ae} > 5 \mu\text{m}$) su un nastro di carta da filtro, che avanza periodicamente per permettere la formazione della macchia successiva. L'opacità della macchia viene determinata misurando la trasmissione della luce attraverso il materiale depositato ed il nastro. I risultati sono espressi in termini di densità ottica o di coefficiente di opacità. Le misure sono più sensibili anche alle particelle non carboniose rispetto allo Smoke Shade.
- Analizzatore a microbilancia (TEOM "Tapered Element Oscillating Microbalance"): consiste in un tubo oscillante con un filtro posto sull'estremità libera. Il cambiamento della massa del filtro produce una variazione della frequenza di oscillazione del tubo affusolato, che è direttamente proporzionale alla massa. Man mano che le particelle sono raccolte dal filtro la frequenza di oscillazione naturale dell'elemento diminuisce. Il flusso è di $16,7 \text{ l/min}$. Il problema è il riscaldamento che esso produce sull'aria in ingresso (50°C), effettuato per evitare la condensa dell'umidità sul filtro: esso genera artefatti negativi nella misura per l'evaporazione delle specie volatili, come i sali di ammonio e molte specie organiche. Per correggere la massa così determinata rispetto a quella del campionatore di riferimento viene usato un fattore moltiplicativo. Consentono una risoluzione temporale elevata (1-4 ore), funzionano in continuo con intervento dell'operatore molto ridotto, permettono la gestione in tempo reale.
- Analizzatori ad attenuazione Beta (ADAM): è basato sul principio dell'attenuazione beta ossia dell'energia associata ad un fascio di elettroni, che si verifica in conseguenza dell'attraversamento di uno strato sottile di materiale. Le particelle beta vengono emesse da una sorgente radioattiva di carbonio 14 e rilevate da un contatore geiger. La misura viene fatta misurando prima il filtro bianco e poi il filtro usato. Occorre tener conto sia della radioattività naturale del campione sia della variazione della densità dell'aria. E' costituito da una testa di prelievo per particelle di PM_{10} ed effettua il campionamento su membrane filtranti di 47 mm di diametro, pesate ed

analizzate immediatamente dopo la misura. Il sistema è automatico per la presenza di 40 membrane, il flusso di prelievo è di 16,7 l/min.

- Analizzatori che si basano sul principio della bilancia oscillante, come il Nefelometro: questo strumento, generalmente usato per la misura della visibilità, si basa sulla determinazione dell'intensità della luce diffusa dagli aerosol, che dipende dal diametro delle particelle e da numerosi altri parametri tra cui lunghezza dell'onda incidente ed indice di rifrazione delle particelle. La misura dipende sia dalla natura che dalla granulometria del particolato. Gli studi effettuati sui nefelometri mostrano una notevole variabilità della concentrazione sulle particelle fini, con un'incertezza a volte fino a 20-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Queste differenze di risposte sono imputabili all'umidità presente sul particolato, che contribuisce fortemente alla diffusione della luce (5-20%). Per attenuare questo effetto si preriscalda l'aria in ingresso. Tale operazione comporta, però, l'evaporazione dei composti volatili e causa, quindi, una sottostima del valore finale di concentrazione.

3.3. NORMATIVA ITALIANA

DECRETO MINISTERIALE n.60 del 2002 capo IV

(materiale particolato)

Il **Decreto Ministeriale n.60 del 2 aprile 2002** è la norma che definisce, per il PM_{10} e per altri inquinanti, i valori limite, i margini di tolleranza, il termine entro il quale il limite deve essere raggiunto, i criteri per la raccolta dei dati di qualità dell'aria ed i metodi di riferimento per il campionamento.

Il DM n.60 introduce il $\text{PM}_{2,5}$ e definisce:

- PM_{10} : la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale di diametro aerodinamico di 10 μm , con un'efficienza di campionamento pari al 50%;
- $\text{PM}_{2,5}$: la frazione di materiale particolato sospeso in area ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale di diametro aerodinamico di 2,5 μm , con un'efficienza di campionamento pari al 50%.

Come si vede dalla Tabella 8 e dalla Figura 25, il D.M. 60 del 2002, recependo quanto prescritto nella Direttiva Europea 99/30/CE, associa ai valori limite per la protezione della salute umana dei margini di tolleranza, le modalità di riduzione di tale margine e la data alla quale i valori limite devono essere raggiunti.

Considerando la progressione della somma del limite più il margine di tolleranza per la media annuale, valore che decresce negli anni, si arriva ad avere, nella data di transizione tra la cosiddetta fase 1 e la successiva fase 2, un salto netto di 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ossia si passa da 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al 1/01/2005 (secondo quanto stabilito nella fase 1) a 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sempre a partire dal 1/01/2005 (secondo i valori nella fase 2).

VALORI LIMITE PER IL MATERIALE PARTICOLATO PM₁₀				
<i>D.M. 60 del 2002</i>	<i>Periodo di mediazione</i>	<i>Valori limite</i>	<i>Margine di tolleranza</i>	<i>Data di raggiungimento valore limite</i>
FASE 1				
Val. limite per la protezione della salute umana a 24 h	24 h	50 µg/m ³ da non superare più di 35 volte per anno civile	50% del val. limite, che viene ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005	1/01/05
Val limite per la protezione della salute umana annuale	Anno solare	40 µg/m ³	20% del val. limite, che viene ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005	
FASE 2				
Val. limite per la protezione della salute umana a 24 h	24 h	50 µg/m ³ da non superare più di 7 volte l'anno	Da stabilire in modo che sia equivalente al valore limite della fase 1	1/01/10
Val. limite per la protezione della salute umana a 24 h	Anno solare	20 µg/m ³	10 µg/m ³ al 1° gennaio 2005 con riduzione ogni 12 mesi successivi, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2010	

Tabella 8. Valori limite per il materiale particolato PM₁₀ nel D.M. 60 del 2002.

Per quanto riguarda il PM₁₀, il D.M. 60 del 2002 stabilisce per la protezione della salute umana due valori limite, sulla media delle 24 ore:

- ³/₄ concentrazione media annua: 40 µg/m³;
- ³/₄ concentrazione giornaliera: 50 µg/m³ da non superare più di 35 volte.

L'US EPA (NAAQS) indica come limiti per il PM₁₀ il valore di 150 µg/m³ in un giorno; per il PM_{2,5} i valori 15 µg/m³ in un anno e 35 µg/m³ in un giorno.

L'OMS ha indicato i seguenti valori guida [WHO, 2006]:

- PM_{2,5}: 10 µg/m³ come media annuale e 25 µg/m³ come media giornaliera;
- PM₁₀: 20 µg/m³ come media annuale e 50 µg/m³ come media giornaliera.

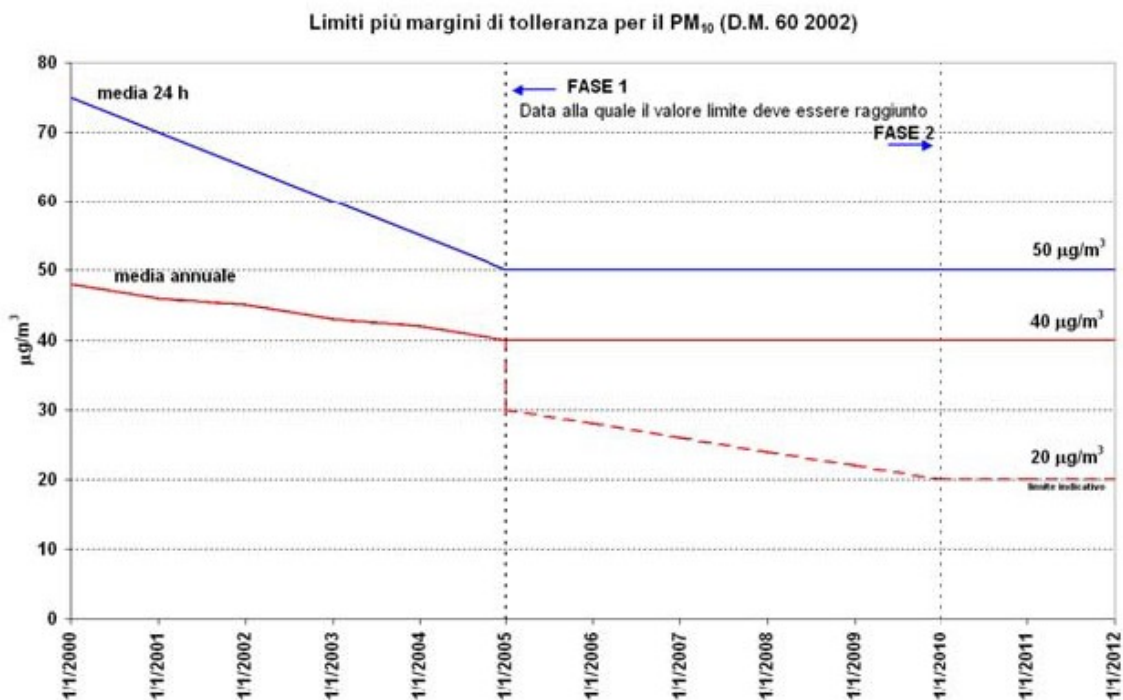


Fig. 25. Passaggio dalla fase I alla fase II nei limiti stabiliti dal D.M. 60 del 2002.

3.4. LA NUOVA DIRETTIVA EUROPEA

Nel **2005** è stata redatta una proposta di **Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio** relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.

Nel **2007** anche la **Commissione Europea** ha espresso il suo parere positivo riguardo a tale proposta. La proposta si concentra sulla semplificazione della normativa in vigore, infatti riunisce in un testo unico la **Direttiva Quadro del 1996** e le tre direttive derivate.

Rivede gli standard per la concentrazione in aria del PM₁₀ e ne introduce di nuovi per il PM_{2,5} e, inoltre, riorganizza in un unico processo informativo, che avverrà in via telematica, gli attuali due flussi di informazione sulla qualità dell'aria (flusso informativo e flusso normativo) tra Commissione Europea e Stati Membri.

I limiti imposti dalla nuova normativa sono:

- un valore limite annuale per il PM₁₀ di 40 µg/m³ al 1° gennaio 2010 con un 20% di tolleranza senza una specifica data di scadenza. Questo significa in realtà un valore limite di 48 µg/m³;
- un valore limite del PM₁₀ per le 24 ore di 50 µg/m³ con 35 eccedenze annuali, ma con il 50% di tolleranza senza una specifica scadenza;
- viene introdotto un "tetto" annuale di PM_{2,5} obbligatorio per legge pari a 25 µg/m³ da introdurre dal 1° gennaio 2010 con il 20% di tolleranza (30 µg/m³ effettivi), da ridurre di 1 µg/m³ ogni anno, fino a raggiungere nel 2010 il livello di 25 µg/m³;

Capitolo 3

- in risposta ai dati scientifici che dimostrano la natura continua del rapporto concentrazione-risposta tra $PM_{2,5}$ e mortalità, la Commissione propone, inoltre, un programma di “annullamento del divario” (gap closure) per arrivare a ridurre del 20% la media del $PM_{2,5}$ nel 2018/2020, rispetto al periodo di riferimento 2008-2010. Tale riduzione deve essere perseguita nei luoghi dove la media annuale di $PM_{2,5}$ è già di $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ o inferiore.

Rimangono in vigore gli attuali valori limite fissati dalla normativa precedente per il PM_{10} , tranne il valore limite annuale indicativo di $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il 2010 che è stato cancellato. Questa cancellazione rappresenta una significativa riduzione delle ambizioni previste nella Direttiva precedente. Inoltre gli Stati Membri sono tenuti a predisporre e applicare piani e programmi per eliminare eventuali mancanze di conformità. D'altra parte, se gli Stati Membri avranno adottato tutti i provvedimenti ragionevolmente possibili, la Commissione proporrà che essi possano prorogare la data di conseguimento degli obiettivi fissati nelle zone dove i valori limite non risultano ancora soddisfatti, a condizione che siano rispettati alcuni criteri.

Per quanto riguarda il $PM_{2,5}$, la proposta fissa obiettivi comunitari per ciascuno Stato Membro, ma lascia alle autorità di ciascuno di essi la facoltà di decidere i mezzi più opportuni per conseguire gli obiettivi preposti, garantendo così norme minime di qualità dell'aria per tutti i cittadini dell'UE. La proposta impone misurazioni nei siti di fondo a prescindere dalla concentrazione per il $PM_{2,5}$. Si tratta di informazioni essenziali per valutare i livelli più elevati nelle zone più inquinate (come il fondo urbano, i siti connessi ad attività industriali, i siti relativi al traffico), determinare il possibile contributo dato da inquinanti atmosferici trasportati su lunghe distanze e contribuire all'analisi della ripartizione tra le varie fonti. I monitoraggi, nei siti di fondo, sono fondamentali per capire il comportamento di inquinanti specifici come il particolato e per utilizzare maggiormente le tecniche di modellizzazione anche nelle zone urbane. La misurazione del $PM_{2,5}$ deve comprendere almeno la concentrazione di massa ed i componenti più opportuni per determinarne la composizione chimica.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM_{10} è descritto nella norma UNI EN 12341:1999 *“Qualità dell'aria – Procedura di prova in campo per dimostrare l'equivalenza di riferimento dei metodi di campionamento per la frazione di PM_{10} delle particelle”*.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del $PM_{2,5}$ è descritto nella norma EN 14907:2005 *“Standard gravimetric measurement method for the determination of the $PM_{2,5}$ mass fraction of suspended particulate matter in Ambient air”*.

I Paesi Membri possono utilizzare qualsiasi altro metodo di campionamento, per il quale riescano a dimostrare un rapporto coerente con il metodo di riferimento prescritto.

La proposta della Direttiva Europea sul particolato, pubblicata il 21 settembre 2005, è stata fortemente criticata dalla comunità scientifica europea, poiché viene rimandata al 2010 (con ampia tolleranza) l'applicazione dei valori limite per il PM_{10} già previsti dalla Direttiva del 1999 e viene proposto un valore limite per il $PM_{2,5}$ ancora troppo elevato.

3.5. LA NORMA TECNICA UNI EN 12341: 2001

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM₁₀ è definito dalla **normativa UNI EN 12341 “Air Quality “Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods”**. La norma descrive il metodo di riferimento ed il procedimento per prove in campo atte a dimostrare l’equivalenza dei metodi di misurazione, rispetto al metodo di riferimento per la determinazione del particolato in sospensione PM₁₀. Il procedimento descritto è un metodo pratico, che permette alle istituzioni o alle industrie europee di valutare eventuali sistemi di prelievo in condizione ambiente.

Un tipico sistema di campionamento delle polveri comprende: una testa di prelievo o di campionamento, un sistema di accumulo ed un sistema di misura.

- La *testa di campionamento* serve a selezionare le particelle del taglio desiderato, 10 µm o 2,5 µm, e funziona ad alto, medio e basso volume, quindi con un flusso di campionamento alto, medio, o basso, secondo le condizioni sperimentali. Le teste indicate nella norma EN 12341 sono teste di riferimento e, quindi, non richiedono certificazione da parte dei Laboratori Primari di Riferimento. Quelle più usate e certificate sono le EPA (americane) e CEN (europee).

- Il *sistema di accumulo* consente di adsorbire il PM₁₀ sul filtro a portata volumetrica costante in ingresso, con l’inconveniente di generare calore. La conseguenza può essere l’evaporazione della frazione volatile ed una sottostima del PM₁₀ misurato. Perciò il sistema di campionamento dovrebbe funzionare a temperatura ambiente o con un sistema aggiuntivo di raffreddamento.

In realtà le cause di sottostima del campione sono diverse:

- Durante il processo di accumulo del particolato, quando viene rimossa l’acqua liquida, insieme ad essa vengono allontanate tutte quelle sostanze, organiche ed inorganiche, dotate di elevata volatilità;
- Il campionamento di particelle acide insieme a quelle basiche, fa sì che il campionamento stesso risulti neutralizzato;
- L’interazione tra componenti gassose del particolato e particolato stesso può essere evitato solo rimuovendo la componente gassosa a monte del sistema di accumulo delle particelle.

Il campionatore “ideale” dovrebbe:

- Caratterizzare il diametro delle particelle con risoluzione ottima;
- Lasciare inalterate le proprietà fisiche e chimiche del campione raccolto;
- Determinare la concentrazione e la natura chimica del particolato PM₁₀, in tempo reale;
- Prevedere un intervento minimo dell’operatore, oltre a costi accettabili.

Nei campionatori, la frazione PM₁₀ aspirata viene trasportata su un mezzo filtrante a temperatura ambiente. La determinazione della quantità di massa PM₁₀ viene eseguita calcolando la differenza fra il peso del filtro campionato ed il peso del filtro bianco. La linea

Capitolo 3

di prelievo, che porta il campione sul filtro, deve essere tale che la temperatura dell'aria in prossimità del filtro non ecceda di oltre 5°C la temperatura dell'aria ambiente e che non ci siano ostruzioni o impedimenti fluidodinamici, tali da provocare perdite quantificabili sul campione di particolato PM₁₀. Il campionatore deve essere dotato di un sistema automatico per il controllo della portata volumetrica, che deve rimanere costante fino ad una caduta di pressione sul mezzo filtrante pari a 25 kPa, in corrispondenza di un valore di portata volumetrica di 2,3 m³/h. La portata deve essere misurata in continuo ed il suo valore non deve differire più del 5% dal valore nominale, mentre il coefficiente di variazione "CV" (Deviazione Standard divisa per la media) della portata misurata sulle 24 ore non deve superare il 2% dal valore letto. Il campionatore deve essere dotato di sensori per la misura della caduta di pressione sul filtro e deve essere in grado di registrarli all'inizio della fase di campionamento e immediatamente prima del termine (controllo di qualità sulla tenuta dinamica del protafiltra e sull'integrità del filtro durante la fase di campionamento). Il campionatore deve essere in grado di interrompere il campionamento, se il valore della portata devia dal valore nominale per più del 10% e per un tempo superiore a 60 secondi. Il campionatore deve essere in grado di misurare la temperatura dell'aria campionata in prossimità del mezzo filtrante nell'intervallo -30°C ÷ +45°C, sia in fase di campionamento che di attesa, e deve essere in grado di attivare un allarme se la temperatura in prossimità del mezzo filtrante eccede oltre la temperatura ambiente per più di 5°C per più di 30 minuti consecutivi.

Sul campionatore devono essere eseguite le seguenti procedure di controllo:

- Controllo sulla tenuta del sistema pneumatico: deve essere possibile verificare che il sistema pneumatico non presenti perdite superiori ai 0,01 m³/h quando il filtro di campionamento viene sostituito con una membrana e tenuta. Questo controllo deve essere eseguito almeno all'inizio e alla fine di ogni campagna ed ogni qual volta viene eseguita una manutenzione sullo strumento.
- Controllo sull'accuratezza della misura: per la calibrazione o la verifica dell'accuratezza del sistema di misura di portata utilizzato nel campionatore, è necessario utilizzare un misuratore di portata riferibile. Con questa procedura deve essere verificato che il campionatore misuri la portata con un'accuratezza almeno del 2% del valore letto. Questo controllo deve essere eseguito almeno all'inizio ed alla fine di ogni campagna di misura e, comunque, ogni qual volta venga eseguita una manutenzione. La risposta dei sensori di pressione e temperatura deve essere controllata almeno all'inizio ed alla fine di ogni campagna di misura ed ogni qual volta venga eseguita una manutenzione sullo strumento.

Esistono due diversi tipi di sistemi d'accumulo: cicloni e impattori.

Il principio su cui si basano i **cicloni** è quello della forza centrifuga: tutte le particelle di un flusso d'aria si muovono lungo un percorso elicoidale, dove la forza centrifuga opera la separazione tra le particelle più grandi sulla superficie interna del ciclone, e quelle più piccole su di un filtro posto a valle del ciclone stesso. Essi hanno grandi capacità di carico, ma non consentono di ottenere un punto di taglio netto.

Il principio su cui si basano gli **impattori**, invece, è il principio d'inerzia: tutte le particelle di un flusso d'aria, passano in una serie d'ugelli d'accelerazione, alla cui uscita vi è una brusca deviazione. Le particelle di più grandi dimensioni seguono la deviazione e si depositano sulle pareti interne del campionatore (costituite in genere da Mylar, acciaio inossidabile e vetro), quelle più piccole, invece, non sono in grado di seguire la deviazione e vengono assorbite su di un filtro. Si opera in questo modo la selezione.

Capitolo 3

Esistono in commercio diversi dispositivi:

- sistema a basso volume: campionatore LVS-PM₁₀ (Fig. 26 e Fig. 27) raccolgono modeste quantità di PM (pochi mg) ed utilizzano filtri di piccole dimensioni (diametro pari a 47 mm) di svariata tipologia, adatti a numerose tecniche di laboratorio;

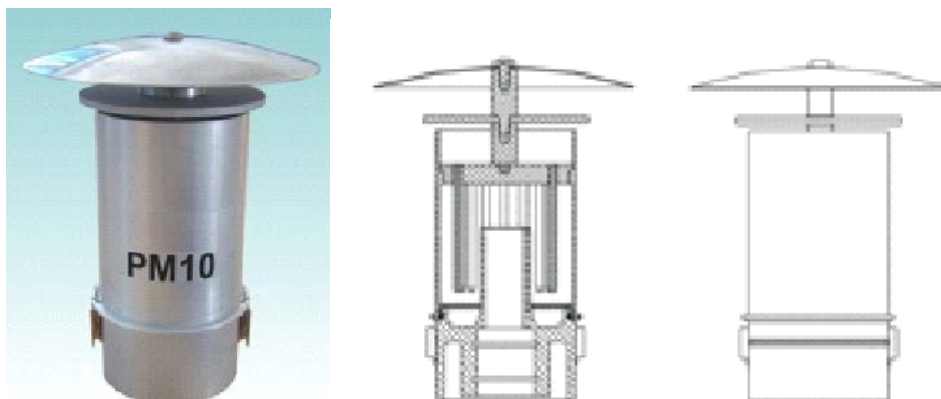


Fig. 26. Impattatore LVS per PM₁₀ - EN 12341 (2.3 m³/h).

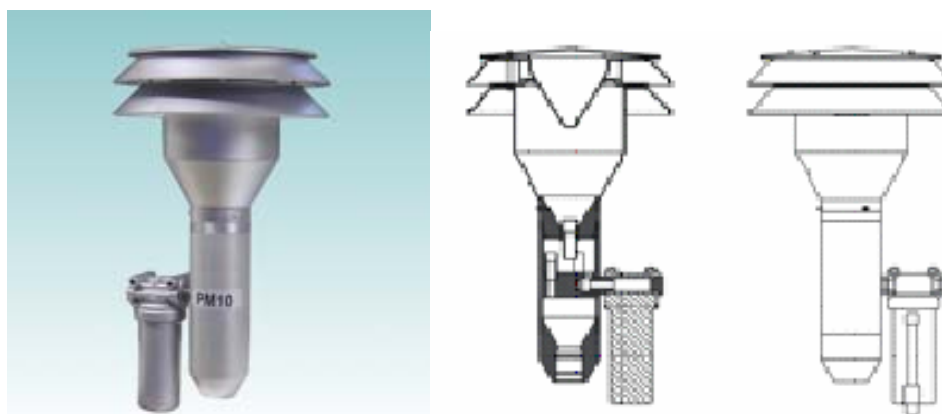


Fig. 27. Impattatore LVS per PM₁₀ - US-EPA (1 m³/h).

- sistema ad alto volume: campionatore HVS-PM₁₀ (Fig. 28 e Fig. 29) raccolgono grandi quantità di PM ed utilizzano filtri di grandi dimensioni (diametro pari a 150 mm), permettendo, così, di suddividere il campione in più parti da sottoporre ad analisi diverse o alla stessa analisi da parte di più laboratori. Utilizzano prevalentemente filtri in fibra;
- sistema ad altissimo volume: campionatore WRAC-PM₁₀.

Nella norma sono definiti i criteri di progettazione per i campionatori di riferimento. In particolare, per quanto riguarda il campionatore LVS-PM₁₀ il particolato viene aspirato attraverso l'apertura circonferenziale posta tra l'alloggiamento e la piastra circolare. L'apertura di aspirazione deve essere protetta da pioggia e neve mediante un'apposita copertura. All'interno dell'orifizio di prelievo, il flusso d'aria viene accelerato attraverso 8 ugelli impattori, per poi essere diretto verso la superficie d'impatto. In seguito, il flusso d'aria passa attraverso un tubo d'areazione che conduce al supporto del filtro. Quest'ultimo deve essere adatto all'inserimento di filtri circolari aventi un diametro compreso tra 47 mm e 50 mm. Il diametro di area libera per il passaggio dell'aria campionata attraverso il filtro deve

Capitolo 3

essere compreso tra 40 mm e 41 mm. Gli ugelli impattori e la superficie d'impatto devono essere puliti regolarmente. Inoltre, la superficie d'impatto deve essere lubrificata, preferibilmente con un lubrificante siliconico per vuoto.

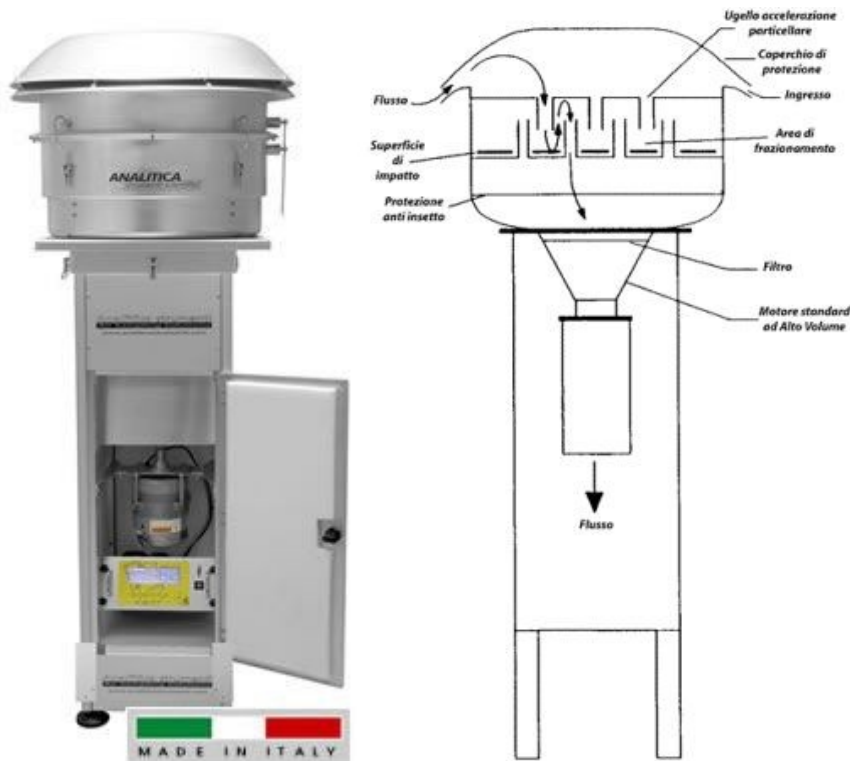


Fig. 28. Impattore HVS per PM_{10} - Flusso di campionamento: $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$ [www.analiticastrumenti.it].

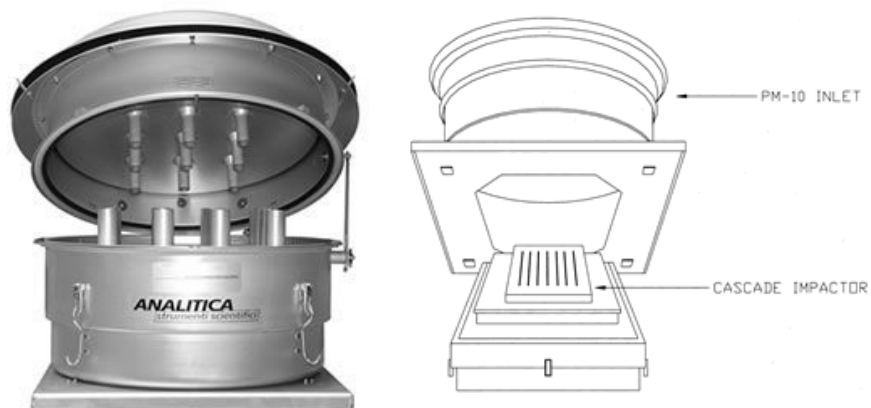


Fig. 29. Particolare dell'impattore HVS per PM_{10} [www.analiticastrumenti.it].

La pulizia e la lubrificazione devono essere effettuate almeno ogni 20 prelievi. A seconda della concentrazione di PM_{10} la pulizia e la lubrificazione devono essere effettuate più frequentemente (per esempio solo ogni 5 prelievi). Al fine di facilitare le operazioni di pulizia e lubrificazione, l'orifizio d'ingresso deve essere progettato in modo tale da poter estrarre la piastra d'impatto dall'alloggiamento. Per esempio, l'orifizio d'ingresso e il supporto del filtro possono essere realizzati in Alluminio anodizzato e acciaio inossidabile; il supporto del filtro può anche essere costituito di materiale plastico (policarbonato).

Capitolo 3

Le prestazioni generali degli apparecchi campionatori di riferimento sono:

- Sistema LVS-PM₁₀ deve funzionare con una portata costante di $2,3 \pm 2\%$ m³/h;
- Sistema HVS-PM₁₀ deve funzionare con una portata costante di $68 \pm 2\%$ m³/h;
- Sistema WRAC-PM₁₀ deve funzionare con una portata costante di $77,9 \pm 2\%$ m³/h.

Per far funzionare i campionatori di riferimento HVS-PM₁₀ e WRAC-PM₁₀, devono essere impiegati compressori aventi una portata di aspirazione maggiore di 100 m³/h, mentre per il sistema LVS-PM₁₀ deve essere impiegata una pompa per vuoto a pale in carbonio avente una portata maggiore di 3 m³/h. Tra il filtro e la pompa per il vuoto, o il compressore, deve essere installato un sensore di portata in modo da ottenere una corretta misurazione del flusso d'aria. Si deve, inoltre, verificare con attenzione che tutti i condotti d'aria tra supporto del filtro, sensore di portata e pompa o compressore siano assolutamente a tenuta stagna.

● Il principio di misurazione si basa sulla raccolta di PM₁₀ su un filtro e sulla determinazione della sua massa per via gravimetrica. Prima di avviare il campionamento è importante ispezionare il **filtro** per verificare che non ci siano perdite o particelle estranee ed altre imperfezioni e preparare un foglio raccolta dati per ciascun filtro contrassegnato con un numero di identificazione. I filtri devono essere condizionati immediatamente prima di effettuare le pesate (pre - campionamento e post - campionamento) alle seguenti condizioni:

- temperatura di condizionamento: $20 \pm 1^\circ\text{C}$;
- tempo di condizionamento: 48h;
- umidità relativa: $50 \pm 5\%$.

I filtri nuovi sono conservati nella camera di condizionamento fino alla pesata pre-campionamento. Le pesate pre e post-campionamento devono essere eseguite con la stessa bilancia e, possibilmente, dallo stesso operatore, utilizzando una tecnica efficace a neutralizzare le cariche elettrostatiche sul filtro. I filtri devono essere maneggiati con cura, utilizzando pinzette e guanti per evitare di trasferire impurità sul filtro; successivamente s'inserisce il filtro pesato in un apposito contenitore nel campionatore chiamato "porta-filtro".

Nella fase di settaggio iniziale dello strumento s'inserisce la durata del prelievo, il valore di flusso costante di aspirazione della pompa, il valore del minimo flusso di aspirazione al di sotto del quale il campionatore interrompe automaticamente il prelievo per un'eccessiva perdita di carico sul filtro, la temperatura di normalizzazione. Non è necessario misurare nel luogo di campionamento temperatura o pressione, se l'indicatore di portata del campionatore effettua una correzione automatica per la temperatura e la pressione, rispetto ai valori normali di riferimento (0°C , 101325 Pa). Se la portata risulta non compresa nell'intervallo di accettabilità specificato nella fase di settaggio dello strumento, si dovranno controllare le presenze di eventuali perdite e, se necessario, si dovrà aggiustare la portata al valore desiderato. La durata del campionamento è di 24 ore continuative. Il campionamento deve essere di tipo sistematico, con frequenza costante distribuita nel corso dell'intero anno. Alla fine del campionamento si dovrà trasportare al più presto il filtro di campionamento nell'ambiente destinato al condizionamento dei filtri, per garantire l'equilibrio termico e la successiva misura gravimetrica. I filtri dovranno rimanere nell'ambiente di condizionamento, con condizioni di temperatura e umidità controllate per 48 ore, nelle stesse condizioni di umidità e temperatura utilizzate per il condizionamento del filtro prima del campionamento. Immediatamente dopo il condizionamento, si dovrà pesare il filtro registrando la massa dopo il campionamento ed il numero di identificazione del filtro.

La **bilancia analitica** deve almeno avere una risoluzione di 10 µg; le procedure di pesata devono essere eseguite in un ambiente con condizioni di temperatura e umidità relativa corrispondenti a quelle di condizionamento dei filtri. La bilancia deve essere calibrata

Capitolo 3

immediatamente prima di ogni sessione di pesata ad un valore corrispondente mediante campioni di massa riferibili. Il controllo di qualità sulla procedura di pesata richiede:

- Valutazione della precisione durante le fasi di pesata (pre e post-campionamento). La pesata di ogni filtro della serie deve essere ripetuta almeno due volte. La deviazione standard delle differenze fra le pesate ripetute non deve superare il valore di 20 µg su almeno tre pesate;
- Controllo dell'accuratezza: prima di ogni singolo gruppo di pesate l'accuratezza della bilancia deve essere controllata utilizzando campioni di massa riferibili. Come ulteriore controllo di qualità è necessario utilizzare almeno due filtri bianchi di laboratorio, la cui pesata deve essere ripetuta ogni volta che si effettua un gruppo di pesate (pre e post-campionamento). Lo scostamento nei valori delle pesate dei bianchi di laboratorio fornisce informazioni sull'accuratezza della misura della massa del materiale particolato raccolto. La deviazione da associare alla misura è quella ricavata dall'analisi statistica dell'insieme delle pesate fatte nella sessione di misura.

Il metodo di prova in campo impone la selezione dei siti di prova tenendo conto dell'integrità del sito su scala macro - ambientale (tipo di ubicazione) e su scala micro - ambientale (area immediatamente circostante la stazione di misura). Su scala macro - ambientale il luogo di campionamento deve essere scelto in modo tale da rappresentare sia situazioni che s'incontrano comunemente, sia situazioni estreme. Su scala micro - ambientale devono essere rispettate almeno le seguenti regole di base:

- Il flusso intorno all'orifizio d'ingresso del campionatore non deve essere in alcun modo disturbato e non devono esserci ostacoli (balconi, alberi, superfici verticali o pareti, ecc.), che possano influenzare il flusso d'aria in prossimità dei campionatori;
- Gli orifizi d'ingresso devono essere collocati ad una distanza sufficiente gli uni dagli altri, in modo da evitare interferenze reciproche sul campionamento (per esempio un campionatore non deve trovarsi nelle vicinanze dello scarico della pompa dell'altro);
- Tutti gli orifizi d'ingresso devono trovarsi alla stessa altezza (tra 1,5 e 8 m) dal suolo;
- Gli orifizi d'ingresso devono essere posizionati lontano da sorgenti locali di particolato, al fine di evitare che nubi di polvere possano entrare direttamente nel campionatore.

L'equivalenza di un campionatore con lo strumento di riferimento dipende da:

- Comparabilità del campionatore in esame: l'incertezza dei risultati, ottenuti da misurazioni doppie con i campionatori in esame, viene usata come misura idonea per valutarne la comparabilità. Ovviamente esemplari diversi dello stesso tipo di campionatore dovrebbero comportarsi allo stesso modo durante il prelievo della stessa frazione di SPM (particolato in sospensione);
- Comparabilità del campionatore in esame con il campionatore di riferimento: idealmente il campionatore in esame e quello di riferimento dovrebbero prelevare la stessa frazione di SPM (vale a dire PM₁₀). Quindi la funzione di equivalenza al riferimento osservata $y = f(x)$, che descrive il rapporto tra le concentrazioni misurate con il campionatore in esame y e quello di riferimento x , dovrebbe avvicinarsi alla funzione ideale $y = x$ nella misura richiesta dagli obiettivi di qualità dell'utilizzatore.

3.6. LA NORMA TECNICA UNI EN 14907: 2005

La norma tecnica **UNI EN 14907: 2005** descrive un metodo normalizzato per la determinazione della concentrazione in massa del $PM_{2,5}$ in sospensione in aria ambiente, mediante campionamento del particolato su filtri e pesature degli stessi su bilancia analitica.

La norma contiene:

- Procedura per determinazione gravimetrica della concentrazione di $PM_{2,5}$ usando singoli filtri;
- Sommario delle caratteristiche/prestazioni del metodo gravimetrico, dedicando un capitolo specifico alla determinazione dell'incertezza di misura;
- Procedure per determinare l'equivalenza di tecniche non gravimetriche per la misura di concentrazione di $PM_{2,5}$, rispetto al metodo gravimetrico di riferimento definito metodo standard.

Le caratteristiche prestazionali e di precisione descritte nella norma sono state determinate attraverso nove prove, effettuate in Europa in nove luoghi differenti, in modo da comparare diverse condizioni ambientali.

Per quanto riguarda il metodo standard la norma impone che le misure siano effettuate per un periodo di 24h, e le concentrazioni siano espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La norma indica anche un range caratteristico di concentrazioni entro cui è riconosciuta l'applicabilità del metodo di prelievo: la soglia inferiore è di $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la soglia superiore di $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Benché il campione non sia convalidato per concentrazioni superiori, l'applicazione potrebbe essere estesa a livelli di concentrazioni ambientali di circa $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nel caso in cui si utilizzino filtri in fibra di vetro o quarzo.

Nella norma sono descritte due tipologie di teste di campionamento di riferimento:

- Sistema LVS a basso volume con flusso di campionamento di $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ (Fig. 26 e 27);
- Sistema HVS ad alto volume con flusso di campionamento di $30 \text{ m}^3/\text{h}$ (Fig. 28 e 29).

Esistono metodi di determinazione della concentrazione di $PM_{2,5}$, diversi dal metodo gravimetrico, che si basano sull'uso di microbilance inerziali, sull'attenuazione BETA o su tecniche ottiche. La procedura di equivalenza di questi metodi rispetto al metodo standard è stata redatta da un gruppo di lavoro della Comunità Europea, composto appositamente. Questo gruppo, nelle "**Linee guida per la dimostrazione di equivalenza**", ha descritto i principi e le metodologie più idonee per la determinazione dell'equivalenza tra i metodi.

La dimostrazione di equivalenza può essere fatta in due modi:

- Prove di laboratorio, dove vengono considerate le fonti di incertezza e loro contributi;
- Prove in loco dove il metodo dell'equivalenza viene esaminato parallelamente al metodo standard.

Le prove di laboratorio vengono effettuate solo nel caso in cui il metodo in esame coinvolga differenze leggere rispetto al metodo standard ("variazione su tema"), in caso contrario si ha bisogno di prove in situ, confrontando direttamente il metodo in esame ed il metodo gravimetrico.

3.7. CAMPIONAMENTO E MISURAZIONE DI PM_{2,5} **SECONDO LA DIRETTIVA CE**

Decisione della Commissione (Comunitaria) del 16 gennaio 2003 sugli orientamenti per un metodo di riferimento provvisorio per il campionamento e la misurazione delle PM_{2,5} in applicazione della Direttiva 1999/30/CE (2003/37/CE).

Per comprendere l'importanza di una tale Decisione Comunitaria, si devono considerare i non pochi problemi che gli addetti ai lavori incontrano nella determinazione della concentrazione di massa delle PM_{2,5}, imputabili per lo più al metodo di misura utilizzato e alla relativa strumentazione. Infatti, studi condotti in vari Paesi dell'UE hanno evidenziato che si possono ottenere notevoli differenze tra i risultati dei campionatori manuali di PM_{2,5}, con scarti del 30%. Questo chiarisce perché sia necessario stabilire un metodo che consenta di stabilire lo strumento di misura più adeguato, da usare di volta in volta, e che fornisca valori sulle concentrazioni delle polveri confrontabili, indipendentemente, dal punto in cui si effettua la misurazione.

Le cause delle differenti misurazioni sono attribuibili a:

- Difetti del filtro: perdite per evaporazione durante il campionamento o condizionamento del filtro;
- Difetti del dispositivo di separazione granulometrica: concezione inadeguata o modifiche del taglio dovute ad un cattivo controllo del flusso volumetrico e deposito di particelle sulla superficie di impatto;
- Difetti dovuti alla configurazione del sistema di campionamento: deposito di particelle nel tubo di campionamento, specialmente nel caso di tubi lunghi o ricurvi. Si deve tener presente che la frazione fine PM_{2,5} è più ricca di sostanze semivolatili (nitrato d'ammonio, composti organici) a differenza del particolato di diametro compreso tra PM₁₀ e PM_{2,5}, che è costituito prevalentemente da composti inerti, come silice, ossidi metallici, ecc. Per questo motivo i problemi legati alle perdite di sostanze semivolatili, già osservati nel campionamento del PM₁₀, possono essere ancor più pronunciate per le misurazioni del PM_{2,5}. Le perdite di particelle sono legate essenzialmente alla composizione degli aerosol ed alla presenza di particelle volatili, ma anche la differenza di temperatura tra quella ambiente e quella di campionamento gioca un ruolo essenziale sul risultato della misurazione. E' lecito, quindi, pensare che si possono avere notevoli variazioni stagionali e geografiche. Si può, infatti, prevedere che, se si riscalda il sistema di campionamento, la concentrazione di PM_{2,5} misurata sarà notevolmente più bassa rispetto al sistema mantenuto in condizioni ambiente.

Tale Decisione della Commissione in conformità alla procedura indicata dalla **Direttiva 1999/30/CE**, concernente i valori limite di qualità dell'aria per il biossido di zolfo, il biossido d'azoto, gli ossidi d'azoto, le particelle ed il piombo, si pone lo scopo ben preciso di fornire orientamenti agli Stati Membri su un metodo di riferimento provvisorio per il campionamento e la misurazione di PM_{2,5}, in mancanza di un metodo di riferimento.

In particolare, l'obiettivo è di fornire ai responsabili della gestione della qualità dell'aria ambiente ed agli operatori delle reti alcune raccomandazioni sulla scelta degli strumenti di misurazione di PM_{2,5} previsti dalla **Direttiva Europea 1999/30/CE**. Le raccomandazioni non

valgono per altre possibili applicazioni finalizzate ad obiettivi di misurazione differenti, come, ad esempio, attività di ricerca o misure indicative.

Ai sensi dell'**articolo 5** della **Direttiva 1999/30/CE** «*gli Stati Membri garantiscono che vengano installate e gestite stazioni di misurazione per fornire dati sulle concentrazioni delle particelle $PM_{2,5}$. Il numero e l'ubicazione delle stazioni di misurazione di $PM_{2,5}$ sono determinati dagli Stati Membri in modo rappresentativo delle concentrazioni di $PM_{2,5}$ sul proprio territorio nazionale. Ove possibile, i punti di campionamento devono avere la stessa ubicazione dei punti di campionamento per il PM_{10}* ».

L'articolo 7 aggiunge che «*il (...) metodo di riferimento provvisorio per il campionamento e la misurazione di $PM_{2,5}$ è indicato nella sezione V dell'allegato IX*».

In questo contesto normativo è il **Comitato Europeo di Normazione (CEN)** che sta attualmente standardizzando un metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione di $PM_{2,5}$ a livello europeo, su mandato della Direzione Generale Ambiente. Il metodo di riferimento si basa sulla determinazione gravimetrica della frazione di $PM_{2,5}$ delle particelle atmosferiche, campionate in condizioni ambiente. In aggiunta, lo stesso gruppo di lavoro sta testando una serie di strumenti, dotati di dispositivi d'ingresso differenti e realizzati da produttori europei, oltre al campionatore di riferimento ufficiale del governo degli Stati Uniti (US Federal Reference Sampler) [Mottola, 2003].

3.8. DECRETO LEGISLATIVO 13 AGOSTO 2010 - N.155

Attuazione della Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.

Il Consiglio dei ministri ha approvato il Decreto Legislativo di recepimento della Direttiva comunitaria sulla qualità dell'aria (2008/50/CE), che disciplina l'intera materia della valutazione e gestione della qualità dell'aria nei paesi UE, sostituendo le disposizioni di attuazione della Direttiva 2004/107/CE. Il provvedimento fissa i valori e gli obiettivi di qualità dell'aria da raggiungere o da perseguire per biossido di zolfo, biossido di azoto, benzene, monossido di carbonio, piombo, particolato PM₁₀, particolato PM_{2,5} e l'ozono. Il Decreto Legislativo modifica la normativa preesistente, realizzando un quadro normativo unitario aggiornato alla luce dello sviluppo delle conoscenze in campo scientifico e sanitario e delle esperienze maturate.

Due gli obiettivi che vengono raggiunti:

- 1) Razionalizzare le attività di valutazione e di gestione della qualità dell'aria, secondo canoni di efficienza, efficacia ed economicità;
- 2) Responsabilizzare tutti i soggetti interessati all'attuazione delle nuove disposizioni sulla base di un preciso riparto delle competenze.

Tali finalità sono conseguite attraverso un processo di ottimizzazione delle attività e delle gestioni esistenti, senza prevedere oneri ulteriori rispetto al passato. E' prevista, inoltre, la possibilità di ricorrere a misure nazionali qualora, da un'apposita istruttoria, risulti che tutte le possibili misure individuabili dalle regioni nei piani di qualità dell'aria non siano risolutive, in quanto i superamenti sono causati, in modo decisivo, da sorgenti di emissione su cui le regioni non hanno competenza amministrativa e legislativa. In tal caso, si procede all'adozione di misure di carattere nazionale sulla base dei lavori di un comitato da istituire presso la Presidenza del Consiglio dei Ministri.

Alcuni punti fondamentali del Decreto riguardano:

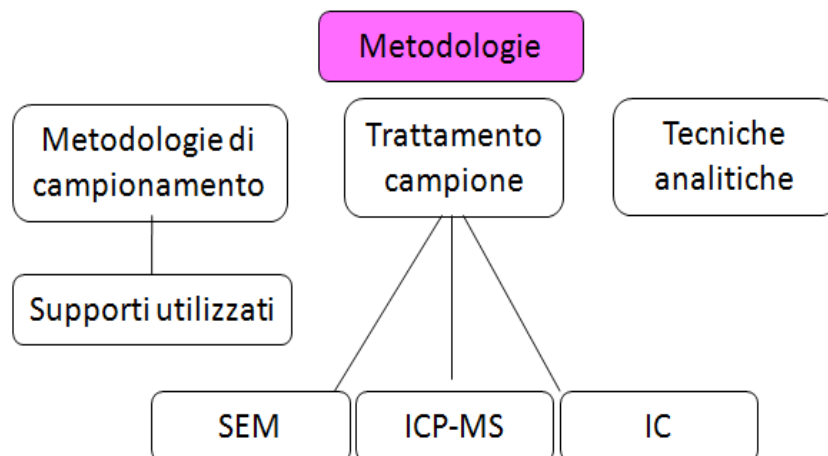
- Individuare obiettivi di qualità dell'aria ambiente volti a evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso;
- Valutare la qualità dell'aria ambiente sulla base di metodi e criteri comuni su tutto il territorio nazionale;
- Mantenere la qualità dell'aria ambiente, laddove buona, e migliorarla negli altri casi;
- Adottare piani e misure per il raggiungimento dei valori limite e dei livelli critici, per il perseguimento dei valori obiettivo e per il mantenimento del relativo rispetto;
- Definire criteri per limitare la circolazione dei veicoli a motore e dei combustibili generatori di calore, limitare le emissioni in atmosfera degli impianti di trattamento dei rifiuti e durante particolari attività, quali cantiere, agricoltura, allevamenti, navi all'ormeggio;
- Ridurre la concentrazione dell'esposizione per il PM_{2,5}.

Capitolo 4

Metodologie di campionamento e tecniche analitiche

Le analisi condotte tra il 2009 e il 2011 hanno richiesto l'utilizzo di varie tecniche di campionamento e di analisi, a seconda del progetto.

La maggior parte delle analisi sono state svolte presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, tranne le analisi al SEM che sono state eseguite presso il Centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Ferrara e presso i laboratori FENAC dell'Università di Birmingham (UK).



4.1. METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO

Gli strumenti utilizzati per i diversi campionamenti sono stati:

- Campionatori alto volume Andersen
- Cascade Impactor;
- Contatore di particelle;
- FAI HYDRA.

4.1.1. Campionatore alto volume

I campionatori HVS (EN-12341) Air Flow PM₁₀ e Air Flow PM_{2,5} sono stati utilizzati per il campionamento di particolato da spray marino e sabbie sahariane a Trisaia (Mt) nel 2010. HVS è un campionatore ad alto volume dedicato al campionamento di particelle PM₁₀ e PM_{2,5} (Fig. 30) con flusso di aspirazione di 1,27 m³/min, conforme alla normativa UNI-EN 12341 (*reference sample*) recepita nel DM 60/2002 ed alla US EPA CFR 40 parte 50.11. Sono dotati di controllo di flusso elettronico con sistema a tubo di venturi, conforme a quanto richiesto nella normativa ISO 5167, per la misura della portata mediante dispositivi a pressione differenziale ed alla rilevazione della pressione stessa su 4 punti per settore. Offrono all'utilizzatore la massima accuratezza per risultati sempre più affidabili. Tutta l'impostazione delle fasi di campionamento avviene mediante programmazione elettronica ed è possibile impostare campionamenti per tempo, volume, campionamenti ciclici, campionamenti da settore di quadrante. Tutti i dati rilevati sono memorizzati e trasferiti a PC: tempo di campionamento impostato, tempo residuo al campionamento, temperatura ambiente, temperatura della cabina, pressione barometrica atmosferica, flusso di campionamento, volume campionato, volume campionato normalizzato, anomalie di campionamento.



Fig. 30. Campionatore Alto Volume.

Struttura esterna campionatore	Alluminio anodizzato
Classe di isolamento	IP55
Flusso di campionamento	200-1300 litri/ minuto
Tipo di Filtro	Rettangolare 8x10 per PM ₁₀ e PM _{2,5} EN-12341
Controllo del flusso	Elettronico con dispositivo Venturi ISO 5167
Pompa aspirante	Soffiante a tre stadi ad induzione magnetica
Alimentazione	220 Volt/50 Hz
Assorbimento (Ampere)	15 allo start / 4 durante le fasi di esercizio
Dimensioni	120x37x37 cm
Peso	13,0 Kg
Conformità CE	per la sicurezza elettrica ed elettromagnetica
Massima rumorosità	65 dB in condizioni standard di funzionamento

4.1.2. Cascade Impactor

Strumento adottato per il campionamento del particolato solido aerodisperso durante le attività agricole nelle Valli del Mezzano nel Comune di Argenta (Fe) nel 2009.

Il Cascade Impactor è un impattore che permette il campionamento di aerosol e che consente di conoscerne la distribuzione dimensionale delle particelle [IUPAC, 1990].

Il Marple Cascade Impactor, è un impattore in serie, ovvero costituito da una serie di impattori disposti in ordine decrescente secondo le dimensioni di cutoff (Fig. 31), ed ogni impattore è detto *impactor stage*.

L'aria campionata entra nella cappa di aspirazione subendo un'accelerazione. La cappa serve ad eliminare ceneri e detriti dal campionatore, facendo passare solo le particelle più piccole del punto di cutoff. L'aria passa, attraverso le fessure più strette, e va verso il secondo impattore, su cui impattano le particelle che, avendo granulometria grossolana per quello stage, non riescono a passare oltre. Questo processo continua fino alla fine. La larghezza delle scanalature radiali è costante per ogni stage, ma più piccola per ogni fase successiva. La velocità del getto d'aria è più alta per ogni stadio successivo, e più piccole particelle acquisiranno uno slancio sufficiente per impattare sul filtro. Le particelle che attraversano tutti gli stage ed arrivano alla corsa finale, impattano sul filtro finale da 34 mm.

La portata tipica fissata è di 2 lpm (litri al minuto).



Fig. 31. Impattore a cascata Andersen Marple.

La separazione sequenziale divide l'intera distribuzione delle particelle di una serie di gruppi contigui in relazione al loro diametro aerodinamico. La frazione della massa totale, in ogni range delle dimensioni aerodinamiche, si può determinare dalle misure gravimetriche di ogni stage. Da questi dati si può anche determinare la distribuzione della massa del particolato.

4.1.3. Contatore di particelle

Il contatore di particelle HH 3016 IAQ è un sistema di analisi adatto per il conteggio delle particelle nell'aria in base alle dimensioni (Fig. 32).



Peso: 1.700 g

Flusso operativo: 2,1 l/min

Frazioni dimensionali:

0.3- 0.5- 1.0- 2.5- 10.

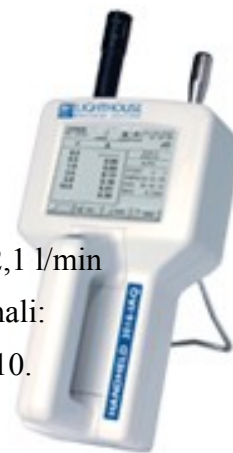


Fig. 32. Contatore di particelle utilizzato durante il campionamento in quota.

È uno strumento che converte l'energia di una particella nucleare in un impulso elettrico misurabile. Sono, quindi, rivelatori che consentono di conteggiare il numero di particelle, cariche o neutre, che attraversano una determinata zona o appartengono ad un determinato fascio. È costituito da un sensore ottico dentro il quale si trasmette luce emessa da un diodo laser, il cui raggio si adatta attraverso una serie di lenti e viene condotto al settore di analisi. Di seguito, la luce viene assorbita da un ricettore di luce. Nel momento in cui una particella accede al settore del sensore, disperde la luce del raggio laser. La luce dispersa si concentra, attraverso uno specchio, in una fotocellula. La grandezza del segnale elettrico, prodotto dalla fotocellula, dipende dalla dimensione della particella nel settore di analisi.

Caratteristiche: principio di misura ottico "light scattering" mediante diodo laser [Attalea]

Dimensioni delle particelle rilevate da 0.5 μm a 10 μm

Flusso 0.27 dm^3/min

Classi dimensionali rilevate PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_5 , PM_{10} , TSP

Temperatura operativa da 0°C a + 50°C

Range concentrazioni 0 – 1 mg/m^3

Intervallo di campionamento 2 min

Sensori Controllo della temperatura esterna e dell'umidità

Software proprietario per la conversione delle misure in massa

Grazie a questo strumento è stato possibile creare delle sezioni verticali (da 150 a 2400 metri di quota) delle caratteristiche dimensionali delle particelle di particolato solido aerodisperso e dei parametri meteorologici rilevati, quali temperature e umidità relativa.

Il contatore di particelle è stato utilizzato durante i sorvoli aerei nelle campagne dell'agricoltura, e per la campagna del monitoraggio del particolato sulla città di Trieste, in collaborazione con l'Istituto OGS di Trieste.

4.1.4. FAI HYDRA



E' un innovativo sistema di campionamento di materiale particellare su mezzi filtranti con misura di massa realizzata attraverso l'implementazione di un'avanzata ed esclusiva metodologia di misura β [FAI Instruments].

Due linee di prelievo indipendenti per il campionamento simultaneo su due membrane filtranti permettono di prelevare campioni con differenti tagli granulometrici (PM_{10} e $PM_{2,5}$) e di rimuovere gli errori caratteristici della fase di accumulazione (taglio granulometrico e rappresentatività chimica del campione), grazie ad un sofisticato sistema di termostatazione delle linee di prelievo e ad avanzati QC automatici sulla fase di campionamento (Fig. 33).

Fig. 33. FAI HYDRA.

Un sistema “sorgente + rivelatore” unico e solidale per la misura di massa in parallelo dei due campioni, l'utilizzo di “filtri spia” appartenenti alla stessa popolazione dei filtri operativi e sottoposti a misure ancillari di attenuazione beta e lo sviluppo di sofisticatissimi “controlli di qualità” sulla fase di misura, consentono di:

- Rimuovere gli errori sistematici legati all'implementazione della tecnica di misura di massa basata sull'attenuazione della radiazione β (fluttuazioni della densità dell'aria nella zona di misura, della massa del supporto filtrante, dell'efficienza del rivelatore);
- Rendere metrologicamente tracciabile la metodologia dell'attenuazione β .

Il nuovo SWAM 5a Dual Channel Monitor, entra nelle reti preposte al controllo della qualità dell'aria, per fornire una stima della concentrazione media di massa del materiale particellare con estrema precisione e affidabilità del dato, scavalcando le prestazioni insoddisfacenti della maggior parte delle strumentazioni automatiche. Confrontato con i sistemi convenzionali di campionamento e misura di massa di materiale particellare, che forniscono dati di concentrazione di massa affetti da errori spesso quantitativamente rilevanti, lo SWAM garantisce un notevole aumento dell'attendibilità dei dati.

Caratteristiche:

- Indicazioni tecniche presenti nelle normative nazionali ed internazionali relative alla strumentazione preposta al controllo dello stato della qualità dell'aria per il materiale particellare in sospensione;
- Elevato standard qualitativo della fase di prelievo di campioni rappresentativi di materiale particellare PM_x aerodisperso (misura di tutti i parametri fisici che caratterizzano la fase di campionamento, controllo della portata operativa all'ingresso della testa di prelievo, controllo automatico della calibrazione del sistema di misura della portata, controllo automatico sulla presenza e sull'entità delle perdite del circuito pneumatico, ecc.);
- Elevato standard qualitativo nella fase di determinazione di massa dei campioni PM_x grazie ad un'innovativa implementazione della tecnica, che fa uso di un unico sistema solidale sorgente-ricevitore e di misure ancillari su “filtri spia”;
- Elevata autonomia di funzionamento senza intervento dell'operatore grazie alla gestione automatica di un numero massimo di 72 membrane filtranti;
- Completa gestione strumentale (acquisizione dati, diagnostica elettronica e meccanica della strumentazione).

4.2. SUPPORTI UTILIZZATI

Sono stati utilizzati diversi tipi di supporto a seconda del campionamento e dello stato del campione da raccogliere. I supporti per campioni di aerosol sono stati:

- filtri per il campionamento di particolato durante le attività agricole a terra con un campionatore Andersen Marple 298 a 9 intervalli dimensionali e un porta filtro aperto con grembialino cilindrico; per il campionamento durante le attività agricole in quota con un impattore privo di pompa di aspirazione; per il campionamento durante le attività di monitoraggio delle concentrazioni di spray marino e sabbie sahariane a Trisaia con campionatori Andersen alto volume e con campionatori FAI HYDRA.
- nastri biadesivi per i campionamenti in quota prima e dopo le attività agricole e durante i sorvoli sopra la città di Trieste, per raccogliere particolato da attività antropiche e dalla ferriera di Servola.

4.2.1. Scelta dei filtri

In commercio sono disponibili numerose varietà di filtri, per questo è stato fondamentale analizzarne diversi tipi e modelli, in modo da selezionare sia le tipologie che facilitano le procedure di preparazione del campione per analisi in ICP-MS (dissoluzione acida), che quelli a composizione stabile, che non contaminano il campione, adatti per osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione.

I filtri esaminati sono stati:

- filtri in teflon. Sono substrati molto puliti a causa della bassa reattività del materiale di cui sono costituiti. Hanno alta stabilità meccanica e sono resistenti a temperature fino a 180°C, inoltre, hanno il vantaggio di avere una porosità molto precisa e, quindi, di permettere la raccolta di una definita frazione dimensionale dell'aerosol. La preparazione per analisi in ICP-MS, di solito, prevede l'*estrazione* degli ioni inorganici in una soluzione acquosa con bagno ad ultrasuoni (30 minuti) [EMEP, 1996], ma il metodo analitico scelto è la *dissoluzione* del campione, in quanto non è garantita la completa estrazione. Per questo motivo, i filtri in teflon non risultano idonei per le analisi in ICP-MS, ma sono stati utilizzati nell'ambito del progetto per analisi al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDS), perché non essendo costituiti da silicio, permettono di poter riconoscere anche le particelle silicatiche.
- filtri in vetro. Da una prima analisi sembravano essere idonei, purtroppo si è osservato che non si sciolgono completamente nella dissoluzione acida, perché in essi vi è un legante in teflon (Organic Binder Grade GF 10), che risulta inerte agli acidi utilizzati. Esistono filtri in vetro privi di binder, ma a causa della presenza di elementi alcalini e altre impurezze contenute nelle fibre di vetro, il grado di purezza è troppo basso per analisi di particolato presente in basse concentrazioni. Ciò ha indotto a scartare questo tipo di filtro per le finalità previste dal progetto.
- filtri in quarzo. Sono filtri in microfibra di quarzo ad alta purezza, per i quali le aziende produttrici garantiscono efficienza anche ad alte temperature fino a 500°C. Sono ottimi perché la loro efficienza di raccolta cresce nel corso del campionamento e durante le analisi garantiscono un basso valore di fondo. Una prima indagine di mercato ha consentito, sulla base delle informazioni scientifiche e dei dati commerciali [Analitica Strumenti, 2009; Zambelli, 2009], di selezionare i filtri composizionalmente più puri, escludendo i filtri in quarzo con binder perché creano lo stesso problema che hanno i filtri in fibra di vetro con binder.

Capitolo 4

Sono stati testati, per le analisi in ICP-MS, le seguenti tipologie di filtri in quarzo:

- 1) Whatman in fibra di quarzo tipo QM-A (senza binder)
- 2) Pallflex® Air Monitoring Filters, Tissuquartz™ Filters, 2500 QAT-UP (senza binder)
- 3) SKC 225-1826 1.2 µm R-100.

Le analisi di più campioni delle tre tipologie di filtri hanno consentito di definire, per ogni elemento analizzato, il contributo del filtro stesso. I risultati delle medie delle analisi chimiche per le tre tipologie di filtri testati, espressi in ppb, sono riportati, con i LODs stimati per la metodica, in Tabella 9. Da tale tabella si evidenzia che l'utilizzo dei filtri Whatman in fibra di quarzo tipo QM-A comporta una maggiore contaminazione in B, Na, Mg, Ca e Ba. Possono essere considerati confrontabili, invece, i contributi dei filtri Pallflex® Air Monitoring Tissuquartz™ 2500 QAT-UP e i filtri SKC 225-1826 1.2µm R-100. Le medie sono riferite ad analisi ripetute su campioni sezionati. Il sezionamento dei filtri è stato eseguito nei laboratori ENEA ottenendo fustelle da 13 mm per i filtri Whatman e da 34 mm per i filtri Pallflex® ed SKC. Per limitare la possibilità di contaminazione, ciascuna fustella è stata conservata e trasportata nello stesso becher in teflon nel quale si è, successivamente, proceduto all'attacco acido.

I valori riportati in Tabella 9 e nel Grafico 1 si riferiscono alle concentrazioni degli elementi (ng/ml) nelle soluzioni ottenute dalla dissoluzione dei filtri. Sia dalla tabella che dal grafico si può osservare che i filtri Pallflex® ed SKC hanno valori molti simili e sono, quindi, migliori dei filtri Whatman per le nostre analisi.

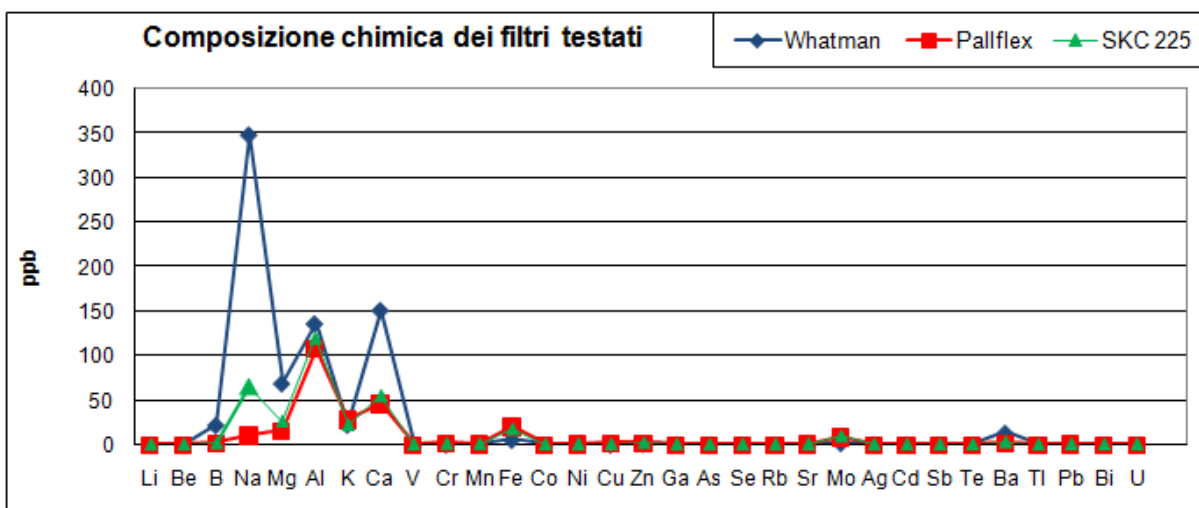


Grafico 1. Confronto fra i valori medi delle concentrazioni degli elementi, espressi in ppb, presenti nei tre tipi di filtri testati.

	LOD	Whatman QM-A	Pallflex 2500 QAT-UP	SKC 225
	ppb	ppb	ppb	ppb
Li	0,003	0,09	0,02	0,02
Be	0,006	n.d.	n.d.	n.d.
B	0,200	22,0	1,12	1,02
Na	2,000	348	10,4	65,0
Mg	1,000	68,8	15,2	26,1
Al	1,000	136	108	120
K	2,000	22,4	28,3	22,1
Ca	1,000	151	46,1	54,9
V	0,020	0,04	0,06	0,02
Cr	0,010	0,33	1,08	0,86
Mn	0,030	0,20	0,70	0,71
Fe	0,500	5,45	20,3	17,1
Co	0,010	n.d.	0,04	0,01
Ni	0,090	0,14	0,34	0,46
Cu	0,060	0,08	1,06	0,18
Zn	0,400	1,03	1,54	1,54
Ga	0,020	0,46	0,07	0,09
As	0,070	n.d.	n.d.	n.d.
Se	0,140	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	0,010	0,04	0,03	0,03
Sr	0,006	0,10	0,35	0,47
Mo	0,070	2,03	8,74	8,98
Ag	0,010	n.d.	0,02	0,01
Cd	0,030	0,04	0,09	0,05
Sb	0,003	0,01	0,01	0,01
Te	0,020	0,02	0,03	n.d.
Ba	0,030	13,3	2,06	2,63
Tl	0,001	n.d.	0,02	n.d.
Pb	0,010	0,10	0,36	0,20
Bi	0,003	n.d.	n.d.	n.d.
U	0,006	0,03	0,18	0,16

Tabella 9. Concentrazione media, espressa in ppb (ng/ml), delle soluzioni dei filtri testati.

n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Prima di confermare la scelta della marca di filtri da utilizzare per i campionamenti, sono stati eseguiti test sull'omogeneità dei filtri, trattando separatamente singole fustelle, cioè porzioni, di uno stesso filtro, per verificare la riproducibilità della metodica. I risultati, riportati in Tabella 10 e nel Grafico 2, indicano media e deviazione standard di tre soluzioni, di cui due ottenute dalla digestione di una singola fustella (B1 e B1B) ed un'ottenuta dalla digestione di due fustelle (B2). La determinazione della concentrazione media ottenuta permette di definire il fondo che verrà sottratto ai dati ottenuti dall'analisi dei campioni di particolato.

ppb	average	Std Dev
Li	0,02	0,01
Be	0,00	
B	1,12	0,38
Na	10,4	0,62
Mg	15,2	0,52
Al	108	4,29
K	28,3	0,94
Ca	46,1	10,7
V	0,06	0,01
Cr	1,08	0,11
Mn	0,70	0,03
Fe	20,3	1,18
Co	0,04	0,03
Ni	0,34	0,06
Cu	1,06	0,35
Zn	2,15	2,08
Ga	0,07	0,01
As	0,05	0,02
Se	0,00	
Rb	0,03	0,00
Sr	0,35	0,02
Mo	8,74	0,13
Ag	0,02	0,00
Cd	0,09	0,01
Sb	0,01	0,00
Te	0,03	0,01
Ba	2,06	0,15
Tl	0,02	0,01
Pb	0,36	0,10
Bi	0,00	
U	0,18	0,01

Tabella 10. Concentrazione media, espressa in ppb, delle soluzioni dei filtri Pallflex® testati.

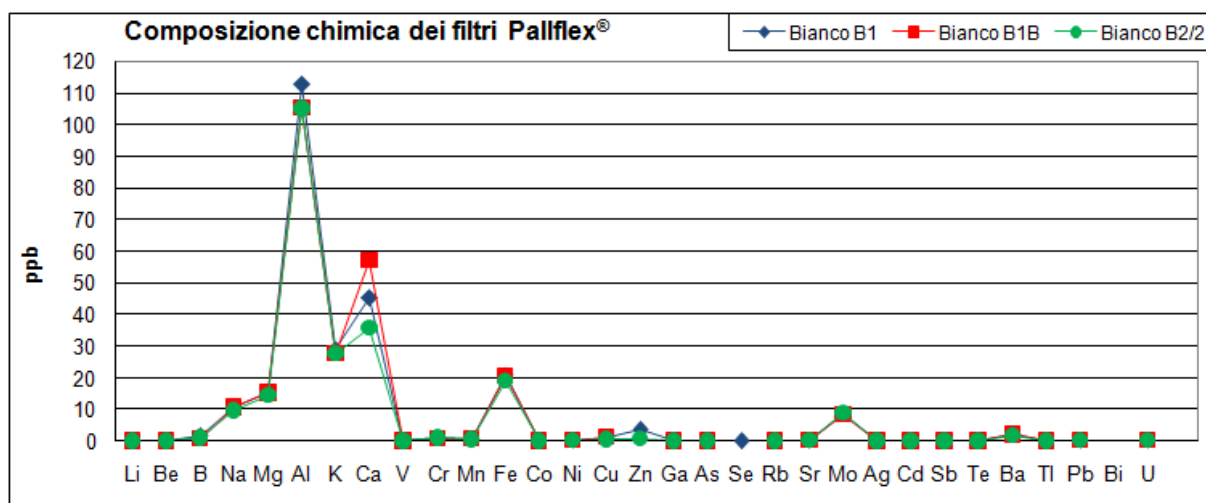


Grafico 2. Confronto fra i valori degli elementi, espressi in ppb, presenti nei filtri Pallflex® Tissuquartz™ Filters, 2500 QAT-UP. Il grafico evidenzia un basso grado di contaminazione in metalli dei filtri, caratterizzati anche da un'ottima riproducibilità.

I bianchi dei filtri Pallflex® Air Monitoring sono stati analizzati sia in dissoluzione in spettrometria di massa (presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara), che in estrazione con ultrasuoni ed analisi in ionocromatografia (presso il centro ENEA di Trisaia - Matera). I risultati degli analiti analizzati da entrambe le metodologie (Na, K, Mg e Ca) mostrano un'ottima correlazione (Tabella 11). Ciò conferma l'accuratezza dei risultati.

	LOD	Whatman QM-A	Pallflex 2500 QAT-UP	Extraction Ionocrom.	SKC 225
	ppb	ppb	ppb	ppm	ppb
Na	2,00	348	10,4	0,01	65,0
Mg	1,00	68,8	15,2	0,00	26,1
K	2,00	22,4	28,3	0,02	22,1
Ca	1,00	151	46,1	0,02	54,9

Tabella 11. Concentrazione media, espressa in ppb, delle soluzioni dei filtri testati in ICP-MS comparati con le soluzioni dei filtri Pallflex® Air Monitoring testati in ionocromatografia.

In seguito ad un'analisi costi benefici, si è deciso di selezionare per il campionamento i filtri SKC per il Marple Cascade Impactor e i filtri Pallflex® per tutti gli altri impattori.

Riassumendo sono stati utilizzati:

- Filtri a membrana in teflon PALL TEFLO W/RING (Fig. 34) con 1 µm di porosità e 47 mm di diametro, con il porta filtro aperto con grembialino cilindrico durante le attività di agricoltura e con FAI HYDRA durante la campagna di Trisaia, per osservazioni al SEM-EDS.
- Filtri in fibra di quarzo SKC 225-1826 1.2 µm R-100 (Fig. 35) come stadi intermedi dell'impattore Andersen - Marple 298 durante tutte e tre le campagne dell'agricoltura, per analisi in ICP-MS.
- Filtri in fibra di quarzo Pallflex® Air Monitoring Tissuquartz™ 2500 QAT-UP (Fig. 36) da 34 mm di diametro come filtro finale dell'impattore Andersen - Marple 298 durante le attività agricole e filtri in fibra di quarzo 8x10 con impattori Andersen ad alto volume per PM_{2,5} e per PM₁₀ durante la campagna sperimentale di Trisaia, per analisi in ICP-MS.



Fig. 34. Filtri PALL TEFLO W/RING.



Fig. 35. Filtri SKC 225.

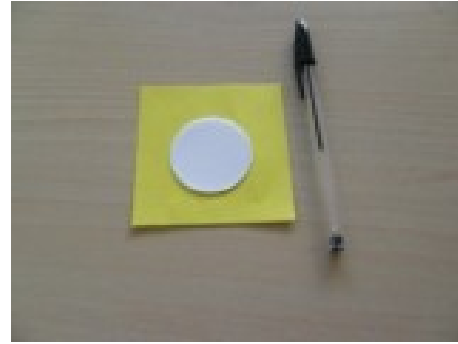


Fig. 36. Filtri Pallflex® 2500 QAT-UP.

4.3. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

4.3.1. Preparazione campioni per Cromatografia Ionica

I campioni analizzati in Cromatografia Ionica sono state soluzioni liquide di neve sciolta. La neve, infatti, è stata campionata e lasciata a temperatura ambiente in modo che diventasse una soluzione liquida. Le preparazione dei campioni per la Cromatografia ionica è stata molto semplice ed ha previsto un prelievo di 100 cc di soluzione madre, che è stata iniettata in apposite boccette (Fig. 37). Queste ultime sono state successivamente inserite nel cromatografo per l'analisi.



Fig. 37. Preparazione dei campioni per le analisi in Cromatografia Ionica.

4.3.2. Preparazione campioni per Dynamic Light Scattering

I campioni analizzati in Dynamic Light Scattering sono state soluzioni liquide di neve sciolta.

La preparazione dei campioni è stata molto semplice, è stata prelevata un po' di soluzione dal campione originale "tal quale" ed iniettata, con un'apposita micro pipetta di precisione, nel porta campione (cuvette REF. 67.742 - 10x4x45 mm), ed inserito nello strumento (Fig. 38). Una volta avviato il campionamento, un software ha elaborato i risultati.



Fig. 38. Sequenza di preparazione del campione per l'analisi in DLS.

4.3.3. Preparazione campioni di neve per analisi in ICP-MS

I campioni di neve sciolti presentavano una certa quantità di materiale in sospensione, da qui la scelta di effettuare due analisi, una su campioni filtrati ed una su campioni tal quale.

Dai campioni di soluzione tal quale sono stati ottenuti i filtrati: ogni soluzione originale è stata diluita a dieci, con l'ausilio di una siringa sono stati aspirati 50 cc della soluzione originale, è stata avvitata alla sua estremità un filtro in polipropilene VWR da 0,45 μm di forma circolare e, premendo lo stantuffo, la soluzione filtrata è stata iniettata direttamente nella provetta.

Sono state ottenute delle diluizioni a dieci sul campione tal quale inserendo in provette vuote 8 ml di H_2O MilliQ[®] con HNO_3 , 1 ml di soluzione Rh e Re (100 ppb) ed 1 ml del campione prelevato direttamente dalla soluzione.

Successivamente sono state preparate le diluizioni a dieci sul campione filtrato, effettuando la stessa procedura descritta in precedenza con la variante che il millilitro di campione prelevato non è stato quello della soluzione, ma quello filtrato.

Sono stati preparati i due bianchi procedurali: 8 ml di H_2O MilliQ[®] con HNO_3 , 1 ml di soluzione Rh e Re ed 1 ml di H_2O MilliQ[®].

Come ultima fase, sono state preparate due soluzioni diluite a cento: 8,9 ml di H_2O MilliQ[®] con HNO_3 , 1 ml di soluzione standard di Rh e Re e 100 μl di campione, distinguendo in una provetta il campione tal quale e nell'altra il campione filtrato. Il confronto fra i risultati ottenuti sugli stessi campioni a diverse diluizioni ha permesso di ottenere una stima dell'accuratezza della metodica.

4.3.4. Preparazione campioni di PM su filtri per ICP-MS e definizione del protocollo di preparazione del campione per dissoluzione acida

I campioni analizzati in ICP-MS sono stati filtri in fibra di quarzo su cui è stato campionato particolato solido. Per l'analisi con la metodologia ICP-MS i campioni devono essere sottoposti ad una determinata preparazione, per essere portati in forma di soluzione. Le tecniche di preparazione del campione più comuni, per la caratterizzazione chimica del particolato atmosferico, prevedono o l'estrazione di particolato dal filtro in un solvente (solitamente acqua) mediante sonicazione [Heal, et al., 2005; Herner, et al., 2006; Karthikeyan, et al., 2006] o la dissoluzione del filtro stesso con il particolato mediante attacco acido in microonde [Swami, et al., 2001; Heal, et al., 2005; Pekney & Davidson, 2005] o su piastra riscaldante. In letteratura si trovano lavori in cui, vengono utilizzati entrambi i metodi [Olivares & Houk, 1986; Kawaguchi, et al., 1987; Ebdon, et al., 1994; Sheppard, et al., 1994; Nixon & Moyer, 1996].

Nella messa a punto della procedura per il trattamento di campioni per l'analisi in ICP-MS è stato necessario decidere per uno dei due metodi: *estrazione* dal filtro del particolato o *dissoluzione* del particolato assieme al filtro [Chao & Sanzalone, 1992]. Nei test preliminari, il secondo metodo ha mostrato i migliori risultati, condizionando la scelta del supporto per tutti i campioni. Riproducibilità e accuratezza del metodo sono stati testati attraverso l'analisi ripetuta su vari sotto-campioni a diversa diluizione. La procedura di seguito descritta è stata definita al fine di individuare un trattamento che, con la minor quantità di reagenti, garantisca la completa dissoluzione del filtro e del particolato in esso raccolto. Il filtro di quarzo è stato prelevato dal portafiltro con apposite pinzette pulite (Fig. 39) e messo in un becher in teflon. In ogni becher sono stati aggiunti 10 ml di HF (acido fluoridrico concentrato) Merck Suprapur (Fig. 40), per distruggere i silicati costituenti il filtro e presenti nel particolato. I becher sono stati adagiati su una piastra riscaldante a temperatura di 180°C per circa 2 ore e mezza (Fig.

Capitolo 4

41) e fatti evaporare fino a incipiente secchezza. Il residuo è stato poi ripreso con altri 4 ml di HF più 3 ml di HNO₃ (acido nitrico concentrato) e rimesso su piastra a temperatura leggermente più elevata (200°C). Portato nuovamente ad incipiente secchezza viene miscelato con 5 ml di HNO₃ più 2 ml di H₂O₂ (acqua ossigenata) Merck Suprapur, per favorire la decomposizione dell'eventuale materiale organico. Rimessa su piastra a 200°C per un paio d'ore e raggiunta l'incipiente secchezza, la soluzione dal becher è stata, infine, ripresa con 2 ml di HNO₃ e portata a volume in matraccio da 100 ml con acqua pura MilliQ® (Fig. 42), precedentemente lavato con detergente (Fig. 43) e acqua MilliQ®. Ad ogni matraccio è stato assegnato un campione e scritto nell'apposito foglio di lavoro (Fig. 44). In ogni soluzione è stato aggiunto 0,1 ml di uno standard interno di Re e Rh, (Renio e Rodio) a concentrazione di 10 ppm, per controllo e correzione della deriva strumentale.



Fig. 39. Filtro nel portafiltro e pinzetta sterile.



Fig. 40. Acido fluoridrico.



Fig. 41. Becher in teflon siglati su piastra.



Fig. 42. Lavaggio matracci con acqua MilliQ®.



Fig. 43. Lavaggio matracci con sapone.



Fig. 44. Foglio di lavoro.

4.3.5. Preparazione campioni per SEM da filtri o nastro biadesivo

I campioni osservati al Microscopio Elettronico a Scansione sono stati filtri in teflon e nastro biadesivo. I campioni, che devono essere osservati al SEM per la determinazione della morfologia e della composizione elementare, devono essere montati e trattati in modo opportuno e devono essere anidri, o comunque l'acqua in essi contenuta non deve essere rilasciata nel momento in cui il campione viene portato in vuoto [Glauert, 1988].

I campioni tridimensionali devono, generalmente, essere incollati su un adeguato supporto, che può essere costituito da una basetta in Alluminio già dotata di perno di bloccaggio (stub – Fig. 45). Per il fissaggio si adopera un nastro biadesivo conduttivo di grafite. Il campione, qualora non sia conduttivo per propria natura, deve essere reso conduttivo almeno nel suo strato superficiale mediante ricopertura con un sottile strato di oro (*coating* o metallizzazione) o con un sottile strato di grafite (evaporazione). Tali processi hanno la funzione di riflettere gli elettroni prodotti dal filamento del microscopio.



Fig. 45. Tipo di stub utilizzato nella preparazione dei campioni da analizzare al SEM.

La tecnica più diffusa consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico prodotto per *sputtering* o per evaporazione sotto vuoto. Si utilizza uno strumento costituito da una camera cilindrica con al centro un supporto per i campioni ed un elettrodo d'oro (Fig. 46). Un flusso di argon proveniente da una bombola esterna serve, inizialmente, a pulire le pareti interne della macchina, ma soprattutto, infrangendosi successivamente contro la superficie dell'elettrodo in tensione, causa il distacco di alcune particelle d'oro che cadendo si fissano sul campione.

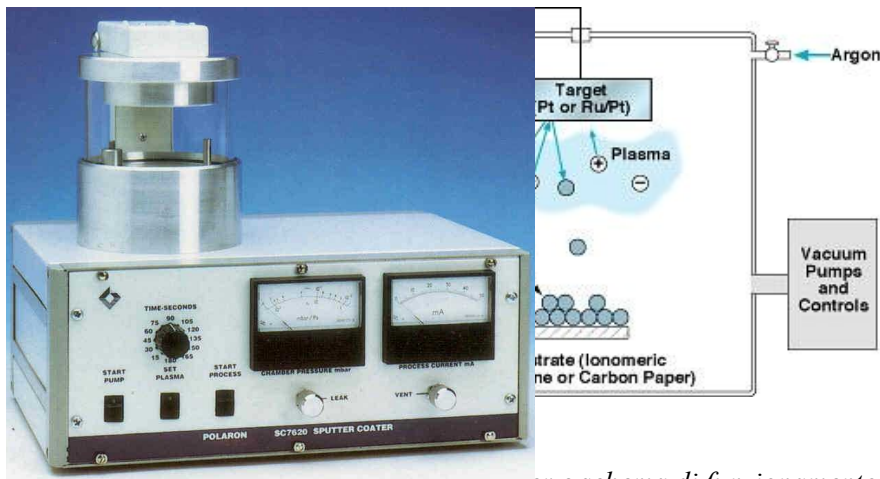


Fig. 46. Strumento sputter e schema di funzionamento.



Nella foto di Figura 47, i campioni di nastro biadesivo vengono montati su stub.

Fig. 47. Preparazione dei campioni di nastro biadesivo da analizzare al SEM montati su stub.

4.3.6. Preparazione campioni per SEM da soluzioni liquide

I campioni in soluzione liquida osservati al SEM, presso i laboratori dell'Università di Birmingham, sono state soluzioni di neve sciolta. Essendo i campioni, da analizzare al Microscopio Elettronico a Scansione, soluzioni liquide, si è proceduto ad una speciale preparazione (Fig. 48). Mediante una centrifuga le particelle solide in soluzione si sono attaccate ad un film di Titanio, che successivamente è stato analizzato al SEM.



Fig. 48. Sequenza di preparazione dei campioni da soluzioni liquide per poterli analizzare al SEM.

4.4. TECNICHE ANALITICHE

Le tecniche analitiche utilizzate sono state:

- Cromatografia Ionica;
- Dynamic Light Scattering (laboratori FENAC dell'Università di Birmingham);
- Microscopia Elettronica a luce riflessa;
- Microscopia Elettronica a Scansione (SEM-EDS);
- Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

4.4.1. Cromatografia Ionica

La cromatografia a scambio ionico è il tipo di cromatografia che si basa sul principio di attrazione tra gli ioni di carica opposta. Il metodo, quali - quantitativo, è basato sulla determinazione simultanea di specie anioniche mediante cromatografia ionica. Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti mediante colonna di scambio anionico (schema di Fig. 49), in base alla loro affinità per la fase stazionaria, che è costituita da macromolecole contenenti dei siti attivi ionizzati, i controioni (ioni legati alla fase stazionaria) possono essere scambiati con altri aventi carica uguale ed eluiti con la fase mobile. S'instaura, così, una sorta di competizione fra i controioni della fase stazionaria e quelli della miscela in fase di separazione, nei confronti dei siti attivi ionizzati della fase stazionaria. Durante la separazione gli ioni presenti nella fase mobile vengono separati gli uni dagli altri, in base alla diversa affinità per ciascuno dei siti ionizzati della fase stazionaria.

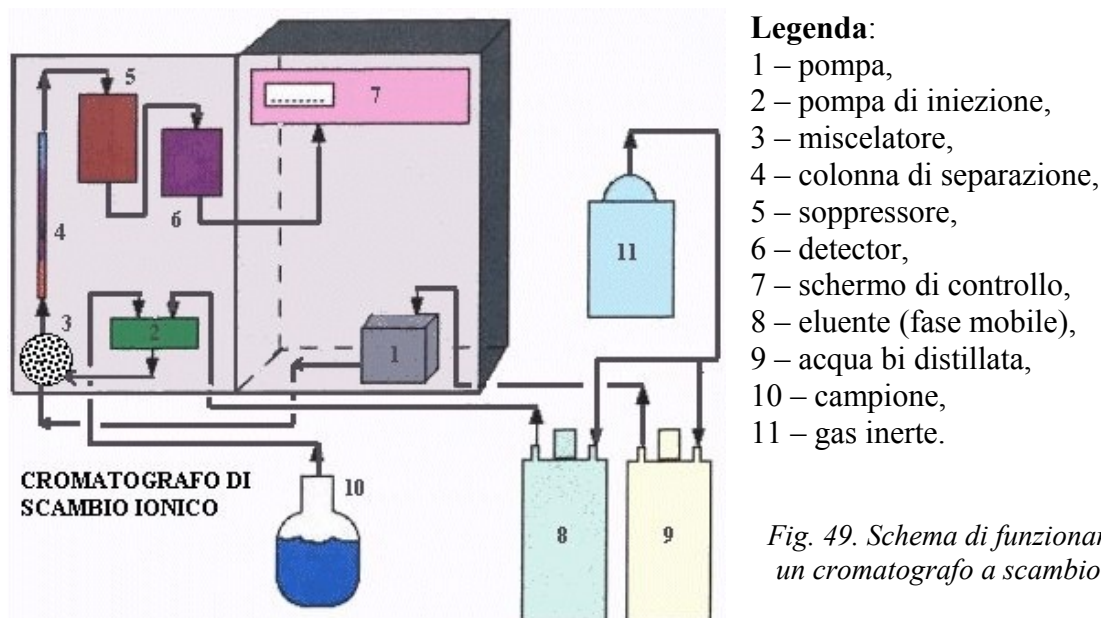


Fig. 49. Schema di funzionamento di un cromatografo a scambio ionico.

Lo strumento è costituito da una pompa di erogazione, una colonna di separazione a scambio ionico ed un rivelatore, di solito conduttimetro, preceduto in genere da un dispositivo di soppressione della conducibilità di fondo dell'eluente. [Sarzanini & Cavalli, 2001; Eith, et al., 2001; Cavalli & Sarzanini, 2004]. Nello specifico, la colonna cromatografica viene impaccata con uno speciale tipo di resina, in grado di scambiare ioni (Fig. 50). Esistono due tipi di resine: scambiatrici anioniche e scambiatrici cationiche. Queste ultime possiedono gruppi carichi negativamente ed attraggono, quindi, molecole cariche positivamente, viceversa la prima. Molto importante, ai fini di determinare l'intensità dell'interazione fase fissa - analita,

è il rapporto carica/massa: utilizzando, infatti, il modello elettrostatico è possibile spiegare i diversi tempi di ritenzione, essendo le specie ioniche aventi maggior rapporto carica/massa quelle a essere maggiormente trattenuate.



Fig. 50. Pellets di resina a scambio ionico [Smith, 2005].

Il riconoscimento degli analiti viene effettuato confrontando l'area del picco con la curva di taratura dell'analita, costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni. Il campo di applicazione, utilizzando un volume di iniezione da 25 μ l, è compreso tra 0,1 e 100 mg/l per cloruro, nitrato e solfato; tra 0,1 e 10 mg/l per bromuro e nitrito; tra 0,2 e 20 mg/l per fluoruro e fosfato. Campioni che presentano concentrazioni più elevate possono essere analizzati dopo un'opportuna diluizione. Campioni aventi concentrazione inferiore al limite di applicabilità possono essere analizzati aumentando il volume di iniezione fino a 200 μ l. Il riconoscimento qualitativo degli anioni viene effettuato per confronto con i tempi di ritenzione delle soluzioni di taratura. Nei casi dubbi è necessario assicurarsi della corretta attribuzione effettuando un'aggiunta nota dell'analita al campione e verificando che vi sia un aumento dell'altezza del picco cromatografico relativo. Completata l'identificazione qualitativa dei picchi, si procede all'analisi quantitativa ricavando le concentrazioni dalla curva di taratura.

Per le analisi della tesi si è utilizzato il cromatografo ionico Dionex ICS2000 (Fig. 51), che si



avvale di un eluente di carbonato-bicarbonato. Gli anioni sono separati da una resina a scambio ionico a bassa capacità e fortemente basica e diretti in uno scambiatore cationico fortemente acido (soppressore), dove sono convertiti nella forma acida ad alta conducibilità e l'eluente è trasformato in acido carbonico a debole conduttività. Vengono, quindi, misurati per conduttometria e, sulla base dei tempi di ritenzione, confrontati con gli standard. La quantizzazione avviene misurando l'area dei picchi o l'altezza.

Fig. 51. Cromatografo Ionico Dionex ICS2000 del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara.

4.4.2. Dynamic Light Scattering (DLS)

Dynamic Light Scattering (DLS) (Fig. 52), a volte indicato come Photon Correlation Spectroscopy (PCS) o Quasi - Elastic Light Scattering (QELS), è una tecnica non invasiva e ben consolidata, e fornisce informazioni sulle dimensioni delle particelle, in genere nella regione submicronica e con le ultime tecnologie inferiore a 1 nanometro, e molecole disperse e sciolte in un liquido [Dahneke, 1983; Pecora, 1985; Washington, 1992].



Fig. 52. Strumento DLS utilizzato presso il laboratorio FENAC dell'Università di Birmingham.

Dynamic Light Scattering è un analizzatore ottico che permette di misurare le dimensioni di particelle molto piccole (da 0,6 nm a 6 μm) in soluzione. Lo strumento dispone di una sorgente di luce laser che viene utilizzata per illuminare le particelle. Questo strumento, infatti, interpreta le dimensioni delle particelle dalle fluttuazioni della luce laser diffusa creata dal moto browniano delle particelle stesse. Se le particelle o molecole sono illuminate da un laser, l'intensità della luce diffusa oscilla a un tasso che dipende dalla dimensione delle particelle: più grande sarà la particella più lento sarà il moto browniano e viceversa. L'analisi di queste fluttuazioni di intensità viene correlata con la velocità del moto browniano e, quindi, con la dimensione delle particelle in base alla relazione di Stokes - Einstein.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

$d(H)$ = diametro idrodinamico

D = coefficiente di diffusione traslazionale (esprime la velocità del moto browniano)

k = costante di Boltzmann

T = temperatura assoluta

η = viscosità

Il diametro che si misura è il diametro idrodinamico e si riferisce a come una particella diffonde all'interno di un fluido. Il diametro ottenuto è quello di una sfera (Fig. 53), che ha lo stesso coefficiente di diffusione traslazionale della particella da misurare. Il coefficiente di diffusione traslazionale dipenderà non solo dalle dimensioni del nucleo della particella, ma anche dalla sua superficie, nonché dalla concentrazione.

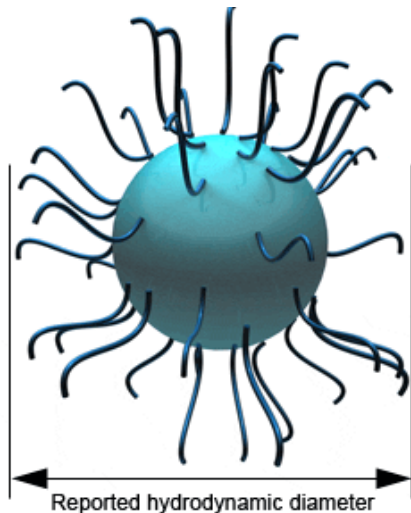


Fig. 53. Diametro idrodinamico di una particella sferica.

Qualsiasi modifica sulla superficie di una particella, che possa influenzare la velocità di diffusione, corrisponderà ad un cambiamento delle dimensioni apparenti della particella di diversi nanometri. Se la forma di una particella cambia, cambia la sua velocità di diffusione, e di conseguenza anche il diametro idrodinamico.

4.4.2.1. Come funziona un Dynamic Light Scattering

Come abbiamo accennato all'inizio del paragrafo, con lo strumento DLS viene misurata la velocità a cui le particelle sono diffuse dal moto browniano. Quest'operazione viene eseguita misurando la velocità alla quale l'intensità della luce diffusa fluttua usando un dispositivo ottico. Ad esempio, s'immagini una cuvetta, contenente particelle che sono stazionarie, che viene illuminata da un laser ed uno schermo di vetro ghiacciato che viene utilizzato per visualizzare il campione (Fig. 54).

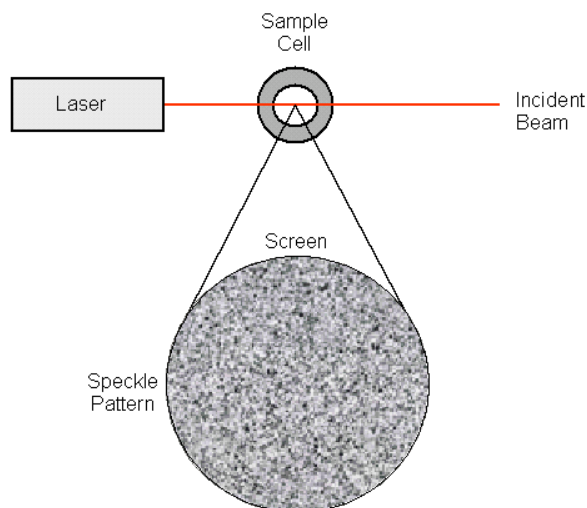


Fig. 54. Rappresentazione schematica del pattern.

Gli spazi scuri sono le fasi distruttive di integrazione della luce diffusa che si annullano l'un l'altro (Fig. 55A). Le chiazze di luce chiara sono le fasi costruttive della luce diffusa dalle particelle (Fig. 55B). La velocità con cui queste variazioni di intensità si verificano dipende dalle dimensioni delle particelle. La Figura 56 illustra schematicamente variazioni di intensità

derivanti da una dispersione di particelle di grandi dimensioni e una dispersione di particelle di piccole dimensioni. Le particelle più piccole causano rapide variazioni di intensità rispetto a quelle più grandi.

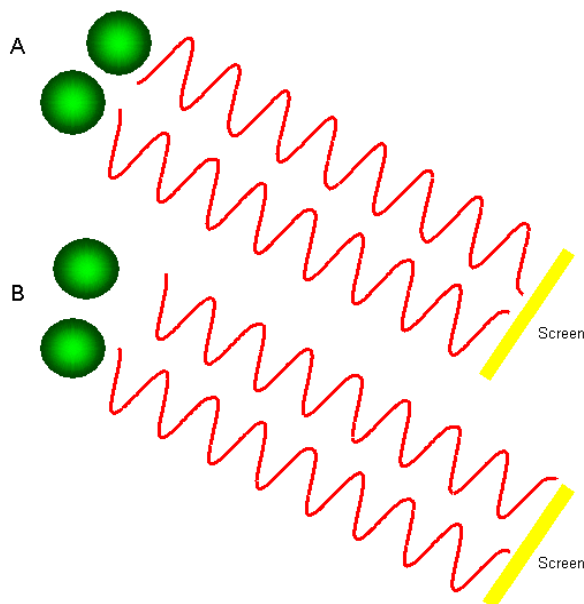


Fig. 55. Nell'esempio A, le fasi si annullano l'un l'altra, creando diminuzione d'intensità. Nell'esempio B, le fasi interferiscono positivamente creando un aumento d'intensità.

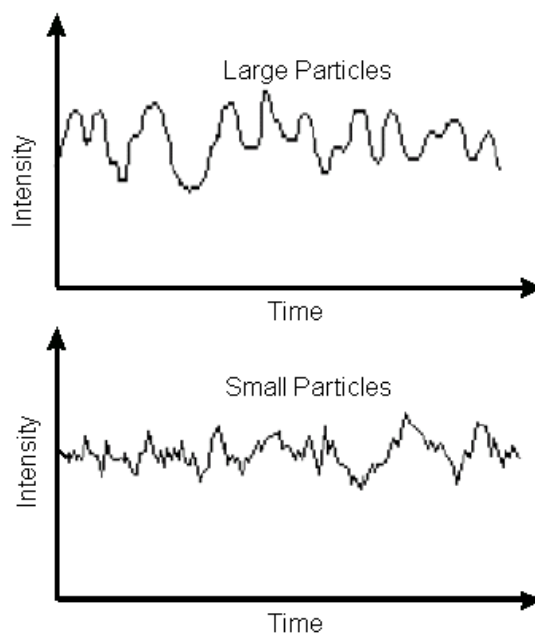


Fig. 56. Tipico spettro di variazione d'intensità per particelle grossolane e per particelle fini.

4.4.2.2. Configurazione ottica di un Dynamic Light Scattering

Un tipico sistema dinamico di luce diffusa è composto da sei principali componenti (Fig. 57).

Un laser (1) fornisce una fonte di luce per illuminare il campione contenuto in una cella (2). La maggior parte del fascio laser passa attraverso il campione, ma una parte è diffusa dalle particelle, all'interno del campione stesso, in diversi angoli. Un rivelatore (3) viene utilizzato per misurare la luce diffusa. L'intensità della luce diffusa deve essere all'interno di una gamma specifica per rilevare con successo le misure. Se viene rilevata troppa luce, il rivelatore sarà saturo. Per ridurre l'intensità della sorgente laser e quindi ridurre l'intensità di diffusione, viene utilizzato un attenuatore (4).

Per i campioni che non disperdono molta luce, come particelle molto piccole o campioni a bassa concentrazione, la quantità di luce diffusa deve essere aumentata. In questo caso, l'attenuatore permetterà alla luce del laser di passare maggiormente all'interno del campione. Per i campioni che disperdono più luce, invece, come le particelle più grandi o dei campioni a maggiore concentrazione, l'intensità di luce diffusa deve essere ridotta. La posizione dell'attenuatore copre un range di trasmissione dal 100% al 0,0003%.

L'intensità del segnale diffuso dal rivelatore passa dal correlatore (5), che confronta l'intensità diffusa ad intervalli di tempi successivi per ricavare l'indice al quale l'intensità è variabile. Le informazioni del correlatore vengono poi passate ad un computer (6), in cui il software analizza i dati e ricava le informazioni sulle dimensioni delle particelle.

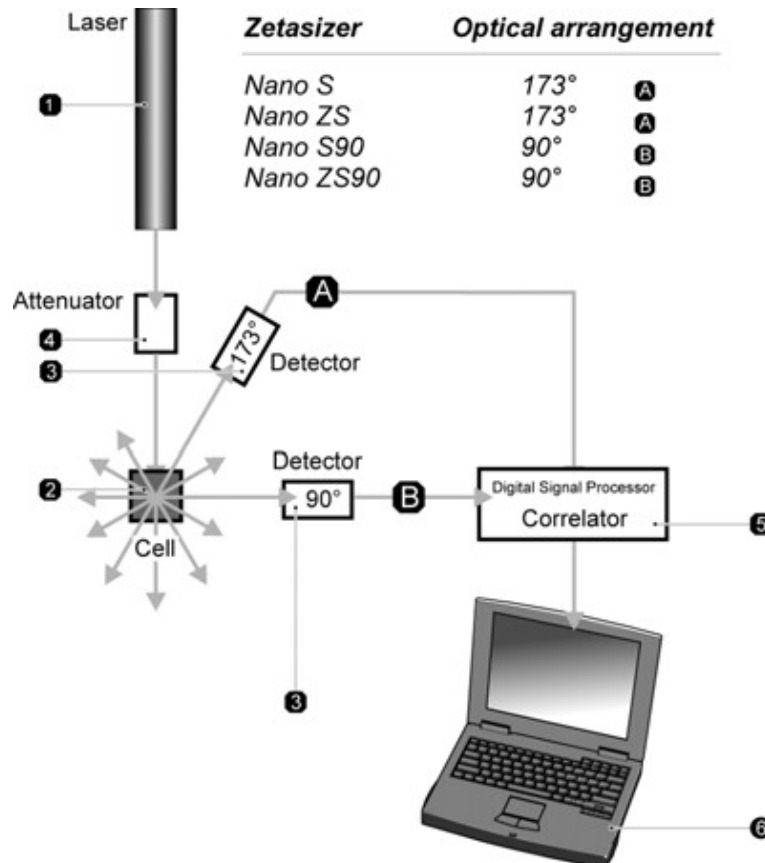


Fig. 57. Configurazione ottica di una misurazione effettuata in Dynamic Light Scattering.

4.4.2.3. Vantaggi della tecnologia Malvern Dynamic Light Scattering:

- Preciso, affidabile e ripetibili analisi delle dimensioni delle particelle in due minuti
- Misura in ambiente nativo del materiale
- Dimensione media richiede solo la conoscenza della viscosità del liquido
- Semplice preparazione del campione, ad alta concentrazione
- Semplice installare e completamente automatizzato di misura
- Dimensione misura di dimensioni <1nm
- Dimensione misura di molecole con PM <1000Da
- Basso requisito del volume (il meno 12µL)
- Il rispetto degli standard normativi ISO 13.321, 21 CFR Part 8

Anche se richiede una sospensione in una soluzione, l'analisi granulometrica con diffrazione della luce offre il vantaggio di misurare le particelle in una vasta gamma di densità, da parti per milione fino al 40% di soluzione. Altri vantaggi includono l'analisi dimensionale delle particelle nel loro ambiente nativo e dimensioni di scala micro - litro di campione minimo. Inoltre, si possono ottenere informazioni sulla forma delle particelle. Un'analisi dura in genere dai 30 secondi a 2 minuti a campione.

4.4.3. Microscopia elettronica a luce riflessa

Il microscopio ottico è uno strumento che permette di ottenere ingrandimenti fino a 1500x senza immersione e fino a 2500x con immersione. Nella microscopia ottica si utilizza la luce visibile o in alcuni casi la luce ultravioletta: nel primo caso il risultato dell'osservazione appare in un oculare o in uno schermo televisivo, nel secondo caso è necessario utilizzare una pellicola sensibile di ultravioletti [Zeiss - compendio di microscopia].

L'esame al microscopio di certi materiali può essere compiuto utilizzando luce riflessa piuttosto che trasmessa, in quanto la luce riflessa offre l'unica possibilità di conoscere la struttura e la morfologia delle particelle del campione con un'accurata indagine superficiale. La luce viene riflessa all'interno del sistema di lenti del microscopio dai differenti componenti della superficie del campione in modo diverso e caratteristico del componente stesso. Il percorso ottico per luce riflessa (Fig. 58) mostra che la luce proveniente dalla sorgente luminosa, un filamento di tungsteno (1), passa attraverso il diaframma di apertura (2) ed il diaframma di campo (A), per arrivare, infine, al partitore ottico. In questo punto circa la metà della luce viene riflessa in direzione della pupilla dell'obiettivo (3) ed è concentrata dall'obiettivo sulla superficie (B) del campione. La superficie riflette e diffonde retroattivamente la luce verso l'obiettivo. Nel percorso di ritorno il partitore ottico lascia nuovamente passare circa metà della luce verso la lente posta nel tubo, dove essa genera l'immagine intermedia (C). Questa viene successivamente ingrandita ed osservata dall'oculare.

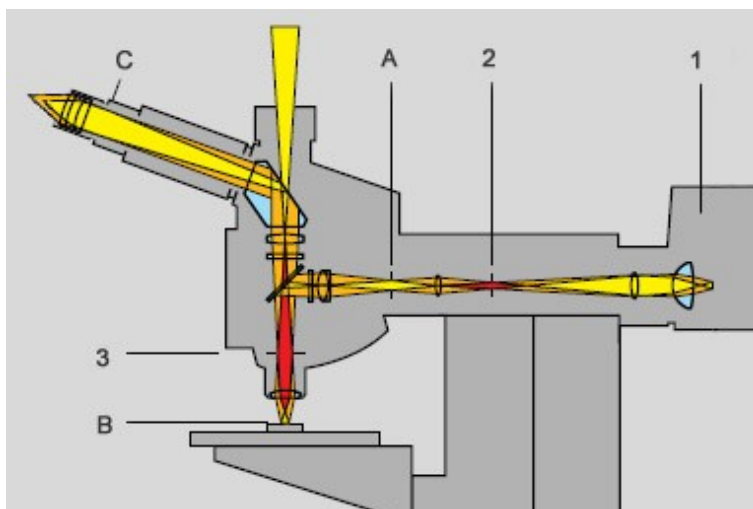


Fig. 58. Il percorso della luce dentro al microscopio [Zeiss - compendio di microscopia].

L'illuminazione può essere in campo chiaro o in campo scuro (bright field - dark field):

- **Campo chiaro:** nella microscopia in campo chiaro a luce riflessa, la luce colpisce i particolari piatti nel campione (perpendicolari all'asse ottico) e viene riflessa nell'obiettivo dove appare chiara nell'immagine. Il contrasto è ottenuto in presenza di variazioni significative di assorbimento e riflessione della superficie piatta. La luce che colpisce zone non piatte della superficie viene deviata e appare scura nell'immagine. Questo permette di ricostruire la microstruttura in modo indiretto. Specifici trattamenti superficiali (chimici e meccanici) permettono di evidenziare ciò che si vuole ottenere dall'analisi (fasi, grani, geminati, inclusioni, dislocazioni, ecc.).

- *Campo scuro*: l'illuminazione in campo scuro produce l'inverso del contrasto di immagine che si ottiene dall'analisi in campo chiaro. La luce che viene deviata viene raccolta ed appare chiara nell'immagine, mentre la luce che si riflette direttamente non dà alcun contributo nella formazione dell'immagine. Tuttavia, per superfici che presentano inclinazioni locali, si può ottenere una riflessione che contribuisce all'immagine e produce macchie brillanti. Questa tecnica è perciò molto sensibile a irregolarità della superficie e particolari, quali bordi di grano e geminati, linee di scorrimento, graffi, ecc. Inoltre questa tecnica permette in alcuni casi di distinguere gli effetti di colore della microstruttura, che spesso non possono essere apprezzati nell'analisi in campo chiaro.

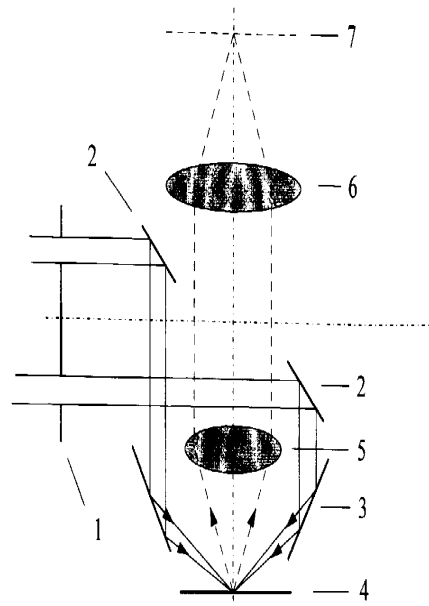


Fig. 59. Specchio ad anello.

L'illuminazione per la riflessione in campo scuro è ottenuta usando uno specchio a forma di anello (Fig. 59) [Colombo, 2000], che circonda il percorso del raggio luminoso e rimpiazza lo specchio semiriflettente.

Da questo sistema di specchi, la luce passa nel sistema ottico del microscopio e raggiunge l'oculare, una macchina fotografica che permette di visionare la microstruttura analizzata.

E' stato utilizzato lo stereomicroscopio Leica (Fig. 60) per verificare:

- Distribuzione e densità nel filtro del particolato;
- Tipologia e forma delle particelle ed eventuali pigmentazioni.

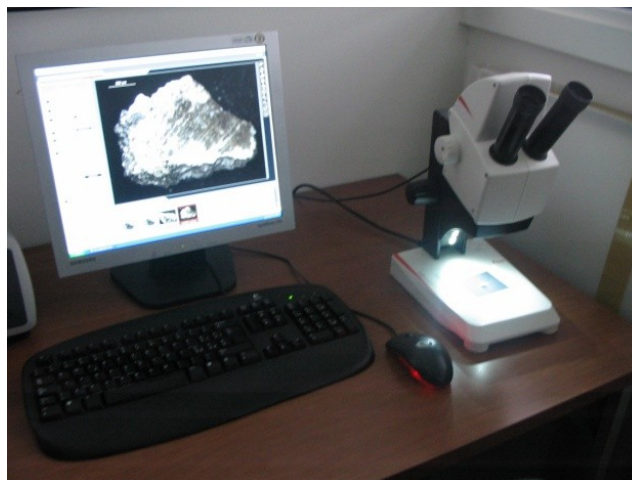


Fig. 60. Stereomicroscopio Leica dell'Università di Ferrara, Dipartimento di Paleontologia.

4.4.4. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione, indicato con la sigla SEM (dall'inglese "Scansion Electron Microscope") è uno strumento elettro - ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali, relative alle varie parti di cui è costituito il campione.

Il SEM, infatti, pur essendo nato con una vocazione di microscopio ad elevata risoluzione e tridimensionalità, negli ultimi anni si è rivelato assai efficace anche nell'analisi della composizione chimica, permettendo analisi puntuali ed areali, sia qualitative che quantitative [Goldstein, et al., 1975; Goldstein, et al., 1981; Pinzari, 2008].

L'estrema versatilità di questo strumento è, inoltre, garantita dalla varietà tipologica dei campioni che possono essere analizzati, sia per quanto riguarda la loro natura (solo materiali contenenti fluidi non sono analizzabili) che la loro forma e dimensioni (di qualunque forma, fino a circa un decimetro cubo), nonché per la facile preparazione dei campioni stessi, che, qualora non siano naturalmente conduttivi (metalli), devono solo essere ricoperti da un sottilissimo strato di un elemento conduttore (grafite o oro) (paragrafo 4.3.5.).

Quello utilizzato presso il centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Ferrara è un Microscopio Elettronico a Scansione Zeiss EVO-40 (Fig. 61), che permette di arrivare a fare analisi in alta risoluzione (fino a 1.000.000X) lavorando con un voltaggio pari a 30 kV. E' corredato di microanalisi INCA ENERGY 300 Oxford Instruments, ed ha la possibilità di operare sia convenzionalmente in alto vuoto (HV), che a pressione variabile (XVP) da 10 a 750 Pa.



Fig. 61. Immagine del microscopio elettronico a scansione [www.zeiss.it].

Capitolo 4

Il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Fig. 62 e Fig. 63):

- 1) un'unità elettro - ottica, per la formazione della sonda di elettroni;
- 2) un sistema per il vuoto, dove il fascio elettronico interagisce con il campione;
- 3) un sistema di generazione di scansione;
- 4) la sede del campione;
- 5) gli amplificatori e i rivelatori di segnali;
- 6) un'unità per la visualizzazione e la registrazione dell'immagine e dei segnali;
- 7) un sistema di controllo.

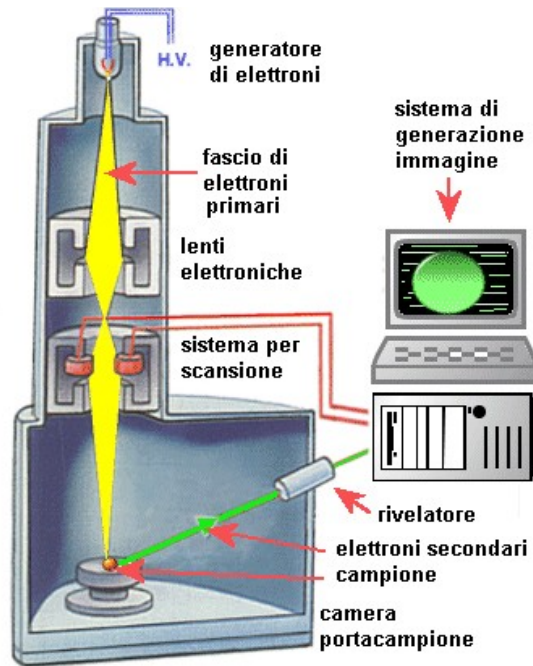


Fig. 62. Schema generale di un microscopio elettronico a scansione [www.minerva.unto.it].

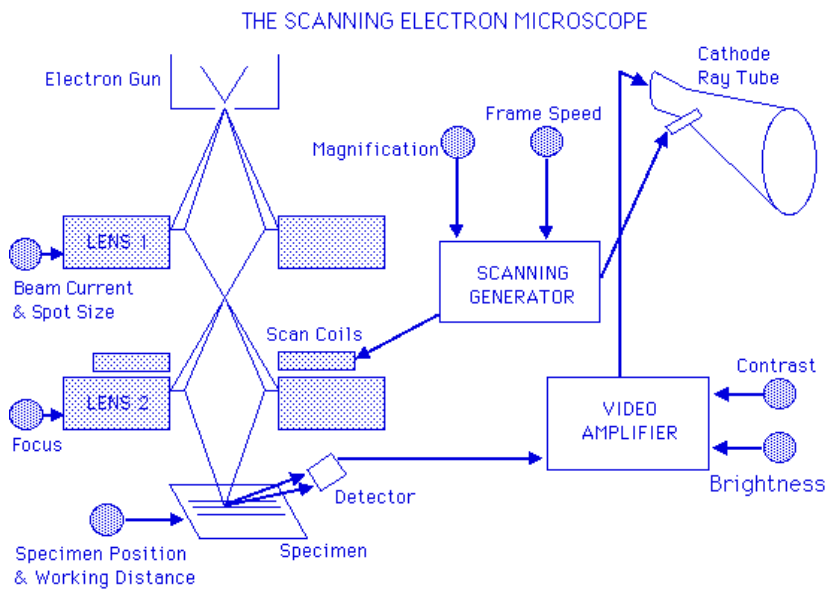


Fig. 63. Schema generale di un microscopio elettronico a scansione [www.minerva.unto.it].

Nel SEM (Fig. 64), il fascio di elettroni è generato da un cannone elettronico costituito da un filamento (nel nostro caso è stato in esaboruro di lantanio), che, portato ad elevata temperatura, produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni vengono, quindi, fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 200 eV a 30 keV). Gli elettroni emessi in tutte le direzioni vengono costretti dal campo elettrico di un elettrodo di controllo a convergere in una regione, chiamata *cross-over*, dove si forma l'immagine della sorgente, grazie ad un sistema di lenti (Fig. 65).

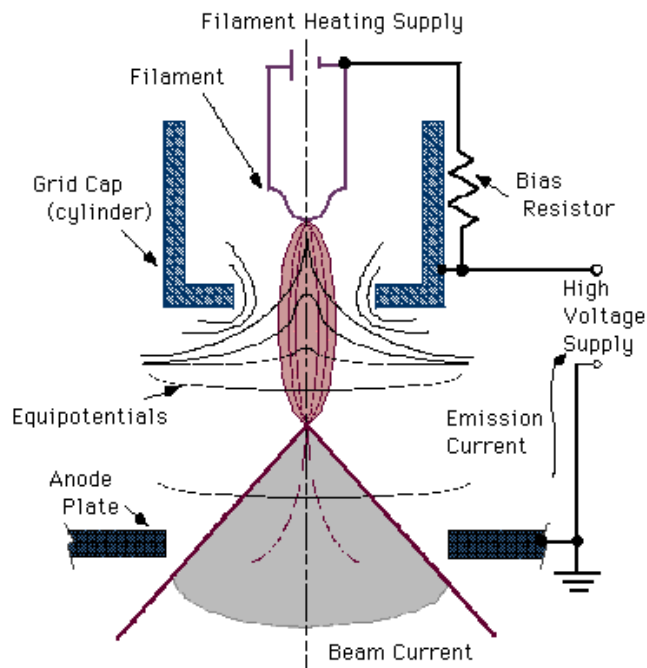


Fig. 64. Schema del cannone elettronico [Chumbley].

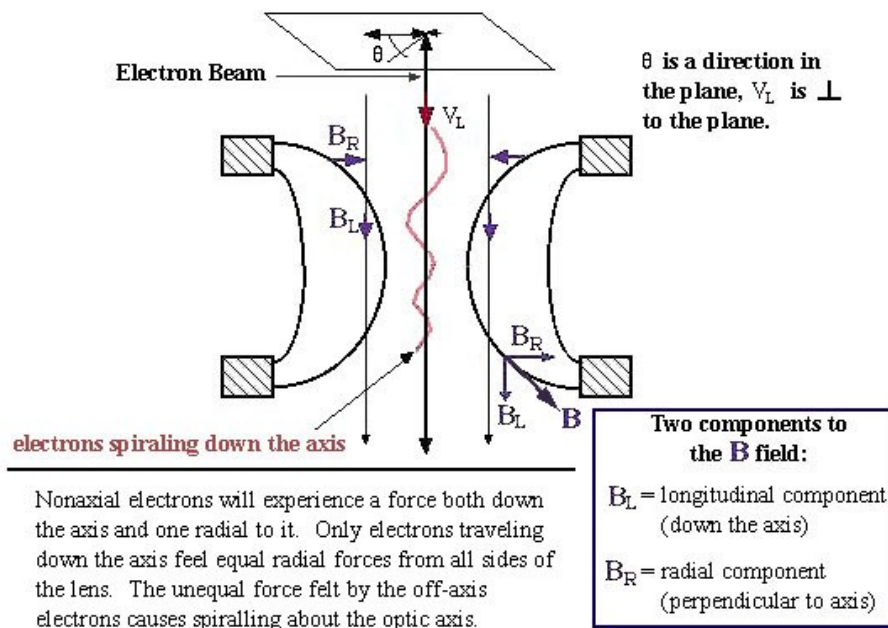


Fig. 65. Lenti cilindriche elettromagnetiche [Loretto, 1993].

Il SEM può essere definito, molto sinteticamente, come un laboratorio operante ad un elevato valore di vuoto, nel quale un opportuno campione viene fatto interagire con un fascio elettronico ad elevata energia. Dalle modificazioni provocate nella struttura atomica del preparato dall'elettrone primario, vengono originati e raccolti numerosi segnali, utilizzabili per la formazione di immagini relative alla struttura morfologica del campione ed alla sua composizione chimico - fisica [Scala, et al., 1995].

Come gli elettroni penetrano all'interno del campione, perdono energia, che viene riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine. Dall'istante in cui il fascio elettronico colpisce la superficie del campione, gli elettroni del fascio iniziano ad interagire con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi, di cui è costituito il campione, attraverso due meccanismi: diffusione elastica e diffusione anelastica. Il risultato di questi processi è la produzione di una varietà di segnali: elettroni secondari, elettroni retro diffusi, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, elettroni Auger e radiazione X.

La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per venire rivelati è chiamata volume di interazione. La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, in molti casi, risultano più estese del diametro del fascio, determinando così il limite di risoluzione. Sulla superficie sottoposta all'impatto degli elettroni, quindi, si verificano alcuni fenomeni, tra cui i più importanti sono l'emissione di elettroni secondari, con energie di qualche decina di eV, e la remissione o riflessione di elettroni ad alta energia (da 50 eV all'energia degli elettroni del fascio) o retro diffusi appartenenti al raggio primario (Fig. 66). La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi è tale che vengono sfruttate al meglio le peculiarità del meccanismo di emissione. In particolare gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), vengono utilizzati per la costruzione di immagini ingrandite fino a 200.000x e risolte fino a 5 nm, in quanto, a causa della bassa energia di cui sono dotati, provengono dagli strati più superficiali del campione; mentre gli elettroni primari servono all'identificazione della presenza di composti diversi in un campione eterogeneo, essendo l'intensità con cui emergono funzione diretta della composizione chimica (più precisamente del numero atomico medio) della sostanza investita dal raggio primario, quindi l'immagine risultante sarà un'immagine in bianco e nero dall'area interessata dalla scansione del fascio, in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto la diversità di composizione chimiche delle diverse parti che compongono il campione: più chiare saranno le parti composte da un materiale a peso atomico medio elevato, più scure le parti a peso atomico medio inferiore. La proprietà principale di un segnale, dato dagli elettroni secondari, è quella di essere fortemente controllato dalla morfologia del campione, pertanto l'immagine risultante sarà l'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio, in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto l'aspetto tridimensionale dell'oggetto in esame. Gli elettroni secondari possono seguire un percorso curvilineo per raggiungere il rivelatore, che consiste in uno scintillatore accoppiato ad un tubo fotomoltiplicatore (PMT) e che ha la funzione di convertirli in un segnale elettrico. Il numero degli elettroni secondari emessi e che raggiungono il rivelatore dipende, come abbiamo detto, dalle anisotropie morfologiche, chimiche e strutturali del campione, ovvero dalla sua topografia superficiale: i punti più alti emettono molti elettroni, mentre le valli ne emettono un numero minore. Le radiazioni emesse sono poi presentate sullo schermo di un tubo a raggi catodici (CRT), creando un'immagine della superficie del campione, dove i punti più alti risultano luminosi e le valli risultano più scure. Inclinando il campione rispetto al fascio di elettroni, vengono prodotte delle zone d'ombra, che danno all'immagine un marcato effetto tridimensionale. Il campione può, quindi, essere inclinato e ruotato mentre vengono

visualizzate tutte le parti della particella. La risoluzione del SEM è di circa 4/5 nm, ha una profondità di campo 300 volte maggiore rispetto a quella del microscopio ottico e un ampio range di ingrandimento, da 7 a 200.000x.

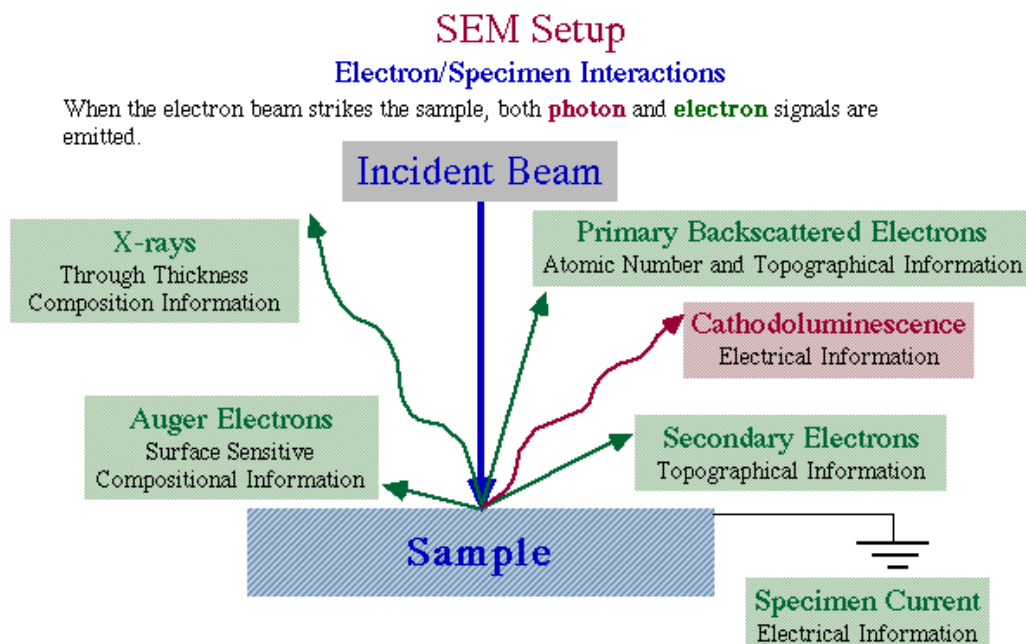


Fig. 66. Mentre tutti questi segnali sono presenti nel SEM, non tutti sono rilevati e utilizzati per dare informazioni. I segnali più comunemente utilizzati per dare informazioni sono gli elettroni secondari, gli elettroni retro diffusi e i raggi X [Loretto, 1993].

4.4.4.1. La microanalisi a raggi X

I recenti sviluppi in Microscopia Elettronica a Scansione hanno migliorato la Resolution Imaging combinando il SEM con la spettroscopia a dispersione di energia (EDS), sempre più sensibile, che consente l'analisi elementare semiquantitativa attraverso una rilevazione della composizione atomica con raggi X, emessi da interazioni tra particelle individuali e fascio elettronico [Wilkinson, et al., 2011]. La Spettroscopia a Dispersione di Energia "EDS" sfrutta i fenomeni di interazione tra i fotoni X e un opportuno materiale. Gli elettroni primari, interagendo con il campione, oltre a produrre l'emissione di elettroni secondari e la remissione (o riflessione) di elettroni retro diffusi appartenenti al raggio primario, producono l'emissione di raggi X.

Lo scopo della microanalisi a raggi X è, quindi, quello di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Per questo motivo viene interrotta la scansione del fascio che può essere posizionato a piacere su un qualsiasi punto dell'area da analizzare. L'immagine risultante sarà uno spettro di raggi X (Fig. 67), da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, dal momento che ogni picco dello spettro è riconducibile ad una ben precisa specie atomica [Artigliano & Valdrè, 1980; Goldstein, et al., 1981].

Nella microanalisi a raggi X, il rivelatore è costituito da un cristallo semiconduttore di Silicio (di dimensioni inferiori ai 10 mm) mantenuto in alto vuoto ed alla temperatura dell'Azoto liquido. Il cristallo è rivestito ad entrambe le estremità con uno strato conduttivo in oro. Tra questi due strati viene mantenuta un'alta differenza di potenziale (750 – 1000 V).

Capitolo 4

Il cristallo è isolato dal vuoto del microscopio da una sottile finestra di Berillio, per evitare contaminazioni e schermare gli elettroni retro diffusi e la luce prodotta per catodoluminescenza.

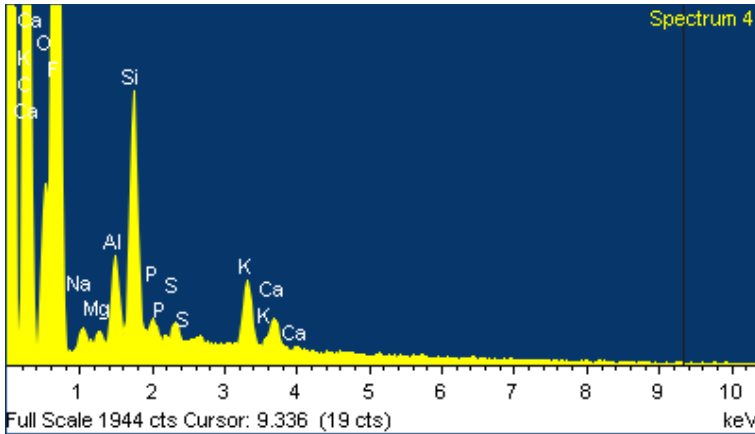


Fig. 67. Spettro di Raggi X in cui i vari picchi identificano le diverse specie atomiche di cui è costituito il punto analizzato del campione.

Quando un fotone X entra nel rivelatore, la sua energia induce nel cristallo la formazione di coppie elettrone - lacuna che, in presenza del campo elettrico applicato alle due facce del rivelatore, danno luogo a un impulso di corrente di intensità proporzionale all'energia del fotone stesso. Tali segnali generati dai raggi X incidenti sono molto piccoli e vanno amplificati da un'apposita elettronica. Dato che il processo di generazione di cariche nel semiconduttore da parte dei raggi X è un processo statistico, vi saranno raggi X di una determinata energia che genereranno un po' più corrente di quanto ci si aspetti ed altri, della stessa energia, ma che ne genereranno un po' meno. Pertanto, sebbene una particolare linea caratteristica sia monocromatica, nel detector essa darà origine a un insieme di segnali che, in termini di energia, si distribuiscono con una certa ampiezza (picco) attorno all'energia della linea stessa. Tale larghezza dipende in parte dalla fisica del processo, in parte dalla qualità del detector stesso.

Si definisce, convenzionalmente, come risoluzione spettrale del rivelatore l'ampiezza a metà altezza (FWHM) del picco generato dalla linea K del Mn. Valori di risoluzione intorno a 130 - 140 eV definiscono un rivelatore di buona qualità. Questa modalità di rivelazione dei raggi X consente di acquisire tutto il range di energie, durante un'unica sessione di analisi, con un'efficienza di raccolta direttamente proporzionale all'angolo solido che il rivelatore forma rispetto al campione. Essa può essere ottimizzata semplicemente variando tale angolo, senza dover agire sull'intensità del fascio elettronico. Questo tipo di rivelatore non è in grado di rivelare elementi più leggeri del Sodio ($Z = 11$) a causa della presenza della finestra di Berillio in ingresso, che assorbe i raggi X meno energetici ($E < 1 \text{ KeV}$). Per ovviare questo problema, nel SEM-EDS utilizzato, la finestra di Berillio è stata rimossa completamente (windowless detector). La rivelazione di elementi leggeri (quali il Boro) diviene così possibile, anche se la criticità del sistema aumenta in modo significativo.

Un concetto importante relativo al sistema di rivelazione è il limite minimo rivelabile (MDL), detto anche limite di sensibilità. Esso esprime la frazione minima di massa di un elemento che il sistema microanalitico è in grado di rivelare. Tale quantità dipende dal rapporto tra l'intensità dei picchi caratteristici dell'elemento e l'intensità del background. Tale limite può essere ottimizzato o aumentando l'intensità della microsonda o aumentando il tempo di analisi o minimizzando il background. Il segnale amplificato, proveniente dal rivelatore, viene veicolato in un dispositivo detto analizzatore multicanale (MCA), il quale agisce come un

Capitolo 4

convertitore analogico - digitale e partisce il segnale proveniente dall'amplificatore in canali discreti di energia, la cui ampiezza è usualmente di 10 - 20 eV. I segnali dei raggi X vengono, così, distribuiti in base alla loro energia e si ottiene quello che viene chiamato spettro dei raggi X. Per misurare l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X si utilizza lo spettrometro [Goldstein, et al., 1981; Artigliano & Valdrè, 1980] a dispersione di energia (EDS). Il sistema di microanalisi EDS, utilizzato presso il Centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Ferrara, è supportato dal sistema software INCA ENERGY 300 della Oxford Instruments, che permette l'elaborazione complementare automatica degli spettri EDS, al fine di determinare nel modo più accurato possibile l'area dei picchi corrispondenti alle righe analitiche scelte.

Nell'ambito del dottorato, si è deciso di operare sia convenzionalmente in alto vuoto (HV), che a pressione variabile (XVP), in questo modo è, infatti, possibile ottenere informazioni più dettagliate sul chimismo, ma anche sulla natura delle particelle organiche.

Il SEM a pressione variabile di nuova generazione fornisce numerosi vantaggi:

- Possibilità di acquisire immagini tridimensionali anche senza preventiva metallizzazione del campione;
- Microanalisi multielementare semiquantitativa;
- Elevata risoluzione del campione tal quale;
- Possibilità di utilizzare un'ampia gamma di ingrandimenti ed elevata profondità di campo.

Lo svantaggio maggiore è il limite di rilevabilità delle particelle fini, infatti l'EDS può riconoscere la composizione chimica di particelle il cui diametro è superiore ad 1 μm [Wilkinson, et al., 2011].

Dalle analisi eseguite per testare l'affidabilità della metodologia è emersa la maggiore facilità di analizzare ed osservare campioni raccolti su filtri in teflon, piuttosto che su filtri in quarzo, poiché questi ultimi, oltre a rendere difficile l'osservazione della morfologia, rendono complessa la microanalisi essendo composti dagli stessi elementi che si interessa rilevare, inoltre le fibre di cui sono composti favoriscono fenomeni di condensa. Sono quindi stati scelti per il campionamento filtri Pall TELO W/RING di 47 mm di diametro (R2PL047). Dopo una serie di analisi si è osservato che per una buona caratterizzazione composizionale è stato conveniente sottoporre a due cicli di analisi ogni singolo campione: un primo ciclo in modalità a pressione variabile su campioni non metallizzati, per ottenere informazioni sulla composizione chimica semiquantitativa; un secondo ciclo in alto vuoto, finalizzato alle osservazioni morfologiche su campioni metallizzati. In questo modo si è potuto correlare le analisi chimiche con ottime immagini delle stesse particelle osservate dopo la metallizzazione con oro. Le immagini così ottenute sono risultate, infatti, di elevatissima risoluzione e i dettagli hanno consentito di ottenere informazioni sulle potenziali tossicità del particolato connesso alla natura. Su ogni campione è stato conveniente rilevare la morfologia delle particelle presenti a partire da zoom di aree molto grandi (un mm di lato), per avere informazioni sulla densità e distribuzione delle stesse, mentre l'acquisizione ad ingrandimenti maggiori, fino a dimensioni sub - micrometriche, ha consentito di conoscere il particellato di dimensioni infinitesime. Le particelle rilevate sono state successivamente analizzate con analisi puntuali, focalizzando il fascio di elettroni, per ottenere composizioni semiquantitative, e quindi identificarne natura e chimismo.

4.4.4.2. SEM presso l'Università di Birmingham

Nel Centro di Microscopia, Metallurgia e Costruzione di materiale dell'Università di Birmingham, il JSM-7000F è dotato di Oxford Inca EDS, WDS Wave e Crystal EBSD (Fig. 68). La combinazione dello spettrometro EDS e dello spettrometro WDS su un SEM permette di sfruttare i punti di forza di entrambe le tecniche di microanalisi. EDS è utilizzato per l'indagine veloce del campione. Se sono necessarie maggiori informazioni, ad esempio per risolvere sovrapposizioni di picchi, lo spettrometro WDS può essere usato per fornire spettri più dettagliati. EDS e WDS possono anche essere combinati per l'analisi quantitativa più accurata, e anche per la mappatura a raggi X. Hanno risoluzione da 1.2 nm a 15 kV e da 3.0 nm a 1 kV, ed un ingrandimento 10 - 500.000X.



Fig. 68. Foto del microscopio elettronico SEM dell'Università di Birmingham "Jeol 7000F with Oxford Inca EDS, Wave WDS and Crystal EBSD".

4.4.5. Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente, indicata con ICP-MS (dall'inglese "Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry"), è una tecnica analitica basata sull'utilizzo della spettrometria di massa abbinata al plasma accoppiato induttivamente. È una tecnica molto sensibile e in grado di determinare buona parte degli elementi presenti nella tavola periodica (Fig. 69), fino a concentrazioni inferiori ad una parte per miliardo. Si basa sull'utilizzo di una torcia al plasma "ICP", per produrre la ionizzazione, e di uno spettrometro di massa "MS" per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti [Worthy, 1988; Date & Gray, 1989; Jarvis, et al., 1992; Newman, 1996; Olesik, 1996].

Limits of detection in parts per billion (ng/ml)																					
Quadrupole ICP-MS High Resolution ICP-MS																					
Values reflect actual experimental data gathered over more than 1 year and are calculated from 2 sigma of an average blank.																					
H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Pr	Ra	Ac																			
Not measured by ICP-MS																					
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

Fig. 69. Elementi della tavola periodica analizzati dall'ICP-MS [Thermo Electron Corporation].

In uno spettrometro di massa il campione è prima ionizzato; gli ioni risultanti sono poi separati in funzione del loro rapporto massa/carica (m/z).

Tutti gli analizzatori di massa richiedono per il loro funzionamento un vuoto molto spinto.

Lo spettrometro di massa utilizzato è costituito essenzialmente da quattro parti (Fig. 70):

- Una torcia al plasma come camera di ionizzazione;
- Sistema di collimazione ioni;
- Un quadrupolo come analizzatore o filtro di massa;
- Rivelatore.

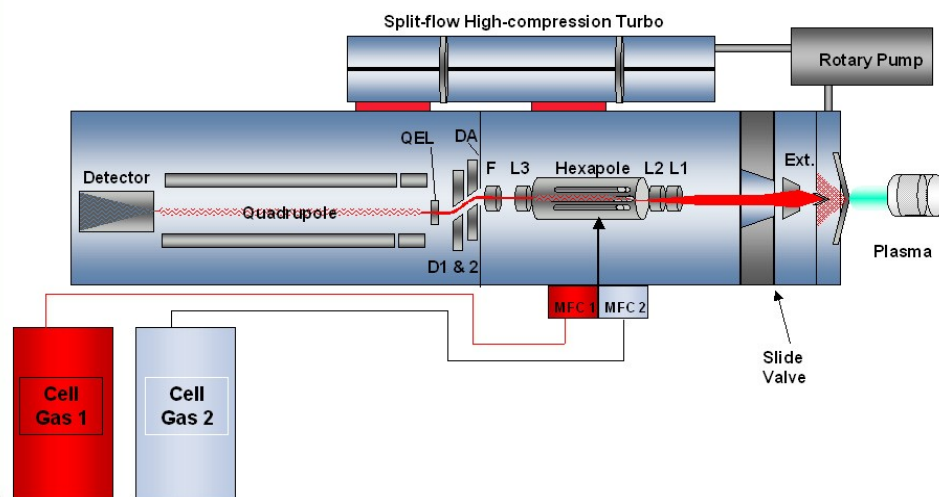


Fig. 70. Schema dello strumento X Series CCT^{ED} ICP-MS [Thermo Electron Corporation].

Il campione viene ionizzato nella torcia (Fig. 71), costituita da tre tubi concentrici in quarzo. La torcia è posta all'interno di una bobina di induzione magnetica alimentata da corrente elettrica ad alta radiofrequenza. Il plasma viene prodotto utilizzando un flusso di Argon (solitamente di 14 - 18 lpm); durante l'accensione, una scarica elettrica genera elettroni liberi. Gli elettroni interagiscono con il campo magnetico indotto subendo delle accelerazioni in direzione variabile in funzione delle variazioni di frequenza. Questi, collidendo con atomi di Argon, sono in grado di produrre coppie di ioni Ar⁺ ed elettroni liberi. Il plasma prodotto è in grado di raggiungere temperature dell'ordine dei 6.000 - 10.000 K.

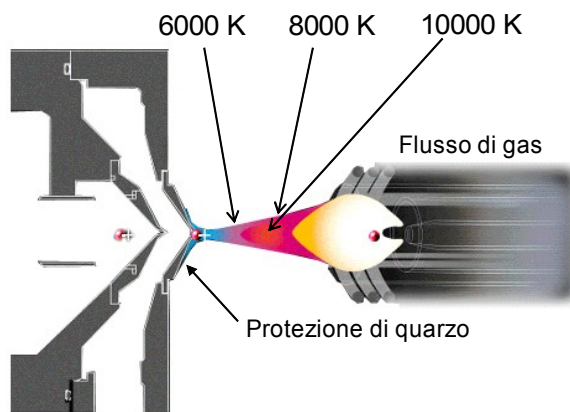
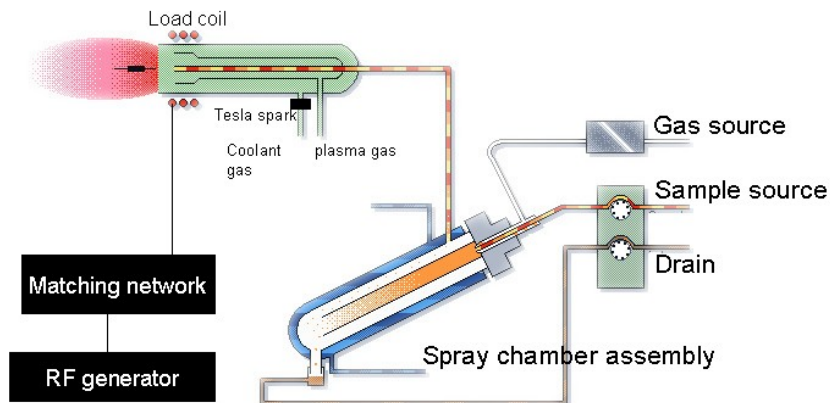


Fig. 71. Schema della torcia [Thermo Electron Corporation].

Inductively Coupled Plasma(ICP) Torch



Lo spray (miscela di Argon e goccioline minute di liquido) di campione è portato all'interno del plasma dal gas circolante nel tubo più interno della torcia (Fig. 72). L'alta temperatura presente in questa regione porta alla trasformazione in ioni del campione (Fig. 73).

Fig. 72. Raffigurazione del sistema di introduzione del campione all'interno di un sistema ICP-MS [Thermo Electron Corporation].

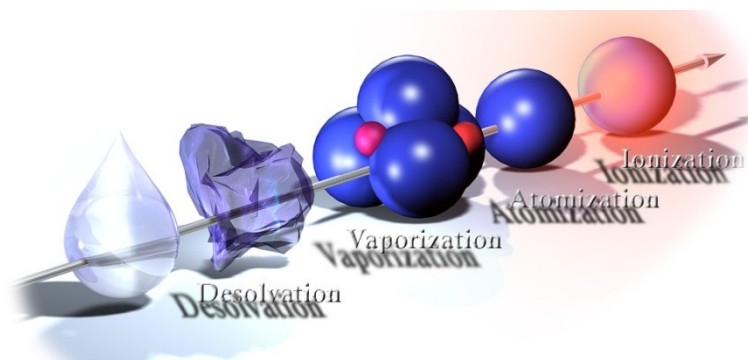


Fig. 73. Raffigurazione dell'analita dallo stato liquido allo stato di ione [Thermo Electron Corporation].

Nell'analizzatore avviene la selezione degli ioni, formati nella sorgente di ionizzazione, sulla base del rapporto m/z (schema strumento di Fig. 74). Nel nostro caso si è utilizzato un analizzatore a quadrupolo.

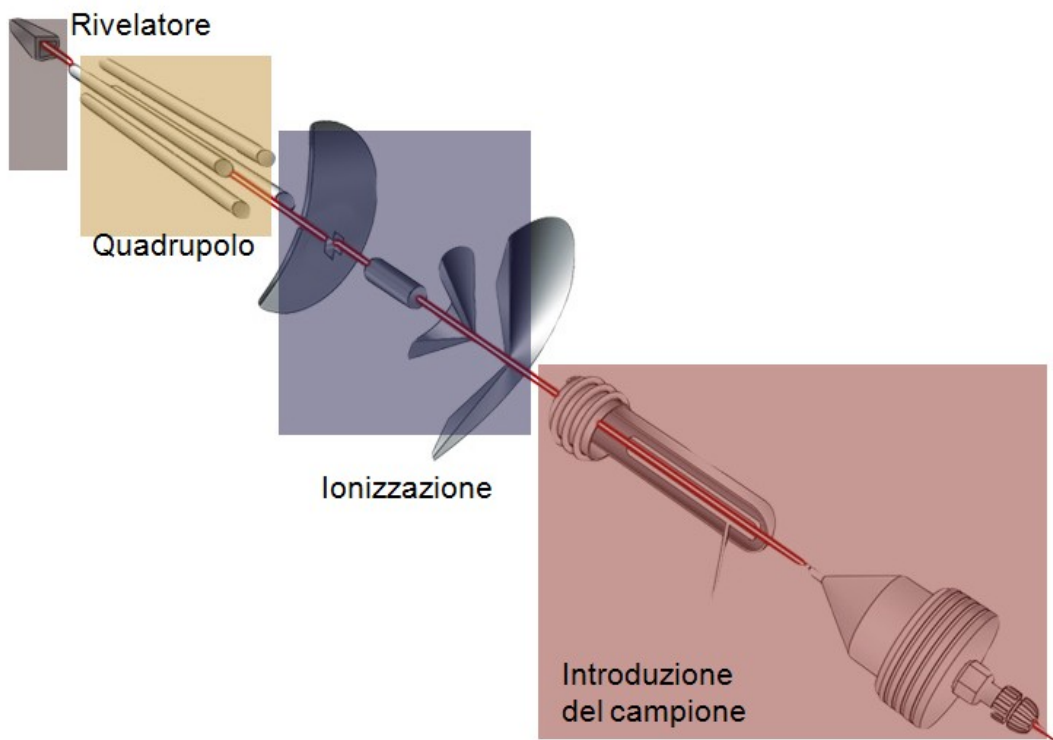


Fig. 74. Diagrammi a blocchi dello strumento ICP-MS [Thermo Electron Corporation].

L'analizzatore quadrupolare è schematicamente costituito da quattro barre di metallo (Fig. 75). Alle coppie di barre opposte del quadrupolo è applicata una differenza di potenziale, generata da una corrente continua ed alternata. Gli ioni, a causa di tale differenza, subiranno nel loro transito delle oscillazioni, che potranno essere stabili, permettendo così all'ione di uscire dal quadrupolo, o instabili e porteranno alla collisione dello ione con le barre del quadrupolo.

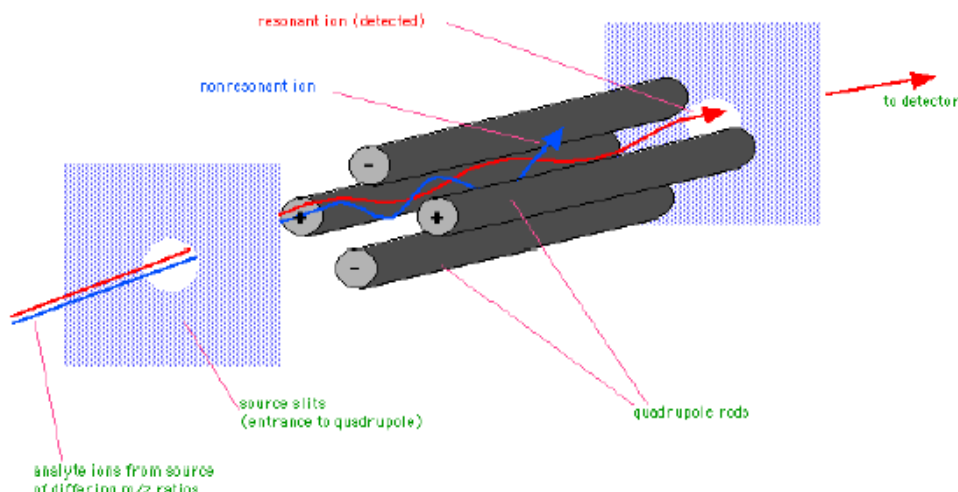


Fig. 75 - Analizzatore quadrupolo.

A determinati valori della tensione applicata, solo ioni aventi un certo rapporto m/z usciranno dal quadrupolo stesso. Variando nel tempo la tensione applicata, tutti gli ioni saranno messi in condizione di uscire (a tempi diversi) dal quadrupolo. Il rivelatore è il dispositivo che permette di contare il numero di fotoni nell'unità di tempo a determinato rapporto m/z , funzione dell'elemento analizzato. Quest'ultima fase viene compiuta dal detector (Fig. 76). Nella foto di Figura 77 viene mostrato lo strumento ICP-MS del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara utilizzato per le analisi.

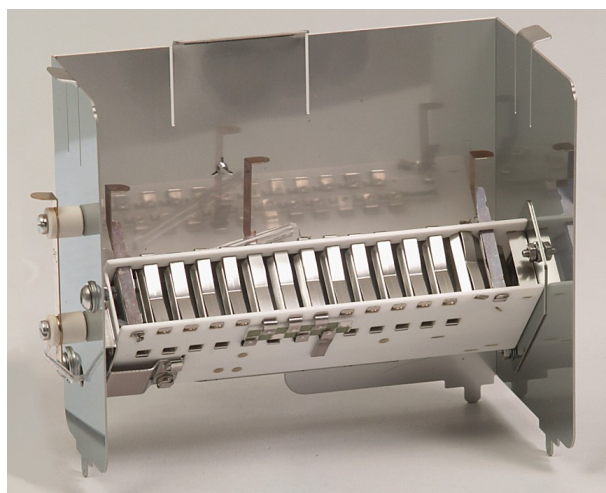


Fig. 76. Esempio di detector [Thermo Electron Corporation].



Fig. 77. ICP-MS utilizzato, Serie X della Thermo Electron Corporation del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara.

Capitolo 5

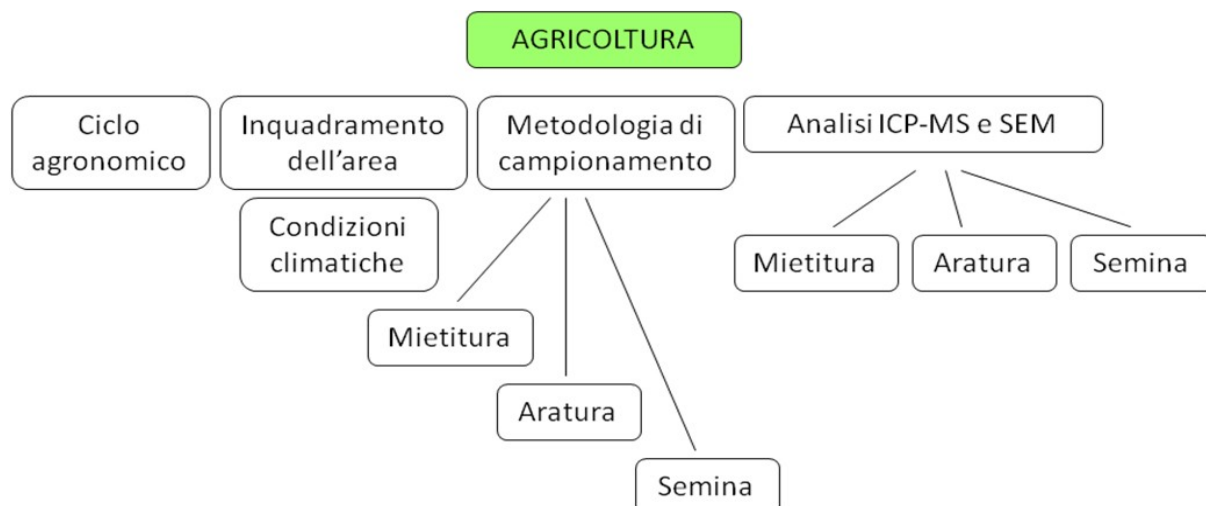
Monitoraggio di particolato emesso da attività agricole

Il monitoraggio del particolato emesso da attività agricole è stato condotto in collaborazione con ENEA di Bologna, grazie al programma di ricerca dal titolo “Determinazione in campioni di PM₁₀ e PM_{2,5} della massa di particolato dovuto a fenomeni naturali, trasporto di sabbie desertiche, aerosol marino e risospensione eolica di materiale crostale e ad attività antropiche temporanee: operazioni d’aratura”, che rientra fra le attività di aggiornamento del sistema modellistico MINNI.

Una delle tematiche affrontate riguarda le metodologie di campionamento e d’indagine, per valutare i contributi di particolato emesso dalle attività agronomiche, e i criteri di standardizzazione. La ricerca, grazie ad attività dimostrative eseguite in siti della pianura Padana, ha definito un protocollo sperimentale d’indagine di caratterizzazione del particolato. Per mancanza di riferimenti metodologici è stato scelto di definire tempi e modi di raccolta del particolato basandosi sull’analisi di produzioni cerealicole nei cicli agronomici nella Bassa pianura Padana, poiché rappresentano il tipo di coltivazione più diffuso. Metodologia e tempistica delle attività sperimentali sono state, quindi, basate sulle indicazioni dei pochi studi disponibili sulle emissioni da attività agronomiche [Clausnitzer & Singer, 1997; Kjelgaard, et al., 2004; Qiu & Pattey, 2008; Kasumba, et al., 2011], sulla base di dati meteorologici, sul monitoraggio dell’ARPA Emilia Romagna e sull’analisi dell’uso del suolo e produzioni tipiche coltivate nell’area d’indagine.

La valutazione della composizione chimica del particolato è stata eseguita mediante analisi chimica quantitativa in ICP-MS e con osservazioni e analisi chimiche qualitative al microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS) a pressione variabile e senza trattamento di metallizzazione dei campioni, prelevati durante le campagne agricole. La morfologia delle particelle è stata identificata attraverso le osservazioni al SEM, ma in condizioni di alto vuoto e su campioni metallizzati con oro. Il confronto dei risultati delle due metodologie (ICP-MS e SEM-EDS) ha consentito di fornire elementi d’interpretazione con cui associare la composizione chimica quantitativa alla morfologia ed alla natura geologica e biologica del particolato.

Nell’ambito del trattamento del campione, delle procedure d’indagine ed elaborazione dei dati molta attenzione è stata riservata alla stima dei contributi all’errore analitico e ai limiti di rilevabilità delle varie procedure. I risultati sono stati confrontati con la letteratura scientifica nella consapevolezza dei limiti dovuti alle diverse caratteristiche meteorologiche, geologiche, fisiografiche e urbanistico - territoriali delle aree di campionamento rispetto a quelle interessate da programmi d’indagine in ambito nazionale e internazionale.



5.1. CICLO AGRONOMICICO

Per individuare lo stato generale emissivo delle colture cerealicole in Italia, sono stati eseguiti monitoraggi durante le operazioni agricole di mietitura, aratura e semina. Si è deciso di monitorare le pratiche agricole legate al frumento, essendo la principale coltivazione intensiva italiana. I dati ISTAT del 2004 hanno, infatti, stimato il valore della produzione, a prezzi correnti del frumento, pari a 21,5 miliardi di euro con un aumento del 20% rispetto all'anno precedente. Nella Tabella 12 e nel Grafico 3 sono state inserite le diverse produzioni agricole in Italia negli anni passati. Si può notare come la produzione di frumento sia più della metà rispetto al totale.

SPECIE	2005-2006	2006-2007	2007-2008	% 2007-2008	%
Aglio	32,75	31,20	52,70	68,91	0,00861
Agrostide	10,56	7,37	0,05	-198,75	0,00001
Avena	5.431,54	4.801,88	3.616,64	-24,68	0,59111
Barbabetola	6.935,24	6.489,89	9.397,61	57,25	1,53596
Cavolo da foraggio	5,01	9,51	0,96	-89,91	0,00016
Cece	322,20	349,62	207,65	-40,61	0,03394
Cicoria industriale	253,61	274,32	247,68	-9,71	0,04048
Colza	14,62	15,46	112,83	629,82	0,01844
Erba mazzolina	68,14	27,44	32,80	19,53	0,00536
Erba medica	5.561,04	5.548,32	7.167,65	29,19	1,17150
Facezia	0,19	1,00	4,02	302,00	0,00066
Farro			9,90	200,00	0,00162
Favino	4.775,50	6.789,79	5.938,10	-12,54	0,97054

Capitolo 5

Festuca	214,83	140,65	181,13	225,15	0,02961
Fleolo	24,00	-	26,00	100,00	0,00425
Frumento duro	233.525,90	262.846,35	308.547,37	17,39	50,42971
Frumento tenero	112.929,01	126.740,15	121.099,64	-4,45	19,79281
Finestrino	9,00	-	8,43	100,00	0,00138
Lenticchia	0,13	1,20	3,25	170,83	0,00053
Lino oleaginoso		0,60	1,00	66,67	0,00016
Loietto	6.418,46	4.874,65	5.399,34	216,63	0,88248
Lupinella	78,00	53,80	42,66	-20,71	0,00697
Lupino bianco	8,40	13,40	55,20	311,94	0,00902
Mais	25.753,03	24.757,14	23.772,13	-3,98	3,88537
Miscugli	7.488,75	7.879,42	7.599,97	-3,55	1,24216
Orzo	44.878,39	43.927,68	41.314,50	-5,95	6,75254
Patata	2.673,33	2.797,22	2.504,33	-10,47	0,40931
Pisello da foraggio	2.235,61	3.515,18	2.958,23	-15,84	0,48350
Poa pratense	-	-	15,05	100,00	0,00246
Rafano oleifero	17,49	8,78	29,41	234,97	0,00481
Rapa	-	-	33,07	100,00	0,00541
Riso	48.882,38	51.162,64	50.688,98	-0,93	8,28473
Segale	538,01	1.217,50	775,67	-36,29	0,12678
Sementi commerciali	539,36	792,98	442,92	-44,14	0,07239
Senape bruna	12,88	36,37	50,15	37,89	0,00820
Soia	8678,18	9.606,01	7.191,86	-25,13	1,17545
Sorgo	85,68	48,42	51,21	5,76	0,00837
Sulla	81,16	128,99	168,50	30,63	0,02754
Trifoglio	4.725,74	3.820,62	3.602,46	471,55	0,58879
Triticale	3.349,38	3.098,82	2.742,20	-11,51	0,44819
Veccia	5.233,40	5.750,11	5.743,27	0,10	0,93869
TOTALI tonnellate	533.648,84	579.509,63	611.836,52	5,58	100,00

Tabella 12. Dati ISTAT sulla produzione agricola in Italia.

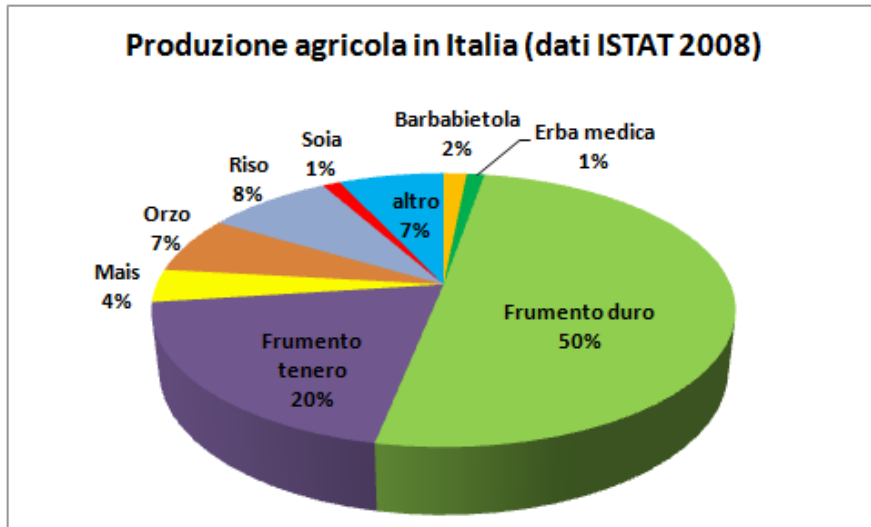


Grafico 3. Dati ISTAT 2008 sulla produzione agricola in Italia.

L'indagine AGRIT del 2008 (Fig. 78) rileva un'estensione complessiva delle coltivazioni a frumento duro, frumento tenero e orzo di circa 2,59 milioni di ettari (8,5% della superficie nazionale) [AGRIT, 2008].

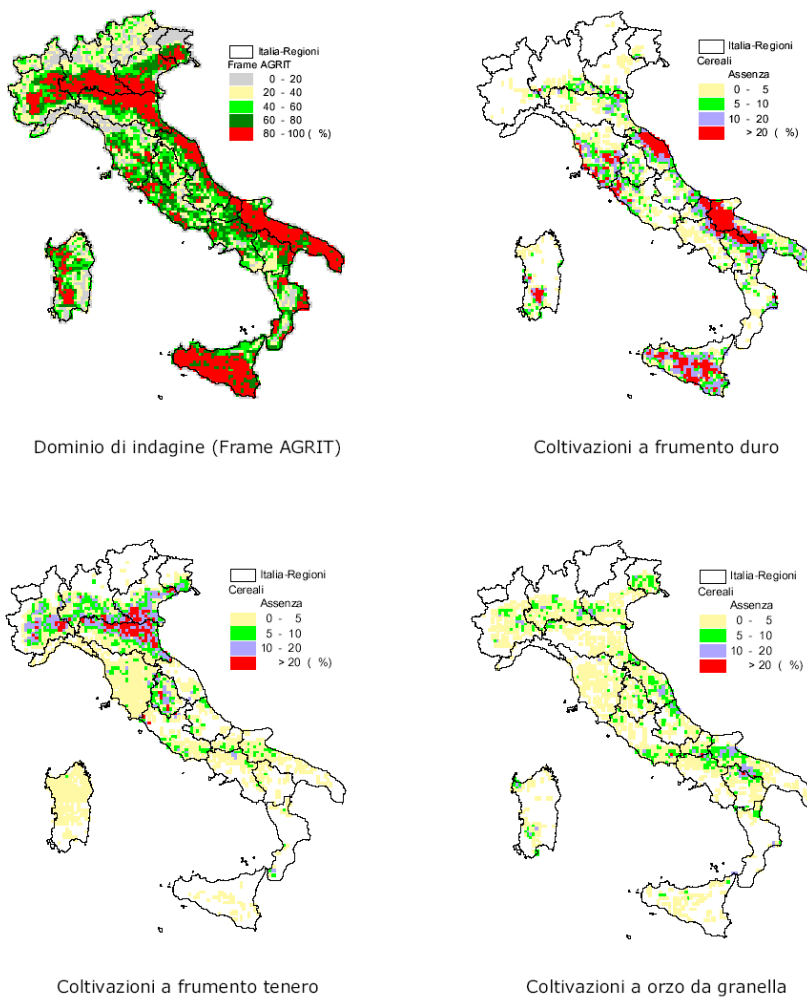


Fig. 78. Immagini dell'Italia con evidenziata l'occupazione territoriale delle coltivazioni a cereali nel periodo autunno-inverno [AGRIT, 2008].

Capitolo 5

Le attività di monitoraggio sono state eseguite nella pianura alluvionale del Po in coltivazioni cerealicole su deposito alluvionale argilloso - arenaceo del basso ferrarese, nel Comune di Argenta nella provincia di Ferrara. La natura prevalentemente argillosa dei terreni di coltivazione ha indotto i ricercatori a ipotizzare un contributo al particolato risospeso durante la movimentazione del suolo per attività agronomiche, la cui verifica è stata oggetto di questo studio. Per verificare i reali contributi, sono state eseguite tre campagne di rilevamento articolate in giorni non consecutivi, in periodi selezionati in base alla stagionalità del ciclo agronomico:

- durante la mietitura di grano tenero nel mese **giugno**.
- durante la preparazione **autunnale** del suolo (aratura) e semina del grano.

L'emissione di particolato da attività agricole è stato affrontato in letteratura in diversi studi perché l'esposizione ad alte concentrazioni di dust agricolo può creare seri problemi alla salute umana [Chan-Yeung, et al., 1978; Becklake, et al., 1996; Schenker, et al., 2000; Donham and Thelin, 2006], soprattutto per gli operatori agricoli [Halstensen, et al., 2007].

In passato altri studiosi italiani hanno mostrato l'influenza dell'aerosol in aree agricole della pianura Padana, ma generato dall'uso di fertilizzanti e dagli effetti fotochimici [Corradini, et al., 1977], non da attività agricole.

5.2. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO, GEOLOGICO E GEOMORFOLOGICO DELL'AREA D'INTERESSE

5.2.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO

Il campionamento è stato fatto nella pianura alluvionale del Po (pianura Padana – Italia settentrionale – Fig. 79), in località CAMSE, in via Argine Agossa 1 ad Anita sotto il Comune di Argenta in Emilia Romagna. L'area d'interesse rientra nei limiti del Parco Regionale Emiliano - Romagnolo del Delta del Po. Si trova nel territorio ferrarese al confine fra la provincia di Ferrara e di Ravenna [Carta Geologica di Pianura dell'Emilia Romagna, a colori in scala 1:250.000].



L'area test è stata selezionata nella bassa pianura ferrarese, essendo un'area a elevata concentrazione di PM ed una delle maggiori aree europee in cui si ha la “diminuzione dell'aspettativa di vita (in mesi) ” per esposizione a elevate concentrazioni di particolato fine [European Environmental Agency, 2007]. Inoltre essendo la pianura Padana un territorio molto antropizzato, è stato necessario scegliere, come terreno di campionamento, una delle aree a esclusiva vocazione agricola, in cui non si hanno allevamenti intensivi o industrie a elevato impatto nel raggio di 30 km.

Fig. 79. Mappa dell'Italia, evidenziata in rosso la regione Emilia Romagna ed evidenziata con un pallino in giallo l'area di campionamento. In basso a sinistra, ingrandimento dell'area di campionamento. [www.supermappe.com].

E' stato scelto un terreno appartenente all'Azienda Agricola Cooperativa “SORGEVA” di Argenta (Fe), che è uno dei più importanti enti agricoli, per dimensioni e numero di addetti, nella zona del basso ferrarese. I terreni dell'azienda sono situati in prossimità del mare e confinanti con le Valli di Comacchio (44°36'40.79” N – 12°04'10.52” E, -1 m s.l.m.). Il terreno, a composizione silt – limoso - sabbioso, è costituito da sedimenti terrigeni trasportati e depositati dal fiume Po [Bianchini, et al., 2001]. In particolare si ha una dominanza di detriti fini, quali argille impermeabili o poco permeabili, nei settori orientali prossimali alla foce. I sedimenti affioranti possono essere risospesi per azione del vento e contribuire al particolato naturale.

Capitolo 5

La campionatura è stata avvantaggiata dall'interruzione momentanea, da più di un anno, delle maggiori sorgenti emissive a elevato impatto antropico che insistono nel territorio (mappa di Fig. 80):

- a) interruzione delle attività di produzione della centrale termoelettrica Polesine Camerini ad olio combustibile nel Comune di Porto Tolle (Ro) ($44^{\circ}56' N - 12^{\circ}19' E$, 1 m s.l.m.) (2640 Mw), per i lavori di riqualificazione ed ancora non in funzione;
- b) interruzione dell'inceneritore dei rifiuti solidi urbani nella città di Ferrara, per rimodernamento agli impianti;
- c) chiusura delle vecchie centrali elettriche a olio in fase di trasformazione a impianti di turbogas a metano nella città di Ferrara.

Tutto ciò ha creato uno scenario emissivo favorevole al campionamento, in cui l'abbattimento dei carichi antropici ha consentito di valutare meglio i contributi del ciclo agronomico.



Fig. 80. Mappa in dettaglio dell'area di campionamento.

5.2.2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO

L'area di studio è compresa nel bacino sedimentario della pianura Padana, che rappresenta una delle principali unità morfologiche della penisola italiana, ed è la più estesa pianura d'Italia. La superficie è di circa 46.000 km² ed è delimitata a ovest ed a nord dalle Alpi, a sud dagli Appennini, mentre si apre sul mare Adriatico in direzione est: entro questi limiti essa comprende anche due aree esterne al bacino idrografico del fiume Po, la pianura Veneta e la pianura Romagnola. La gran parte dei sedimenti, che affiorano sulla superficie della pianura Emiliano – Romagnola, sono recenti (età olocenica, meno di 10.000 anni fa), molti dei quali si sono depositati negli ultimi duemila anni. Essi derivano dalla complessa relazione fra il fiume Po a nord, i fiumi appenninici a sud ed il Mare Adriatico a est. Per questo motivo la nostra pianura contiene una grande varietà di depositi comprendenti: conoidi e piane alluvionali dei fiumi appenninici, la piana a meandri del Po, la piana costiera, il delta, le fronti deltizie, ecc. (Fig. 81). La sua configurazione attuale dipende anche dalla storia geologica dell'intera regione nord-italiana. Le catene montuose delle Alpi e degli Appennini, sollevandosi per le azioni tettoniche che le hanno generate, hanno progressivamente allontanato il mare dall'antico golfo padano. Questo braccio di mare, oggi scomparso, si è riempito di sedimenti portati dai fiumi (le "alluvioni") da circa 600.000 anni fa, fino a formare la pianura alluvionale che oggi vediamo ed abitiamo (Fig. 82).

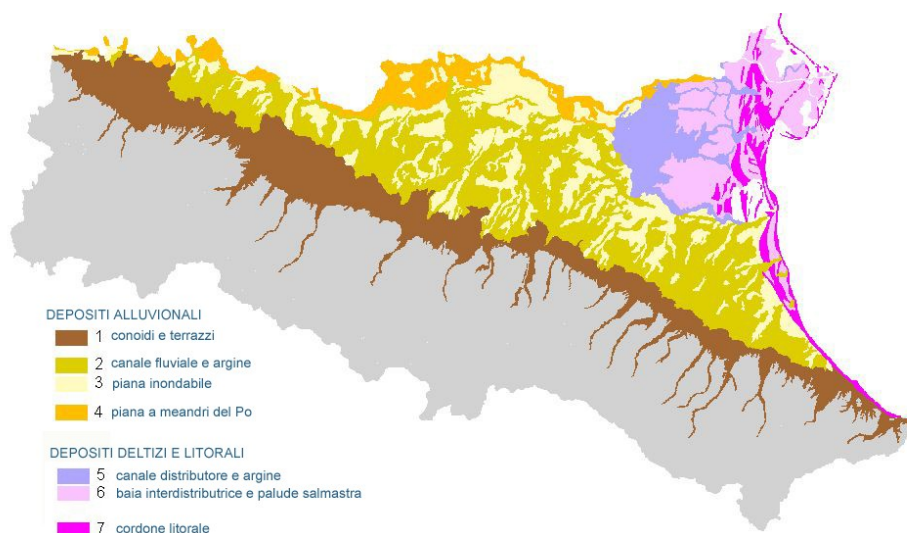


Fig. 81. Estratto della Carta geologica di pianura in scala 1:250.000 dei sistemi deposizionali.

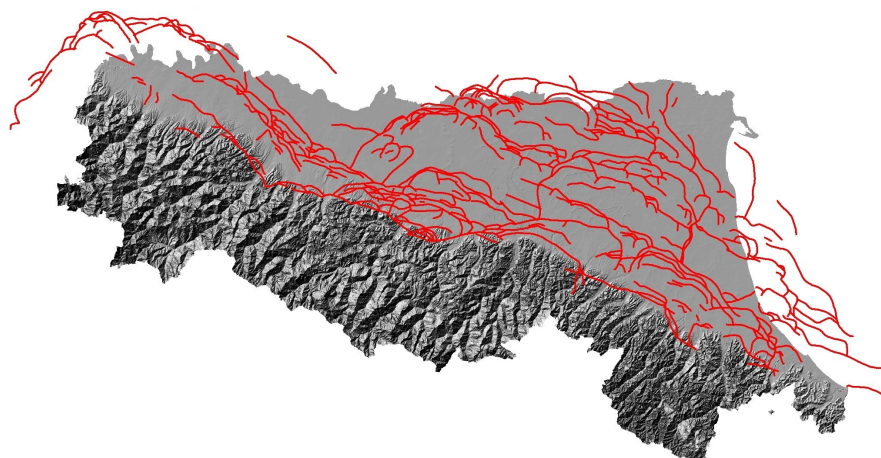


Fig. 82. Le principali strutture tettoniche (in rosso) che costituiscono il proseguimento della catena appenninica, sotto i sedimenti della Pianura Padana.

Anche il clima e le variazioni del livello del mare hanno avuto un ruolo caratteristico nella costruzione della Pianura Padana. L'alternanza di climi caldi e freddi, di stagioni piovose e aride, d'innalzamenti ed abbassamenti del livello marino, che hanno caratterizzato tutto il periodo Quaternario, hanno condizionato la quantità di sedimento trasportato dai fiumi e lo sviluppo dei loro delta e delle coste. Il tipo di sedimenti, che costituiscono la struttura del sottosuolo della pianura e la loro distribuzione in profondità, registra anche quest'aspetto della storia geologica del nostro paesaggio. L'evoluzione geologica della Pianura Padana coincide con l'evoluzione della penisola italiana e, più in generale, del grande bacino della Tetide, che comincia a delinarsi all'inizio del Trias (230 milioni di anni fa), a causa dell'avvicinamento tra la placca africana e le placche europee. La Catena Alpina e quell'Appenninica, che nell'Oligocene e Miocene inferiore erano già ampiamente formate, delimitano tra loro un'avanzata fossa, che si evolve a fasi alterne, man mano che procede il suo riempimento, per mezzo di sedimenti derivanti dallo smantellamento delle catene stesse [Bondesan & Castellani, 1980].

Nella stratigrafia plio - quaternaria padana, sono individuabili due sottocicli di sedimentazione: il primo apertosi con una trasgressione tardo-miocenica, è terminato alla fine del Pliocene inferiore, il secondo è iniziato nel Pliocene medio ed è continuato nel Quaternario. Nel Messiniano, in concordanza con la crisi idrica che colpisce tutto il Mediterraneo, s'instaurano le condizioni di un ambiente di laguna ipersalina, con la sedimentazione di prodotti evaporitici. Tra questi due cicli di sedimentazione si ha un'intensa attività tettonica che ha portato all'accentuazione di alcune strutture dell'orogene Appenninico; più precisamente, nell'area a sud-ovest del territorio verso Ferrara, queste strutture sepolte sono conosciute con il nome di "Dorsale Ferrarese". La Dorsale è costituita da una serie di pieghe allungate in direzione WNW-ESE, vergenti NNE, spesso interessate da faglie inverse e da sovrascorrimenti ancora oggi considerati attivi, che hanno influenzato la subsidenza e l'andamento fluviale anche nelle epoche più recenti [Pieri, et al., 1981].

La Dorsale Ferrarese è delimitata a nord dalla monoclinale pedalpina, a est dalla monoclinale adriatica ed a sud dalle strutture tettoniche Romagnole. A causa della combinazione degli effetti di subsidenza e sedimentazione, queste strutture tettoniche sono state completamente ricoperte con sedimenti marini fino al Pliocene superiore, lagunare - marino nel Pleistocene e continentale nell'Olocene. I sedimenti marini quaternari hanno una potenza molto variabile, imputabile all'effetto della subsidenza differenziale che ha colpito il territorio: passano da uno spessore di circa 200 m (Canaglia, nell'area meridionale) a un valore di oltre 3000 m nella zona settentrionale, corrispondente al litorale attuale, dove giacciono in continuità su quelli del Pliocene superiore. Il Quaternario, infine, si chiude con un'evidente regressione marina, che è stata favorita anche dall'apporto, superiore al valore della subsidenza, d'ingenti volumi di materiale terrigeno; in questa fase, quindi, i depositi marini sono coperti da una coltre di detriti alluvionali [Gasperi & Pellegrini, 1985; Bartolini, et al., 1983; Panizza, 1985; Castaldini, et al., 1979]. Nello stesso tempo si alternano fasi glaciali a interglaciali che, a loro volta, causano variazioni del livello medio marino e quindi della sedimentazione. La fase glaciale più intensa è quella che si è verificata durante il Würm tra i 60 - 70.000 e i 17 - 20.000 anni fa.

Capitolo 5

Per quanto riguarda **l'evoluzione paleoambientale** degli ultimi 20.000 anni, si possono elencare le seguenti fasi [Stefani, et al., 1999]:

- durante la glaciazione Würmiana si è verificato un grande abbassamento eustatico di 120 m, la costa si trovava a circa 300 km dall'attuale posizione di Ferrara, in condizioni aride con coperture vegetali dominate da erbacee e faune comprendenti grossi erbivori;
- fase di deglaciazione che porta a condizioni climatiche simili alle attuali, con il mare che si trovava ancora a notevole distanza. Gli apporti sedimentari erano ridotti a causa del ritorno a condizioni di biostasia e dalla formazione dei grandi laghi prealpini;
- scioglimento delle calotte polari che porta brusche variazioni del livello eustatico dell'Adriatico settentrionale intervallate a periodi di stasi, con formazione delle varie linee di costa;
- stabilizzazione del livello eustatico e maggior apporto sedimentario, che ha favorito la formazione di apparati costieri discontinui, come le dune con ambienti di barriera - laguna;
- con lo stadio Atlantico si ha il picco della massima trasgressione marina, in cui la sedimentazione non riesce a compensare l'aumento del livello marino. Ambienti di laguna e paludi costiere si spingono fino a occidente di Jolanda di Savoia, mentre gli ambienti marini giunsero fino a circa 25 km a ovest della costa attuale;
- la sedimentazione prese il sopravvento sull'aumento del livello medio marino, dovuto dalla subsidenza, con l'instaurarsi di una rapida progradazione degli apparati deltizi. I primi cordoni litoranei di stazionamento alto, sepolti sotto i sedimenti continentali, sono datati 5.000 - 4.500 anni fa, mentre i più antichi affioramenti hanno circa 4.000 anni.

Per quanto riguarda gli ultimi 3.000 anni la ricostruzione è sempre più accurata, data la grande riconoscibilità geomorfologia delle strutture, sarà trattata più dettagliatamente nei capitoli comprendenti la geomorfologia e le forme degli ambienti litoranei.

5.2.3. INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO

Il Basso Ferrarese rappresenta una delle parti geomorfologiche più complesse della Pianura Padana. Si tratta di un territorio che è stato formato prevalentemente dai materiali portati dal Po e da alcuni fiumi appenninici dal Pleistocene (1,8 M.a. BP – 18.000 anni BP) [Gasperi & Pellegrini, 1985]. In tali condizioni i corsi d'acqua hanno la tendenza a depositare i sedimenti più grossolani (sabbie e limi), in corrispondenza del filone principale ed ai lati della corrente, costruendo argini naturali. Mentre sedimenti argillosi sono distribuiti a maggior distanza durante le esondazioni. Essendo sabbie e limi meno costipabili delle argille, gli alvei vengono gradualmente ad assumere quote elevate, mentre nelle maglie della rete fluviale s'individuano aree più depresse, a forma di catino, spesso occupate da acque stagnanti. Frequentemente, però, i corsi d'acqua, in corrispondenza di rotte, formano nuovi alvei nelle aree più depresse, per cui anche queste ultime sono rapidamente colmate, e saranno questi i nuovi alvei che in seguito si troveranno a quota maggiore rispetto ai terreni circostanti. Attraverso questo meccanismo di sovrapposizione di sempre nuove reti fluviali, si è costituita la pianura alluvionale della Bassa Padana (Fig. 83).

In questo quadro è intervenuto infine l'uomo, il quale, allo scopo di salvaguardare i propri insediamenti, ha innalzato argini artificiali, cercando di costringere i fiumi sempre dentro gli stessi letti, ed impedendo il verificarsi di nuove esondazioni. La subsidenza ha continuato ad abbassare i territori interfluviali, non più interessati da apporti detritici, mentre i letti dei fiumi

Capitolo 5

hanno mantenuto, e spesso innalzato, le loro quote; di conseguenza si sono accentuati i dislivelli fra corsi fluviali ed aree circostanti.

I paleoalvei costituiscono un complesso d'importanti strutture nella geometria del Basso Ferrarese; in particolare i cordoni litoranei, che rappresentano antichi apparati litoranei spesso accompagnati da allineamenti di dune, che si sono stabilizzati in diverse posizioni nel corso delle trasformazioni subite negli ultimi millenni.

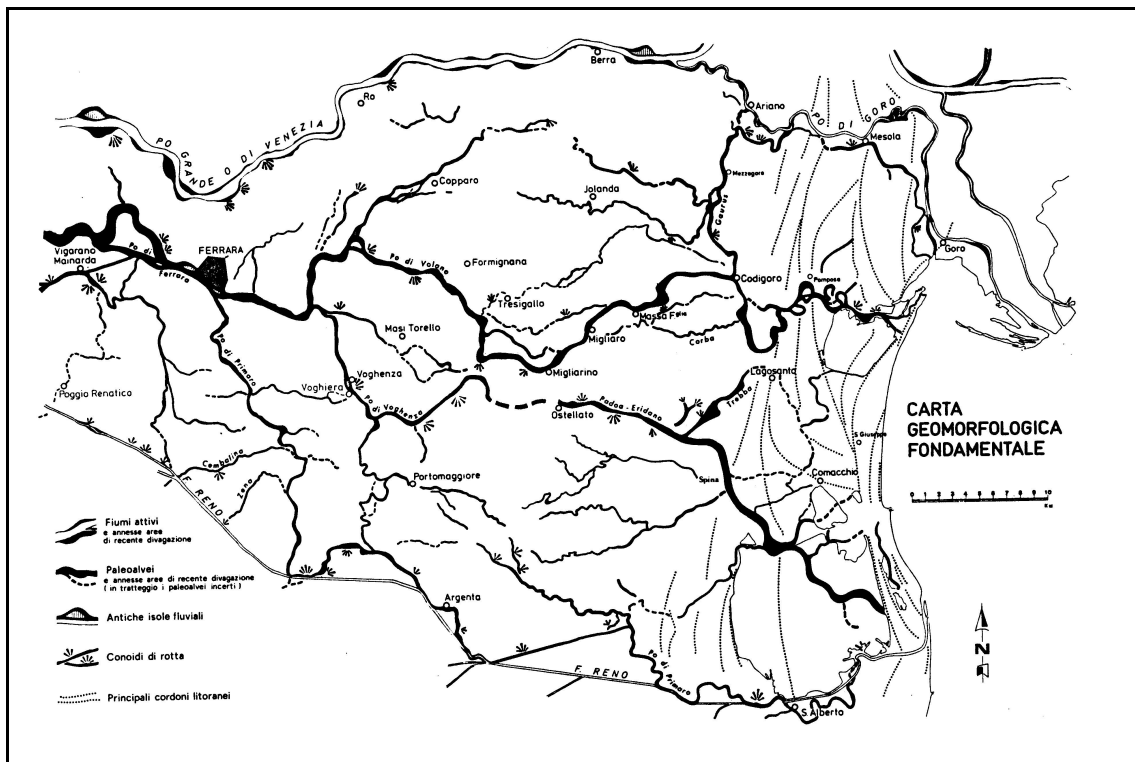


Fig. 83. Carta geomorfologica della Bassa Padana.

Per il Basso Ferrarese, con la fine dell'ultima glaciazione e il conseguente innalzamento delle acque del mare, che ha raggiunto il suo massimo livello intorno al 3.000 a.C., la linea di riva si è portata molti chilometri a ovest della costa attuale; e nei successivi 5.000 anni si è spostata verso est a causa dell'abbassamento del livello marino, ma più che altro per il graduale accrescimento della pianura alluvionale; i cordoni marcano, infatti, le varie posizioni assunte dalla costa in questo lasso di tempo.

Queste strutture sono oggi sepolte da recenti sedimenti, e le loro profondità sono via via minori procedendo da ovest verso est; infatti, le più antiche sono state più a lungo soggette a fenomeni di subsidenza. Nel Basso Ferrarese la linea di riva più occidentale è rintracciabile a profondità variabili, ed ad una distanza di oltre 20 km rispetto alla costa attuale. I primi cordoni affioranti sono quelli formatisi tra 1.000 e 600 anni a.C., individuabili a sud di Massenzatica, a circa 10 km dalla costa attuale.

5.2.4. INQUADRAMENTO GEOPEDOLOGICO

In corrispondenza della linea delle risorgive inizia la *bassa pianura*, detta anche pianura irrigua, caratterizzata da suoli formati da materiali fini, generalmente argille impermeabili o poco permeabili (Fig. 84 e Tabella 13), dove le acque ristagnano originando facilmente paludi e acquitrini.



Fig. 84. Carta dei suoli dell'Emilia Romagna al livello di dettaglio 1:500.000
[Catalogo Regionale dei tipi di suolo della Pianura Emiliano - Romagnola].

Unità cartografica	Descrizione
1A	Suoli nella pianura deltizia, con idromorfia poco profonda, orizzonti torbosi, salinità, frequente acidificazione solfatica.
1B	Suoli nella pianura deltizia, con idromorfia poco profonda, a tessitura contrastante (fine su media), diverse evidenze di riorganizzazione interna dei carbonati e di contrazione e rigonfiamento delle argille.
1C	Suoli nella piana deltizia, con idromorfia poco profonda, tessitura media, alterazione biochimica, diverse evidenze di riorganizzazione interna dei carbonati.
1D	Suoli nella piana costiera, con idromorfia poco profonda, prevalente tessitura grossolana, bassa differenziazione del profilo.
2A	Suoli in depressioni morfologiche della pianura alluvionale, con fenomeni di contrazione e rigonfiamento delle argille, deboli evidenze di riorganizzazione dei carbonati, desalinizzazione degli orizzonti superficiali, frequente accumulo di gesso nel substrato.
2B	Suoli in depressioni morfologiche della pianura alluvionale, con fenomeni di contrazione e rigonfiamento delle argille, parziale decarbonatazione degli orizzonti superficiali, accumulo dei carbonati negli orizzonti profondi.
2C	Suoli in depressioni morfologiche della pianura alluvionale, con fenomeni di contrazione e rigonfiamento delle argille, pressoché completa decarbonatazione degli orizzonti superficiali e della parte superiore di quelli profondi, accumulo dei carbonati in profondità.
3A	Suoli in aree morfologicamente rilevate della pianura alluvionale, ad alterazione biochimica, moderata differenziazione del profilo, evidenze molto deboli di riorganizzazione interna dei carbonati.
3B	Suoli in aree morfologicamente rilevate della pianura alluvionale, ad alterazione biochimica, moderata differenziazione del profilo, parziale decarbonatazione degli orizzonti superficiali, accumulo dei carbonati negli orizzonti profondi.
3C	Suoli in aree morfologicamente rilevate della pianura alluvionale, ad alterazione biochimica, forte differenziazione del profilo, completa decarbonatazione degli orizzonti superficiali, frequente accumulo dei carbonati negli orizzonti profondi.
4A	Suoli nel margine appenninico, antichi, ad alterazione geochemica e ricchi in sesquiossidi,

Capitolo 5

















	completamente decarbonatati, con deboli decorticamenti dovuti alle attuali dinamiche di ruscellamento concentrato e discontinuo.
 <u>4B</u>	Suoli nel margine appenninico, antichi, ad alterazione geochimica e ricchi in sesquiossidi, decarbonatati o con accumulo dei carbonati negli orizzonti profondi, con "troncatura" del profilo per ruscellamento concentrato e discontinuo e per soliflusso.
 <u>5A</u>	Suoli nel basso Appennino, poco evoluti d'erosione per ruscellamento; suoli subordinati a forte differenziazione del profilo, per alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati; locali lembi residui di suoli antichi, con tracce di alterazione geochimica.
 <u>5B</u>	Suoli nel basso Appennino, poco evoluti d'erosione per ruscellamento; calanchi, roccia affiorante.
 <u>5C</u>	Suoli nel basso Appennino, a forte differenziazione del profilo per alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati; suoli subordinati a debole differenziazione del profilo per interventi antropici e/o per fenomeni di ruscellamento; locali lembi residui di suoli con accumulo di argilla illuviale.
 <u>5D</u>	Suoli nel basso Appennino, ad alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati, a differenziazione del profilo forte, o moderata per ruscellamento concentrato e discontinuo; suoli subordinati poco evoluti d'erosione per ruscellamento.
 <u>5E</u>	Suoli nel basso Appennino, ad alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati, a differenziazione del profilo moderata per ruscellamento concentrato e discontinuo, soliflusso e reptazione agricola; suoli subordinati poco evoluti d'erosione per ruscellamento.
 <u>6A</u>	Suoli nel medio Appennino, ad alterazione biochimica con decarbonatazione incipiente, a differenziazione del profilo moderata per ruscellamento, soliflusso o reptazione agricola; suoli subordinati poco evoluti d'erosione per ruscellamento
 <u>6B</u>	Suoli nel medio Appennino, ad alterazione biochimica con decarbonatazione incipiente, a differenziazione del profilo moderata per ruscellamento, colate di terra, scorrimenti rotazionali; suoli poco evoluti d'erosione per ruscellamento
 <u>6C</u>	Suoli nel medio Appennino, ad alterazione biochimica con decarbonatazione incipiente e, localmente, completa almeno negli orizzonti superficiali, a differenziazione del profilo moderata per ruscellamento, colate di terra, soliflusso, reptazione agricola; suoli subordinati poco evoluti d'erosione per ruscellamento
 <u>6D</u>	Suoli nel medio Appennino, ad alterazione biochimica con parziale decarbonatazione, a differenziazione del profilo moderata per ruscellamento; suoli subordinati poco evoluti d'erosione
 <u>6E</u>	Suoli nel medio Appennino, poco evoluti d'erosione per ruscellamento; suoli subordinati ad alterazione biochimica, decarbonatati, a forte differenziazione del profilo
 <u>6F</u>	Suoli nel medio Appennino, ad alterazione biochimica, decarbonatati, a forte differenziazione del profilo; suoli subordinati con decarbonatazione incipiente, differenziazione del profilo moderata per ruscellamento
 <u>7A</u>	Suoli nell'alto Appennino, ad alterazione biochimica, decarbonatati; a forte differenziazione del profilo con frequente debole acidificazione negli orizzonti superficiali, subordinatamente a debole differenziazione del profilo
 <u>7B</u>	Suoli nell'alto Appennino, ad alterazione biochimica, ad acidificazione debole, frequentemente moderata negli orizzonti superficiali; a differenziazione del profilo forte, localmente debole
 <u>7C</u>	Suoli nell'alto Appennino, ad alterazione biochimica con acidificazione moderata, localmente forte negli orizzonti superficiali, a forte differenziazione del profilo
 <u>7D</u>	Suoli nell'alto Appennino, ad alterazione biochimica con acidificazione forte o molto forte, a lenta decomposizione della sostanza organica; differenziazione del profilo debole o forte

Tabella 13. Legenda delle Unità cartografiche della Carta dei suoli al livello di dettaglio 1:500.000, e loro descrizione [Catalogo Regionale dei tipi di suolo della Pianura Emiliano - Romagnola].

I suoli nella pianura deltizia sono costituiti da orizzonti torbosi, argillosi e calcarei a tessitura contrastante ed alterazione biochimica (Legenda di Tabella 13. Unità cartografiche: 1A – 1B – 1C). In dettaglio, il nome del suolo della zona di campionamento è definito “ARGINE AGOSTA a materiale organico umificato”. I suoli dell’area sono molto profondi, estremamente salini; vanno da non calcarei a moderatamente calcarei, moderatamente alcalini e organici nella parte superiore e non calcarei, fortemente o moderatamente acidi, a tessitura franca argillosa limosa o franco limosa in quella inferiore. Questi suoli si trovano nella pianura deltizia esterna, su depositi di fronte deltizio ricoperti da depositi di palude di recentissima bonifica, nelle aree comprese tra i sistemi dei cordoni litorali di diversa età o nella pianura costiera tra dune contigue dello stesso sistema. Queste terre si trovano a quote inferiori rispetto al livello del mare, tipicamente comprese tra -2 e -3 e la pendenza delle superfici presenta valori inferiori allo 0.05%. Il substrato è costituito da sedimenti a tessitura grossolana. L’uso del suolo prevalente è a seminativi nudi, colture orticole di pieno campo, prati avvicendati [Catalogo Regionale dei tipi di suolo della Pianura Emiliano - Romagnola].

5.3. STATO DELL’ARTE

Negli ultimi anni, le emissioni di particolato prodotte da operazioni agricole sono state spesso correlate con l’aumento della concentrazione di particolato in atmosfera [Clausnitzer & Singer, 1997; Kjelgaard, et al., 2004; Qiu & Pattey, 2008], soprattutto in zone vicine a campi agricoli [Kasumba, et al., 2011].

Diversi studi, in letteratura, indicano relazioni fra l’aumento di concentrazione di particolato durante attività legate all’agricoltura, ma tutti questi lavori hanno adottato metodologie diverse, non essendo stato definito un protocollo procedurale cui riferirsi, come dichiarano Bogman P., et al., 2007. La maggior parte degli studi sulla quantificazione del “dust” agricolo riguarda, infatti, la descrizione delle tipologie di particolato, ma non gli aspetti procedurali [Goossens, et al., 2001; Funk & Reuter, 2004; Hinz, 2004; Oettl, et al., 2005]. Ad oggi, infatti, sono pochi gli studi in letteratura basati sul monitoraggio e sullo studio delle concentrazioni di particolato da lavorazioni con macchine agricole, generalmente utilizzano modelli di dispersione GIS [Bogman, et al., 2007; Lugato, et al., 2010], campionatori fissi integrati con LIDAR per quantificarne le emissioni [Holmén, et al., 1998; Holmén, et al., 2001a e b], o traccianti gassosi [Qui & Pattey, 2008], ma non forniscono informazioni su dimensioni e concentrazioni delle particelle di particolato analizzato. Schultz (1999), Cassel (2003), Gaffney & Yu (2003) hanno quantificato la concentrazione di particolato in funzione del tipo di coltura, mentre Flocchini (1994), Holmén, et al., (2001a e b), ne hanno studiato la variazione di concentrazione attraverso profili verticali durante lavorazioni dei terreni stessi. Le stime delle emissioni sono molto variabili e si va da valori elevati come quelli dichiarati da Erisman, et al., (2008) che in Europa stimano contributi emissivi di circa il 20% di particolato a carico dell’agricoltura, in accordo con il California Air Resources Board, che attribuisce un ruolo importante sulla qualità dell’aria al particolato emesso dall’agricoltura. Alcuni lavori relazionano questi incrementi di particolato all’uso di fertilizzanti e pesticidi in agricoltura [Mukai & Ambe, 1987; Baraud, et al., 2003; Ulén & Mattsson, 2003], mentre altri lo relazionano alle praterie, in quanto sedi di grandi allevamenti [Baddock, et al., 2011; Gibbs, et al., 2004; Priyadarsan, et al., 2005; Rule, et al., 2005; Upadhyay, et al., 2008; Schicker, et al., 2009; Hiranuma, et al., 2011]. Naturalmente la quantità di particolato emesso è funzione della copertura vegetale che, com’è noto, dipende dalla variazione di radiazione solare, dal clima e dall’uso del suolo [Greenwald, et al., 2006].

5.4. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO

La lavorazione del terreno in agricoltura comporta risolleamento di terreno e di frammenti delle piante coltivate. I pochi studi disponibili dalla letteratura sono stati condotti con diversi metodi per la determinazione del contributo del particolato emesso da attività agricole. Il metodo più diffuso di stima si basa sulla misura della concentrazione delle polveri sopra e sottovento alla sorgente vicino al bordo del campo agricolo, e la stima dell'intensità della sorgente tramite modelli di trasporto e diffusione [USEPA, 1995; Flocchini, et al., 2001; USEPA, 2004; US-EPA, 2005; Goodrich, 2006; Wanjura, 2008; Goodrich, et al., 2009; Faulkner, et al., 2009; Botlaguduru, et al., 2010; GRAL, 2010]; o metodi basati sulle sole misure in campo [Batel, 1976; Hinz & Funk, 2007; Bogman, et al., 2007; Madden, et al., 2008; Wanjura, et al., 2008; 2009a e b; Wang, et al., 2010]. Esistono, tuttavia, metodi alternativi come: misura delle concentrazioni nel tunnel del vento [Funk, et al., 2008]; misure delle concentrazioni direttamente nella nube in un punto a distanza costante dalla macchina agricola e descrizione della nube tramite immagini fotografiche [Berico, et al., 2010], uso di traccianti gassosi per la stima della dispersione delle polveri tra sorgente e punto di misura [Qiu & Pattey, 2008], misurazioni multiple di concentrazione sopra e sottovento e ricostruzione del profilo verticale con LIDAR [Holmén, et al., 2001a e b; Cassel, et al., 2003]. Indipendentemente dal metodo utilizzato per la stima, bisogna tener conto che il contributo del particolato emesso dipende anche dal tipo di prodotto coltivato, dal periodo dell'anno in cui si coltiva e dall'operazione eseguita. Il contenuto di umidità del terreno sembra essere il principale fattore che determina la polverosità dell'attività agricola, per cui la lavorazione del terreno durante il periodo secco tenderà a incrementare il livello emissivo dell'operazione.

Il campionamento, ideato dai ricercatori ENEA di Bologna, è stato eseguito con un automezzo in grado di seguire la macchina agricola e mantenere i campionatori all'interno della nube di emissione [Berico, et al., 2010]. All'estremità di un'asta telescopica, posta sul portapacchi del veicolo (foto di Fig. 85), sono stati fissati un campionatore Andersen Marple 298 a 8 stadi d'impatto e filtro finale (Capitolo 4), ed un porta filtro aperto con grembialino cilindrico. Il campionatore Andersen Marple permette di separare le particelle dal flusso d'aria campionata [Andersen, 1966; Friedrichs, et al., 1993; De Berardis, et al., 1999]. Il campionamento è stato effettuato sottovento e posizionando il campionatore all'interno della nube emissiva.



Fig. 85. Foto dell'autoveicolo utilizzato per il campionamento con i due impattori.

Capitolo 5

La quantità di aria aspirata dallo strumento è stata mantenuta costante, durante il campionamento e per entrambi i sistemi, utilizzando due pompe portatili a batteria, SKC Airchek 2000, compensate per perdite di carico fino a 1.000 mmH₂O.

Sono stati scelti due sistemi di impattore per ottimizzare l'utilizzo di due diverse tipologie di filtri richiesti per le analisi. Poiché le analisi in ICP-MS richiedono l'utilizzo di filtri in fibra di quarzo solubilizzabili in acido, mentre le analisi al SEM-EDS richiedono filtri in teflon con trama sottile, che favorisce l'osservazione morfologica, sono stati scelti:

- per la raccolta del particolato con l'Andersen Marple 298, supporti di fibra di quarzo (SKC 225-1826 1.2 µm R-100) e filtro finale sempre in quarzo (Pallflex[®] 2500 QAT-UP) da 34 mm di diametro, che sono stati utilizzati per le analisi chimiche in ICP-MS. La raccolta del particolato su filtro è il metodo più semplice per determinare la concentrazione del particolato e la sua composizione [De Berardis, et al., 1999], poiché consente stime sui volumi d'aria campionati e quindi di dedurre le quantità degli elementi chimici raccolti.
- per la raccolta del particolato con porta filtro aperto con grembialino cilindrico in teflon, filtri a membrana in teflon (PALL TEFLO W/RING- R2PL047) con 1 µm di porosità e 47 mm di diametro, che sono stati utilizzati per le analisi morfologiche al SEM-EDS.

5.5. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELLA MIETITREBBIATURA

La mietitrebbiatura, in agricoltura, è la più antica operazione per raccogliere il grano e gli altri cereali. Consiste in due fasi separate: il taglio o *mietitura* e la battitura o *trebbiatura*.

La mietitura consiste nel processo di raccolta nei campi dei cereali maturi. La trebbiatura è, invece, l'attività conclusiva del raccolto e consistente nella separazione della granella dei cereali, nel nostro caso del frumento, dai loro involucri e da altre parti di scarto quali paglia e steli. Viene eseguita sul campo dalla mietitrebbiatrice, una delle più grosse macchine agricole semoventi operanti, un macchinario in grado di mietere ed allo stesso tempo trebbiare vari tipi di colture, perché dotato, oltre che della trebbiatrice vera e propria, di un dispositivo di mietitura che risparmia all'agricoltore altre faticose operazioni [Bodria, et al., 2006]. La mietitrebbiatura del grano si può eseguire con il trinciapaglia che consente di spargere sul campo il materiale ideale per le lavorazioni minime del suolo o di ottenere andane perfettamente formate di paglia per la pressatura ad alta capacità. La trinciatura della paglia provoca un'emissione più polverosa rispetto a quella senza, sia per la maggior quantità di polvere liberata dalla trinciatura, sia per il seguente spargimento posteriore, per una larghezza generalmente uguale a quella della mietitrebbiatrice [Saltini, 1979].

La disposizione in campo, durante il campionamento, della mietitrebbia e dell'automezzo è mostrata nella foto di Figura 86. La densità della scia di polvere, emessa dall'operazione di mietitrebbiatura, ha permesso di porre e mantenere a vista i campionatori all'interno della nube di polvere. Naturalmente le particelle visibili sono tutte quelle superiori ai 60 μm , mentre il PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ presente nel plume di polvere non sono visibili a occhio nudo. Va precisato che non è detto che a maggiore torbidità dell'aria corrisponda una più alta concentrazione di PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$, poiché la dinamica di sospensione e diffusiva è completamente diversa fra le varie classi dimensionali (Capitolo 2).



Fig. 86. Foto del campionamento durante l'attività agricola della mietitrebbiatura.

5.5.1. Condizioni climatiche durante il campionamento

In letteratura, gli studi che riguardano la conoscenza del particolato soldio aerodisperso da operazioni agricole [Holmen et al., 2001b; Clausnitzer and Singer, 2000; Kantamaneni et al., 1996] hanno correlate le condizioni atmosferiche, quali temperatura e umidità relative dell'aria, con le fluttuazioni del particolato emesso in atmosfera. Questi studi mostrano, però, che non ci sono strette correlazioni fra diverse operazioni agricole, perchè le condizioni ambientali altamente variabili per ogni singola operazione rende difficile le correlazioni. In questo studio le correlazioni fra condizioni atmosferiche e particolato emesso vengono, invece, evidenziate. Un altro parametro meteorologico molto importante da considerare è la velocità del vento. Kjølgaard et al., (2004) hanno osservato che la concentrazione delle particelle emesse in atmosfera da operazioni agricole, in una regione della Columbia, aumenta durante periodi di intensa velocità del vento. Lopez (1998) ha dimostrato che l'erosione del vento è uno dei più seri problemi in molte regioni agricole del mondo, soprattutto nelle regioni semiaride.

Nell'attività del progetto del dottorato di ricerca, i campionamenti sono stati eseguiti in estate, il giorno 25-06-2009, dalle ore 15:00 alle 20:00 (UMT+1).

L'attività di mietitrebbiatura inizia, generalmente, attorno a mezzogiorno per proseguire poi fino al tramonto. L'inizio a metà giornata garantisce il minimo contenuto di umidità nel grano (< 15%), riducendo così la possibilità di formazione di muffe durante lo stoccaggio.

I dati meteorologici sono stati forniti dalla stazione meteorologica dell'ARPA Emilia Romagna "CAMSE" (44°36'01.24" N – 12°04'37.72" E). Il Grafico 4 mostra la direzione del vento durante il periodo di campionamento. La direzione del vento ha un andamento il mattino (300 - 320° N) opposto rispetto al pomeriggio (120 - 150° N), tipico dei regimi di brezza. I parametri anemologici si mantengono, nel giorno di campionamento (segnato in giallo nel Grafico 4), quasi stazionari con valori di velocità e direzione rispettivamente di $4,13 \pm 0,39$ m/s e $148,6 \pm 2,7^\circ$ N.

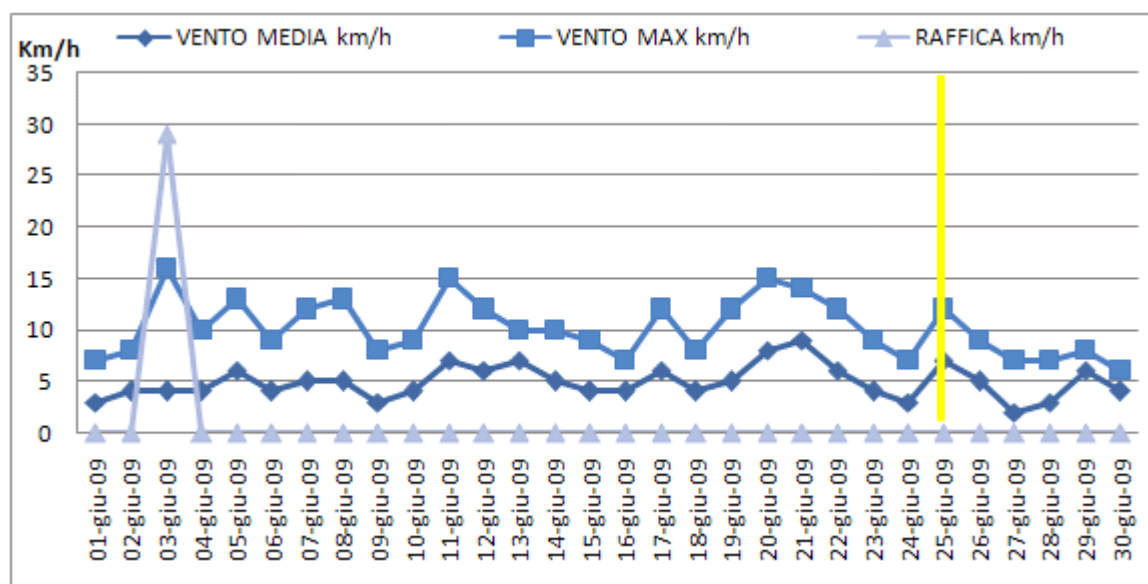


Grafico 4. Andamento dell'intensità del vento nel mese di giugno 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

Capitolo 5

I dati meteorologici sono stati raccolti poiché la quantità di polvere emessa dalle operazioni di mietitrebbiatura è condizionata dal valore dell'umidità nelle piante del grano, che è legata alla frequenza delle precipitazioni. Nel mese di giugno 2009, prima del 25, si sono avuti sei eventi di pioggia, in particolare tra il 20 e il 24 giugno (Grafico 5/A). Valori elevati di umidità relativa (Grafico 5/B – max. 82%, min 45%), legati alle basse temperature (Grafico 5/A - max. 26,1°C, min 16,4°C) ed eventi di pioggia, riducono la risospensione del particolato.

Sono stati eseguiti cinque campionamenti della durata di cinque minuti ciascuno. La scelta dell'intervallo di campionamento di cinque minuti è il risultato di una serie di prove preliminari, in base alla quantità di materiale raccolto sui filtri ed il grado di compensazione delle pompe. Le elevate concentrazioni di particolato, presenti all'interno della nube in prossimità della sorgente, hanno permesso di ridurre i tempi di misura.

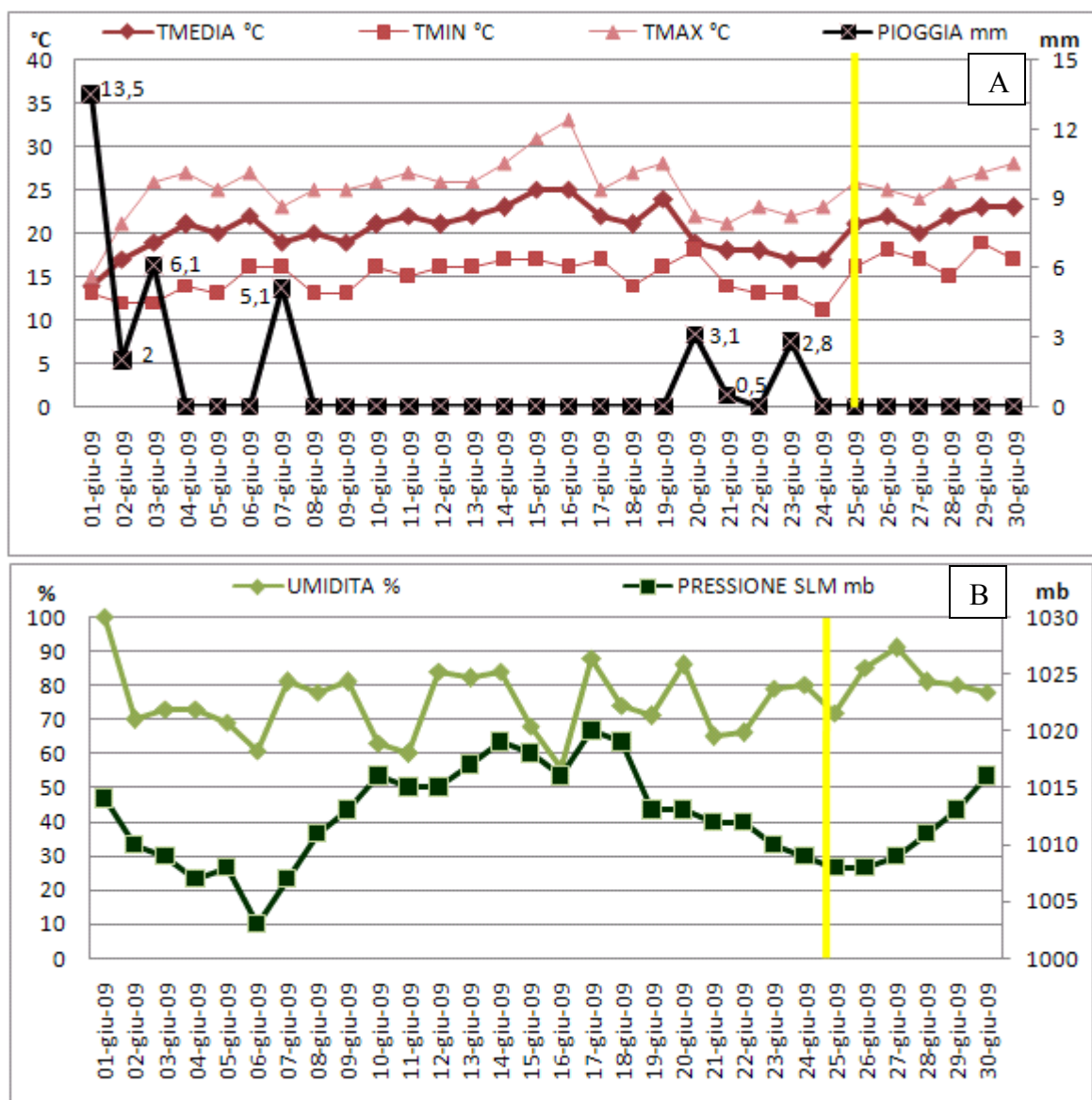


Grafico 5. Andamento di Temperatura media oraria ed eventi di pioggia (A) e Umidità istantanea e pressione (B), nel mese di giugno 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

5.5.2. Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante le attività di mietitura

Per il PM₁₀ il Decreto Ministeriale 60 del 2002 (Capitolo 3) impone il non superamento di due valori limite, uno su base annuale (40 µg/m³) ed uno su base giornaliera (50 µg/m³ da non superare più di 35 volte in un anno). La nuova Direttiva Europea (2008/50/CE), introduce degli standard di riferimento anche per il PM_{2,5}, ponendosi come traguardo un abbattimento dei superamenti del valore limite, espresso come media annuale da raggiungersi entro il 2015 (inferiore a 25 µg/m³). L'analisi delle concentrazioni di particolato è stata estesa non solo ai siti di campionamento, ma a tutto il territorio della provincia di Ferrara, per verificare la distribuzione di quest'inquinante non solo nelle aree rurali, ma anche in quelle urbane.

I dati delle stazioni di monitoraggio dell'aria, forniti dell'ARPA Emilia Romagna di Ferrara [ARPA Emilia Romagna – rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara] fanno parte del “Sistema di gestione per la Qualità dell'aria” con certificazione UNI EN ISO 9001:2008. Per la giornata del campionamento della mietitura 25 giugno 2009 (Tabella 14), indicano un basso tasso d'inquinamento sia in città che in provincia, ed il non superamento dei limiti di legge in tutte le stazioni di monitoraggio indagate. Nel mese di giugno tutte le stazioni di monitoraggio del particolato hanno basse concentrazioni, che sono stimabili di circa il 60% in meno rispetto alla media annuale, dato che è in accordo con gli andamenti stagionali (Grafico 6). In particolare l'area rurale di Jolanda di Savoia è caratterizzata da concentrazioni di particolato di circa il 72% più basse rispetto alla media annuale (Tabella 14), a causa dei bassi contributi antropici, che sono, invece, più marcati nelle aree a maggior impatto (Ferrara C.so Isonzo – Tabella 14).

Particolato < 10µm (PM ₁₀)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti i (50 µg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile giugno '09	Media annuale 2009
Ferrara (C.so Isonzo)	19	30	35	22	36
Ferrara (Villa Fulvia)	14	18		16	28
Jolanda di Savoia (Gherardi)	19	0	35	18	25
Particolato < 2.5µm (PM _{2,5})	Media 24ore (µg/m ³)				
Ferrara (Villa Fulvia)	7				
Ostellato (Strada Mezzano)	6				
Jolanda di Savoia (Gherardi)	7				

Tabella 14. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 25.06.09 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

Nel Grafico 6 si può osservare l'andamento delle medie mensili del PM₁₀ nell'anno 2009.

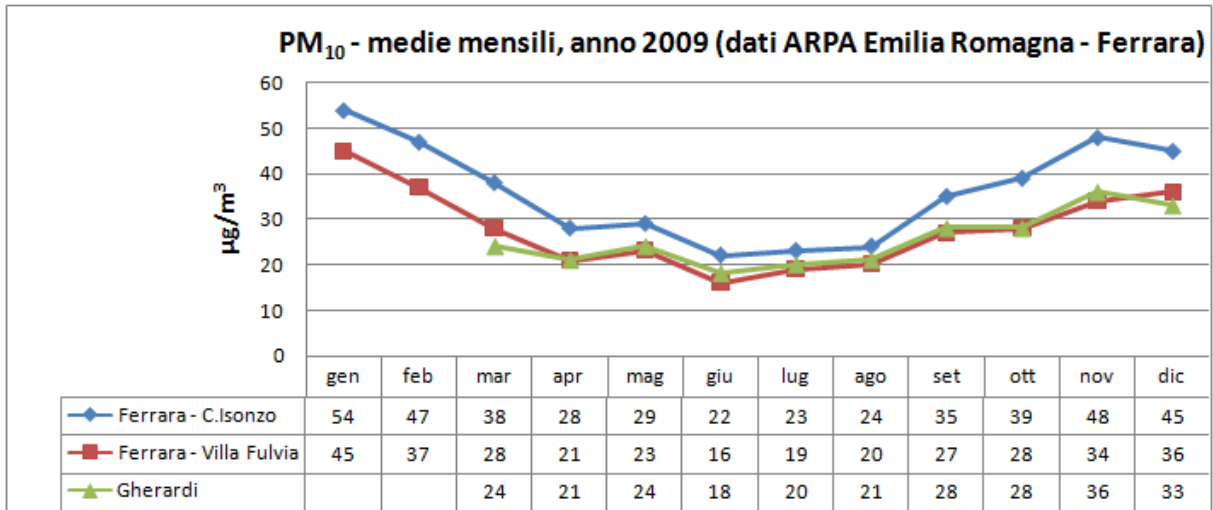


Grafico 6. Media mensile delle concentrazioni di PM₁₀ analizzata dalle centraline ARPA Emilia Romagna della provincia di Ferrara nell'anno 2009

[ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

La media annuale non supera i limiti imposti dalla legge:

- 36 µg/m³ media annuale della centralina di Ferrara C.so Isonzo;
- 28 µg/m³ media annuale della centralina di Ferrara Villa Fulvia;
- 25 µg/m³ media annuale della centralina di Gherardi.

5.5.3. Considerazioni sui contributi transfrontalieri

Le traiettorie sono state create utilizzando il software online NOAA HYSPLIT MODEL (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) – GDAS Meteorological Data, che permette di creare immagini, in cui sono schematizzate le traiettorie retro diffuse dei venti ad una determinata quota.

Con il termine traiettoria s'intende il percorso spaziale e temporale di piccole particelle infinitesime presenti nell'aria. Tali particelle possono essere rintracciate in avanti o in dietro nel tempo, seguendo la loro traiettoria. Le traiettorie retro diffuse indicano il percorso "passato" di una particella, permettendo di capirne la sua possibile provenienza e le relazioni fra i vari inquinanti atmosferici [Stohl, 1996a]

Nel nostro caso le immagini rappresentano la traiettoria del vento a tre differenti quote: a 500 m segnata in rosso, a quota 1000 m segnata in blu ed infine a quota 1500 m in verde. Quest'analisi del vento è stata estesa a tre giorni precedenti dal campionamento (72 ore), in quanto dai modelli atmosferici di retro diffusione emerge che il territorio italiano è esposto a correnti con traiettorie identificate con tale arco di tempo.

In letteratura diversi studi, sulla caratterizzazione del particolato solido aerodisperso, utilizzano le backward trajectories per identificare le traiettorie del vento e capire da dove possono arrivare le particelle campionate e analizzate [Li, et al., 2010; Flament et al., 2011].

Dall'immagine A di Figura 87 si può notare come nel giorno di campionamento le correnti del vento arrivino da nord-est, ciò permette di escludere la presenza di particelle transfrontaliere di origine Sahariana. L'immagine B della Figura 87, ottenuta utilizzando il software online Barcelona Supercomputing Center, riguarda, invece, le concentrazioni di polveri Sahariane nel giorno di campionamento, durante l'attività agricola. Anche quest'immagine conferma che la sabbia desertica non arriva in Italia.

Capitolo 5

Quest'ultima analisi sulla concentrazione delle sabbie desertiche, ottenute utilizzando il software online Barcelona Supercomputing Center, è importante perché le sabbie desertiche danno un grande contributo all'aerosol troposferico globale, con concentrazioni di sabbia particolarmente alte sulle regioni aride. Le principali sorgenti sono Nord Africa, penisola arabica, Asia centrale, Cina, Australia, Nord America e sud Africa. Il Sahara è la sorgente più importante; si pensa che il nord Africa sia responsabile di più della metà delle emissioni di "dust desertico". Una volta introdotte nell'atmosfera, le particelle di sabbia interagiscono con l'energia solare e la radiazione termica, contribuendo al bilancio radiativo terrestre, favorendo variazioni climatiche.

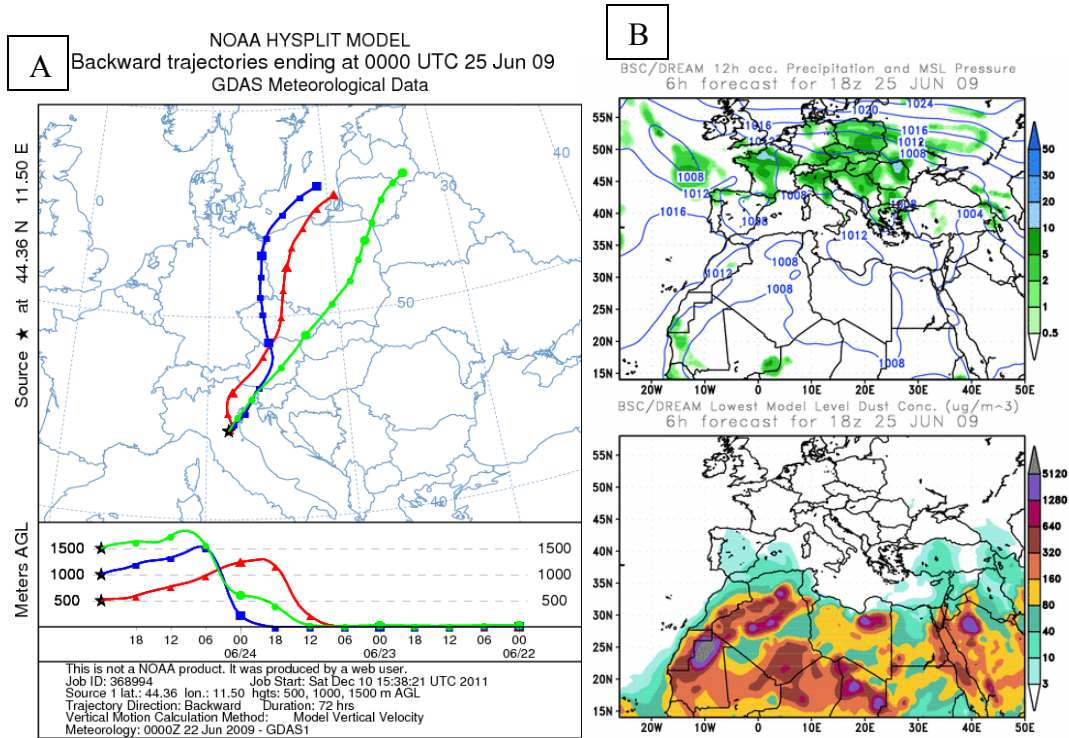


Fig. 87. A) Traiettorie del vento del giorno 25 giugno 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
 B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 25 giugno 2009 [Software online RSC BSC].

5.6. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELL'ARATURA

L'aratura è una tecnica agricola di movimentazione del terreno, con lo scopo di creare un ambiente fisico adatto per le colture che saranno in seguito piantate o seminate. Consiste nel rivoltamento del terreno, a una profondità compresa tra 35 – 50 cm. L'operazione viene eseguita con terreno asciutto, ma non secco, nella stagione autunnale o primaverile utilizzando aratri "polivomere". Durante il campionamento è stato utilizzato l'aratro tradizionale munito di una trazione meccanica, che taglia il suolo e lo rivolta, rimuovendo le erbe infestanti, favorendo i processi di mineralizzazione delle sostanze organiche e garantendo un letto di semina sufficientemente umido per la germinazione dei semi [Bodria, et al., 2006]. Per il campionamento sono stati scelti terreni argillosi, che, essendo costituiti da particelle fini, contribuiscono all'emissione di particolato in atmosfera. Questi terreni tendono a compattarsi e a perdere di permeabilità e porosità. Per questo motivo, il taglio ed il rivoltamento di grossi blocchi di terreno, facilitano un incremento di porosità nel terreno, favorendo una maggior areazione del suolo e movimenti dell'acqua, rendendo il terreno più permeabile. Per la campagna dell'aratura è stata modificata l'altezza dei campionatori da terra, che sono stati abbassati di circa 80 cm dall'asta (foto di Fig. 88), per consentirne il posizionamento all'interno della scia di polvere (foto di Fig. 89).



Fig. 88. Foto dell'automezzo utilizzato per il campionamento durante l'attività agricola dell'aratura.



Fig. 89. Foto dell'aratro utilizzato durante il campionamento.

5.6.1. Condizioni climatiche durante il campionamento

Le operazioni di aratura vengono, generalmente, eseguite tra la fine di settembre e la metà di ottobre (21/9 ÷ 21/10), e si svolgono dall'alba al tramonto.

In questo periodo dell'anno l'area sperimentale è interessata da un regime di brezza di terra la mattina e di un regime di brezza di mare nel pomeriggio. La presenza di vento di direzione costante per lunghi periodi durante il giorno, consente di eseguire diversi campionamenti della nube di emissione sottovento alla macchina operatrice.

I campionamenti sono stati eseguiti per due giorni consecutivi, il giorno 07-10-2009 dalle ore 12:00 alle 15:00 circa ed il giorno 08-10-2009 dalle ore 11:00 alle 12:30 circa (UMT+1). Sono stati eseguiti cinque campionamenti della durata di dieci minuti ciascuno. L'intervallo di campionamento di dieci minuti è risultato essere il tempo ottimale, in base ad una serie di prove preliminari effettuate per verificare le quantità di materiale raccolto sui 9 stadi dell'impattore ed il grado di compensazione delle pompe.

Durante la giornata, i valori di velocità del vento sono stati di circa 4 ÷ 5 km/h e la direzione del vento tra 280° e 320° N (Grafico 7).

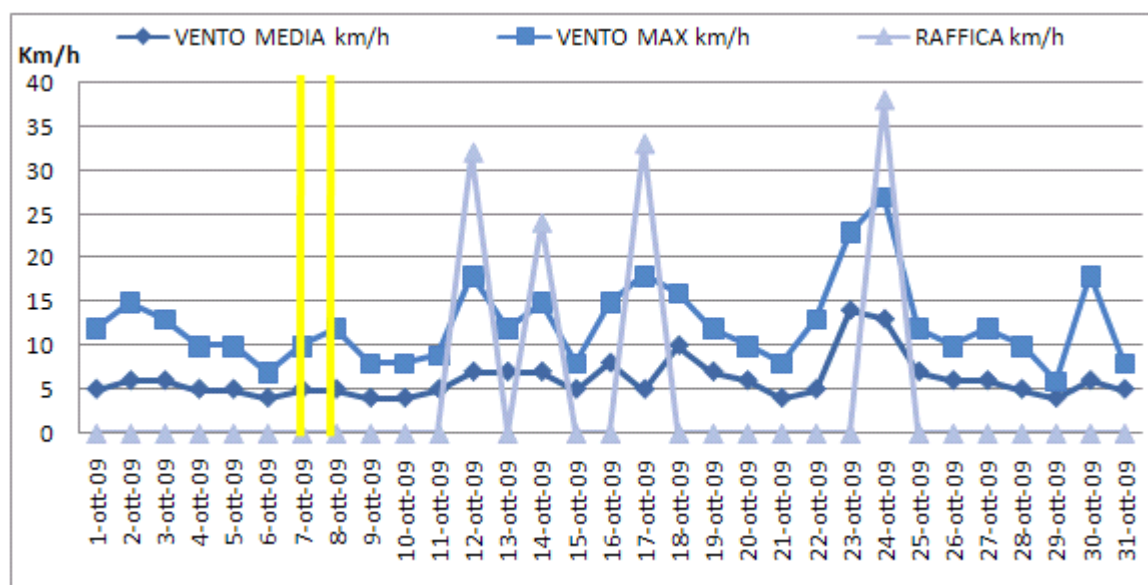


Grafico 7. Andamento dell'intensità del vento nel mese di ottobre 2009

presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo i giorni di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

Anche in questo caso, la quantità di polvere emessa dalle operazioni di aratura è condizionata dall'umidità e dal tipo di suolo, questo fattore ha condizionato la scelta dei giorni di campionamento definiti sulla base del Bollettino agrometeorologico dell'ARPA dell'Emilia Romagna, che prevedeva per la prima decade del mese di ottobre condizioni favorevoli. Si è fatta attenzione a scegliere un periodo di campionamento soggetto a bassa umidità. Nell'Italia meridionale, prima e durante la fase di campionamento, si sono registrate condizioni di piogge copiose ed anche rovinose, a differenza dell'Emilia Romagna che è stata soggetta a una prevalenza di tempo stabile su tutta la regione, con temperature tipiche della fine dell'estate, più che dell'autunno. Queste condizioni hanno portato anche a escludere contributi dalle aree meridionali, settori dai quali provengono trasporti transfrontalieri sahariani. Nei giorni

Capitolo 5

precedenti al campionamento non si sono verificati fenomeni di pioggia importanti, l'unico evento si è avuto il giorno 3 ottobre 2009 con 0,2 mm di H₂O/m²h (Grafico 8/A). Durante il periodo di campionamento il tempo era soleggiato con temperatura massima pari a 26.2°C e minima di 14.7° C ed umidità relativa massima pari all'84% e minima 54%. Nei Grafici 8A e 8B sono riportati i valori dei principali parametri meteorologici nei periodi dei due giorni di campionamento (evidenziati con righe gialle). I valori elevati dell'umidità relativa (Max 82 %), (Grafico 8B) e le basse temperature (Grafico 8A) presenti durante la notte, con conseguente formazione di rugiada sul terreno, riducono la risospensione del particolato.

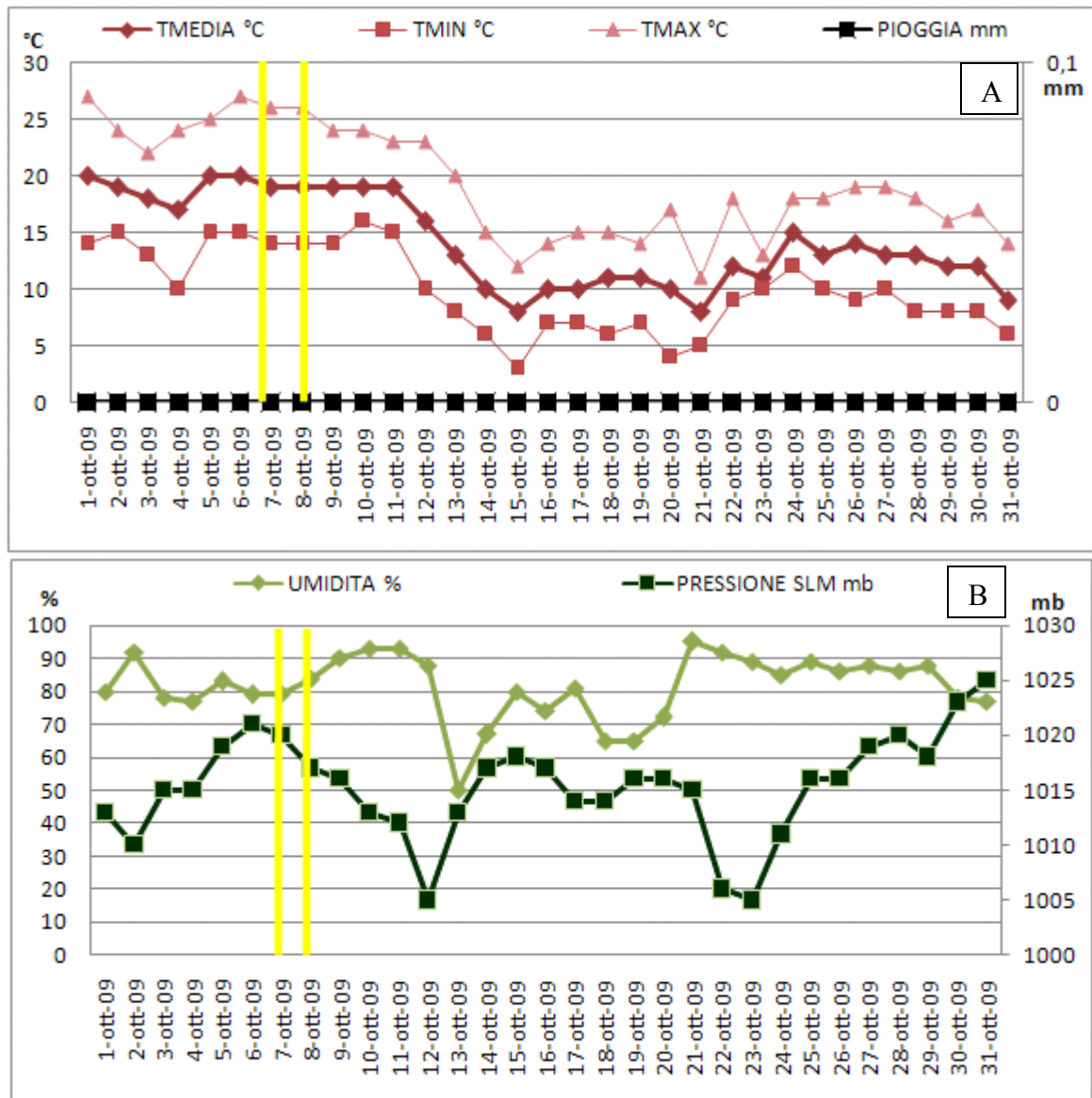


Grafico 8. Andamento di Temperatura media oraria e pioggia (A) e Umidità istantanea e pressione (B), nel mese di ottobre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo i giorni di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

Il contenuto di acqua nel suolo è un importante parametro che influenza l'emissione di particolato solido aerodisperso in atmosfera soprattutto durante le operazioni di aratura.

In letteratura, alcuni studi hanno dimostrato che una bassa risospensione di PM_{10} viene emessa per alte concentrazioni di acqua nel terreno, dovuta ad un aumento delle forze di coesione fra suolo e particelle [Hillel, 1998]. Holmen et al., (2001b) and Baker et al., (2005) hanno dimostrato che esiste una relazione inversa fra acqua nel suolo e PM_{10} . Cowherd et al., (1974) ha, inoltre, dimostrato che la quantità di polvere emessa da operazioni di aratura è proporzionale all'inverso del quadrato dell'umidità superficiale del terreno (considerando superficiale fino a 10 cm di profondità). Clausnitzer and Singer (2000) hanno scoperto che le emissioni di PM_4 , prodotte sempre da operazioni di aratura e lavorazione del terreno, aumentano esponenzialmente sotto un contenuto di acqua nel terreno del 6-7%, per suoli costituiti da terreni argillosi. Naturalmente, questo dato sul contenuto di acqua dipende dalla tessitura del suolo e non è un valore fisso [Neumann et al., 1981]. Cuscino et al., (1981) ha trovato una significativa correlazione fra composizione del suolo ed emissione di particolato totale (per particelle con diametro aerodinamico $< 100 \mu m$). Questo studio suggerisce, infatti, che esiste un livello del valore di umidità sotto il quale la grandezza dell'emissione è funzione dell'acqua contenuta nel suolo. Chepil (1956) ha ottenuto un risultato simile per suoli soggetti a forte erosione del vento. Per una data velocità del vento, esiste, infatti, un valore di umidità sotto il quale l'erodibilità del suolo cessa di aumentare.

Pochi lavori, invece, si basano sullo studio degli effetti dell'aggregazione delle particelle dei suoli sull'emissione di particolato in atmosfera. Le operazioni di aratura e lavorazione del terreno alterano la struttura dei suoli riducendo le dimensioni delle zolle del terreno, per preparare il suolo alla semina. La rottura di queste zolle rende i suoli più facilmente lavorabili, ma può anche aumentare la suscettibilità di questi stessi terreni alla produzione di polvere da perturbazione meccanica. Ipoteticamente, se durante l'aratura si incontrano suoli a frazione grossolana (zolle molto molto grandi), molta energia deve essere usata dal trattore e dall'aratro per rompere i blocchi di suolo. Viceversa, se si incontrano suoli a frazione fine, una porzione minore di energia deve essere usata dal trattore per romperne le zolle e molta energia può essere diretta a favorire la risospensione di particelle. Quindi, la rottura di zolle di suolo produce una grande percentuale di particelle più piccole che possono essere risospese più facilmente [Madden et al., 2008]. Nel progetto del dottorato di ricerca c'è una stretta correlazione fra l'attività dell'aratura e risospensione di particelle di suolo, come si vedrà nel paragrafo 5.8.3.2.

5.6.2. Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante le attività di aratura

Osservando i dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio dell'aria dell'ARPA di Ferrara, nella giornata di mercoledì 7 ottobre 2009 (Tabella 15), possiamo notare che il limite massimo consentito nelle emissioni di particolato, è stato superato solamente nella città di Ferrara, ma non in periferia, dove è stato eseguito il campionamento.

Capitolo 5

Particolato < 10 μ m (PM ₁₀)	Media 24ore (μg/m ³)	Superamenti (50 μg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile giugno '09	Media annuale 2009
Ferrara (C.so Isonzo)	42	36	35	39	36
Ferrara (Villa Fulvia)	30	19		28	28
Jolanda di Savoia (Gherardi)	34	1	35	28	25
Particolato < 2.5 μ m (PM _{2.5})	Media 24ore (μg/m ³)				
Ferrara (Villa Fulvia)	20				
Ostellato (Strada Mezzano)	17				
Jolanda di Savoia (Gherardi)	20				

Tabella 15. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 07.10.09 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

Osservando i dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio dell'aria dell'ARPA di Ferrara, nella giornata di giovedì 8 ottobre 2009 (Tabella 16), invece, anche se non sono superati i limiti di legge in periferia, ma solo nella città come la giornata precedente, si può comunque notare che la concentrazione di PM_{2.5} è maggiore nella giornata dell'8 ottobre rispetto a quella del 7 ottobre.

Particolato < 10 μ m (PM ₁₀)	Media 24ore (μg/m ³)	Superamenti (50 μg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile giugno '09	Media annuale 2009
Ferrara (C.so Isonzo)	60	37	35	39	36
Ferrara (Villa Fulvia)	44	19		28	28
Jolanda di Savoia (Gherardi)	n.d.	1	35	28	25
Particolato < 2.5 μ m (PM _{2.5})	Media 24ore (μg/m ³)				
Ferrara (Villa Fulvia)	30				
Ostellato (Strada Mezzano)	30				
Jolanda di Savoia (Gherardi)	n.d.				

Tabella 16. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 08.10.09 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

* n.d. = non disponibile

5.6.3. Considerazioni sui contributi transfrontalieri

Le due immagini di Figura 90 riguardano i due giorni di ottobre in cui è stato fatto il campionamento del particolato emesso durante l'attività dell'aratura. Dalle immagini si può notare come la direzione del vento sia prevalentemente da ovest/sud - ovest. Questo potrebbe far sì che possano esserci particelle di origine transfrontaliera.

Capitolo 5

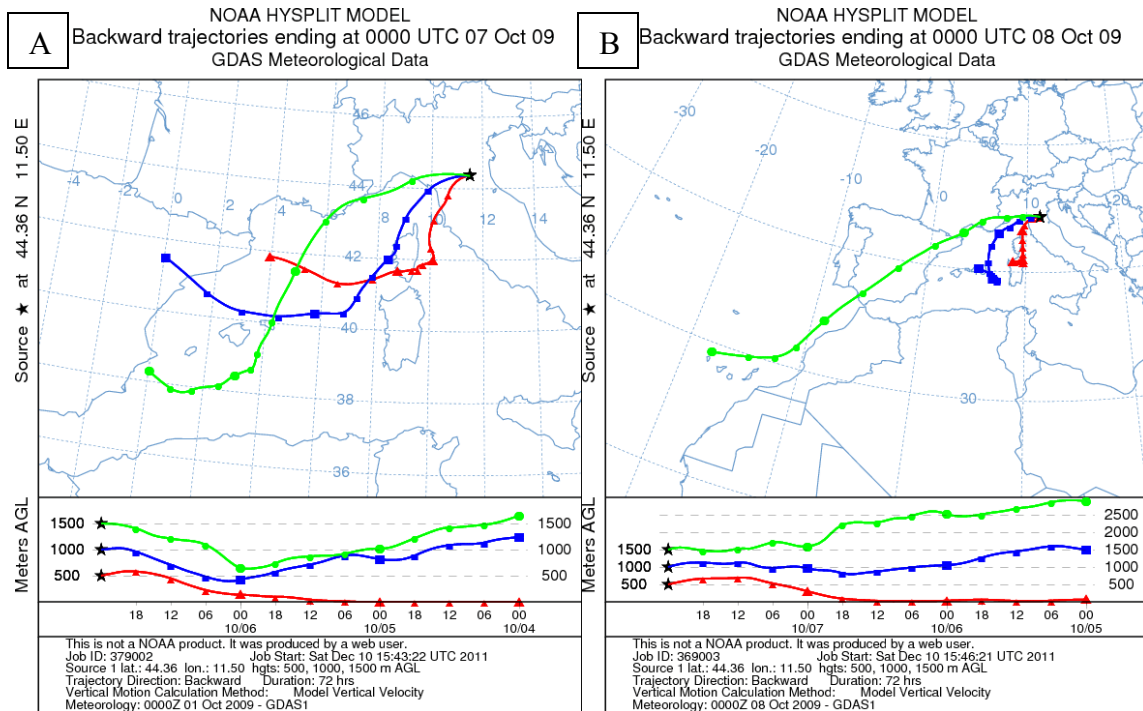


Fig. 90. Traiettorie del vento retro diffuse di 72 ore del giorno 07 ottobre 2009 (A) e del giorno 08 ottobre 2009 (B) [Software online NOAA HYSPLIT MODEL].

Le immagini di Figura 91, invece, riguardano le concentrazioni di polveri del Sahara nei due giorni di campionamento, dalle quali si può ipotizzare che particelle di origine transfrontaliera, possano essere arrivate nella zona di campionamento, anche se in quantità molto ridotta.

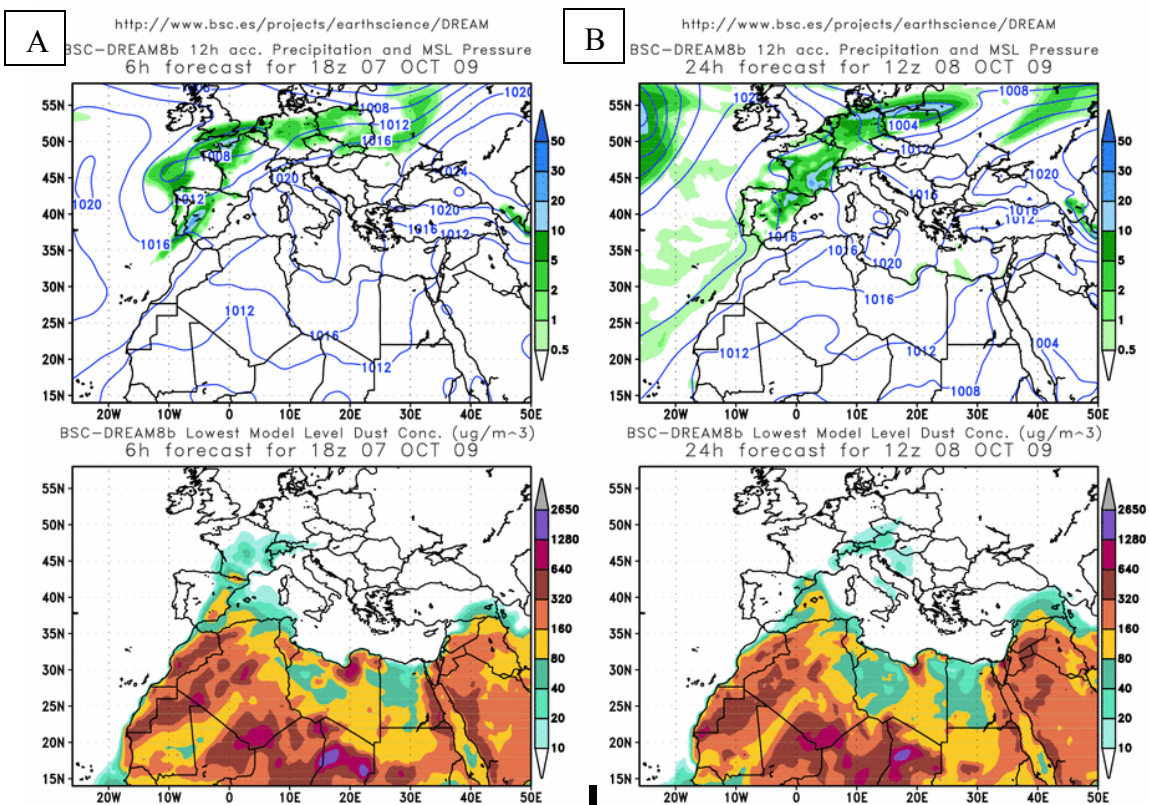


Fig. 91. Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 07 ottobre 2009 (A) ed il giorno 08 ottobre 2009 (B) [Software online RSC BSC].

5.7. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELLA SEMINA

La semina è la tecnica che consiste nella deposizione dei semi isolati a profondità ed a distanza prestabilita (semina di precisione), avviene nel campo in precedenza preparato con la fresatura (lavorazione meccanica per livellare il terreno) [Saltini, 1979]. L'epoca ottimale per la semina del frumento si colloca tra la seconda metà di ottobre e la prima di novembre, ed è eseguita in un campo in precedenza preparato con la vangatura o aratura. Si utilizza uno strumento agricolo chiamato seminatrice convenzionale in linea, che, trainata da un trattore, distribuisce i chicchi (o semi), sul terreno, in file parallele poco distanziate, interrando a una profondità regolare di 2-3 cm, realizza quindi congiuntamente il solco di semina, la deposizione dei semi, la chiusura del solco ed il parziale costipamento della terra attorno al seme [Bodria, et al., 2006]. Tali operazioni, generalmente, provocano la risospensione di polvere dal terreno e di quella presente nel frumento da semina.

Le operazioni di semina sono state compiute con un trattore FENDT 936 Vario 265 kW ed una seminatrice a righe VADERSTAD Rapid 800F a 64 file, larga 8 m. Il frumento è stato conciato con 500 ml/q di REAL GETA (Guazatina + triticonazolo). Da una prima osservazione delle operazioni di semina è emerso che le condizioni del terreno, fangoso, non producevano nessuna risospensione di polvere tale da rendere visibile una nube di emissione. Per eseguire i campionamenti all'interno della nube l'asta con i campionatori è stata fissata al portapacchi in modo tale da disporre i campionatori davanti al corpo vettura, e non lateralmente (foto di Fig. 92).



Fig. 92. Distanza dei campionatori dalla seminatrice e dal suolo.

5.7.1. Condizioni climatiche durante il campionamento

Da come testimoniano meteo e foto, la giornata di campionamento era un giorno di nebbia ed alta umidità, quindi la polvere sollevata era molto bassa, poiché, bagnandosi con il vapore acqueo presente in atmosfera, cadeva immediatamente a terra perché troppo pesante per rimanere in sospensione. Inoltre il terreno, limoso - argilloso, era allo stato plastico quasi fangoso. Nel Grafico 9 sono riportate le misure medie dell'intensità del vento.

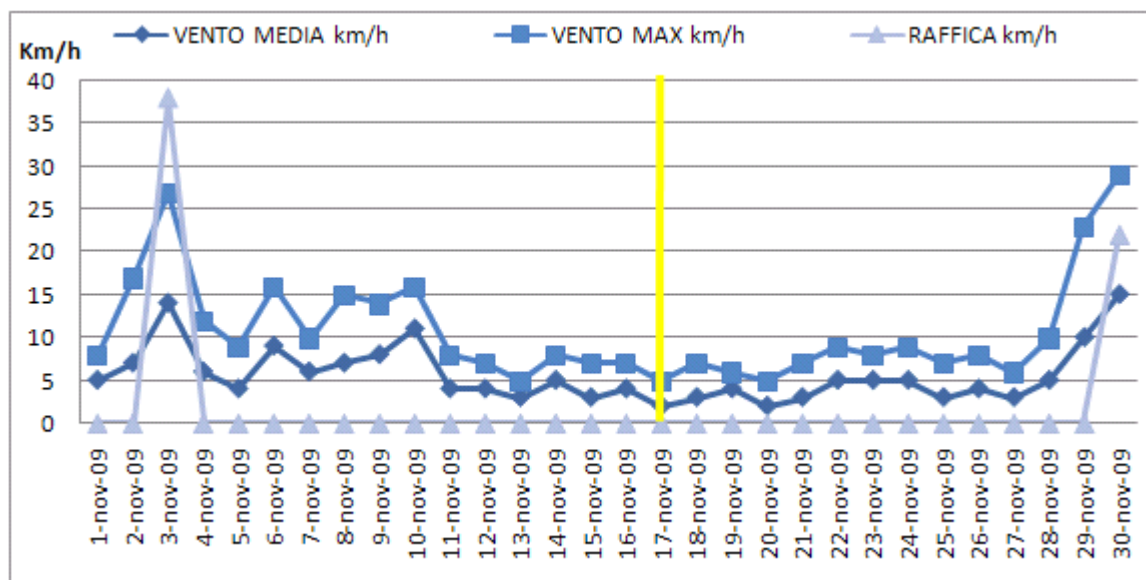


Grafico 9. Andamento dell'intensità del vento nel mese di novembre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

La scarsa emissività osservata nelle operazioni di semina e la necessità di ottenere campioni utili per le valutazioni gravimetriche ha imposto la scelta di eseguire campionamenti della durata di sessanta minuti. Il prolungamento della durata dei singoli campionamenti e le continue fermate della macchina seminatrice, per ingolfamenti dei corpi lavoranti dovuti alle condizioni del terreno, hanno consentito di eseguire solo due campionamenti. Le operazioni di semina di frumento sono effettuate tra la seconda decade di novembre e la prima decade di dicembre. Il campionamento è stato fatto, dopo una serie di rinvii dovuti alle piogge, per un giorno soltanto, il 17 novembre 2009, dalle ore 12:00 alle 13:30, e dalle 16:15 alle 17:30 (UMT+1).

Secondo il Bollettino agrometeorologico dell'ARPA dell'Emilia Romagna, nella prima decade del mese di novembre l'Emilia Romagna è stata soggetta a numerosi sistemi nuvolosi, seguiti nella seconda e terza decade, periodo in cui è stato fatto il campionamento, da un aumento dell'alta pressione, che ha portato condizioni di stabilità, nebbie, strati di nubi basse e temperature molto miti per il periodo. In particolare prima del giorno 17 novembre, si sono avuti sedici eventi di pioggia, e tra il giorno 6 ed il giorno 16 di novembre sono stati registrati in totale circa 35 mm di H_2O/m^2 e lo stesso giorno 17 novembre alle ore 5:00 si è verificato un piccolo evento di pioggia: $0,2 \text{ mm} (m^2 \cdot h)^{-1}$. Nei Grafici 10A e 10B sono riportati i valori dei principali parametri meteorologici nei periodi dei due campionamenti (evidenziati in giallo). I valori elevati dell'umidità relativa, $88 \pm 1\%$ (Grafico 10B), e la bassa temperatura ($11,5 \pm 0,3^\circ C$) (Grafico 10A), hanno mantenuto l'ambiente ed il terreno molto umidi durante i campionamenti.

Capitolo 5

La presenza di acqua nel terreno, ha influenzato molto la risospensione del particolato, tanto di più che durante l'operazione di aratura.

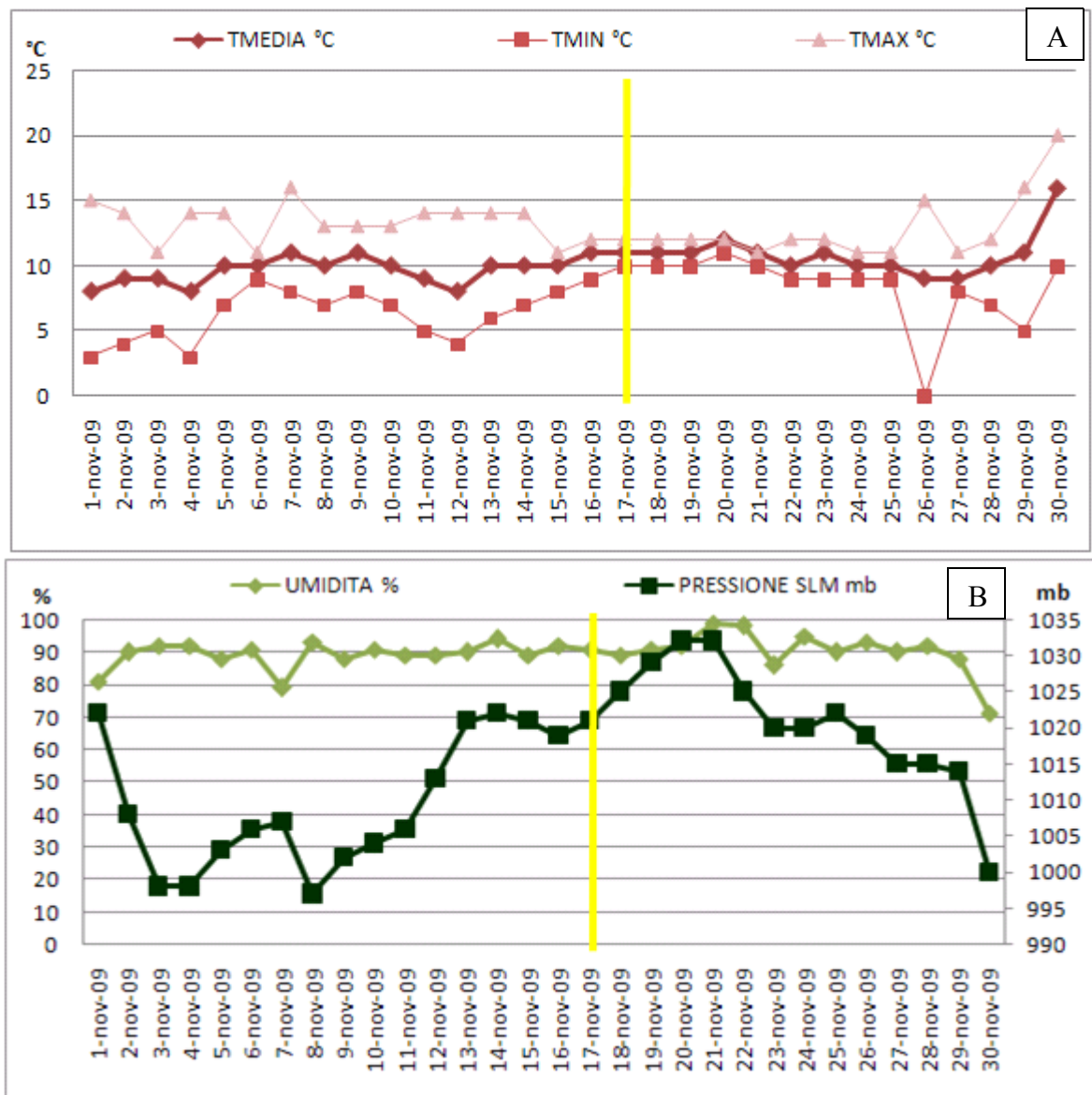


Grafico 10. Andamento di Temperatura media e pioggia (A) e Umidità istantanea e pressione (B), nel mese di novembre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna, in giallo il giorno di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

5.7.2. Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante le attività di semina

Osservando i dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio dell'aria dell'ARPA di Ferrara, nel giorno di campionamento martedì 17 novembre 2009 (Tabella 17), possiamo notare come le percentuali di PM₁₀ siano alte e superino i limiti giornalieri consentiti dalla legge.

Particolato < 10µm (PM ₁₀)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti (50 µg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile giugno '09	Media annuale 2009
Ferrara (C.so Isonzo)	56	49	35	48	36
Ferrara (Villa Fulvia)	47	23		34	28
Jolanda di Savoia (Gherardi)	45	6	35	36	25
Particolato < 2.5µm (PM _{2.5})	Media 24ore (µg/m ³)				
Ferrara (Villa Fulvia)	29				
Ostellato (Strada Mezzano)	26				
Jolanda di Savoia (Gherardi)	25				

Tabella 17. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara, 17.11.09 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

5.7.3. Considerazioni sui contributi transfrontalieri

Nella terza settimana del mese di novembre, periodo di campionamento (17 novembre) il vento arriva da est (Fig. 93A), questo potrebbe aver trasportato particelle transfrontaliere sahariane. L'immagine B di Figura 93, invece, riguarda le concentrazioni di polveri Sahariane nel giorno di campionamento. Da questa immagine si può pensare che particelle di origine transfrontaliera possano essere arrivate nella zona di campionamento, anche se in scarsa percentuale.

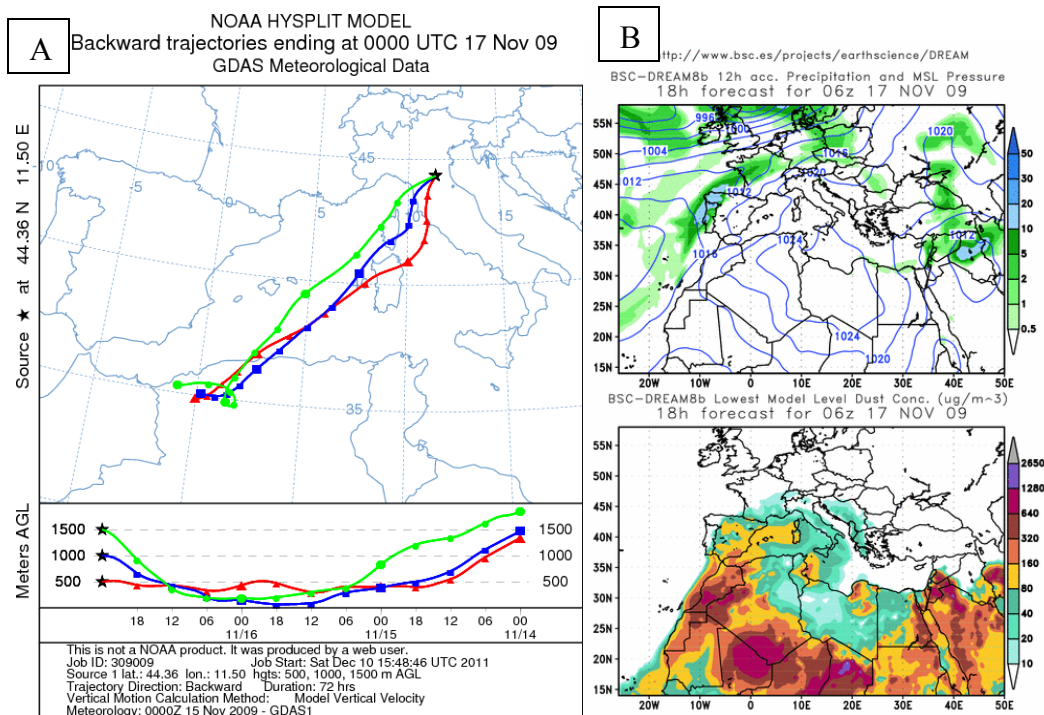


Fig. 93. A) Traiettorie del vento del giorno 17 novembre 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 17 novembre 2009 [Software online RSC BSC].

5.8. METODOLOGIA ANALITICA

5.8.1. Osservazioni al Microscopio ottico a luce riflessa

In fase preliminare i campioni su filtri in teflon sono stati analizzati al microscopio ottico a luce riflessa ed allo stereo microscopio presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara. Dall'osservazione del filtro è emersa la presenza prevalente di particelle organiche e fra queste, oltre al particolato PM_{10} e $PM_{2,5}$, anche di particelle di sostanza vegetale frantumata di maggiori dimensioni dal colore giallo-marrone, (particolare della foto di Fig. 94). Queste particelle si ritrovano nei filtri in quanto, essendo molto leggere, flessibili ed allungate, riescono a superare le barriere del pre filtro, fissandosi sul disco di supporto, probabilmente per attrazione elettrostatica. Queste particelle contribuiscono all'incremento di peso, per cui s'ipotizza una sovrastima della percentuale del materiale organico presente per questo contributo. *riflessa.*



Fig. 94. Foto al microscopio ottico a luce

Nelle foto successive (Fig. 95 e Fig. 96) si possono osservare gli stessi campioni osservati con lo stereo microscopio ad alto ingrandimento, dalle quali si osserva che le particelle organiche (color rosso-marrone) sono presenti in quantità superiore rispetto alle altre particelle, probabilmente di origine cristallina, e con dimensioni variabili, tra cui alcune molto piccole.

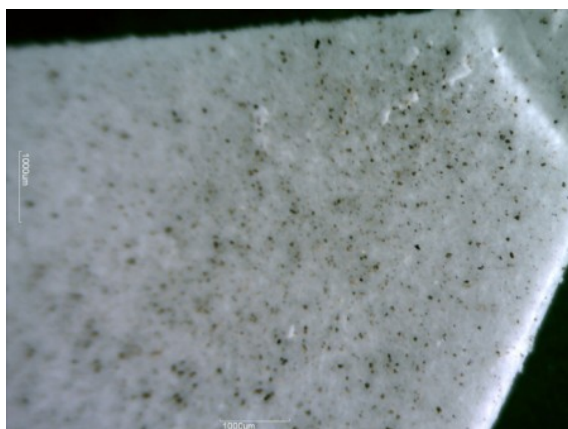


Fig. 95. Foto ottenuta allo stereo microscopio.

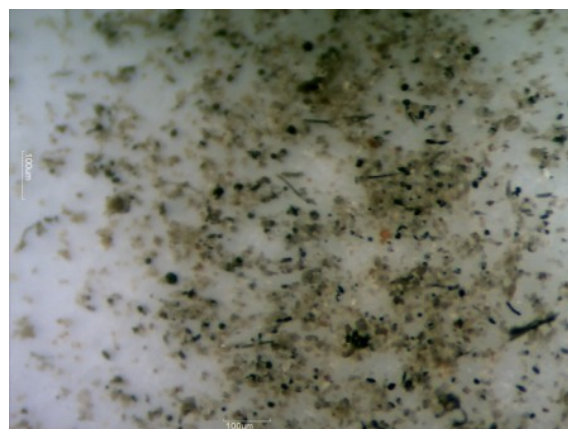


Fig. 96. Foto in dettaglio di particelle osservate allo stereo microscopio ad alto ingrandimento. Le particelle rosse sono organiche.

Capitolo 5

Nelle foto di Figura 97, si possono osservare gli stessi campioni osservati con il microscopio ottico a luce riflessa ad alto ingrandimento, del laboratorio AMBROSIALAB del Polo Scientifico dell'Università di Ferrara, dalle quali è possibile osservare che anche le particelle organiche presenti hanno piccole dimensioni. Sarebbe necessario uno studio biologico da affiancare alla presente analisi composizionale, per meglio comprenderne l'origine.

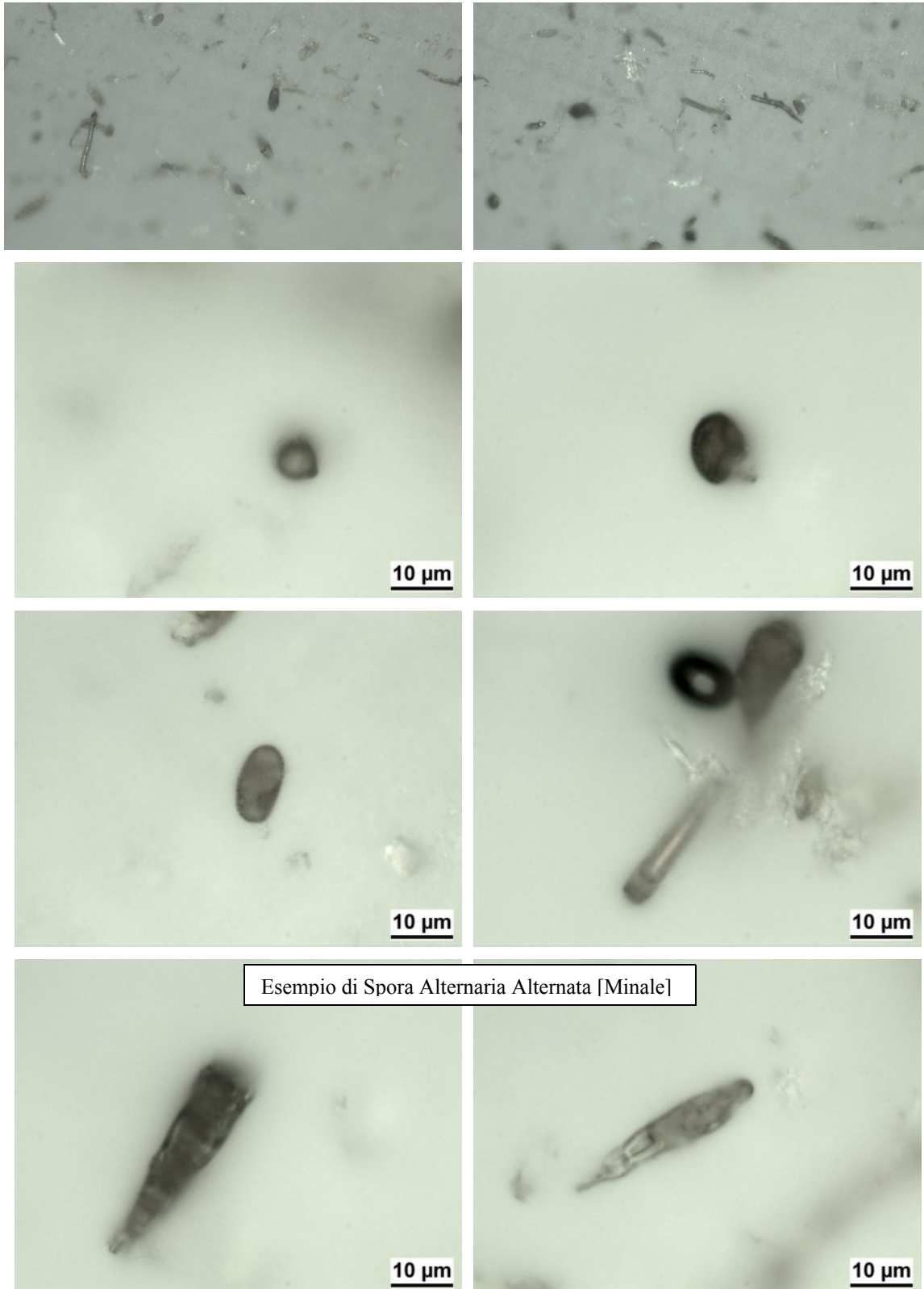


Fig. 97. Foto di particelle organiche osservate a 500x.

5.8.2. Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione

Per le analisi al SEM, sono stati utilizzati i soli filtri a membrana in teflon (PALL TEFLO W/RING), campionati con il porta filtro aperto con grembialino cilindrico. La preparazione dei campioni è stata esposta nel Capitolo 4. Su ogni campione sono state eseguite numerose analisi, per ognuna di queste è acquisito un documento in cui sono fornite le informazioni sulle condizioni di acquisizione, sugli standard di riferimento e sulle concentrazioni degli elementi rilevati tramite spettro e tabella. Il punto d'indagine è identificabile grazie alle foto in cui con una crocetta è indicato il punto analisi. Su ogni filtro è stata rilevata la morfologia delle particelle presenti da zoom di aree molto grandi (un mm di lato) fino a dimensioni sub-micrometriche. Le particelle rilevate sono state analizzate con analisi puntuali, focalizzando il fascio di elettroni, per ottenere composizioni semiquantitative e quindi identificarne natura e chimismo. Da una prima analisi al SEM del filtro, finalizzata all'identificazione del bianco, si può confermare la totale assenza di metalli (Fig. 98), essendo i filtri costituiti da Carbonio e Fluoro nelle seguenti proporzioni: C 22,50% e F 77,50%.

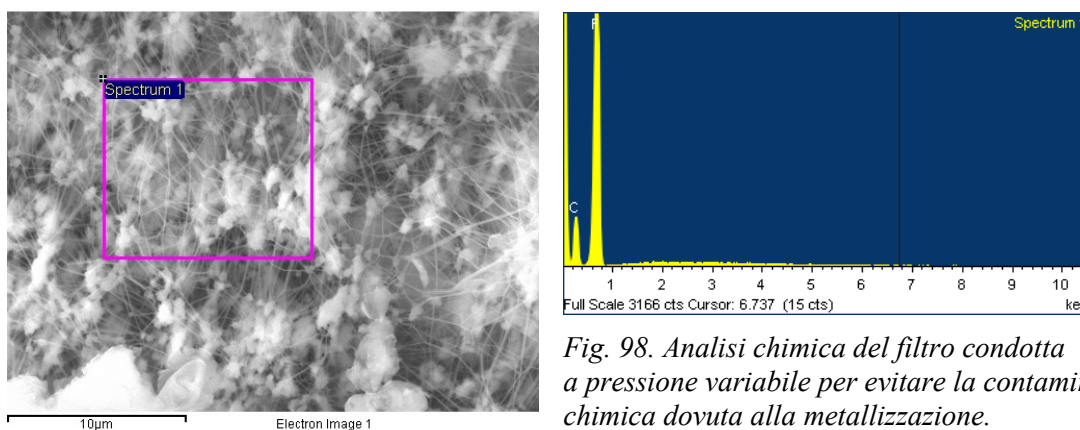


Fig. 98. Analisi chimica del filtro condotta a pressione variabile per evitare la contaminazione chimica dovuta alla metallizzazione.

Sono state osservate tre diverse classi morfologiche: particelle singole di forma arrotondata (Fig. 99A), particelle singole aventi morfologia non definita (Fig. 99B) ed agglomerati di particelle (Fig. 99C) [Hiranuma, et al., 2008]. La maggior parte di particelle selezionate sono state classificate come particelle a morfologia complessa (ca. 80%), una parte minore come particelle arrotondate (ca. 12%) ed una minoranza come agglomerati di particelle (ca. 8%).

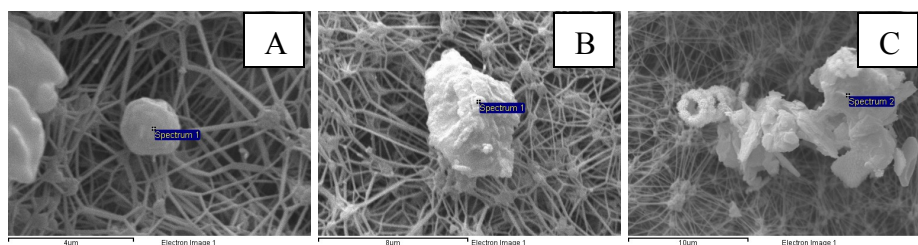


Fig. 99. Immagini di particelle rappresentative delle tre classi morfologiche individuate dalle osservazioni al SEM: particelle arrotondate (A), particelle a morfologia complessa (B), agglomerati di particelle (C).

La composizione dell'aerosol di singole particelle è stata determinata, sempre qualitativamente, dall'utilizzo della microanalisi a raggi X "EDS", identificando la presenza dei seguenti elementi: C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn e Fe.

Capitolo 5

E' stato possibile distinguere due diverse categorie di particelle:

- particolato *inorganico*, prevalentemente costituito da un aggregato di particelle di varia natura, tra cui silicati di rocce cristalline (probabili feldspati, pirosseni e anfiboli, ecc.) (Fig. 100A), carbonati (Fig. 100B) e minerali argillosi (Fig. 100C);
- particolato *organico* di origine vegetale e di solito caratterizzato da particelle singole di diverse dimensioni, anche se in alcuni casi, possono costituire aggregati. Queste particelle, oltre che da Carbonio, sono chimicamente caratterizzate da concentrazioni significative di Potassio, Calcio e Fluoro. Le morfologie sono caratteristiche di particelle organiche classificabili come pollini, spore, muffe e batteri (Fig. 100D).

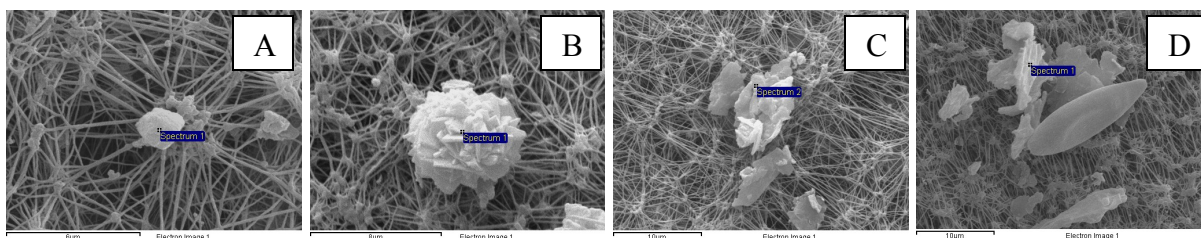


Fig. 100. Immagini di particelle rappresentative silicati (A), carbonati (B), minerali argillosi (C) e particelle organiche (D).

La sostanza organica è stata osservata al SEM attraverso le analisi ad alto vuoto su campioni metallizzati con oro. La metallizzazione consente di identificare meglio i dettagli morfologici delle particelle organiche, anche se alcuni composti, a seguito di questa tecnica, possono essere trasformati dal riscaldamento del campione stesso, che danneggia alcune particelle organiche e inorganiche. Queste particelle, infatti, sono soggette a trasformazione, ad esempio, i minerali igroscopici, che con il riscaldamento ricristallizzano in forme anidre. Per quanto riguarda le particelle organiche, restano inalterate le morfologie di pollini, spore, batteri, ecc., mentre i fustoli vegetali e alcune ife funginee vengono danneggiate. Ciò può giustificare il non ritrovamento di particelle a morfologia circolare (foto di Fig. 101), riconosciute in campioni analizzati a pressione variabile, che non vengono più ritrovate in alto vuoto. Queste particelle, sulla base della morfologia, sembrano essere ife funginee, ma non è possibile identificarne la specie. Per questo motivo, anche se in condizioni di pressione variabile i dettagli non sono sempre ben identificabili, oltre alla microanalisi ed osservazione al SEM, è stata condotta un'osservazione morfologica al microscopio ottico a luce trasmessa, dalla quale è emersa una maggior abbondanza di conidi della specie fungina *Penicillium* e la presenza di ife dalle pareti semitrasparenti (foto di Fig. 97).

Va ricordato che il SEM è in grado di definire la composizione di tutti gli elementi con massa superiore al Sodio, per cui eventuali nitrati non sono rilevati dal punto di vista composizionale. Tali minerali, dalla morfologia generalmente aciculare, in seguito all'analisi, sono caratterizzati da spettri privi di picchi identificativi.

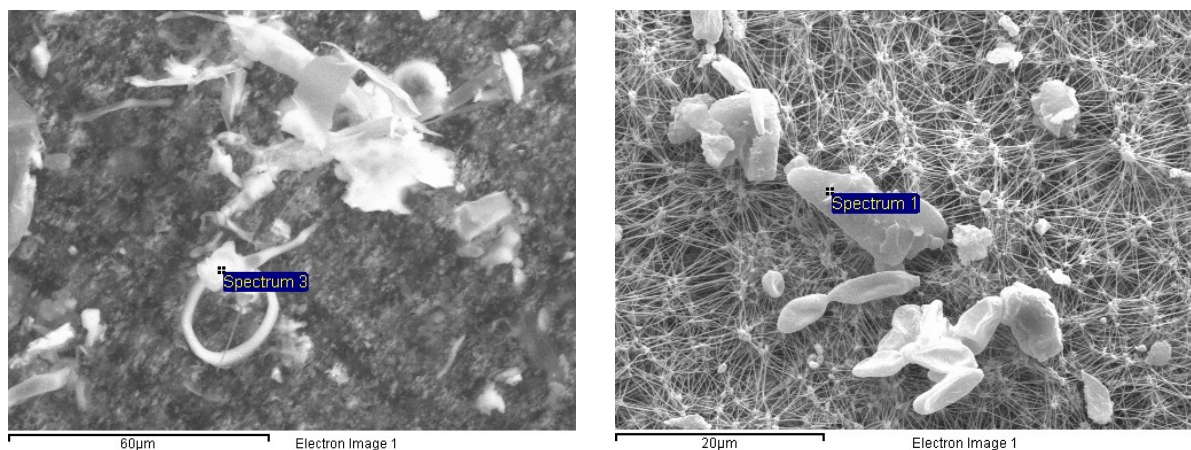


Fig. 101. Particelle organiche: A) morfologia osservata a pressione variabile su campioni non metallizzati; B) morfologia osservata in alto vuoto con metallizzazione ad oro

5.8.2.1. Mietitura

Le analisi chimiche e l'osservazione al SEM-EDS hanno reso evidente la forte omogeneità dei campioni, in termini di abbondanza e tipologia di particelle rilevate, caratterizzati tutti da una forte prevalenza del contributo di particelle organiche sul particolato solido inorganico.

Su un totale di 346 analisi e 117 foto analizzate al SEM, risulta che le particelle organiche sono presenti in una percentuale del 55% rispetto a un 45% delle particelle inorganiche (Grafico 11). Si ricorda che le analisi al SEM sono qualitative e non danno una stima reale della concentrazione presente.

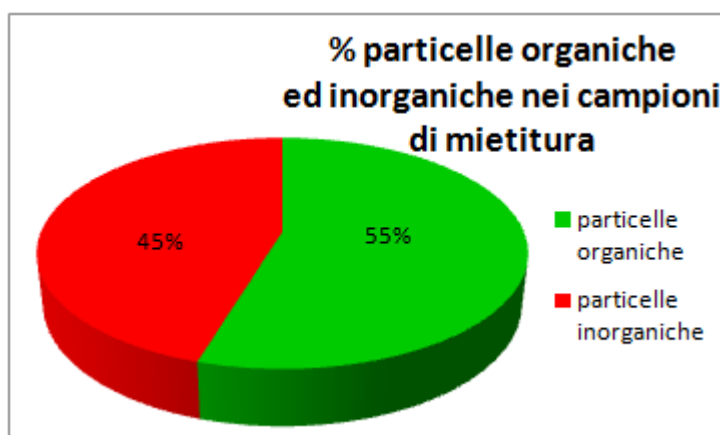


Grafico 11. Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di mietitura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

Le particelle inorganiche sono costituite da una prevalenza di microliti isolati di calcite e quarzo e subordinatamente di nitrato e fosfato di calcio cripto cristallino, spesso aggregate con particelle argillose. Le particelle argillose sono spesso aggregate anche con microliti di calcite, meno frequenti sono le particelle argillose isolate.

- Le particelle argillose sono spesso aggregate anche con piccoli cristalli di calcite cripto cristallina, meno frequenti sono le particelle argillose isolate. Sembrano di derivazione

Capitolo 5

locale, hanno una morfologia lamellare tipica dei fillosilicati e spesso costituiscono aggregati policristallini cui si associano micro - criptocristalli di nitrati (Fig. 102).

- La morfologia dei cristalli di calcite mostra che tali granuli sono di neo formazione, per cui sembrano derivare da precipitazione chimica. Nonostante le modeste dimensioni delle particelle, i cristalli, di alcune decimi di micron, hanno il tipico habitus della calcite e si rinvengono concresciuti in aggregati policristallini sia romboedrici sia scalenoedrici, tale morfologia è in accordo con una genesi dovuta a precipitazione chimica. Nonostante gli aggregati policristallini possono essere associati con particelle organiche, non le inglobano mai, per cui la precipitazione chimica sembra non essere avvenuta in loco dalle acque di condensa, ma si può presupporre che le particelle siano cristallizzate in un ambiente in cui non si avevano particelle organiche (Fig. 103).
- Le particelle di nitrati (Fig. 104) sono rilevabili da elevate concentrazioni di Potassio non accompagnate da altri elementi chimici cui il Potassio potrebbe essere legato, quale ad esempio Cloro e/o Alluminio e Silice. Purtroppo l'Azoto non è rilevabile con il SEM a causa della sua bassa massa (paragrafo 5.8.2).
- Il quarzo è presente con rari cristalli idiomorfi e con abbondanti cristalli ben arrotondati (Fig. 105). La morfologia ben arrotondata è compatibile con un'origine eolica, dove il vento ha prodotto una lunga erosione. Nell'interpretare i dati morfologici dei grani, va ricordato che sono stati analizzati minerali di piccole dimensioni (inferiore a 1/16 di mm), per i quali il trasporto fluviale non è in grado di dare clasti perfettamente arrotondati, poiché le particelle piccolissime sono trasportate in sospensione e non per rotolamento [Perosino, 2007], quindi le morfologie arrotondate sono dovute, esclusivamente, a trasporto eolico. L'abbondanza di quarzo è modesta (ca. 10% - Grafico 12), e la presenza in alcuni campioni di minerali perfettamente idiomorfi nonostante le piccole dimensioni fanno pensare ad apporti transfrontalieri di quarzo di origine vulcanica, che si deposita sulla parte vegetale e viene risospeso durante l'attività di mietitrebbiatura che, non toccando il terreno, rimette in circolo il particolato depositato sulle foglie e non risospeso dal suolo.
- Per quanto riguarda i fosfati, essendo sempre in basse concentrazioni e rilevati in corrispondenza di particelle organiche, s'ipotizza che pollini, spore, ife, ecc., possano contenere queste particelle all'interno della loro struttura, anche se non si possono escludere apporti da fertilizzanti.
- Rare sono le particelle metalliche, di solito di dimensioni piccolissime, che potrebbero derivare dall'erosione dei mezzi utilizzati per la trebbiatura. Data l'elevata densità di queste particelle, esse ricadono rapidamente al suolo.

Una stima percentuale, su base modale, della frazione inorganica, osservata dalle immagini al Microscopio Elettronico a Scansione, indica che i minerali allumino silicatici sono presenti in concentrazione maggiore rispetto a particelle di quarzo e carbonati (Grafico 12), questo fa pensare a un accumulo di minerali allumino silicatici, che si depositano sulle foglie delle piante del frumento di provenienza locale e/o Appenninica, dove, com'è noto, affiorano sedimenti argilloso - marnosi. La composizione e morfologia supportano l'attribuzione ai minerali argillosi delle particelle, i cui spettri sono riferiti ad allumino silicati particolarmente arricchiti in Alluminio.

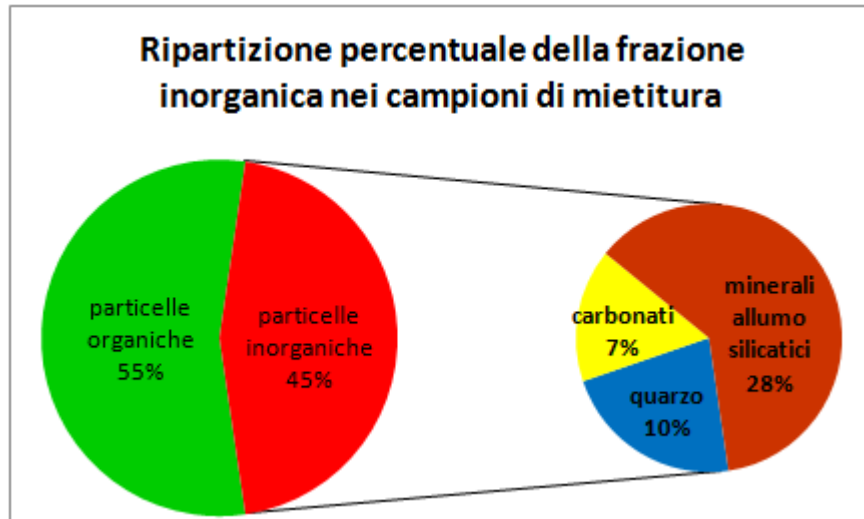


Grafico 12. Caratterizzazione della frazione inorganica nei campioni di mietitura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

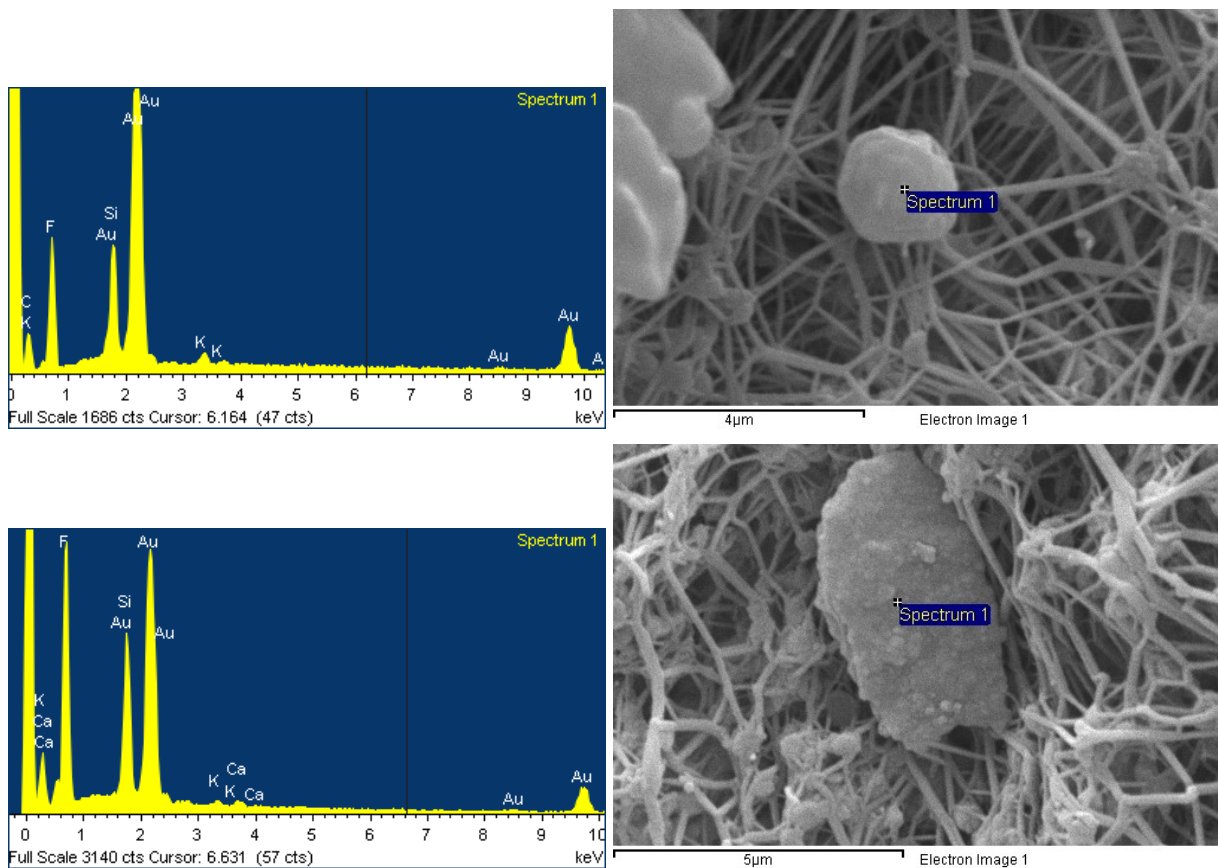


Fig. 102. Grafici e foto di particelle argillose.

Capitolo 5

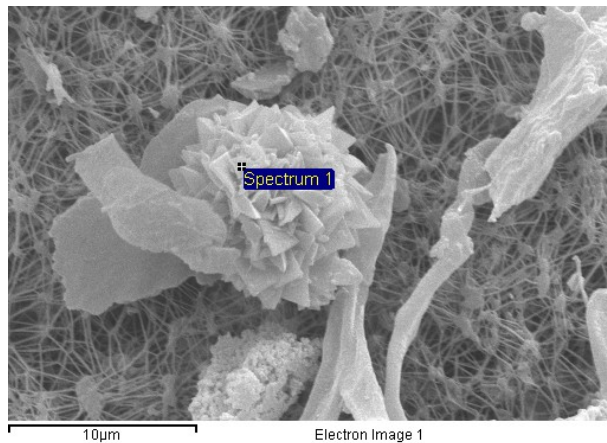
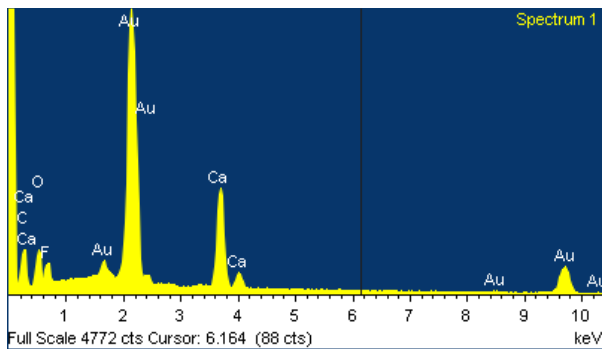
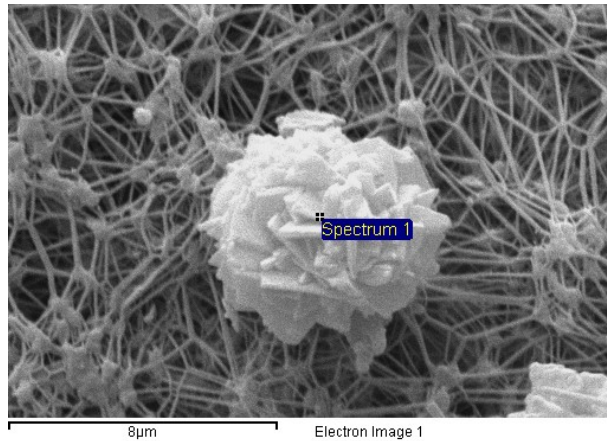
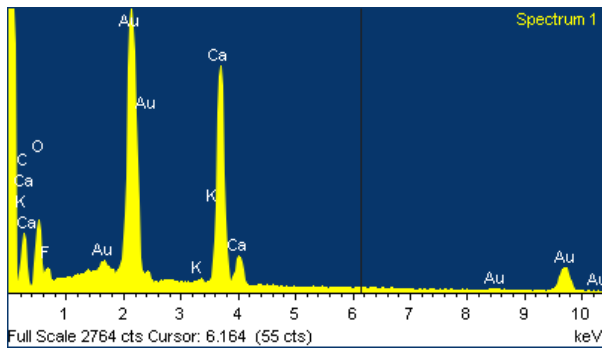
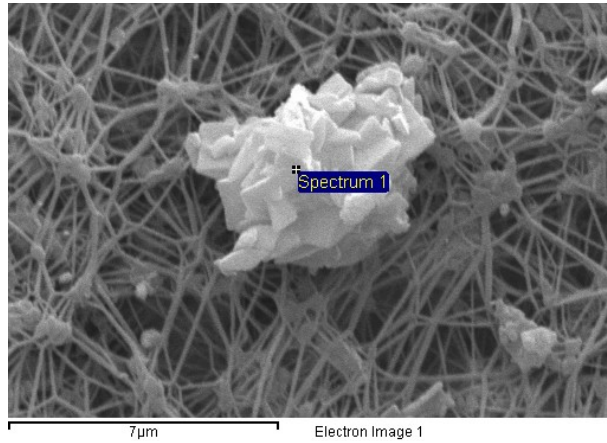
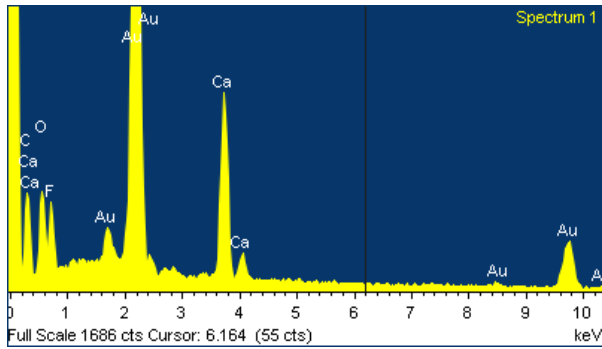


Fig. 103. Grafici e foto di particelle di calcite da precipitazione. Nell'ultima immagine in basso una particelle di calcite da precipitazione su particelle organiche (non inglobate), la morfologia fa propendere verso fasi derivate dalla precipitazione di condense sulla sostanza organica.

Capitolo 5

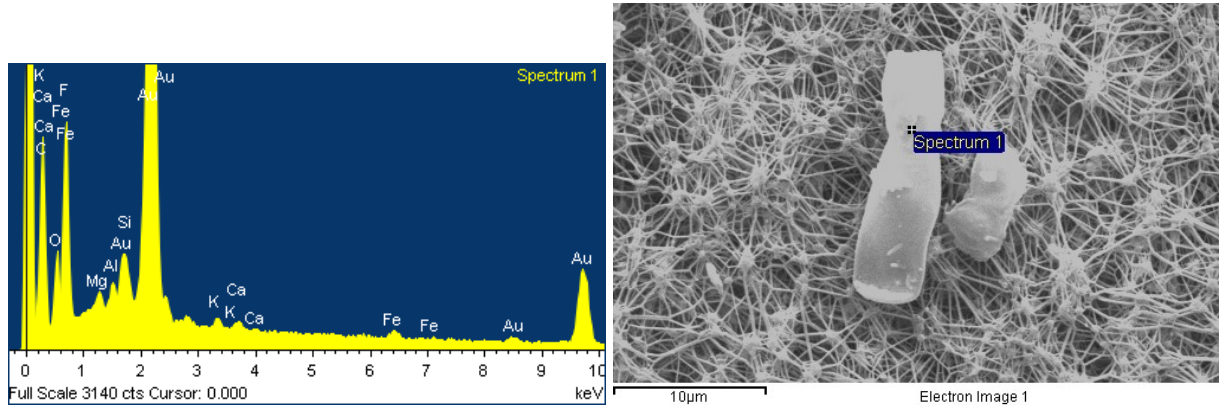


Fig. 104. Grafico e foto di una particella di nitrati su allumo silicati.

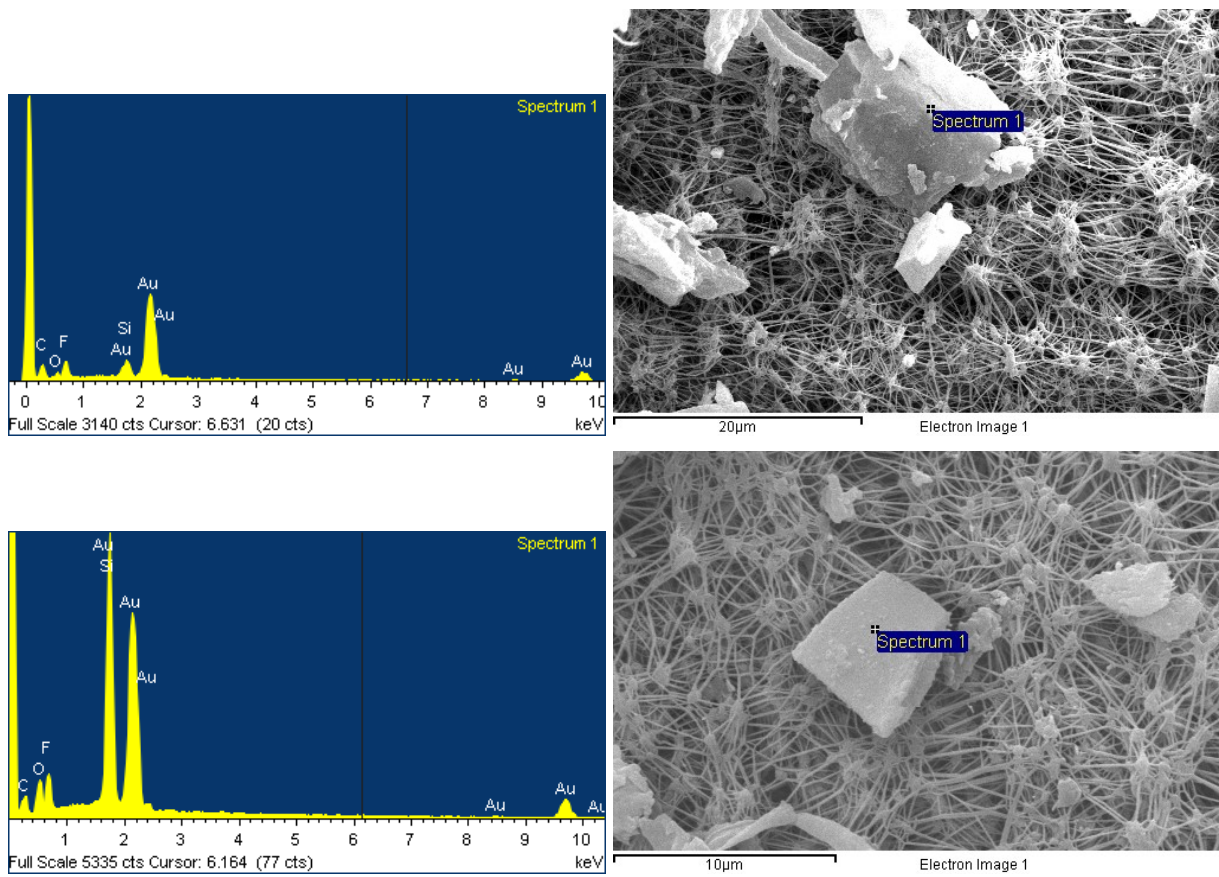


Fig. 105. Grafici e foto di particelle di quarzo sub idiomorfo.

Per quanto riguarda il particolato solido organico si è osservata la prevalenza di numerosissime varietà di ife fungine (muffe), pollini e colonie di batteri locali, ma anche frammenti di sostanza vegetale (Fig. 106).

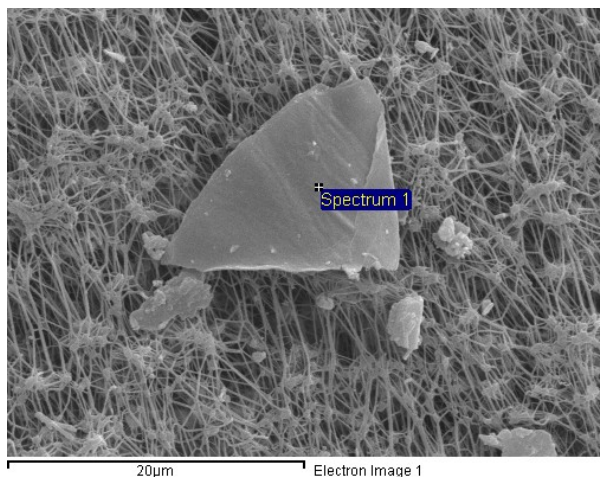


Fig. 106. Foto di una particella organica vegetale.

L'abbondanza di muffe e batteri è importante da stimare poiché organismi molto allergizzanti. Essi sono presenti in concentrazione elevata nonostante le condizioni climatiche di bassa umidità, che hanno caratterizzato la Pianura Padana nel periodo della mietitura. Generalmente eventi piovosi favoriscono lo sviluppo di queste colonie infestanti, per cui l'elevata abbondanza di particelle di sostanze organiche allergizzanti deriva o dai metodi di coltivazione intensiva, che riducono la biodiversità, o dalla sopravvivenza di queste colonie, sviluppate in periodi piovosi, anche quando le condizioni ritornano meno favorevoli alla colonizzazione. L'elevata presenza di particelle organiche allergizzanti denota uno squilibrio nel ciclo biologico. Sulla base delle considerazioni esposte si può parlare di vero e proprio impatto di questa pratica agricola, che, più che dalla concentrazione del particolato, deriva dalla tipologia delle particelle osservate. Il rapporto fra muffe, ife e batteri sulla percentuale totale di particolato, definita in stazioni di monitoraggio, può, quindi, dare un indice d'impatto sulla salute umana e indicazioni sull'ambiente. La forte interazione, che esiste nella Pianura Padana, fra aree agricole a culture intensive di prodotti cerealicoli ed insediamenti umani fa emergere l'esigenza di futuri approfondimenti di questa tematica, soprattutto per l'esecuzione di bilanci sulla qualità ambientale e le ricadute del ciclo agronomico sulla sanità.

In dettaglio, le immagini al SEM hanno consentito di identificare diffuse colonie di funghi miceliali con cellule fungine, sia di aspetto cilindrico e sia ramificate, che tendono a formare le tipiche strutture filamentose delle ife. Sono presenti forme unicellulari tondeggianti aggregate, che testimoniano la tendenza a riprodursi per gemmazione (strutture tipiche dei lieviti). In molti casi sono state osservate gemme neo formate estroflesse, che formano tubuli germinativi in parte evidenti (pseudoife). Le gemme neo formate tendono a rimanere unite. Tale dato potrebbe testimoniare che questi organismi, biologicamente molto attivi, possono proliferare e svilupparsi all'interno dell'apparato respiratorio, con chiare evidenze sulla salute umana. Nonostante l'aspirazione dell'impattore, durante il campionamento, dovrebbe favorirne la disgregazione, non è escluso che lo sviluppo delle muffe avvenga dopo la fase di campionatura, dato importante per definire i tempi di analisi, poiché uno sviluppo successivo di questi organismi potrebbe far sovrastimarne l'impatto. Per impedire questo sviluppo sarebbe opportuno procedere subito dopo la campionatura alla metallizzazione del filtro, in modo da congelare le strutture, poiché il trattamento termico e la copertura in oro, oltre a provocare la morte delle sostanze organiche, ne impediscono qualsiasi attacco biologico successivo.

Capitolo 5

Per l'identificazione delle specie polliniche presenti ci si è avvalsi del ricco catalogo on - line "Pollen Terminology" di Hesse M., et al. (2009), in cui sono definiti i criteri e le immagini, con i dettagli morfologici, di tutte le specie di pollini attualmente classificati.

La classificazione morfologica dei pollini si basa su:

- Forma: circolare, quadrata, triangolare, ellittica e possibili variazioni (Fig. 107);
- Dimensioni: vanno da 5 a 250 μm (Fig. 108);
- Tipi di aperture: pori o fessure (Fig. 109);
- Numero di aperture: monoporate (un unico poro), diporate (due pori), triporate (tre pori), periporate (più pori sulla parete), tricolpate (una fessura), tricolporate (fessure e pori) (Fig. 109);
- Struttura delle pareti (Fig. 110 e Fig. 111);

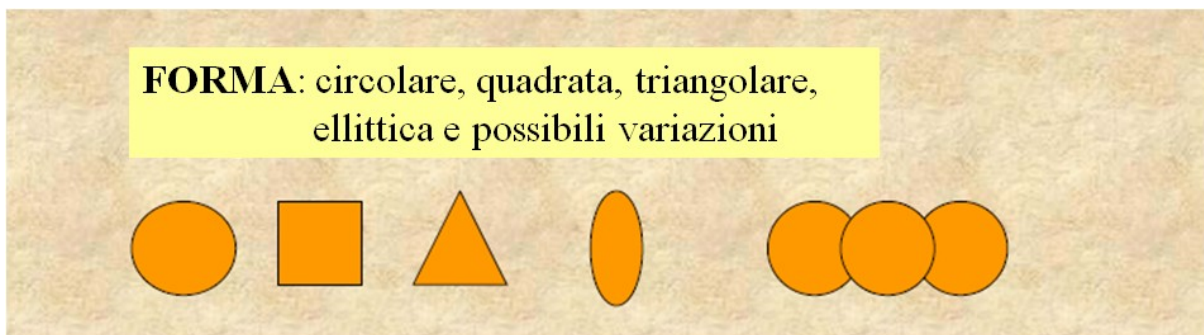


Fig. 107. Classificazione morfologica dei pollini in base alla loro forma [Vaughn].

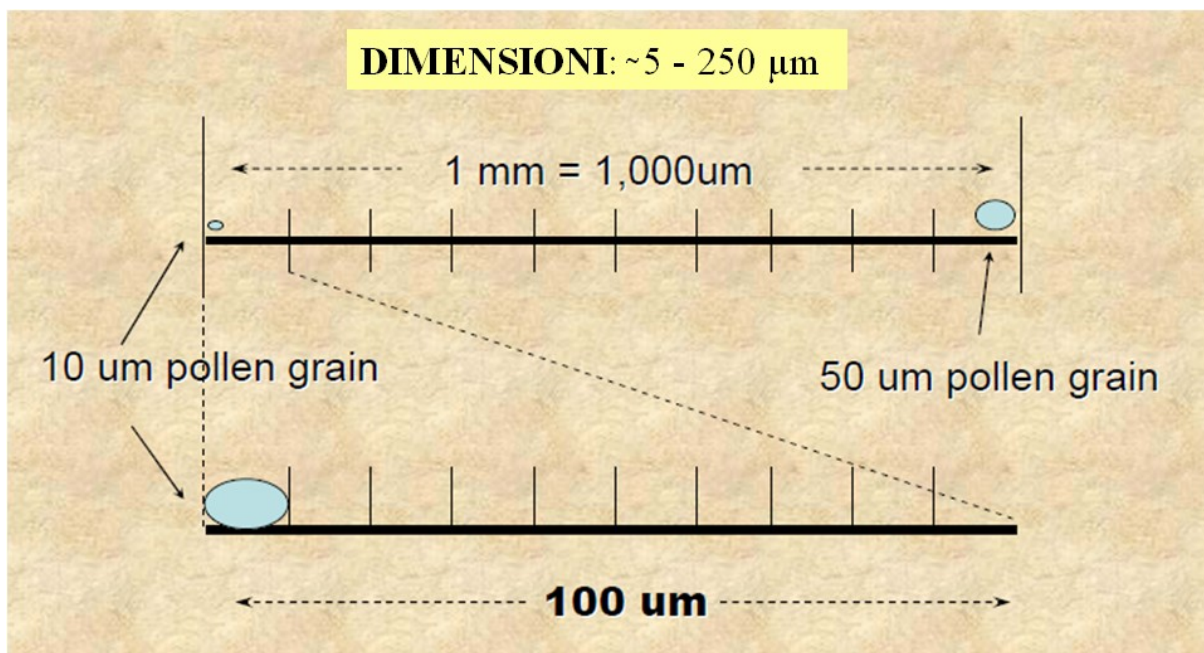


Fig. 108. Classificazione morfologica dei pollini in base alle dimensioni [Vaughn].

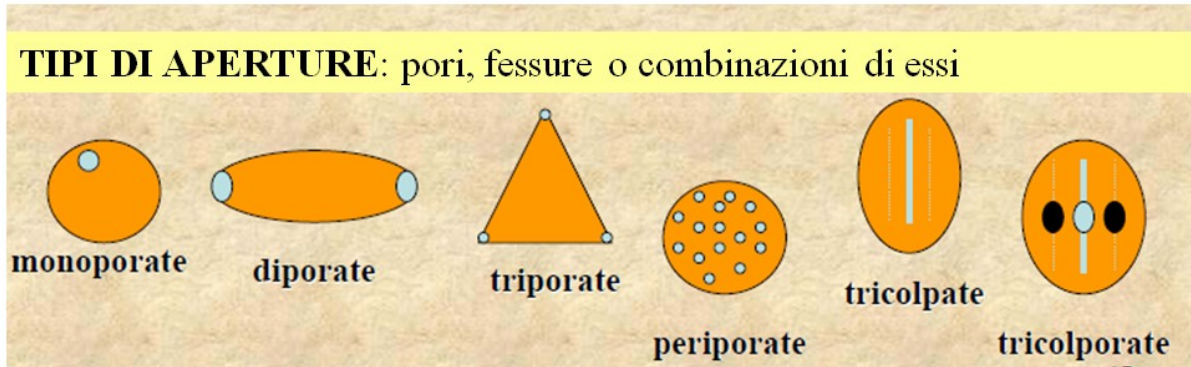


Fig. 109. Classificazione morfologica dei pollini in base ai tipi ed al numero di aperture presenti [Vaughn].

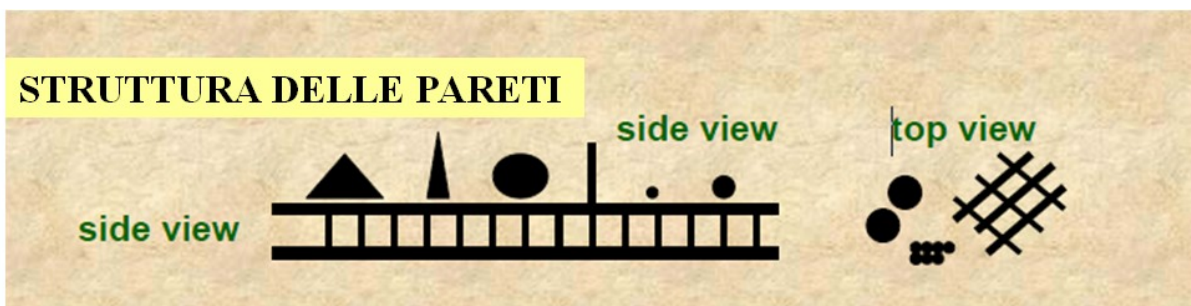


Fig. 110. Classificazione morfologica dei pollini in base alla struttura delle pareti [Vaughn].

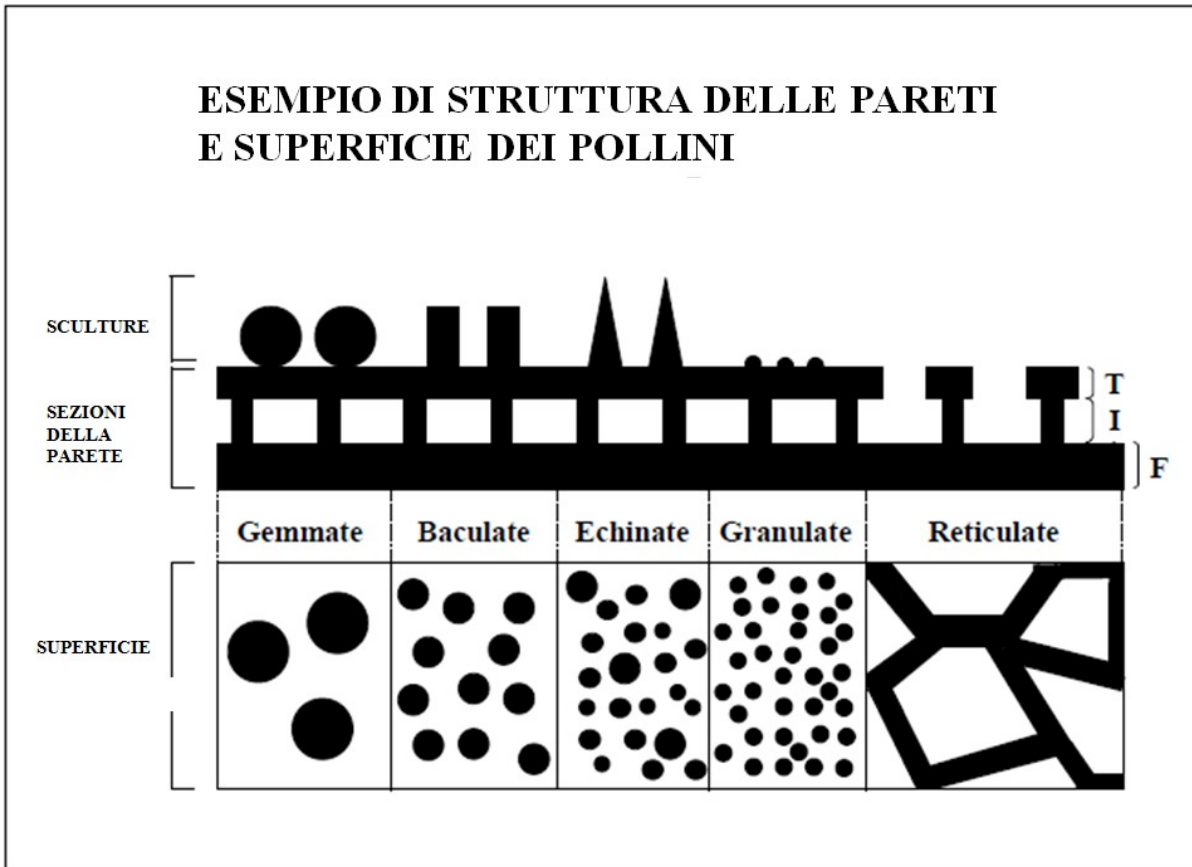
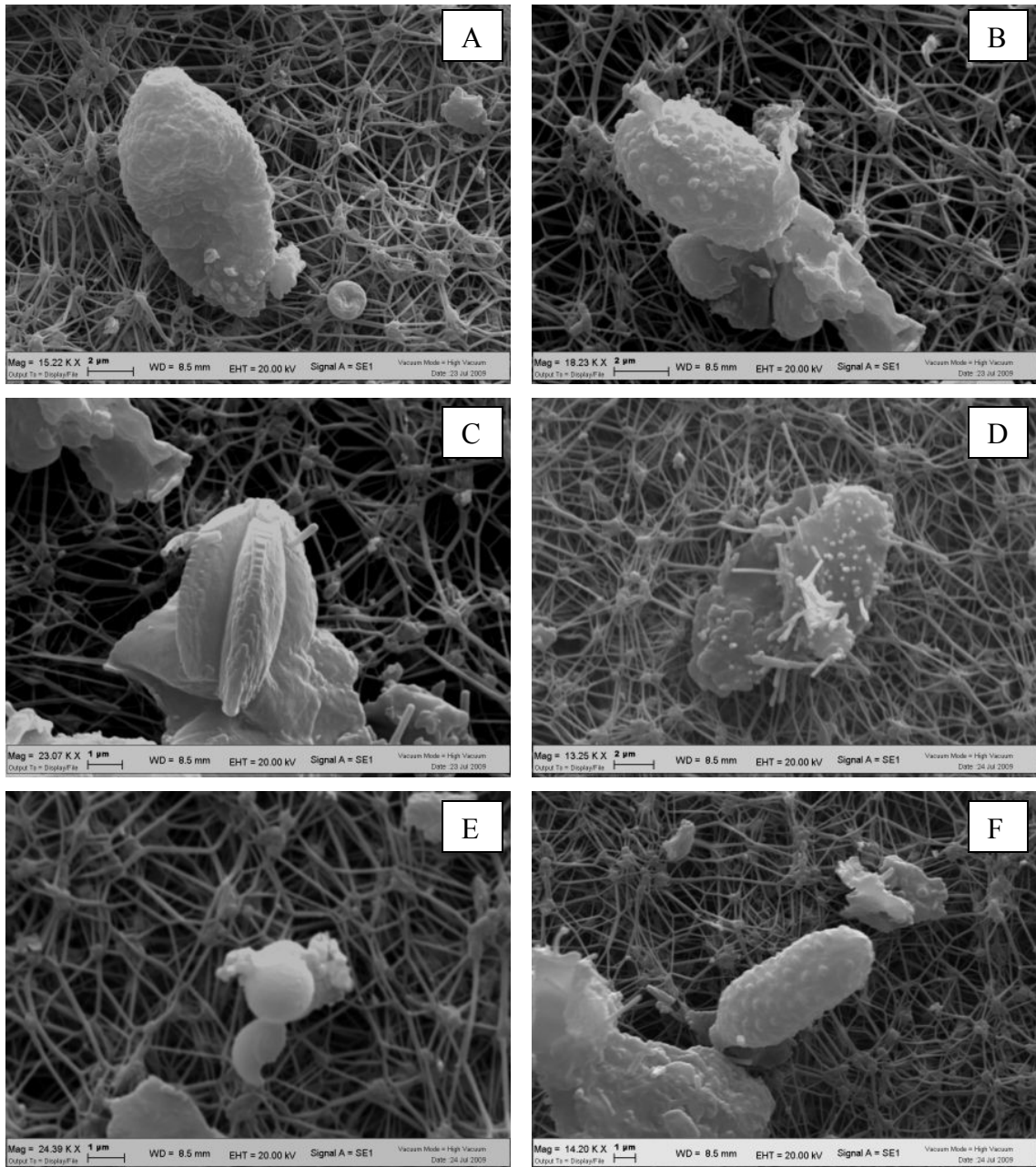


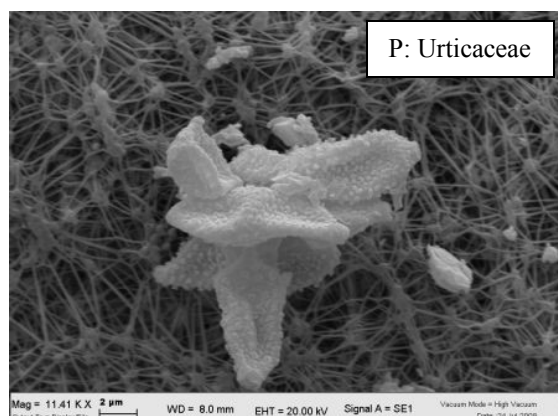
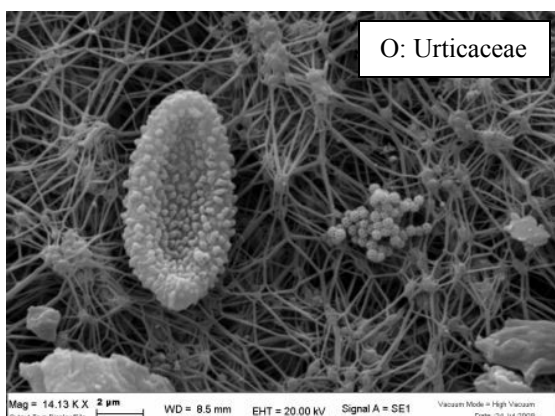
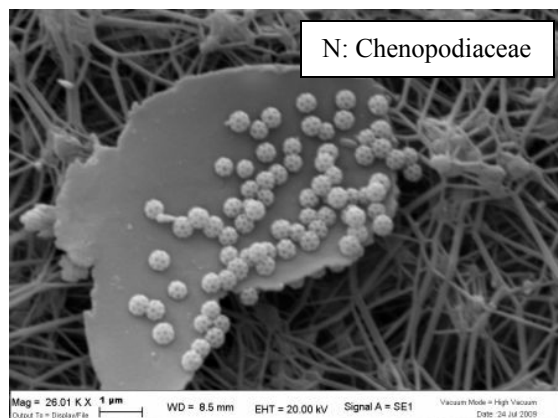
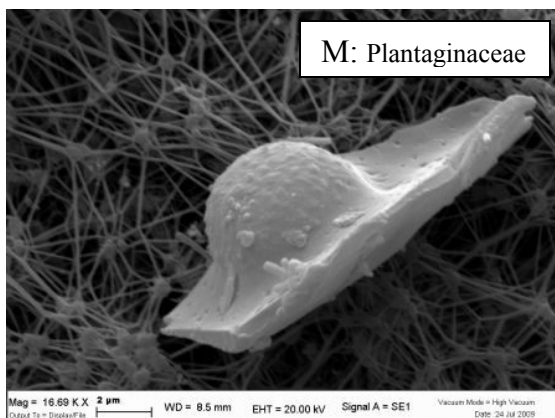
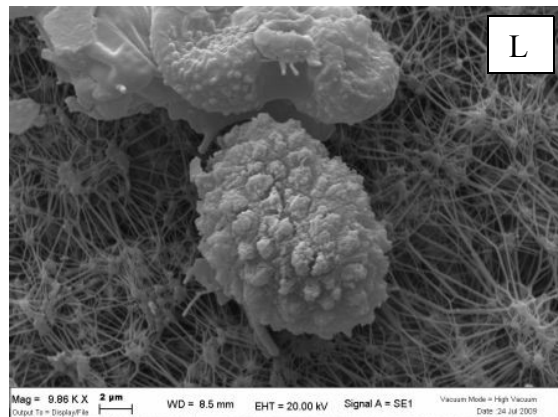
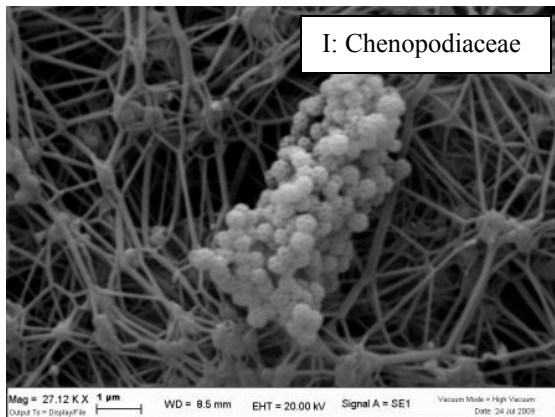
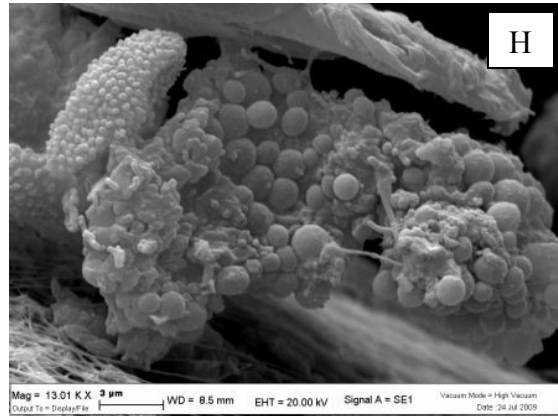
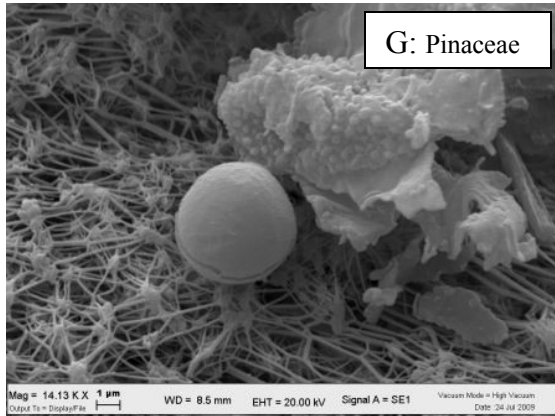
Fig. 111. Esempio di struttura delle pareti dei pollini [Vaughn].

Capitolo 5

Anche se non è un carattere classificativo per i pollini, è molto importante il grado di arrotondamento. Quest'ultimo parametro è funzione delle condizioni climatiche (aridità), che caratterizzano l'area di sviluppo delle piante, per cui, oltre a consentire la classificazione, fornisce indicazioni sulla fascia climatica di provenienza del polline. Questo dato è molto utile nel caso della classificazione di pollini di provenienza transfrontaliera, in quanto i tempi abbastanza brevi di percorrenza, valutati tramite i modelli di retro diffusione (HYSPLIT), sono tali da non produrre deterioramento della sostanza organica trasportata.

Di seguito una serie di foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri (Fig. 112).





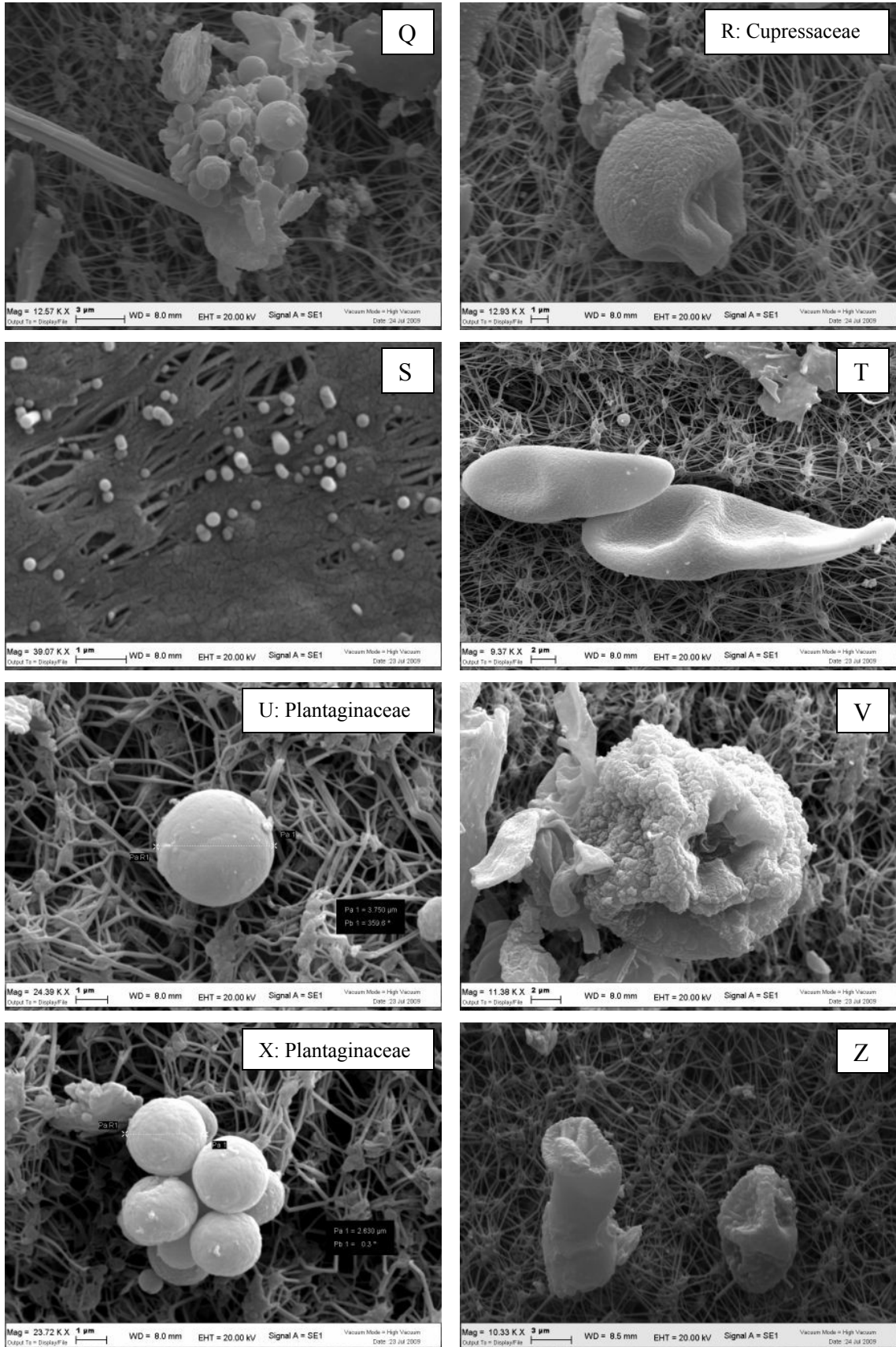


Fig. 112. Foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri.

Capitolo 5

Dalle immagini di Figura 112, si può osservare che i pollini presenti sui filtri hanno generalmente piccole dimensioni $\leq 10 \mu\text{m}$, ma forme diverse. La maggior parte di essi “monade”, ovvero singoli granuli di polline, mentre l’immagine X di Figura 112 rappresenta un esempio di pollini geminati. Le immagini E, G, Q, U, X di Figura 112 rappresentano pollini di forma sferoidale di piccole dimensioni, definiti “idrati”. Anche le immagini H, I ed N, rappresentano pollini “idrati”, ma in questi casi le dimensioni sono infinitesime. Le foto A, B, F, O, P, T e Z rappresentano pollini “anidri”, con forme allungate e schiacciate. L’immagine S probabilmente rappresenta una colonia di batteri, ma le dimensioni della foto sono troppo piccole per poterlo accertare con fermezza.

Possono essere considerate indicatori di provenienza non solo le particelle silicatiche, ma anche i pollini e le spore, grazie alla loro sensibilità morfologica verso le condizioni di disponibilità di acqua [Nakagawa, et al., 2000; Kim, 2007]. Ai fini dell’identificazione dei contributi locali, sono stati analizzati i Bollettini pollinici dell’ARPA Emilia Romagna, che forniscono i contributi locali in base alla fioritura dei pollini. Tali Bollettini, oltre a valutare la fioritura della vegetazione locale, forniscono dati comparativi con lo sviluppo vegetativo medio calcolato sugli anni precedenti. La presenza di pollini, nel periodo di campionamento, si è mantenuta sui livelli di equilibrio, con l’eccezione dei pollini di graminacee, la cui concentrazione è leggermente diminuita rispetto alla media stagionale. La diffusione di pollini e spore è stata contenuta dai locali temporali che hanno interessato la regione e dalle temperature inferiori alla norma sul settore orientale. I pollini di Fagacee (in prevalenza castagno), presenti in generale su livelli medi, hanno raggiunto concentrazioni giornalmente anche elevatissime nelle aree centro - occidentali (229 pollini m^3 a Parma). Anche i pollini di Graminacee, in continua e progressiva diminuzione, si sono assestati su concentrazioni medie o basse ma giornalmente si sono raggiunti livelli ancora elevati.

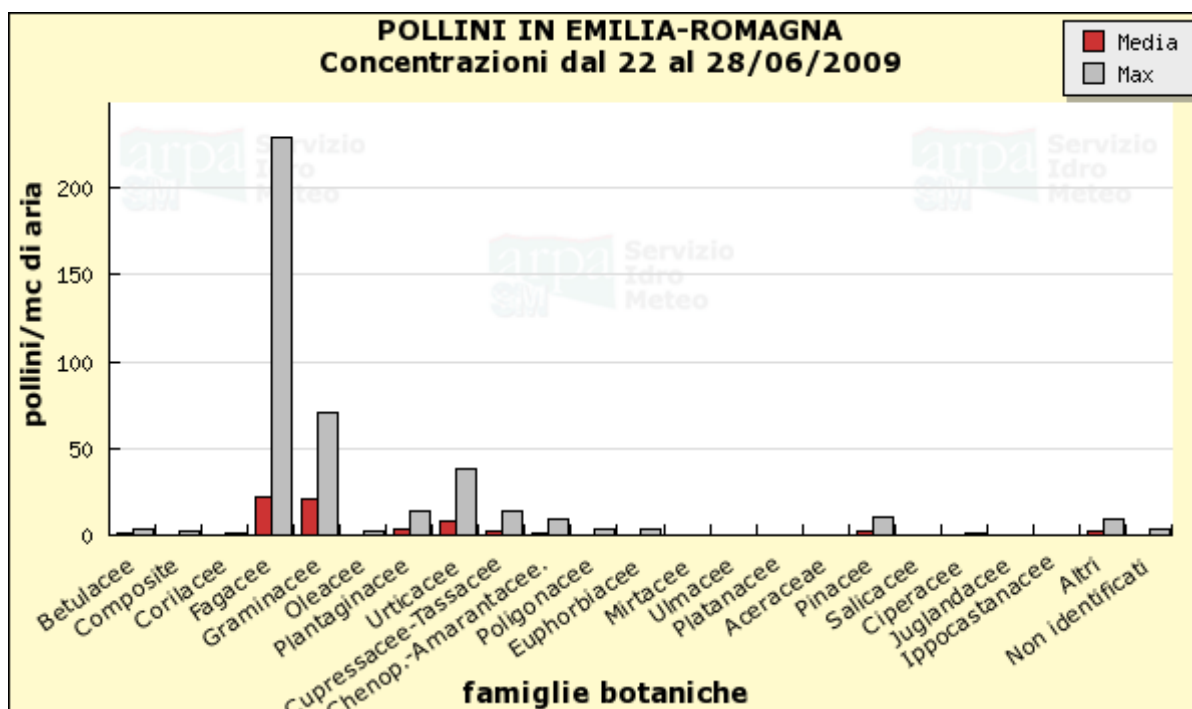


Grafico 13. Bollettino dei pollini e delle spore allergeniche dei dati rilevati dal 22 al 28 giugno '09 dalla stazione di monitoraggio ARPA dell'Emilia Romagna [ARPA Emilia Romagna – bollettini palinologici].

Capitolo 5

Stabili, invece, rispetto alla settimana precedente le spore di *Alternaria* che sono rimaste su livelli elevatissimi. Plantaginacee (piantaggini): valori in prevalenza medio - alti. Urticacee (parietaria e ortica), Oleacee (olivo) e Pinacee (pino) presenti in concentrazioni generalmente basse. Per quanto riguarda le spore fungine, si sono riscontrati valori superiori a 100 spore/m³ per l'*Alternaria* (Grafico 13).

Prendendo in considerazione la sola provincia di Ferrara, nella Tabella 18, si possono osservare le concentrazioni medie di ogni singola specie di polline o spora nella zona e se erano presenti o meno nel periodo di campionamento.

	25.06.2009	MEDIA SETTIMANALE	CONCENTRAZ MEDIA SETTIMANALE	ASSENTE	BASSA	MEDIA	ALTA
BETULACEE	NULLA	NULLA O BASSA	1	0-0.4	0.5-15.9	16-49.9	>50
COMPOSITE	-	-	0	0-0	0.1-4.9	5-24.9	>25
CORILACEE	-	-	0	0-0.5	0.6-15.9	16-49.9	>50
FAGACEE	BASSA	MEDIA	27	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
GRAMINACEE	ALTA	ALTA	31	0-0.5	0.6-9.9	10-29.9	>30
OLEACEE	BASSA	NULLA O BASSA	1	0-0.5	0.6-4.9	5-24.9	>25
PLANTAGINACEE	ALTA	ALTA	6	0-0	0.1-0.4	0.5-1.9	>2
URTICACEE	BASSA	MEDIO-BASSA	26	0-1.9	2-19.9	20-69.9	>70
CUPRESSACEE- TASSACEE			3	0-3.9	4-29.9	30-89.9	>90
CHENOP.- AMARANTACEE	NULLA	NULLA O BASSA	1	0-0	0.1-4.9	5-24.9	>25
POLYGONACEE	-	-	0	0-0.9	1-4.9	5-9.9	>10
EUPHORBIACEE	NULLA	NULLA O BASSA	1	0-0.9	1-4.9	5-9.9	>10
MIRTACEE	-	-	0	0-0.9	1-4.9	5-29.9	>30
ULMACEE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
PLATANACEE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
ACERACEAE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
PINACEE	BASSA	NULLA O BASSA	3	0-0.9	1-14.9	15-49.9	>50
SALICACEE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
CIPERACEE	-	-	0	0-0.9	11-2.9	3-4.9	>5
ALTRI POLLINI			6				
<i>ALTERNARIA</i>	519	344	344				
<i>STEMPHYLIUM</i>	40	87	87				
ALTRE SPORE	NON PERVENUTO	NON PERVENUTO	NON PERVENUTO				

Tabella 18. Concentrazione media settimanale di ogni singola specie di polline, rilevata nella provincia di Ferrara dal 22 al 28 giugno 2009 (pollini/m³ di aria) [ARPA Emilia Romagna – bollettini palinologici].

Sulla base dei Bollettini, l'osservazione al SEM è stata mirata a verificare se nel particolato erano presenti solo le specie indicate nei Bollettini o se si rileva la presenza di pollini di provenienza extra territoriale. Date le dimensioni medie dei pollini, questa indagine è stata

focalizzata soprattutto su particelle PM_{10} , mentre per quelle di dimensioni minori (ife funginee, virus e batteri), è stato necessario rimpiccolire il fascio a raggi X e, quindi, aumentare l'ingrandimento ottico del SEM. Questa strategia ha consentito di osservare particelle di dimensioni infinitesime (PM_1 e $< PM_1$). Dalle foto di Figura 113, si può osservare che la percentuale di particelle fini presenti sia abbastanza elevata. Purtroppo l'analisi è solo qualitativa e non quantitativa.

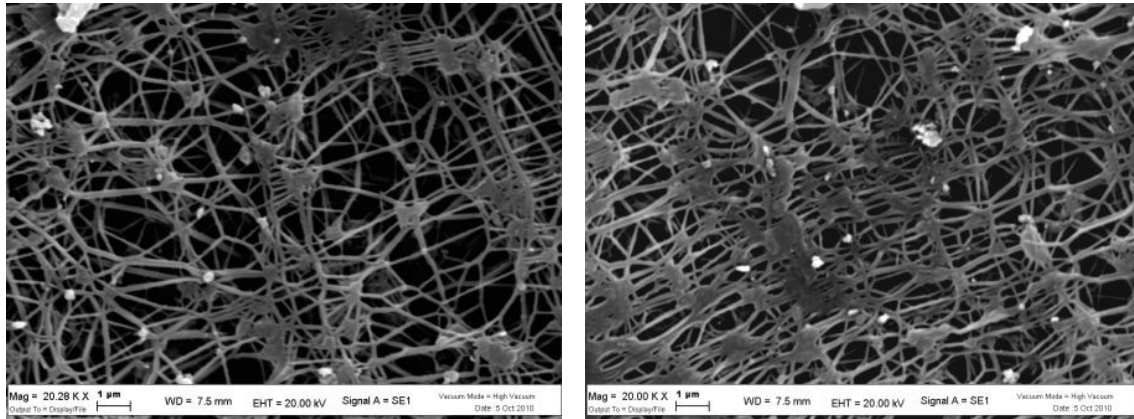


Fig.113. Due immagini, ottenute al SEM-EDS, di particelle di dimensioni infinitesime nei campioni della mietitura.

5.8.2.2. Aratura

Le analisi chimiche e le osservazioni al SEM, hanno confermato, anche per l'aratura, una prevalenza di particelle inorganiche, costituite da minerali argillosi allumo silicati, spesso aggregate con microliti di calcite e di quarzo. Sono presenti anche carbonati di calcio e Magnesio ed una scarsissima percentuale di quarzo.

Sono state riconosciute diverse particelle organiche, anche se in percentuale minore rispetto ai campioni della mietitura. Su un totale di 135 analisi e 111 foto analizzate al SEM, infatti, risulta che le particelle organiche e quelle inorganiche sono presenti circa nella stessa percentuale, 45% le particelle organiche rispetto a un 55% delle particelle inorganiche (Grafico 14). Ricordiamo che le analisi al Microscopio Elettronico a Scansione sono qualitative e non danno una stima reale della concentrazione presente.

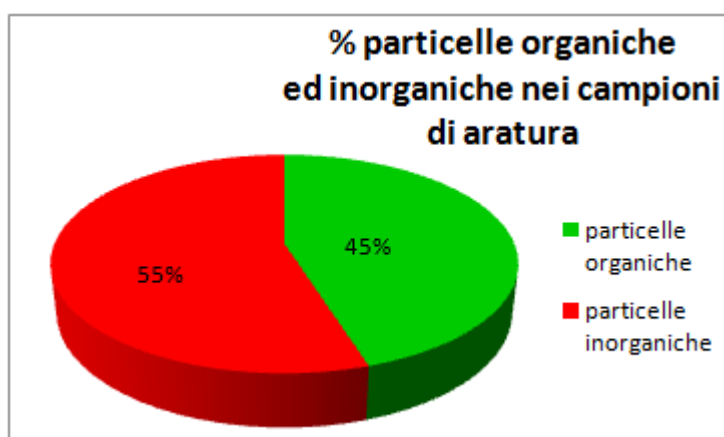


Grafico 14. Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di aratura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

Nella caratterizzazione della frazione inorganica si sono riconosciute le seguenti particelle.

- Le particelle argillose sembrano di derivazione locale, hanno una morfologia lamellare tipica dei fillosilicati e spesso costituiscono aggregati policristallini (Fig. 114).
- Il quarzo mostra granuli diversificati, alcuni, presenti in scarsissima quantità, sono ben arrotondati e compatibili con una probabile origine transfrontaliera, altri, invece, hanno angoli ben definiti che denotano una probabile origine locale dovuta alla risospensione del suolo durante l'attività agricola dell'aratura (Fig. 115).
- Le particelle di calcite osservate hanno una forma rotondeggiante. Dalla composizione chimica si può dedurre che siano carbonati di Calcio e Magnesio (Fig. 116), presenti però in scarsa quantità. Sono state ritrovate anche alcune particelle di sola calcite (Fig. 117), di dimensioni medio – piccole (5 - 10 μ m), e presenti in scarsa quantità.

Facendo una stima percentuale della frazione inorganica osservata dalle immagini al Microscopio Elettronico a Scansione, i minerali argillosi, come per la mietitura, sono presenti in concentrazione nettamente superiori rispetto a particelle di quarzo e carbonati (Grafico 15), questo testimonia l'omogeneità di composizione chimica dei terreni agricoli nella zona campionata.

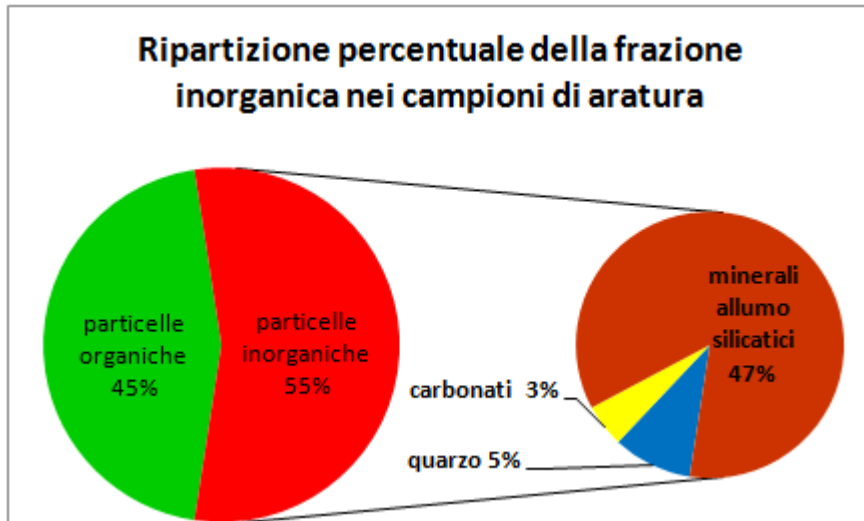


Grafico 15. Caratterizzazione della frazione inorganica nei campioni di aratura, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

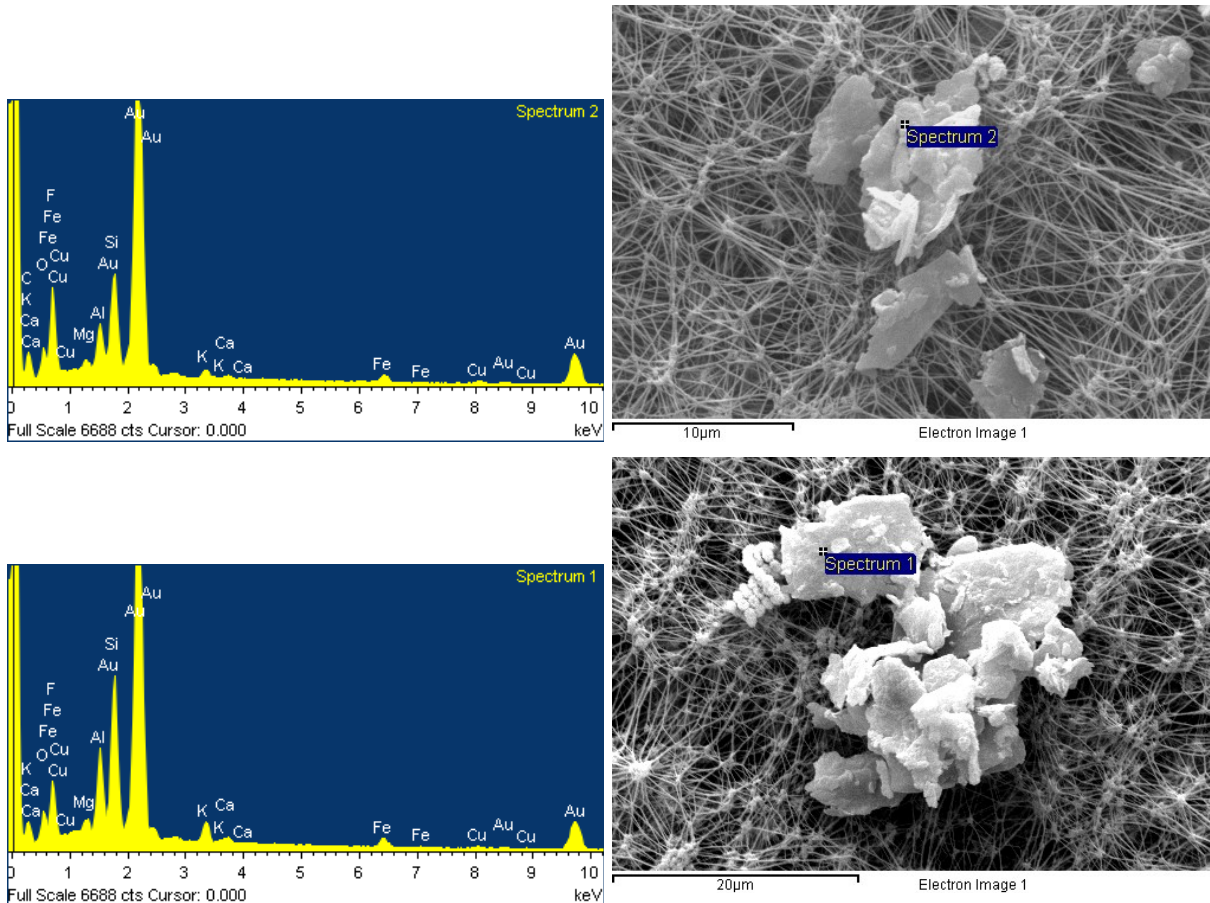


Fig. 114. Grafici e foto di particelle argillose.

Capitolo 5

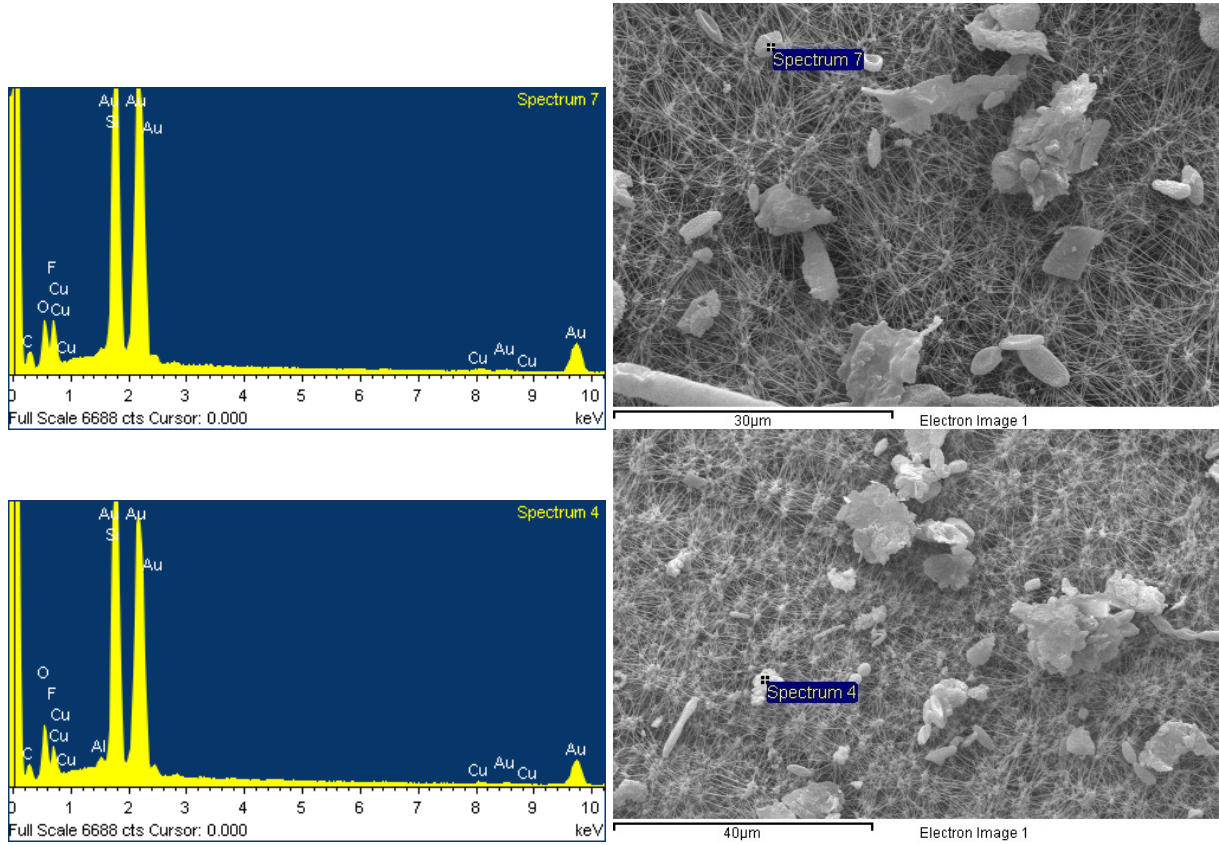


Fig. 115. Grafici e foto di particelle di quarzo.

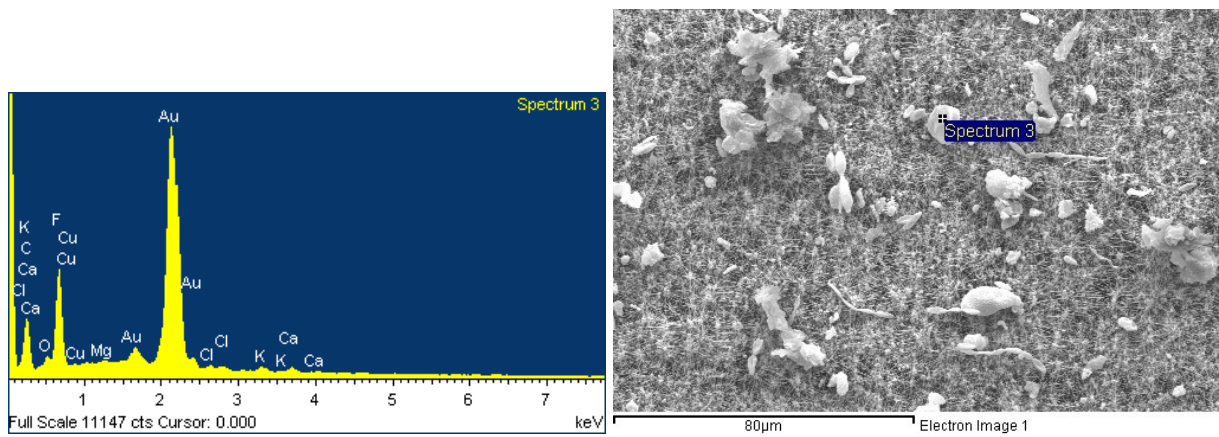


Fig. 116. Grafico e foto di una particella di carbonato di Magnesio.

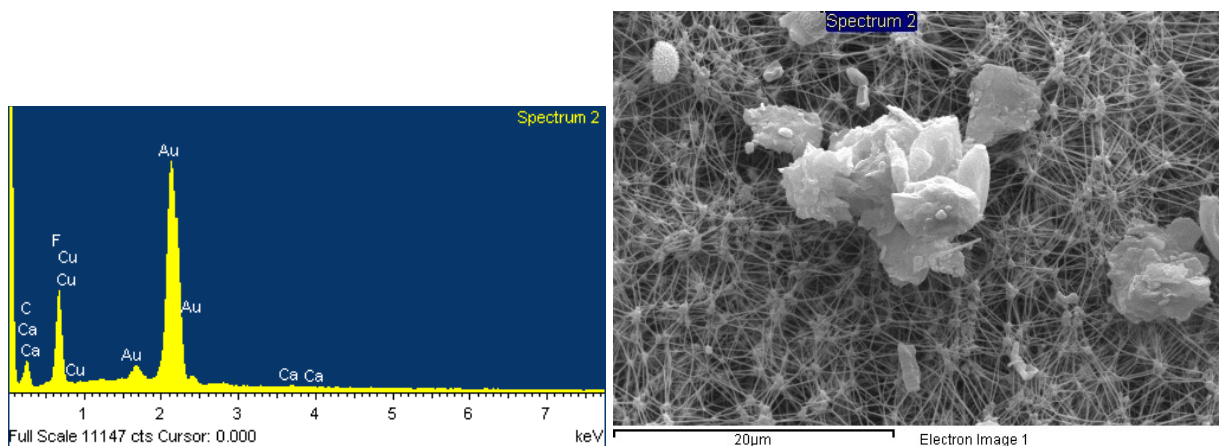


Fig. 117. Grafico e foto di una particella di calcite.

Per quanto riguarda il particolato solido organico, si è osservata la prevalenza di varietà di ife fungine (muffe), pollini e colonie di batteri soprattutto in corrispondenza dei bordi dei filtri, oltre che frammenti di sostanza vegetale (foto di Fig. 118).

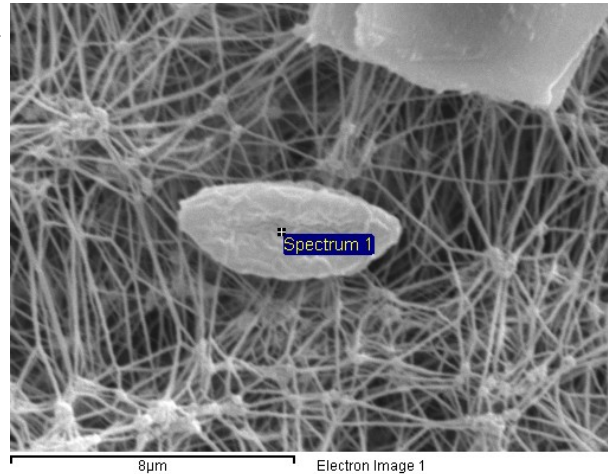
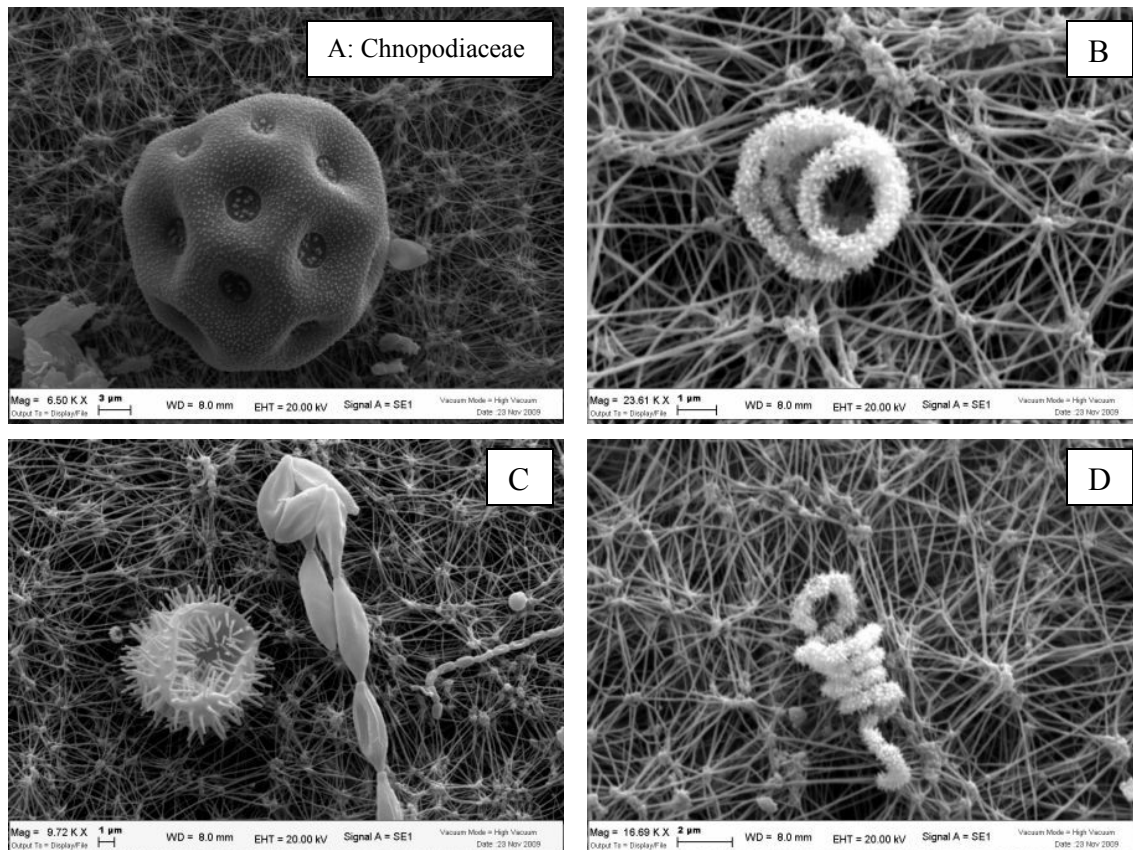


Fig. 118. Foto di una particella organica vegetale.

Anche nei campioni di particolato raccolto nella fase dell'aratura le immagini al SEM mostrano diffuse colonie di funghi miceliali con cellule fungine, sia di aspetto cilindrico e sia ramificate, che tendono a formare le strutture filamentose delle ife. Sono, comunque, presenti diverse forme di pollini e spore, completamente differenti, sia per struttura che per morfologia, ai pollini riscontrati nella fase della mietitura (Fig. 119).



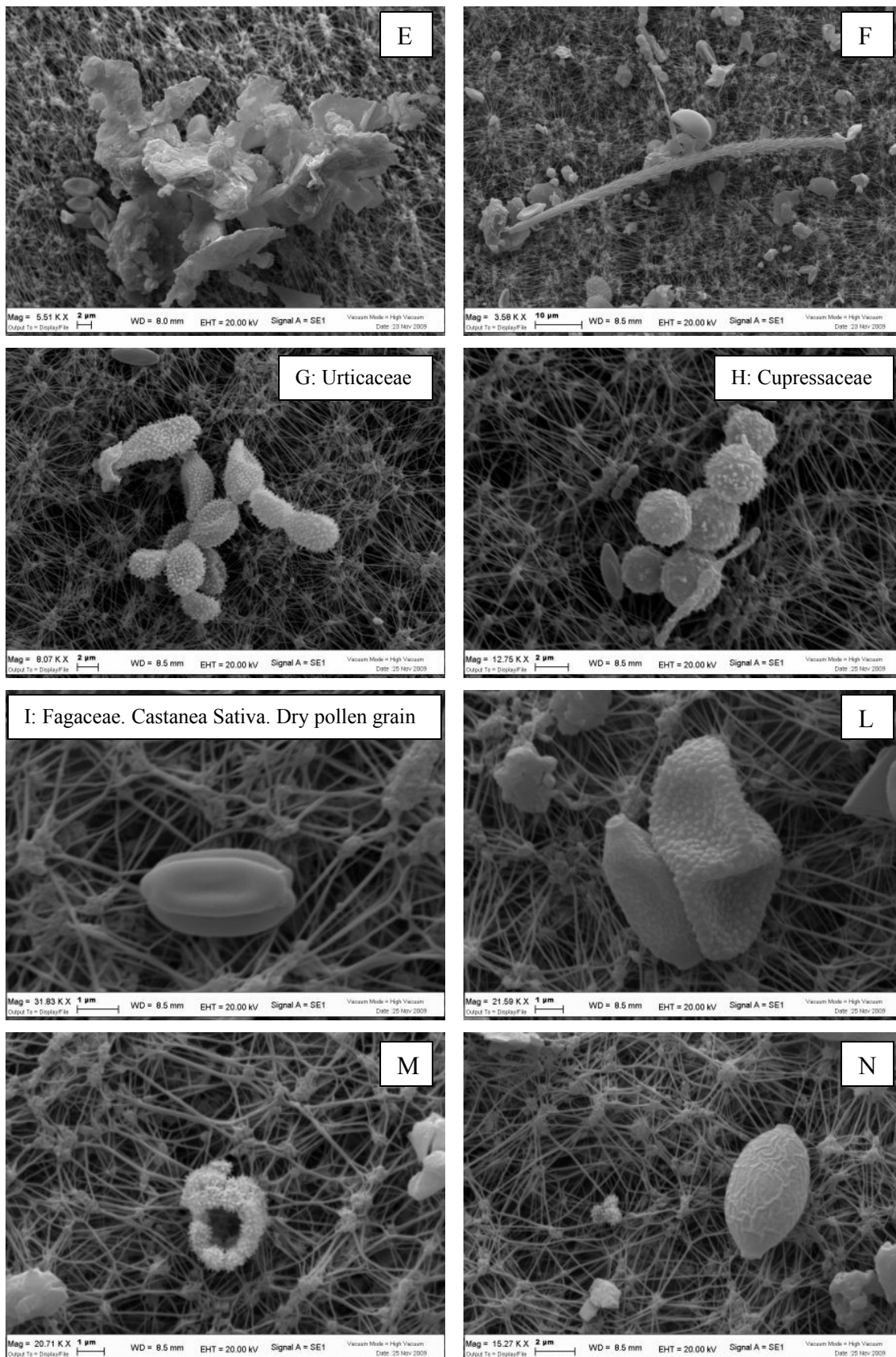


Fig. 119. Foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri.

Capitolo 5

Dalle immagini di Figura 119, si può osservare che i pollini presenti sui filtri dell'aratura hanno generalmente piccole dimensioni $\leq 10 \mu\text{m}$, ma forme diverse. A differenza dei campioni della mietitura, i pollini presenti sui filtri dell'aratura sono generalmente riuniti in famiglie (immagini B, C, D, G, H, M di Fig. 103) e rari sono i pollini costituiti da singoli grani, definiti "monade" (immagini A, C, F, I, L, N di Fig. 119). Per quanto riguarda il grado di schiacciamento, nei filtri dell'aratura si osservano sia pollini schiacciati (immagini C, G, I, L di Fig. 119) che ben arrotondati (immagini B, D, H di forma sferoidale, N di forma allungata, sempre della Fig. 119). Le immagini B, C, D ed M rappresentano organismi con una superficie "pelosa", che non li fa rientrare nella categoria dei pollini e delle spore, sembrerebbero, infatti, rientrare nella categoria dei fungicidi. Essendo in fase di aratura del terreno, è probabile che si siano formati in seguito a particolare concimazione del terreno stesso.

Nel Grafico 16 sono rappresentate le concentrazioni di pollini e spore rilevate nella settimana di campionamento durante l'aratura. Si può osservare che le concentrazioni dei pollini di Pinacee (cedro) si sono mantenute su livelli medi per il periodo in esame. Per le specie allergeniche erbacee è proseguita la lenta diminuzione stagionale: Urticacee, Composite e Chenopodiacee/Amarantacee sono state presenti in concentrazioni basse. Graminacee ovunque basse o assenti. Per quanto riguarda le spore fungine, le temperature ancora elevate hanno favorito concentrazioni elevatissime di *Alternaria*, in particolare nei giorni centrali della settimana.

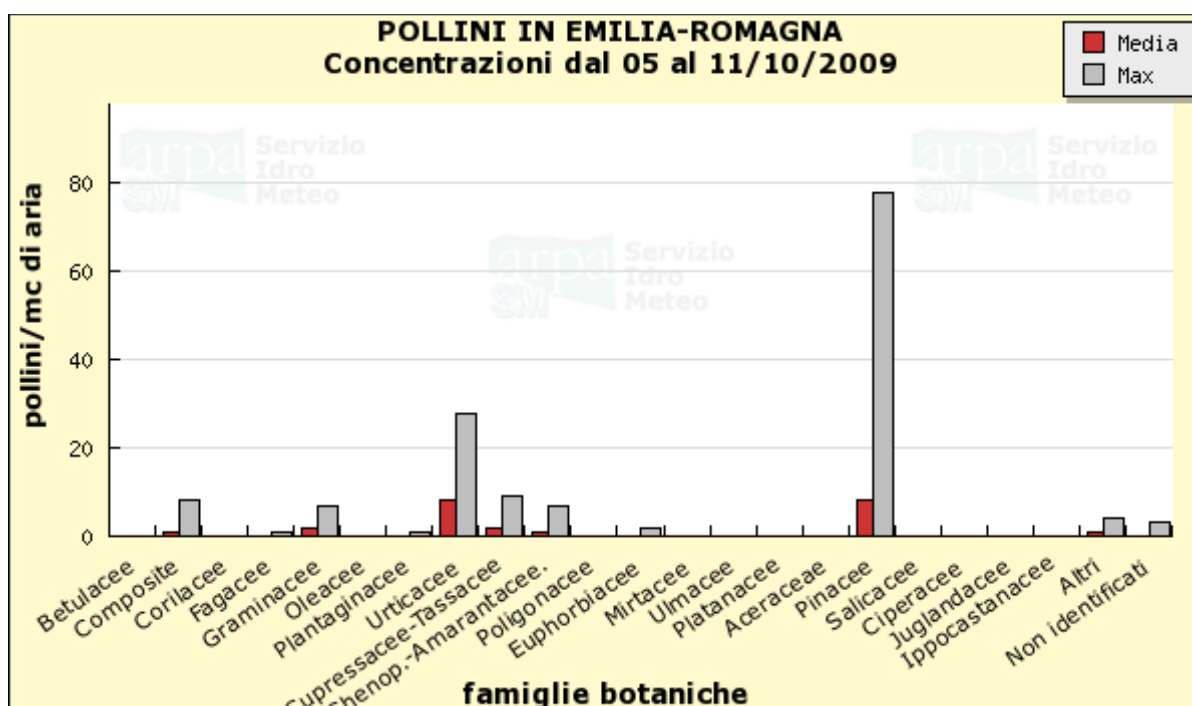


Grafico 16. Bollettino dei pollini e delle spore allergeniche dei dati rilevati dal 05 al 11 ottobre '09 dalla stazione di monitoraggio ARPA dell'Emilia Romagna [ARPA Emilia Romagna – bollettini palinologici].

Prendendo in considerazione la sola provincia di Ferrara, nella Tabella 19, si possono osservare le concentrazioni medie di ogni singola specie di polline o spora nella zona e se erano presenti o meno nel periodo di campionamento.

Capitolo 5

	07.10.09	08.10.09	MEDIA SETTIMANALE	CONCENTRAZ MEDIA SETTIMANALE	ASSENTE	BASSA	MEDIA	ALTA
BETULACEE	NULLA	NULLA	NULLA/BASSA	0	0-0.4	0.5-15.9	16-49.9	>50
COMPOSITE	BASSA	NULLA	NULLA/BASSA	1	0-0	0.1-4.9	5-24.9	>25
CORILACEE	-	-	-	0	0-0.5	0.6-15.9	16-49.9	>50
FAGACEE	-	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
GRAMINACEE	BASSA	BASSA	BASSA	3	0-0.5	0.6-9.9	10-29.9	>30
OLEACEE	-	-	-	0	0-0.5	0.6-4.9	5-24.9	>25
PLANTAGINACEE	-	-	-	0	0-0	0.1-0.4	0.5-1.9	>2
URTICACEE	BASSA	-	BASSA	4	0-1.9	2-19.9	20-69.9	>70
CUPRESSACEE- TASSACEE	-	-	-	1	0-3.9	4-29.9	30-89.9	>90
CHENOP.- AMARANTACEE	BASSA	BASSA	BASSA	0	0-0	0.1-4.9	5-24.9	>25
POLYGONACEE	-	-	-	0	0-0.9	1-4.9	5-9.9	>10
EUPHORBIACEE	-	-	-	1	0-0.9	1-4.9	5-9.9	>10
MIRTACEE	-	-	-	0	0-0.9	1-4.9	5-29.9	>30
ULMACEE	-	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
PLATANACEE	-	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
ACERACEAE	-	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
PINACEE	BASSA	BASSA	NULLA/BASSA	5	0-0.9	1-14.9	15-49.9	>50
SALICACEE	-	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
CIPERACEE	-	-	-	0	0-0.9	11-2.9	3-4.9	>5
ALTERNARIA	132	265	191	191				
STEMPHYLIUM	36	22	39	39				

Tabella 19. Concentrazione media settimanale di ogni singola specie di polline, rilevata nella provincia di Ferrara dal 05 all'11 ottobre 2009 (pollini/m³ di aria)
[ARPA Emilia Romagna – bollettini palinologici].

Anche per l'aratura, i dati ricavati dai Bollettini e le osservazioni al SEM, hanno confermato la presenza di pollini di dimensioni medie (PM₅) o piccole (PM₂ o PM₁) mentre per quelle di dimensioni minori (ife funginee, virus e batteri), è stato necessario rimpiccolire il fascio a raggi X e, quindi, aumentare l'ingrandimento ottico del SEM. Questa strategia ha consentito di osservare particelle di dimensioni infinitesime (PM₁ e < PM₁). Dalle foto di Figura 120, si può osservare che la percentuale di particelle fini presenti sia abbastanza elevata. Purtroppo l'analisi è solo qualitativa e non quantitativa.

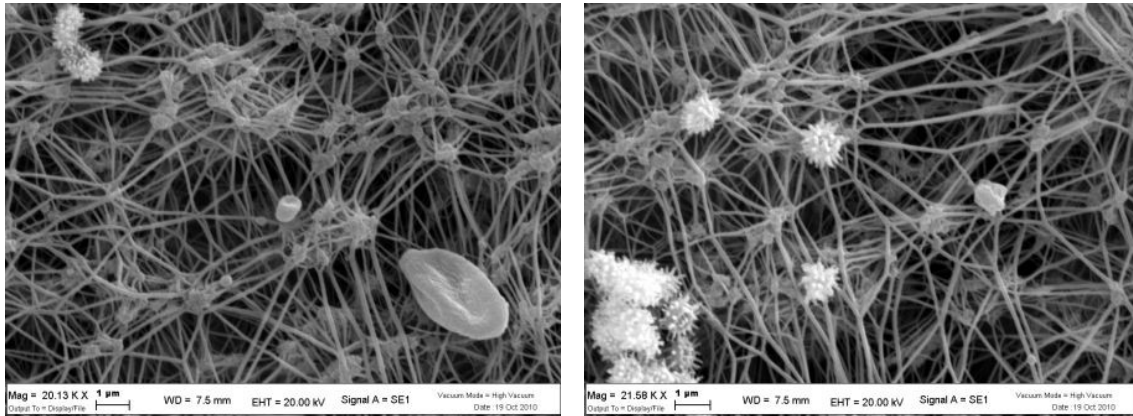


Fig. 120. Due immagini, ottenute al SEM-EDS, di particelle infinitesime nei campioni dell'aratura.

5.8.2.3. Semina

Le particelle inorganiche sono presenti in scarsa quantità e sono costituite prevalentemente da particelle argillose allumosilicatiche. Sono presenti anche carbonati di calcio e particelle di quarzo. Nei campioni prelevati durante l'attività agricola della semina, le particelle organiche osservate sono state maggiori rispetto alla frazione organica presente nei campioni di mietitura e aratura. Su un totale di 48 analisi e 47 foto analizzate al SEM, risulta che le particelle organiche sono presenti in maggior quantità, rispetto alle particelle inorganiche. Risulta, infatti, una percentuale alta del 64% delle particelle organiche rispetto a un 36% delle particelle inorganiche (Grafico 17). Ricordiamo che le analisi al Microscopio Elettronico a Scansione sono qualitative e non danno una stima reale della concentrazione presente.

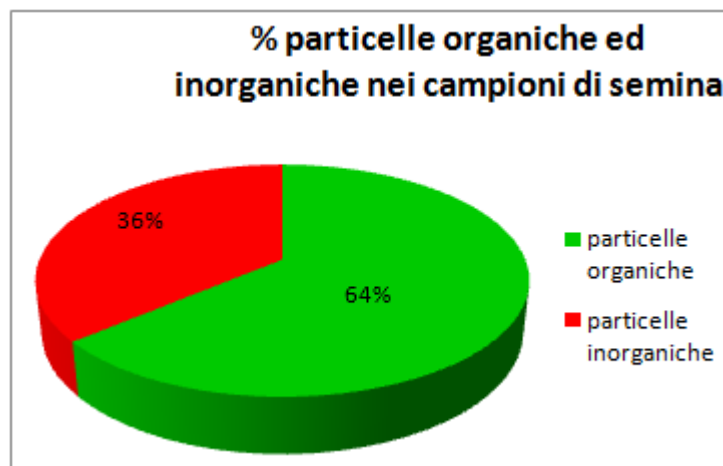


Grafico 17. Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di semina, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

Da un'analisi puntuale della frazione inorganica, si sono caratterizzate le particelle.

- Le particelle di calcite ritrovate sono molto scarse e costituite da aggregati di microcristallini di calcite (Fig. 121), la cui forma è tipica di un ambiente di precipitazione.

Capitolo 5

- Il quarzo mostra granuli in parte arrotondati e compatibili con la probabile origine transfrontaliera, altri, invece, hanno forme ben appuntite e squadrate di probabile origine locale (Fig. 122).
- Particelle di solo Alluminio. L'idrossido di Alluminio o bauxite, così come la laterite, è un minerale che si forma in condizioni climatiche estreme tipiche delle aree tropicali, per cui la presenza di queste particelle può far ipotizzare eventuali contributi transfrontalieri del particolato depositato sulla sostanza vegetale e che viene re-immesso in atmosfera durante, ad esempio, la trebbiatura (Fig. 123).
- Le particelle argillose sembrano di derivazione locale, hanno una morfologia lamellare tipica dei fillosilicati (silicati a foglia) e spesso costituiscono aggregati policristallini (Fig. 124).

Facendo una stima percentuale della frazione inorganica osservata dalle immagini al Microscopio Elettronico a Scansione, i minerali allumo silicatici, come per le altre due attività agricole, sono presenti in concentrazione superiori rispetto a particelle di quarzo e carbonati (Grafico 18), questo testimonia, ulteriormente, l'omogeneità di composizione chimica dei terreni agricoli nella zona campionata.

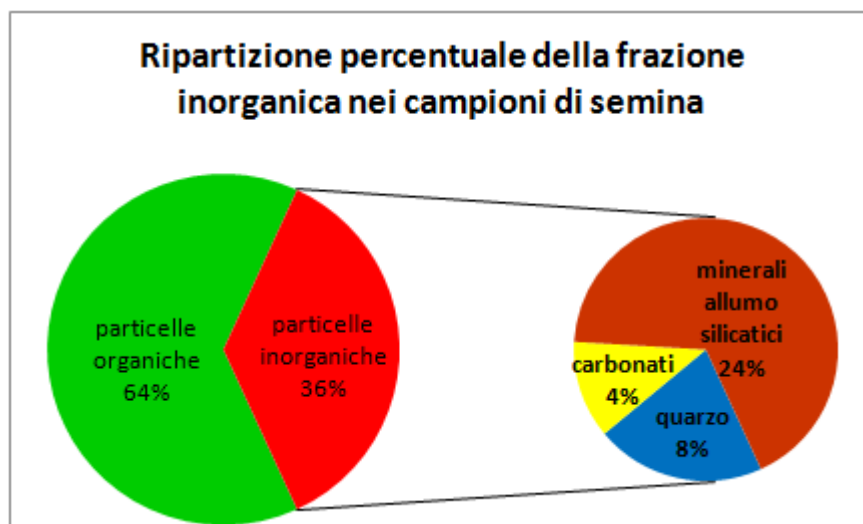


Grafico 18. Caratterizzazione della frazione inorganica nei campioni di semina, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

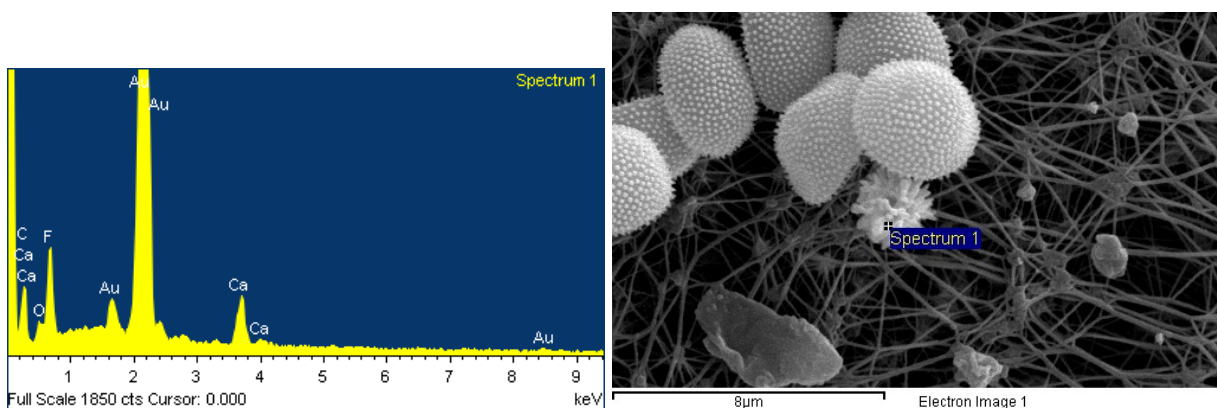


Fig. 121. Grafico e foto di una particella di calcite.

Capitolo 5

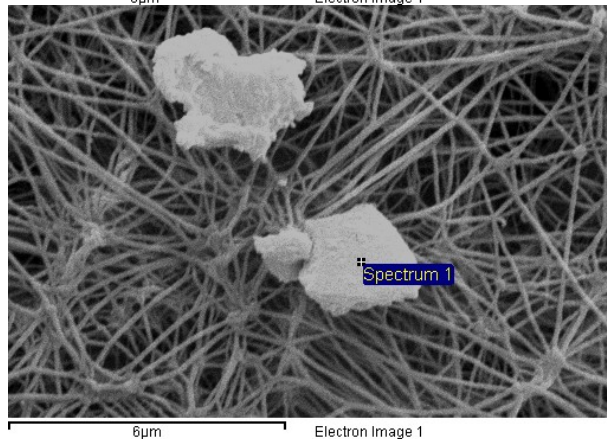
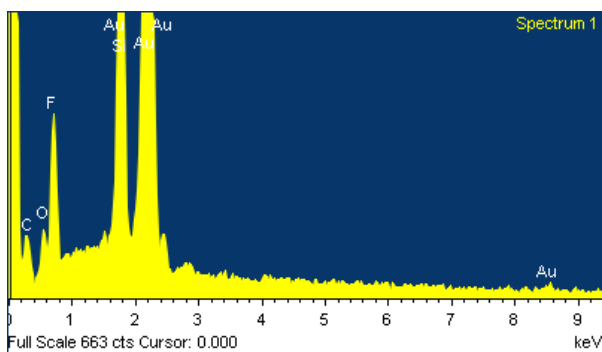
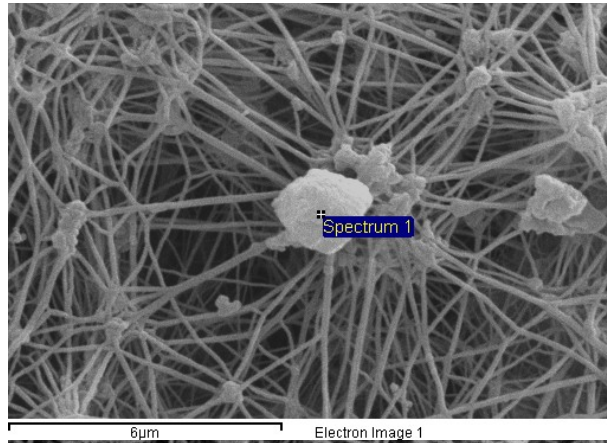
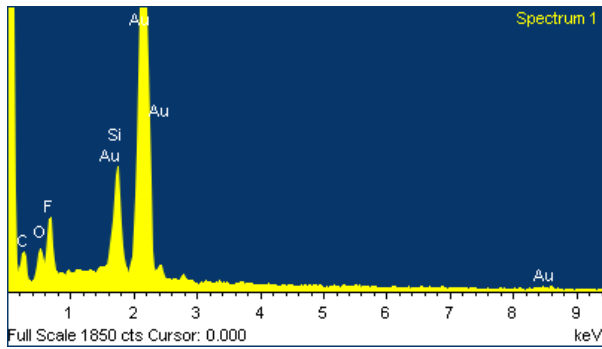


Fig. 122. Grafici e foto di particelle di quarzo.

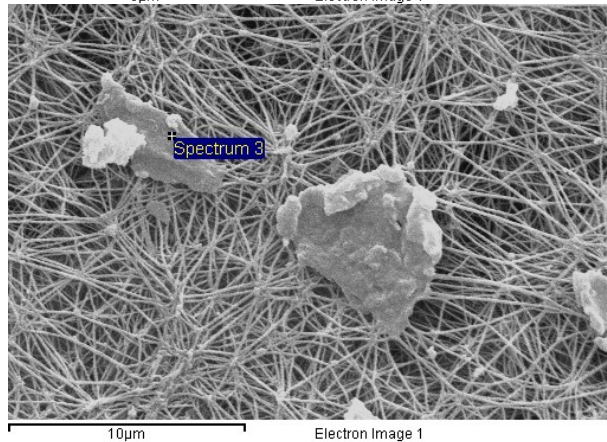
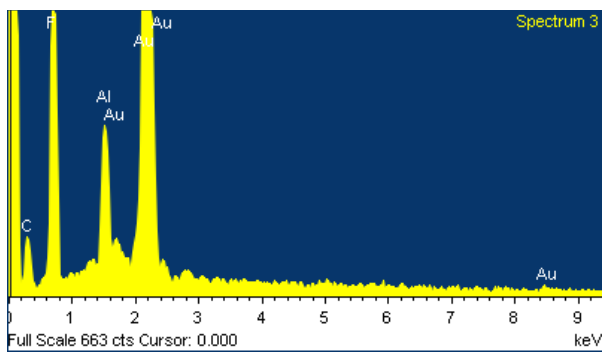
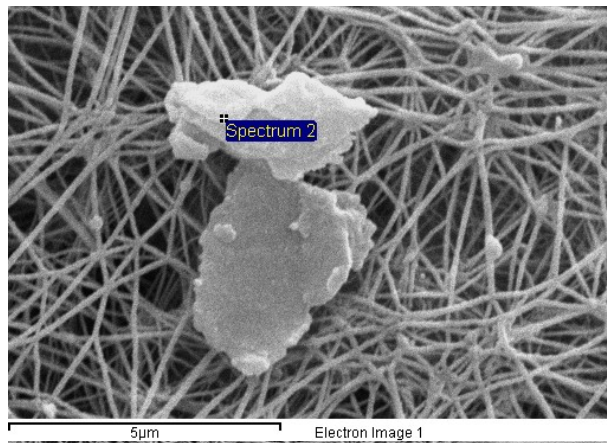
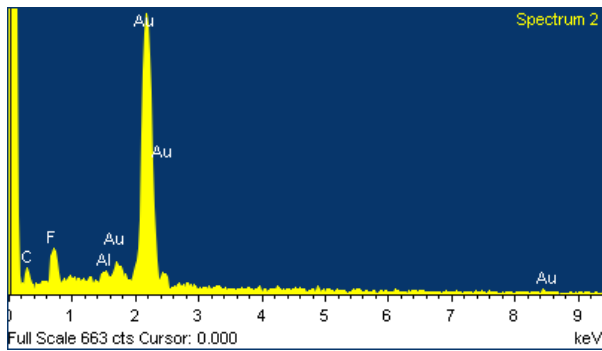


Fig. 123. Grafici e foto di particelle di solo Alluminio.

Capitolo 5

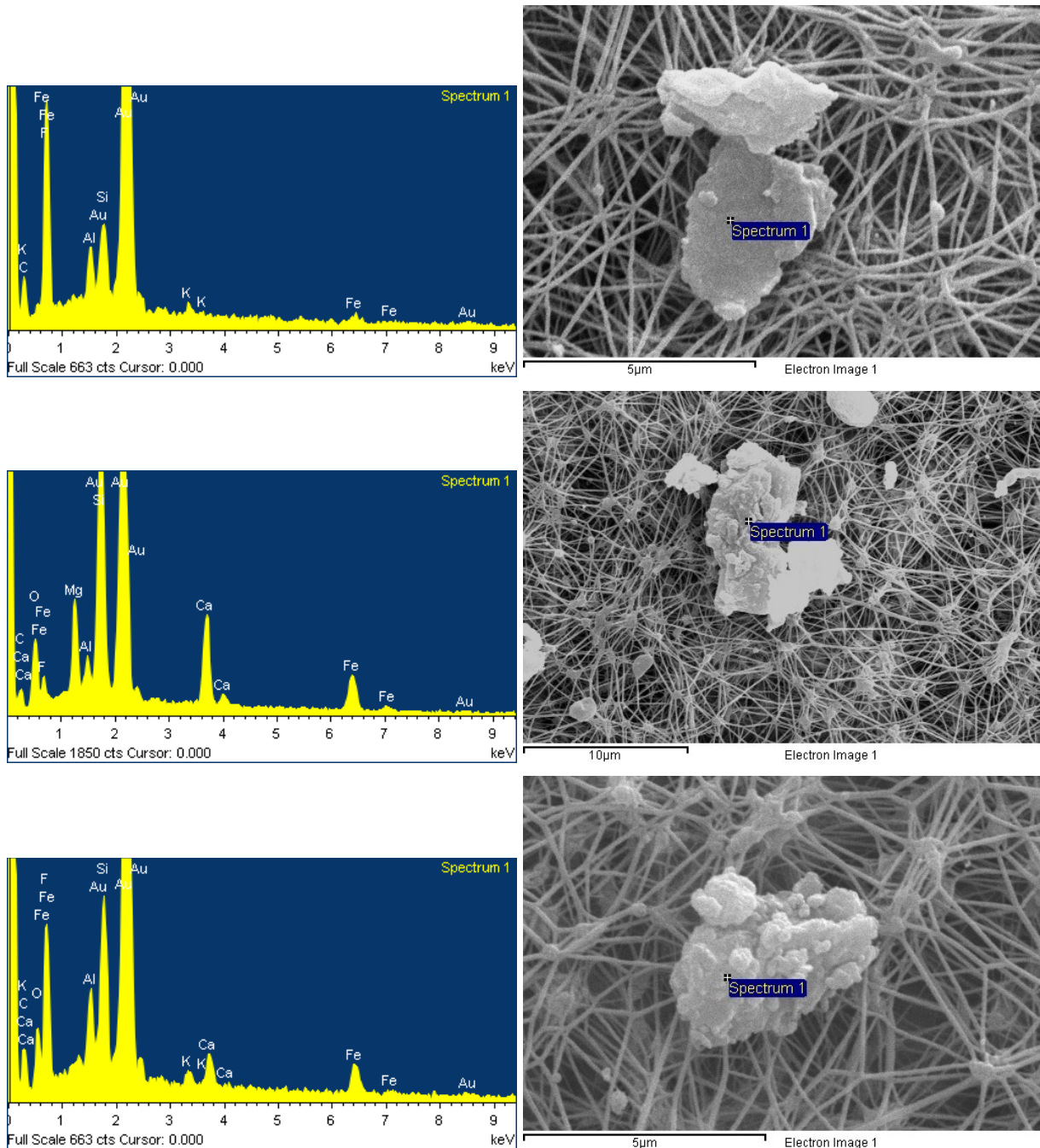
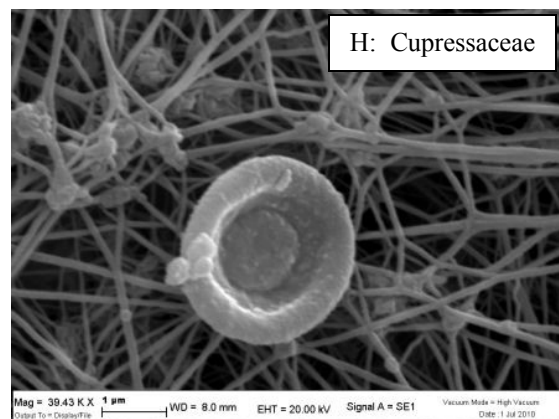
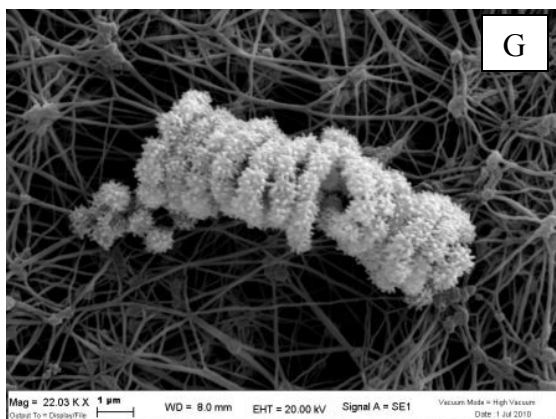
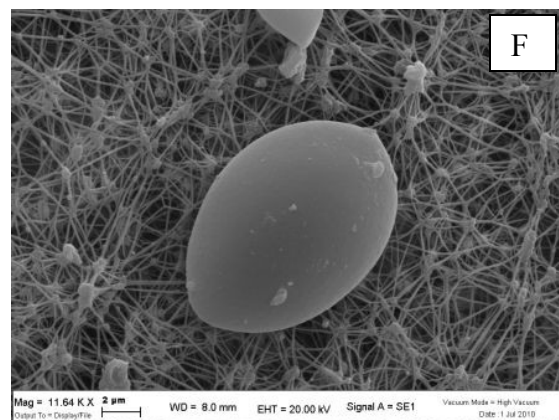
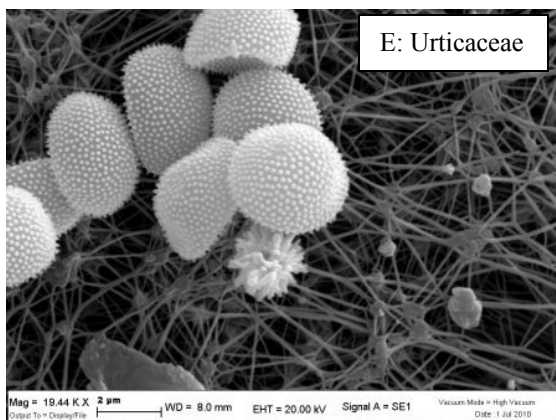
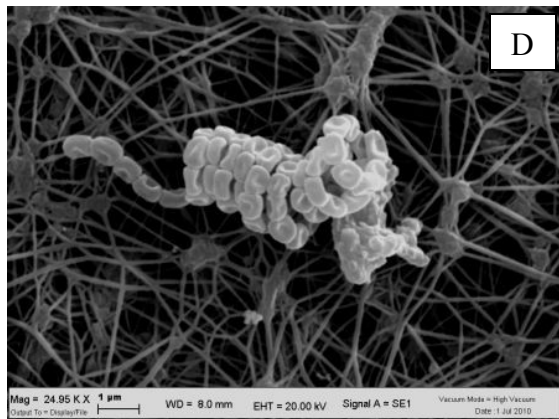
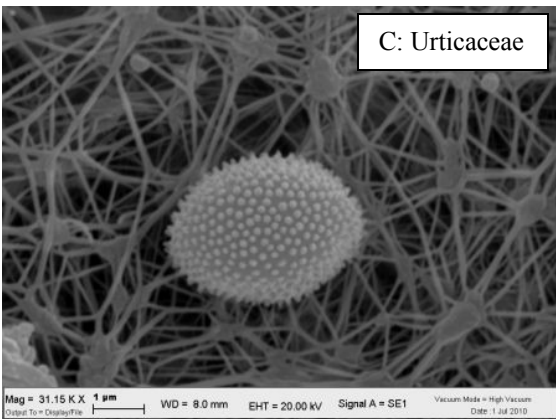
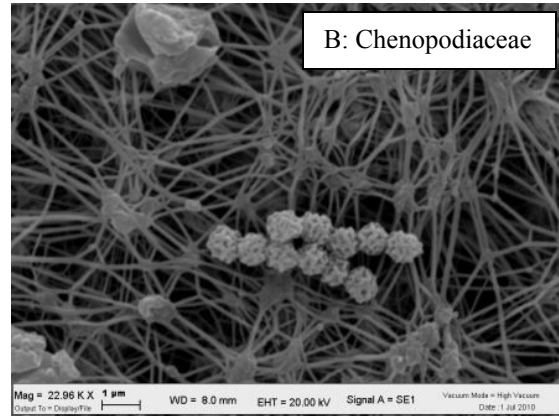
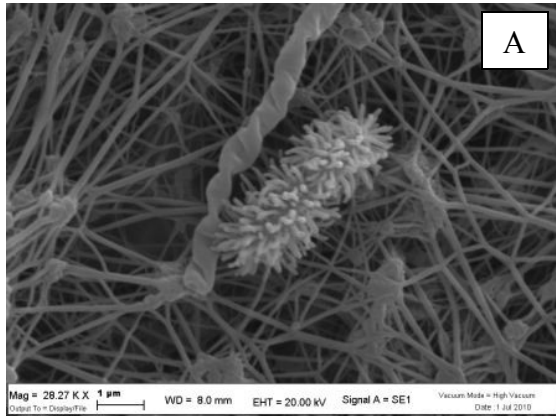


Fig. 124. Grafici e foto di particelle argillose.

Il particolato solido organico, osservato al Microscopio Elettronico a Scansione, è costituito dalla prevalenza di varietà di ife fungine (muffe), pollini e colonie di batteri, come nelle altre due fasi agricole analizzate in precedenza. Di seguito una serie di foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri (Fig. 125).



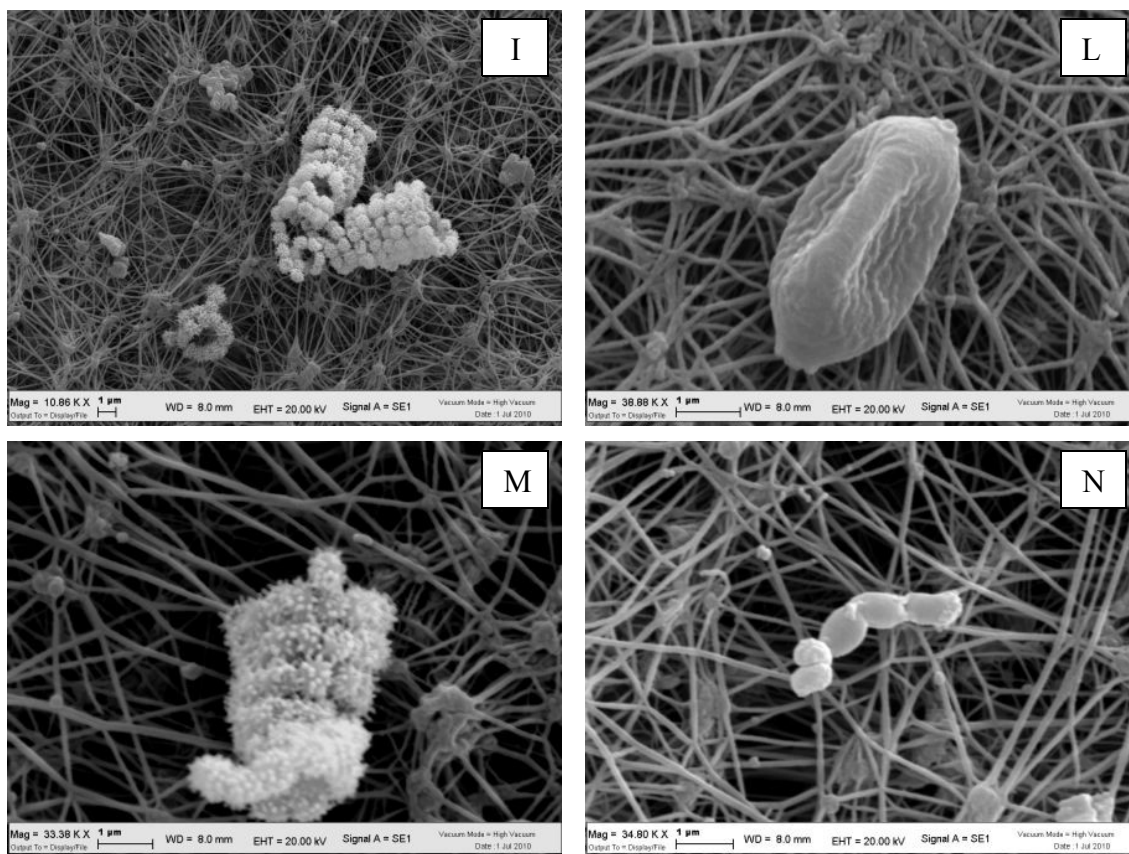


Fig. 125. Foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri.

Anche dalle immagini di Figura 125, si può osservare che i pollini presenti sui filtri hanno generalmente piccole dimensioni $\leq 10 \mu\text{m}$, ma di forme diverse, come per le altre due attività agricole. Si potrebbe affermare che le immagini dei filtri della semina rappresentano organismi che si possono definire simili a quelli osservati sui filtri della mietitura, e completamente diversi, invece, dagli organismi osservati nei filtri della mietitura. Si ricorda, che le attività di aratura e semina sono avvenute in tempi ravvicinati (ottobre l'aratura e novembre la semina) ed in condizioni di meteo autunnale, anche se nella semina il grado di umidità era molto più elevato. A differenza dei campioni della mietitura, i pollini presenti sui filtri della semina sono generalmente riuniti in famiglie (immagine B, D, G, I, M, N di Fig. 125) come per l'attività dell'aratura, ma sono anche presenti pollini costituiti da singoli grani, chiamati "monade" (immagini C, E, F, H, L di Fig. 125). Per quanto riguarda il grado di schiacciamento, nei filtri della semina i pollini sono alcuni schiacciati, e quindi "anidri" (immagini H, L di Fig. 125) ed altri ben arrotondati (immagini C, F, N di Fig. 125), "idri", anche se non hanno una forma sferoidale, ma allungata.

Anche nei filtri della semina, sono presenti organismi con una struttura "pelosa", che non rientrano, probabilmente, nella famiglia dei pollini e delle spore, ma sono dei fungicidi, come nei filtri dell'aratura. Le immagini che rappresentano tali organismi sono A, G, I, M di Figura 125. Gli organismi rappresentati nelle immagini A, G ed M di Figura 125 dei filtri della semina, assomigliano agli organismi nelle immagini B, D ed M di Figura 119 dei filtri dell'aratura. Essendo i terreni costituiti dagli stessi minerali ed essendo soggetta tutta l'area agricola della zona di campionamento alle stesse colture, probabilmente i terreni vengono concimati o trattati con gli stessi prodotti fungicidi che rimangono nel terreno per diverso tempo.

Capitolo 5

Nel Grafico 19 si possono osservare concentrazioni molto basse di pollini allergenici in tutta la regione, nel periodo di campionamento della semina. Possibilità di rilevare, sporadicamente, solo pochi granuli di Urticacee, Cupressacee/Taxacee e Pinacee. Per quanto riguarda le spore fungine, *Alternaria* e *Stemphylium* sono presenti in basse concentrazioni.

Prendendo in considerazione la sola provincia di Ferrara, nella Tabella 20, si possono osservare le concentrazioni medie di ogni singola specie di polline o spora nella zona e se erano presenti o meno nel periodo di campionamento.

	17.11.09	MEDIA SETTIMANALE	CONCENTRAZ MEDIA SETTIMANALE	ASSENTE	BASSA	MEDIA	ALTA
BETULACEE	-	-	0	0-0.4	0.5-15.9	16-49.9	>50
COMPOSITE	-	-	0	0-0	0.1-4.9	5-24.9	>25
CORILACEE	-	-	0	0-0.5	0.6-15.9	16-49.9	>50
FAGACEE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
GRAMINACEE	-	-	0	0-0.5	0.6-9.9	10-29.9	>30
OLEACEE	-	-	0	0-0.5	0.6-4.9	5-24.9	>25
PLANTAGINACEE	-	-	0	0-0	0.1-0.4	0.5-1.9	>2
URTICACEE	-	-	0	0-1.9	2-19.9	20-69.9	>70
CUPRESSACEE- TASSACEE	-	-	1	0-3.9	4-29.9	30-89.9	>90
CHENOP.- AMARANTACEE	-	-	0	0-0	0.1-4.9	5-24.9	>25
POLYGONACEE	-	-	0	0-0.9	1-4.9	5-9.9	>10
EUPHORBIACEE	-	-	0	0-0.9	1-4.9	5-9.9	>10
MIRTACEE	-	-	0	0-0.9	1-4.9	5-29.9	>30
ULMACEE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
PLATANACEE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
ACERACEAE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
PINACEE	-	-	0	0-0.9	1-14.9	15-49.9	>50
SALICACEE	-	-	0	0-0.9	1-19.9	20-39.9	>40
CIPERACEE	-	-	0	0-0.9	11-2.9	3-4.9	>5
<i>ALTERNARIA</i>	2	7	7				
<i>STEMPHYLIUM</i>	2	2	2				

Tabella 20. Concentrazione media settimanale di ogni singola specie di polline, rilevata nella provincia di Ferrara dal 16 al 22 novembre 2009 (pollini/m³ di aria)

[ARPA Emilia Romagna – bollettini palinologici].

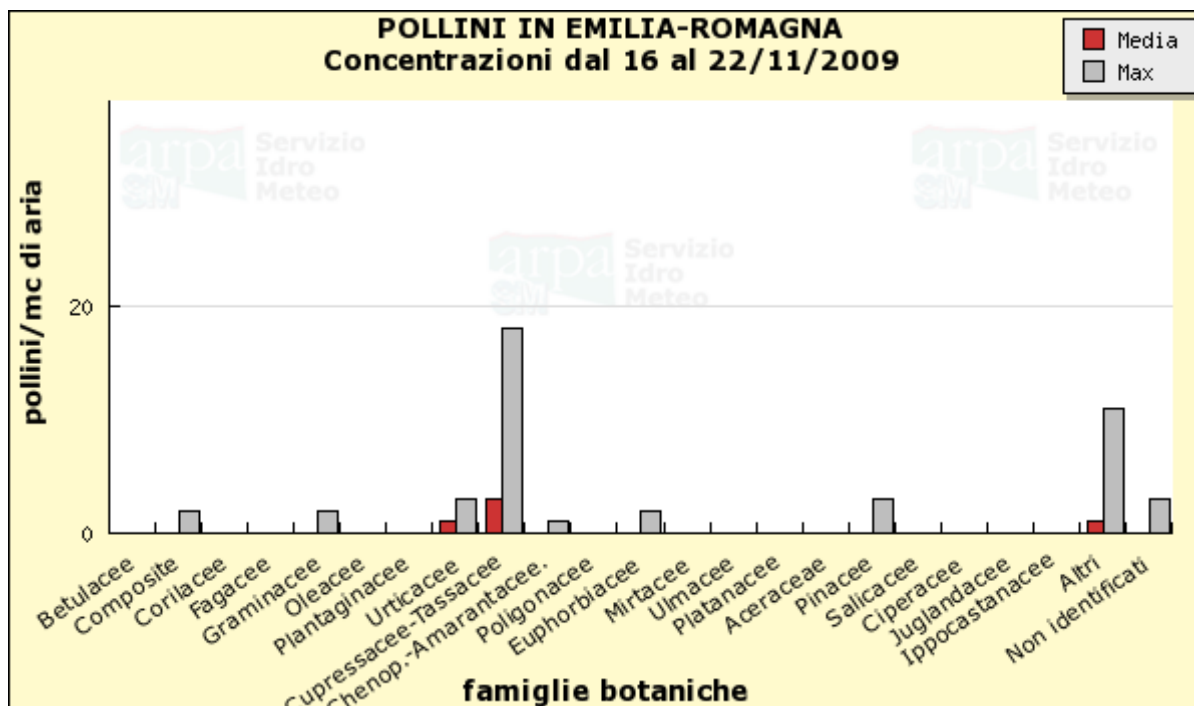


Grafico 19. Bollettino dei pollini e delle spore allergeniche dei dati rilevati dal 16 al 22 novembre 2009 dalla stazione di monitoraggio ARPA dell'Emilia Romagna [ARPA Emilia Romagna – bollettini palinologici].

Anche per i campioni della semina, i dati ricavati dai Bollettini e le osservazioni al SEM, hanno confermato la presenza di pollini di dimensioni medie (PM_5) o piccole (PM_2 o PM_1) mentre per quelle di dimensioni minori (ife funginee, virus e batteri), è stato necessario rimpicciolire il fascio a raggi X e, quindi, aumentare l'ingrandimento ottico del SEM. Questa strategia ha consentito di osservare particelle di dimensioni infinitesime (PM_1 e $< PM_1$). Dalle foto di Figura 126, si può osservare che la percentuale di particelle fini presenti non sia così elevata come nella fase della mietitrebbiatura. Purtroppo l'analisi è solo qualitativa e non quantitativa.

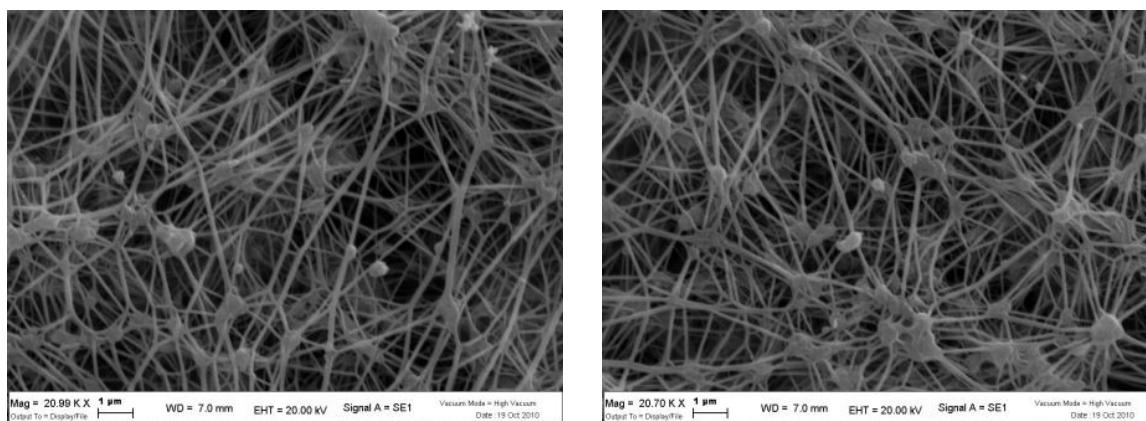


Fig. 126. Due immagini, ottenute al SEM-EDS, di particelle infinitesime nei campioni della semina.

5.8.3. Analisi chimiche in Spettrometria di Massa al Plasma Accoppiato Induttivamente (ICP-MS)

Le analisi chimiche in ICP-MS sono state eseguite sui filtri in fibra di quarzo, sia sugli stadi SKC, che sui filtri finali Pallflex[®], campionati con l'impattore Andersen Marple 298.

I valori riportati nelle Tabelle e nei Grafici, di ogni attività, si riferiscono alle concentrazioni degli elementi nelle soluzioni ottenute dalla dissoluzione dei filtri in fibra di quarzo, sottratto il bianco, ed espressi in $\mu\text{m}/\text{m}^3$. Sono stati eseguiti diversi campionamenti, i cui risultati sono illustrati diagrammando la media di ogni elemento per ogni stadio di campionamento. I dati sono illustrati separatamente per ogni tipologia di ciclo agronomico preso in esame e solo nelle considerazioni finali sui contributi dell'agricoltura si procede all'interconfronto delle composizioni riscontrate.

Nelle tabelle e nei grafici non sono riportati gli elementi chimici analizzati, la cui composizione è sempre stata inferiore ai limiti di rilevabilità del metodo (Be-Ag-Sb-Tl-Bi).

5.8.3.1. Mietitura

Nella fase agricola della mietitura gli elementi presente in maggiori quantità sono Ferro, Calcio, Magnesio, Alluminio e Potassio.

Per Ca e Mg concentrazioni particolarmente elevate sono probabilmente dovute ad interventi di correzione del suolo. La "calce agricola", infatti, trattandosi di un materia contenente ossido di Calcio (CaO) ed ossido di Magnesio (MgO), è contemporaneamente un concime (Magnesio e Calcio sono macroelementi della fertilità), un correttivo (l'idrossido di calcio è una base moderatamente forte, perciò aumenta il pH), un ammendante (Calcio e Magnesio aumentano il grado di saturazione basica dei colloidi favorendone la flocculazione e migliorando lo stato strutturale) [www.antikaofficinabotanika.it].

Sono state, inoltre, riscontrate significative concentrazioni di Alluminio e Potassio, che, nonostante le sterpaglie del grano trebbiato limitino la risospensione, rispecchiano la composizione chimica del terreno a componente prettamente argillosa.

A scopi riassuntivi i vari elementi possono essere raggruppati sulla base dei range di composizione:

< 1: Litio - Gallio - Arsenico - Selenio - Cadmio - Tellurio - Piombo

1 ÷ 5: Cromo - Nichel - Zinco - Molibdeno - Bario - Uranio (sono nello stadio < 0.52)

5 ÷ 15: Manganese - Cobalto - Rame (sono nello stadio < 0.52)

22 ÷ 50: Magnesio - Boro (sono nello stadio < 0.52)

50 ÷ 100: Calcio - Alluminio - Potassio

50 ÷ 170: Ferro

Premesso che, i dati di concentrazione sono fra di loro confrontabili poiché sono stati normalizzati ai tempi di raccolta del particolato, al fine di essere riferiti ad un metro cubo di aria campionata, la somma dei metalli ottenuti fornisce indicazioni sui contributi degli elementi chimici inorganici del particolato. Occorre ricordare che, oltre ai metalli analizzati, essendo il metodo di dissoluzione un metodo che produce la dissoluzione e completa volatilizzazione della silice, fra i componenti inorganici va presa in considerazione anche la presenza di questo elemento, che può essere stimato sottraendo alla percentuale del particolato

Capitolo 5

totale la somma dei metalli determinati in ICP-MS e la percentuale in peso del Carbonio organico ed inorganico [Malaguti, et al., 2011]. Tali stime delle componenti inorganiche sono, di solito, validate con l'osservazione al SEM.

Sulla base di tali considerazioni, le somme dei metalli riportate in Tabella 21 sono indicativi della presenza di materiale inorganico dovuto al risollevarimento crostale, per cui si può affermare che nell'area indagata durante la fase della mietitura tali contributi sono poco significativi.

	Mietitura - medie di 5 campionamenti								
	Pallflex	SKC 8	SKC 7	SKC 6	SKC 5	SKC 4	SKC 3	SKC 2	SKC 1
	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³
	<0.52	0.52÷0.93	0.93÷1.55	1.55÷3.5	3.5÷6.0	6.0÷9.8	9.8÷14.8	14.8÷21.3	>21.3
Li	0,40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B	20,5	1,36	10,9	1,66	0,45	n.d.	1,40	21,6	12,1
Na	n.d.	254	283	n.d.	n.d.	31,3	212	881	907
Mg	25,0	90,3	105	7,24	6,44	6,49	22,6	44,4	298
Al	53,6	142	173	204	176	148	187	282	640
K	19,9	12,0	19,3	34,1	90,1	124	189	315	775
Ca	20,0	346	454	n.d.	22,6	130	276	130	678
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,30	0,15
Cr	4,66	1,47	2,44	4,14	n.d.	n.d.	0,44	n.d.	6,66
Mn	6,19	0,69	0,74	8,68	7,70	7,13	7,77	8,50	4,97
Fe	31,7	96,3	203	17,7	2,96	11,6	33,4	41,4	588
Co	9,88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,34	n.d.
Ni	n.d.	0,30	0,42	0,29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,53
Cu	13,9	1,46	0,21	2,99	1,50	1,93	2,82	2,91	5,65
Zn	9,26	0,80	9,22	1,36	n.d.	21,9	11,0	20,5	28,6
Ga	0,55	n.d.	0,19	n.d.	n.d.	0,51	n.d.	1,24	0,77
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	0,23	0,26	0,43	1,86
Rb	0,86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,81
Sr	n.d.	0,25	0,44	n.d.	n.d.	0,64	0,93	0,98	3,24
Mo	0,86	6,75	8,53	9,57	6,64	1,51	2,73	7,10	34,6
Cd	0,19	n.d.	0,40	0,22	n.d.	n.d.	1,45	0,20	0,36
Sn	0,15	n.d.	n.d.	37,3	13,7	1,19	9,55	16,8	0,11
Te	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0,53	7,95	25,6	n.d.	n.d.	16,9	6,03	15,6	24,9
Pb	0,93	n.d.	n.d.	0,52	0,69	0,24	0,75	0,96	0,86
U	2,17	1,10	1,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,85
somma	221	962	1298	330	329	504	965	1790	4021

Tabella 21. Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e del finale Pallflex[®], media dei 5 campionamenti dell'attività di mietitura
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Capitolo 5

L'analisi dei dati fa emergere una forte variazione di concentrazione nelle varie classi dimensionali (Grafico 20), ed in particolare si ha una drastica riduzione di concentrazione di metalli nelle frazioni intermedia ($1.55 \div 3.5$; $3.5 \div 6.0$; $6.0 \div 9.8$). Grazie all'osservazione al SEM è stato possibile verificare che in tali frazioni si ha un'elevata percentuale di particolato organico che aderendo al filtro impedisce e diluisce i contributi del "dust" agricolo. Inoltre, le osservazioni al SEM fanno emergere che, nel periodo preso in considerazione, i pollini hanno un range dimensionale che corrisponde a queste frazioni, per cui i contributi organici sono molto modesti nelle frazioni più fini ($0.52 \div 0.93$ e $0.93 \div 1.55$), le quali sono anche caratterizzate da maggior percentuale di materiale cristallo. In questi due stadi, infatti, come in tutti gli altri stadi dimensionali, si osserva un'elevata concentrazione di Alluminio, che conferma la presenza dei minerali argillosi nei filtri campionati.

Alle considerazioni sopra riportate va aggiunto un approfondimento in merito ai contributi del Calcio, che essendo particolarmente elevato dall'attività di correzione del suolo, soprattutto nei due stadi intermedio - fine (ca. $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per lo stage $0.52 \div 0.93$ e ca. $1300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per lo stage $0.93 \div 1.55$) e nello stadio più grossolano (ca. $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per lo stage > 21.3), sottraendo le concentrazioni in questo elemento alle concentrazioni totali è possibile ipotizzare che durante la fase della mietitura i contributi inorganici sono trascurabili.

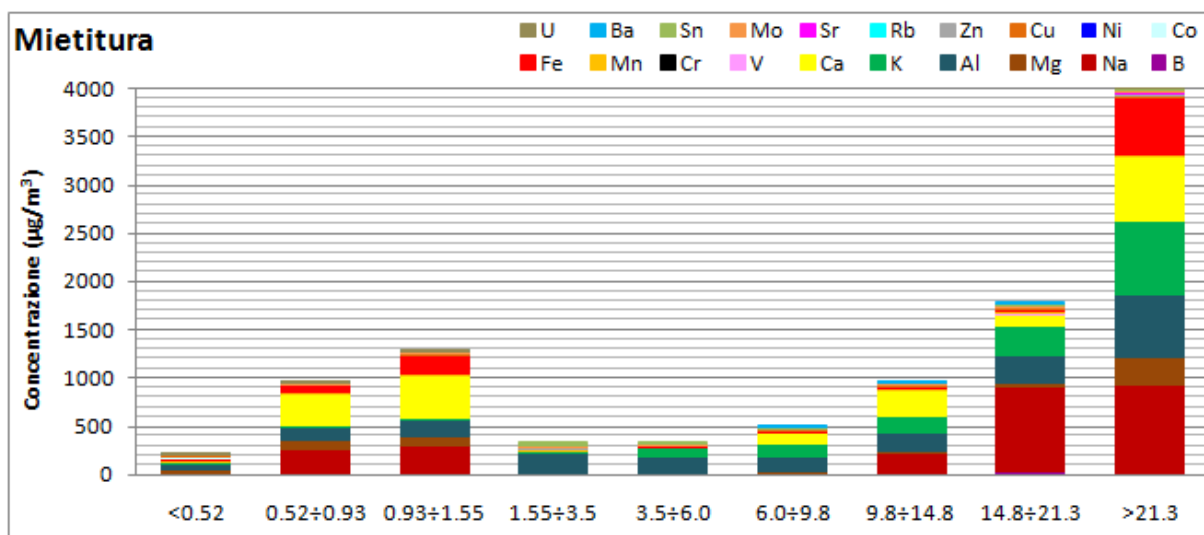


Grafico 20. Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex® della mietitrebbiatura.

I contributi naturali, che sono stati stimati sulla base delle analisi chimiche in ICP-MS, sono stati interpretati come indicatori di forti differenze in concentrazione fra i vari campioni e soprattutto variazioni nei rapporti di abbondanza fra i diversi elementi.

- La correzione del suolo con il Calcio interessa soprattutto le parti più superficiali del suolo, per cui campionamenti realizzati prima di un eventuale omogeneizzazione dell'aratura, riflettono la maggior abbondanza in superficie di questo elemento e, quindi, la sua tendenza a contribuire in maniera significativa alla risospensione. Tale considerazione è supportata dall'osservazione che il rapporto di abbondanza del Calcio rispetto gli altri metalli (ad esempio Alluminio – Grafico 21) è maggiore nelle frazioni molto fini ed in quelle grossolane. I dati di letteratura indicano, infatti, che nell'area sperimentale si hanno basse concentrazioni di carbonati che risultano subordinati rispetto ai minerali argillosi [Bianchini, et al., 2001]. Una conferma si ha anche dalla composizione del particolato riscontrato nella frazione

Capitolo 5

granulometriche intermedie ($1.55 \div 3.5$; $3.5 \div 6.0$; $6.0 \div 9.8$), la quale, essendo arricchita in pollini che hanno accumulato il particolato durante periodi più lunghi, risente meno dei contributi legati alla correzione del suolo locale in prossimità dell'area di sperimentazione. Per questo motivo nella frazione intermedia ($1.55 \div 3.5$, $3.5 \div 6.0$, $6.0 \div 9.8$) si riscontra una bassa/nulla concentrazione di Calcio, ma un'elevata concentrazione in percentuale di Alluminio, che permette di ipotizzare la presenza di minerali silicatici nei campioni analizzati.

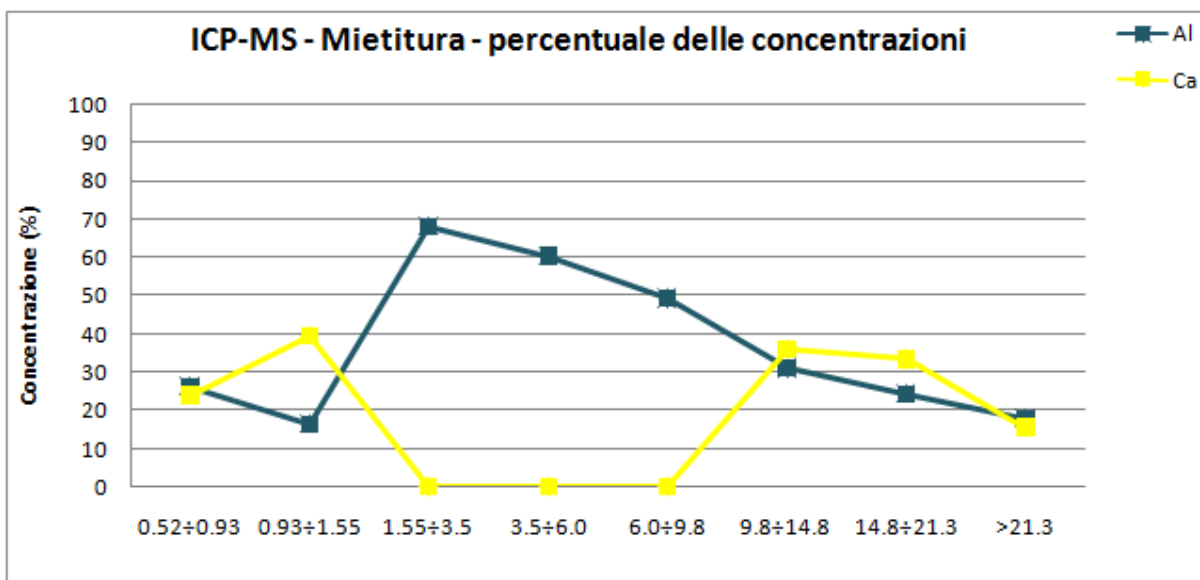


Grafico 21. Andamento delle concentrazioni di Calcio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura.

- I bassi contributi da spray marino sono deducibili anche dal basso rapporto Sodio su Potassio e dalle basse concentrazioni di Litio e Boro (Tabella 21), elementi che sono ai limiti della rilevabilità. Dal Grafico 22, si può osservare che gli elementi Sodio e Alluminio hanno andamenti opposti, per questo motivo il Sodio presente nei campioni analizzati è stato interpretato non avere un'origine crostale da minerali argillosi. Essendo il Sodio presente soprattutto negli stadi a granulometria molto fine ($0.52 \div 0.93$ e $0.93 \div 1.55$), si può ipotizzare che possa essere un piccolo contributo da spray marino, anche se presente in percentuale molto bassa. L'aumento del Sodio nello stadio finale ad alta granulometria (>21.3) può essere dovuto alla presenza di acqua che si deposita sulle sostanze organiche, favorendo la condensa dei sali (foto di Fig. 126).

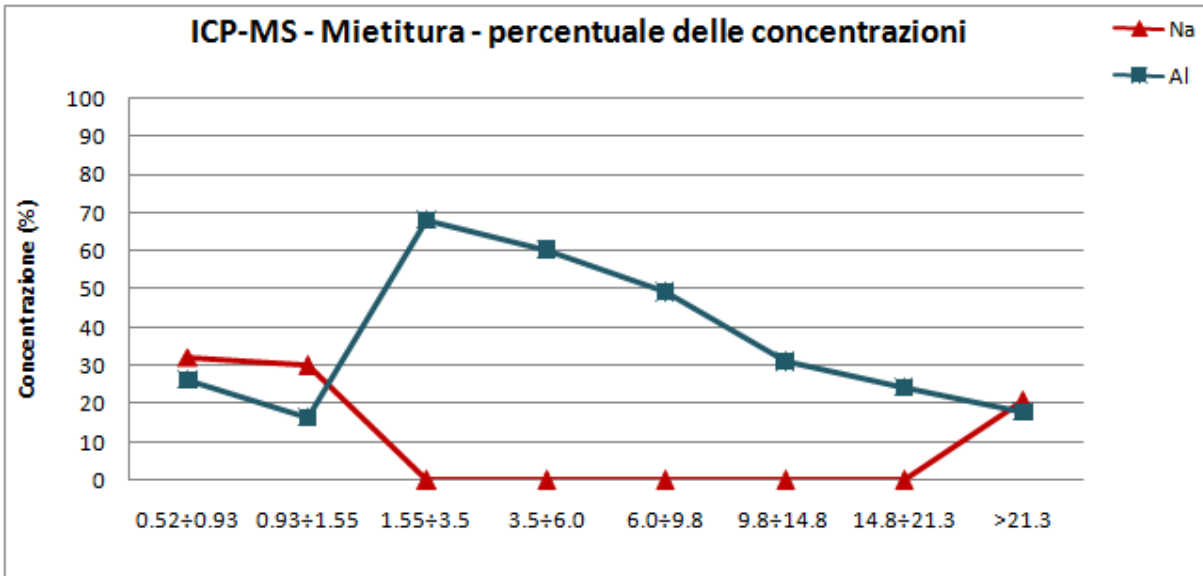


Grafico 22. Andamento delle concentrazioni di Sodio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura.

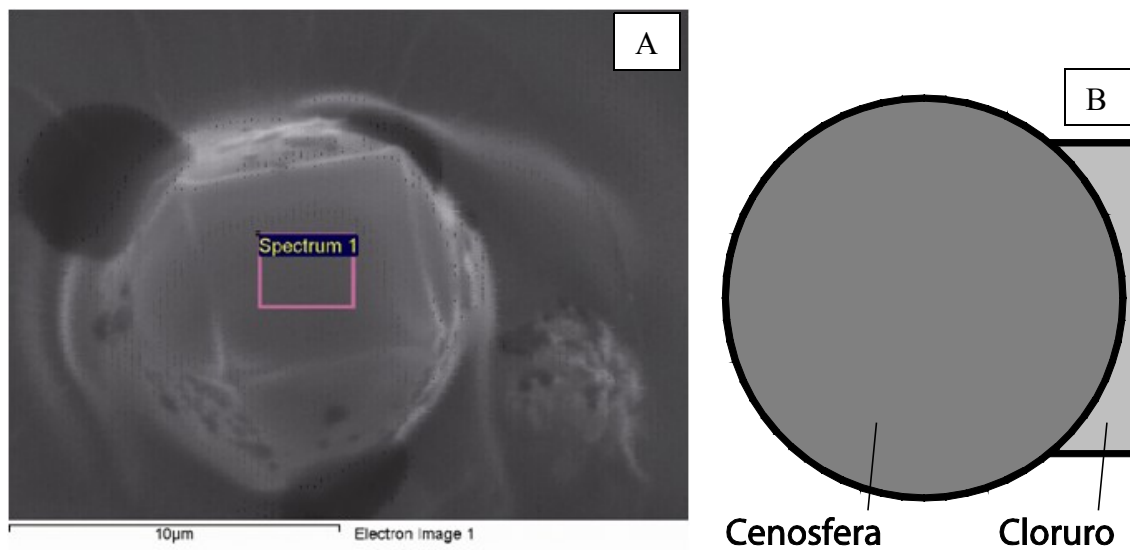


Fig. 126. Foto di una particella di NaCl che accresce su una cenosfera (A); Schema di accrescimento (B)

- La non correlazione di Magnesio ed Alluminio (Grafico 23), invece, scarta l'ipotesi di contributi attribuibili a minerali carbonatici.

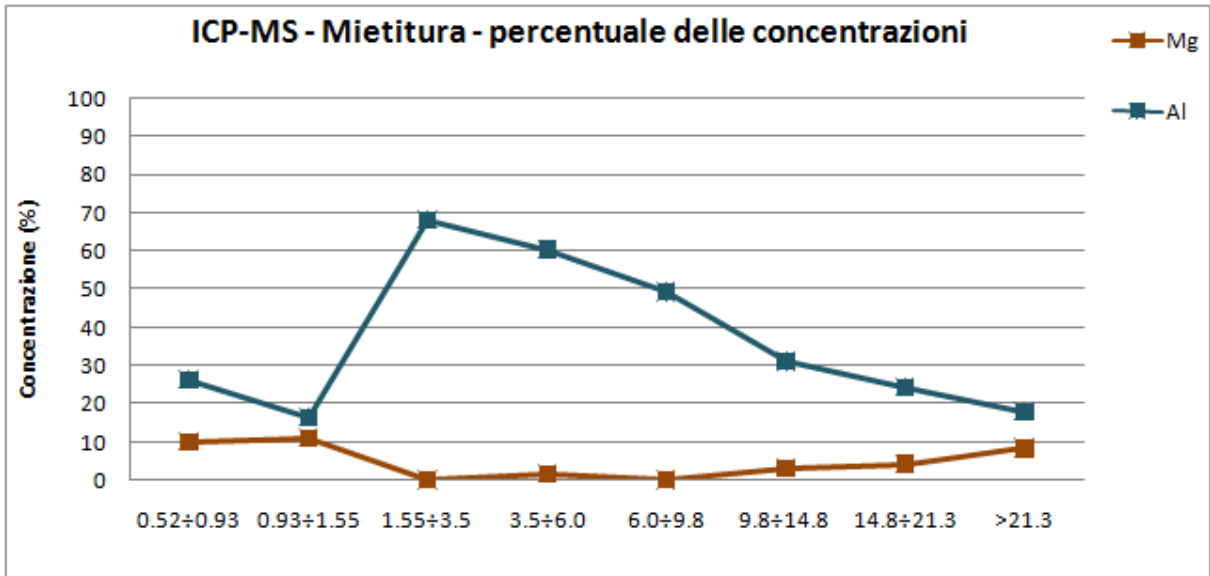


Grafico 23. Andamento delle concentrazioni di Magnesio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura.

- L'andamento simile di Potassio e Alluminio (Grafico 24), potrebbe indicare la presenza di fillosilicati che assorbono Potassio nel loro reticolo cristallino. Si considera trascurabile la presenza di feldspati, visto l'andamento opposto di Alluminio e Sodio (Grafico 22).

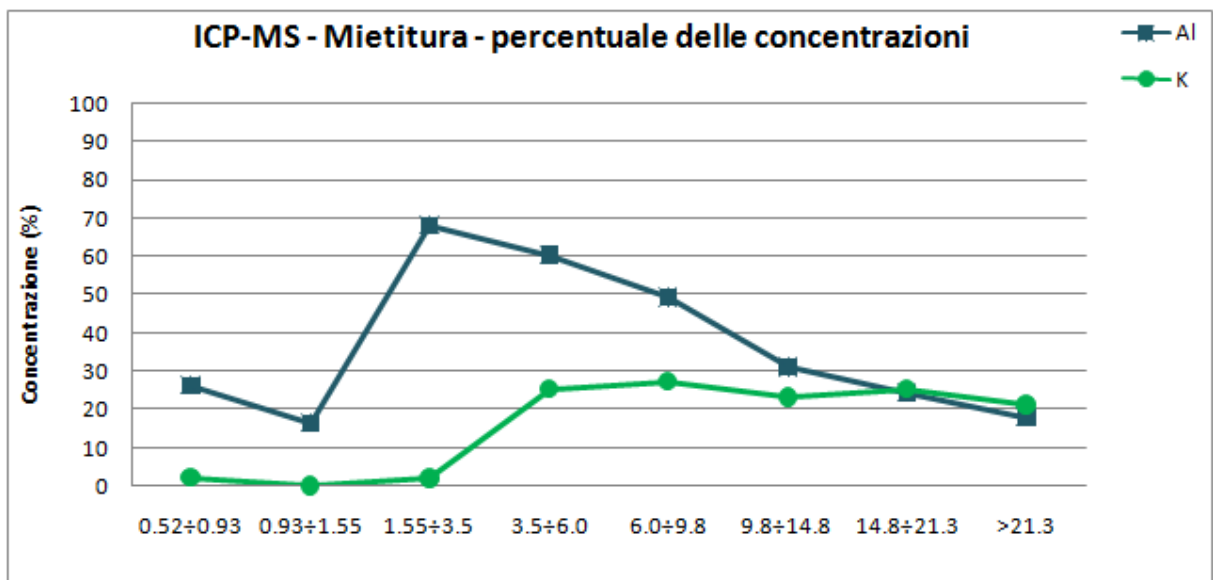


Grafico 24. Andamento delle concentrazioni di Potassio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC della mietitura.

- I microinquinanti possono essere espressi dalla somma dei seguenti metalli: Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V + Zn. La somma di questi contributi fornisce un indice d'impatto antropico, spesso non sufficientemente evidente dalle singole concentrazioni, che, essendo basse, rendono difficili le elaborazioni. Ad oggi, le analisi non hanno mostrato anomalie in elementi indicatori d'impatto antropico.

Capitolo 5

5.8.3.2. Aratura

Nella fase agricola dell'aratura gli elementi, analizzati in ICP-MS che risultano essere presenti in maggiori quantità sono Alluminio, Calcio, Ferro, Magnesio e Potassio.

Dai dati delle medie dei filtri finali Pallflex® (Tabella 22) si osserva che il maggiore contributo è quello crostale, data la maggiore concentrazione di Al, Mg, Ca e Fe, coerentemente con il tipo di attività che tende a movimentare il suolo. Questa campagna consente di riconoscere l'impronta geochimica del suolo e fornire i marker locali del suolo a cui riferirsi per identificare le anomalie di concentrazione legate ai contributi transfrontalieri.

Aratura - medie di 5 campionamenti									
	Pallflex	SKC 8	SKC 7	SKC 6	SKC 5	SKC 4	SKC 3	SKC 2	SKC 1
	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³
	<0.52	0.52÷0.93	0.93÷1.55	1.55÷3.5	3.5÷6.0	6.0÷9.8	9.8÷14.8	14.8÷21.3	>21.3
Li	3,510	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,566	0,568	0,940	1,357
B	26,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	9,200	85,74	121,0	16,12	23,18	34,49	131,5	73,02	99,40
Mg	21,18	29,74	33,72	35,87	41,96	254,7	306,9	423,0	436,5
Al	109,9	81,49	88,92	104,9	98,17	694,8	705,7	1002	1284
K	17,93	95,00	49,43	65,46	53,08	216,2	248,3	315,5	366,5
Ca	18,11	n.d.	4,553	11,79	2,106	132,0	156,1	256,7	914,2
V	0,214	n.d.	n.d.	0,137	0,127	1,407	1,627	2,116	2,640
Cr	1,881	1,665	3,112	4,785	1,649	0,581	2,025	2,087	7,598
Mn	11,98	1,828	2,030	2,790	2,388	8,535	8,044	10,76	17,73
Fe	2,694	10,44	13,87	92,90	86,13	457,4	519,4	722,7	1111
Co	18,35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,055	n.d.	0,158	0,217
Ni	n.d.	0,415	1,164	2,171	0,349	n.d.	0,276	0,098	6,381
Cu	25,26	0,472	0,989	1,178	1,401	1,155	1,078	0,560	2,517
Zn	10,02	n.d.	0,587	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,004
Ga	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,188	0,294
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,182	0,388	0,465	1,102
Se	n.d.	n.d.	0,060	0,074	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	0,100	0,072	1,425	1,691	2,252	n.d.
Sr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,095	1,102	1,201	2,060	3,011
Mo	n.d.	4,028	4,523	1,008	1,809	0,345	2,529	1,688	n.d.
Cd	n.d.	n.d.	0,119	0,331	n.d.	0,349	0,309	0,196	n.d.
Sn	n.d.	1,155	2,837	3,508	7,143	10,37	23,52	15,10	n.d.
Te	n.d.	n.d.	n.d.	0,23	n.d.	0,094	0,113	0,323	n.d.
Ba	0,533	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,464
Pb	0,493	0,108	0,112	0,148	0,084	0,393	0,697	0,209	0,928
U	2,632	0,387	0,385	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
somma	280	312	327	343	320	1816	2111	2831	4258

Tabella 22. Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex®
media dei 5 campionamenti dell'attività di aratura

*n.d. = valore confrontabile a quello del bianco

Capitolo 5

A scopi riassuntivi i vari elementi possono essere raggruppati sulla base dei range di composizione:

< 1: Vanadio - Gallio - Arsenico - Selenio - Cadmio - Stagno - Tellurio - Piombo

1 ÷ 5: Litio - Cromo - Manganese - Nichel - Molibdeno - Bario - Litio - Boro - Cobalto - Rame - Zinco - Rubidio - Stronzio - Uranio (sono nello stadio < 0.52)

25 ÷ 50: Sodio

50 ÷ 100: Magnesio - Potassio

100÷300: Alluminio - Calcio - Ferro

Nelle frazioni fini gli elementi cristallini non sono molto presenti (Grafico 25), mentre nella frazione grossolana, aumentano notevolmente la loro concentrazione. Questo testimonia che le particelle di terreno risollevate dall'aratro sono generalmente di granulometria grossolana (> 6.0). La presenza, in questi range dimensionali, del Calcio conferma le osservazioni fatte al SEM, in cui le particelle carbonatiche osservate avevano una granulometria grossolana. Probabilmente queste particelle sono dovute alla particolare concimazione del terreno a base di calcio ("calce agricola"), che viene effettuata prima dell'aratura nei terreni in cui è stato fatto il campionamento. Sempre negli stadi a granulometria grossolana si può osservare la presenza dei minerali argillosi rappresentata dalle concentrazioni alte di Alluminio, Sodio, Magnesio, Potassio e Calcio.

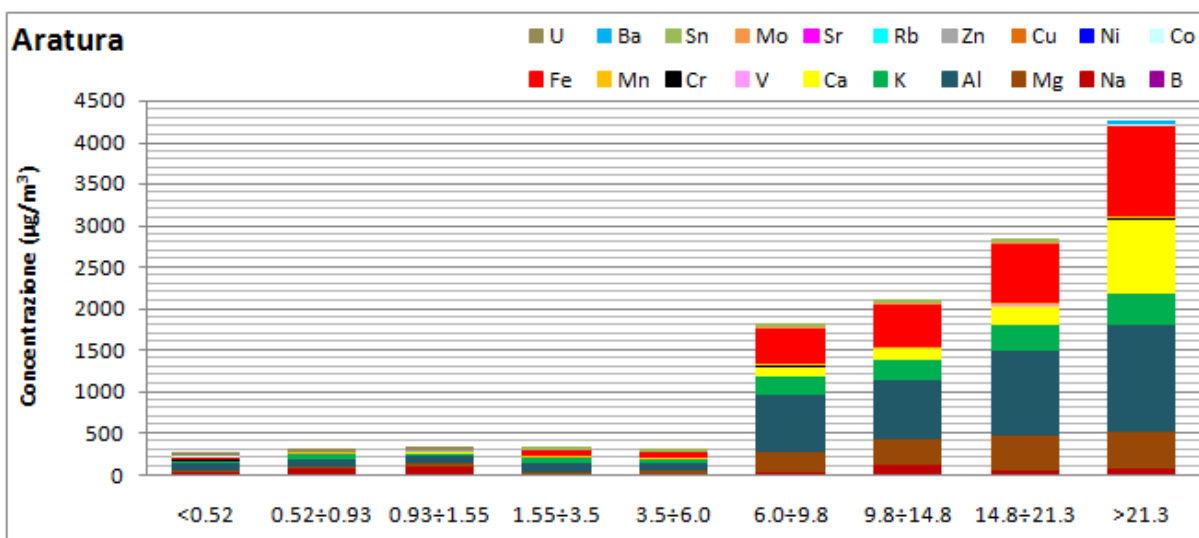


Grafico 25. Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex® dell'aratura.

Nel Grafico 26 sono stati tolti gli stadi che raccolgono particelle a diametro grossolano (6.0÷9.8, 9.8÷14.8, 14.8÷21.3, >21.3), per meglio comprendere la composizione chimica degli stage di particelle a granulometria inferiore. Le particelle > 1.5 µm hanno più o meno la stessa composizione chimica argillosa (Na, Mg, Al, K, Fe); nelle particelle comprese fra 0.52÷1.55, si evidenzia sempre una composizione chimica di minerali argillosi, ma aumenta la concentrazione di Sodio e diminuisce la concentrazione di Ferro. Nello stadio inferiore, la componente argillosa è sempre presente, con un elevato contributo dell'Alluminio, seguito da Sodio, Magnesio e Potassio, ma compaiono elementi non ritrovati negli stadi superiori quali

Capitolo 5

Litio, Boro, Manganese, Cobalto, Rame e Zinco. La presenza di questi elementi non è dovuta a un risollelamento crostale, mentre tutti gli altri stadi confermano un risollelamento di particelle dal terreno durante quest'attività agricola.

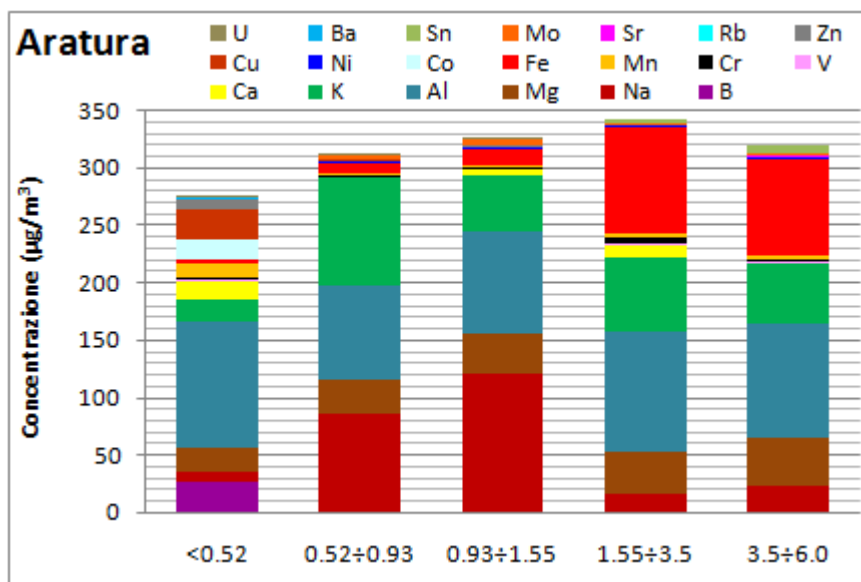


Grafico 26. Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex® dell'aratura escludendo lo stadio 6.0÷9.8.

Dalle analisi in ICP-MS si osservano forti differenze in concentrazione fra i vari campioni e fra i diversi elementi.

- L'elevata concentrazione di Alluminio rispetto al Calcio (opposto rispetto ai campioni della mietitura – Grafico 20) è in accordo con la presenza di minerali argillosi (Grafico 27), indicativi di risospensione del suolo locale al passaggio della macchina agricola. La composizione chimica dei minerali argillosi nell'area di campionamento, è costituita, infatti, da più basse concentrazioni di Calcio rispetto all'Alluminio [Bianchini, et al., 2001; Amorosi A., et al., 2002]. Sempre dal Grafico 27, si può notare la bassa concentrazione di Alluminio nelle frazioni intermedie (3.5÷6.0), anche in questo caso opposto rispetto all'andamento dell'Alluminio nei campioni della mietitura. Ciò permette di ipotizzare un basso apporto di minerali silicatici nei campioni analizzati in questo range dimensionale, probabilmente a causa della propensione dei minerali argillosi ad aumentarne il proprio stato di plasticità in presenza di acqua, che provoca una minore probabilità di risospensione del particolato grossolano.

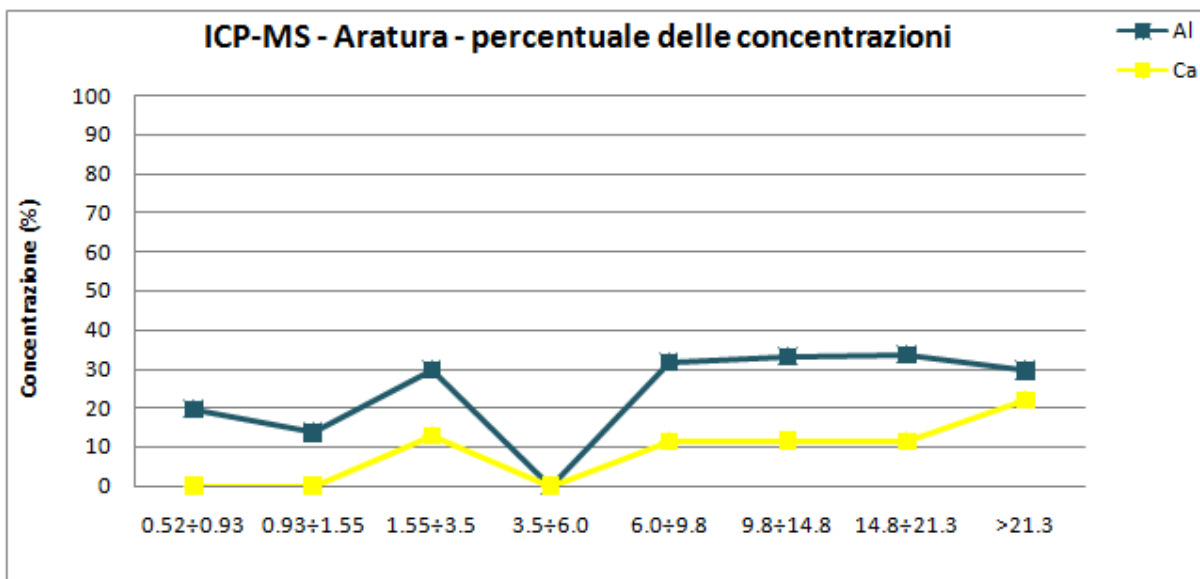


Grafico 27. Andamento delle concentrazioni di Calcio e Alluminio, espressi in percentuale, analizzati in ICP-MS s filtri in quarzo degli stadi SKC dell'aratura.

- Anche nell'aratura i contributi dei microinquinanti (Tabella 22) non hanno mostrato anomalie in elementi indicatori d'impatto antropico.

5.8.3.3. Semina

Nella fase agricola della semina gli elementi presente in maggiori quantità sono Calcio e Ferro (Tabella 23). A scopi riassuntivi i vari elementi possono essere raggruppati sulla base dei range di composizione:

< 1: Li – V – Co – Mn – Ni – Cu – Ga – As – Se – Rb – Sr – Mo – Cd – Sn – Te – Pb – U

1 ÷ 5: Potassio - Cromo - Zinco – Bario

10 ÷ 25: Magnesio - Sodio - Alluminio

30: Ferro - Boro (solo nello stadio finale < 0.52 µm)

60: Calcio

La massa totale delle particelle campionate durante quest'attività è molto bassa a causa dell'assenza dei contributi organici. Questa caratteristica condiziona molto la distribuzione dei metalli nelle varie classi dimensionali che risulta più omogenea, rispetto alle altre attività agricole. Una delle caratteristiche di questo particolato è quindi la prevalenza dei contributi cristallini. Va, inoltre, segnalato che, probabilmente a causa delle condizioni meteorologiche ad elevato tasso di umidità, il particolato inorganico totale è significativamente più basso rispetto agli altri periodi studiati. In questi campioni, inoltre, si osserva una prevalenza di particolato di dimensioni inferiori 0,52 che può essere giustificato dagli apporti dello spray marino. In alcuni campioni prelevati durante la semina, si hanno, infatti, elevate concentrazioni in Sodio e Magnesio e basso Potassio, giustificabili per apporti da spray marino. Per quanto, invece, riguarda i microinquinanti anche in quest'ultima attività, il contributo dei metalli è molto basso.

	Semina - medie di 5 campionamenti								
	Pallflex	SKC 8	SKC 7	SKC 6	SKC 5	SKC 4	SKC 3	SKC 2	SKC 1
	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³
	<0.52	0.52÷0.93	0.93÷1.55	1.55÷3.5	3.5÷6.0	6.0÷9.8	9.8÷14.8	14.8÷21.3	>21.3
Li	0,27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B	30,7	0,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,50	n.d.
Na	3,40	11,6	11,9	2,04	7,49	17,6	25,8	19,2	18,2
Mg	19,6	9,26	7,38	1,26	1,47	2,31	2,07	3,00	8,12
Al	24,5	22,7	8,84	8,87	7,60	11,1	7,56	16,5	15,3
K	n.d.	n.d.	0,16	1,30	n.d.	6,74	n.d.	11,0	1,51
Ca	9,40	n.d.	26,6	0,72	n.d.	6,62	n.d.	5,79	n.d.
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
Cr	n.d.	0,35	0,76	2,39	0,09	n.d.	0,48	n.d.	0,17
Mn	2,58	0,13	0,11	0,73	0,42	0,40	0,38	0,34	0,06
Fe	n.d.	n.d.	13,5	12,7	2,95	2,10	5,51	0,85	n.d.
Co	1,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	n.d.	0,17	0,32	1,15	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.
Cu	11,1	0,06	n.d.	0,26	0,30	0,22	0,23	0,30	n.d.
Zn	0,22	2,57	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,50	n.d.
Ga	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,13	n.d.
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Se	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	0,04	n.d.	0,04	n.d.	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,09	n.d.
Mo	n.d.	0,87	0,31	0,38	0,18	0,38	0,33	0,61	0,85
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	0,07	0,20	0,03	0,32	n.d.
Sn	n.d.	n.d.	n.d.	0,75	0,98	0,87	2,23	1,89	n.d.
Te	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0,06	1,56	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,51	n.d.
Pb	n.d.	0,06	n.d.	0,04	0,04	0,05	0,03	0,05	n.d.
U	0,33	0,10	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,11
somma	104	50	70	33	22	49	45	72	44

Tabella 23. Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo degli stadi SKC e finale Pallflex®
media dei 2 campionamenti dell'attività di semina

*n.d. = valore confrontabile a quello del bianco

Nel Grafico 28, si può osservare che la concentrazione totale in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ è molto ridotta (si arriva a una concentrazione massima di $104 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nello stadio fine $< 0.52 \mu\text{m}$ – Tabella 23) rispetto alle attività agricole di mietitura e aratura, in cui la concentrazione minima è $221 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente – Tabelle 21 e 22).

A differenza delle altre due attività agricole, nella semina lo stadio con maggiore concentrazione di particelle, dalle analisi in ICP-MS, è lo stadio inferiore, che raccoglie particelle di diametro aerodinamico inferiore a $0.52 \mu\text{m}$.

Gli elementi maggiormente presenti sono, anche per quest'attività, Sodio, Magnesio, Alluminio e Ferro, indicativi di risospensione di minerali argillosi. Le concentrazioni di Sodio sono molto alte in tutti gli stadi dimensionali, assieme all'Alluminio.

Capitolo 5

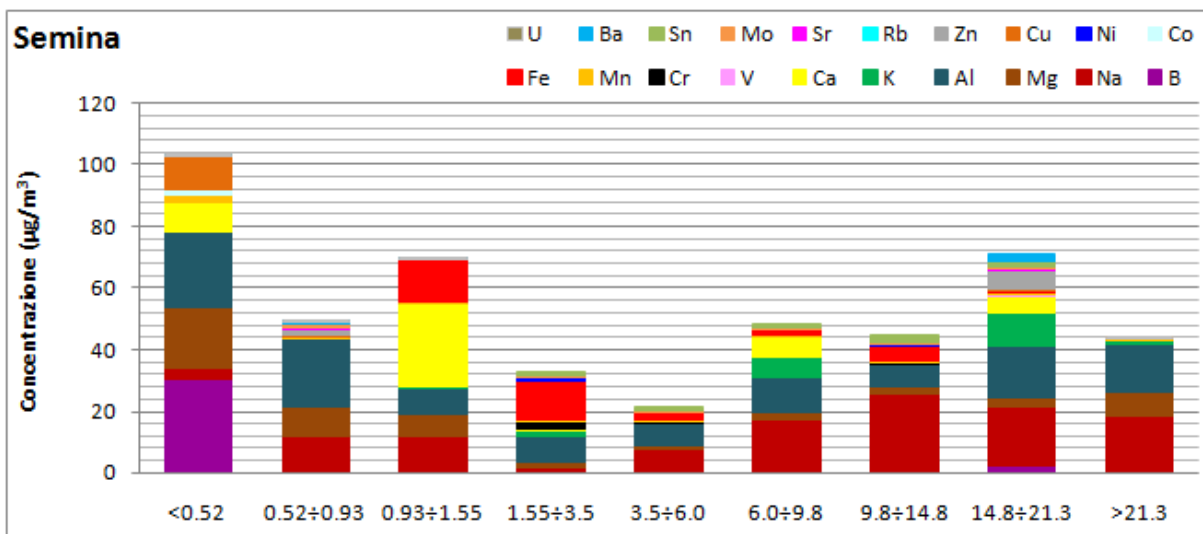


Grafico 28. Risultati delle analisi in ICP-MS dei filtri in quarzo SKC e filtro finale Pallflex® della semina.

Anche nella semina i contributi dei microinquinanti (Tabella 23) non hanno mostrato anomalie in elementi indicatori d'impatto antropico, anche se sono presenti in piccole quantità, soprattutto nello stadio intermedio (1.55÷3.5), concentrazioni di Nichel, Vanadio, Cromo e Stagno, e nello stadio grossolano (14.8÷21.3), in cui sono presenti metalli in alte concentrazioni quali Zinco e Bario, ed anche altri metalli in concentrazioni minori quali Vanadio, Stagno e Rame.

5.9. RISULTATI ANALITICI

• Dalle osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione, si può constatare che la percentuale di materiale organico è elevata soprattutto nelle operazioni di mietitura (come effettivamente ci si aspettava), ma anche nell'operazione di aratura, nella quale influisce di quasi il 50% (Grafico 29). Nell'attività della semina, invece, il contributo organico è molto elevato, oltre il 60%, ma probabilmente è dovuto al clima umido che favorisce il proliferare di muffe e batteri. La particolare natura della sostanza organica, costituita da particelle classificabili come allergizzanti, solleva la necessità di futuri approfondimenti per l'impatto che queste particelle hanno sulla salute umana.

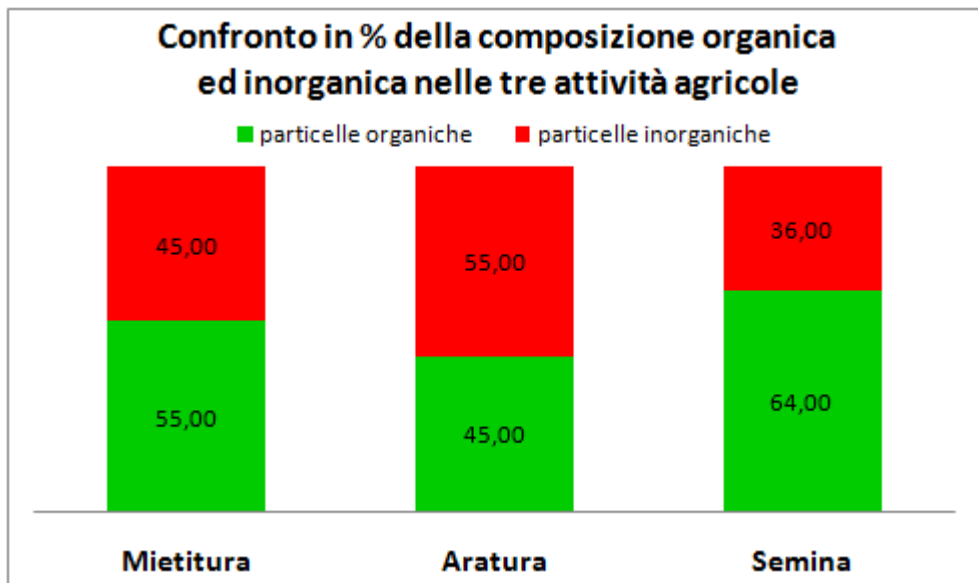


Grafico 29. Confronto in percentuale della composizione organica ed inorganica nelle tre attività agricole di mietitura, aratura e semina.

• Sempre dalle osservazioni al SEM, sono stati osservati pollini e spore di diverse forme e dimensioni. Dallo studio della dimensione e dalla forma dei singoli granuli, definiti “monade”, e dall'approfondita osservazione di polarità, presenza di aperture e struttura della parete, si possono classificare i pollini esaminati come di derivazione locale o meno.

Nei campioni della mietitura i pollini sono completamente diversi da quelli osservati nei campioni prelevati durante l'aratura e la semina, probabilmente perché il campionamento durante la mietitura, avvenuto in estate nel mese di giugno, ha permesso di campionare pollini diversi da quelli presenti nei mesi autunnali di ottobre e novembre, in cui sono stati fatti i campionamenti rispettivamente di aratura e semina. Inoltre, la concentrazione di pollini e spore nei filtri della mietitura è maggiore e più diversa rispetto alla concentrazione di pollini e spore nei filtri di aratura e semina, ciò è in accordo con l'andamento della produzione di pollini locali (Tabelle 18, 19, 20 e Grafici 13, 16, 19).

Dalle Figure 112, 119 e 125, inoltre, si può osservare come i pollini campionati durante la mietitura abbiano una struttura più schiacciata, rispetto ai pollini campionati nelle altre due attività agricole. Da studi palinologici [Hesse, et al., 2009], si può, infatti, ipotizzare che i pollini schiacciati vengono definiti “aridi” (dry pollen), caratterizzati da una morfologia dovuta ad ambienti aridi con scarsità di acqua (il periodo di campionamento durante la

Capitolo 5

mietitura è il mese di giugno, che nonostante l'elevata umidità del periodo, è comunque una stagione secca in cui il terreno è privo d'acqua e deve continuamente essere irrigato), mentre i pollini con una morfologia più rotondeggiante non sono schiacciati proprio per la presenza di elevata umidità del terreno nel periodo di campionamento (ottobre per l'aratura e novembre per la semina).

- In base all'indice di aridità, i vari gradi di aridità del terreno sono indicati in Tabella 24:

Indice di Aridità di De Martonne: I = $\frac{\text{Precipitazioni annue (mm)}}{\text{Temperatura media annua}+10}$		Indice di Aridità UNEP: I = $\frac{\text{Precipitazioni annue (mm)}}{\text{Evapotraspirazione potenziale}}$	
<i>Tipo</i>	<i>Valori dell'indice</i>	<i>Tipo</i>	<i>Valori dell'indice</i>
1 - Arido estremo	0 - 5	1 - Iper arido	< 0.05
2 - Arido	5 - 15	2 - Arido	0.2 - 0.05
3 - Semiarido	15 - 20	3 - Semiarido	0.5 - 0.2
4 - Subumido	20 - 30	4 - Sub umido-secco	0.65 - 0,5
5 - Umido	30 - 60	5 - Umido	> 0.65
6 - Perumido	> 60		

Tabella 24. Indice di Aridità di De Martonne ed Indice di Aridità UNEP [ARPA Emilia Romagna].

Nelle regioni dove sono presenti temperature costantemente elevate vi è una forte perdita di acqua per evapotraspirazione, quindi, anche con precipitazioni relativamente elevate, ben poca acqua rimane a disposizione delle piante o per i processi geomorfologici.

L'aridità è una caratteristica climatica determinata dalla contemporanea scarsità di piogge (200 - 400mm) e dalla forte evaporazione che sottrae umidità al terreno. Circa il 47% della superficie del pianeta, ovvero sei miliardi di ettari, è caratterizzato da terre aride o semi aride [UNEP, 1997].

Dalla mappa di Figura 127, la bassa pianura Padana è fra i terreni a più elevato indice di aridità dell'Italia nord - centrale, ciò conferma la presenza di pollini schiacciati ("dry pollen") soprattutto nel periodo estivo.

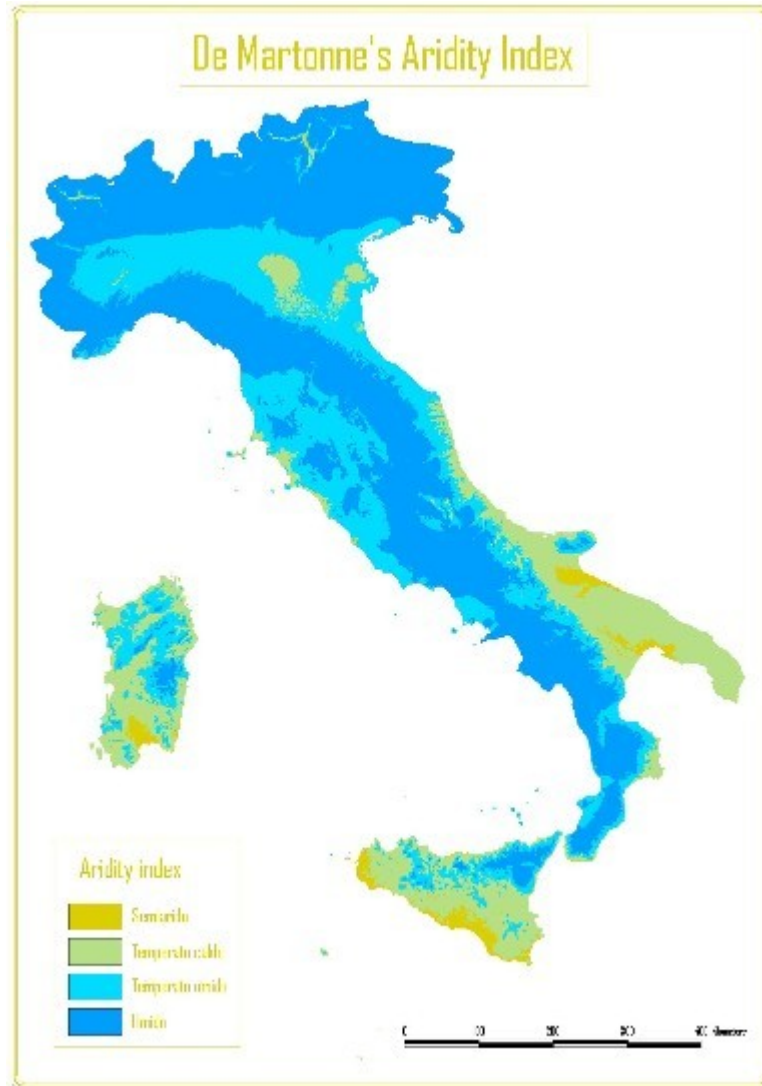


Fig. 127. Mappa dell'Italia su cui sono rappresentati a colori gli indici di aridità di De Martonne.

Dal Grafico 30, si può osservare l'andamento annuale di temperatura media (espressa in °C) e della concentrazione di piogge (espressa in mm), avute durante l'intero anno 2009 nella zona di Argenta.

Facendo il calcolo, in base ai dati riportati nel Grafico 30, si ottiene un indice di aridità di De Martonne pari a 1,9, corrispondente ad un indice di aridità "Arido estremo". Importante da notare nel grafico l'elevata concentrazione di piogge intense nel mese di agosto 2009, risultante anomala rispetto agli anni precedenti [ARPA Emilia Romagna].

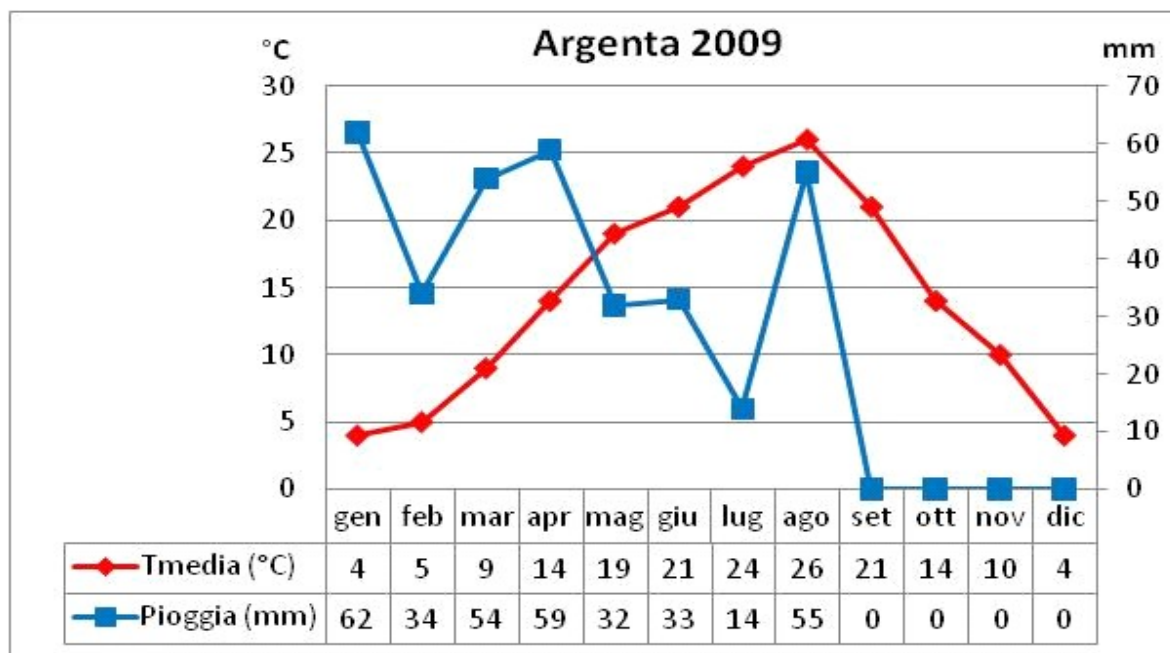


Grafico 30. Andamento annuale di temperatura e precipitazioni presso il sito di campionamento, nell'anno 2009.

● In Tabella 25 è riportata la concentrazione media dei metalli analizzati in ICP-MS per le frazioni campionate, per le tre operazioni agricole. Nella mietitura, ma soprattutto nell'aratura le frazioni grossolane sono quelle che incidono maggiormente sull'incremento della concentrazione in metalli, viceversa nella semina sono le frazioni più fini ad avere maggior concentrazione in metalli.

Cutoff (Dae)	Mietitura	Aratura	Semina
μm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
< 0.52	221	280	104
0.52÷0.93	962	312	25
0.93÷1.55	1298	327	70
1.55÷3.5	330	343	33
3.5÷6.0	329	320	22
6.0÷9.8	504	1815	49
Total	3644	3397	303

Tabella 25. Massa media campionata per frazioni dimensionali di particolato, ottenuta dalle analisi in ICP-MS ed espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La concentrazione media di ogni elemento (Tabelle 21, 22 e 23), depurate dai picchi di concentrazione anomala, può essere utilizzata come indicatore dei tenori di fondo naturali, per l'aria indagata, nel periodo stagionale di riferimento. Occorre, però, ricordare che, al variare delle condizioni meteo climatiche, cambiano anche le dimensioni e le percentuali dei solidi sospesi presenti nell'aria, per cui è necessario normalizzare la concentrazione, rilevata nei campioni presi in esame per un determinato elemento, alla media delle concentrazioni per il

periodo stagionale di campionamento. Questi dati dovranno essere, in futuro, validati da un'indagine mirata a definire le relazioni fra dimensioni percentuale di particolato locale sospeso e fattori climatici per le aree d'interesse. Quest'indagine potrebbe consentire di costruire range di concentrazione, per individuare anomalie dovute ad apporti di particolato extra territoriali e/o ad emissioni d'inquinanti a scala locale e/o regionale.

In questo lavoro il limitato arco temporale fornisce solo informazioni qualitative e si parla di tenori di fondo locali, in quanto i periodi di campionamento coincidono con quelli individuati come periodi privi di apporti transfrontalieri nei modelli meteorologici.

- La mietitura è l'attività agricola che emette più alta concentrazione di particolato in atmosfera, ma, come si può osservare dalle analisi in ICP-MS e soprattutto dalle immagini al SEM, sono particelle di dimensioni molto grandi che, quindi, ricadono in breve tempo al suolo, ciò è testimoniato anche in altri lavori scientifici [Krupa, et al., 2009]. L'elevata presenza di minerali argillosi nei filtri campionati durante la mietitura, inoltre, non sono stati risolti dalla macchina operatrice durante l'attività, perché la macchina stessa non agisce direttamente sul terreno. Ciò permette di confermare che questi minerali argillosi campionati siano stati risolti dall'erosione di terreni in aree vicine e depositati sulle foglie dei cereali mietuti. La deposizione del particolato sulle foglie è stata indagata in diversi studi di letteratura [Edwards, 1983; Kylin, et al., 1994; Wagrowski, et al., 1997; Horstmann, et al., 1998].

5.10. DISCUSSIONI

Il monitoraggio del particolato emesso da attività agricole è stato eseguito durante l'anno solare 2009, da giugno a novembre, durante le tre campagne del ciclo agronomico del grano (mietitura, aratura e semina) nella bassa Pianura Padana. Dalle analisi effettuate sui campioni prelevati durante ogni singola attività agricola, sono state osservate differenze nella composizione chimica e nella tipologia e morfologia del particolato, che riflette le differenti condizioni del ciclo di lavorazione monitorato.

Questo studio mostra per la prima volta l'analisi morfologica e chimica del particolato emesso da tre diverse operazioni agricole: mietitura, aratura e semina del frumento.

Il particolato emesso da queste tre attività è stato analizzato attraverso osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDS), grazie al quale è stato possibile osservare che la maggior parte delle particelle campionate hanno una morfologia non ben definita, altre sono di forma arrotondata ed altre ancora sono agglomerati di particelle.

Il maggior contributo del particolato agricolo è risultato essere di origine organica sia nella frazione fine che in quella grossolana, da come testimoniano le immagini al SEM, che è costituito principalmente da pollini, spore, funghi, batteri e da frammenti di sostanza vegetale solo per quanto riguarda il campionamento effettuato durante la mietitura.

Le attività agricole di mietitura e aratura producono più particolato risospeso rispetto all'attività della semina, probabilmente a causa dell'elevata umidità e del brutto clima che rende umido il terreno.

I campioni prelevati durante le attività di mietitura e aratura mostrano un'elevata concentrazione di minerali argillosi prodotti da risollevarimento di terreno locale. Questo è evidente soprattutto nei campioni dell'aratura, in cui l'elevata presenza di minerali argillosi rispecchia il risollevarimento di materiale crostale locale dato dalla macchina operatrice.

La mietitrebbiatura non provoca danni all'aumento dell'inquinamento da particolato solido aerodisperso nell'aria, poiché la risospensione crostale è limitata dalla vegetazione che ne impedisce il sollevamento. Le sorgenti del particolato inorganico non sono, quindi, del suolo di lavorazione, ma costituite principalmente da aggregati microcristallini di calcite e da meno frequenti cristalli più o meno arrotondati di quarzo e minerali argillosi, particolato che, depositandosi sulle foglie dei vegetali, può essere facilmente risospeso.

Mentre il particolato emesso dalle operazioni di aratura e semina dipende dal tipo di suolo lavorato, il particolato emesso dalla mietitura dipende dal tipo di prodotto agricolo.

La presenza di un'elevata concentrazione in percentuale di pollini, spore, muffe e batteri, permette di poterli classificare in base al loro grado di schiacciamento, identificandone la loro origine locale o meno. I pollini osservati dalle immagini al SEM, mostrano sia un'elevata concentrazione di pollini schiacciati (indicanti condizioni aride) durante le attività della mietitura, che pollini raggruppati in famiglie e meno schiacciati durante le attività di aratura e semina (in cui il periodo di campionamento è condizionato da un più elevato tasso di umidità del terreno rispetto che nel periodo di campionamento della mietitura).

I risultati di tutte le analisi mostrano la presenza di particolato naturale dovuto alle operazioni agricole e non a fattori antropici. Ciò permette di affermare che il sito di campionamento scelto è un buon sito per studiare il contributo del particolato in atmosfera emesso da operazioni di agricoltura, perché è un sito poco influenzato da attività antropiche.

Capitolo 5

Durante l'intera campagna del 2009 non si sono verificati episodi di trasporti a lungo raggio né di incendi né di sabbie desertiche, inoltre, nonostante la vicinanza al mare dell'area monitorata, non si osservano contributi indicativi di spray marino.

Si può concludere, che le operazioni agricole non influenzano l'aumento della concentrazione di particolato in atmosfera. Nonostante la risospensione crostale sia molto limitata, dalle analisi emerge l'interesse verso l'elevata presenza di particelle organiche di pollini, spore, muffe, funghi e batteri, soprattutto sulle stime dei loro tempi di permanenza in atmosfera, di approfondire le ricadute, in termini di tossicità, di elevate concentrazioni di materiale organico, soprattutto per dimensioni vicine al micron, che possono creare seri danni alla salute dell'uomo.

Capitolo 6

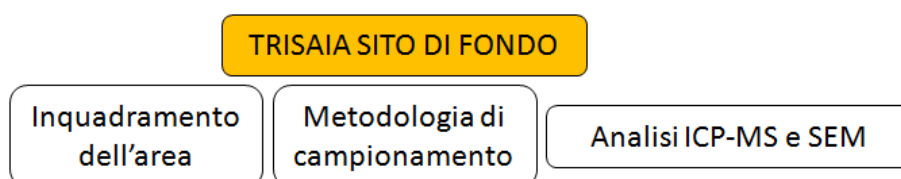
Caratterizzazione petrochimica del particolato solido aerodisperso prelevato nella campagna dimostrativa di Trisaia

Anche la caratterizzazione petrochimica del particolato solido aerodisperso è stata condotta in collaborazione con ENEA di Bologna, grazie al programma di ricerca dal titolo “Determinazione in campioni di PM₁₀ e PM_{2,5} della massa di particolato dovuto a fenomeni naturali, trasporto di sabbie desertiche, aerosol marino e risospensione eolica di materiale crostale e ad attività antropiche temporanee: operazioni d’aratura”, che rientra fra le attività di aggiornamento del sistema modellistico MINNI.

Un lungo lavoro dei dati disponibili a scala nazionale ha consentito la scelta del sito sperimentale, da parte dei responsabili ENEA del progetto MINNI. Durante tutto il 2009 sono state definite le metodologie di campionamento e di analisi e, nell’ambito della tesi, è stato fornito un contributo in merito alle procedure di analisi e campionamento del particolato solido aerodisperso, eseguendo analisi, in alcuni campioni di prova prelevati su supporti di varia natura, al fine di verificare i tenori di fondo dei vari supporti e scegliere i filtri chimicamente stabili e meno problematici per la dissoluzione acida.

La campagna sperimentale, della durata di due mesi presso il Centro ENEA della Trisaia, posto a circa 4 km dal mare Ionio nel comune di Rotondella (MT), al confine fra Basilicata e Calabria, è iniziata il 1° maggio 2010 ed è terminata il 2 luglio 2010. Il sito è fuori dalle traiettorie di contributi antropici, per cui ideale per definire i tenori di fondo naturale, inoltre, la vicinanza al mare consente di osservare l’impatto dell’aerosol marino in prossimità della zona di campionamento. La scelta del sito si presta anche all’osservazione del trasporto delle sabbie desertiche e di come influenzino le concentrazioni del particolato al suolo. L’Italia meridionale è, infatti, più soggetta all’influenza dei fenomeni di trasporto dell’aerosol desertico, specialmente nei mesi estivi.

La valutazione della composizione chimica del particolato è stata eseguita mediante analisi chimica quantitativa in ICP-MS e con osservazioni e analisi chimiche qualitative al microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS) a pressione variabile e senza trattamento di metallizzazione dei campioni, prelevati durante la campagna. La morfologia delle particelle è stata identificata attraverso le osservazioni al SEM, in condizioni di alto vuoto su campioni metallizzati a oro. Il confronto dei risultati delle due metodologie (ICP-MS e SEM-EDS) ha consentito di fornire elementi d’interpretazione con cui associare la composizione chimica quantitativa alla morfologia ed alla natura geologica e biologica del particolato.



6.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO DELL'AREA D'INTERESSE

6.1.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO



Fig. 128. Mappa dell'Italia con evidenziato in marrone la regione Basilicata.

Fig. 129. A destra: mappa della regione Basilicata, con evidenziato in giallo l'area di campionamento, in rosso i principali centri abitativi e in verde le due maggiori arterie stradali e in rosa evidenziata la presenza del bosco Pantano di Policoro.

L'area indagata si trova sulla costa della Basilicata (Italia meridionale - Fig. 128 e Fig. 129), più precisamente nel Centro ENEA di Trisaia nel Comune di Rotondella, situato a 4 km dal mar Ionio.



6.1.2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Le rocce affioranti nell'area di Matera (Fig. 130) e la morfologia del suo territorio testimoniano una storia geologica molto lunga, che ha inizio circa 250 milioni di anni fa, quando vasta parte dell'Italia Meridionale era ricoperta dall'oceano Tetide e si conclude con la definitiva emersione del territorio, circa 1 milione di anni fa.

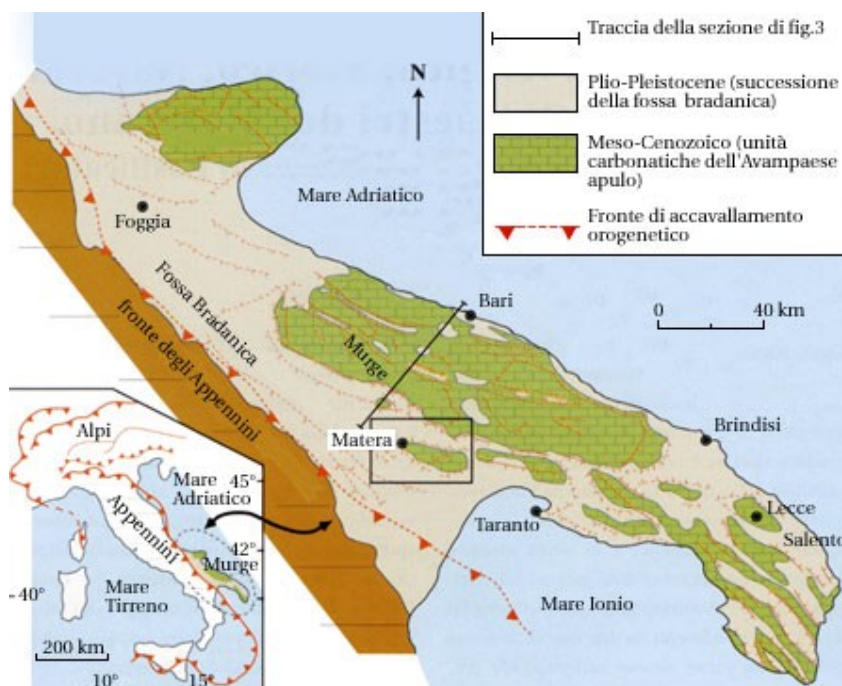


Fig. 130. Ubicazione geologico - regionale di Matera [Tropeano, 2003b].

Le rocce più antiche delle “Murge Materane”, così come quelle del Gargano e del Salento, sono costituite da una sequenza di rocce carbonatiche di età giurassico-cretacea (205-65 milioni di anni) di ambiente marino poco profondo, vasto migliaia di chilometri quadrati, denominato “Piattaforma Apula”. Queste rocce si formano per sedimentazione di particelle di carbonato di calcio di origine chimica od organica. La piattaforma Apula non era un fondo marino continuo, ma presentava un’alternanza di lagune, acquitrini e barriere coralline. Di recente è stata formulata un’ipotesi di studio secondo cui questa piattaforma sarebbe potuta essere circondata a nord, a est e a ovest da bacini marini profondi, laddove dal versante sud sarebbero potute emergere lingue di terra (ponti continentali) di collegamento con le aree emerse dell’Africa settentrionale. Sempre secondo questa ipotesi, tramite i ponti continentali (Fig. 131) sarebbe stato consentito il passaggio dall’Africa settentrionale di grossi animali terrestri, come dinosauri erbivori e carnivori.

Al termine del Cretaceo (65 milioni di anni), l’oceano della Tetide inizia a chiudersi per collisione tra India e Africa contro l’Eurasia, formando così la catena Alpino-Himalayana [Ricchetti, 1975]. A causa di questi movimenti, la Piattaforma Apula emerge definitivamente e si stabilizza come una vasta area continentale, su cui agiscono fenomeni erosivi e carsici. L’azione della placca africana contro quella europea provoca, nel Miocene, l’ulteriore riduzione del bacino della Tetide e la formazione della catena montuosa appenninica (orogenesi appenninico - maghrebide e dinarico - ellenica).

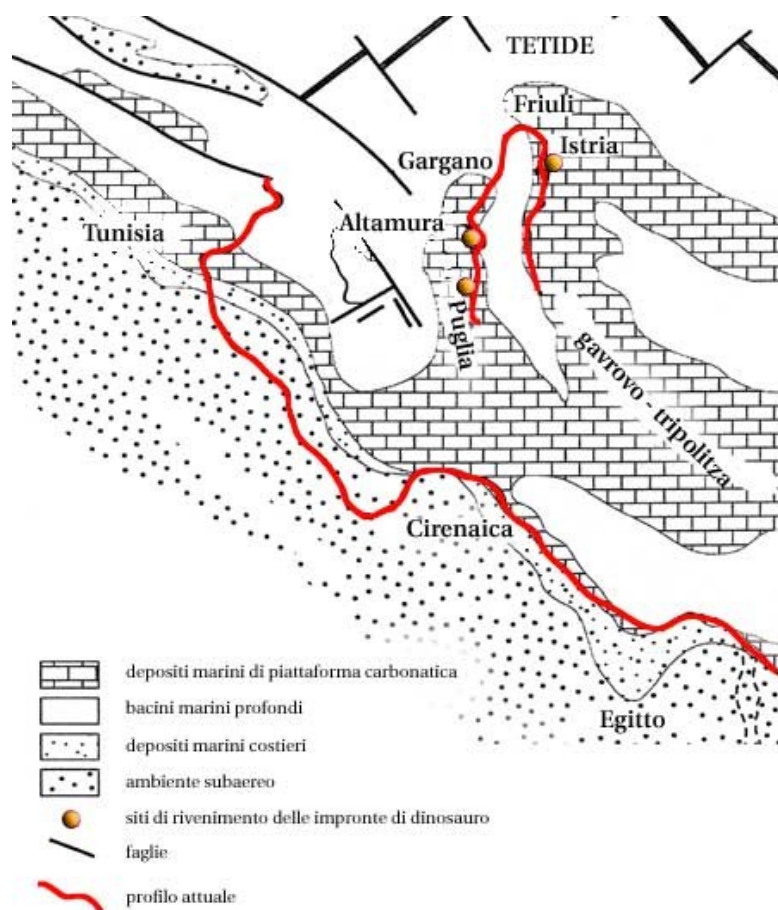


Fig. 131. Mapa paleografica dell'area mediterranea centro-occidentale Cretaceo inferiore [Bosellini, 2002].

La Tetide viene, così, ad occupare un'area poco più vasta di quella dell'attuale Mediterraneo. Nel corso dell'orogenesi appenninica, dal Miocene al Pleistocene, la Piattaforma Apula risente delle spinte tettoniche, che causano la sua frammentazione in blocchi posti a quote diverse.

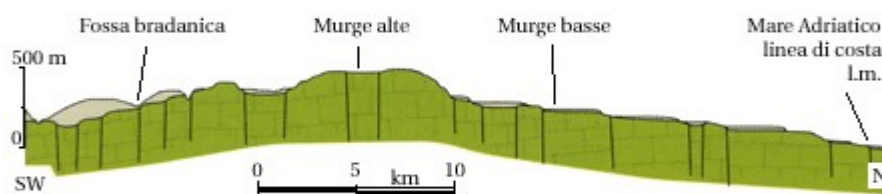


Fig. 132. La sezione geologica evidenzia la doppia gradinata strutturale che si sviluppa a partire dalle Murge alte [Tropeano, 2003b].

Il tratto pugliese della Piattaforma Adula (Avampaese Apulo) si presenta come una zona rialzata di origine tettonica (horst) estesa in direzione NW-SE, dalla quale si dipartono due opposte gradinate di faglia: una si immerge verso l'Adriatico, l'altra verso l'Appennino, andando a costituire il basamento di un profondo bacino marino (Fig. 132) (Avanfossa Bradanica), che sarà colmato da sedimentazione argillosa durante il Plio - Pleistocene. Faglie trasversali interrompono la continuità della struttura a horst dell'Avampaese Apulo, costituendo la depressione del Tavoliere delle Puglie, tra il Gargano e le Murge, e quella della

piana brindisina, tra le Murge e le Serre Salentine. Anche la Murgia di Matera, che appartiene all'Avampaese Apulo [Ciaranfi, et al., 1988], corrisponde ad un piccolo horst separato dalle Murge Pugliesi da una zona ribassata tettonicamente (graben) (Fig. 133).

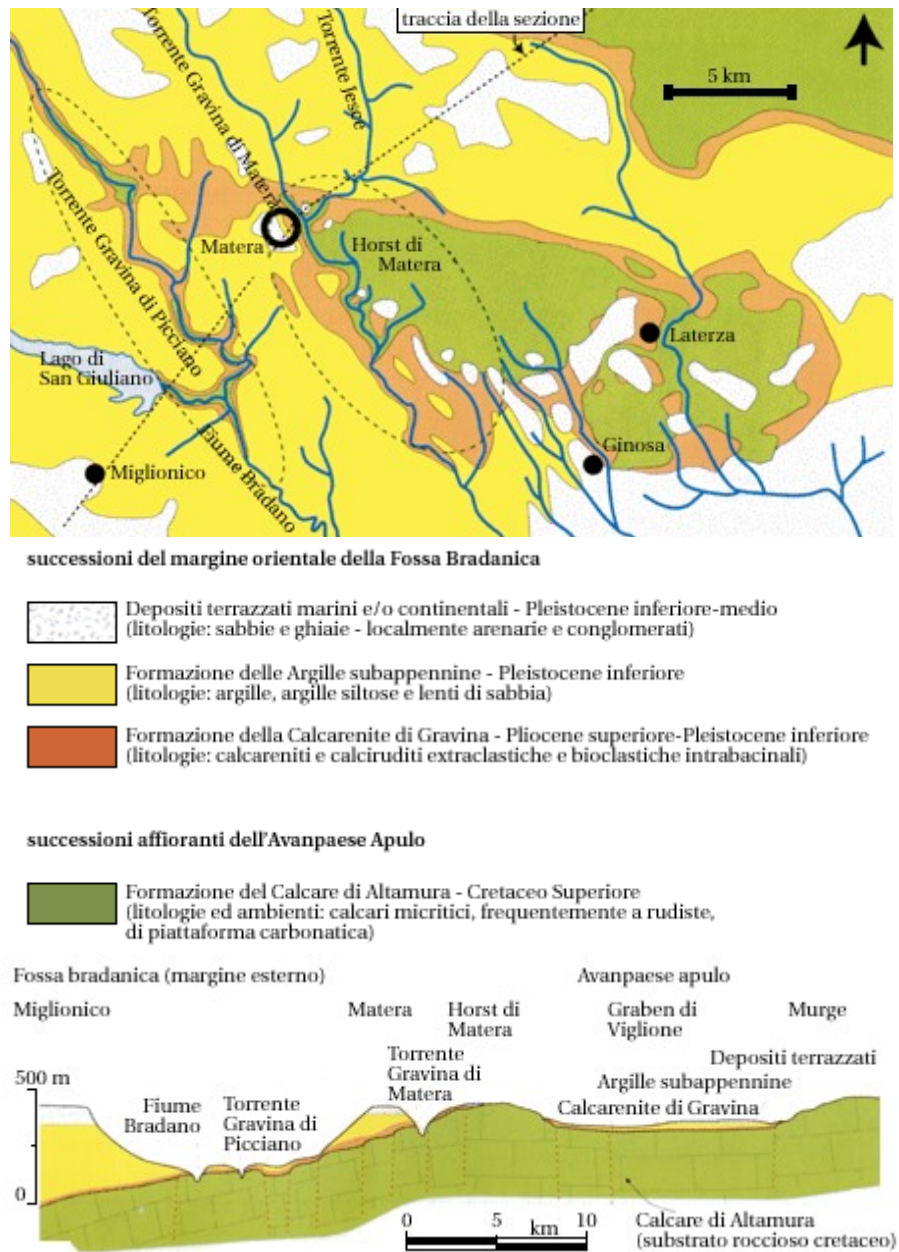


Fig. 133. Carta geologica schematica del territorio di Matera e aree limitrofe e sezione geologica che evidenzia la posizione dell'Horst di Matera rispetto alle Murge e alla Fossa Bradanica [Tropeano, 2003b].

Quest'area della piattaforma appare, durante il Pliocene superiore (2 milioni di anni), come un vasto arcipelago dove i blocchi sollevati costituiscono le isole rocciose calcaree, mentre i blocchi ribassati bracci di mare poco profondi (Fig. 134a). Lungo le coste di queste isole si depositano sabbie e ghiaie carbonatiche, costituite sia da resti di gusci di organismi marini, sia da frammenti provenienti dall'erosione delle rocce calcaree affioranti. Così si originano le rocce chiamate "Calcarenite di Gravina" [Tropeano, 1994].

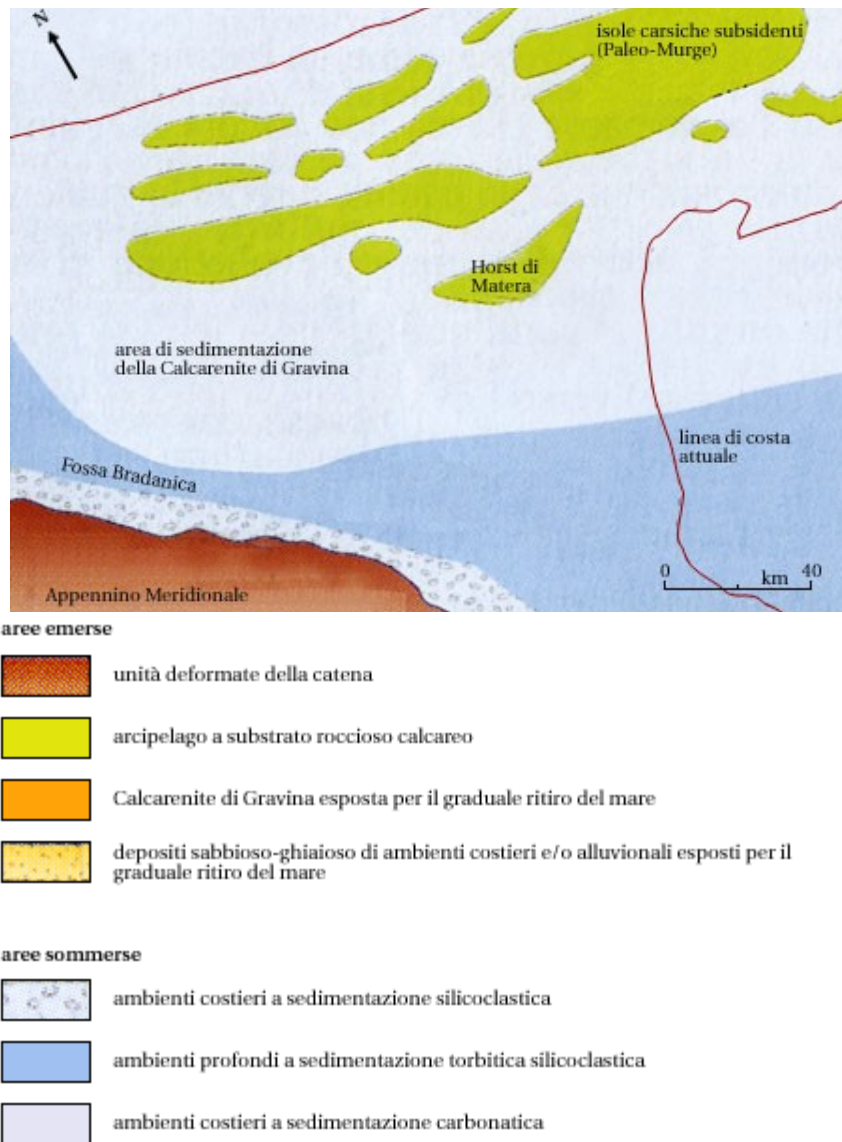


Fig. 134a. Evoluzione dell'arcipelago paleomurgiano e della Fossa Bradanica. Si noti la posizione dell'isola di Matera (Horst di Matera) [Tropeano, 2003b].

Alla fine del Pliocene superiore - inizio del Pleistocene inferiore (1.6 milioni di anni) molte aree vengono sommerse. In queste condizioni di mare profondo sedimentano le particelle argillose sottili, provenienti dall'erosione dei terreni della catena appenninica, il cui accumulo darà luogo alla formazione delle "Argille Subappennine" (Fig. 134b). Durante il Pleistocene inferiore e medio si registrano variazioni del livello del mare correlate a fenomeni tettonici ed a cambiamenti climatici. A periodi caldi (intervalli interglaciali) corrispondono fasi di innalzamento del livello marino mentre, in quelli glaciali si verificano fenomeni di abbassamento del livello del mare.

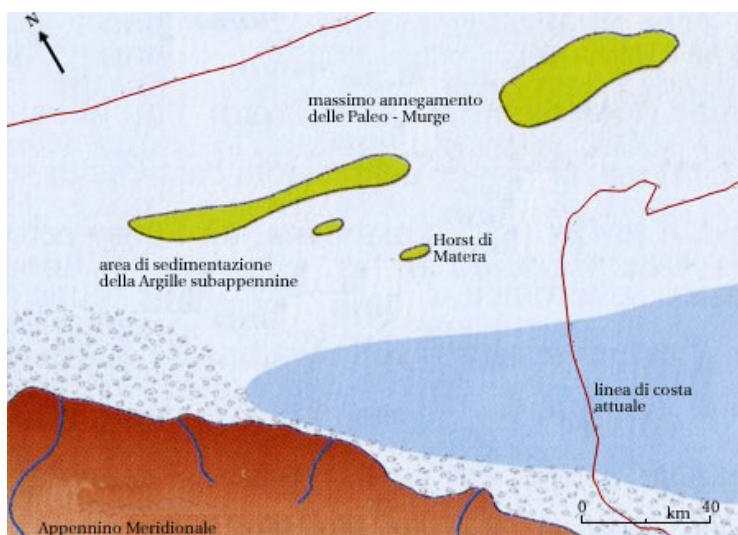


Fig. 134b. Evoluzione dell'arcipelago paleomurgiano e della Fossa Bradanica [Tropeano, 2003b].

Circa 1 milione di anni fa, sia l'area dell'Avampaese Apulo che quella della Fossa Bradanica iniziano ad emergere [Pieri, et al., 1996], causando la sedimentazione, sulle argille di mare profondo [Tropeano, et al., 2002a], di sabbie e ghiaie di ambiente costiero (Fig. 134c e d).

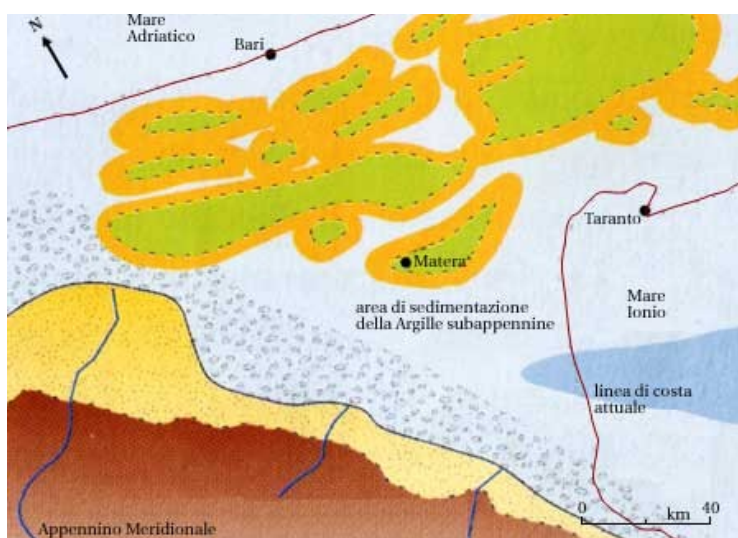


Fig. 134c. Evoluzione dell'arcipelago paleomurgiano e della Fossa Bradanica [Tropeano, 2003b].

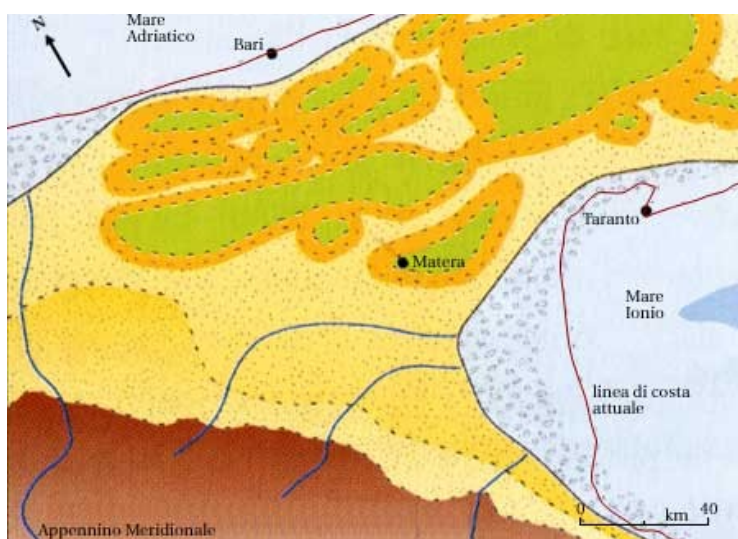


Fig. 134d. Evoluzione dell'arcipelago paleomurgiano e della Fossa Bradanica [Tropeano, 2003b].

L'emersione di queste aree rende possibile l'azione di fenomeni erosivi da parte di acque superficiali, che producono solchi vallivi. Il fenomeno erosivo, dopo aver asportato le più tenere coperture dell'Avanfossa (Calcareniti di Gravina e Argille Subappenniniche), raggiunge i calcari profondi e genera le "gravine" (Fig. 133).

6.1.3. INQUADRAMENTO GEOPEDOLOGICO DI MATERA

La gravina è, quindi, una tipica morfologia carsica della Murgia. Le gravine sono incisioni erosive profonde anche più di 100 m, molto simili ai Canyon, scavate dalle acque meteoriche nella roccia calcarea. Le sue pareti, molto inclinate ed in alcuni casi verticali, possono distare tra loro tra poche decine di metri a più di 200 m. La Gravina di Matera si sviluppa per quasi 20 km, dai piedi della città di Matera, resa celebre per i suoi Sassi (abitazioni scavate nel tufo e utilizzate per millenni dalla gente del posto) e dichiarata patrimonio mondiale dall'UNESCO, fino alle alture argillose di Montescaglioso.



Fig. 135. La gravina di Matera [www.unibas.it].

I suoli che si sono formati in questa provincia pedologica hanno caratteri evolutivi differenti in relazione ai due tipi di substrati esistenti, i calcari duri e le calcareniti. L'alterazione della roccia, che produce il materiale minerale di partenza per la formazione del suolo, avviene con modalità diverse. Nel caso dei calcari, molto compatti, la dissoluzione è prevalentemente chimica, e conduce alla soluzione del carbonato di calcio con formazione di bicarbonato di calcio, molto solubile, che viene allontanato nella soluzione circolante. Tale dissoluzione porta alla liberazione di impurezze contenute nella roccia, costituite da minerali del ferro, in particolare ematite. E' l'accumulo di queste impurezze che costituisce il materiale di partenza per lo sviluppo dei suoli sul calcare compatto; quando queste si presentano fortemente ossidate, come per molte aree del Mediterraneo, prendono il nome di "terra rossa". Nel clima attuale, la formazione di terra rossa, nelle nostre regioni, è più lenta che in passato, in cui un'elevata piovosità si coniugava alle alte temperature. Tipicamente la terra rossa non contiene calcare e ha tessitura argillosa. I suoli dell'altopiano murgiano non presentano caratteri vertici, per la forte presenza di argille che non hanno reticolo espandibile (caolinite). Ciò indica un'evoluzione, tanto che molti autori li considerano veri e propri paleosuoli. Sulle calcareniti, più tenere, l'alterazione della roccia è più rapida e profonda, e porta alla formazione di un materiale di partenza calcareo, facilmente percorso dalle radici delle piante, nel quale si sviluppa il profilo del suolo, che nelle fasi iniziali della pedogenesi è molto calcareo. La dissoluzione dei carbonati procede attraverso una loro redistribuzione all'interno dei suoli, che porta alla formazione di orizzonti di accumulo calcico secondario. I suoli dell'altopiano su calcari duri si sono evoluti su terra rossa, e presentano in orizzonti profondi di accumulo illuviale dell'argilla (orizzonti argillosi), anche se spesso questi sono discontinui e localizzati nelle fessure della roccia. I suoli dei ripiani e dei versanti di raccordo a calcareniti hanno profilo diverso, oltre che per redistribuzione dei carbonati, anche per melanizzazione: hanno cioè un orizzonte superficiale di colore scuro, arricchito in sostanza organica (epipedonmollico).

6.2. STATO DELL'ARTE

Negli ultimi anni, la letteratura scientifica si è arricchita di contributi sullo studio della qualità dell'aria, che hanno favorito lo sviluppo di sistemi innovativi di monitoraggi a elevata sensibilità ed accuratezza per il rilevamento degli agenti inquinanti e tossico nocivi, presenti nel particolato solido aerodisperso in atmosfera [WHO/UNEP, 1992]. La conoscenza delle concentrazioni delle potenziali sostanze tossico nocive nel particolato è fondamentale per conoscere le sorgenti e cause del superamento dei livelli d'inquinamento e, quindi, dare informazioni per quantificare la durata dell'esposizione della popolazione umana e definire strategie di mitigazione.

La determinazione nel particolato solido aerodisperso degli elementi in tracce rappresenta un parametro molto importante nel valutare le possibili implicazioni sulla salute pubblica, in quanto anomale concentrazioni sono poco tollerate dagli organismi e producono ripercussioni sull'ambiente e sulla salute. Il particolato fine (PM₁₀ e PM_{2,5}) può penetrare in profondità nel tratto respiratorio di persone e animali [ISO/TC, 1991].

Difficoltà incontrate nell'analizzare concentrazioni molto basse di milligrammi di polvere rappresentano il principale problema da superare per ottenere risultati corretti sulle concentrazioni degli elementi in traccia nel range di $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ai fini di una analisi della distribuzione di queste sostanze sia a scala locale che nazionale [Rizzio, et al., 2000]. Nelle frazioni dimensionali relative al PM₁₀ e PM_{2,5}, un singolo filtro campionato con un impattore alto volume può contenere solamente poche centinaia di microgrammi di particolato atmosferico, per cui la differenza di peso del particolato sul filtro sul peso totale del filtro è di difficile valutazione.

In questo studio, si è cercato di superare questo limite, valutando la composizione del particolato rispetto ai volumi d'aria campionati, evitando, così, di introdurre l'elevato errore relativo alla pesata. In tal modo, le accurate analisi degli elementi in traccia nel particolato atmosferico consentono di conoscere le concentrazioni degli elementi presenti e valutare, quindi, il carico critico (stima quantitativa dell'esposizione a uno o più inquinanti, al di sotto della quale non avvengono effetti dannosi significativi sugli elementi sensibili dell'ambiente, in accordo con le attuali conoscenze [www.ispramambiente.gov.it] sulle matrici naturali e ambientali).

La determinazione degli elementi in traccia nel particolato solido aerodisperso campionato su filtri richiede un'accurata valutazione sulle procedure analitiche adottate. In questo studio, è stata messa appunto una metodologia per la determinazione degli elementi in traccia e terre rare nel particolato, utilizzando uno spettrometro plasma massa accoppiato induttivamente (ICP-MS), che ha permesso l'analisi quantitativa di diciotto elementi e metalli (B – Na – Mg – Al – K – Ca – Ti – V – Cr – Mn – Fe – Ni – Cu – Zn – Sr – Sn – Ba – Pb) e quattordici terre rare (La – Ce – Pr – Nd – Sm – Eu – Gd – Tb – Dy – Ho – Er – Tm – Yb – Lu).

6.3. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO

Il particolato solido aerodisperso è stato campionato per due mesi consecutivi nell'estate del 2010 (dal 1 maggio al 2 luglio), presso il centro ENEA di Trisaia (Comune di Rotondella, Matera). I campioni di particolato sono stati raccolti su filtri in fibra di quarzo (Pallflex® Air Monitoring Filters Tissuquartz™ Filters 2500 QAT-UP, di dimensioni 20X25 cm), mediante pompa di aspirazione di due campionatori alto volume Graseby Andersen trasportati nel sito (foto di Fig. 136): un campionatore per raccogliere particelle di PM_{2,5} ed uno per raccogliere particelle di PM₁₀. La raccolta su filtro è stata effettuata in continuo per 23 ore e 30 minuti, per tutti i giorni della campagna di misura. Nell'area di campionamento erano presenti anche altri strumenti, per una campagna completa di misurazione e raccolta dati, tra cui un FAI HYDRA per campionare particelle di particolato atmosferico su filtri in teflon (PALL TEFLO W/RING), che sono stati, successivamente, analizzati al Microscopio Elettronico a Scansione. Tutti gli strumenti sono stati regolati con l'ora solare (UMT+1).



Fig. 136. Foto degli impattori Andersen ed in mezzo dietro il FAI HYDRA (identificato da lettera A).

6.4. CAMPAGNA DI MISURA



Il Centro di Ricerche si estende per circa 100ha in agro nel Comune di Rotondella, a circa 4 km dal mare Ionio (mappa di Fig. 137) ed a quota variabile da 12 a 35 m s.l.m., sull'area dei terrazzi marini a ridosso della pianura costiera, in prossimità del fiume Senni e del bosco Pantano di Policoro, che rappresenta una barriera vegetale, impedendo la risospensione delle sabbie della costa. Il clima della zona, fortemente influenzato dalla vicinanza al mare, presenta caratteri di spiccata mediterraneità.

Fig. 137. Ubicazione del centro ENEA Trisaia.

6.4.1. Condizioni climatiche durante il campionamento

Dalla stazione meteorologica La Martella dell'ARPA Basilicata di Matera (40°66'08.49" N – 16°53'76.72" E) si sono acquisiti i dati meteorologici del periodo di campionamento. Dal Grafico 31A e B, si può osservare che la direzione del vento cambia continuamente a causa della vicinanza di mare e collina. Nei due mesi di campionamento non si sono registrati eventi piovosi da influire sul campionamento (Grafici 32 e 33). Valori elevati di umidità relativa (Grafico 32B ca. 85% la massima) si sono avuti per tutto il periodo. Per quanto riguarda la temperatura, ha seguito un andamento abbastanza irregolare per tutto il mese di maggio (Grafico 32A) per poi stabilizzarsi nel mese di giugno (Grafico 33A).

Il 24 maggio mancano i dati per un abbassamento di corrente degli strumenti di monitoraggio (Grafico 32 A e B).

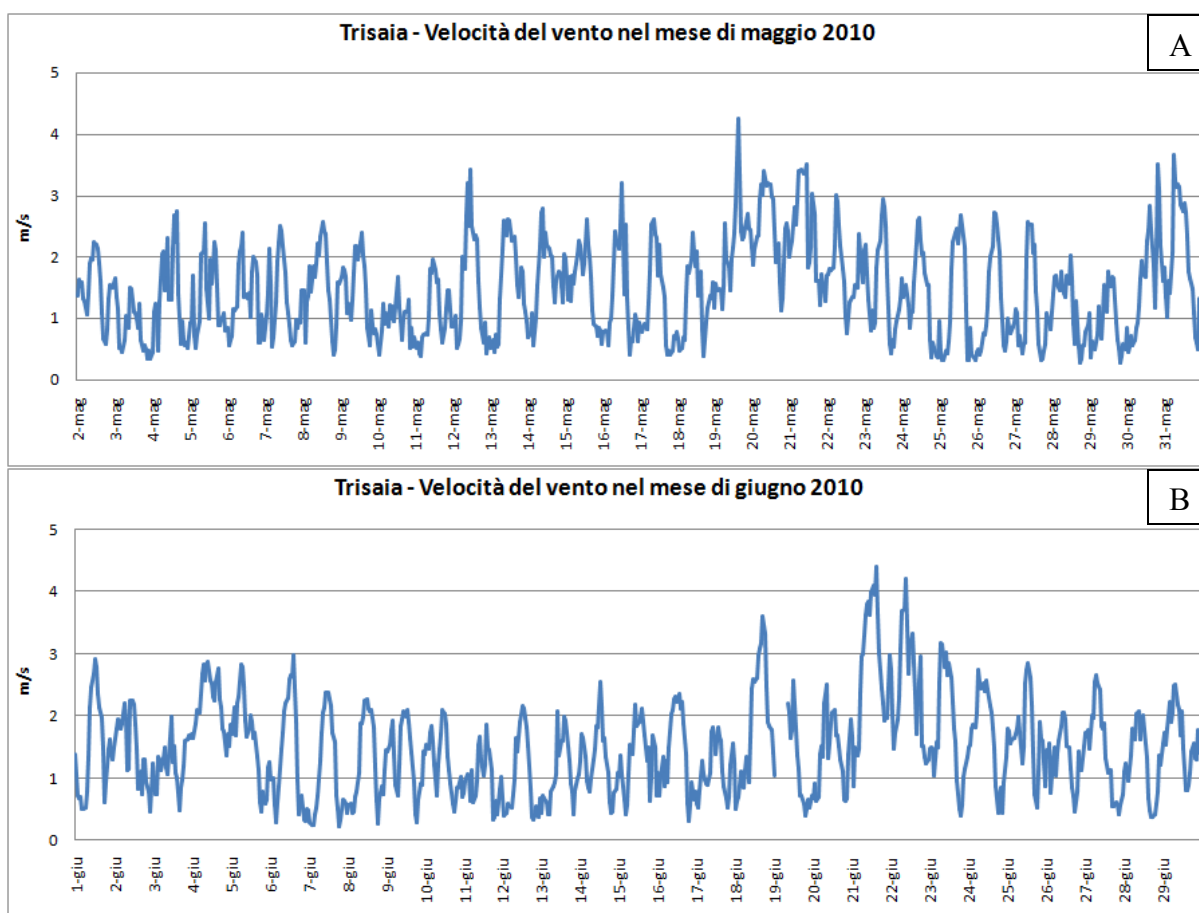


Grafico 31. Andamento dell'intensità del vento sulla media giornaliera nel mese di maggio (A) e nel mese di giugno (B) 2010, presso la stazione meteorologica ARPAB [ARPA Basilicata – bollettini agrometeorologici].

Capitolo 6

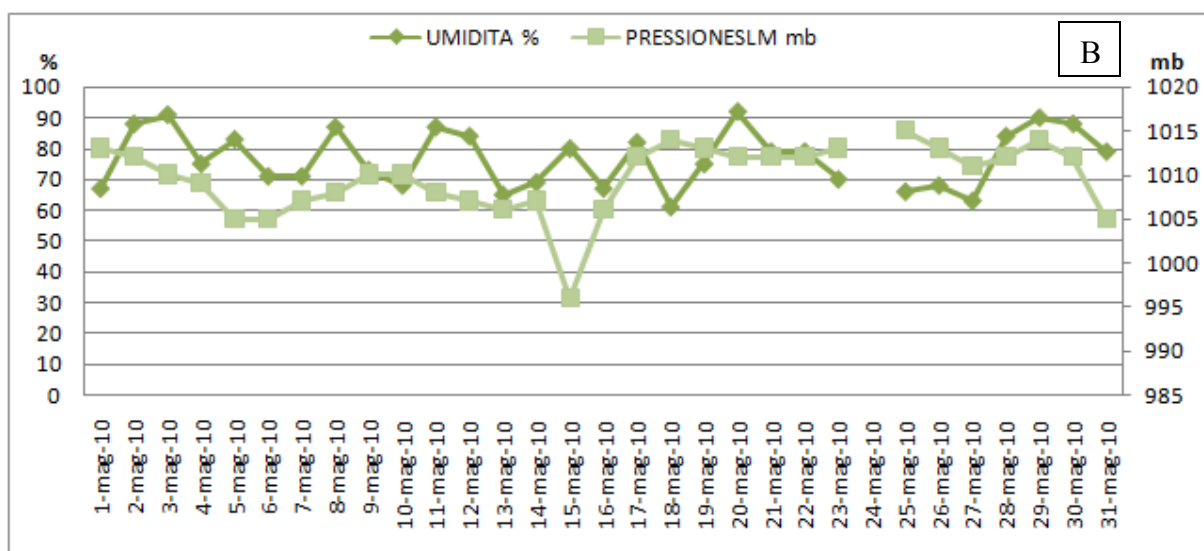
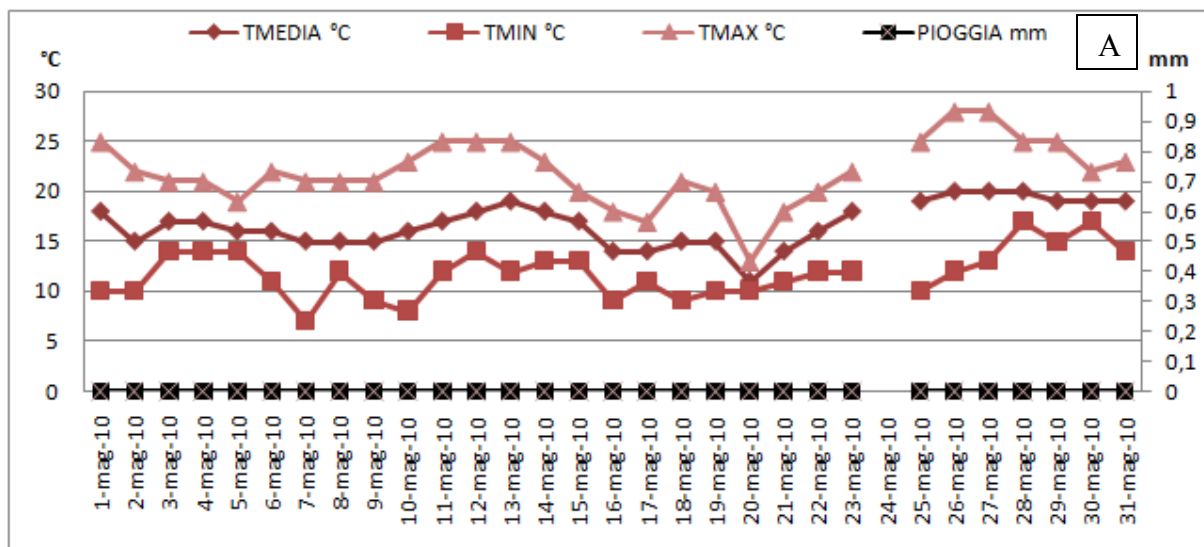


Grafico 32. Andamento di temperatura media giornaliera ed eventi di pioggia (A); umidità istantanea e pressione (B) nel mese di maggio 2010 presso la stazione meteorologica ARPAB [ARPA Basilicata – bollettini agrometeorologici].

Capitolo 6

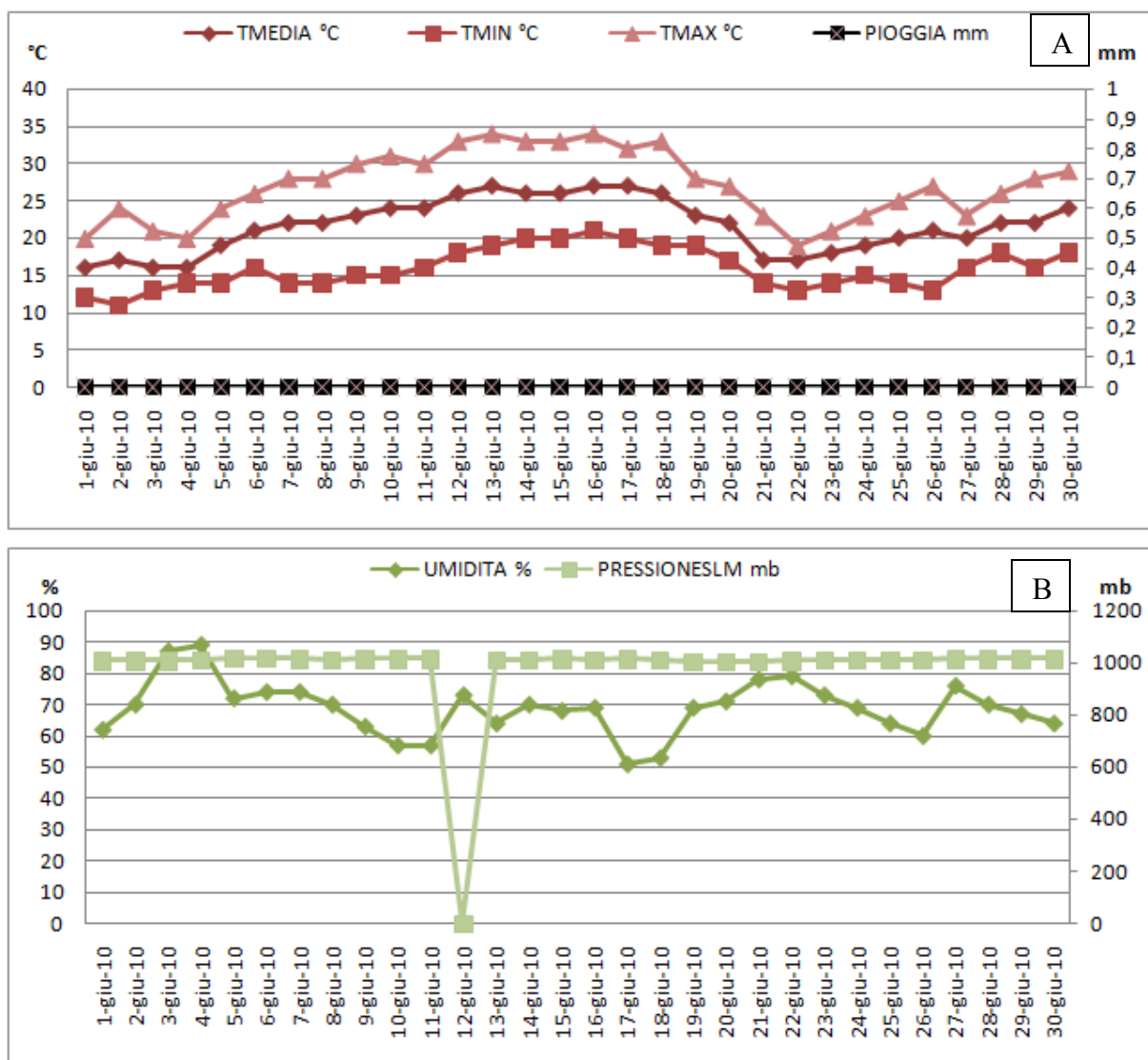


Grafico 33. Andamento di temperatura media giornaliera ed eventi di pioggia (A); umidità istantanea e pressione (B) nel mese di giugno 2010 presso la stazione meteorologica ARPAB [ARPA Basilicata – bollettini agrometeorologici].

6.4.2. Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPAB del particolato emesso durante le attività di campionamento

In Tabella 26 si possono osservare i dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio dell'aria dell'ARPAB di Matera, nel periodo di campionamento maggio e giugno 2010. Le stazioni prese in considerazione sono state La Martella e Ferrandina, perché entrambe forniscono i dati di PM₁₀, mentre Pisticci e Viggiano, nonostante vicina alla zona di campionamento non eseguono monitoraggi di particolato (Fig. 138). Nel mese di maggio, le concentrazioni di particolato sono state molto basse, senza superare i limiti giornalieri imposti dalla legge. A metà del mese di giugno, invece, in entrambe le stazioni di monitoraggio, la concentrazione di particolato hanno superato due volte i limiti (nelle giornate 13 e 16 giugno 2010), mantenendosi elevate nei due giorni precedenti e successivi. Ciò ha fatto ipotizzare l'origine transfrontaliera e quindi un evento sahariano, poi confermato dai dati analitici. Essendo l'area di monitoraggio a basso impatto antropico, le concentrazioni medie di particolato sono generalmente basse e gli eventi sahariani riconosciuti, nonostante il superamento dei limiti per due giorni, non producono un incremento della media mensile del particolato rilevato, per cui non possono essere considerati eventi di alto rischio. Per cui l'area, secondo i criteri dell'ISPRA, rientra fra i criteri a bassi critici inquinanti [www.isprambiente.gov.it].

Particolato < 10µm (PM ₁₀)	Media mensile maggio'10	Superamenti (50 µg/m ³) maggio 2010	Media mensile giugno'10	Superamenti (50 µg/m ³) giugno 2010	Media annuale 2009
La Martella	11	0	17	1 (13 giugno)	16
Ferrandina	12	0	18	1 (16 giugno)	17

Tabella 26. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Matera nel periodo di campionamento nei mesi di maggio e giugno 2010 [ARPA Basilicata – bollettino quotidiano della qualità dell'aria].

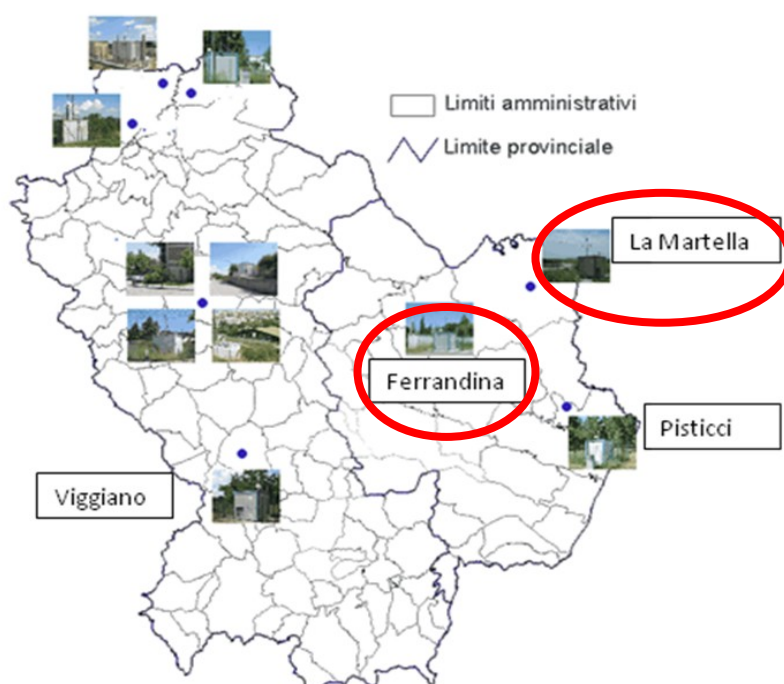


Fig. 138. Stazioni di monitoraggio dell'ARPA Basilicata [ARPA Basilicata – bollettino quotidiano della qualità dell'aria].

6.4.3. Considerazioni sui contributi transfrontalieri

Le traiettorie del vento sono state create utilizzando il software online NOAA HYSPLIT MODEL – GDAS Meteorological Data (vedi Capitolo 5 paragrafo 5.5.3).

Analizzando le traiettorie del vento di tutti i giorni della campagna di misura e raccolta dati, ed escludendo i giorni di brezza, si sono potute identificare due principali direzione del vento:

- da SUD, ad esempio a metà giugno;
- da NORD, soprattutto nel mese di maggio.

Direzione del vento da NNW

Dall'immagini A di Figura 139, un esempio della direzione del vento proveniente da NNW nel mese di maggio 2010. Le immagini di Figura 139 confermano la provenienza del vento da NNW, ed esclude un contributo Sahariano o da spray marino, anche se ci potrebbe essere la possibilità di una provenienza di aerosol marino dal Tirreno.

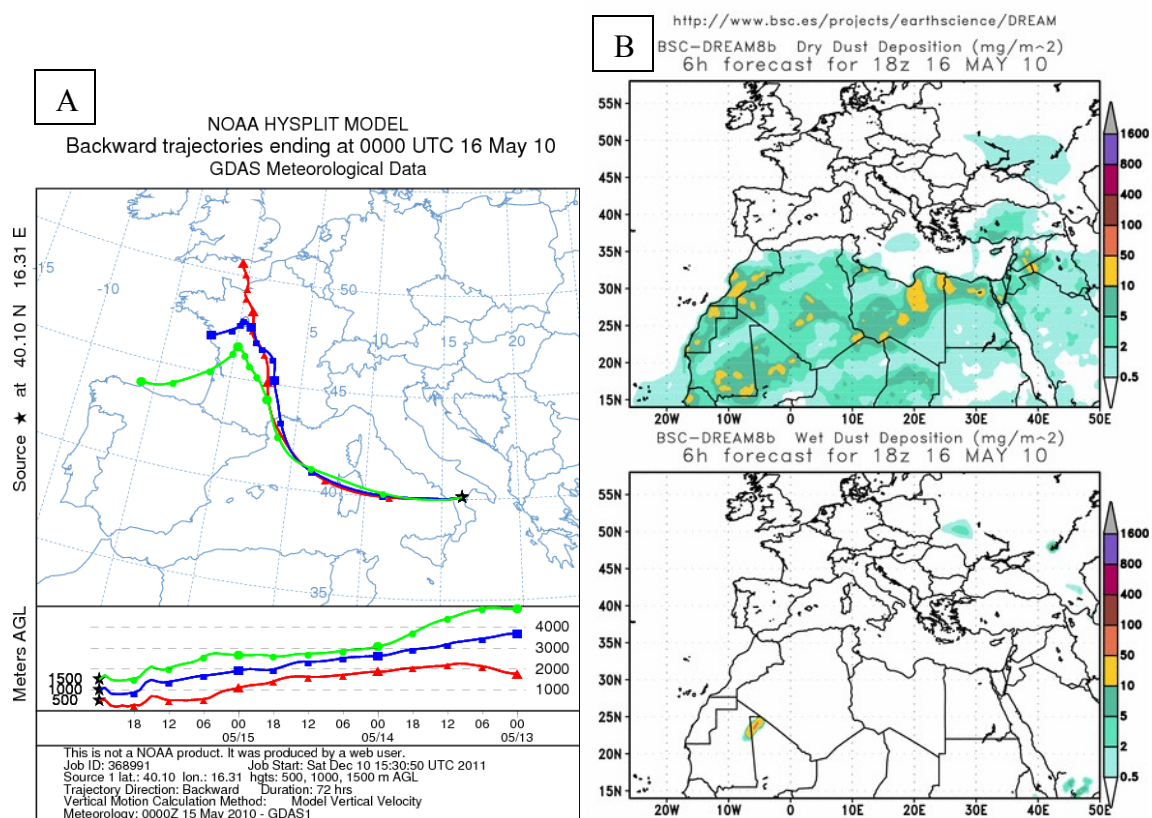


Fig. 139. A) Traiettorie del vento del giorno 16 maggio 2010 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 16 maggio 2010 [Software online RSC BSC].

Direzione del vento da SSE

Dalle immagini di Figura 140, un esempio della direzione del vento proveniente da S nel mese di giugno 2010. Queste ultime immagini, invece, testimoniano un apporto marino e confermano, soprattutto, l'evento sahariano che si è avuto nel mese di giugno 2010.

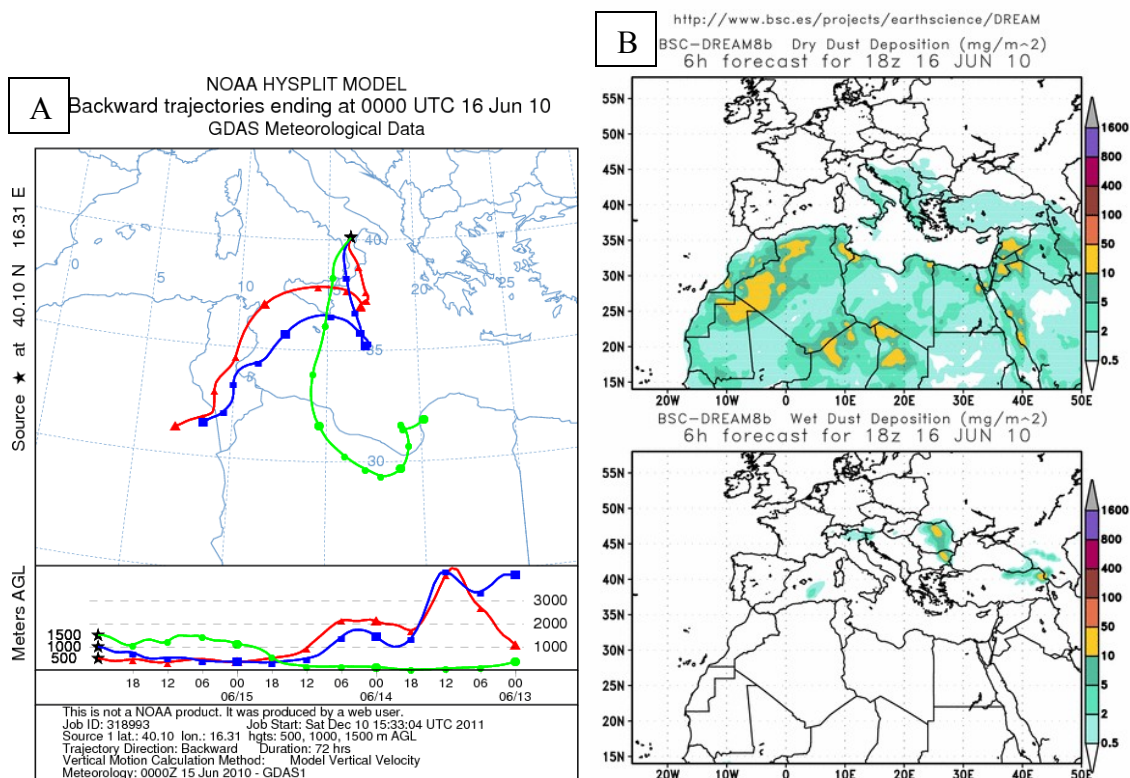


Fig. 140. A) Traiettorie del vento del giorno 16 giugno 2010 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 16 giugno 2010 [Software online RSC BSC].

6.5. METODOLOGIA ANALITICA

6.5.1. Osservazioni al Microscopio ottico a luce riflessa

In fase preliminare i filtri in teflon (PALL TEFLO W/RING), campionati con il FAI, sono stati osservati al microscopio ottico a luce riflessa presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara. I filtri sono completamente pieni di particelle. Si osservano poche particelle di dimensioni più grandi rispetto al diametro di campionamento, di colore rosso/nero, probabilmente di sostanza organica o carboniosa (Fig. 141 A e B).

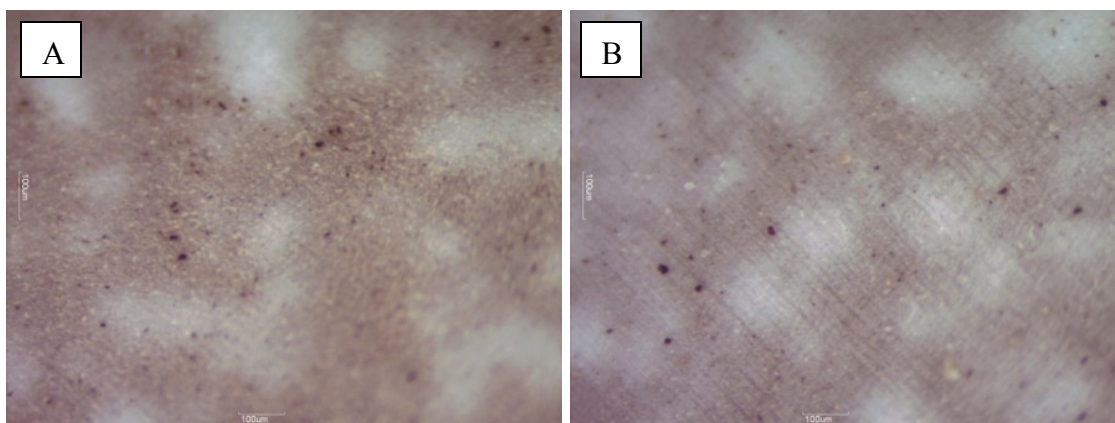


Fig. 141. Foto al microscopio ottico a luce riflessa di un filtro con particelle PM_{10} (A) ed un filtro con particelle $PM_{2.5}$ (B).

6.5.2. Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione

Per le analisi al SEM, sono stati utilizzati i campioni in teflon (PALL TEFLO W/RING) campionati con il FAI. La preparazione dei campioni è stata esposta nel Capitolo 4.

Sono state osservate diverse classi morfologiche: particelle aciculari (Fig.142A), particelle singole aventi morfologia ben definita con angoli vivi (Fig. 142B), particelle arrotondate (Fig. 142C) ed agglomerati di particelle (Fig. 142D). La maggior parte di particelle selezionate è stata classificata come particelle a morfologia ben definita con angoli vivi (ca. 60%), un'altra buona parte con morfologia aciculare (ca. 25%), una parte minore come particelle arrotondate (ca. 10%) ed una minoranza come agglomerati di particelle (ca. 5%).

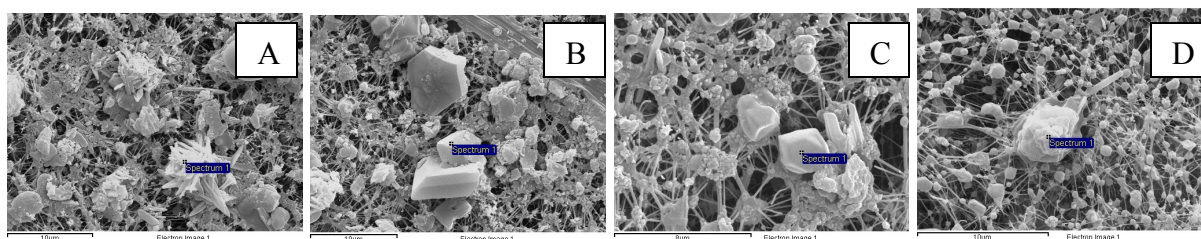


Fig. 142. Immagini di particelle rappresentative delle classi morfologiche individuate dalle osservazioni al SEM: particelle aciculari (A), con angoli vivi (B), arrotondate (C), agglomerati di particelle (D).

La composizione dell'aerosol di singole particelle è stata determinata, sempre qualitativamente, dall'utilizzo della microanalisi a raggi X "EDS", identificando la presenza dei seguenti elementi: C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn e Fe.

E' stato possibile distinguere due diverse categorie di particelle:

- particolato *inorganico*, prevalentemente costituito da un aggregato di particelle di varia natura, tra cui allumino silicati di rocce cristalline (Fig. 143A), nitrati (Fig. 143B) e carbonati (Fig. 143C);
- particolato *organico* caratterizzato da particelle singole di diverse dimensioni, anche se in alcuni casi, possono costituire aggregati. Queste particelle, oltre che da carbonio, sono chimicamente caratterizzate da concentrazioni significative di potassio e fluoro. Le morfologie sono caratteristiche di particelle organiche classificabili come pollini, spore, muffe e batteri (Fig. 143D).

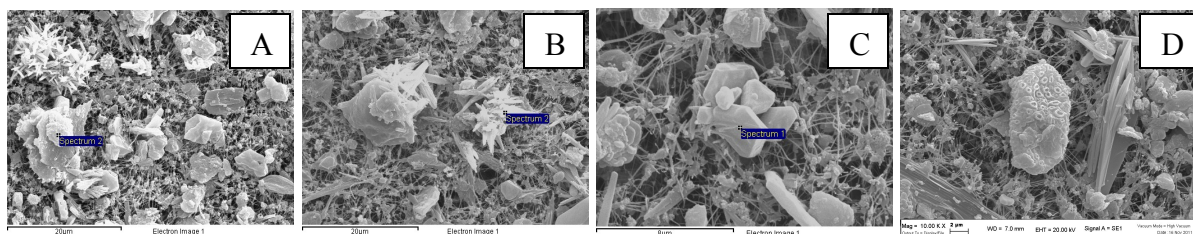


Fig. 143. Immagini di particelle rappresentative allumino silicati (A), nitrati (B), carbonati (C) e particelle organiche (D).

Le osservazioni al SEM hanno reso evidente la non omogeneità dei campioni, in termini di abbondanza e tipologia di particelle rilevate. Si può, infatti, osservare dalle immagini di Fig. 144, che tra i filtri che raccolgono particelle grossolane (PM_{10}) ed i filtri che raccolgono particelle fini ($PM_{2,5}$), c'è una differenza in termini di abbondanza di concentrazione di particelle sul filtro, infatti, sui filtri del PM_{10} , sia per il campione D, che per il G, le particelle sono presenti in concentrazione maggiore rispetto che sui filtri del $PM_{2,5}$. Inoltre, sono state prese immagini di due campioni (D e G) non omogenei fra loro in quanto a concentrazione di particolato sul filtro. Si osserva, chiaramente, che il campione G ha una concentrazione di particelle maggiore del campione D. In questi giorni di campionamento (soprattutto il 15 giugno 2010), il sito test è stato soggetto all'arrivo di un evento di sabbie sahariane, riconosciuto dalle analisi in backward trajectories (paragrafo 6.4.3. – Fig. 140), dalle immagini al SEM (Fig. 144 – Campioni G sia di PM_{10} che $PM_{2,5}$) e successivamente dalle analisi in ICP-MS. L'osservazione delle immagini al SEM-EDS permette di riconoscere particelle transfrontaliere di origine saharina, sia dalla forma non perfettamente quadrata delle particelle silicatiche, che dalla composizione chimica qualitativa ottenuta grazie alla microanalisi a raggi X [Matassoni, et al., 2010].

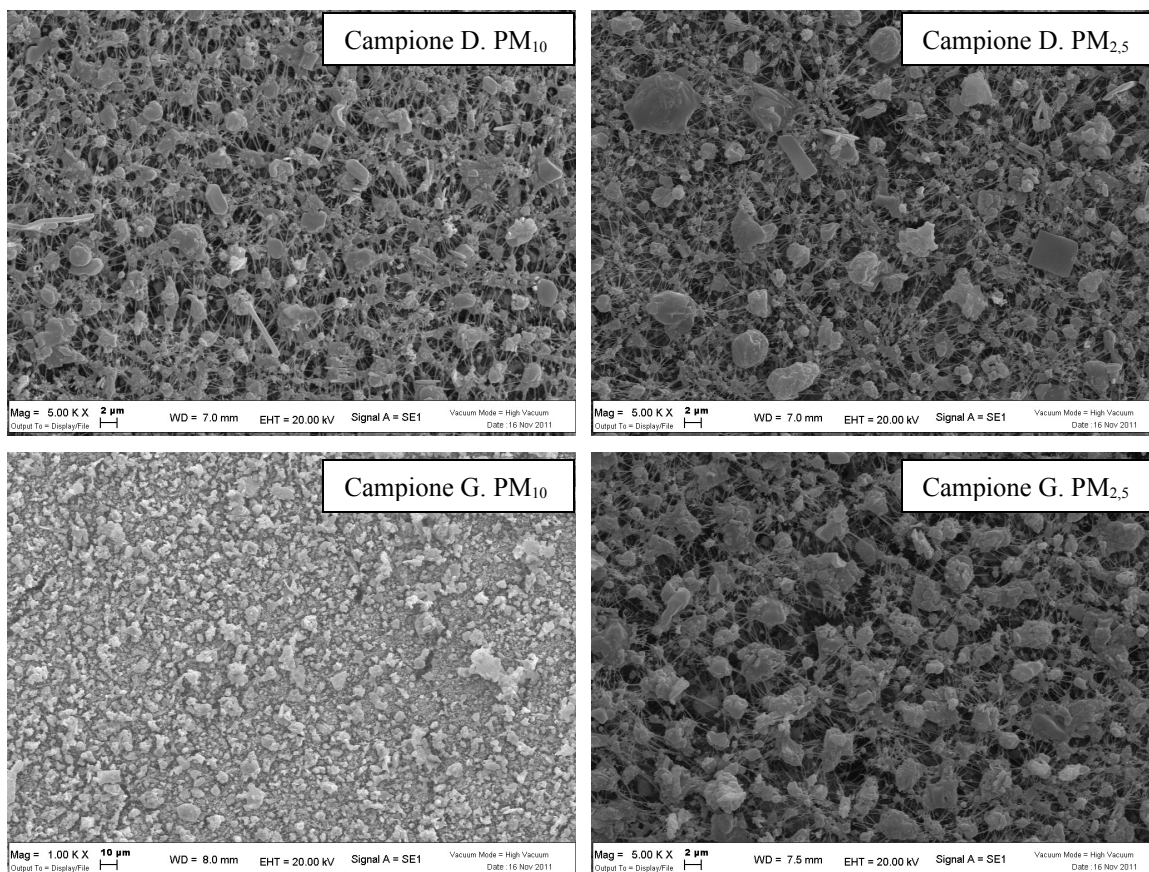


Fig. 144. Immagini di particelle campionate su filtri a diversa granulometria (PM₁₀ e PM_{2,5}) rappresentanti due campioni diversi:

D5 (del giorno di campionamento del 28 maggio 2010, con direzione del vento da est – nord est) e G2 (del giorno di campionamento del 15 giugno 2010, con direzione del vento da sud).

Tutti i campioni sono comunque caratterizzati da una forte prevalenza del contributo di particelle inorganiche (> 90 %) sul particolato organico (< 10 %) (Grafico 34).

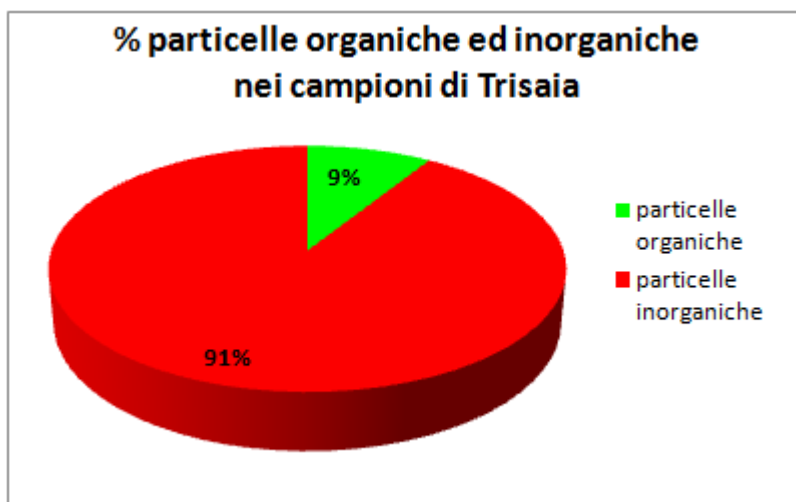


Grafico 34. Percentuale di particelle organiche ed inorganiche nei campioni di Trisaia, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

Le particelle inorganiche sono costituite da una prevalenza di minerali allumo silicatici, soprattutto nel mese di giugno. Nel mese di maggio, ma in quasi tutti i filtri, sono presenti minerali aciculari di nitrati di Calcio e Sodio. Rare sono le particelle di solo quarzo e poche le particelle carbonatiche di Calcio e Magnesio.

- Sono presenti rare particelle di cloruri di calcio di forma arrotondata (Fig. 145) compatibile con un'origine eolica; sono presenti particelle di solo Sodio (Fig. 148) hanno forma squadrata con angoli vivi. Sono state osservate anche particelle di Sodio e Magnesio (Fig. 149).
- La morfologia dei cristalli di nitrato di sodio e calcio è aciculare (Fig. 146), ovvero costituita da un agglomerato ben ordinato di aghi, e sembrano derivare dalla precipitazione chimica. Tali particelle hanno diverse forme e sono presenti sia nella frazione grossolana del PM₁₀ che in quella fine del PM_{2,5}. Particelle di Sodio aggregate anche con piccoli cristalli di calcite cripto cristallina, sembrano di derivazione locale. Hanno una morfologia aciculare, costituita da sottili lamelle, tipica dei fillosilicati, che spesso costituiscono aggregati policristallini. Essendo i nitrati trasparenti ai raggi X è presumibile che le particelle che non danno segnale chimico ed hanno basse concentrazioni di carbonio, siano probabilmente nitrati.
- Le particelle carbonatiche sono costituite essenzialmente da carbonato di Calcio (Fig. 147)
- Le particelle allumo silicatiche (Fig. 150 e 151) sono rilevabili da elevate concentrazioni di alluminio maggiormente nei filtri di raccolta del PM₁₀ e soprattutto nel campionamento del mese di giugno (Fig. 151), che possono rappresentare particelle di provenienza transfontiera dal deserto del Sahara. Da letteratura, infatti, agglomerati di particelle di minerali feldspatici vengono associate ad un'origine desertica, in caso di trasporto a lungo raggio [Guinot, et al., 2007;]. Queste particelle sono costituite anche da sodio, calcio, magnesio, potassio, ferro.
- Rare sono le particelle metalliche, di solito di dimensioni piccolissime, che potrebbero derivare dall'inquinamento antropico. Data l'elevata densità di queste particelle, esse ricadono rapidamente al suolo e non rimangono in sospensione.

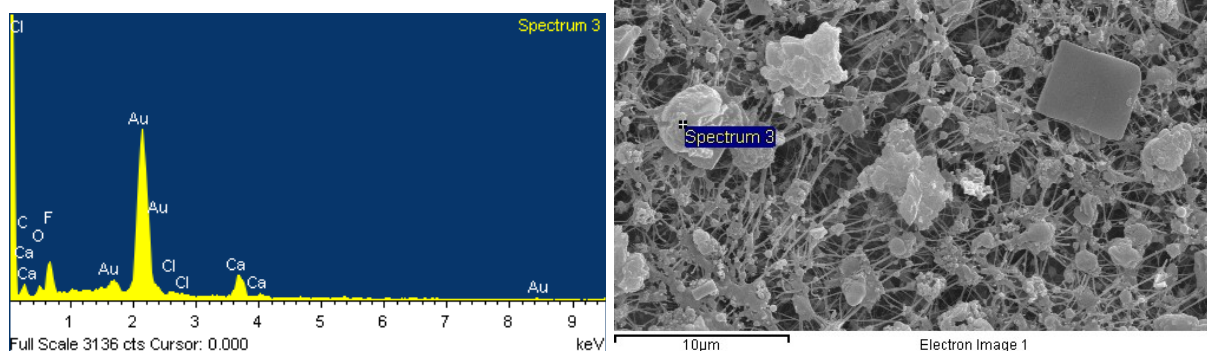


Fig. 145. Grafico e foto di particelle di cloruro di calcio.

Capitolo 6

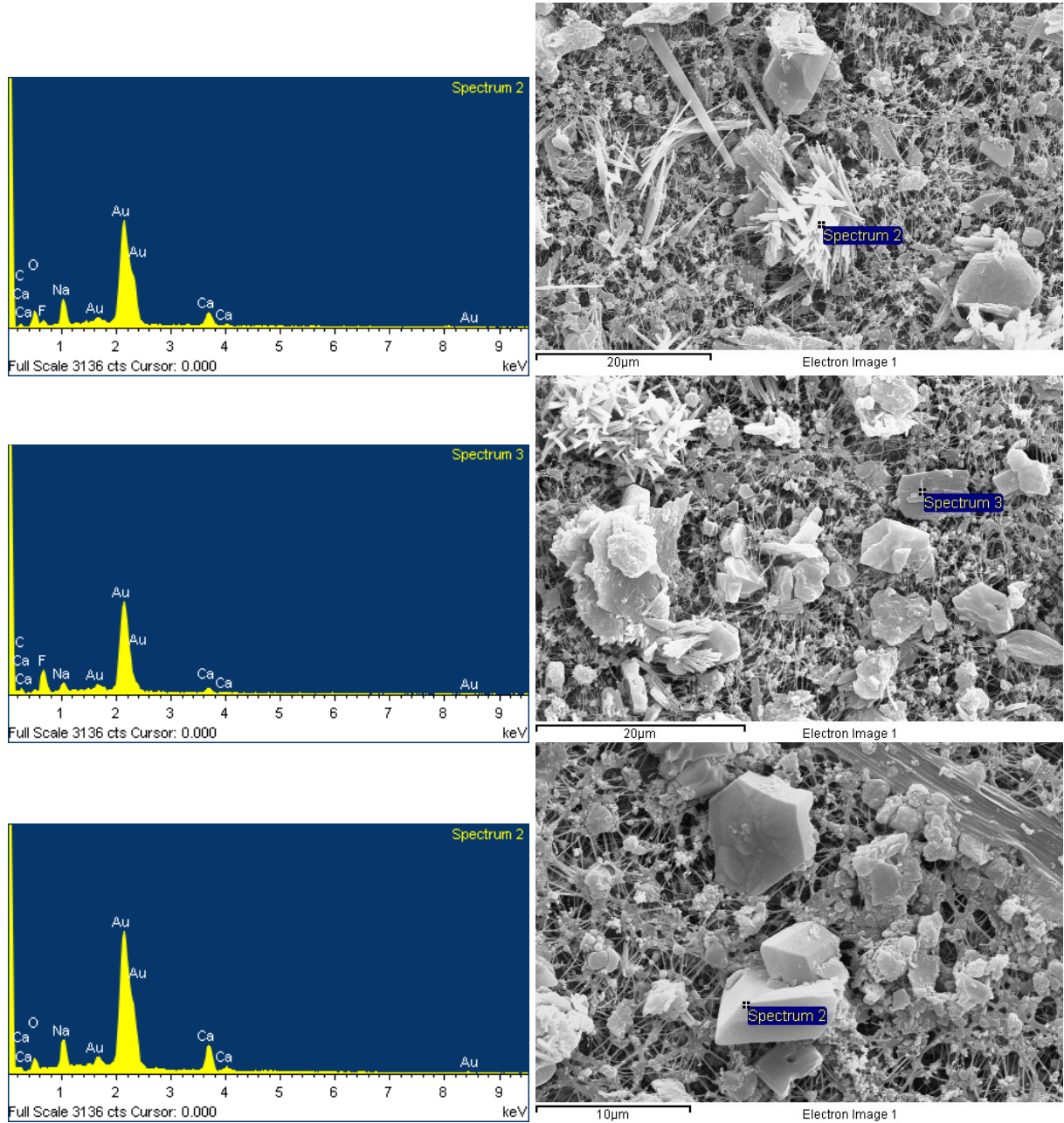


Fig. 146. Grafici e foto di particelle di sodio e calcio.

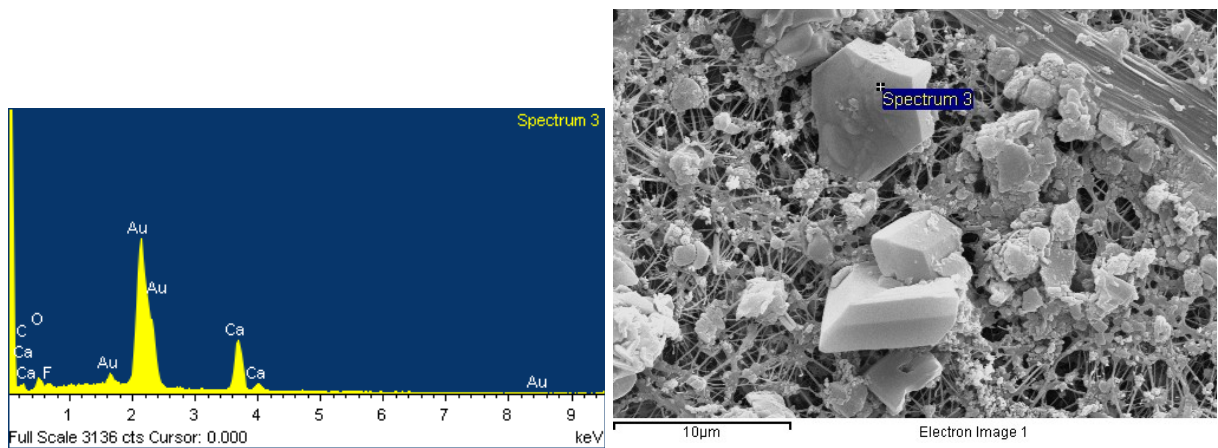


Fig. 147. Grafico e foto di particelle di calcio.

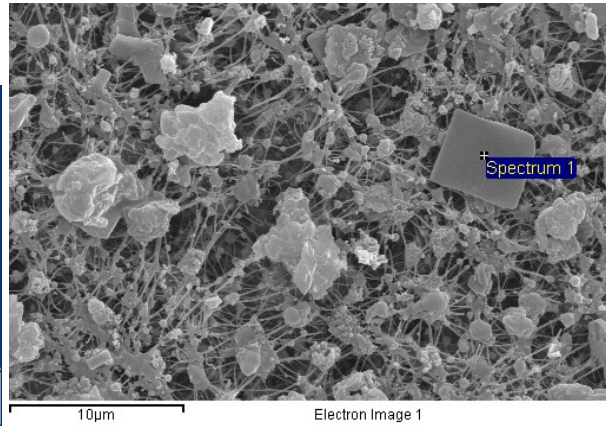
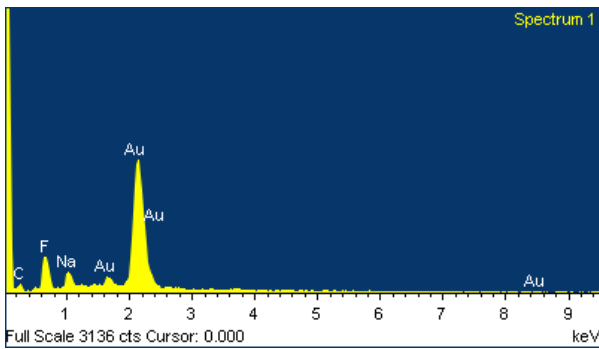


Fig. 148. Grafico e foto di particelle di sodio.

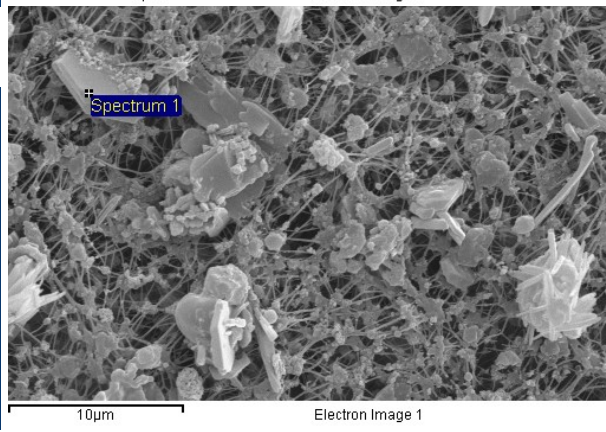
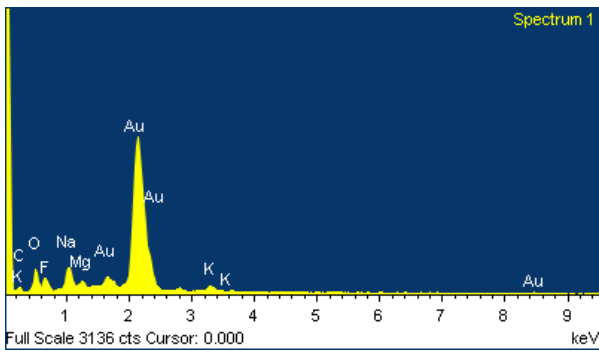
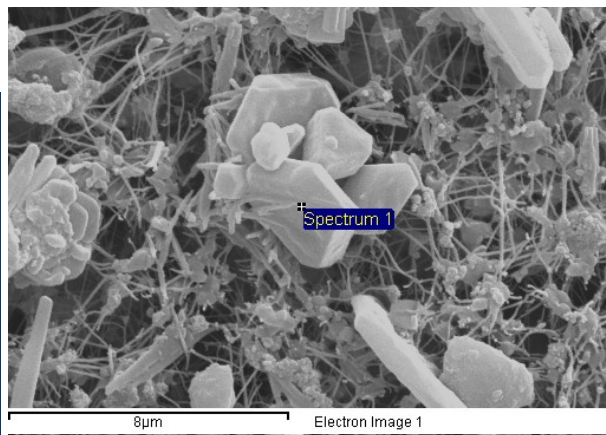
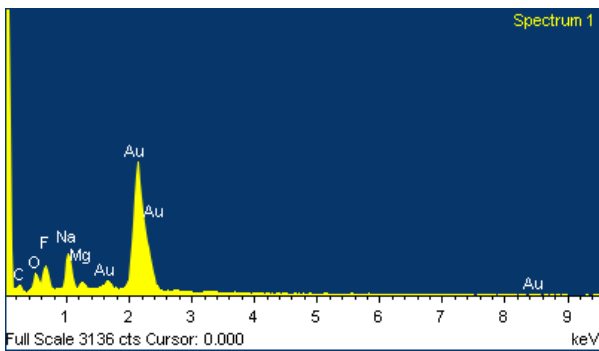


Fig. 149. Grafici e foto di particelle di sodio e magnesio.

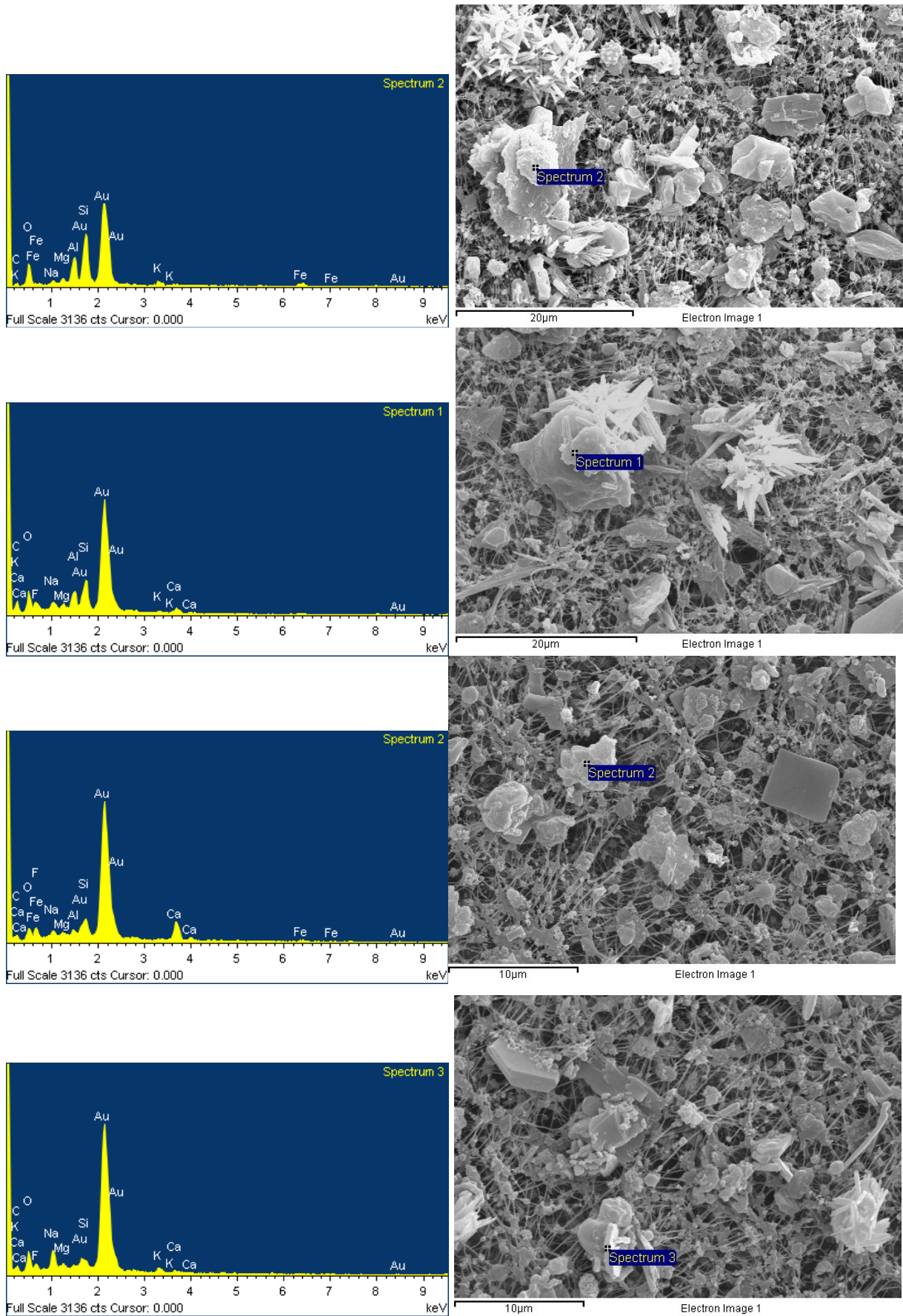


Fig. 150. Grafici e foto di particelle allumosilicatiche.

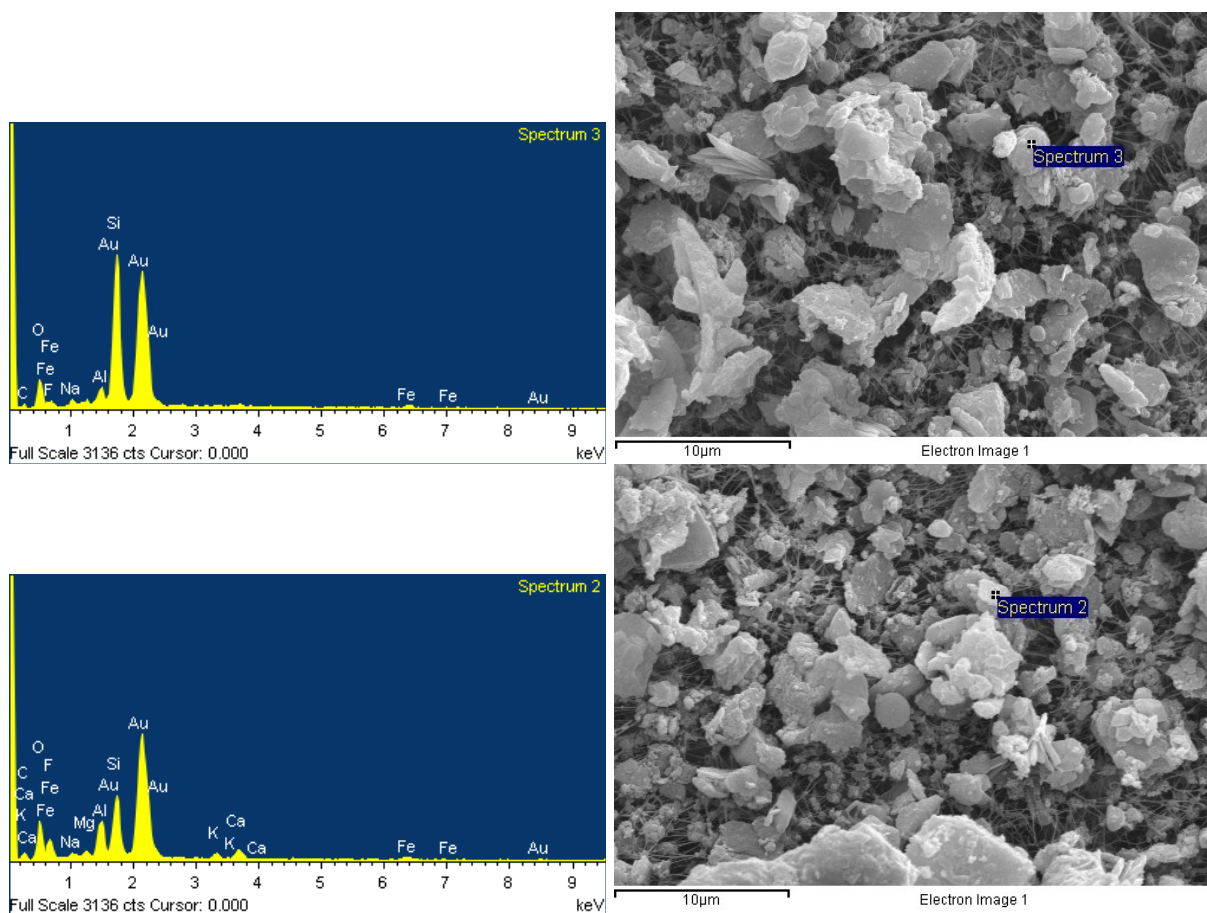


Fig. 151. Grafici e foto di particelle allumo silicatiche (sahariane).

Una stima percentuale, su base modale, della frazione inorganica, osservata dalle immagini al Microscopio Elettronico a Scansione, mostra una differenza sostanziale nella presenza, in percentuale, dei minerali allumo silicatici nei campioni prelevati nei due mesi estivi (Grafici 35 e 36). Nei campioni del mese di giugno, infatti, questi minerali sono presenti in quantità superiore (64%) rispetto ai campioni del mese di maggio (18%), ciò potrebbe far ipotizzare un evento transfrontaliero che ha arricchito questi campioni di particelle inorganiche non originatesi in loco. La presenza di carbonati, rappresentanti del risollevarmento crostale locale, non è il maggior contributo delle particelle inorganiche in entrambi i mesi, anche se comunque sempre presente. Dai Grafici 35 e 36, si osserva una notevole differenza nei campioni dei due mesi estivi nella presenza in percentuale della concentrazione di nitrati di calcio e sodio che è molto più evidente nei campioni del mese di maggio, probabilmente anche a causa degli eventi piovosi del periodo.

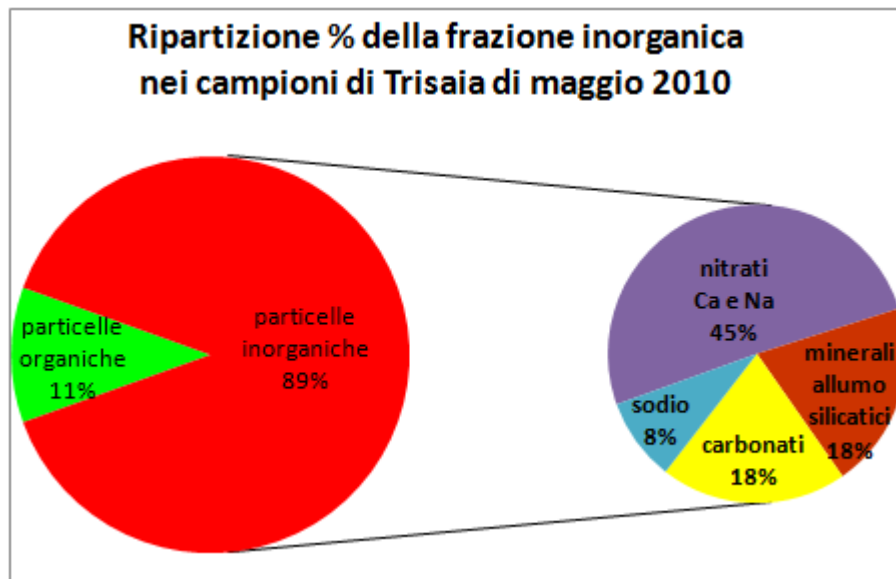


Grafico 35. Ripartizione percentuale della frazione inorganica nei campioni di maggio 2010 di Trisaia, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

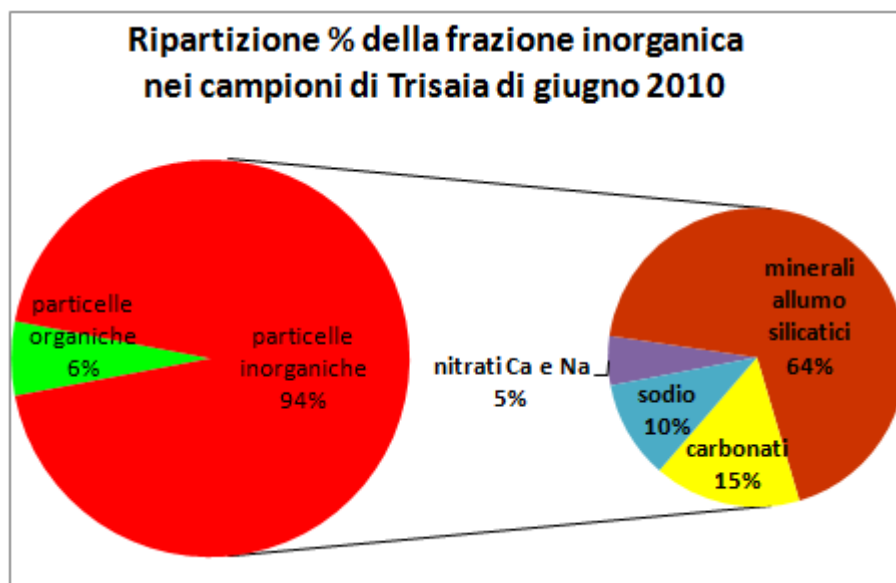
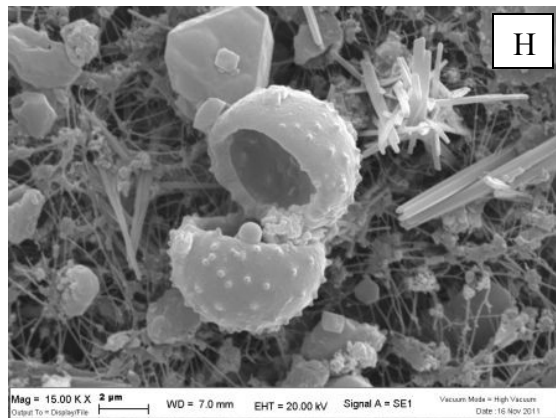
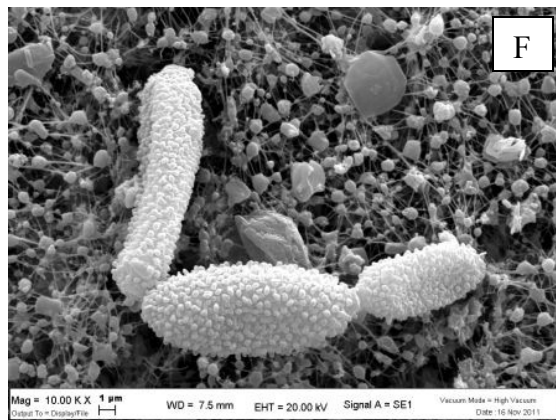
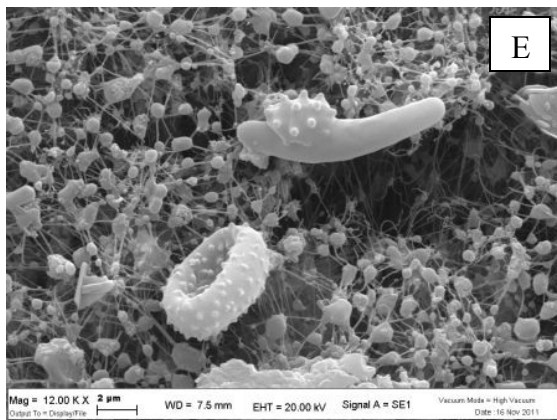
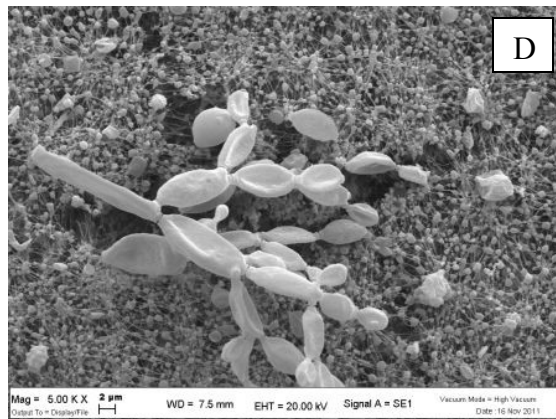
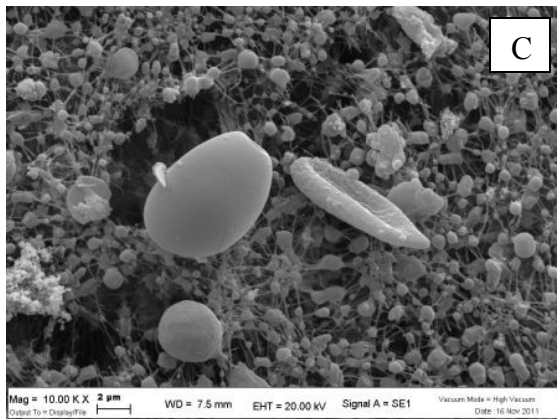
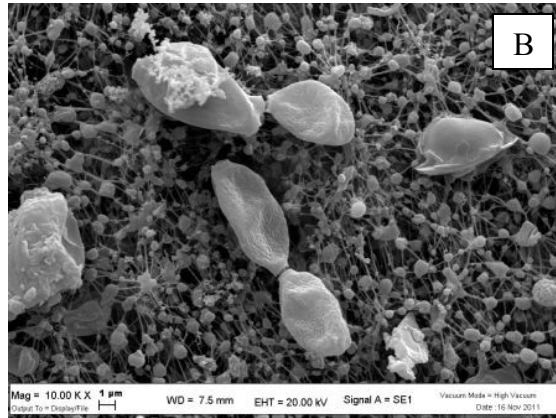
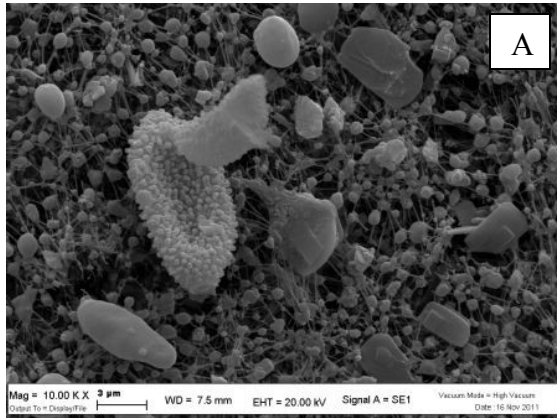


Grafico 36. Ripartizione percentuale della frazione inorganica nei campioni di giugno 2010 di Trisaia, ricavata dall'analisi qualitativa al SEM-EDS.

Per quanto riguarda il *particolato solido organico* non è presente in elevata quantità, ma quello osservato è costituito prevalentemente da pollini di diverse forme e dimensioni (Fig. 152).

Capitolo 6



I

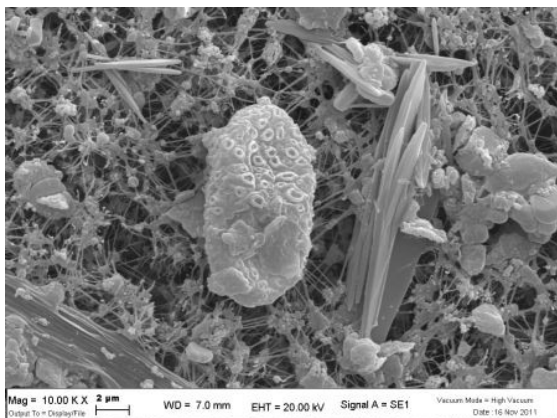


Fig. 152. Foto di particolato organico: funghi, muffe e batteri.

Dalla Figura 152, si può osservare che i pollini presenti sui filtri hanno generalmente piccole dimensioni $\leq 10 \mu\text{m}$, ma di forme diverse. La maggior parte di essi può essere definita “monade”, ovvero costituiti da singoli granuli di polline. Le immagini A, B, C, D, E, G, H, I di Figura 152, rappresentano pollini di forma sferoidale o allungata di piccole dimensioni, definiti “anidri”, perché schiacciati. Mentre l’immagine F rappresenta pollini, che sembrano essere “idrati” perché di forma rotondeggiante anche se allungata.

Da una prima indagine al SEM dei campioni di Trisaia, si nota subito che i pollini campionati sono diversi dai pollini osservati sui filtri prelevati durante le attività agricole nel mezzano (Capitolo 5), questo denota una diversità di pollini, non solo secondo il periodo di campionamento, ma anche in base alla zona di prelievo.

Nei Grafici 37 e 38 sono rappresentati i pollini presenti nei giorni di campionamento ed in che concentrazione. Dati forniti dall’ARPA Basilicata presso la stazione di Potenza, unica stazione di monitoraggio dei pollini nella regione, funzionante nel periodo di campionamento.

Dal bollettino del Grafico 37, si osserva che i pollini più abbondanti sono stati quelli di frassino, quercia e graminacee, soprattutto nella prima settimana di maggio. Nella seconda settimana, la quantità di pollini nell’aria è stata consistente fino a metà mese, quando ci sono state forti piogge, che, in gran parte, hanno ripulito l’aria. Valori alti si sono, comunque, avuti per Graminacee, Oleacee, Polygonacee e Plantaginacee. In seguito alle precipitazioni, la carica pollinica è notevolmente diminuita, tuttavia Graminacee ed Oleacee sono rimaste su valori medio/alti. Infine, la media della concentrazione giornaliera nell’aria è più che raddoppiata nell’ultima settimana del mese, grazie anche al bel tempo. Ancora una volta i valori più alti sono quelli di Graminacee ed Oleacee, soprattutto le Graminacee che si trovano nel periodo del loro massimo stagionale.

Dal bollettino del Grafico 38, si può notare che la carica pollinica totale media rimane uguale all’ultima settimana di maggio, pur avendo subito abbattimenti temporanei in alcune giornate a causa del meteo non favorevole. Sempre su livelli elevati Graminacee ed Oleacee, che calano nella metà del mese di giugno, pur avendo fatto registrare ancora concentrazioni alte. I pollini più numerosi dal 21 giugno a fine mese, sono, invece, Graminacee, Urticacee e Castagno (Fagacee), che hanno fatto registrare valori medio/alti di concentrazione.

Famiglie rilevate	3/5	4/5	5/5	6/5	7/5	8/5	9/5	10/5	11/5	12/5	13/5	14/5	15/5	16/5	17/5	18/5	19/5	20/5	21/5	22/5	23/5	24/5	25/5	26/5	27/5	28/5	29/5	30/5	31/5	
Aceraceae	2,6	2,6	2,0	1,3	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Betulaceae	1,3	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cheno- Amarantaceae	0,0	0,0	1,3	0,0	0,7	0,0	0,0	2,0	1,3	7,9	0,7	2,6	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	1,3	0,7	1,0	0,0	2,6	
Compositae	0,7	0,7	2,6	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,3	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7	1,3	1,3	0,0	2,0	0,0	1,3	
Corylaceae	20	9,9	11,9	2,0	0,7	1,3	0,7	4,6	3,3	4,0	0,7	3,3	1,3	0,7	0,0	3,3	1,3	1,3	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Cupress-Taxaceae	1,3	6,6	8,6	1,3	0,7	0,0	0,7	2,0	1,3	0,7	0,7	1,3	0,0	0,7	2,6	0,0	0,0	0,7	1,3	2,0	0,7	2,0	11,9	4,0	0,7	2,0	0,7	0,0	1,3	
Fagaceae	52	72	109	11	2,6	2,6	1,3	14	15	22	2,0	5,3	1,3	0,7	1,3	1,3	0,7	2,6	2,6	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	
Gramineae	52	30	45	32	6,6	12	13	53	41	65	44	46	19	9,2	7,9	63	35	12	31	89	15	64	87	91	102	100	49	24	92	
Oleaceae	84	100	63	11	9,2	4,6	4,6	44	45	84	24	24	17	6,6	4,6	5,9	4,6	31	38	38	6,6	30	17	37	39	30	7,9	22	26	
Pinaceae	4,0	4,6	22	4,0	1,3	0,7	3,3	1,3	2,0	0,7	1,3	0,7	1,3	1,3	0,7	2,6	4,6	0,7	0,7	8,6	3,3	11,2	1,3	4,0	2,6	12,5	3,3	5,3	2,6	
Plantaginaceae	1,3	1,3	1,3	0,0	0,7	0,7	0,0	1,3	0,7	4,0	2,0	4,6	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	1,3	2,0	0,0	0,0	0,0	2,0	5,3	2,0	2,6	5,3	2,6	0,0	
Platanaceae	0,7	0,0	3,3	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Polygonaceae	5,9	28	43	7,3	3,3	1,3	0,7	12	16	12	3,3	4,6	1,3	0,0	0,0	2,0	2,0	2,6	1,3	2,0	0,0	2,0	5,9	1,3	3,3	5,3	0,7	1,3	3,3	
Salicaceae	26	12	5,3	4,0	2,0	2,0	2,6	3,3	3,3	1,3	4,0	2,6	1,3	1,3	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Urticaceae	35	12	20	6,6	9,9	18	18	25	38	26	20	5,3	7,9	3,3	2,6	12	2,6	14	11	7,3	2,0	16	20	42	31	12	20	36	25	
Totale pollini*	410	436	637	116	56,1	56,8	57,4	201	238	280	136	122	68,6	42,9	39,6	104	62,7	99,0	106	171	37,0	139	171	222	211	245	108	98,3	176	

Grafico 37. Bollettino delle concentrazioni dei pollini a Potenza nel mese di maggio 2010, espresse in P/m³ (numero di pollini al m³)
 * Il totale comprende anche altre famiglie non riportate in tabella
 [ARPA Basilicata – bollettini pollini e spore]

Famiglie rilevate	1/6	2/6	3/6	4/6	5/6	6/6	14/6	15/6	16/6	17/6	18/6	19/6	20/6	21/6	22/6	23/6	24/6	25/6	26/6	27/6	28/6	29/6	30/6	
Betulaceae	0,7	0,0	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cheno- Amarantaceae	2,6	5,9	1,3	2,6	0,7	0,7	2,0	4,6	2,0	4,0	2,6	5,3	2,0	0,7	4,0	0,0	0,7	1,3	2,6	0,7	1,3	0,7	2,0	2,0
Compositae	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	2,0	0,7	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	0,7	0,7	1,3	0,7	0,0	0,0
Cupress-Taxaceae	0,7	0,7	0,0	2,6	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fagaceae	0,7	0,0	0,0	0,0	3,3	0,0	6,6	2,0	20	9,2	12	26	13	4,6	7,9	172	31	27	13	15	36	439	31	31
Gramineae	967	37	6,6	37	115	105	85	47	63	60	56	55	13	5,3	7,9	31	40	22	29	11	33	30	33	33
Cleaceae	41	22	1,3	12	58	26	31	14	46	18	30	24	3,3	2,6	1,3	2,0	0,7	2,0	2,6	5,3	0,0	2,0	2,0	1,3
Piraceae	1,3	2,0	0,7	4,0	4,0	8,6	1,3	0,0	2,0	0,0	1,3	1,3	0,0	1,3	0,0	0,7	1,3	0,7	0,0	0,7	2,6	1,3	1,3	1,3
Plantaginaceae	5,3	1,3	0,0	2,0	5,9	0,7	12	12	5,9	5,3	9,9	7,9	2,6	7	1,3	7	3,3	5,9	1,3	2,0	2,0	2,0	4,6	4,6
Polygonaceae	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	1,3	0,0	0,7	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Urticaceae	18	17	1,3	9,9	21	20	62	20	49	42	44	36	7,9	6,6	9,2	28	31	22	19	30	52	54	49	49
Totale pollini*	177	93,1	13,9	79,2	232	177	226	116	222	159	179	212	56,1	27,1	41,6	111	127	105	77,9	80,5	148	144	136	136

Grafico 3.8. Bollettino delle concentrazioni dei pollini a Potenza nel mese di giugno 2010, espresse in P/m³ (numero di pollini al m³)
 * Il totale comprende anche altre famiglie non riportate in tabella
 [ARPA Basilicata – bollettini pollini e spore]

6.5.3. Analisi chimiche in Spettrometria di Massa a Plasma Accoppiato Induttivamente (ICP-MS)

Le analisi chimiche in ICP-MS sono state eseguite su fustelle da 34 mm prelevate dai filtri di quarzo Pallflex[®], campionati con l'impattore Andersen, sia per il PM₁₀ che per il PM_{2,5}. Per limitare la possibilità di contaminazione, passando dai laboratori ENEA a quelli dell'Università di Ferrara, ciascuna fustella è stata inserita nello stesso becher in teflon, opportunamente sigillato, nel quale si è successivamente proceduto all'attacco acido per la dissoluzione (Capitolo 4).

L'accuratezza dei dati è stimata confrontando i valori ottenuti con dati bibliografici di standard di riferimento. Purtroppo, nel campo del monitoraggio degli elementi in traccia nel particolato atmosferico non sono disponibili filtri certificati. Per questo motivo si sono confrontati i dati con soluzioni standard, adottate nel laboratorio, i cui range di composizione sono simili a quelle delle soluzioni ottenute con la dissoluzione del filtro. Verificata l'accuratezza del metodo, per determinare concentrazioni molto basse in frazioni di microgrammi di polvere nell'aria, è stato possibile, nel sito a basso tasso di contaminazione antropica, comparare i dati fra loro e con essi caratterizzare sia i contributi locali sia gli apporti transfrontalieri.

I valori riportati nelle Tabelle e nei Grafici si riferiscono alle concentrazioni degli elementi nelle soluzioni ottenute dalla dissoluzione dei filtri in fibra di quarzo, sottratto il bianco, ed espressi in $\mu\text{m}/\text{m}^3$.

Nelle Tabelle e nei Grafici non sono riportati gli elementi chimici analizzati, la cui composizione è sempre stata inferiore ai limiti di rilevabilità del metodo (Be – Ag – Sb – Tl – Bi).

Dalle Tabelle 27, 28, 29 e 30, si può osservare che gli elementi Li - Be - Co - Ga - As - Se - Rb - Mo - Ag - Cd - Sb - Te - Tl - Bi sono risultati inferiori ai limiti di rilevabilità. Ciò consente di confermare che nell'area d'indagine non vi sono problemi d'inquinamento. In aggiunta, l'analisi del seguente gruppo di metalli (B, Na, Al, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, U) permette di confermare che nell'area d'indagine l'impatto antropico è non significativo e le concentrazioni di tutti gli elementi potenzialmente tossicologici risultano, quindi, essere inferiori ai limiti previsti dal WHO (World Health Organization).

Nonostante le basse concentrazioni i dati chimici relativi agli elementi alcalini ed alcalino terrosi (Na, Ba, Be, Li, K, Rb, Sr, Ca, Mg) risultano significativi ai fini di una interpretazione chimica, per cui sono stati diagrammati ed elaborati secondo i criteri della geochimica e della petrologia.

Una prima considerazione riguarda l'abbondanza di questi elementi nelle due classi dimensionali, in quanto sono emerse maggiori concentrazioni per gli elementi nei filtri di raccolta del particolato PM₁₀ rispetto ai campioni di particolato PM_{2,5} (Grafici mensili per PM_{2,5} Grafico 39 e per PM₁₀ Grafico 40), raccolti contemporaneamente nello stesso sito ma in due impattori diversi.

Capitolo 6

	3-mag	4-mag	5-mag	6-mag	7-mag	8-mag	9-mag	10-mag	11-mag	12-mag	13-mag	14-mag	15-mag	16-mag	17-mag	18-mag	19-mag	20-mag	21-mag	22-mag	23-mag	24-mag	25-mag	26-mag	27-mag	28-mag	29-mag	30-mag	31-mag		
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	25A1	25A2	25A3	25A4	25A5	25A6	25A7	25B1	25B2	25B3	25B4	25B5	25B6	25B7	25C1	25C2	25C3	25C4	25C5	25C6	25C7	25D1	25D2	25D3	25D4	25D5	25D6	25D7	**25E1		
B					0,012	0,006	0,004	0,002																							
Na	0,357	0,273	0,578	0,168	0,107	0,059	0,040	0,051	0,191	0,158	0,188	0,654	0,156	0,341	0,225	0,119	0,117	0,036	0,031	0,046	0,035	0,010	0,006	0,036	0,035	0,143	0,114	0,081	0,079		
Mg	0,061	0,051	0,111	0,067	0,027	0,063	0,012	0,022	0,034	0,051	0,117	0,124	0,046	0,044	0,034	0,025	0,020		0,005	0,017	0,014	0,019	0,026	0,025	0,024	0,081	0,062	0,026	0,042		
Al	0,047	0,048	0,134	0,115	0,027	0,168	0,022	0,050	0,077	0,112	0,269	0,170	0,046	0,020		0,028			0,015			0,056	0,069	0,064	0,057	0,215	0,193	0,063	0,079		
K	0,079	0,061	0,079	0,051	0,028	0,061	0,046	0,073	0,149	0,110	0,137	0,156	0,045	0,036	0,026	0,058	0,056	0,016		0,018	0,043	0,061	0,082	0,084	0,126	0,105	0,140	0,172	0,103	0,088	
Ca		0,025	0,034	0,170	0,074	0,146		0,003		0,014	0,054	0,050	0,046	0,029	0,040					0,043	0,019	0,021	0,072	0,180	0,120	0,104	0,209	0,153	0,052	0,083	
Ti			0,006						0,014			0,005	0,025	0,001													0,015	0,014	0,001		
V	0,005	0,004	0,005					0,002	0,005	0,007	0,003						0,002								0,003	0,006	0,007	0,006	0,010	0,004	
Cr																															
Mn			0,002		0,002				0,004	0,002	0,004	0,005																			
Fe	0,074	0,062	0,113	0,098	0,084	0,140	0,038	0,058	0,071	0,089	0,083	0,071	0,063	0,040	0,043	0,041	0,078	0,019	0,012	0,038	0,038	0,047	0,065	0,083	0,064	0,142	0,121	0,066	0,089		
Ni	0,003	0,003	0,004					0,010	0,010	0,006	0,003	0,002			0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001				0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,002	
Cu	0,004	0,007	0,006	0,006	0,006	0,008	0,004	0,005	0,009	0,008	0,006	0,010	0,005	0,005	0,004	0,007	0,006	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,004	0,004	0,007	0,007	0,010	0,009	0,008	0,005	
Zn									0,010	0,002		0,002		0,003			0,001				0,002	0,009	0,002	0,001	0,005	0,008	0,007	0,011	0,005	0,005	
Sr								0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001													0,002				
Sn	0,142		0,048	0,203	0,050	0,098	0,059	0,088	0,009	0,009	0,034		0,092	0,064	0,030	0,020	0,074	0,051	0,037	0,078	0,112	0,061	0,073	0,050	0,049	0,052	0,073	0,047	0,052		
Ba									0,001	0,001	0,003	0,001														0,002	0,002	0,003	0,003	0,001	0,002
Pb	0,003		0,002					0,002	0,004	0,003	0,002					0,002	0,003	0,002		0,002	0,004	0,003	0,002	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004		
La	0,00019		0,00068	0,00030	0,00016	0,00043		0,00003	0,00021	0,00010	0,00029	0,00045	0,00018	0,00017							0,00013	0,00005	0,00015		0,00038	0,00039	0,00073	0,00034	0,00028		
Ce	0,00005		0,00051	0,00022		0,00011					0,00027	0,00028	0,00009	0,00009							0,00011		0,00009		0,00020	0,00010	0,00039	0,00013	0,00017		
Pr	0,00004		0,00039	0,00017	0,00004	0,00018	0,00004	0,00004	0,00009	0,00004	0,00036	0,00031	0,00008	0,00008							0,00008		0,00003	0,00008	0,00018	0,00012	0,00036	0,00013	0,00013		
Nd	0,00002		0,00031	0,00013		0,00008			0,00002		0,00024	0,00023	0,00007	0,00007							0,00009	0,00003	0,00002	0,00003	0,00011	0,00003	0,00025	0,00008	0,00008		
Sm			0,00028	0,00014	0,00003	0,00014		0,00009			0,00020	0,00020		0,00003							0,00006		0,00003		0,00012		0,00026	0,00003	0,00003		
Eu			0,00014	0,00007	0,00015	0,00007	0,00007	0,00007	0,00007	0,00007	0,00015	0,00016	0,00002	0,00002				0,00002			0,00002			0,00003		0,00003	0,00003	0,00010	0,00003	0,00003	
Gd			0,00026	0,00011		0,00006			0,00006		0,00014	0,00009						0,00002			0,00013				0,00012		0,00019	0,00002			
Tb			0,00032	0,00008	0,00020	0,00020	0,00008	0,00008	0,00008		0,00021							0,00013			0,00025			0,00005		0,00018	0,00004	0,00031	0,00005	0,00004	
Dy			0,00026	0,00009		0,00006	0,00002		0,00006		0,00009	0,00006		0,00005				0,00005			0,00014					0,00013		0,00017			
Ho			0,00015	0,00007	0,00015	0,00008		0,00008	0,00008		0,00008	0,00011	0,00003	0,00003				0,00003	0,00003	0,00011	0,00003					0,00006	0,00006	0,00014			
Er	0,00002		0,00016	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00011	0,00002	0,00011	0,00006	0,00002	0,00002				0,00002	0,00002	0,00006	0,00002					0,00006		0,00011	0,00001		
Tm			0,00018		0,00018						0,00019																0,00020	0,00020			
Yb	0,00004		0,00014	0,00006	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00006		0,00009	0,00015		0,00003				0,00005		0,00005	0,00003					0,00004	0,00002	0,00009			
Lu			0,00018		0,00036	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018	0,00018															0,00020	0,00020			

Tabella 27. Concentrazioni espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro $\text{PM}_{2,5}$ nel mese di maggio 2010.
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Capitolo 6

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1-giu	2-giu	3-giu	4-giu	5-giu	6-giu	7-giu	8-giu	9-giu	10-giu	11-giu	12-giu	13-giu	14-giu	15-giu	16-giu	17-giu	18-giu	19-giu	20-giu	21-giu	22-giu	23-giu	24-giu	25-giu	26-giu	27-giu	28-giu	29-giu	30-giu	1-lug	2-lug			
	25E2	25E3	25E4	25E5	25E6	25E7	25F1	25F2	25F3	25F4	25F5	25F6	25F7	25G1	25G2	25G3	25G4	25G5	25G6	25G7	25H1	25H2	25H3	25H4	25H5	25H6	25H7	25I1	25I2	25I3	25I4	25I5			
B	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001						0,008	0,005	0,004	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001		0,001							
Na	0,046	0,083	0,092	0,018	0,021	0,074	0,047	0,052	0,051	0,041	0,045	0,086	0,078	0,202	0,128	0,147	0,079	0,091	0,074	0,022	0,085	0,249	0,128	0,150	0,063	0,040		0,022	0,014		0,015	0,015			
Mg	0,021	0,021	0,022		0,010		0,019	0,003	0,004	0,003	0,014	0,034	0,043	0,067	0,211	0,192	0,328	0,217	0,170	0,124		0,003	0,027	0,025	0,013	0,014	0,012								
Al												0,010	0,098	0,654	0,721	1,568	0,840	0,568	0,298																
K	0,047	0,059	0,070	0,019	0,057		0,131	0,086	0,115	0,119	0,110	0,114	0,205	0,196	0,268	0,218	0,310	0,165	0,201	0,102			0,006	0,032	0,023	0,024	0,031		0,031	0,038	0,023	0,024	0,043		
Ca	0,155	0,073	0,048	0,011	0,035					0,009	0,068	0,019	0,076	0,927	0,657	1,162	0,861	0,853	0,636		0,035	0,075	0,185	0,178	0,122	0,161		0,124				0,014			
Ti						0,020	0,009	0,013	0,008	0,014	0,019	0,020	0,033	0,057	0,063	0,131	0,071	0,053	0,027																
V								0,002	0,002					0,005	0,006	0,006	0,006	0,003	0,002																
Cr																	0,001																		
Mn																																			
Fe	0,034	0,031	0,034		0,013	0,033					0,014	0,028	0,061	0,073	0,527	0,510	0,930	0,596	0,485	0,326	0,024	0,024	0,038	0,074	0,076	0,075	0,073	0,025	0,081	0,005		0,010			
Ni	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,002	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,004	0,004	0,002	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001														0,010	
Cu	0,002	0,005	0,003	0,007	0,003	0,012	0,014	0,023	0,027	0,028	0,038	0,033	0,027	0,012	0,017	0,021	0,018	0,030	0,059		0,053	0,025	0,038	0,016	0,031	0,028	0,015	0,022	0,027	0,021	0,010	0,011	0,006		
Zn				0,002		0,011	0,003	0,008	0,007	0,002	0,001	0,012	0,004	0,007		0,002																			
Sr														0,004	0,004	0,007	0,004	0,003	0,002																
Sn	0,035	0,034	0,051	0,029	0,044	0,097	0,030	0,061	0,028	0,015	0,022		0,035	0,054	0,034	0,051	0,066	0,006	0,021	0,012	0,010	0,017	0,026	0,033	0,034	0,025		0,065	0,023	0,021	0,017	0,019			
Ba	0,001	0,001	0,001	0,001		0,002							0,001	0,005	0,004	0,008	0,005	0,004	0,002																
Pb			0,002			0,004	0,002	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004		0,003	0,002								0,002			0,002	0,002					0,002	
La			0,00031			0,00106			0,00009		0,00013		0,00072	0,00184	0,00201	0,00400	0,00231	0,00147	0,00098												0,00005	0,00006			
Ce			0,00022			0,00069					0,00004	0,00025	0,00039	0,00112	0,00132	0,00276	0,00162	0,00101	0,00066				0,00002												
Pr			0,00017			0,00069	0,00008			0,00003	0,00012		0,00039	0,00089	0,00103	0,00210	0,00127	0,00075	0,00056																
Nd			0,00012			0,00054					0,00004	0,00014	0,00026	0,00067	0,00083	0,00168	0,00100	0,00061	0,00043																
Sm			0,00006			0,00080							0,00012	0,00013	0,00029	0,00077	0,00035	0,00012																	
Eu			0,00003			0,00034	0,00026				0,00003		0,00010	0,00020	0,00018	0,00041	0,00026	0,00011	0,00003																
Gd			0,00008			0,00070									0,00008	0,00048	0,00017	0,00002																	
Tb			0,00004			0,00099	0,00025								0,00005	0,00031	0,00005	0,00005																	
Dy						0,00079										0,00020	0,00006																		
Ho						0,00056	0,00014								0,00006	0,00022	0,00006																		
Er						0,00046									0,00004	0,00020	0,00009																		
Tm						0,00040	0,00039									0,00020																			
Yb						0,00037																													
Lu						0,00040	0,00059				0,00010		0,00010		0,00020	0,00020	0,00020																		

Tabella 28. Concentrazioni espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro $\text{PM}_{2,5}$ nel mese di giugno 2010.
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Capitolo 6

	3-mag	4-mag	5-mag	6-mag	7-mag	8-mag	9-mag	10-mag	11-mag	12-mag	13-mag	14-mag	15-mag	16-mag	17-mag	18-mag	19-mag	20-mag	21-mag	22-mag	23-mag	24-mag	25-mag	26-mag	27-mag	28-mag	29-mag	30-mag	31-mag	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	10A1	10A2	10A3	10A4	10A5	10A6	10A7	10B1	10B2	10B3	10B4	10B5	10B6	10B7	10C1	10C2	10C3	10C4	10C5	10C6	10C7	10D1	10D2	10D3	10D4	10D5	10D6	10D7	*10E1	
B				0,017	0,008	0,005	0,003			0,002		0,002														0,011	0,006	0,004	0,003	0,002
Na	2,044	1,795	3,719	1,059	0,944	0,224	0,192	0,354	0,937	1,976	0,289	1,784	1,302	1,983	1,181	0,358	0,506	0,154	0,305	0,134	0,090	0,074	0,063	0,212	0,260	1,217	0,627	0,597	0,375	
Mg	0,288	0,317	0,520	0,168	0,119	0,073	0,045	0,080	0,168	0,318	0,066	0,240	0,181	0,226	0,138	0,068	0,086	0,033	0,056	0,028	0,045	0,054	0,058	0,089	0,083	0,286	0,191	0,182	0,155	
Al	0,177	0,705	0,232	0,163	0,077	0,136	0,046	0,134	0,265	0,510	0,118	0,179	0,157	0,105	0,056	0,046	0,033	0,028	0,048		0,068	0,116	0,152	0,163	0,135	0,460	0,396	0,383	0,271	
K	0,160	0,243	0,178	0,076	0,053	0,088	0,058	0,089	0,161	0,335	0,200	0,160	0,102	0,091	0,067	0,068	0,090	0,065	0,051		0,088	0,117	0,130	0,171	0,143	0,240	0,226	0,233	0,174	
Ca	0,207	0,436	0,460	0,327	0,062	0,082	0,024	0,114	0,452	0,286	0,081	0,205	0,103	0,047	0,076	0,051	0,049		0,160	0,178	0,079	0,168	0,229	0,274	0,265	0,710	0,578	0,464	0,241	
Ti		0,050	0,005	0,002					0,004	0,035		0,005														0,003	0,034	0,028	0,032	0,022
V	0,005	0,004	0,004					0,002	0,007	0,007	0,003	0,003					0,002								0,003	0,005	0,007	0,007	0,010	0,004
Cr										0,002													0,001			0,002				
Mn	0,003	0,004		0,003		0,002		0,003	0,006	0,010	0,006	0,005	0,002																	
Fe	0,113	0,150	0,063	0,063	0,103	0,082	0,056	0,191	0,263	0,178	0,117	0,074	0,048	0,027	0,026	0,033	0,068	0,028		0,135	0,014	0,039	0,056	0,092	0,061	0,245	0,290	0,224	0,123	
Ni	0,003	0,004	0,003					0,002	0,006	0,014	0,002	0,002			0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002		0,002	0,001	0,001	0,002	0,003	0,044	0,003	0,005	0,002
Cu	0,003	0,007	0,011	0,007	0,009	0,011	0,007	0,006	0,010	0,026	0,007	0,006	0,010	0,008	0,009	0,010	0,010	0,004	0,004		0,004	0,006	0,008	0,011	0,010	0,013	0,012	0,013	0,011	
Zn	0,008	0,007	0,012			0,002	0,004	0,002	0,013	0,035	0,002	0,001	0,003	0,001	0,003	0,003	0,009	0,005	0,002		0,014	0,012	0,013	0,019	0,025	0,020	0,021	0,030	0,024	
Sr	0,002	0,004	0,004	0,002				0,001	0,003	0,004	0,001	0,003	0,002	0,002							0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002
Sn	0,034		0,015	0,006	0,012	0,080	0,025	0,009		0,002	0,003	0,024	0,010	0,020	0,016	0,028	0,082	0,054		0,011	0,048	0,036	0,027	0,024	0,001	0,052	0,080	0,069	0,031	
Ba		0,004						0,002	0,003	0,008	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001		0,002	0,002	0,003	0,004	0,004	0,007	0,005	0,005	0,005	
Pb	0,003	0,002	0,002	0,002					0,004	0,005	0,002	0,002				0,002	0,004	0,002	0,002		0,004	0,003	0,002	0,004	0,005	0,005	0,004	0,006	0,002	
La	0,00071	0,00185	0,00092	0,00044	0,00033	0,00034	0,00019	0,00008	0,00090	0,00123	0,00061	0,00091	0,00058	0,00046	0,00019	0,00036	0,00044	0,00019	0,00019		0,00033	0,00016	0,00012			0,00167	0,00153	0,00160	0,00103	
Ce	0,00035	0,00108	0,00060	0,00031		0,00011			0,00025	0,00086	0,00032	0,00059	0,00036	0,00032	0,00005	0,00023	0,00025	0,00011	0,00014		0,00022	0,00004			0,00008	0,00096	0,00087	0,00087	0,00066	
Pr	0,00025	0,00077	0,00043	0,00025	0,00007	0,00021	0,00008		0,00025	0,00084	0,00039	0,00043	0,00029	0,00024		0,00014	0,00019	0,00010	0,00010		0,00014				0,00005	0,00074	0,00067	0,00063	0,00053	
Nd	0,00020	0,00052	0,00034	0,00017	0,00002	0,00008			0,00015	0,00059	0,00023	0,00039	0,00022	0,00022		0,00015	0,00019	0,00007	0,00008		0,00016				0,00007	0,00060	0,00054	0,00053	0,00041	
Sm	0,00014	0,00023	0,00020	0,00014		0,00006			0,00006	0,00061	0,00020	0,00030	0,00012	0,00018		0,00009	0,00015		0,00006		0,00009					0,00035	0,00022	0,00022	0,00028	
Eu	0,00007	0,00007	0,00007	0,00007	0,00007	0,00008			0,00007	0,00037	0,00015	0,00022	0,00014	0,00014		0,00007	0,00007		0,00007		0,00007					0,00041	0,00023	0,00016	0,00016	
Gd	0,00006	0,00013	0,00014	0,00010					0,00004	0,00064	0,00019	0,00031	0,00010	0,00014		0,00014	0,00013	0,00003	0,00005		0,00012					0,00029	0,00020	0,00021	0,00023	
Tb	0,00012	0,00012	0,00012	0,00012	0,00025	0,00013			0,00012	0,00088	0,00037	0,00039		0,00013		0,00013	0,00013		0,00013		0,00013					0,00052	0,00023	0,00009	0,00009	
Dy	0,00003	0,00009	0,00008	0,00008	0,00003				0,00005	0,00063	0,00020	0,00028	0,00006	0,00012		0,00014	0,00015	0,00006	0,00006		0,00011					0,00022	0,00012	0,00009	0,00012	
Ho	0,00005	0,00013	0,00013	0,00013	0,00013	0,00005	0,00005		0,00005	0,00060	0,00021	0,00022	0,00005	0,00005		0,00014	0,00014	0,00005	0,00005		0,00005					0,00027	0,00008	0,00009	0,00009	
Er	0,00003	0,00015	0,00006	0,00006					0,00003	0,00043	0,00013	0,00017	0,00002	0,00007		0,00009	0,00007	0,00002	0,00005		0,00007					0,00016	0,00007	0,00007	0,00007	
Tm		0,00018								0,00037		0,00026	0,00006	0,00006		0,00006	0,00006	0,00006	0,00006		0,00006					0,00021				
Yb	0,00003	0,00016	0,00003	0,00005					0,00003	0,00036	0,00011	0,00014	0,00006	0,00009		0,00009	0,00006	0,00003	0,00003		0,00006					0,00014	0,00008	0,00006	0,00006	
Lu		0,00018		0,00018	0,00018	0,00018	0,00018		0,00018	0,00037	0,00018	0,00020														0,00021				

Tabella 29. Concentrazioni espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM_{10} nel mese di maggio 2010.

n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Capitolo 6

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1-giu 10E2	2-giu 10E3	3-giu 10E4	4-giu 10E5	5-giu 10E6	6-giu 10E7	7-giu 10F1	8-giu 10F2	9-giu 10F3	10-giu 10F4	11-giu 10F5	12-giu 10F6	13-giu 10F7	14-giu 10G1	15-giu 10G2	16-giu 10G3	17-giu 10G4	18-giu 10G5	19-giu 10G6	20-giu 10G7	21-giu 10H1	22-giu 10H2	23-giu 10H3	24-giu 10H4	25-giu 10H5	26-giu 10H6	27-giu 10H7	28-giu 10I1	29-giu 10I2	30-giu 10I3	1-lug 10I4	2-lug 10I5				
B	0,001	0,001	0,001		0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001					0,001	0,001		0,009	0,006	0,007	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001		0,001	0,001						
Na	0,304	0,804	0,387	0,057	0,097	0,163	0,167	0,186	0,145	0,097	0,181	0,355	0,045	0,525	0,623	0,638	0,277	0,178	0,273	0,344	0,262	0,275	0,451	0,200	0,047	0,101	0,106	0,079	0,075	0,031	0,058	0,052				
Mg	0,075	0,135	0,086	0,011	0,033	0,050	0,043	0,042	0,052	0,061	0,075	0,130	0,036	0,359	0,441	0,634	0,424	0,340	0,164	0,048	0,049	0,054	0,070	0,034	0,018	0,035	0,026	0,038	0,028	0,010	0,025	0,025				
Al	0,077	0,040						0,044	0,050	0,042	0,104			1,140	1,995	3,133	2,176	1,150	0,375																	
K	0,076	0,109	0,119	0,075	0,086	0,148	0,116	0,126	0,183	0,173	0,155	0,277	0,270	0,263	0,355	0,464	0,304	0,324	0,125	0,013	0,026	0,025	0,041	0,023	0,019	0,041	0,019	0,063	0,054	0,049	0,056	0,073				
Ca	0,146	0,197	0,127	0,038	0,080	0,032	0,032	0,028	0,049	0,085	0,139	0,231	0,135	1,221	1,650	2,344	1,548	1,568	0,542	0,121	0,143	0,182	0,225	0,205	0,127	0,295	0,074	0,173	0,096	0,048	0,064	0,079				
Ti					0,023	0,012	0,017	0,020	0,024	0,024	0,030			0,099	0,150	0,238	0,165	0,123	0,043									0,002								
V								0,002	0,002					0,007	0,007	0,004	0,003	0,002																		
Cr											0,002				0,002	0,003	0,001	0,001		0,001																
Mn																																				
Fe		0,020	0,014			0,011					0,025	0,144	0,072	0,781	1,050	1,619	1,065	0,850	0,266		0,008	0,017	0,036	0,031	0,015	0,054	0,011	0,006								
Ni	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,004	0,004	0,002	0,004	0,003	0,003	0,009	0,003	0,004	0,002	0,001	0,001	0,007																
Cu	0,007	0,009	0,007	0,027	0,011	0,018	0,021	0,053	0,062	0,062	0,072	0,074	0,042	0,059	0,040	0,043	0,054	0,123	0,223	0,144	0,046	0,017	0,025	0,091	0,084	0,049	0,064	0,047	0,063	0,020	0,022	0,043				
Zn	0,009	0,007	0,011	0,014	0,011	0,020	0,010	0,017	0,020	0,013	0,012	0,025	0,001	0,005	0,010	0,018	0,005	0,007	0,002	0,002	0,011	0,004	0,002	0,005	0,005	0,004	0,003	0,008	0,005	0,005	0,007	0,008				
Sr											0,002			0,006	0,008	0,012	0,009	0,006	0,002																	
Sn	0,028	0,039	0,058	0,029	0,024	0,080	0,044	0,051	0,006	0,008	0,032	0,008	0,019	0,043	0,046	0,048	0,024	0,050	0,012	0,014	0,023	0,008	0,013	0,019	0,017	0,018	0,017	0,041	0,029	0,016	0,036	0,018				
Ba	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001		0,002	0,001	0,001	0,002		0,008	0,010	0,016	0,011	0,009	0,004		0,002	0,001	0,001													
Pb			0,002			0,004	0,002	0,002	0,004	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,010	0,003	0,002	0,002	0,002						0,002			0,002	0,002			0,002	0,002			
La	0,00018	0,00027	0,00022		0,00020	0,00135	0,00015	0,00007	0,00012	0,00027	0,00036	0,00059	0,00028	0,00327	0,00460	0,00719	0,00489	0,00348	0,00124		0,00006		0,00004			0,00008		0,00023	0,00008	0,00002	0,00006	0,00002	0,00006			
Ce	0,00012	0,00016	0,00012		0,00011	0,00082	0,00002		0,00003	0,00011	0,00017	0,00023	0,00014	0,00205	0,00314	0,00504	0,00350	0,00249	0,00085							0,00002		0,00006								
Pr	0,00014	0,00015	0,00010		0,00009	0,00071	0,00009	0,00006	0,00014	0,00017	0,00019	0,00024	0,00014	0,00171	0,00243	0,00395	0,00270	0,00193	0,00069									0,00007	0,00002							
Nd	0,00010	0,00011	0,00010		0,00010	0,00058	0,00002		0,00007	0,00007	0,00010	0,00013	0,00010	0,00128	0,00196	0,00310	0,00218	0,00153	0,00054																	
Sm	0,00008	0,00005	0,00005		0,00008	0,00077									0,00089	0,00154	0,00096	0,00066	0,00014																	
Eu	0,00008	0,00008	0,00008		0,00008	0,00039	0,00008	0,00005		0,00008	0,00008	0,00008		0,00028	0,00055	0,00095	0,00063	0,00048	0,00016								0,00004	0,00004			0,00004	0,00004				
Gd	0,00007	0,00003			0,00003	0,00072									0,00059	0,00102	0,00064	0,00038	0,00007																	
Tb	0,00009				0,00009	0,00091									0,00050	0,00092	0,00051	0,00037	0,00009																	
Dy	0,00007				0,00003	0,00077									0,00028	0,00056	0,00032	0,00016																		
Ho	0,00008				0,00006										0,00026	0,00052	0,00035	0,00017																		
Er	0,00002				0,00002	0,00045									0,00029	0,00048	0,00032	0,00018	0,00002																	
Tm					0,00040										0,00020	0,00040	0,00020																			
Yb	0,00001				0,00036										0,00021	0,00044	0,00026	0,00016																		
Lu					0,00020	0,00010									0,00020	0,00041	0,00041	0,00020																		

Tabella 30. Concentrazioni espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ degli elementi pesanti e delle terre rare analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM_{10} nel mese di giugno 2010.
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

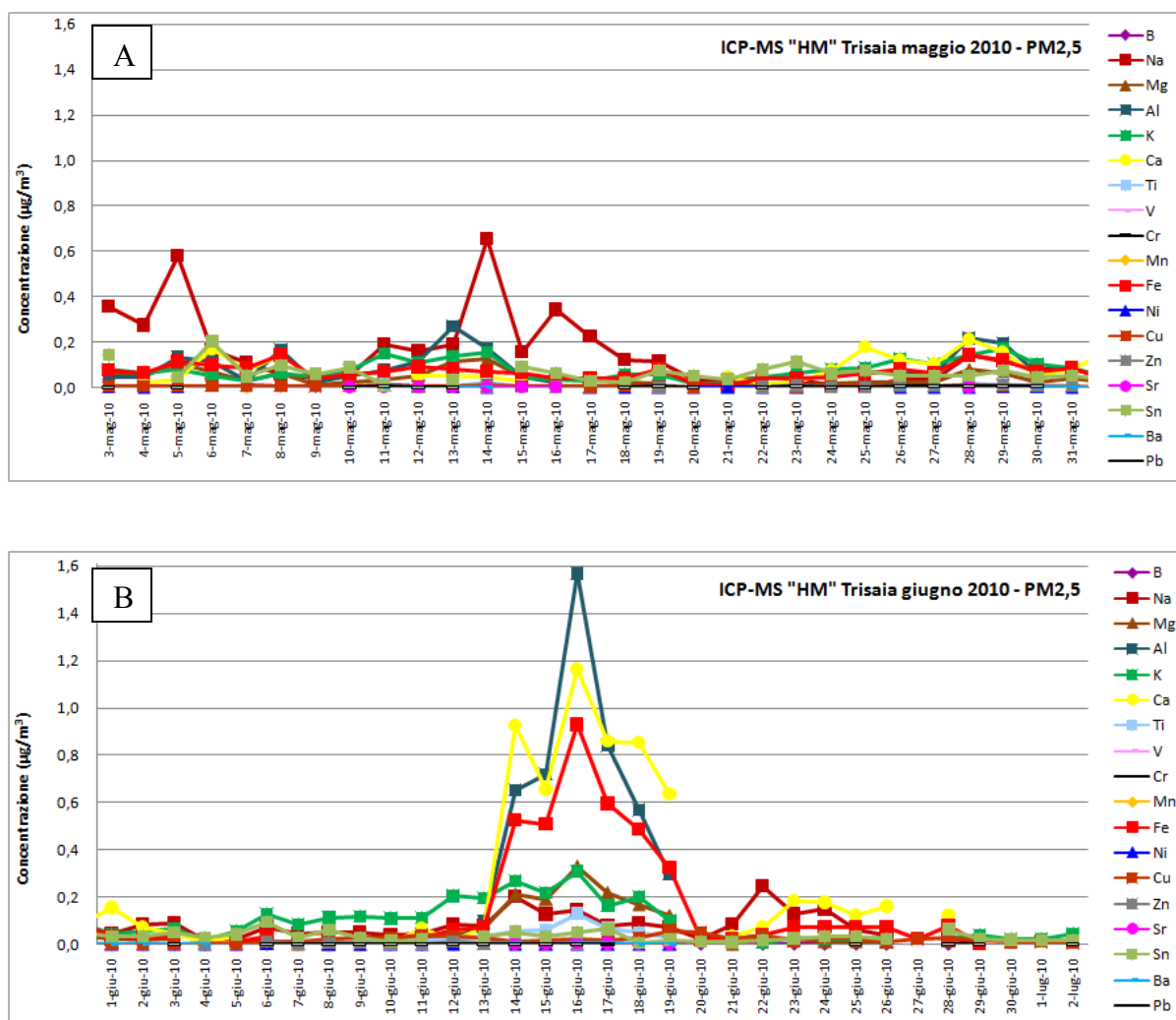


Grafico 39. Andamento degli elementi pesanti analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM_{2,5} nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

Una considerazione molto importante sui Grafici 40A e 40B è l'elevata presenza di minerali nel PM₁₀ nel periodo fra l'11 ed il 19 giugno 2010. Da letteratura, l'elevata concentrazione di PM₁₀ è spesso associata ad un evento di trasporto dall'Africa [Rodriguez, et al., 2001; Almeida, et al., 2005], ciò potrebbe convalidare le backward trajectories di Fig. 140 che ne affermano l'evento.

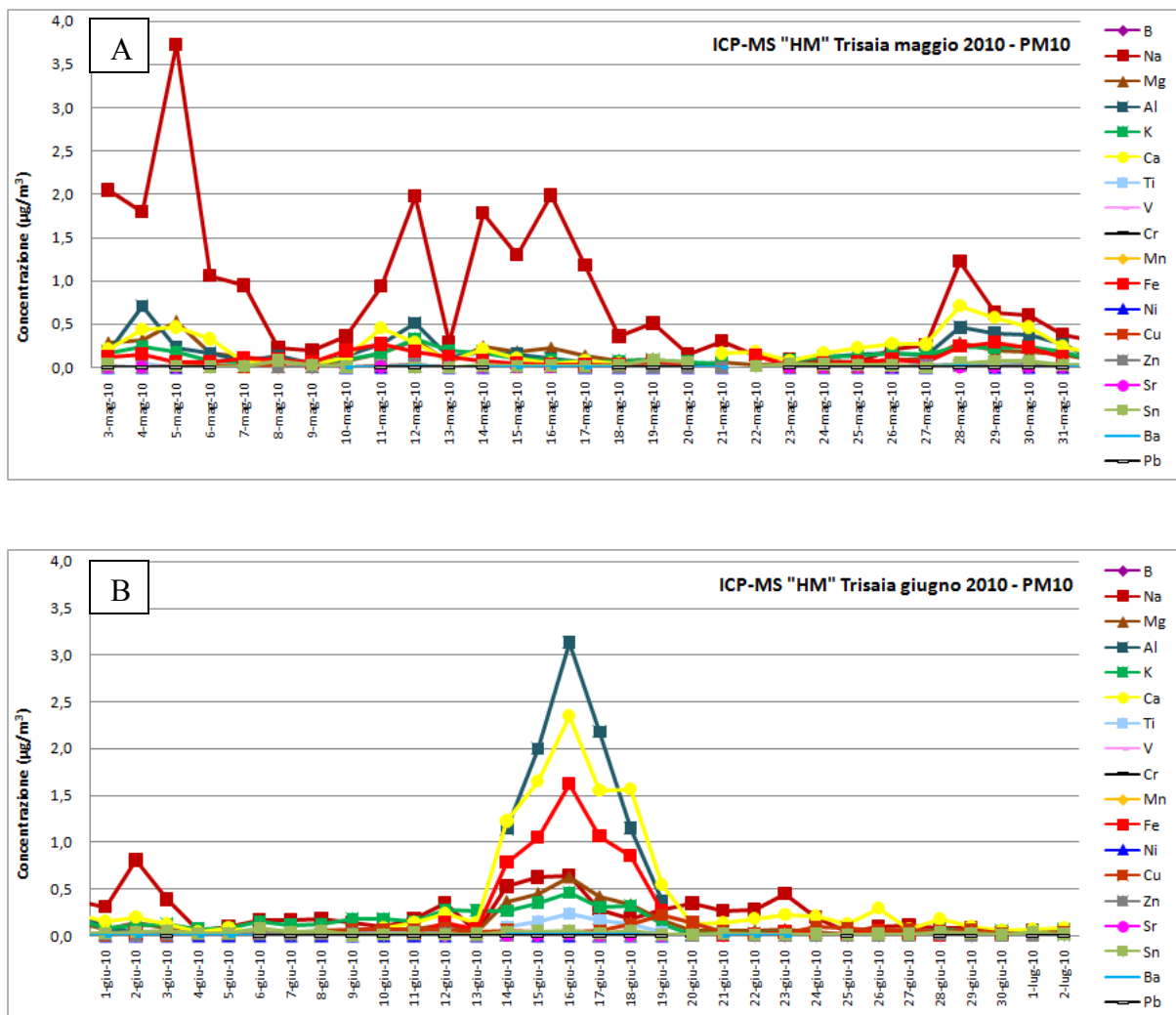


Grafico 40. Andamento degli elementi pesanti analizzati in ICP-MS e campionati su filtro PM_{10} nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

Fra gli elementi alcalini, si osservano incrementi di Sodio non correlati con i LILE (“Large Ion Lithophile Elements”: K, Sr, Ba), poiché la sua alta concentrazione può essere testimonianza di apporti di spray marino. Dall’analisi dei filtri, infatti, il Sodio analizzato ha valori elevati solo nei filtri di PM_{10} in particolar modo nel filtro del 5 maggio, nel quale il contenuto di sodio è il più alto di tutta la campagna ($3,719 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Gli elementi Ferro e Alluminio derivano principalmente dai fenomeni di erosione e alterazione delle rocce cristalline esposte agli agenti esogeni. Questi elementi sono particolarmente concentrati nei campioni di metà giugno, dal 13 al 19 (Grafici mensili 39 e 40), che potrebbero testimoniare una provenienza sahariana. Anche le correlazioni positive fra K e Al (Grafici 41 e 42), sempre nel periodo di metà giugno sopra citato, sono state interpretate come indicatori di apporti transfrontalieri di allumina silicati primari (feldspato e miche). Occorre ricordare che questi minerali, essendo caratterizzati da elevata robustezza, tendono, assieme al quarzo, a concentrarsi in sabbie desertiche, per cui la loro elevata abbondanza può essere correlata a provenienze sahariane.

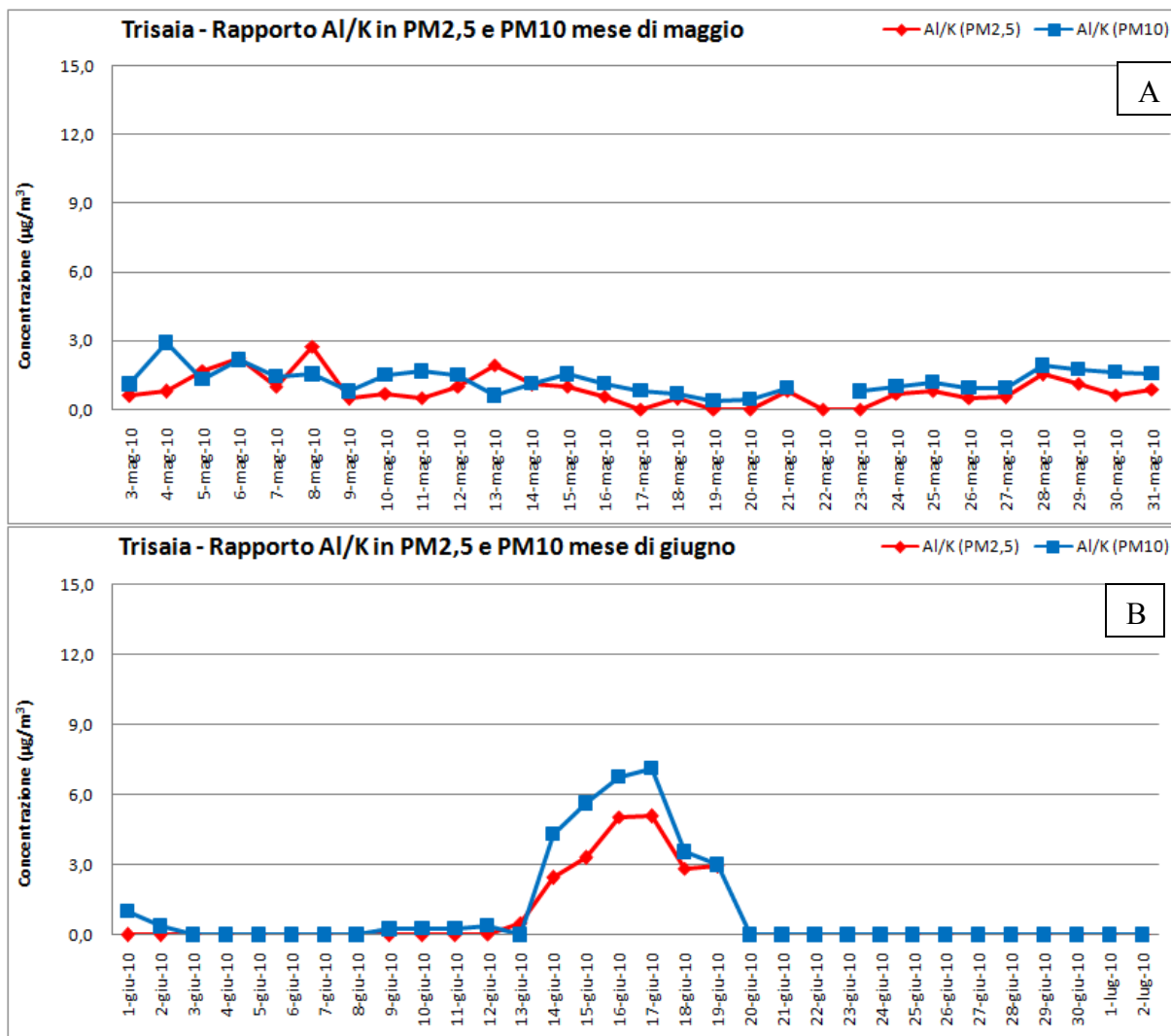


Grafico 41. Andamento del rapporto Alluminio-Potassio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

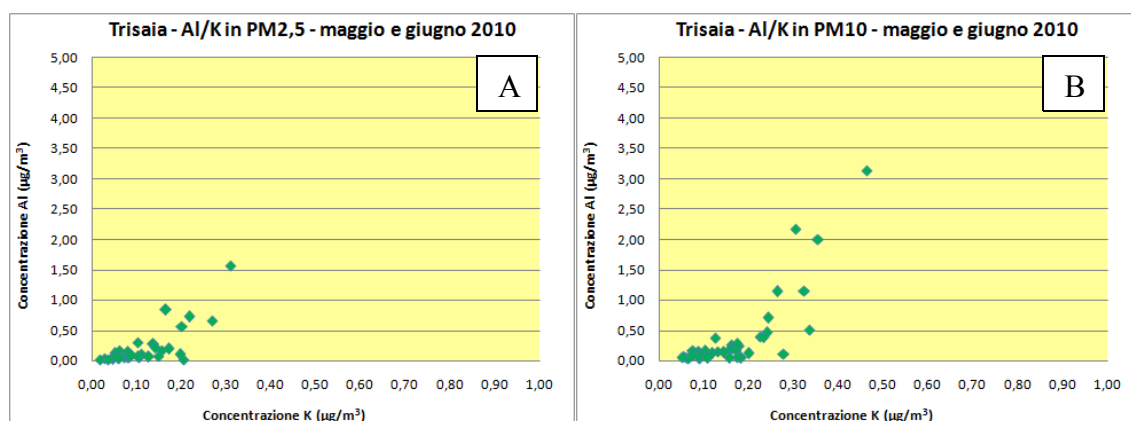


Grafico 42. Andamento del rapporto Alluminio-Potassio su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese di maggio e giugno 2010.

L'abbondanza di Ferro è, in genere, correlata positivamente solo con il Magnesio (Grafici 43 e 44), mentre non è correlata con gli altri elementi di transizione (Grafici mensili 39 e 40). Ciò è stato interpretato come assenza di rocce femiche nelle aree di provenienza del particolato e contributi significativi di suoli residuali, quali, ad esempio, i suoli delle aree carsiche. Questo è coerente con l'ubicazione del sito prossimale a litologie carbonatiche affioranti.

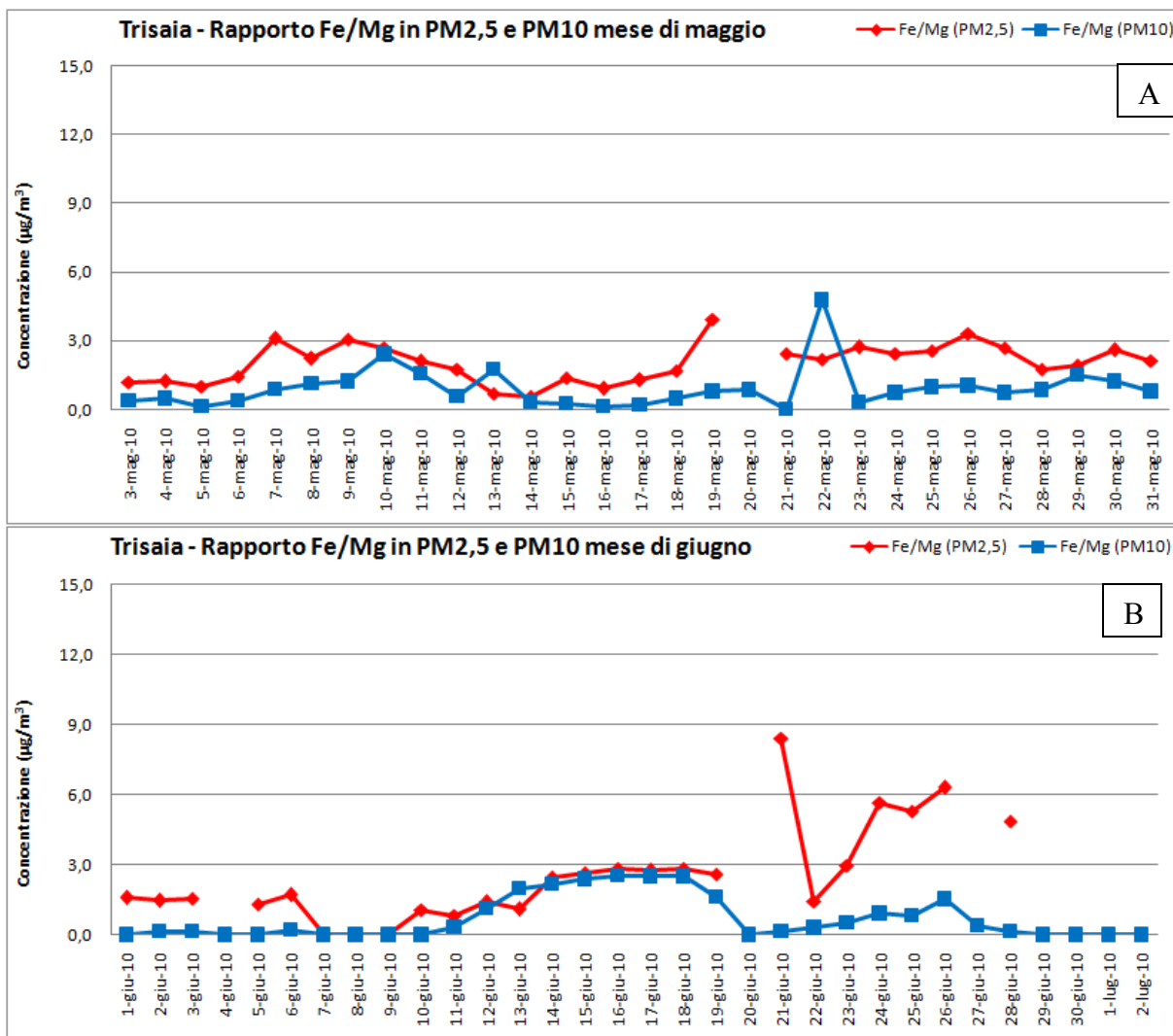


Grafico 43. Andamento del rapporto Ferro- Magnesio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

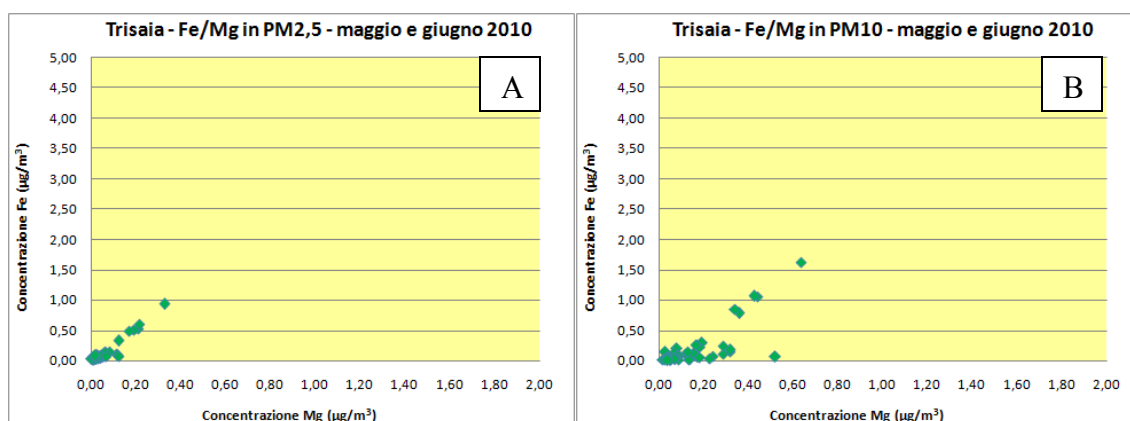


Grafico 44. Andamento del rapporto Ferro-Magnesio su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese di maggio e giugno 2010.

Dalle variazioni del rapporto Al/Fe (Grafici 45 e 46) e Al/Ca (Grafici 47 e 48) possono essere identificati gli apporti dalle desertiche del Sahara [Guieu, et al., 2002; Sciare, et al., 2005; Flament, et al., 2011] o apporti da aree a litologia carbonatica e quindi marker identificativi di risospensione crostale [Gu, et al., 2011]. Importante da notare nei Grafici 45 e 47 sono

Capitolo 6

l'elevata presenza di Ferro ed Alluminio nel mese di maggio, soprattutto nel PM₁₀, attribuibile alla presenza di suoli lateritici e bauxitici che testimoniano i contributi da suoli derivati da processi di dissoluzione dei carbonati, mentre il rapporto Al/Ca pari a 1.3, nel mese di giugno, conferma l'evento Sahariano [Flametn, et al., 2011].

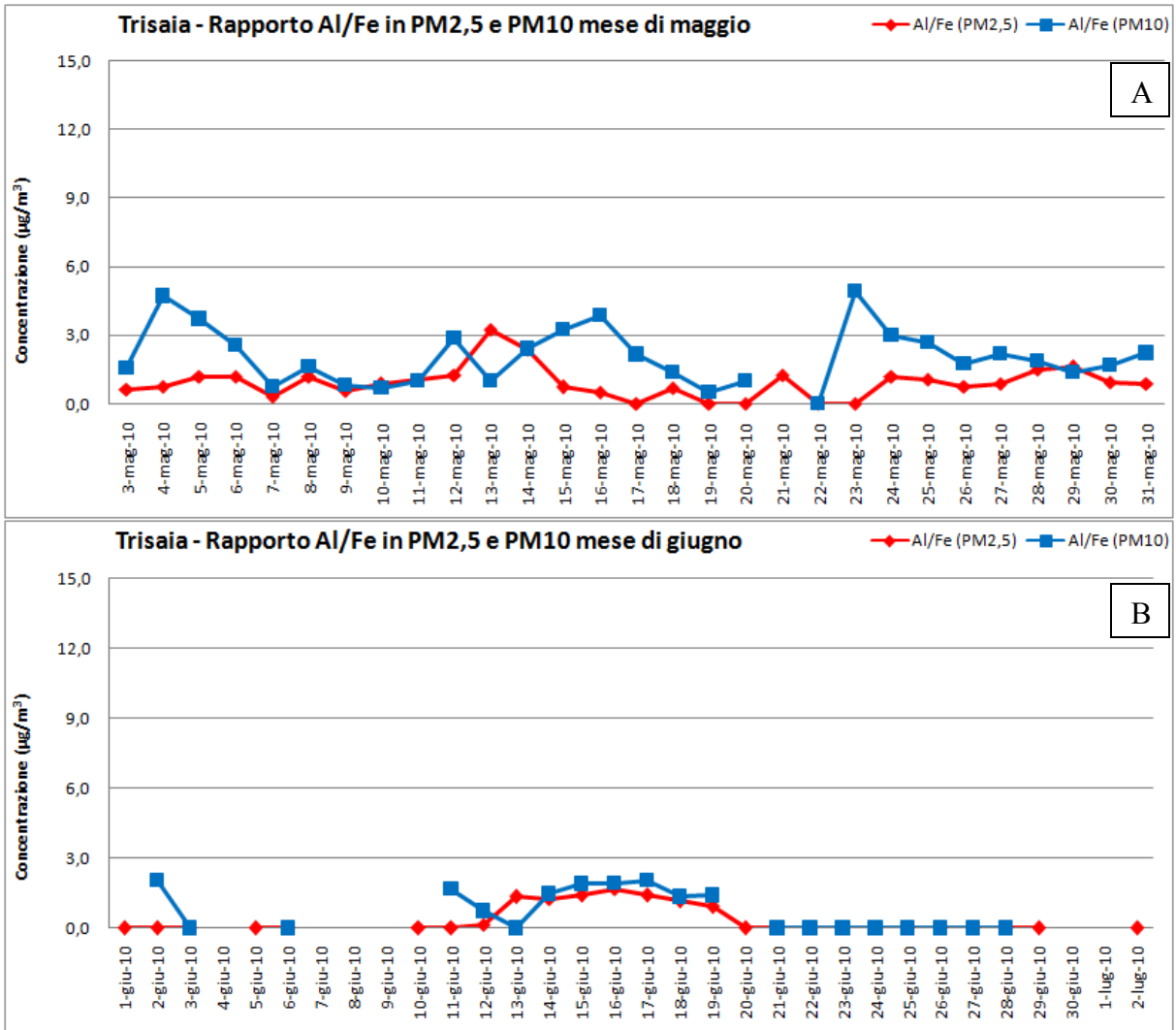


Grafico 45. Andamento del rapporto Alluminio-Ferro su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

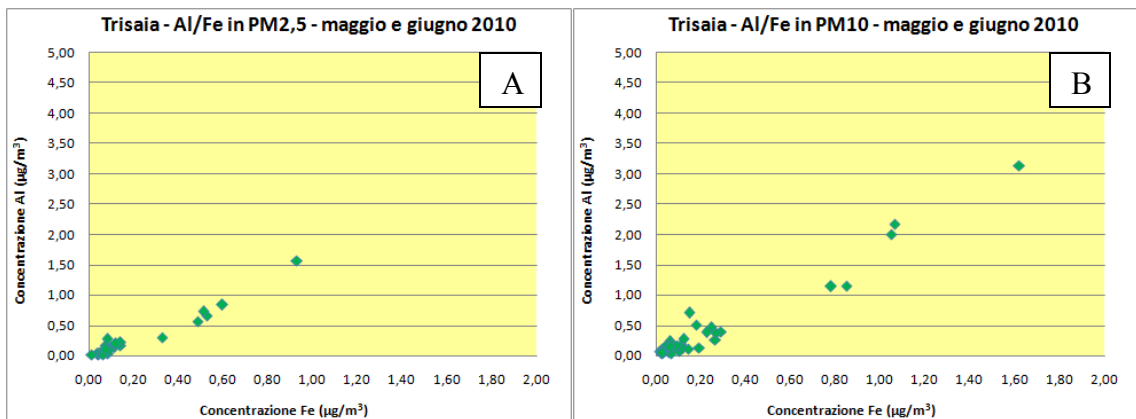


Grafico 46. Andamento del rapporto Alluminio-Ferro su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese di maggio e giugno 2010.

Capitolo 6

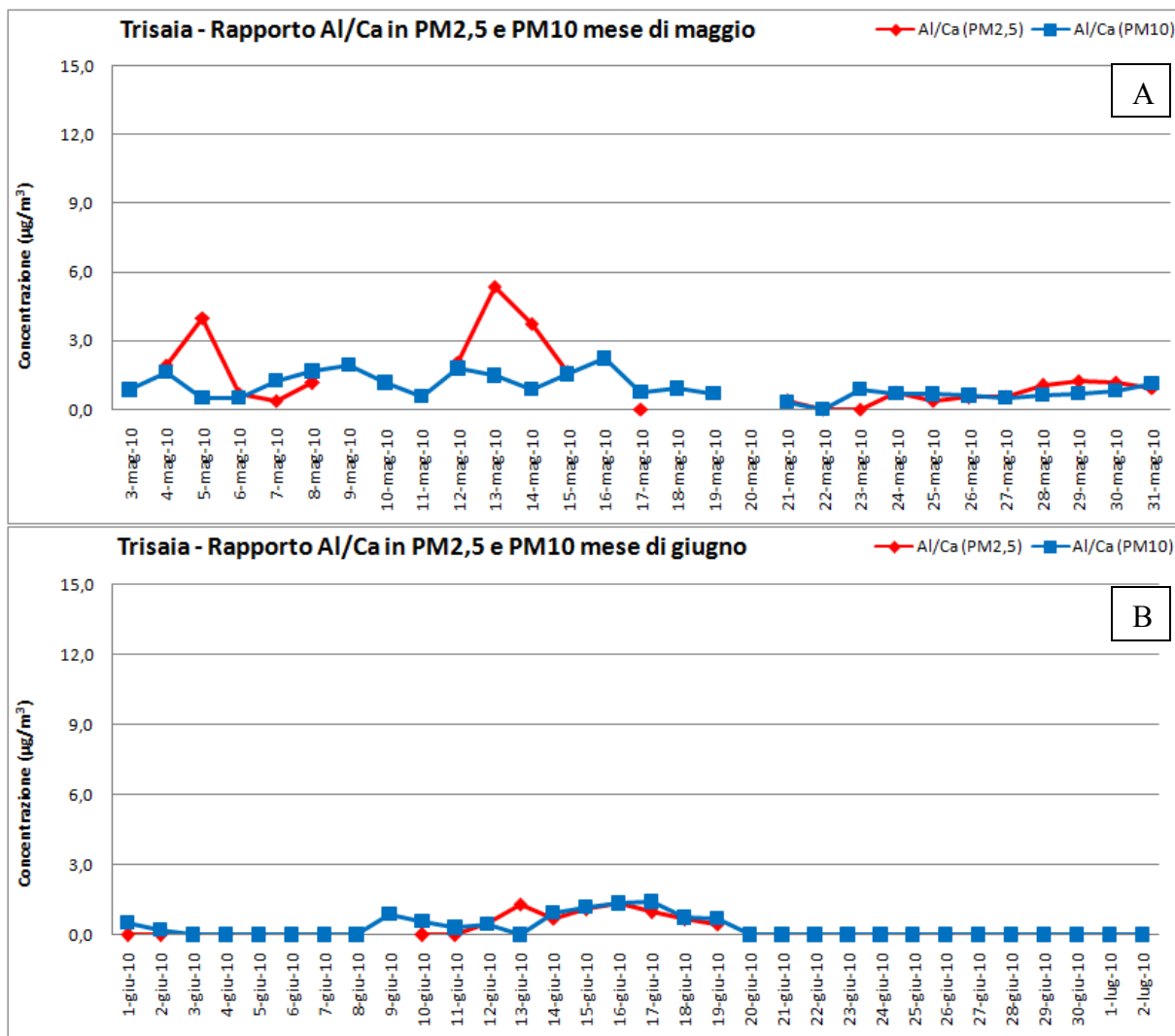


Grafico 47. Andamento del rapporto Alluminio-Calcio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

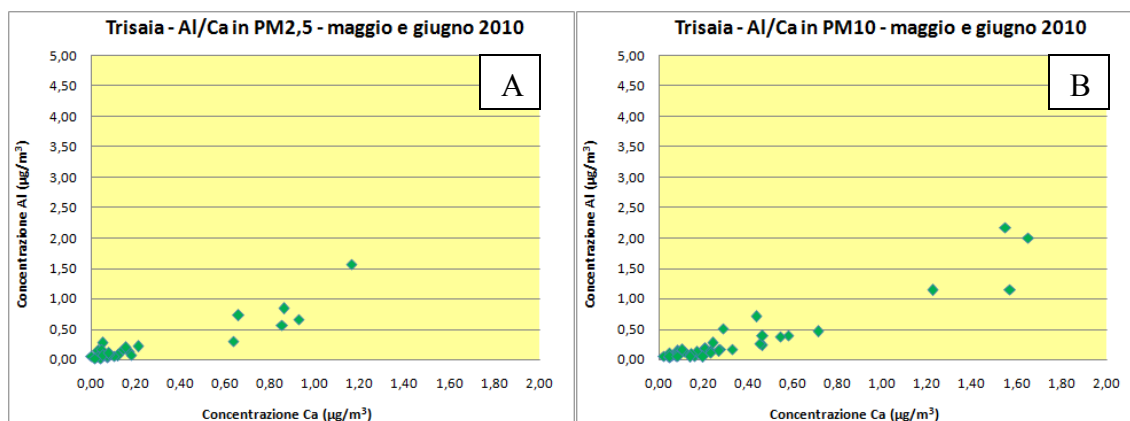


Grafico 48. Andamento del rapporto Alluminio-Calcio su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese di maggio e giugno 2010.

Capitolo 6

Anche le forti variazioni dei rapporti Ca/K (Grafici 49 e 50) e Ca/Al (Grafici 47 e 48) sono state interpretate come apporti da sorgenti naturali di erosione di litologie carbonatiche affioranti dell'area pugliese. Dallo studio delle traiettorie del vento (Fig. 139 e Fig. 140) non si evidenziano importanti contributi dall'area tarantina, ciò è coerente con generali bassi contributi di inquinanti antropici dal vicino polo industriale di Taranto. Data la presenza di questo importante sito industriale ad elevato impatto sull'atmosfera, sarebbe utile una campagna annuale con la quale verificare i reali contributi di particolato antropico. Dati gli elevati costi di campagna annuale, potrebbero essere eseguite indagini periodiche la cui tempistica programmata sulla base di dettagliati studi modellistici. Grazie alla disponibilità di dati pluriennali possono essere ridotte notevolmente i periodi di campionamento e quindi i costi analitici.

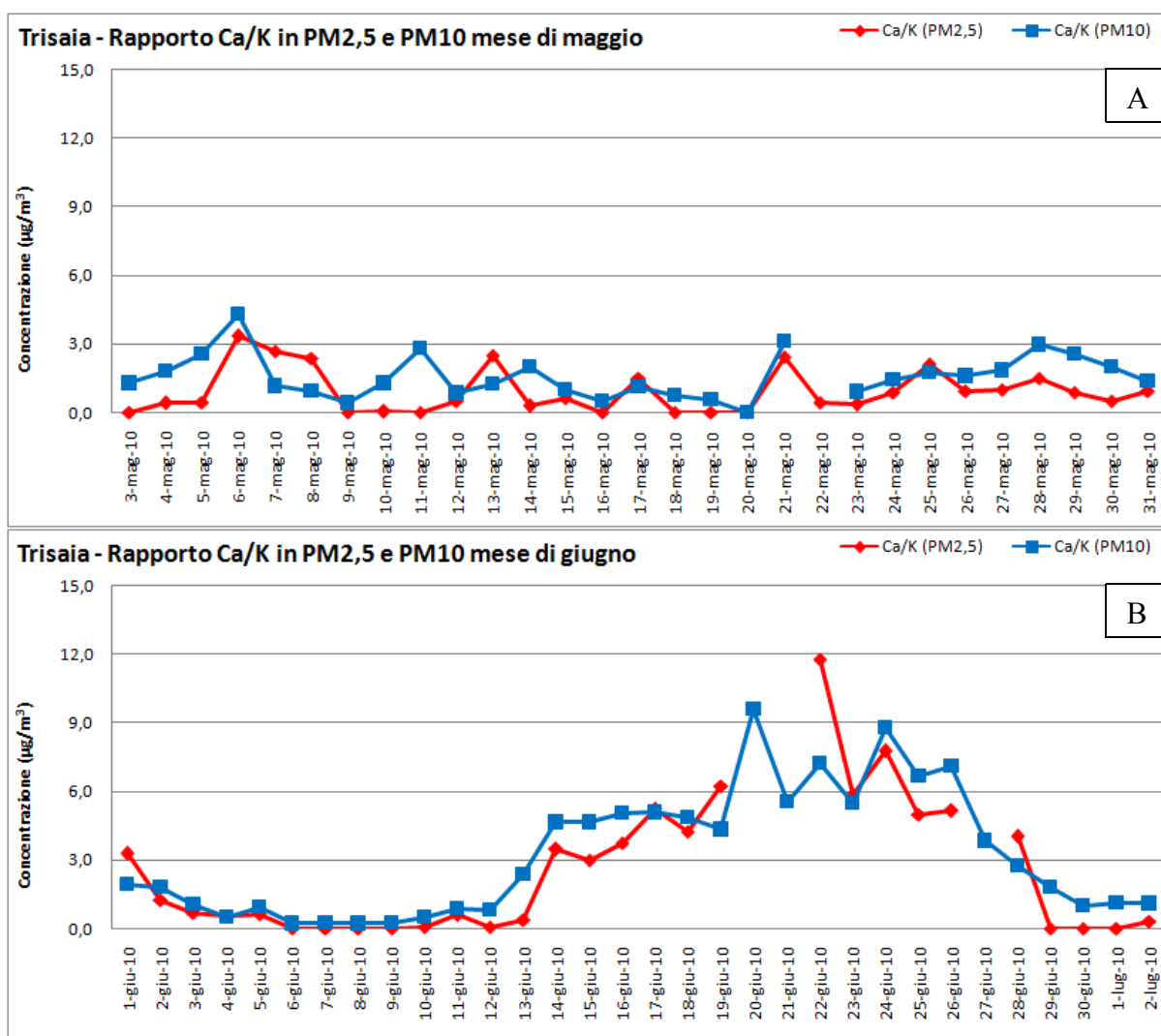


Grafico 49. Andamento del rapporto Calcio-Potassio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

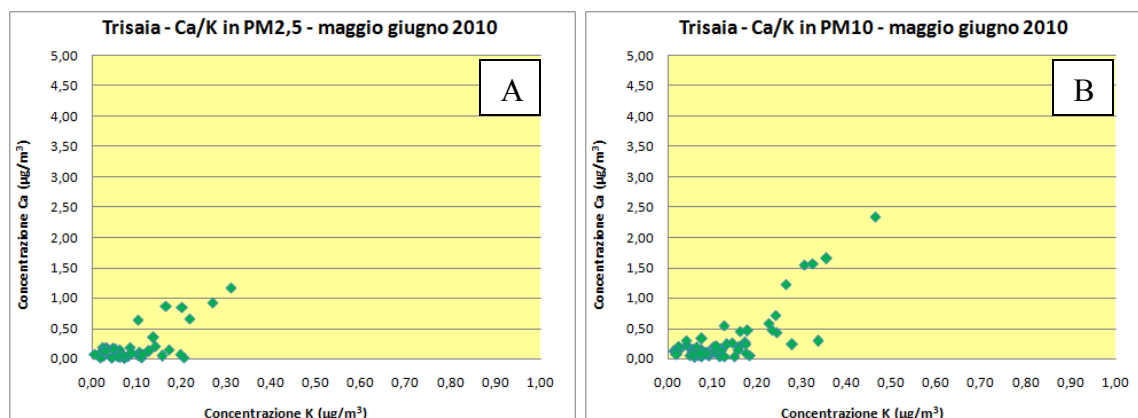


Grafico 50. Andamento del rapporto Calcio-Potassio su filtro $PM_{2,5}$ (A) e PM_{10} (B) nel mese di maggio e giugno 2010.

Il Rame è utilizzato in numerosi settori produttivi, in particolare nell'industria metallurgica e può derivare anche dai fumi di combustione di petrolio e legno [Song, et al., 2001; Al-Maomani, et al., 2005; Wang, et al., 2005; Al-Masri, et al., 2006]. Nei campioni analizzati il range di concentrazione è molto basso ed è compreso fra 0,223 e 0,001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Grafici mensili 39 e 40 e Tabelle 27, 28, 29 e 30).

Gli elementi, quali As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Cu, Se, Tl, V e Zn, sono considerati tossici dall'International Agency for Research on Cancer (IARC), le concentrazioni di questi elementi, nelle matrici naturali, sono regolate dal D.M. 471 del 25/10/1999 e per il criterio di precauzione, non devono superare i limiti definiti dal WHO. Nei campioni analizzati (Grafici mensili 39 e 40) non si hanno inquinanti tossici, essendo le concentrazioni molto basse (addirittura As, Cd, Co, Se e Tl non sono presenti nelle Tabelle 27, 28, 29 e 30, perché sotto il limite di rilevabilità). Questo conferma che l'area indagata ha bassissimi carichi critici nonostante la vicinanza all'area industriale di Taranto, per cui l'area è esposta solo ad apporti da matrici ambientali naturali.

Anche le basse concentrazioni di Piombo (Tabelle 27, 28, 29 e 30) confermano che non si hanno sorgenti antropiche da emissioni dalla vicina area industriale di Taranto. Inoltre, le bassissime concentrazioni di Vanadio e Nichel (Grafici mensili 39 e 40), indicatori di combustione di olio, e la mancata rilevazione di Arsenico e Selenio, spesso associati a contributi da centrali a carbone e/o da fonderie, sono un ulteriore testimonianza di quanto dedotto. La buona correlazione fra Piombo e Zinco, però, indica un'origine da traffico veicolare [Gu, et al., 2011], ciò vuol dire che la vicinanza della Strada Statale Ionica incide sul campionamento, soprattutto nei giorni feriali (Grafici 58 e 59).

Gli elementi di transizione (Vanadio, Cromo, Manganese, Ferro e Nichel), generalmente presenti nelle rocce femiche, hanno range di variazione molto diverso (Grafici mensili 39 e 40), ciò potrebbe indicare, nei periodi in cui le concentrazioni di questi elementi sono elevate, una provenienza transfrontaliera di erosione di rocce femiche. I dati indicano che la provenienza transfrontaliera, nel settore adriatico nei periodi analizzati, non riceve contributi dall'Etna per l'assenza di elementi indicatori di rocce femiche. Va inoltre ricordato che i metalli della prima serie di transizione (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) formano composti di elevata densità, per cui i loro tempi di residenza in atmosfera sono generalmente molto brevi.

Per meglio caratterizzare il particolato, sono state analizzate le Terre Rare ("Rare Earth Elements" o REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), che sono suddivise in leggere ("LREE" dal lantanio al neodimio), medie ("MREE" dal samario all'olmio) e pesanti ("HREE" dall'erbio al lutezio). Wang X, et al., (2005), in uno studio

condotto nei paesi bassi, hanno riconosciuto il ruolo che questi elementi hanno per la tracciabilità delle sorgenti inquinanti, per l'analisi delle provenienze e per la caratterizzazione dell'impronta geochimica del particolato.

Una verifica sull'accuratezza dai dati rappresentanti le concentrazioni delle terre rare, è stata effettuata, prima di tutto, confrontando alcuni elementi analizzati nel gruppo dei metalli con gli stessi elementi analizzati per le terre rare. Da Tabella 31, si può osservare che le concentrazioni (esprese in ppm) sono confrontabili fra i due set di elementi, ciò conferma l'accuratezza dell'analisi.

	Media	Dev Std	Max	Min	Max-Min
HM					
Rb	0,076	0,085	0,695	0,000	0,695
Sr	0,639	0,340	4,351	0,000	4,351
U	0,000	0,013	0,123	0,000	0,123
REE					
Rb	0,115	0,104	0,998	0,000	0,998
Sr	0,585	0,364	4,511	0,000	4,511
U	0,000	0,016	0,143	0,000	0,143

Tabella 31. Confronto fra le concentrazioni di Rb, Sr e U dei metalli con le concentrazioni di Rb, Sr e U analizzati con il set delle terre rare per confermare l'accuratezza dell'analisi in ICP-MS.

Di seguito sono analizzati i rapporti, riconosciuti nella letteratura scientifica, ai fini di fornire indicazioni sui singoli contributi: La/Sm. Olmez e Gordon (1985) mostrarono che il rapporto La/Sm è < 6 nelle matrici naturali, mentre nelle emissioni da centrali elettriche e raffinerie è > 20. Tali considerazioni furono confermate da Kitto M.E., et al., (1992) che, oltre al rapporto La/Sm, verificarono che anche il rapporto La/Ce è caratteristico delle tipologie di attività industriali e/o artigianali, che possono variare di un ordine di grandezza da un giorno all'altro secondo i cicli produttivi. Il rapporto La/Ce dei catalizzatori riflette, generalmente, quello dei due minerali da cui sono estratte le REE (monazite e bastnasite). Questi due minerali hanno entrambi distribuzione di REE che si distinguono dalle concentrazioni medie crostali. La bastnasite è la principale fonte di REE nei catalizzatori zeolitici e dalle analisi chimiche delle emissioni è emerso che il suo trend di distribuzione è simile a quello delle emissioni da centrali a olio combustibile e nelle raffinerie. Nel particolato solido analizzato per la campagna di Trisaia il rapporto La/Sm (Grafici 51 e 52) ed il rapporto La/Ce (Grafici 53 e 54), che sono costantemente entro i limiti composizionali riconosciuti per le sorgenti naturali, ciò permette di ipotizzare l'assenza di apporti industriali, nonostante la vicinanza all'area industriale di Taranto.

Capitolo 6

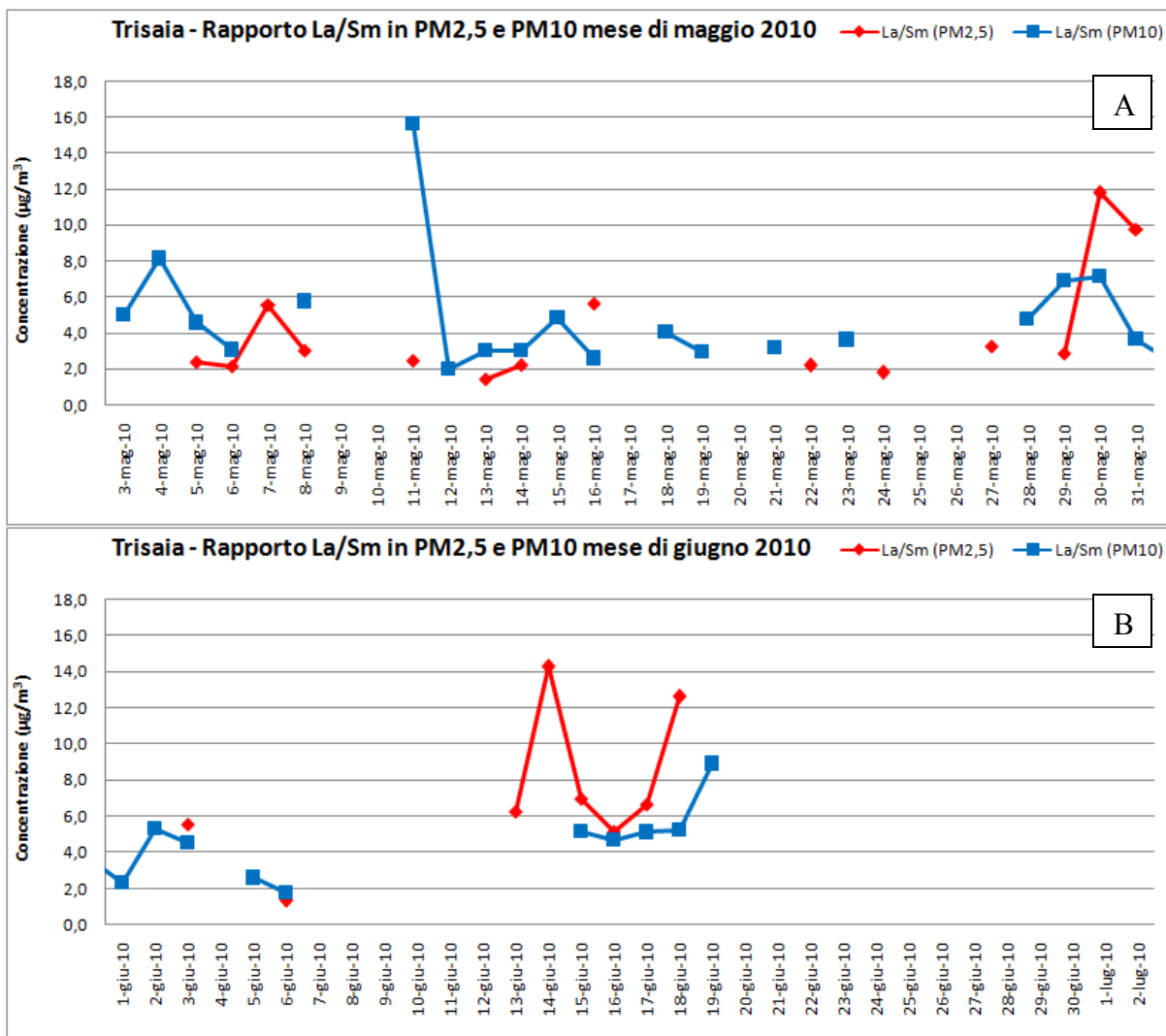


Grafico 51. Andamento del rapporto Lantano-Samarico su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

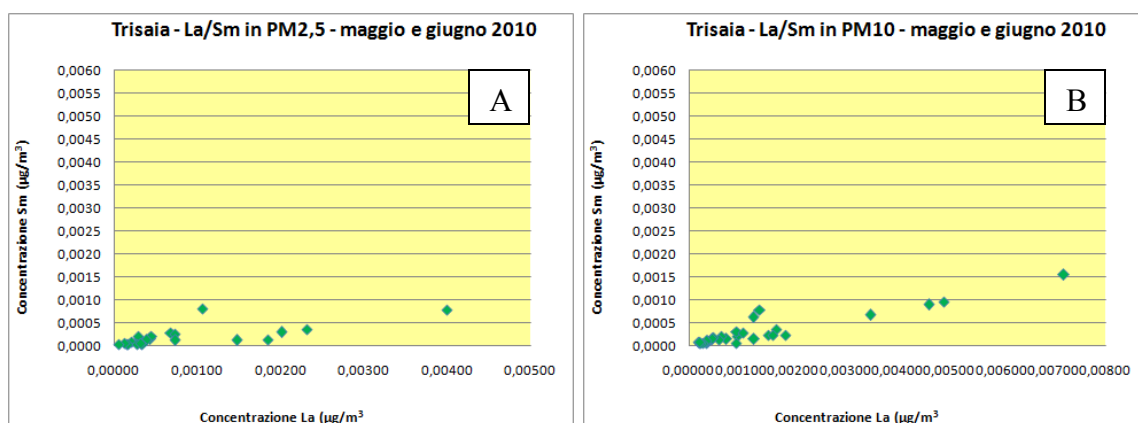


Grafico 52. Andamento del rapporto Lantano-Samarico su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese di maggio e giugno 2010.

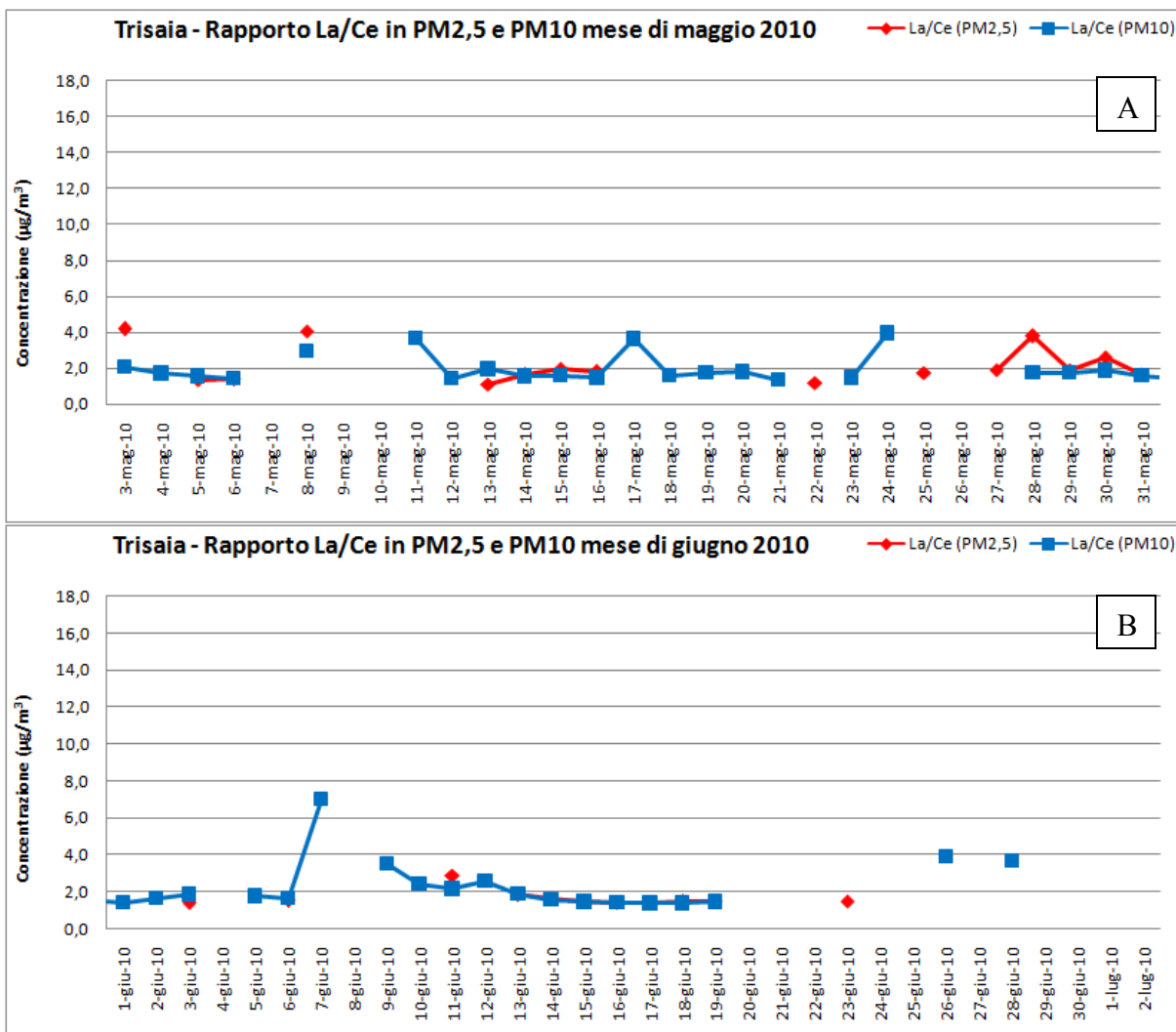


Grafico 53. Andamento del rapporto Lantano-Cerio su filtro PM₁₀ (in blu) e PM_{2,5} (in rosso) nel mese maggio (A) e giugno (B) 2010.

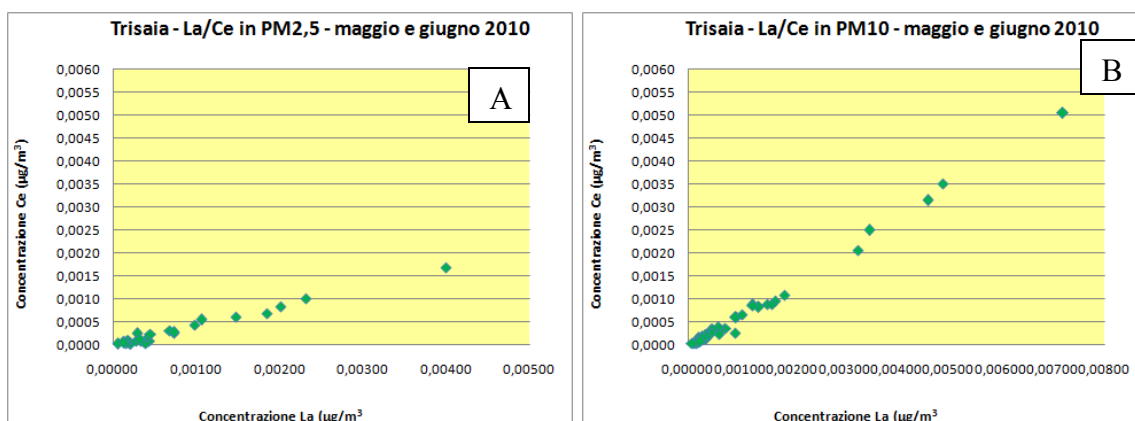


Grafico 54. Andamento del rapporto Lantano-Cerio su filtro PM_{2,5} (A) e PM₁₀ (B) nel mese di maggio e giugno 2010.

Capitolo 6

Per meglio interpretare le distribuzioni delle REE occorre eliminare le differenze di concentrazione dovute alla regola di Oddo-Harkins, per la quale le abbondanze degli elementi con numero atomico pari sono maggiori delle abbondanze degli elementi con numero atomico dispari. Per questo motivo si tende a normalizzare le concentrazioni ai valori medi stimati per il Mantello Primordiale o per la Chondrite o per i valori medi della crosta. Fra i vari sistemi di normalizzazione è stato scelto quello proposto da Sun & McDonough (1995), poiché è il più utilizzato per la caratterizzazione degli ambienti geologici. Si sono ottenuti degli Spider Diagrams (diagrammi di normalizzazione), che consentono di verificare l'abbondanza degli elementi rispetto alle concentrazioni medie e quindi procedere a un interconfronto con le impronte geochimiche dei vari sistemi naturali. Da tali diagrammi (Grafici 55 e 56) si osserva che solo nel caso degli eventi transfrontalieri si ha una maggiore abbondanza di terre rare leggere rispetto alle pesanti, in quanto riflettono la geochimica dei minerali primari non trasformati dai processi d'idrolisi.

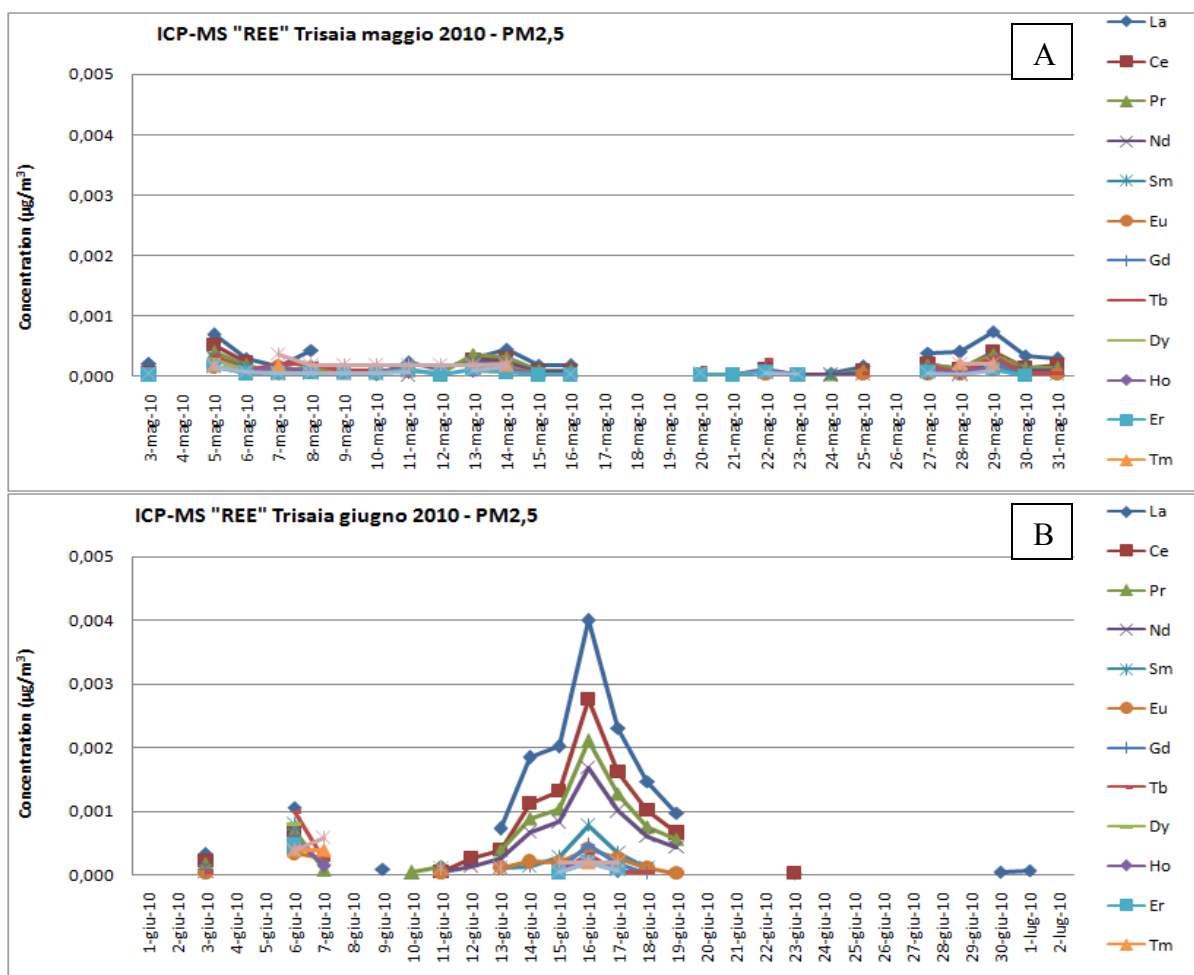


Grafico 55. Andamento delle terre rare nel PM_{2,5} nel mese di maggio (A) e giugno (B) 2010.

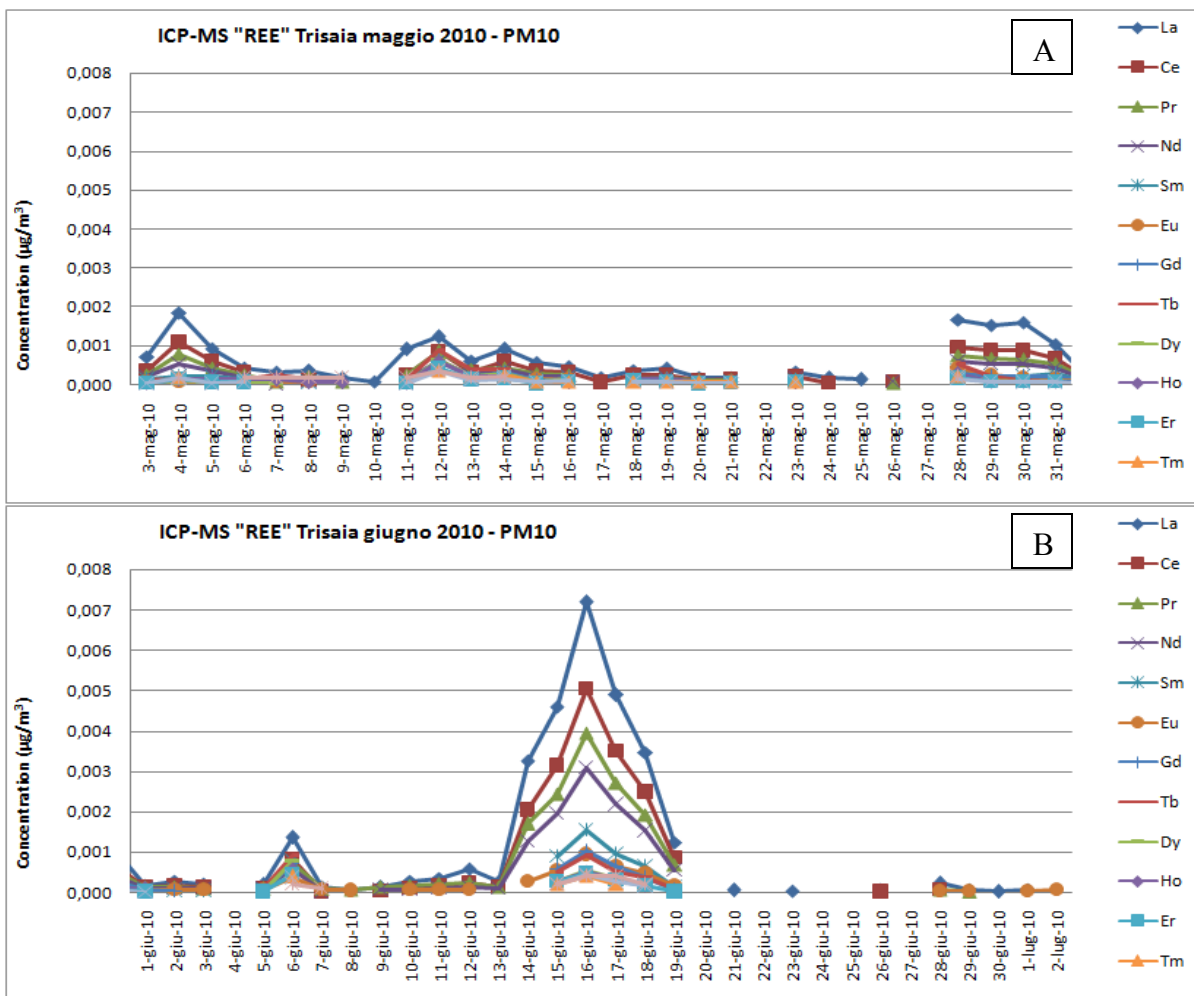


Grafico 56. Andamento delle terre rare nel PM_{10} nel mese di maggio (A) e giugno (B) 2010.

6.6. RISULTATI ANALITICI

• Dalle osservazioni al Microscopio Elettronico a Scansione (Grafico 57), si può costatare che la percentuale di materiale organico è molto bassa (11%) rispetto al materiale inorganico (89%) nel mese di maggio, mentre in giugno è quasi trascurabile. La particolare natura della sostanza organica, costituita da particelle classificabili come allergizzanti, solleva la necessità di futuri approfondimenti per l'impatto che queste particelle hanno sulla salute umana, nonostante le basse concentrazioni riscontrate. L'aumento delle particelle inorganiche nel mese di giugno rispetto al mese di maggio, è dovuto all'evento sahariano (11-19 giugno 2010). Altri studi hanno riconosciuto la presenza di particelle transfrontaliere di origine saharina utilizzando le immagini ottenute al SEM-EDS [Matassoni, et al., 2010]. Inoltre, studi fatti sempre nel sud Italia, ma a Lecce, hanno identificato l'arrivo di sabbie Sahariane in primavera-estate [Contini, et al., 2010], confermando l'evento nel sito di Trisaia durante il campionamento di giugno 2010.

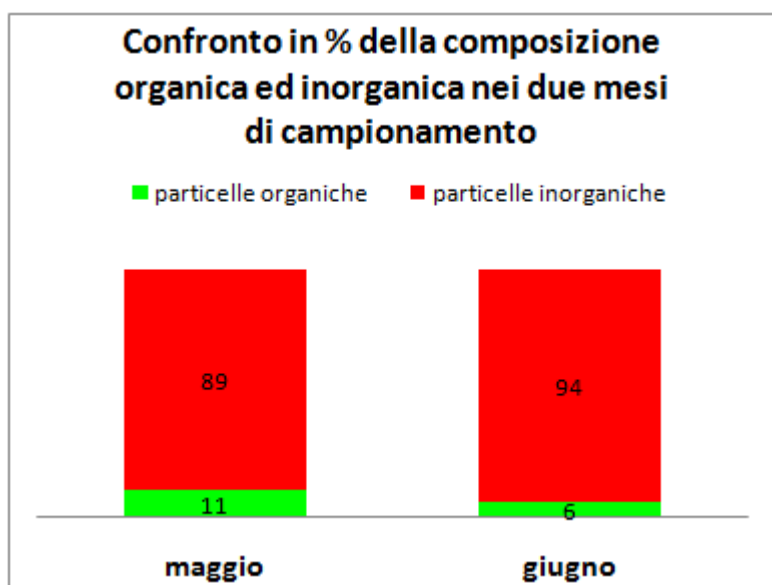


Grafico 57. Confronto in percentuale della composizione organica ed inorganica nella campagna sperimentale di Trisaia.

• Dalle analisi in ICP-MS e dalle traiettorie di direzione e provenienza del vento nel periodo di campionamento, è stato possibile suddividere il periodo in diversi sottogruppi:

- Maggio 2010.

▪ 1-2-3-4-5: la direzione delle correnti d'aria di questi giorni (esempio di direzione del vento del 5 maggio 2010, di Fig. 153) dimostra che il vento arriva da sud, ed è comunque un vento locale. Dai Grafici 58, si osserva che le concentrazioni degli elementi cristallini (Al, Ca, Mg, K, Ti, Ba, Sr e anche poco Fe) sono abbastanza alti, ciò fa ipotizzare che non vi sia stato un effettivo contributo di trasporto transfrontaliero sahariano, ma sicuramente un apporto cristallino non locale c'è stato.

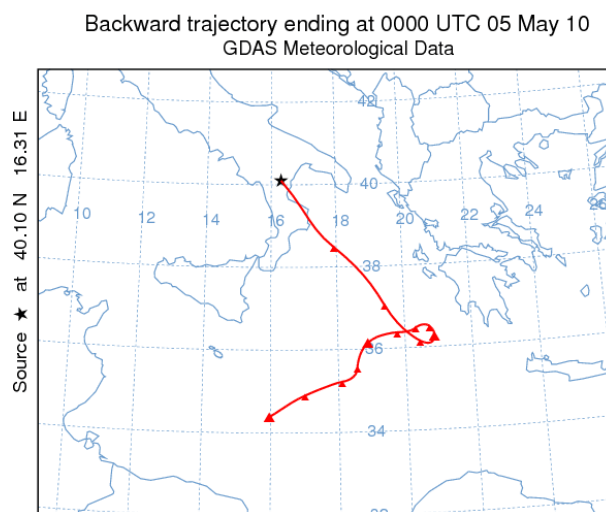


Fig. 153. Traiettoria del vento del 5 maggio 2010 a Trisaia

Sono presenti alte concentrazioni anche per gli elementi che individuano un risollevarmento locale (Ca e Mg), essendo la zona di campionamento costituita da carbonati..

Alte concentrazioni di Na, soprattutto il 5 maggio (valore più alto dalle analisi in ICP-MS) indicanti concentrazioni di spray marino e, osservando la traiettoria del vento proprio in tale giorno, si può confermare un apporto marino. Oltre al Na, anche la concentrazione di V, non del tutto trascurabile, può confermare l'apporto marino.

Trascurabili le concentrazioni degli elementi indicatori di fattore antropico, quali Sn, Ni e Cu.

Si può quindi, affermare che nei primi giorni di maggio le concentrazioni di particolato naturale presenti in atmosfera sono principalmente di origine marina, ma non mancano concentrazioni di risospensione di suolo locale (carbonati) ed apporti crostali transfrontalieri.

▪ 6-7-8-9: la direzione delle correnti d'aria di questi giorni (esempio di direzione del vento del 6 maggio 2010, di Fig. 154) dimostra che il vento arriva da ovest, o meglio da nord e sfiora le coste africane, mentre nei restanti giorni è prettamente locale. Dai Grafici 58 si osserva che gli elementi crostali (Al, Fe, Ti, Sr) sono bassi, ciò fa ipotizzare che non vi sia stato un contributo di trasporto transfrontaliero. Si abbassano notevolmente anche le concentrazioni di Na e V. Basse anche le concentrazioni degli elementi indicatori di fattori antropici, eccetto il Cr che ha un picco alto soprattutto nel giorno del 7 maggio 2010.

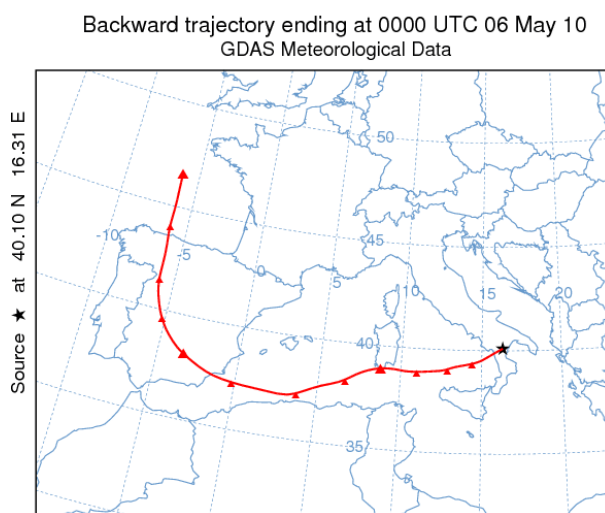


Fig. 154. Traiettoria del vento del 6 maggio 2010 a Trisaia.

▪ 10-11-12-13-14: la direzione delle correnti d'aria di questi giorni (esempio di direzione del vento del 12 maggio 2010, di Fig. 155) dimostra che il vento è locale, ma arriva da ovest.

Le concentrazioni di Na e V aumentano, probabilmente la brezza porta contributi marini nel sito di campionamento (Grafici 58). In questi giorni aumenta leggermente anche il contributo crostale, sia locale (Ca e Mg) che non locale (Al, Fe, Ti, Sr), probabilmente, visto la direzione del vento da ovest, di origine dall'Appennino. Alti picchi di K, Zn, Ni, Cr, Mn, Pb, ma anche Ba e Cu. La brezza porta alte concentrazioni di particelle diverse sorgenti, sia antropiche che locali, soprattutto le concentrazioni degli elementi indicatori di fattore antropico sono abbastanza alte.

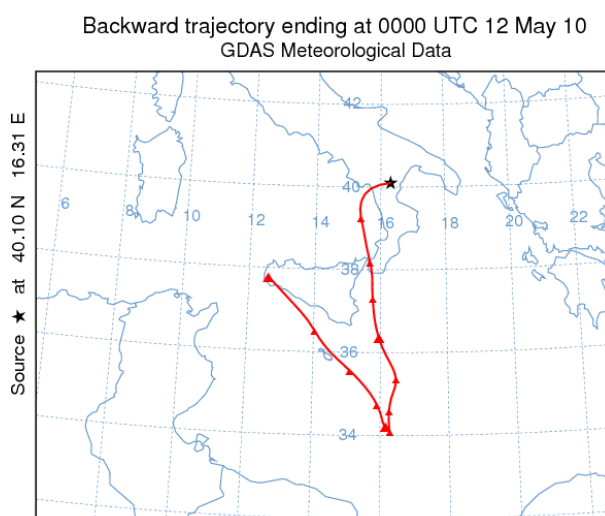


Fig. 155. Traiettoria del vento del 12 maggio 2010 a Trisaia.

Capitolo 6

▪ 15-16-17-18-19-20-21-22: la direzione delle correnti d'aria di questi giorni (esempio di direzione del vento del 17 maggio 2010, di Fig. 156) dimostra che il vento arriva da nord-ovest.

Dai Grafici 58 si osserva che gli andamenti di tutti gli elementi sono bassi se non addirittura nulli. Questo periodo potrebbe considerarsi come un campionamento del fondo dell'area test.

L'unico elemento abbastanza alto è il Na nel PM₁₀ ed il Pb.

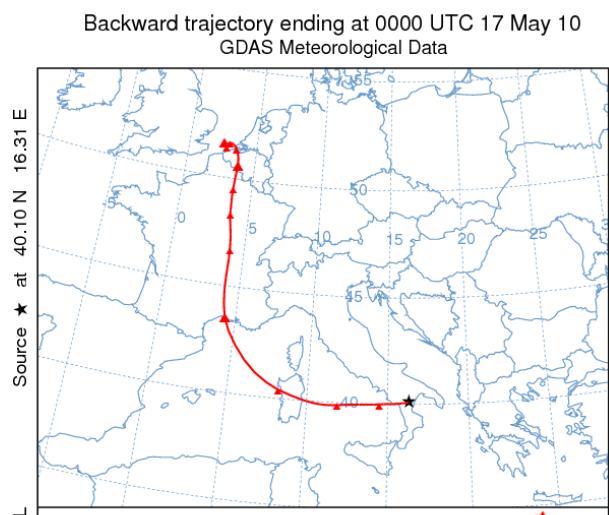


Fig. 156. Traiettoria del vento del 17 maggio 2010 a Trisaia.

▪ 23-24-25-26-27-28-29-30-31: la direzione delle correnti d'aria di questi giorni in parte di brezza fino al 26 maggio poi cambia leggermente arrivando prettamente da est (esempio di direzione del vento del 28 maggio 2010, di Fig. 157), ma rimane comunque un vento locale. La distinzione fra questi due sottoperiodi è comunque importante, perché soprattutto per gli elementi cristallini (Ca e Mg come carbonati e Al, Fe, Ti, Ba e Sr) hanno un aumento nelle concentrazioni.

Questo picco si può notare anche per le concentrazioni di Na e V (Grafici 58).

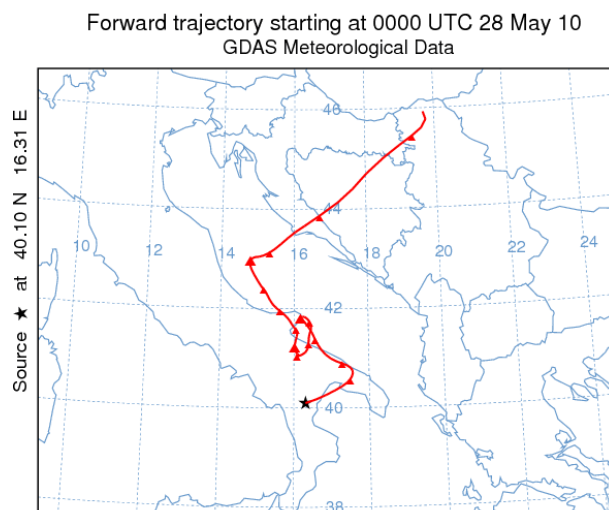
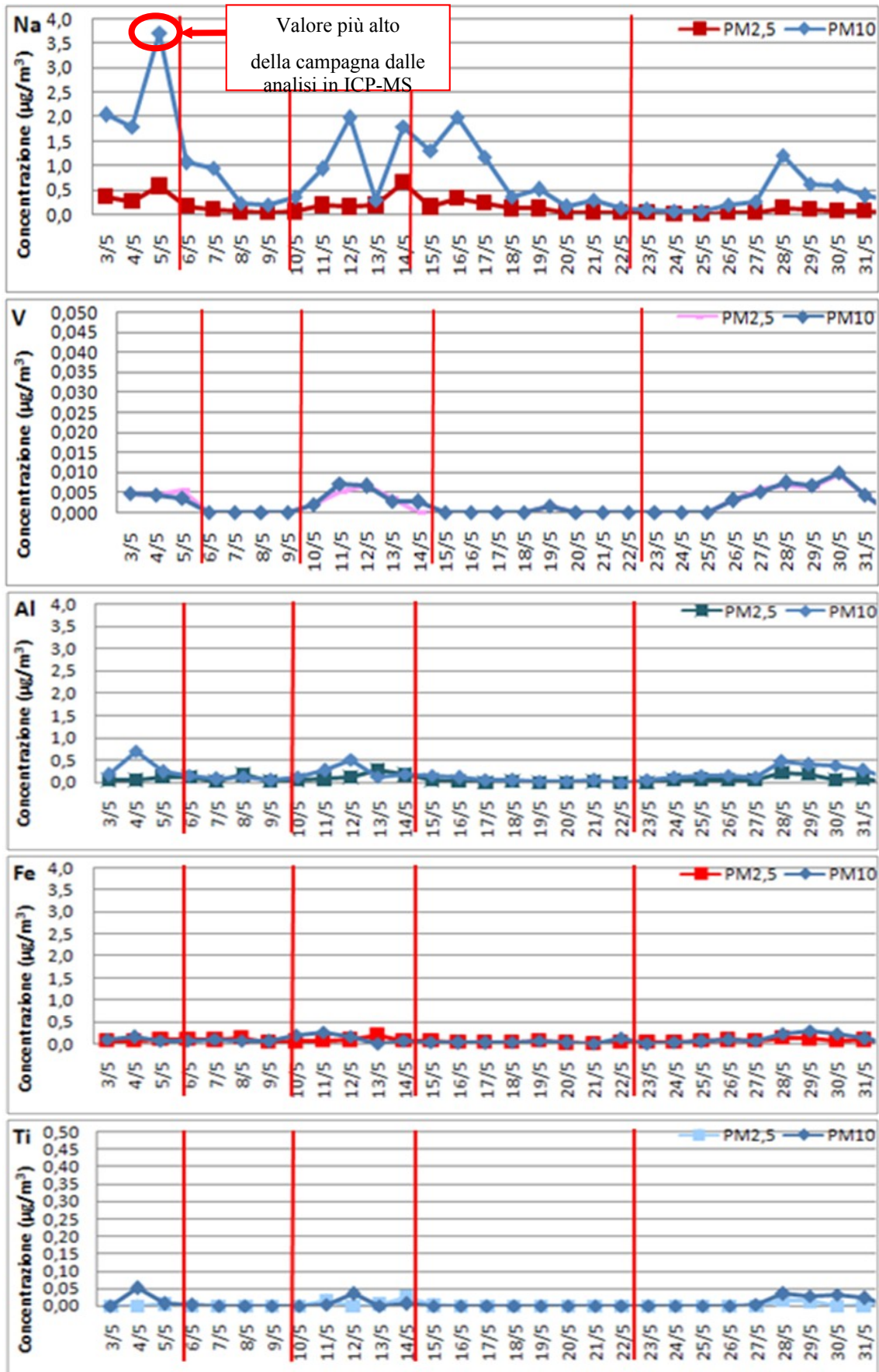
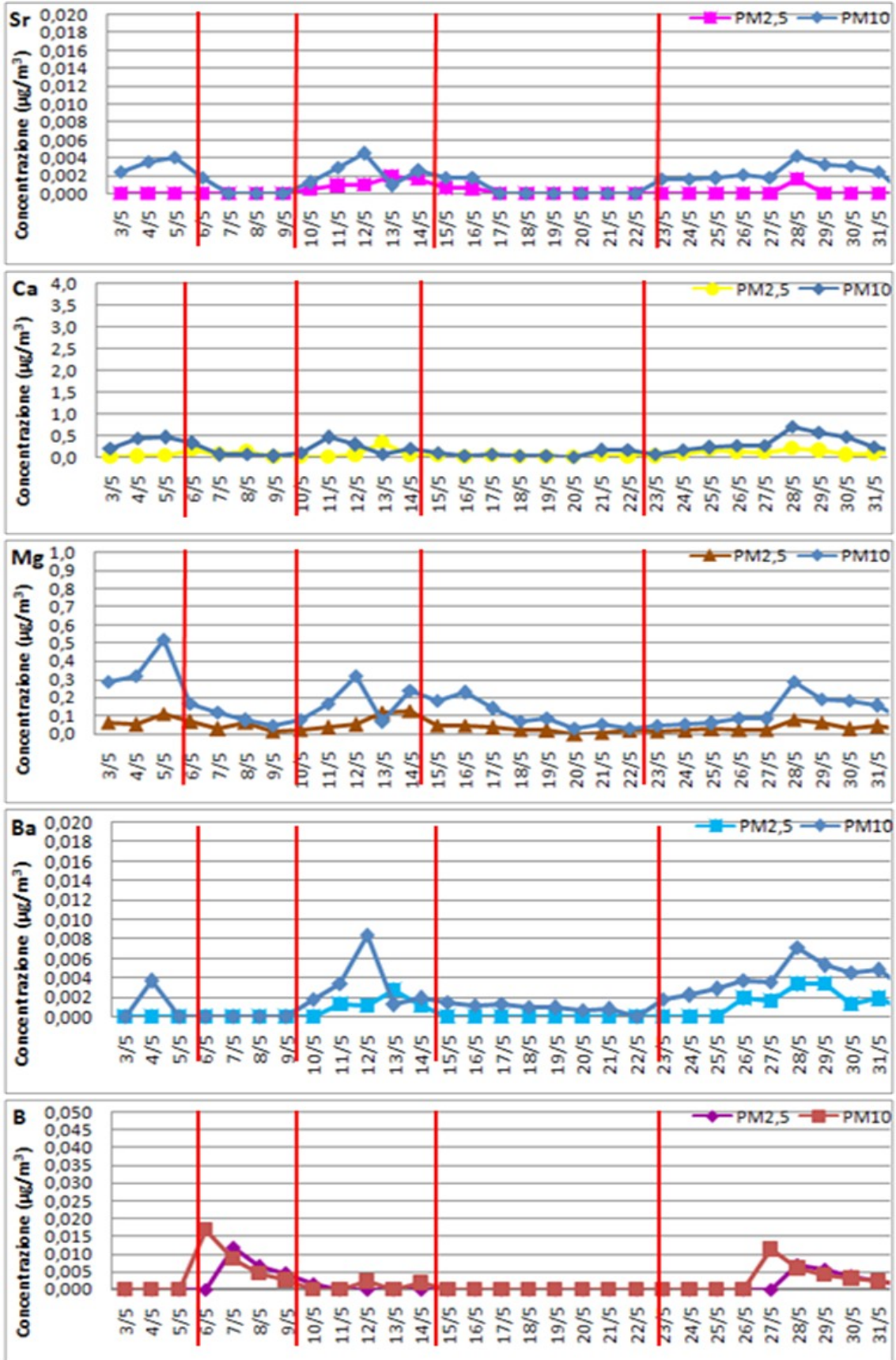


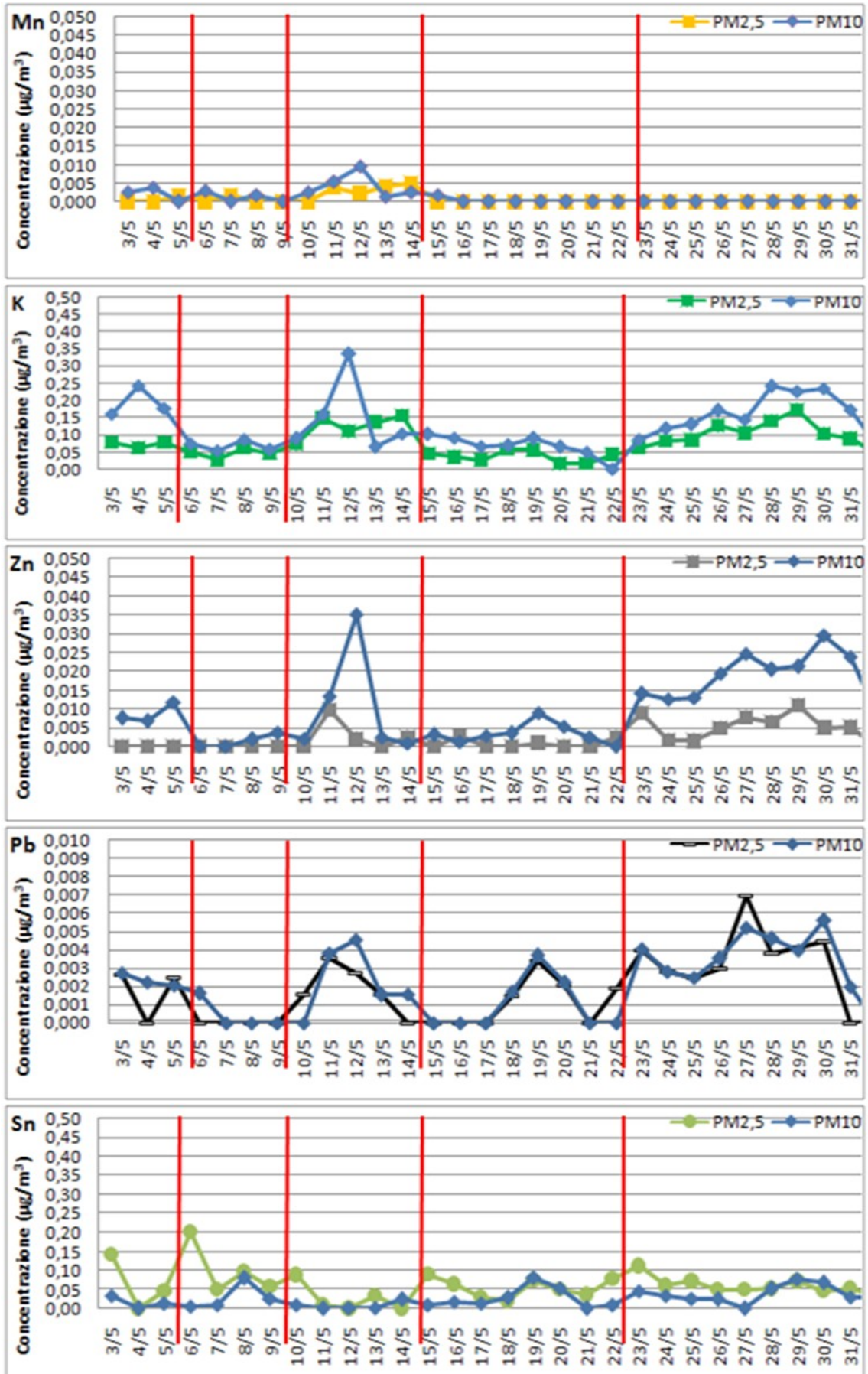
Fig. 157. Traiettoria del vento del 28 maggio 2010 a Trisaia.

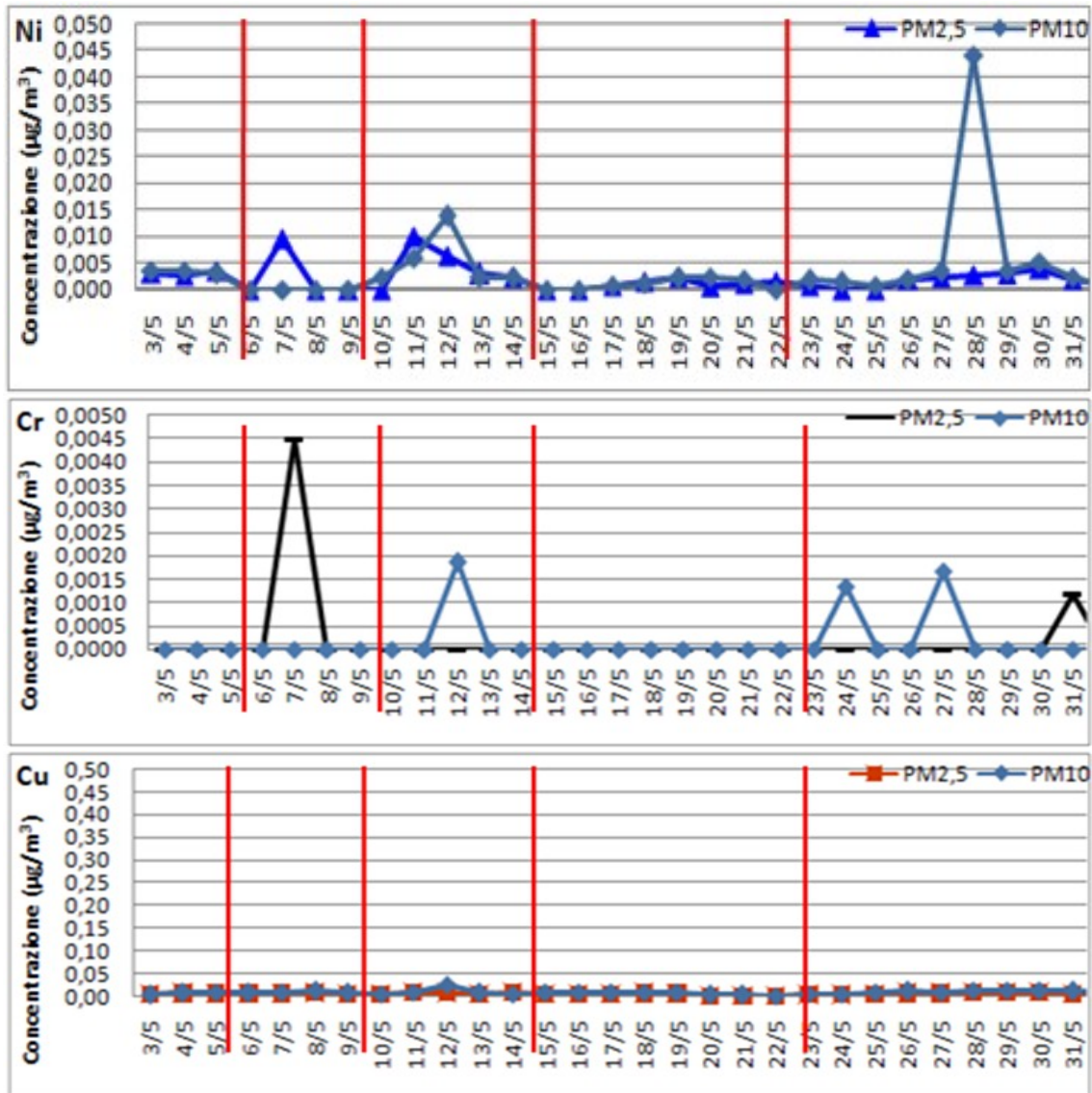
Gli elementi indicatori di fattore antropico (K, Zn, Pb, Sn, Ba, Ni, Cu, Cr) hanno andamenti propri senza seguire nessuna regola, anche se, comunque, tutti questi hanno picchi più alti di concentrazione nel periodo dal 27 al 30 maggio.

A fine maggio, si può quindi, affermare che le concentrazioni di particolato naturale presenti in atmosfera non devono considerarsi trascurabili, nonostante le concentrazioni non siano così elevate. La direzione del vento locale o, comunque, dal mar Ionio, conferma l'apporto marino ed il contributo di risospensione carbonatica del suolo.









Grafici 58. Andamenti di PM₁₀ (in blu) e di PM_{2,5} (colorato), ottenuti per ogni elemento analizzato in ICP-MS ed espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dei campioni del mese di maggio 2010 di Trisaia.

Le linee rosse dividono i 5 periodi identificati: dall'3 al 5; dal 6 al 9; dal 10 al 13; dal 15 al 22; dal 23 al 31 maggio.

- **Giugno 2010:**

▪ 1-2-3-4-5-6-7-8-9-10: la direzione delle correnti di questi giorni (esempio di direzione del vento del 1° giugno 2010, di Fig. 158) dimostra che il vento arriva da nord, ed è comunque un vento locale.

Dai Grafici 59, si osserva che gli elementi cristallini (Al, Fe, Ti, Sr) sono bassi, ciò fa ipotizzare che non vi sia stato un contributo di trasporto transfrontaliero. Sono presenti in basse concentrazioni anche gli elementi che individuano un risollevarimento locale (Ca e Mg). Per quanto riguarda gli elementi naturali, identificanti concentrazioni di spray marino (Na) ed apporti d'inquinamento portuale (V), sono basse pure queste concentrazioni, anche se non trascurabili.

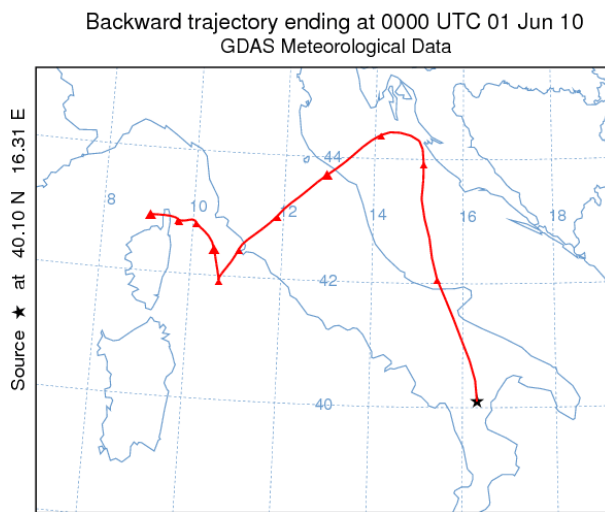


Fig. 158. Traiettoria del vento del 1° giugno 2010 a Trisaia.

Alte, invece, le concentrazioni degli elementi indicatori di fattore antropico, quali K, Zn, Pb, Sn, Ba, Ni, Cu.

Si può quindi, affermare che nei primi giorni di giugno le concentrazioni di particolato naturale presenti in atmosfera si possono considerare trascurabili, sia per quanto riguarda la risospensione locale del suolo o la componente marina, sono invece, alti, in condizioni di vento locale, i contributi antropici probabilmente da traffico veicolare.

▪ 11-12-13-14-15-16-17-18-19: la direzione delle correnti di questi giorni (esempio di direzione del vento del 17 giugno 2010, di Fig. 159) dimostra che il vento arriva da sud.

Dai Grafici 59 si osserva che gli elementi cristallini (Al, Fe, Ti, Sr, Ca, Mg, Ba ed anche K) sono presenti in concentrazioni molto alte. Osservando anche la direzione di provenienza del vento di questo periodo e le osservazioni delle analisi al SEM di questi campioni, si può confermare l'evento transfrontaliero di origine sahariana.

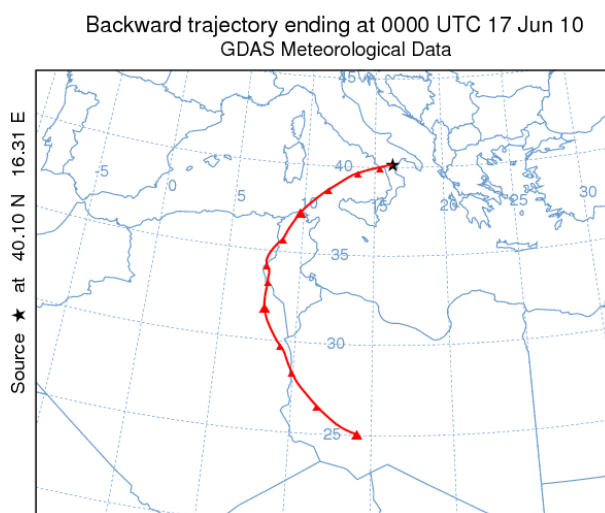


Fig. 159. Traiettoria del vento del 17 giugno 2010 a Trisaia.

Sono alte anche le concentrazioni degli elementi che individuano un risollevarimento locale (Ca e Mg), ma probabilmente sono legati al trasporto sahariano e non al risollevarimento locale, come testimoniano le osservazioni al SEM, in cui il contributo carbonatico in questi campioni è praticamente nullo.

Per quanto riguarda gli elementi naturali, indicanti concentrazioni di spray marino (Na) ed apporti d'inquinamento portuale (V) sono relativamente alti, e confermano un apporto proveniente dal sud.

Gli elementi indicatori di fattore antropico, quali K, Zn, Pb, Sn, Ba, Ni, Cu e Cr, hanno andamenti che non rispecchiano un senso logico, e li consideriamo trascurabili in questo periodo.

Si può quindi, affermare che nei giorni centrali del mese di giugno, si è verificato l'evento di trasporto sahariano ed è stato possibile riconoscerlo sia attraverso le immagini al SEM che dalle analisi chimiche in ICP-MS.

- 20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30: la direzione delle correnti d'aria di questi giorni (esempio di direzione del vento del 23 giugno 2010, di Fig. 160) dimostra che il vento arriva da nord, ed è comunque un vento locale, come per i primi giorni del mese.

Dai Grafici 59 si osserva che gli elementi cristallini (Al, Fe, Ti, Sr) sono bassi, ciò fa ipotizzare che non vi sia stato un contributo di trasporto transfrontaliero.

Sono presenti in basse concentrazioni anche gli elementi che individuano un risollevarimento locale (Ca e Mg).

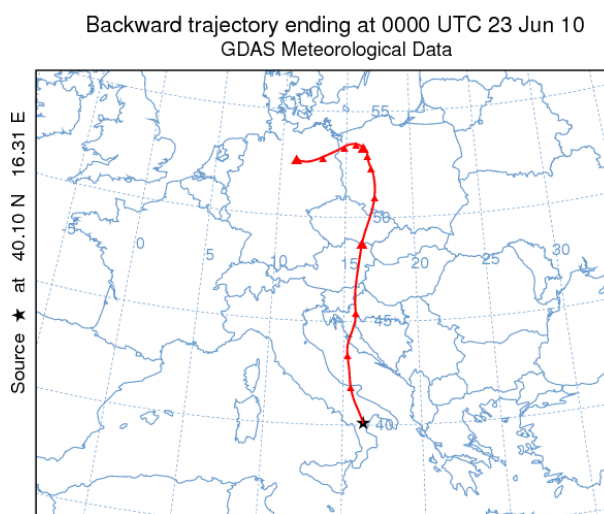


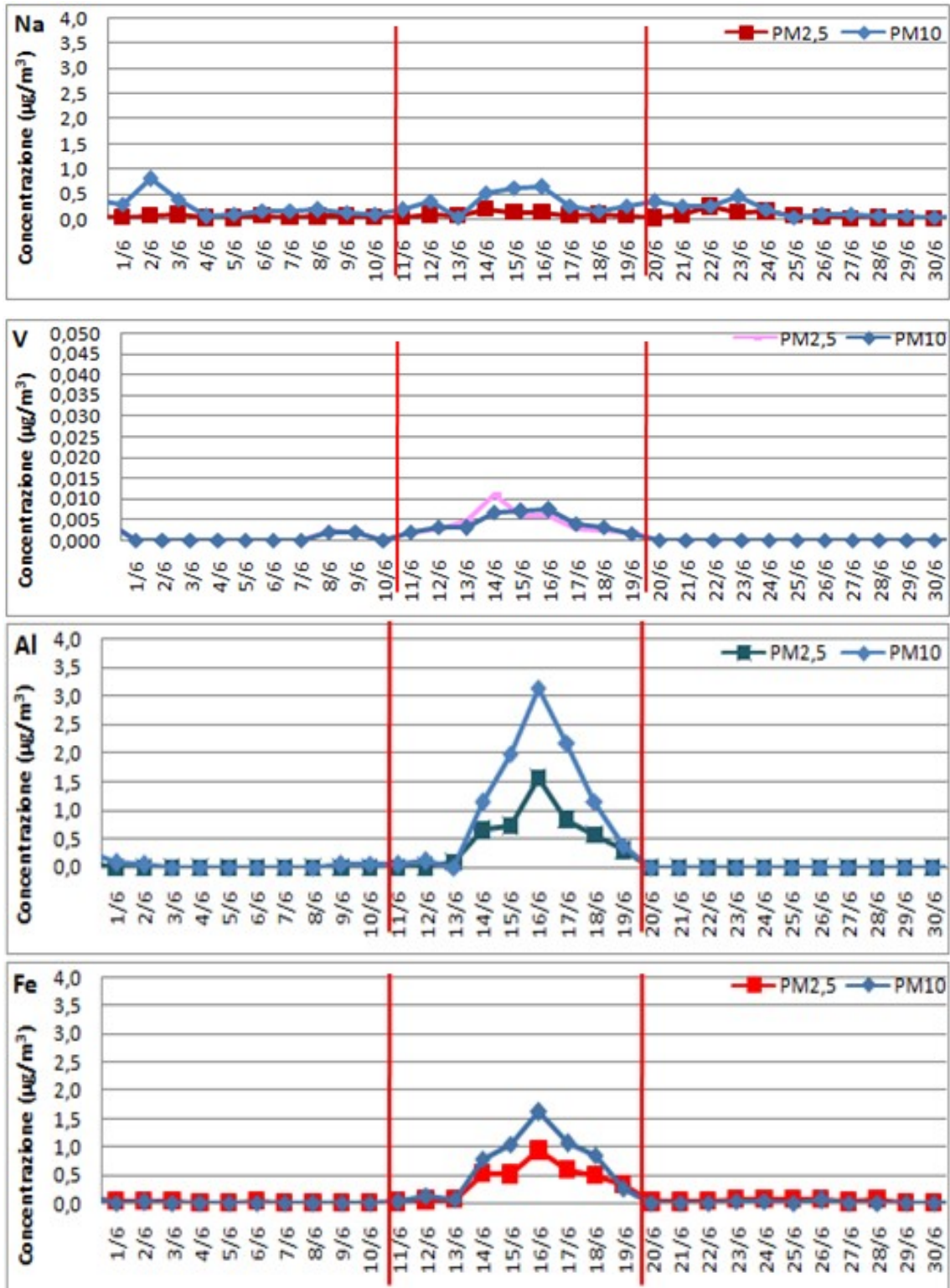
Fig. 160. Traiettorie del vento del 23 giugno 2010 a Trisaia.

Per quanto riguarda gli elementi naturali, indicanti concentrazioni di spray marino (Na) ed apporti d'inquinamento portuale (V) sono basse pure queste concentrazioni.

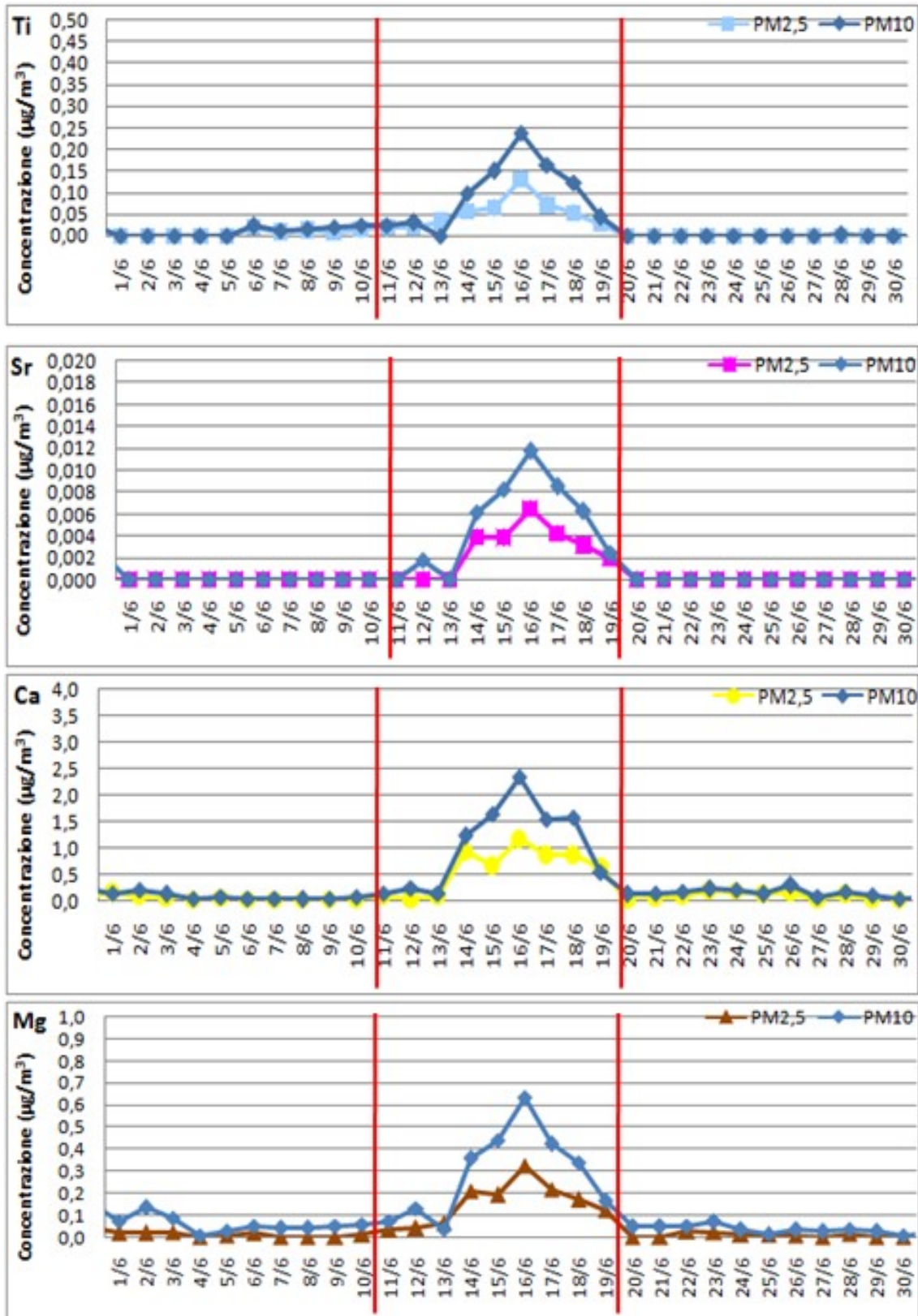
Le concentrazioni degli elementi indicatori di fattore antropico, quali K, Zn, Pb, Sn, Ba, Ni sono abbastanza alte anche se meno rispetto ai primi giorni del mese. La concentrazione di Cu, invece è molto alta.

Si può quindi, affermare che anche nei giorni della fine del mese di giugno le concentrazioni di particolato naturale presenti in atmosfera si possono considerare trascurabili, sia per quanto riguarda la risospensione locale del suolo o la componente marina, sono invece, alti, in condizioni di vento locale, i contributi antropici probabilmente da traffico veicolare.

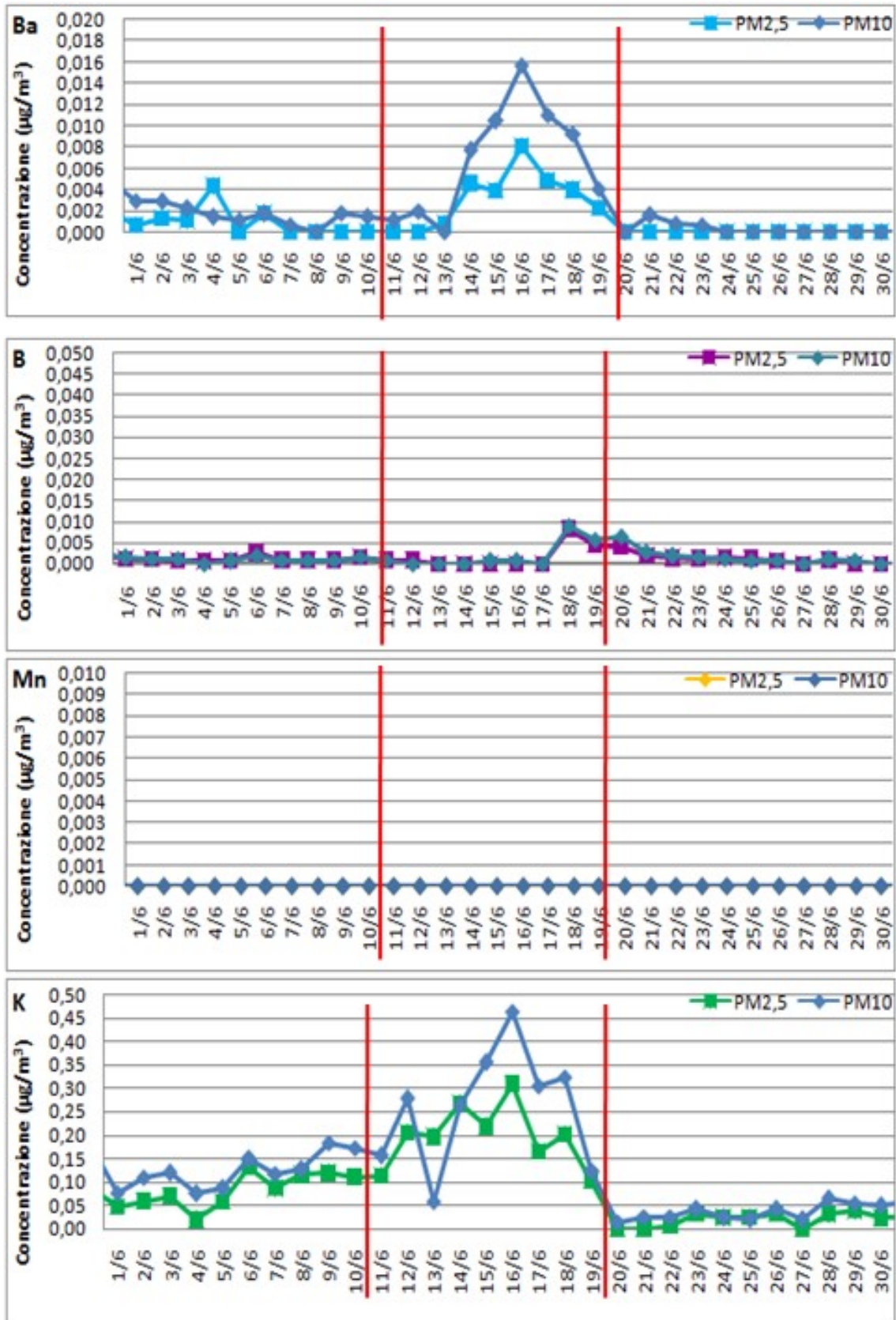
Capitolo 6



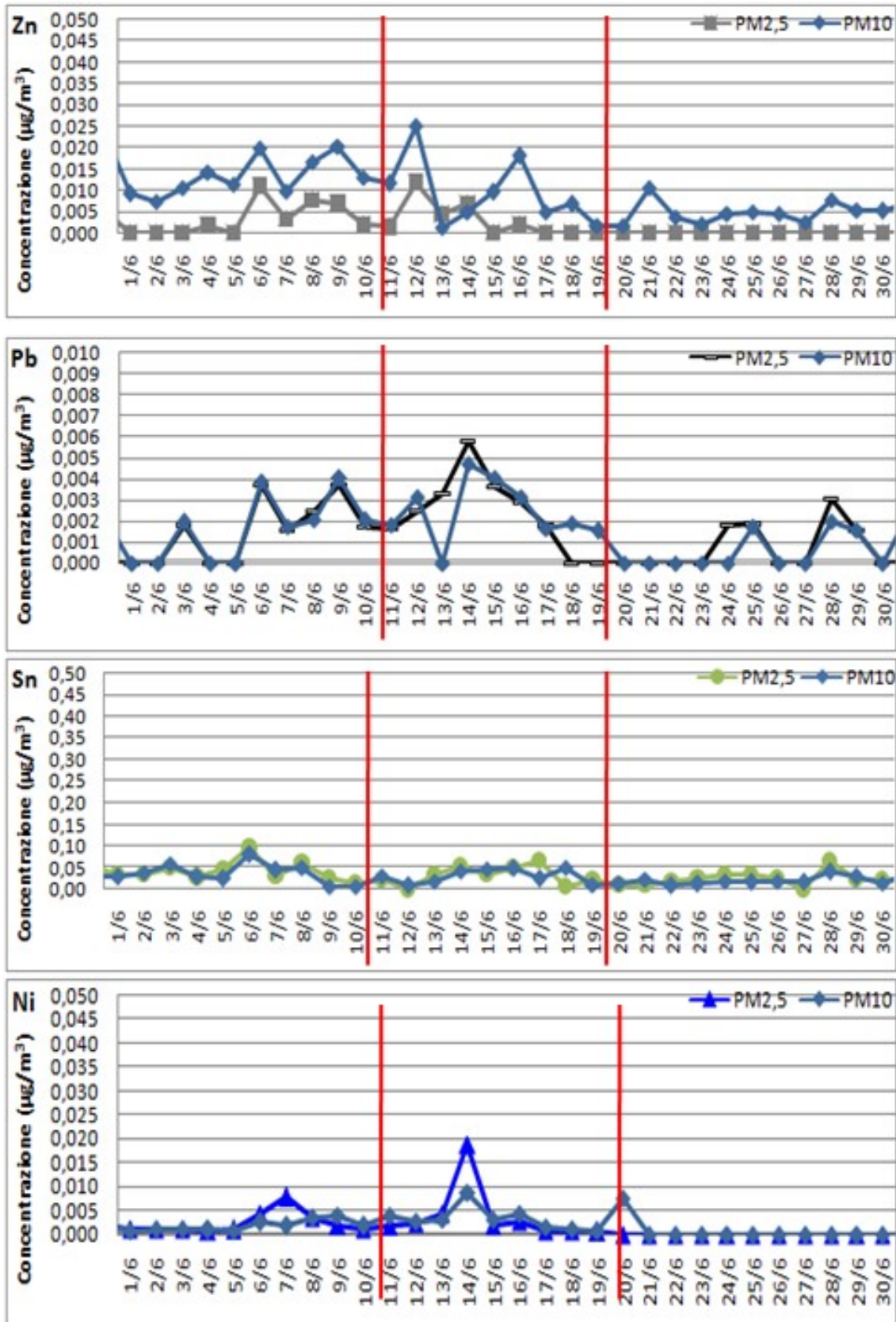
Capitolo 6

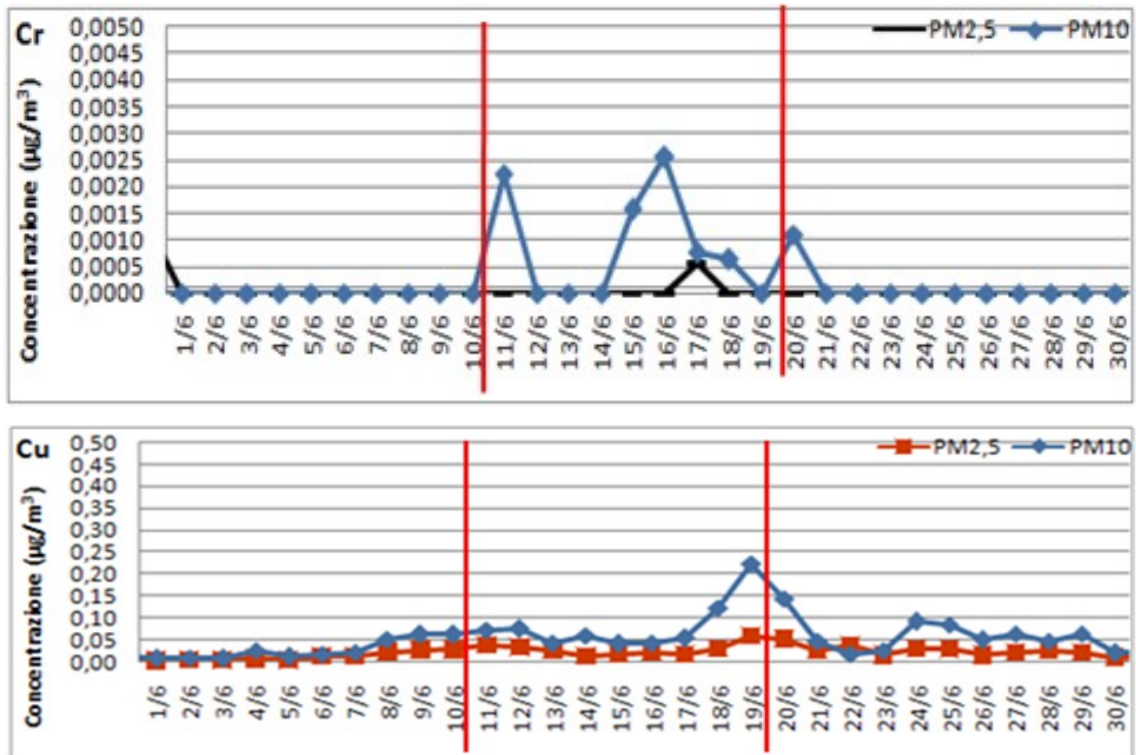


Capitolo 6



Capitolo 6





Grafici 59. Andamenti di PM₁₀ (in blu) e di PM_{2,5} (colorato), ottenuti per ogni elemento analizzato in ICP-MS ed espressi in µg/m³, dei campioni del mese di giugno 2010 di Trisaia. Le linee rosse dividono i 3 periodi identificati: dall'1 al 10; dall'11 al 19; dal 20 al 30 giugno 2010.

6.7. DISCUSSIONI

Il monitoraggio del particolato, nel sito sperimentale di Trisaia (Matera), è stato eseguito nel 2010 per due mesi consecutivi dai primi di maggio ai primi di luglio. La scelta del sito di campionamento è stata ponderata sulla base dei dati di letteratura e su considerazioni geomorfologiche, logistiche (basso impatto antropico, presenza di barriere vegetali rispetto a possibili contributi di risospensione dalle dune costiere, vicinanza del mare per definire il contributo dello spray marino) e sperimentali (sono state eseguite delle attività sperimentali di raccolta del particolato un anno prima dalla campagna, per verificare i bassi tenori di fondo e l'assenza di sorgenti emissive antropiche significative).

Sono state osservate differenze nella composizione chimica e nella tipologia e morfologia del particolato, dovuto a contributi transfrontalieri ed a periodici apporti di spray marino, quest'ultimo particolarmente rilevante nei primi giorni di campionatura.

Sono state utilizzate più metodologie e protocolli analitici, alcuni dei quali sviluppati nell'ambito del progetto con protocolli validati grazie alle attività di laboratorio. I risultati del progetto sono stati, quindi, non solo ambientali, in quanto è stato possibile caratterizzare il sito sperimentale, ma anche metodologici, essendo stati per la prima volta adottati, nello stesso sito, approcci multi disciplinari di analisi chimiche, combinate con misure di tipo fisico e chimico-fisico, in sito ed in laboratorio su campionature continue per un tempo di misura statisticamente significativo.

Il particolato campionato è stato analizzato al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDS), riscontrando sia particelle con morfologia ben definita idiomorfa, che particelle amorfe o di forma arrotondata. In alcuni campioni oltre a particelle si osservano agglomerati di origine minerale (prevalentemente in occasione di minerali argillosi) o organica.

Il particolato è risultato prevalentemente di origine crostale e marina sia nella frazione fine che in quella grossolana e dalle immagini al SEM si riconoscono le tipiche morfologie.

Nel mese di giugno, il valore medio delle concentrazioni di particolato è risultato maggiore rispetto al resto del periodo di campionamento, a causa di un picco di concentrazione nei giorni dall'11 al 19 giugno 2010, dovuto ad un evento sahariano, riconosciuto sia con parametri geochimici sia con parametri fisici e chimico-fisici.

In corrispondenza di questo evento si osserva un contributo meno marcato dello spray marino, che, invece, risulta evidente in tutti gli altri campioni dell'attività sperimentale, i quali mostrano un'elevata concentrazione di sali idrati prodotti da spray marino. Questo è evidente soprattutto nei campioni del mese di maggio, in cui prevalgono i periodi di brezza.

La presenza di carbonati è stata interpretata come contributo di risospensione locale di litologie carbonatiche delle montagne vicine al sito di campionamento.

La chiara morfologia ben definita dei pollini ha permesso non solo di poterli classificare, ma anche di dedurre informazioni sulle condizioni climatiche delle aree di provenienza. La letteratura scientifica, infatti, ha verificato la relazione che esiste fra il grado di schiacciamento del polline e la sofferenza idrica della pianta, per cui pollini ben arrotondati sono caratteristici di aree con abbondanza idrica, mentre pollini fortemente deformati e schiacciati sono tipici di aree aride (Capitolo 5 [Hesse M., et al. 2009]). Generalmente aree aride sono anche caratterizzate da bassa percentuale di vegetazione, per cui gli eventi sahariani non solo si riconoscono per l'incremento della percentuale delle particelle silicatiche, ma anche per una minore percentuale di pollini che risultano poco abbondanti, con morfologia rotonda ma schiacciata, indicanti condizioni aride dell'area di campionamento.

I risultati di tutte le analisi hanno permesso di dimostrare che l'impatto antropico non è rilevabile, perché si ha scarsa presenza di elementi inquinanti. Ciò consente di affermare che il sito di campionamento scelto è stato un buon sito di fondo, e che in tale sito possono essere installate eventuali stazioni fisse per la creazione della rete nazionale del fondo naturale.

Si può concludere affermando che in aree che si affacciano sul mare, il contributo dei Sali da spray marino può influenzare l'aumento della concentrazione di particolato in atmosfera essendo presente in alte concentrazioni.

Il sito di Trisaia rappresenta una delle possibili sedi potenziali per la definizione del fondo naturale nell'Italia meridionale. Grazie al basso impatto antropico ed ai limitati contributi di risospensione locale, in questa stazione è possibile identificare e descrivere gli apporti da eventi sahariani, ai fini dei bilanci in aree geografiche prossimali dei contributi naturali ed antropici, come previsto dalle normative europee [Direttiva 2008/50/CE, Parlamento EU].

E' auspicabile, che oltre al sito caratterizzato, siano trovati, in futuro, altri siti a basso impatto per la costruzione della rete nazionale sul contributo del particolato solido aerodisperso, ai fini dei bilanci dei contributi naturali ed antropici dei vari contesti urbani, rurali ed industriali italiane.

Capitolo 7

Monitoraggio in quota del particolato

Dalle campagne di rilevamento del particolato solido aerodisperso, a scala europea, emerge l'elevata esposizione delle popolazioni nelle aree metropolitane ai contributi antropici (Fig. 161). Oltre a queste aree molto localizzate, si osservano estese concentrazioni di particolato solido in aree morfologicamente depresse per prolungati periodi dell'anno. In Europa, le aree che presentano una maggiore rilevanza dei fattori di rischio sono la Pianura Padana e Veneto-Friulana, congiuntamente alla Pianura Belga. L'European Space Agency ha denunciato, nel 2004, la necessità di intervenire in questi settori, poiché le anomale concentrazioni di inquinanti atmosferici possono essere considerate fra le più alte a livello mondiale, per questo motivo sono state adottate misure di mitigazione, che consentono di avvicinarsi, in tempi ragionevoli, al rispetto dei limiti imposti dal Parlamento Europeo nel 2008 [European Parliament legislative 12.2007; European Parliament second reading on 12.2007; Declaration by Europe Commission]. I superamenti dei limiti riguardano soprattutto l'accumulo del particolato solido aerodisperso, oggetto della presente tesi di dottorato.

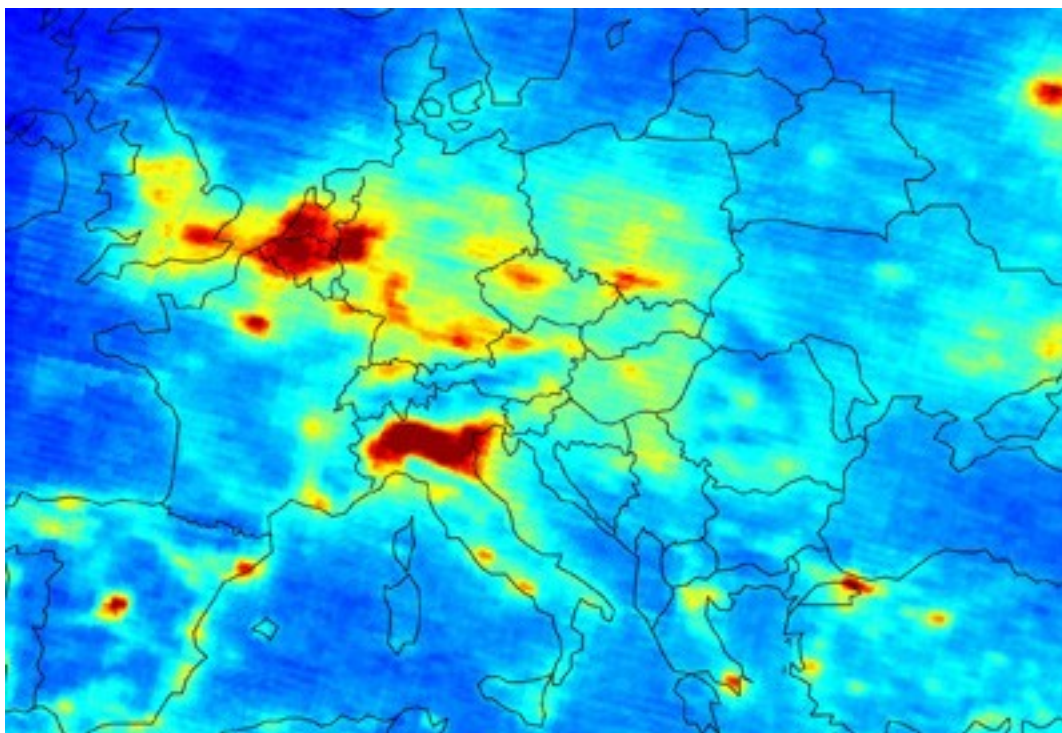


Fig. 161. Immagine che mostra le medie europee di biossido di azoto (NO_2) in base alla densità della colonna verticale (VCD) in un periodo compreso tra gennaio 2003 e giugno 2004, misurata dallo strumento SCIAMACHY ESA's Envisat. La scala è di 10^{15} molecole/ cm^2 [Beirle, et al., 2004].

I dati disponibili, sulle concentrazioni di particolato, riguardano generalmente rilevamenti a terra, mentre poche informazioni sono disponibili sulla distribuzione degli inquinanti nella troposfera. Per questo motivo, nell'ambito della tesi, sono stati eseguiti alcuni voli esplorativi

nella bassa Pianura Padana e nella zona del Carso Triestino, mirati a verificare la distribuzione del particolato solido aerodisperso dal piano campagna fino a quota di 2400 m.

Il monitoraggio in quota del particolato è stato condotto in collaborazione con l'Istituto di Oceanografia e Geofisica Sperimentale (OGS) di Trieste, grazie al programma di ricerca dal titolo "Valutazione dei contributi antropici al particolato solido aerodisperso nella città di Trieste e nelle valli del Mezzano (Ferrara)". I prelievi in quota, eseguiti con metodi attivi e passivi, oltre a descrivere il particolato hanno permesso di identificare, ove possibile, le sorgenti e monitorare l'emissione di particolato solido aerodisperso in atmosfera durante le attività delle pratiche agricole nella Pianura Padana (giugno e luglio 2009). Ulteriori prelievi in quota sono stati effettuati nel periodo di fermo e di ripresa del ciclo produttivo nella ferriera di Servola (giugno e settembre 2009). Questo impianto industriale localizzato a ridosso del Golfo di Trieste, nei periodi produttivi, è una delle principali sorgenti antropiche che insistono nell'area. I dati dell'ARPA FVG confermano che le emissioni dell'impianto, durante periodi di attività sono quantitativamente rilevanti nell'immissione di micro inquinanti in atmosfera [Plossi, et al., 2009].

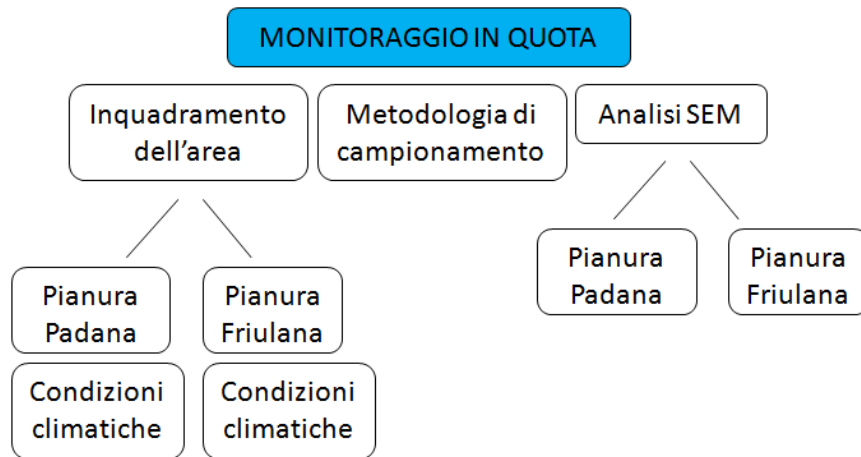
Ai fini dello studio, non essendoci protocolli definiti, sono state affrontate le difficoltà di campionamento in quota e la significatività dei dati analitici su filtri e altri supporti. I protocolli di raccolta particelle, per il monitoraggio dell'aria, prevedono l'utilizzo di strumenti con pompa d'aspirazione, come ad esempio, gli impattori. Durante il monitoraggio del particolato in quota, sia nella bassa Pianura Padana che nella zona del Carso Triestino, la pompa d'aspirazione non era presente, perché lo strumento, costituito solamente da un tubo contenente i filtri di raccolta, è stato posto e collegato in corrispondenza di una delle bocchette d'aria. I volumi d'aria campionati sono stati, quindi, definiti in base al flusso d'aria che si è creato nell'abitacolo del velivolo durante le fasi di volo. L'avanzamento dell'aereo a velocità costante, ha fatto sì che l'aria entrasse nell'abitacolo con flusso costante e calcolabile. Per questo motivo è stato possibile riferire il particolato rilevato a volumi d'aria noti e da essi riferire i campioni a quantità d'aria noti.

La morfologia della Pianura Padana nell'area di prelievo, lontana da rilievi montuosi, ha favorito sorvoli a velocità costante con l'aumentare della quota, permettendo la realizzazione di profili di concentrazioni di particolato in atmosfera fino alla quota di 2400 m. Più difficile è stato mantenere una velocità costante durante i sorvoli sopra la città di Trieste, a causa della presenza di rilievi e correnti ascensionali, per cui i dati ottenuti devono essere considerati degli utili riferimenti soggetti a un maggiore errore di valutazione.

La natura del particolato solido aerodisperso è stata indagata nei seguenti due siti:

- area rurale nella bassa Pianura Padana, localizzata nelle valli del Mezzano, territorio del comune di Argenta. Sono state eseguite due campagne, prima e dopo l'attività di mietitura, per valutare se quest'attività agricola può influire nell'incremento di particolato in quota;
- area urbana, localizzata presso la città di Trieste con estensione dei voli paralleli alla costa del Golfo. Quest'area, si ricorda, è soggetta all'inquinamento da traffico veicolare, dalle attività portuali e dalle emissioni della ferriera di Servola. Quest'indagine oltre che verificare la distribuzione alle varie quote è stata mirata a definire, in questo articolare settore, l'impatto dei contributi antropici.

Per classificare il particolato campionato, è stata utilizzata la microscopia elettronica a scansione con microanalisi a raggi X, che permette di analizzare le singole particelle ricavandone informazioni dimensionali e morfologiche dettagliate, ipotizzandone, così, la sua origine e tossicità [Lutteri].



7.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO DELL'AREA D'INTERESSE

7.1.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO DELL'AREA D'INTERESSE



Le due aree indagate si trovano nell'Italia settentrionale, una nella “zona del Carso Triestino” (Friuli Venezia Giulia), nella città di Trieste, l'altra nella bassa Pianura Padana (Emilia Romagna) nelle aree coltivate del Mezzano nel Comune di Argenta in provincia di Ferrara. Entrambe le aree sono a ridosso del mar Adriatico (Fig. 162).

Fig.162. A sinistra: mappa dell'Italia, evidenziate in giallo le aree di campionamento.

L'inquadramento geografico, geologico, geomorfologico e geopedologico della Pianura Padana è già stato descritto nel Capitolo 5 dedicato alle attività agricole.

Per quanto, invece, riguarda la zona del Carso Triestino, il campionamento è stato svolto sorvolando la città di Trieste, capoluogo dell'omonima provincia e della regione, situata nell'estremo nord-est italiano, vicino al confine con la Slovenia, nella parte più settentrionale dell'Alto Adriatico, che si affaccia sull'omonimo golfo. Il territorio friulano è

Capitolo 7

prevalentemente collinare, ma diventa montuoso anche nelle zone limitrofe all'abitato. Si trova ai piedi di un'imponente scarpata che dall'altopiano del Carso scende bruscamente verso il mare. Il monte Carso, a ridosso della città, raggiunge la quota di 458 metri sul livello del mare. Il comune di Trieste è diviso in varie zone climatiche secondo la distanza dal mare o dell'altitudine.

Il clima della città, secondo la classificazione di Köppen, rientra nel tipo mediterraneo, mite d'inverno e caldo, ma non torrido, d'estate. La media annuale delle temperature, presso la stazione meteorologica di Trieste, è stata nella media di 15° C nell'anno 2009, anche se in leggero aumento rispetto agli anni passati, segnando temperature medie del mese più freddo (gennaio) attorno ai 6° C, mentre quelle del mese più caldo (luglio) leggermente sopra i 24° C. Nei mesi invernali assai raramente le temperature, almeno sulla costa, scendono sotto lo zero; viceversa, nelle frazioni carsiche, spesso si registrano minime notturne negative. Scarse sono anche, lungo la fascia costiera, le giornate con neve, nebbia o grandine. L'umidità media annuale è, infatti, del 64% mentre l'escursione termica giornaliera è di soli 4.5° C, entrambe sono tra le più basse in Italia. Data la peculiarità del territorio cittadino, si può affermare che mentre il centro di Trieste, sviluppatosi lungo la costa, presenta delle temperature relativamente miti e una discreta insolazione, le frazioni e le località carsiche sviluppatesi sul retrostante altipiano a un'altezza tra i 200 e i 500 metri hanno un clima certamente più continentale. Al generale clima mite fanno eccezione i giorni, qualche anno rari qualche altro più frequenti, in cui soffia la cosiddetta Bora, vento che s'incunea dal retroterra lungo i bassi valichi che si aprono tra i monti alle spalle della città, per scendere su Trieste e sul Golfo (foto di Fig. 163).



Fig. 163. Foto dall'alto del Golfo di Trieste.

Sebbene, per compressione adiabatica, la temperatura dell'aria, scendendo sulla città, si riscaldi comunque di tre o quattro gradi, le raffiche aumentano notevolmente la sensazione di freddo, anche con temperature relativamente miti. Eccezionalmente la Bora soffia per brevissimi periodi anche d'estate, innalzando talvolta le temperature anche sopra i 35° C. Le raffiche d'aria di origine continentale, provenienti da ENE, allo sbocco in Adriatico acquistano ulteriore velocità e in casi eccezionali in mare aperto si possono raggiungere i 50 nodi (foto di Fig. 164), come registrato nel dicembre 1996. In alcune zone la Bora è più forte

e frequente che in altre, e solamente la zona della Costiera, da Miramare a Sistiana, è totalmente immune dall'effetto di tale vento.



Fig. 164. Foto del 10 marzo 2010 “Bora record a 212 km/h” [www.3bmeteo.com].

Vista la vicinanza dei rilievi, brevi piogge possono presentarsi durante tutto l'anno, ma durante i mesi estivi le precipitazioni sono rare e prevalentemente a carattere temporalesco. Le precipitazioni raggiungono l'apice della frequenza e dell'intensità a novembre ed aprile, quando di norma scende di latitudine il flusso delle correnti perturbate atlantiche [Atlante Enciclopedia Geografica Garzanti, 1974].

Le attività commerciali e industriali della città sono legate, anche se in misura minore rispetto al passato, al porto. Nel settore dell'industria ci sono stabilimenti che trattano la meccanica industriale e navale (cantieri) e la metallurgia (ferriera). Fra tutte le industrie, quella che desta maggiori preoccupazioni sull'inquinamento dell'aria da emissioni di particolato è l'industria metallurgica di Servola. Lo stabilimento, definito da tutti “la ferriera”, si trova in Via di Servola n. 1, all'interno dell'antico rione Servola, che fa parte, dal punto di vista amministrativo, della VII Circoscrizione del Comune triestino, che comprende, oltre a Servola, le zone di Chiarbola, Valmaura e Borgo San Sergio (Fig. 165 e Fig. 166).



Fig. 165. Mappa dell'area urbana di Trieste con evidenziato il punto sul Golfo di Trieste in cui si trova la ferreria di Servola.



Fig. 166. Mappa della ferriera di Servola di Trieste [www.lucchinipiombino.it].

7.1.1.1. Inquadramento geologico della area del Carso Triestino

Il territorio triestino presenta confini determinati da situazioni geologiche, che permettono di identificarlo come l'area limitata a N-NE dalla sinclinale del Vipava/Vipacco, a S-SE dalla sinclinale della Val Rosandra e del Reka (Timavo superiore), a SW dal Golfo di Trieste e dalla Formazione del Flysch, ed a NW dalla pianura alluvionale dell'Isonzo. L'aspetto di questa regione, così come si presenta oggi, è il risultato di una lenta ma continua evoluzione morfologica che ha interessato le rocce carbonatiche che la costituiscono.

Il Carso triestino è costituito da rocce sedimentarie carbonatiche (calcarei, calcari dolomitici e dolomie) di origine marina, derivate dall'accumulo di resti scheletrici di organismi marini o da prodotti della loro attività biologica (biocostruzioni), depositatisi in un mare poco profondo e dalle caratteristiche generalmente simili a quelle attualmente riscontrabili in analoghi ambienti tropicali, nel lasso di tempo compreso tra il Cretaceo inferiore e l'Eocene medio. Pur permanendo questa condizione di ambiente marino, numerosi sono stati i fattori che hanno contribuito, nel tempo, a variarne le caratteristiche fisiche (subsidenza, pulsazioni tettoniche, variazioni eustatiche): l'area, in tal modo, si evolvette presentando le caratteristiche tipiche di biotopi marini diversi (lagunare, scogliera, mare aperto) [Colizza, et al., 1989]. La grande potenza raggiunta dalla lenta ma continua sedimentazione è stata resa possibile dal contemporaneo graduale abbassamento del fondale marino (subsidenza), a causa del peso del materiale che andava depositandosi.

In seguito a questa fase di prevalente dominio marino, l'area fu interessata da movimenti di sollevamento collegati alle spinte provocate dall'Orogenesi Alpina [Castellarin, et al., 1966]. Questo fenomeno, iniziato nel Triassico e tuttora non terminato, avvenne con momenti di maggiore intensità durante l'Oligocene ed il Miocene, determinando le caratteristiche strutturali dell'area, sia in forme macroscopiche (Anticlinale del Carso, faglie) sia in quelle a scala più piccola (fratture), che interessarono la compagine rocciosa calcarea, influenzando i fenomeni di carsismo epigeo ed ipogeo che cominciavano a manifestarsi dopo l'emersione

Capitolo 7

dell'area. Determinante, per l'evoluzione dei fenomeni carsici, fu la scomparsa della coltre protettiva torbiditica, costituita dall'alternanza di arenarie e marne (Formazione del Flysch), che copriva i sottostanti calcari. La genesi di questa formazione è avvenuta dal Cretacico superiore all'Eocene con la produzione di enormi volumi di sedimenti terrigeni, depositatisi in mare profondo. Il Flysch può essere in successione stratigrafica con la serie carbonatica sottostante, oppure in contatto tettonico, sovrascorso dai carbonati. Il Flysch è presente nel Golfo di Trieste, in *onlap* sui carbonati, e con spessori massimi di circa 1.000 metri verso la costa del Carso Triestino, e si assottiglia verso ovest, terminando approssimativamente tra Grado e Punta Salvore [Busetti, et al., 2006]. Riassumendo, la geologia dell'area costiera di Trieste è definita dalla presenza di formazioni appartenenti a due principali complessi litoidi, una di natura carbonatica (calcari di piattaforma mesozoica - paleogenica) ed una di natura arenacea marnosa (alternanza in facies torbiditica del Flysch eocenico). Chiudono la successione stratigrafica, i depositi clastici quaternari, di origine sia marina che continentale (Fig. 167 e Fig. 168), che costituiscono i fondali del Golfo di Trieste.

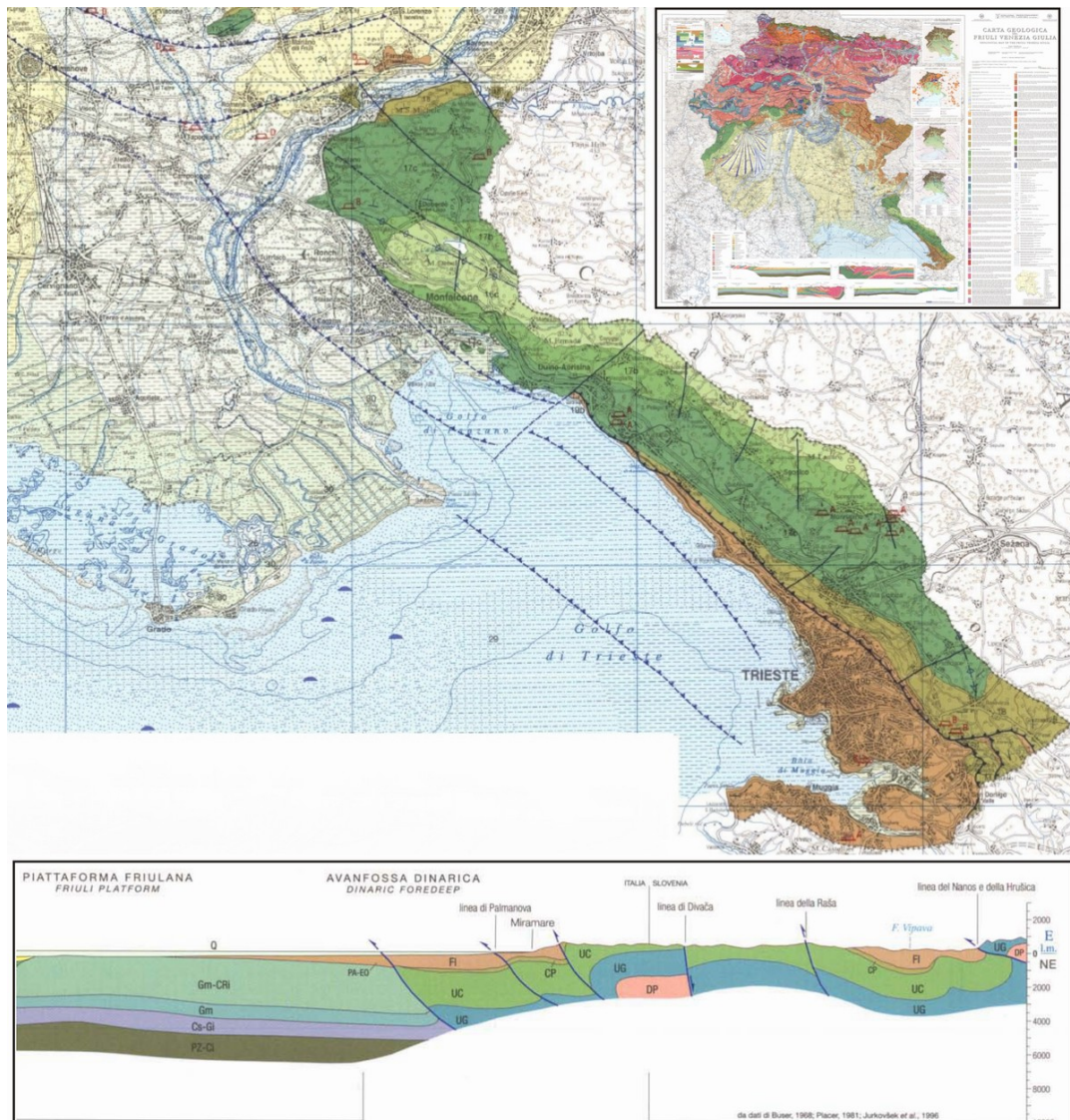


Fig. 167. Litologie e principali lineamenti tettonici della Provincia di Trieste [Drobne, 2000].

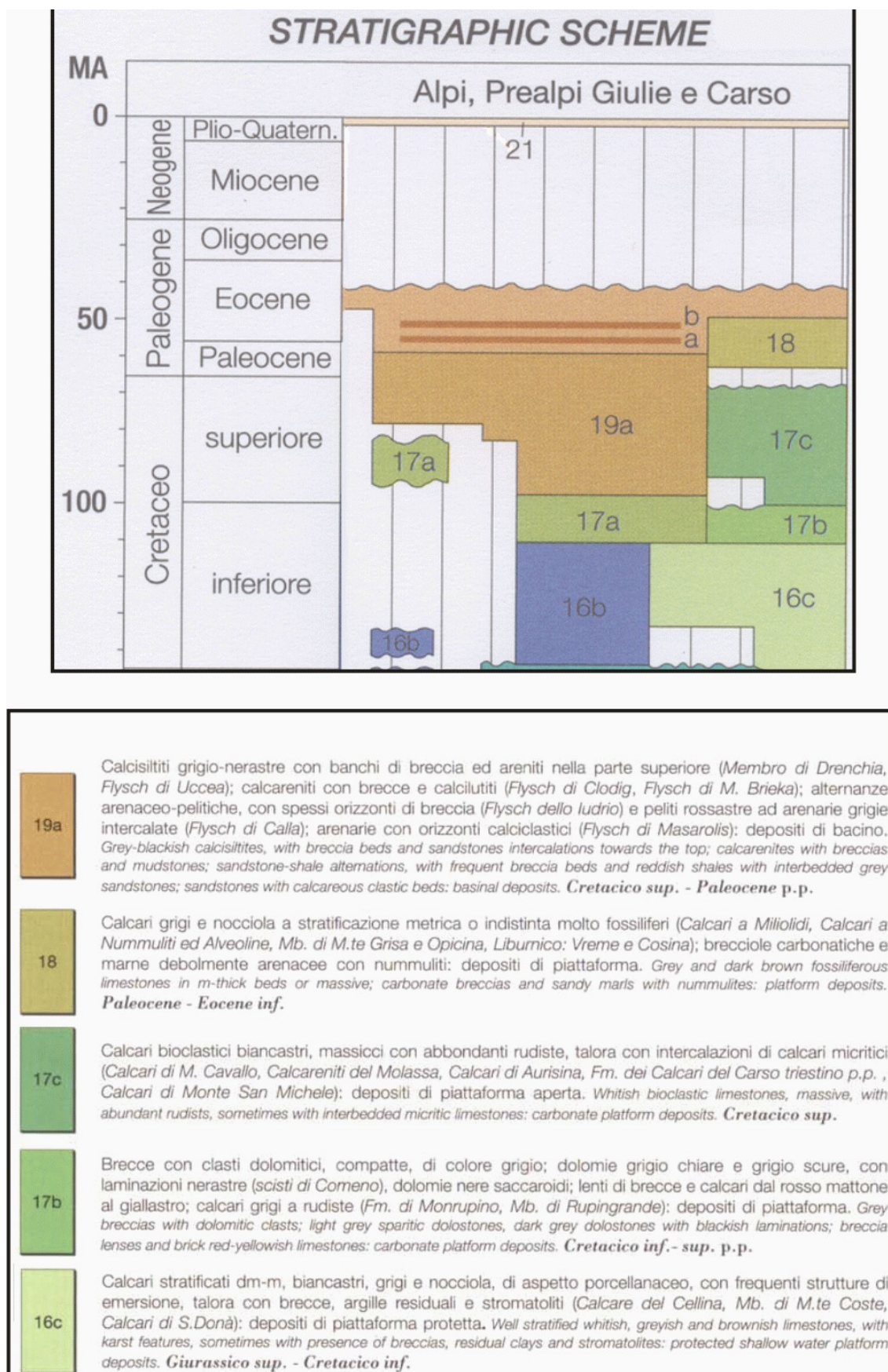


Fig. 168. Schema stratigrafico e legenda delle litologie [Drobne, 2000].

7.1.1.2. Storia della ferriera di Servola di Trieste

Nel 2005 la Ferriera di Servola è stata rilevata dal colosso russo. A dodici mesi di distanza, sono state avviate le ricerche per analizzare le emissioni di diossine e altri inquinanti nella zona di Servola (Fig. 169), che toccano abitazioni e gli stessi operai dello stabilimento siderurgico. Per quanto riguarda le analisi, infatti, si è alla prima fase dell'attività del Cigra, il Centro interdipartimentale per la gestione e il recupero ambientale dell'Università, che ha siglato una convenzione con il Comune. Risulta una sostanziale differenza della qualità dell'aria tra la zona urbana centrale di Trieste e quella che circonda lo stabilimento siderurgico. A seguito di queste indagini tre impianti della Ferriera di Servola sono stati posti sotto sequestro: l'altoforno, la cokeria ed il piazzale dei minerali e del carbone [Ernè, 2006]. Nel 2007 sono stati diffusi i dati delle analisi disposte dal Ministero dell'Ambiente: picchi di sfioramento per benzene e manganese nelle acque antistanti e per piombo e zinco nei suoli. Cifre esorbitanti per gli idrocarburi pesanti. La Ferriera va chiusa [Ziani, 2007].



Fig. 169. Foto in cui si evidenzia l'emissione di fumo nero dai camini della ferriera di Servola.

camini della ferriera di Servola.

Per quanto riguarda le misurazioni degli inquinanti nell'aria, attorno allo stabilimento, nel 2006 le centraline attorno alla Ferriera hanno sfiorato il limite di legge delle PM₁₀ per 50 e 47 giornate. Il limite per le polveri sottili è di 50µg/m³, che non possono essere superati per più di 35 giorni l'anno. L'Arpa ha misurato anche la composizione delle polveri sottili. Dai rilievi fatti risulta che il 65% del PM₁₀ è costituito da una componente carboniosa, il 25% da minerali di ferro ed il restante 10% da materiali inerti (Fig. 170 e Fig. 171) [Paladini, 2007].

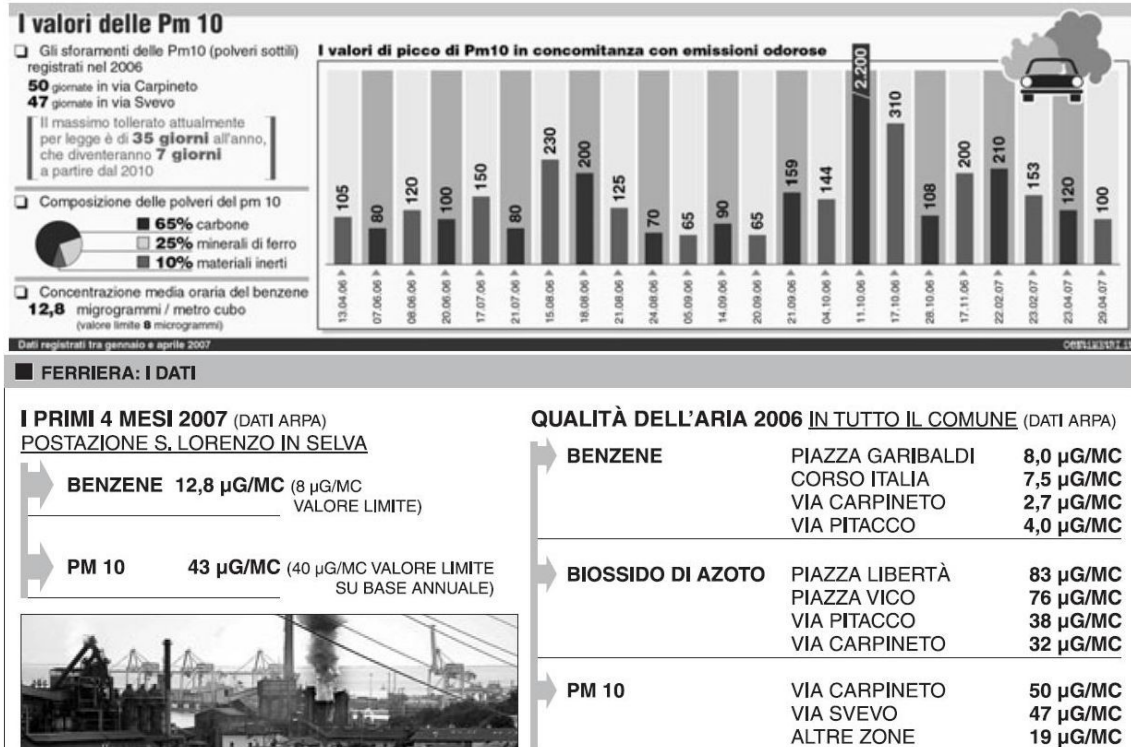


Fig. 170. Dati ARPA sulla qualità dell'aria a Trieste da luglio 2007 a gennaio 2008.

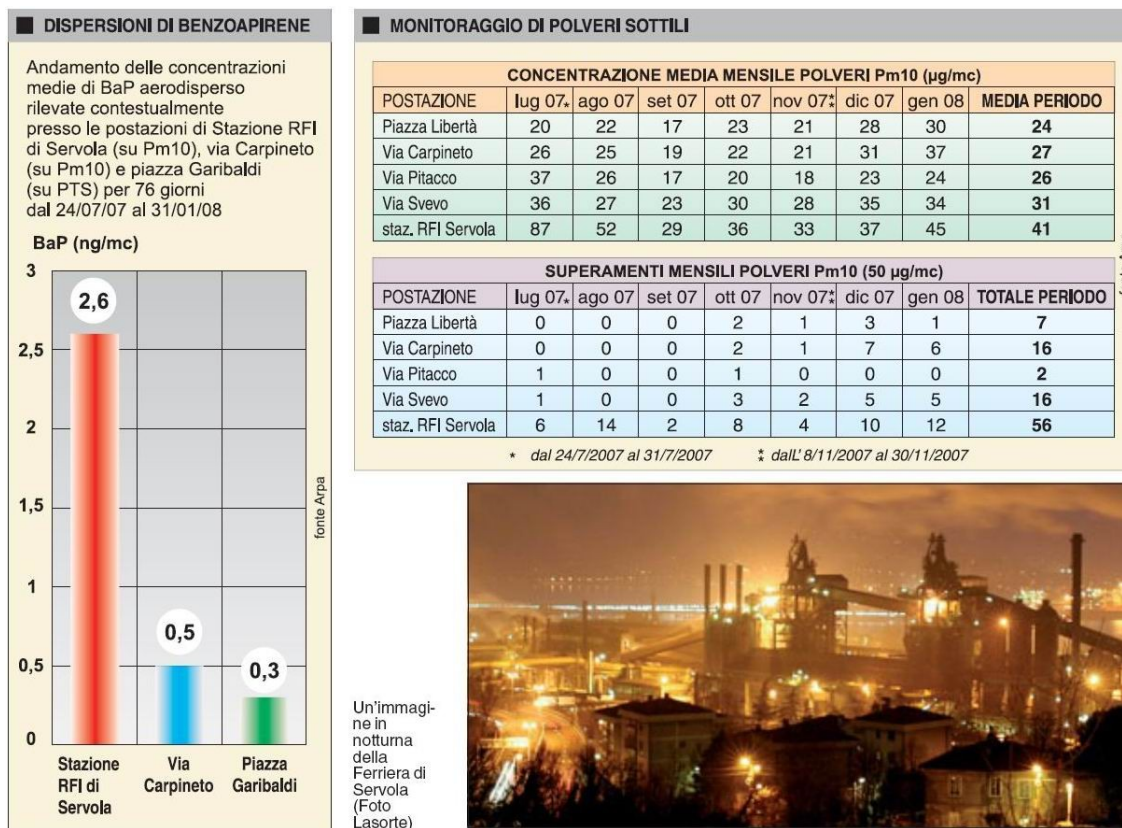


Fig. 171. Dati ARPA sulla qualità dell'aria a Trieste da luglio 2007 a gennaio 2008.

Da questo momento in poi, per ottenere l'autorizzazione ambientale, il gruppo siderurgico sarà tenuto a rispettare una serie di obblighi. Dal 2008, cominciano a vedersi i primi risultati di miglioramento, gli sforamenti diminuiscono, ma ancora oggi, a volte, sono alti.

Attualmente il complesso industriale Servola rappresenta una significativa risorsa occupazionale per il territorio triestino. Escludendo l'indotto, attualmente sono oltre 500 persone occupate. Lo stabilimento si compone di tre distinti settori strettamente integrati e interdipendenti:

- Siderurgia: il comparto siderurgico a ciclo integrale è costituito principalmente da cokeria, impianto di agglomerazione, due altiforni da 400.000ton ciascuno e dalla macchina a colare.
- Energia: i gas siderurgici di processo degli altiforni e della cokeria sono venduti per la produzione di energia elettrica.
- Terminale: il complesso industriale si affaccia sul mare ed ha una banchina propria e parchi minerali e fossili. Le attività di ricevimento delle materie prime e di spedizione dei prodotti finiti sono svolte in autonomia funzionale. L'infrastruttura logistica è completata da un adeguato raccordo ferroviario e autostradale [www.lucchinipiombino.it].



7.2. STATO DELL'ARTE

Negli ultimi anni, sono state utilizzate diverse metodologie analitiche e strumentali per determinare la concentrazione di particolato solido aerodisperso. In letteratura, viene utilizzato un contatore di particelle per valutare la concentrazione dell'aria inquinata [Tuch, et al., 1997; Weijers, et al., 2004; Gomišček, et al., 2004] oppure per individuare le relazioni fra numero di particelle e massa delle particelle stesse [Harrison, et al., 1999; Yanosky, et al., 2002; Hoek, et al., 2008, Tittarelli, et al., 2008]. I progetti di ricerca, in cui è stato utilizzato un contatore di particelle, hanno trovato molto vantaggioso questo strumento per la sua mobilità, basso costo, comodità d'uso e abilità di misurare le concentrazioni delle particelle in un breve intervallo di tempo (1 secondo) [Tittarelli, et al., 2008]. Questi studi, però, non hanno preso in considerazione le difficoltà derivate da campionamenti che necessitano di veicoli interessati da velocità significative durante le fasi di campionamento. Per l'esecuzione dei profili verticali, il maggior ostacolo è derivato dall'impossibilità di utilizzare comuni sistemi a pompa d'aspirazione, in quanto alla potenza di aspirazione dello strumento si aggiunge il flusso d'aria forzato dalla velocità del veicolo, per questo motivo non è stato possibile utilizzare i metodi certificati di prelievo basati sulle pompe d'aspirazione. Ai fini di stime quantitative è, inoltre, necessario riferire la concentrazione di particolato calcolata ai volumi d'aria campionati. Alcuni lavori hanno stimato che il numero per unità di volume di particelle fini in aria, piuttosto che la massa delle particelle stesse, potrebbe essere più strettamente correlato con gli effetti negativi che le particelle hanno, ad esempio, sulla salute umana [Wichmann, et al., 2000]. E' stato, inoltre, osservato che conoscere il numero di particelle per unità di volume è un importante indicatore di qualità dell'aria [Gomišček, et al., 2004]. Ruuskanen, et al., (2001), suggeriscono che sia il numero di particelle che la concentrazione in massa dovrebbero essere misurate per fornire una comprensiva valutazione della qualità dell'aria, soprattutto in aree urbane, così come per trovare correlazioni fra inquinamento dell'aria e condizioni avverse della salute umana.

Le stime quantitative, basate sul calcolo dei volumi d'aria delle concentrazioni di particolato, sono state validate dall'utilizzo di un contatore di particelle, contestualmente alla campionatura. Grazie a questa comparazione, è stato possibile fornire dati sulla concentrazione in numero delle particelle presenti in atmosfera a diverse quote. Proprio per la sua maneggevolezza e praticità d'uso è stato, infatti, possibile, installarlo sul velivolo e procedere con le misurazioni una volta raggiunta la quota desiderata, creando, così, profili verticali delle concentrazioni di particolato.

In letteratura, in diversi studi, è stato osservato l'andamento orizzontale e verticale del particolato solido aerodisperso [Wu, et al., 2002], ma nella maggior parte di questi studi è stato monitorato con strumentazioni a terra (LIDAR) e non in quota.

7.3. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO

La metodologia sperimentata e utilizzata, messa in atto con i ricercatori dell'Istituto Nazionale di Oceanografia e Geofisica Sperimentale (OGS) di Trieste, consiste nella misura diretta della concentrazione delle polveri che si trovano ad alte quote in atmosfera.

Per il campionamento in quota è stato utilizzato un velivolo CESSNA 172P di piccole dimensioni e di proprietà dell'OGS di Trieste (Fig. 172), all'interno del quale è stato posto uno strumento simile a un impattore ma privo di pompa di aspirazione con filtri a membrana in teflon (PALL TEFLO W/RING- R2PL047), di 47 mm di diametro e porosità 1 μm . Sono stati scelti gli stessi filtri utilizzati nel campionamento delle attività agricole (Capitolo 5), poiché parte di questo progetto prevede il campionamento in quota nella pianura Padana prima e dopo l'attività agricola della mietitrebbiatura.



Fig. 172. Foto del velivolo utilizzato per il campionamento.

Al velivolo sono stati applicati pezzetti di nastro biadesivo su ali e carrello, per il campionamento di particelle di particolato, in modo da avere un campionamento continuo per l'intera durata del volo. Si sono scelte queste due zone del velivolo in modo da non avere nessun contributo inquinante prodotto dal motore dell'aereo stesso (foto di Fig. 173).



Fig. 173. Foto del nastro biadesivo applicato al carrello ed all'ala del velivolo.

Capitolo 7

Per conoscere la percentuale di particelle di particolato solido aerodisperso presente in atmosfera si è utilizzato un contatore di particelle LIGHTHOUSE modello HH 3016 IAQ serie #: 080544003, per un tempo di 10 minuti circa, partendo da una quota inferiore di 150 m fino ad arrivare a una quota massima di 2400 m d'altezza (foto di Fig. 174).

Oltre che analizzare la percentuale di particelle di particolato delle diverse dimensioni ($PM_{0,5}$ – $PM_{1,0}$ – $PM_{2,5}$ – $PM_{5,0}$ – PM_{10}) presente nell'aria, sono anche state stimate temperatura e umidità relativa alle diverse quote.

Sia i filtri campionati sia i pezzetti di nastro biadesivo sono stati, successivamente, osservati al microscopio elettronico SEM-EDS, per ottenere informazioni sulla morfologia e sulla composizione chimica qualitativa del particolato campionato.



Fig. 174. Foto del contatore di particelle in funzione durante un volo di campionamento.

7.4. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELLA MIETITREBBIATURA NELL'AREA AGRICOLA DEL MEZZANO (FERRARA)

Quindici giorni prima e venti giorni dopo rispetto al campionamento con ENEA, è stato eseguito il campionamento in quota sia prima che dopo la campagna della mietitrebbiatura.

Il campo di misura è, ovviamente, lo stesso campo monitorato in fase di mietitrebbiatura, in modo da avere un'ampia panoramica sulla concentrazione del particolato solido aerodisperso sia prima della fase agricola, che durante che dopo. Sopra l'area del mezzano sono stati ripetuti passaggi per avere una maggior statistica di particelle campionate.

Dalla foto satellitare di Figura 175 viene evidenziata, con una linea rossa, la traiettoria del velivolo che è partito, come punto base, dall'aeroporto di Ferrara e si è diretto sopra le valli del Mezzano.

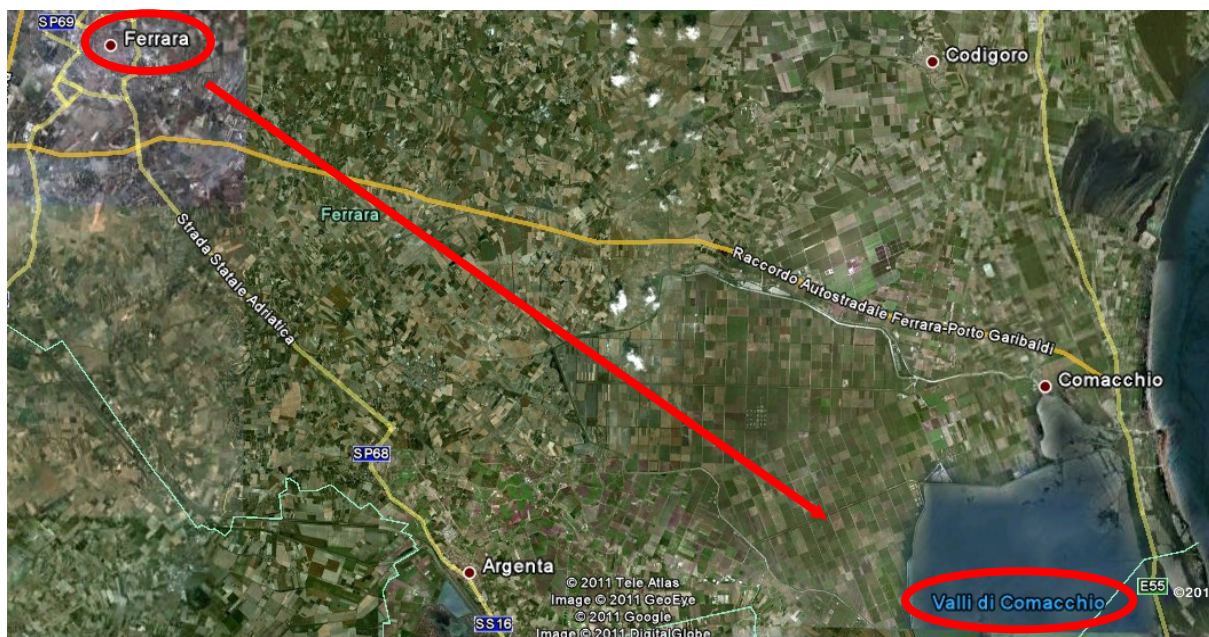


Fig. 175. Immagine satellitare del percorso del velivolo sulla Pianura Padana durante i due campionamenti.

7.4.1. Condizioni climatiche durante il campionamento nel territorio ferrarese

I sorvoli sono stati effettuati il giorno 09-06-2009 dalle ore 11:00 alle 12:00 circa (UMT+1), fase di pre – mietitrebbiatura, ed il giorno 14-07-2009 dalle ore 11 alle 12:00 circa (UMT+1), fase di post – mietitrebbiatura.

Secondo il Bollettino agrometeorologico dell'ARPA dell'Emilia Romagna, il mese di giugno è cominciato con una vasta area depressionaria sul Mediterraneo che ha portato cieli chiusi e pioggia durante il ponte festivo del 2 giugno. Le condizioni si sono poi stabilizzate e durante la seconda decade del mese, periodo di campionamento, c'è stato un aumento dell'alta pressione subtropicale che ha portato a temperature massime intorno ai 35°C sulla pianura. L'afflusso di aria più fredda nella giornata del 20 giugno ha successivamente provocato un brusco calo delle temperature, con valori che non hanno superato i 23°C. La terza decade è stata quindi più fredda del normale e con locale attività temporalesca. Le precipitazioni del mese, in prevalenza a carattere di rovescio o di temporale, sono risultate localmente d'intensità anche molto elevata. Tra il 22 e il 24 giugno, giorni prima del campionamento (segnato con una linea gialla), sono, infatti, stati registrati in totale circa 15 mm di H₂O/m² (Grafico 60). Durante il campionamento, fortunatamente, il tempo era soleggiato. Durante la prima decade di luglio, hanno prevalso correnti instabili ed umide che hanno portato alla formazione frequente di temporali pomeridiani sui rilievi. Durante le ore notturne, invece, l'attività temporalesca si è accentuata proprio in Val Padana. In alcuni casi, i temporali sono stati anche intensi con grandine che ha interessato zone ristrette di territorio. In seguito, una rimonta anticiclonica ha portato una moderata fase di caldo interrotta nella giornata del 17 da un intenso nucleo freddo che porta temporali di là del fiume Po. La fase fresca dura fino al 22, quando inizia una nuova, intensa ma breve, fase calda che, sotto i venti di caduta dall'Appennino, fa salire le temperature fino a 38 - 39 gradi sulla pianura centro-orientale. Di nuovo, l'aria più fredda interrompe il caldo per qualche giorno, che riprende, più moderato, negli ultimi giorni del mese (Grafico 61).

Capitolo 7

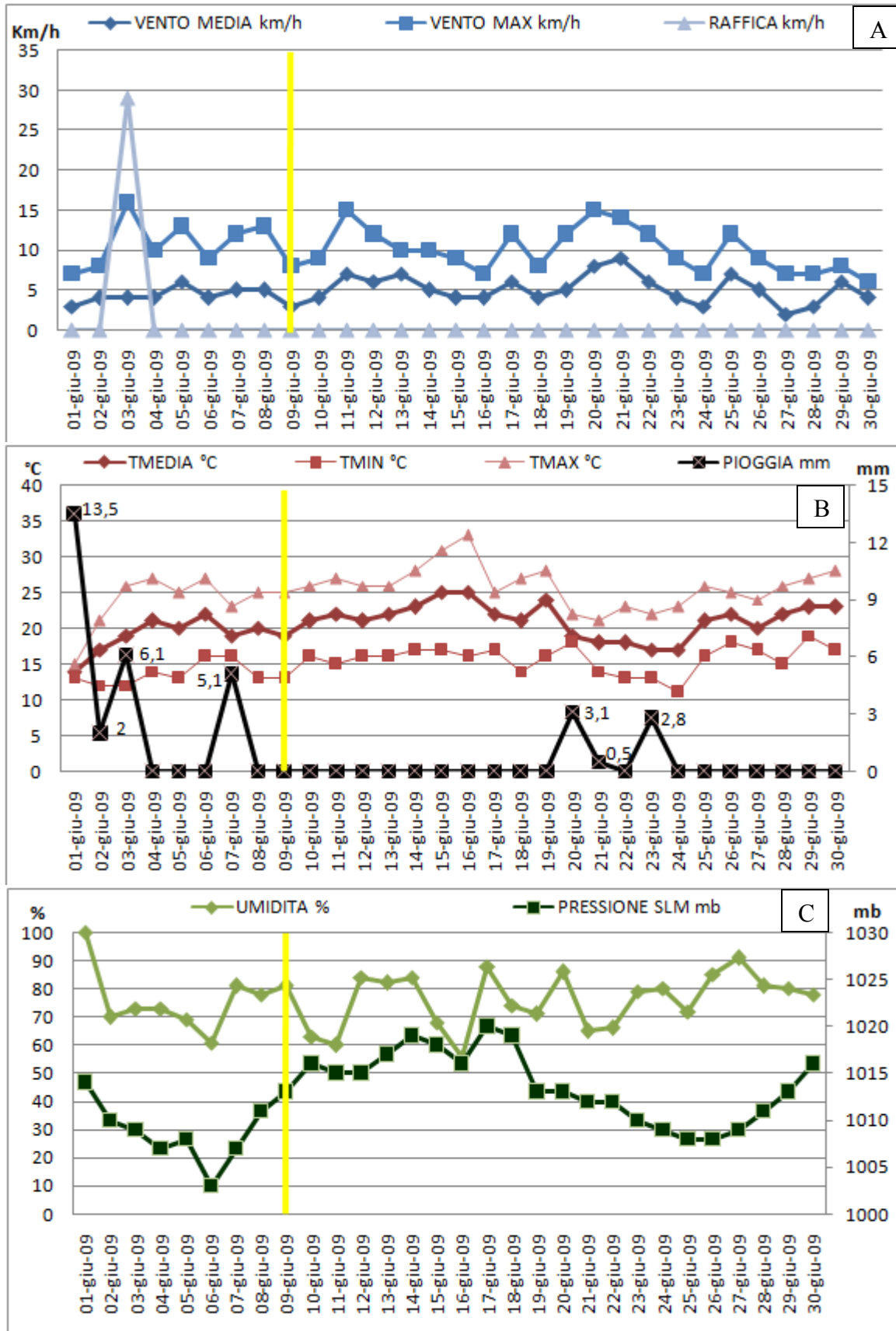


Grafico 60. Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C), nella Pianura Padana nel mese di giugno 2009 [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

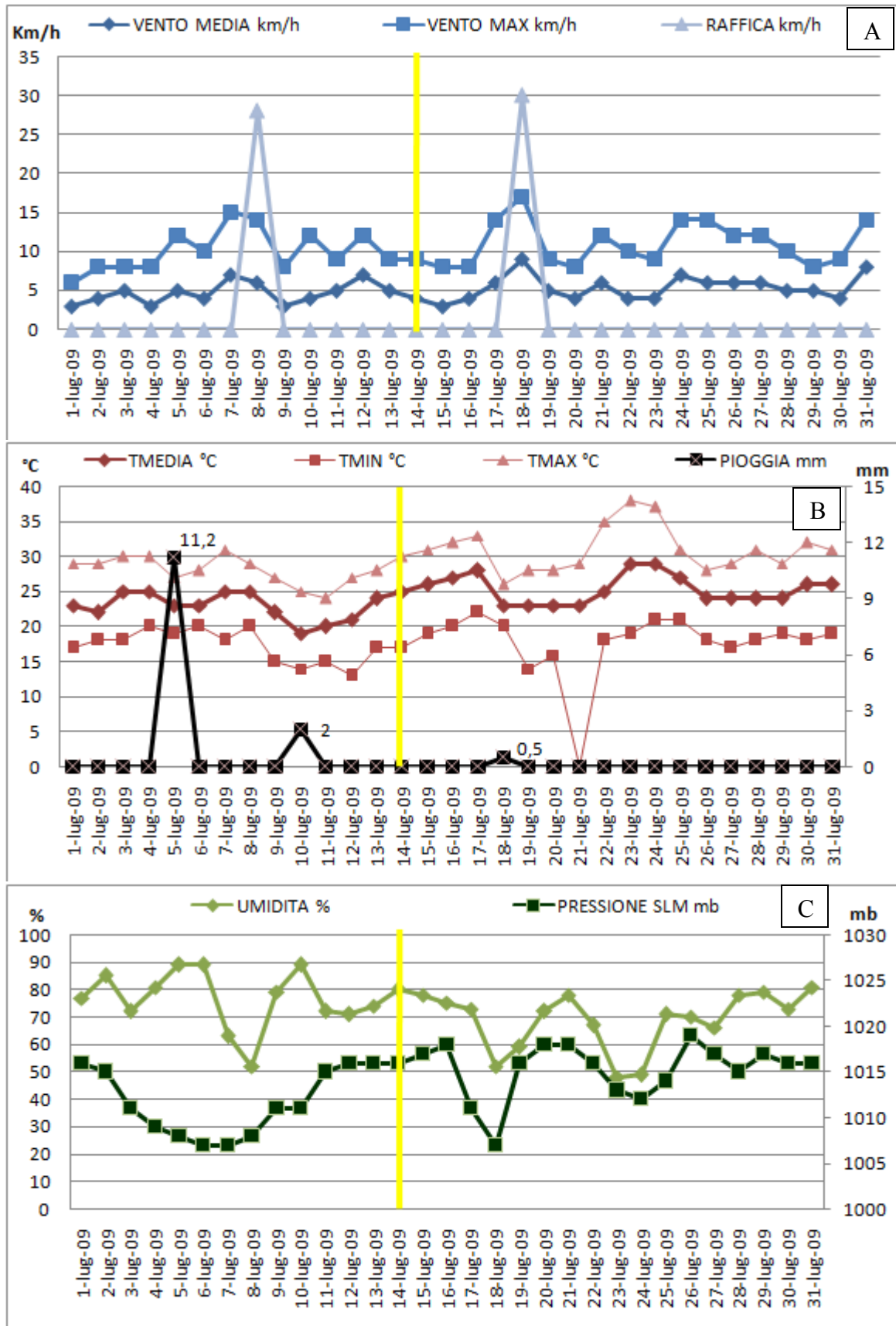


Grafico 61. Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C), nella Pianura Padana nel mese di luglio 2009 [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

7.4.2. Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento del particolato emesso durante e dopo le attività di mietitura

Osservando i dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio dell'aria dell'ARPA di Ferrara, nella giornata del 09-06-2009 e del 14-07-2009 (Tabella 32 e 33), si può notare che le condizioni fra i due mesi non variano molto. Nella giornata del campionamento della pre - mietitura (09-06-2009) si è avuto il superamento dei limiti consentiti per il PM₁₀, ma solo nella città di Ferrara, quindi non dovrebbe influire sul campionamento. Un'altra significativa differenza è l'aumento del PM_{2,5} nella giornata di post-campionamento (14-07-2009), mantenendosi comunque significativamente sotto il limite di legge. Quest'incremento riguarda soprattutto la zona periferica in cui è stato fatto il campionamento, da come si può osservare dalla stazione di monitoraggio di OSTELLATO via Strada Mezzano. La media mensile del mese di giugno e del mese di luglio e la media annuale dell'anno 2009 sono state ricavate dal Grafico 6 del Capitolo 5.

Particolato < 10µm (PM ₁₀)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti (50 µg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile giugno '09	Media annuale 2009
Ferrara (C.so Isonzo)	38	30	35	22	36
Ferrara (Villa Fulvia)	15	28		16	28
Jolanda di Savoia (Gherardi)	12	20	35	18	25
Particolato < 2.5µm (PM _{2,5})	Media 24ore (µg/m ³)				
Ferrara (Villa Fulvia)	10				
Ostellato (Strada Mezzano)	7				
Jolanda di Savoia (Gherardi)	7				

Tabella 32. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 09.06.09 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

Particolato < 10µm (PM ₁₀)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti (50 µg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile luglio '09	Media annuale 2009
Ferrara (C.so Isonzo)	29	30	35	23	36
Ferrara (Villa Fulvia)	22	18		19	28
Jolanda di Savoia (Gherardi)	30	0	35	20	25
Particolato < 2.5µm (PM _{2,5})	Media 24ore (µg/m ³)				
Ferrara (Villa Fulvia)	13				
Ostellato (Strada Mezzano)	20				
Jolanda di Savoia (Gherardi)	13				

Tabella 33. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 14.07.09 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

7.4.3. Considerazioni sui contributi transfrontalieri nell'area del Mezzano (Ferrara)

Le traiettorie del vento sono state create utilizzando il software online NOAA HYSPLIT MODEL – GDAS Meteorological Data ed il software online Barcelona Supercomputing Center (vedi Capitolo 5 paragrafo 5.5.3).

L'immagine A di Figura 176 riguarda le traiettorie del vento nel giorno di campionamento in quota (09-06-2009), durante la fase di pre - mietitrebbiatura. Dall'immagine si può notare come le correnti del vento arrivino da nord-ovest, passando per la Spagna, questo non può far escludere completamente la possibile presenza di particelle transfrontaliere di origine Sahariana. Nell'immagine B di Figura 176, invece, sono evidenziate le concentrazioni di polveri Sahariane nel giorno di pre – mietitrebbiatura, si può osservare che concentrazioni di polveri Sahariane arrivano nella Pianura Padana, ma in percentuale non significativa.

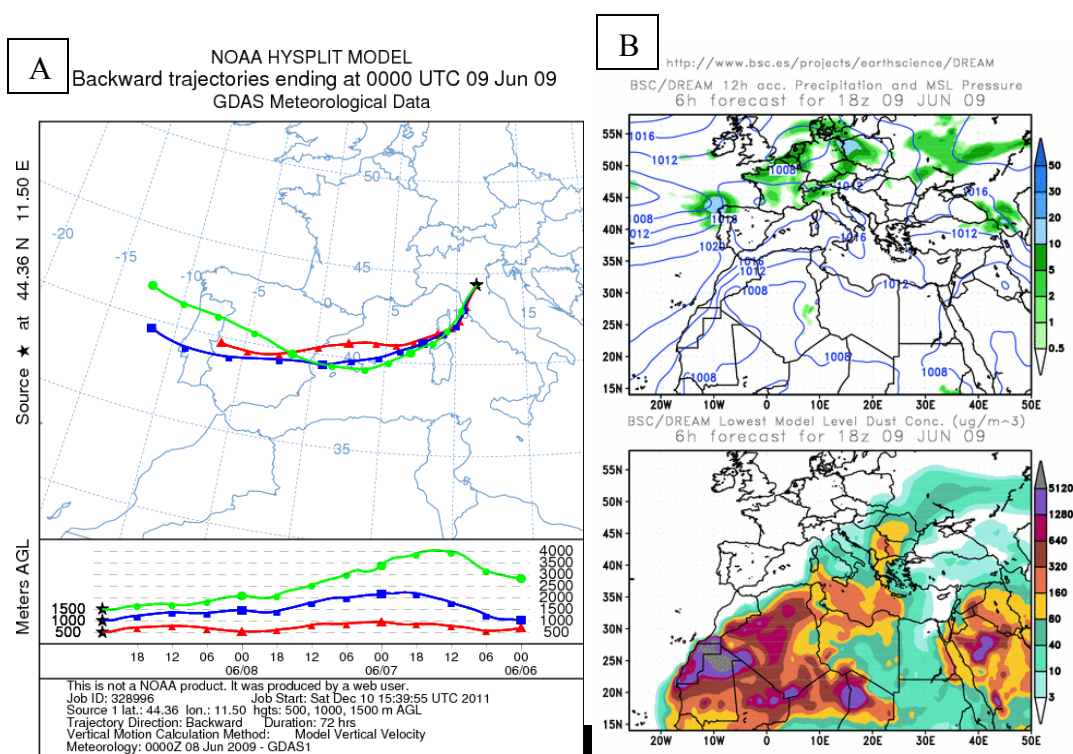


Fig. 176. A) Traiettorie del vento del giorno 09 giugno 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];

B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 09 giugno 2009 [Software online RSC BSC]

Le immagini di Figura 177, invece, riguardano il mese di luglio in cui è stata fatta la campionatura in quota post – mietitrebbiatura. Anche in questo caso le correnti del vento arrivano da nord-ovest, più precisamente dalla Francia (Fig. 177A), ciò escluderebbe la presenza di polveri sahariane. Dall'immagine B di Figura 177, si può, infatti, osservare che la sabbia Sahariana arriva nell'Italia del nord, ma non nella pianura Padana.

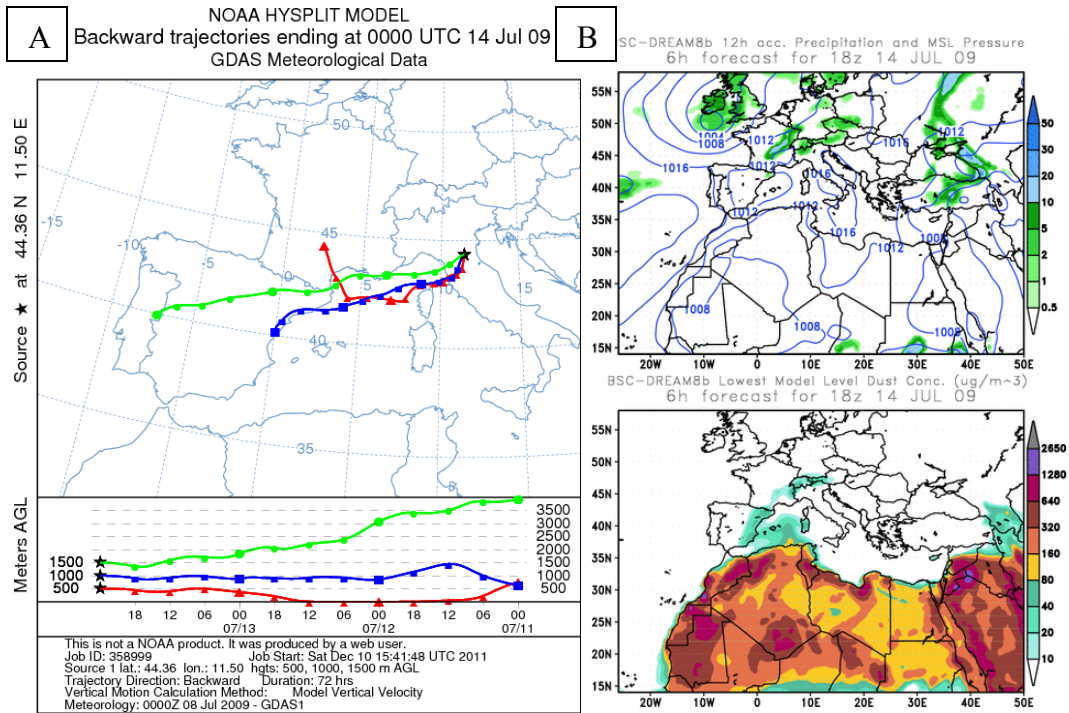


Fig. 177. A) Traiettorie del vento del giorno 14 luglio 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
 B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 14 luglio 2009 [Software online RSC BSC]

7.5. CAMPAGNA SPERIMENTALE SUI CONTRIBUTI DELLA FERRIERA DI SERVOLA NELLA CITTA' DI TRIESTE

Dall'aeroporto in Slovenia, si è sorvolata l'intera area del Comune di Trieste (48° 38' 55" N – 13° 45' 55" E, 0 m s.l.m.) (Fig. 178), soprattutto sopra i camini della Ferriera di Servola, che nel mese di luglio era in attività, mentre nel mese di settembre l'attività era appena iniziata dopo essere stata ferma per manutenzione agli impianti, come gli anni passati.



Fig. 178. Immagine satellitare del percorso del velivolo sulla Pianura Friulana durante il campionamento.

7.5.1. Condizioni climatiche durante il campionamento

Il sorvolo è stato effettuato in due diversi periodi dell'anno:

- 09 giugno 2009 dalle ore 16,30 alle 17,00 (piena attività della ferriera);
- 23 settembre 2009 dalle ore 11,00 alle 12,00 (inizio attività della ferriera).

Secondo il Bollettino OSMER-ARPA (OSservatorio MEteorologico Regionale) per il Friuli Venezia Giulia, nel mese di giugno 2009 la situazione meteorologica ha previsto cielo coperto su tutta la Regione, con piogge intermittenti e calo di temperatura. Solamente verso fine mese, il tempo è migliorato con ampie schiarite. Il giorno del campionamento (09 giugno 2009) la temperatura è aumentata di 2 - 3°C su tutte le località, mentre l'umidità relativa è calata. Dopodiché la temperatura è salita e per tutto il mese di luglio è stato caldo, fino al raggiungimento delle condizioni limite previste per l'attivazione "dell'emergenza caldo": 26°C con 60% di umidità relativa (Grafico 62).

Nel mese di settembre 2009, grazie all'arrivo di un fronte freddo atlantico preceduto da un forte flusso di correnti da SW, il clima è stato variabile con piogge intermittenti, per poi rasserenarsi nella seconda decade. Il giorno del campionamento, 23 settembre 2009, la temperatura massima in pianura è stata tra 23°C e 26°C con umidità tra il 45 ed il 55%. Sulla costa le temperature massime sono state comprese tra 31°C e 33°C con umidità tra il 50% ed il 60% (Grafico 63).

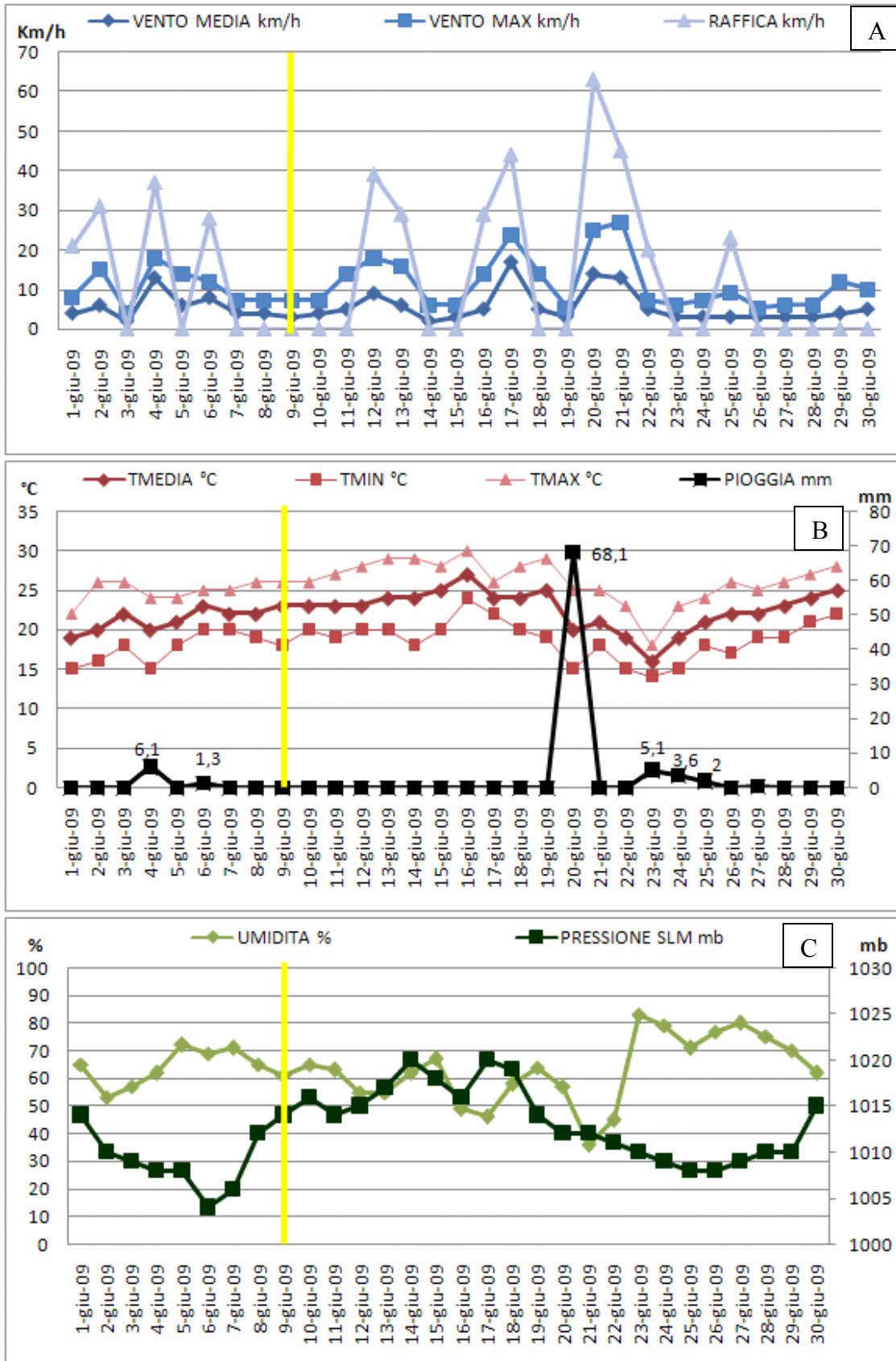


Grafico 62. Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C) della città di Trieste nel mese di giugno 2009 [OSMER-ARPA Friuli Venezia Giulia – Bollettini / Comunicati meteo].

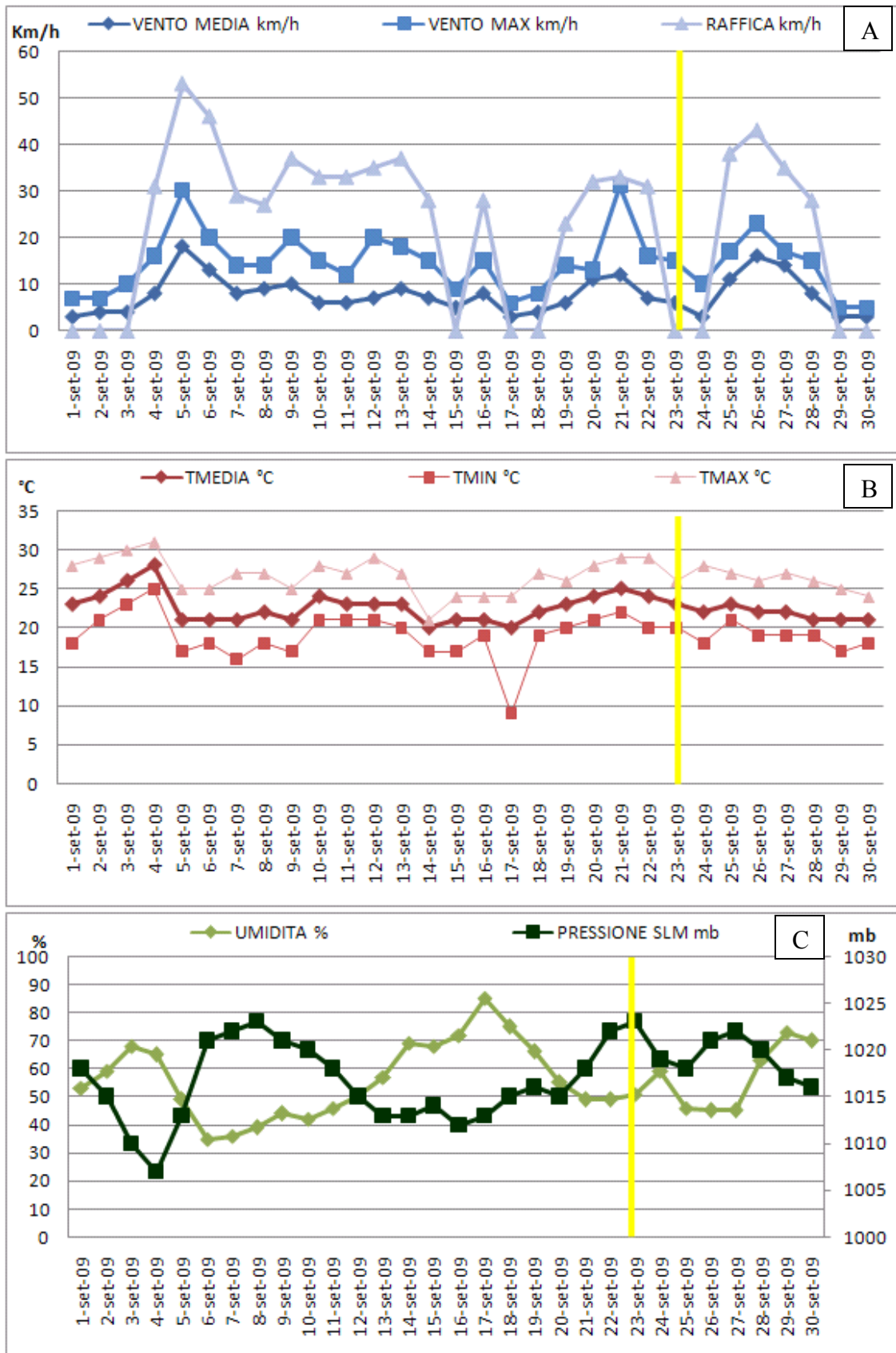


Grafico 63. Andamento della velocità media del vento (A); Temperatura media e pioggia (B); Umidità istantanea e pressione (C) della città di Trieste nel mese di settembre 2009 [OSMER-ARPA Friuli Venezia Giulia – Bollettini / Comunicati meteo].

7.5.2. Carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Friuli Venezia Giulia nei periodi di campionamento del particolato emesso durante l'attività e la non attività della ferriera di Servola

Dai dati raccolti da ARPA Friuli Venezia Giulia, Sezione di Trieste, si viene a conoscenza che l'inquinamento dell'aria da particolato aerodisperso è principalmente di origine antropica, causato dai mezzi di trasporto, soprattutto diesel, dagli impianti di riscaldamento a gasolio, ma anche a carbone o a legna, dall'attività portuale ed, infine, da fonti di inquinamento industriale. Va, infatti, ricordato che polveri emesse da camini di altezza elevata possono essere trasportati da agenti meteorologici anche a grandi distanze.

Osservando i dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio, sia nella giornata del 09 giugno 2009 (Tabella 34) che nella giornata del 23 settembre 2009 (Tabella 35), possiamo notare che in città il tasso d'inquinamento da particolato non era per niente alto, tanto che i limiti di legge sono rispettati come testimoniano le stazioni di monitoraggio.

Particolato < 10µm (PM10)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti (50 µg/m ³)	Media mensile giugno '09	Media annuale 2009
Trieste (Piazza Libertà)	13	0	14	
Trieste mezzo mobile (via S. Lorenzo)	37	1	27	

Tabella 34. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico a Trieste - 09.06.09
[ARPA Friuli Venezia Giulia – rilevamento inquinamento atmosferico a Trieste].

Particolato < 10µm (PM10)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti (50 µg/m ³)	Media mensile settem.'09	Media annuale 2009
Trieste (Piazza Libertà)	31	1	23	
Trieste mezzo mobile (via S. Lorenzo)	41	5	36	

Tabella 35. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico a Trieste - 23.09.09
[ARPA Friuli Venezia Giulia – rilevamento inquinamento atmosferico a Trieste].

7.5.3. Considerazioni sui contributi transfrontalieri nella città di Trieste

Le traiettorie sono state create utilizzando il software online NOAA HYSPLIT MODEL – GDAS Meteorological Data ed il software online Barcelona Supercomputing Center (vedi Capitolo 5 paragrafo 5.5.3).

La provenienza del vento, nel giorno di campionamento del mese di giugno 2009 (Fig. 179A), è dai paesi dell'est, da come si può osservare dall'immagine a sinistra. Questo potrebbe far pensare non tanto a un'origine transfrontaliera Sahariana. L'immagine B di Figura 179 riguarda le concentrazioni di polveri del Sahara nel giorno di campionamento del 09 giugno, durante l'attività della ferriera. Da questa immagine, a differenza dell'immagine della traiettoria del vento, si può pensare che particelle di origine transfrontaliera sahariana siano state presenti nella zona di campionamento. Probabilmente non ci sono arrivate il giorno stesso del campionamento, ma erano presenti su tutta l'Italia come una grande nube.

Le immagini di Figura 180, invece, riguardano il campionamento nel mese di settembre 2009. Da come si può osservare dall'immagine A di Figura 180, la direzione del vento è prevalentemente dai paesi dell'est. Mentre l'immagine B di Figura 180 riguarda le concentrazioni di polveri del Sahara nel giorno di campionamento del 23 settembre, durante l'inizio dell'attività industriale. Da questa immagine si può notare che particelle di origine transfrontaliera Sahariana non arrivano nella zona di campionamento.

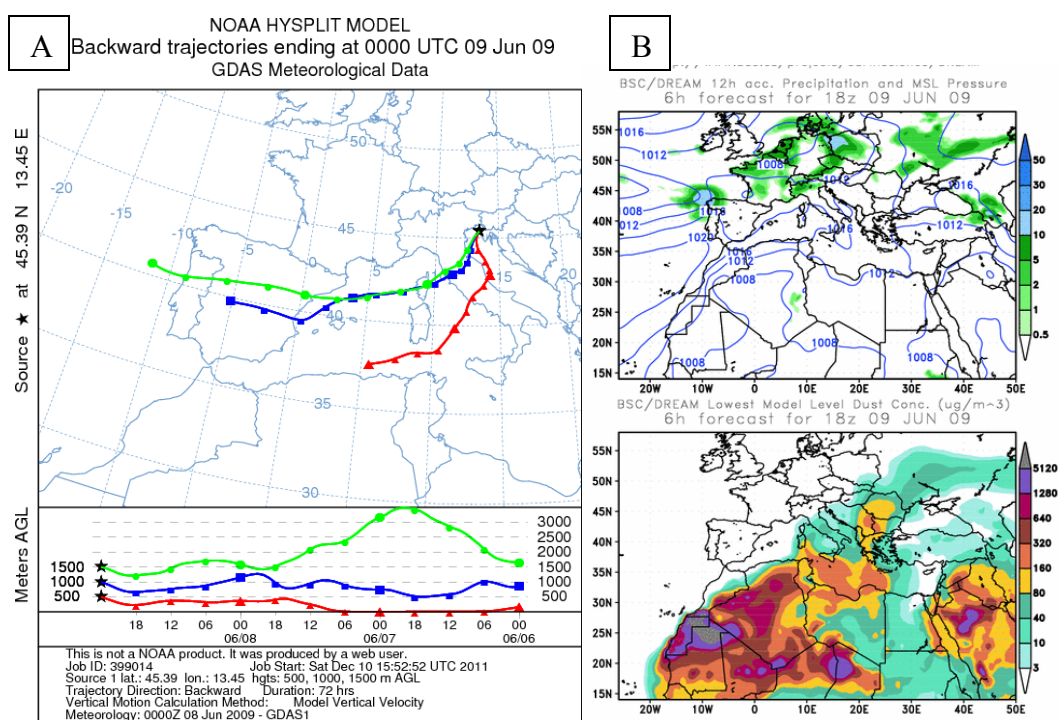


Fig. 179. A) Traiettorie del vento del giorno 14 luglio 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 14 luglio 2009 [Software online RSC BSC].

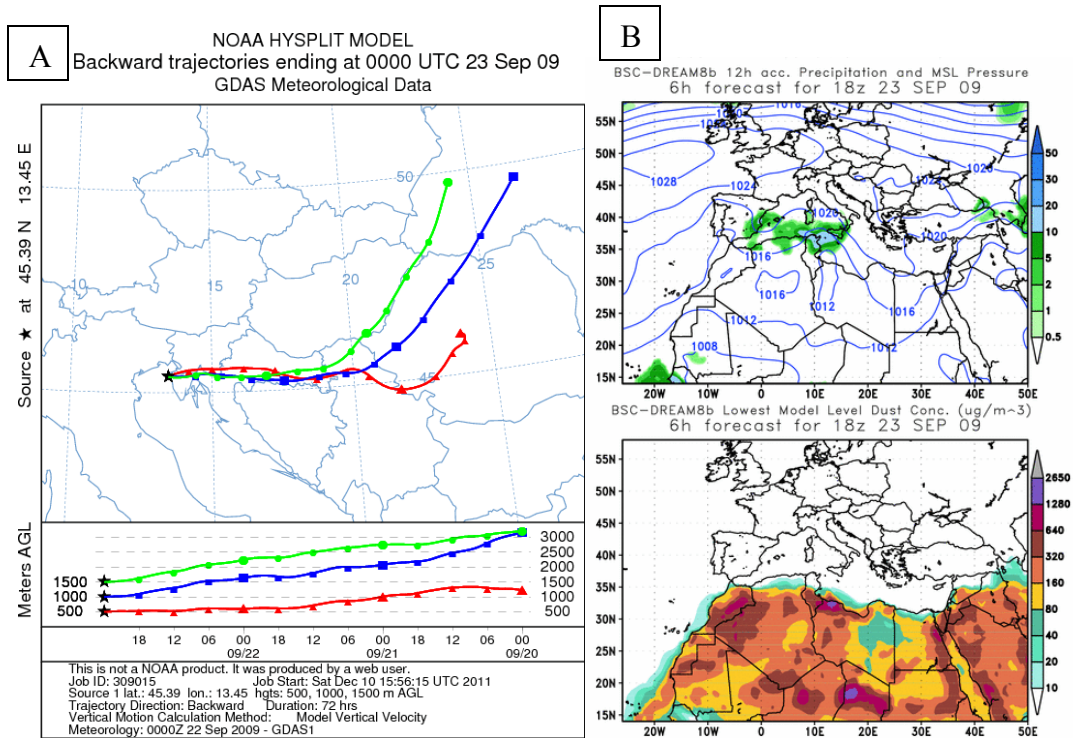


Fig. 180. A) Traiettorie del vento del giorno 23 settembre 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 23 settembre 2009 [Software online RSC BSC].

7.6. METODOLOGIA ANALITICA

7.6.1. Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione

La scelta del nastro biadesivo è stata efficace per la raccolta del particolato da osservare ed analizzare al SEM, in quanto le particelle risultano non disturbate e morfologicamente ben visibili e la composizione organica del nastro adesivo del tutto privo di metalli non altera la composizione delle particelle naturali.

7.6.1.1. Area agricola del Mezzano (Ferrara)

In dettaglio, le analisi chimiche e le osservazioni hanno reso evidente la forte omogeneità dei campioni, in termini di abbondanza e tipologia di particelle rilevate caratterizzate tutte da prevalenza di microliti di calcite, subordinato quarzo e particelle argilloso silicatiche.

- La composizione chimica dei cristalli di calcite permette di includere queste particelle nella categoria dei carbonati con prevalenza da calcite, hanno habitus prismatico ben formato nonostante le modestissime dimensioni (Fig. 181). Presenti anche alcuni minerali di dolomia (Fig. 183).
- Per quanto riguarda le particelle silicatiche, possiamo distinguere quelle costituite essenzialmente da Silice, che mostrano granuli più o meno arrotondati compatibilmente con la probabile origine transfrontaliera, e altre particelle, di composizione silicatica, costituite da feldspati (alcalini e plagioclassi) e minerali argillosi. Le basse percentuali di minerali argillosi, costituenti principali dei suoli, fanno ipotizzare bassi contributi locali ed una prevalenza di apporti transfrontalieri (Fig. 182).
- Il particolato organico in quota è presente in scarsa quantità nonostante che nel periodo di monitoraggio i campi dell'area erano interessati dalle attività di trebbiatura.

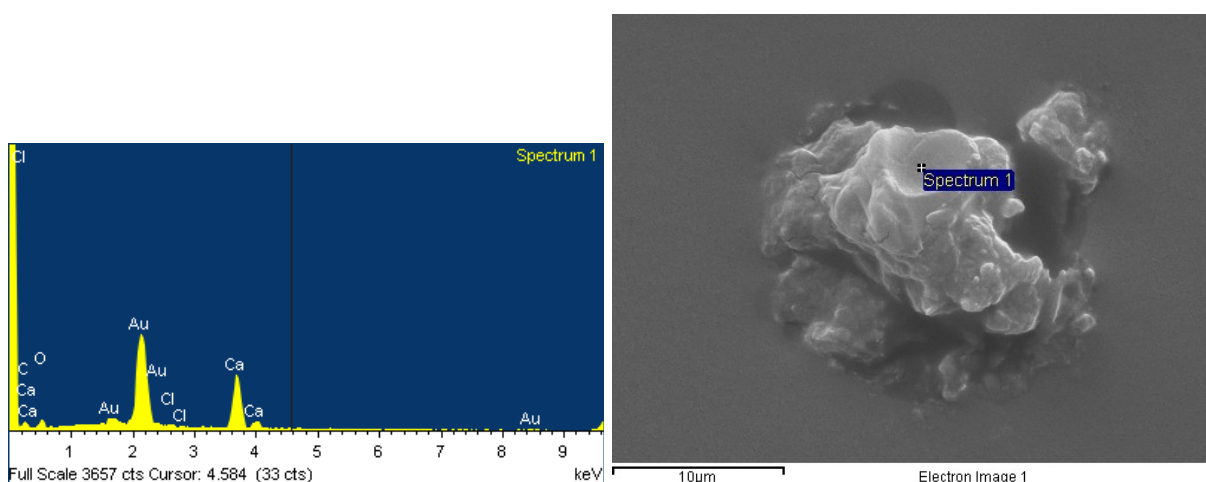


Fig. 181. Grafico e foto di una particella di calcite.

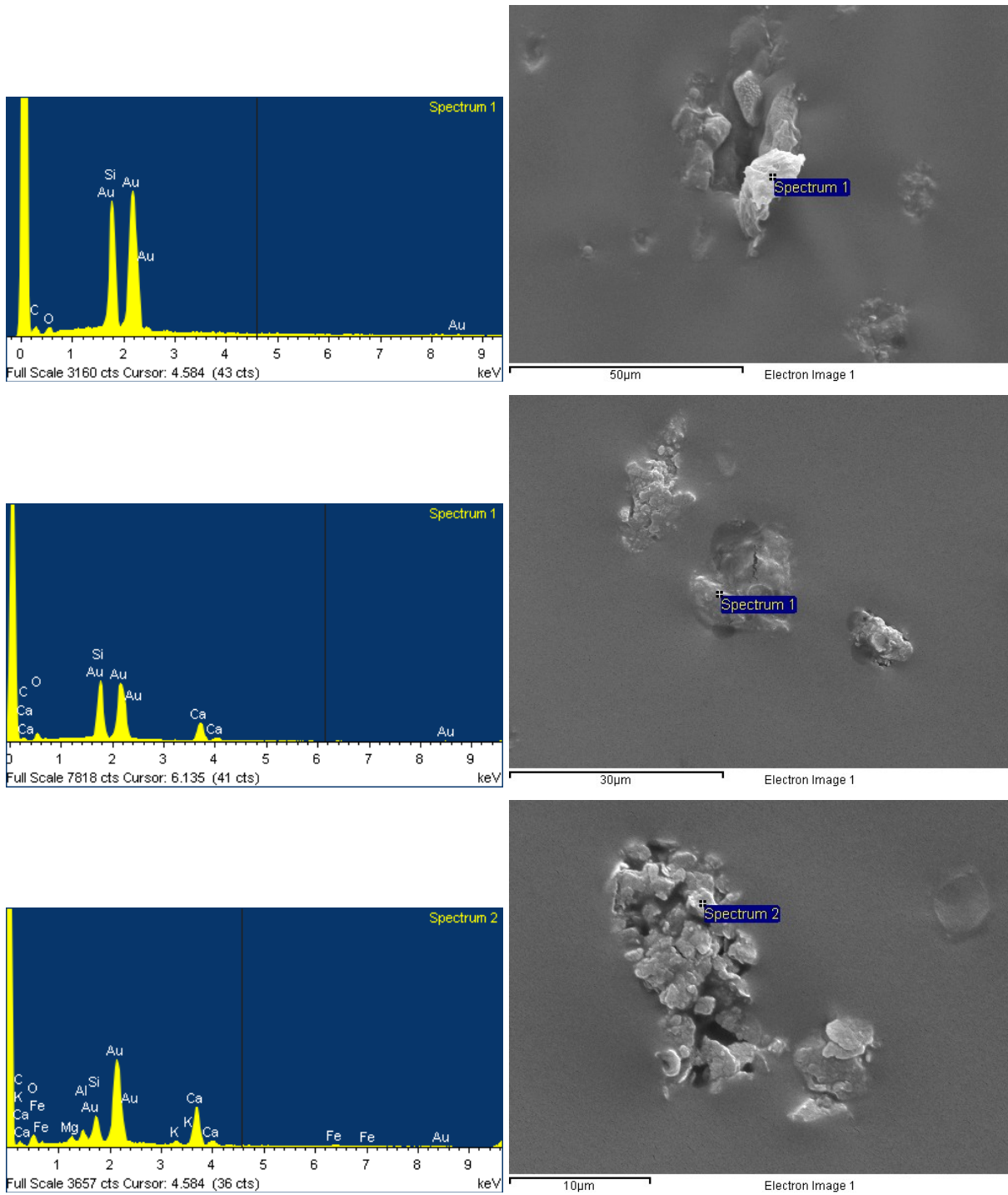


Fig. 182. Grafici e foto di una particella di silice.

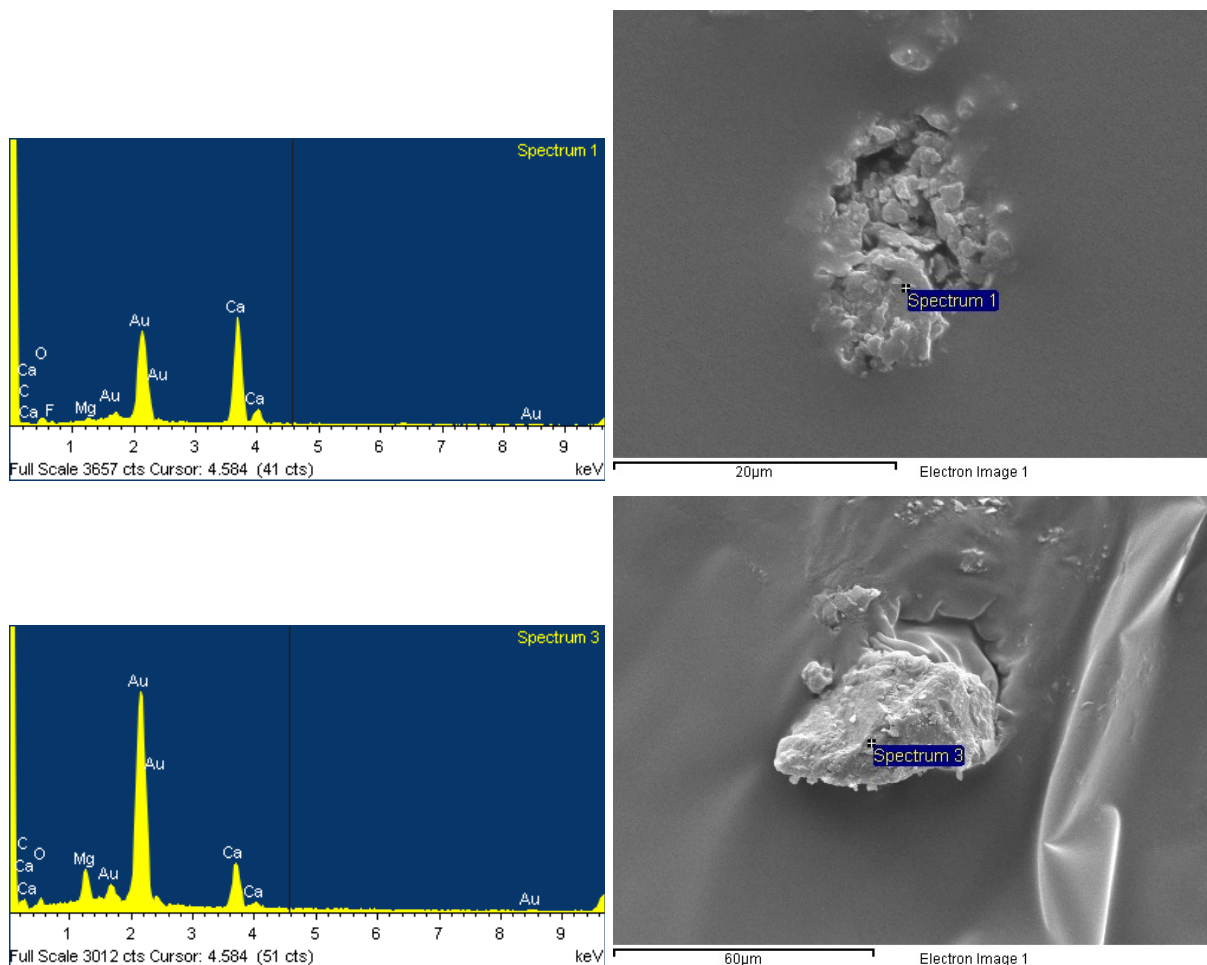


Fig. 183. Grafici e foto di una particelle di dolomia.

7.6.1.2. Area antropica di Trieste

Le osservazioni al SEM hanno mostrato la presenza di soli tre tipi di particelle presenti: microcristalli di calcite, particelle silicatiche ed allumosilicatiche e particelle ferrose.

- La morfologia dei cristalli di calcite mostra che si tratta di microgranuli di cristalli più o meno arrotondati, derivati da rocce preesistenti, in particolare da cave di carbonato a cielo aperto presenti nella zona e che sono stati erosi dal vento e trasportati in quota. Anche in questo campionamento troviamo carbonati di Ca (Fig. 184) e Mg (Fig. 185).
- I silicati sono più che altro allumosilicati di silice, ma anche di magnesio. Rari sono particelle di solo silicio, sono più che altro agglomerati di particelle più piccole e presentano una forma squadrata con spigoli smussati (Fig. 186 e Fig. 187).
- Agglomerati di particelle ferrose e ferro-magnesiache (Fig. 188).
- Per quanto riguarda, invece, le particelle carboniose sono quelle presenti in quantità maggiori, probabilmente emesse in atmosfera dai camini della ferriera di Servola (Fig. 189).

Possiamo quindi affermare che nella campagna dedicata alla ferriera di Trieste, sono stati rilevati bassissimi contributi inorganici derivati da trasporto transfrontaliero, essendo le particelle rilevate costituite principalmente da aggregati microcristallini di calcite derivati da risospensione locale di cave di carbonato ancora aperte, e da meno frequenti cristalli più o meno arrotondati di quarzo. Il particolato solido organico è del tutto assente.

Capitolo 7

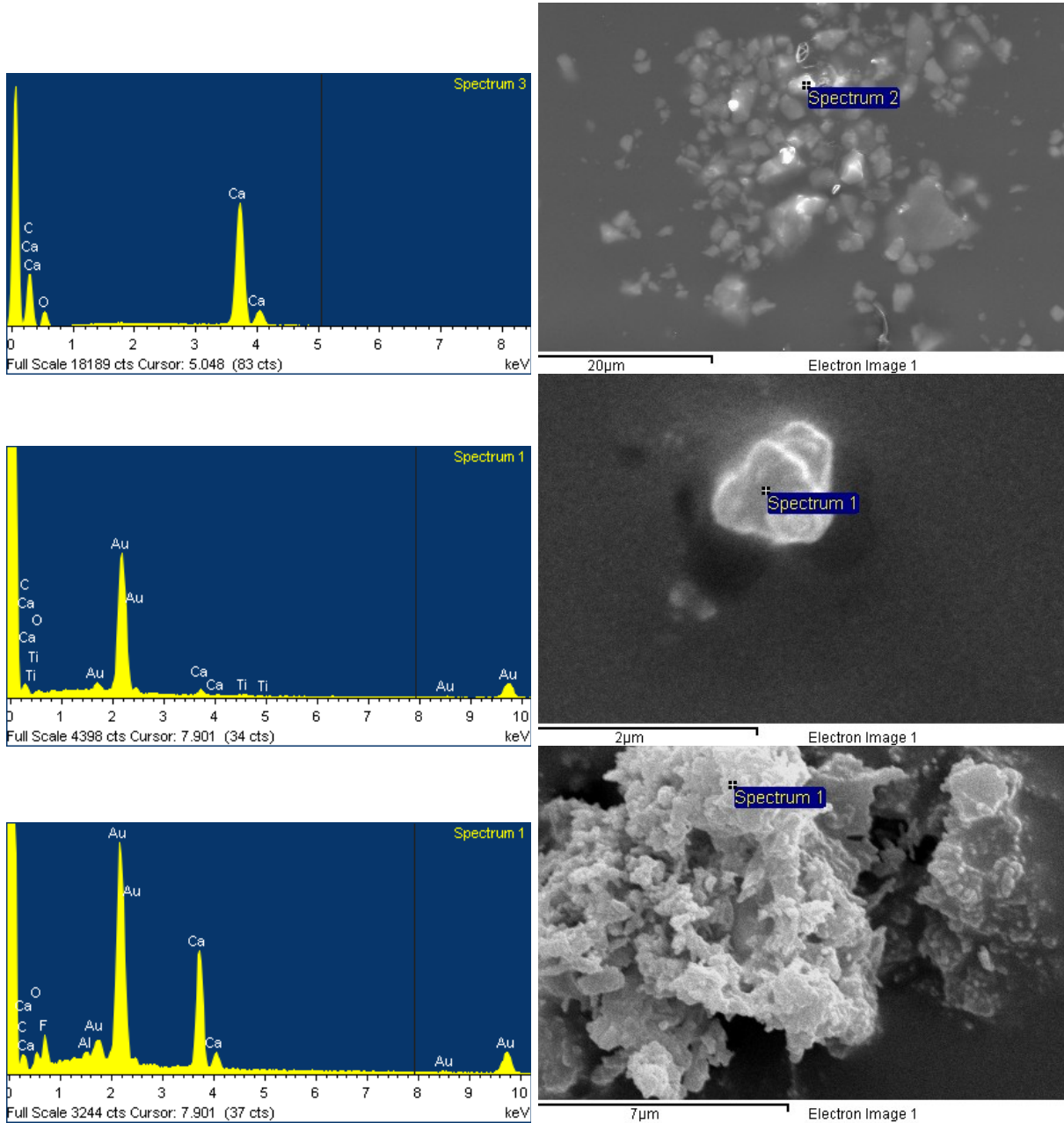


Fig. 184. Grafici e foto di una particella di carbonato di calcio.

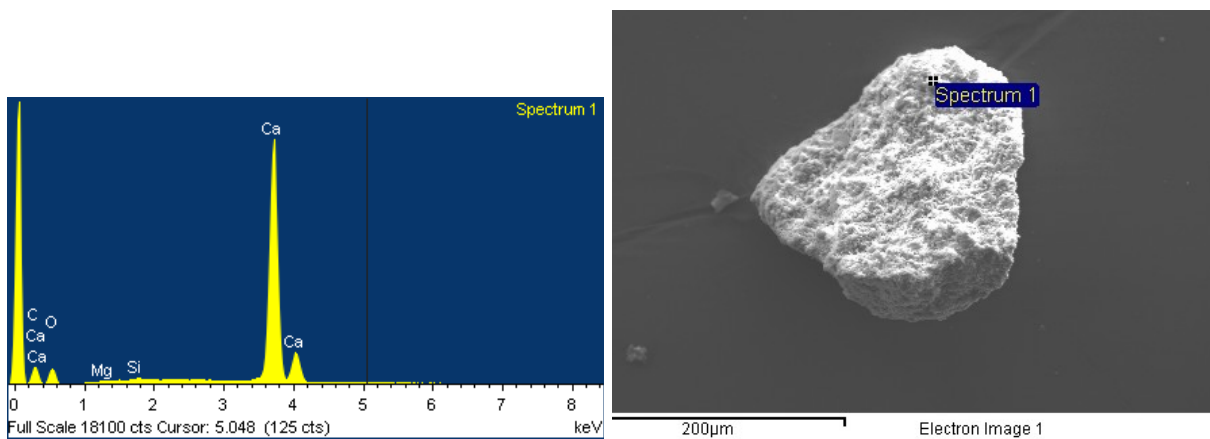


Fig. 185. Grafico e foto di una particella di carbonato di magnesio.

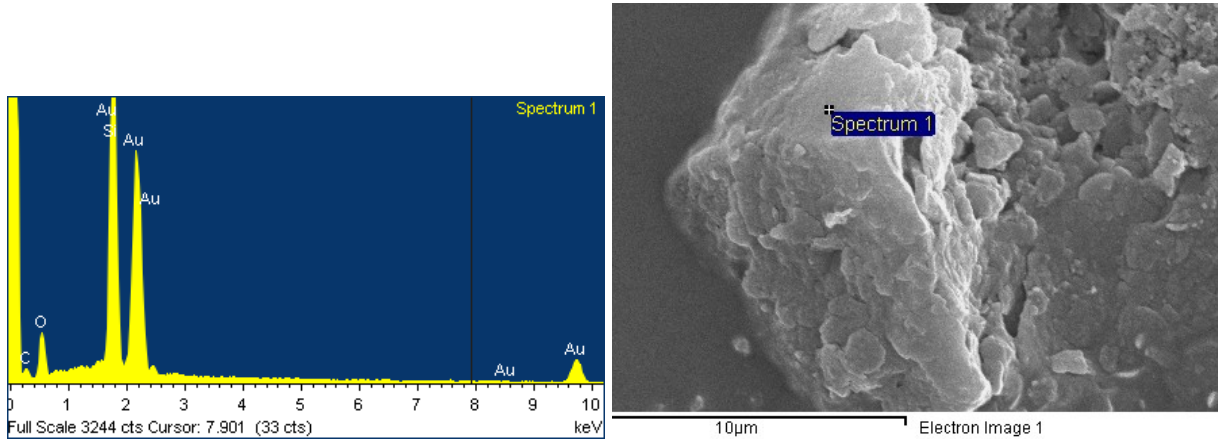


Fig. 186. Grafico e foto di una particella di silicio.

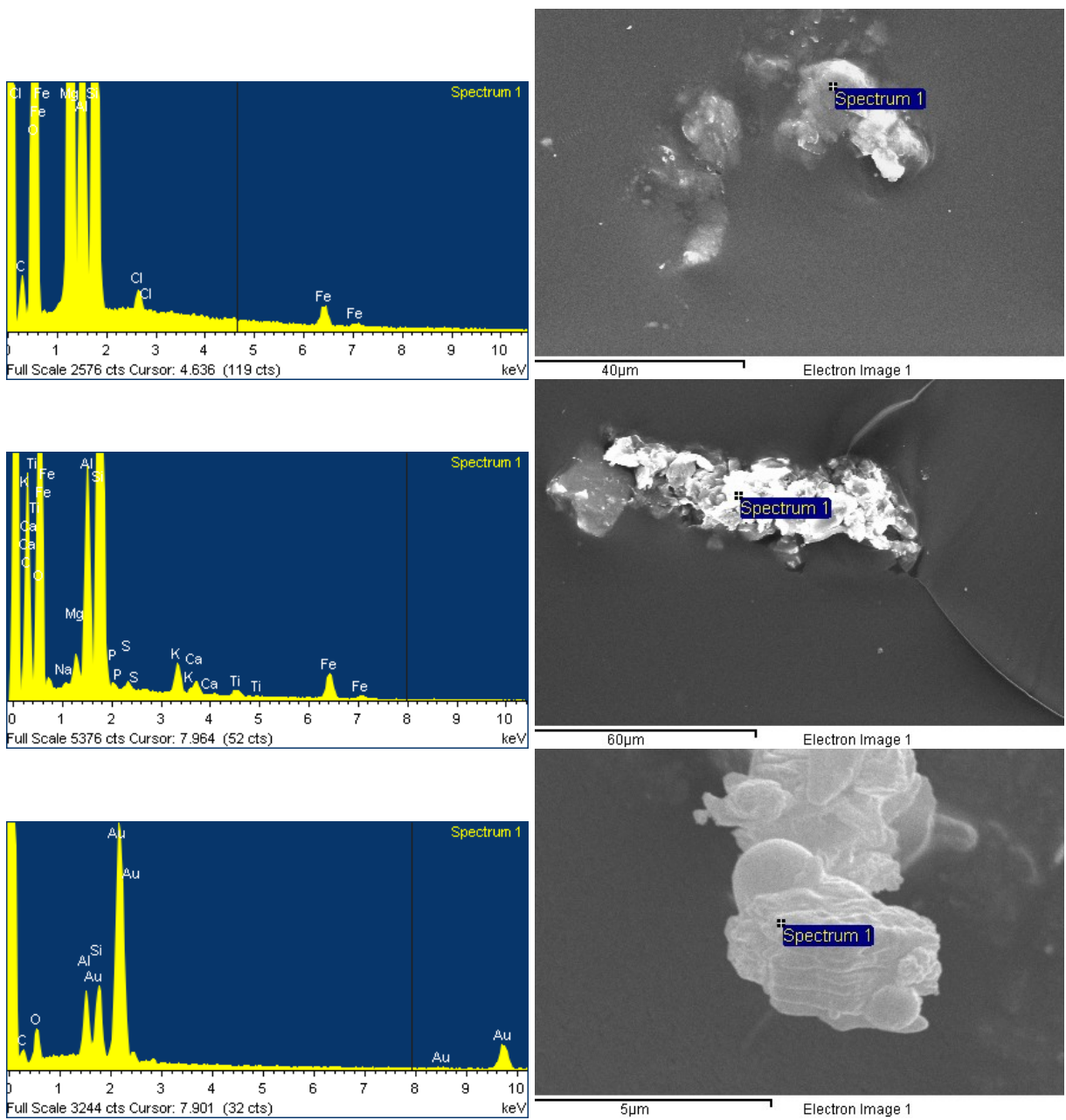


Fig. 187. Grafici e foto di una particella allumo silicatica.

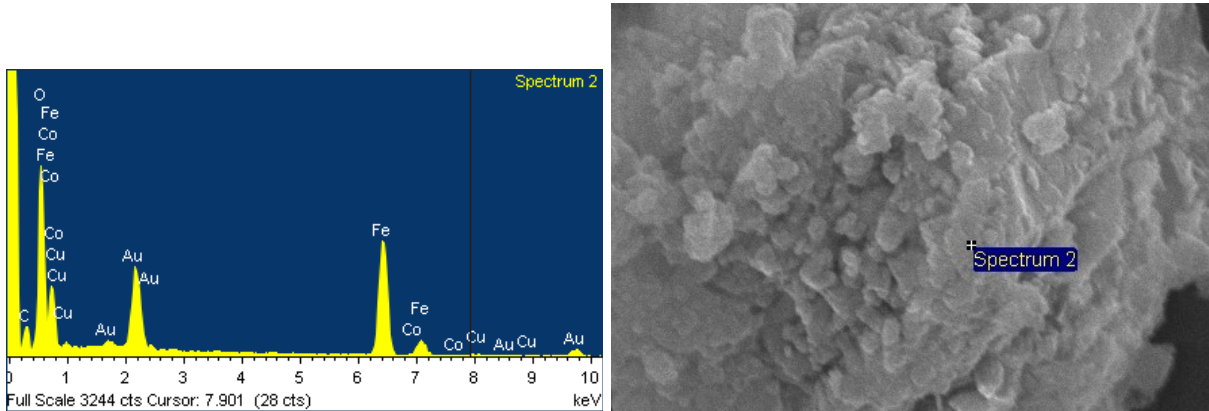


Fig. 188. Grafico e foto di una particella ferrosa.

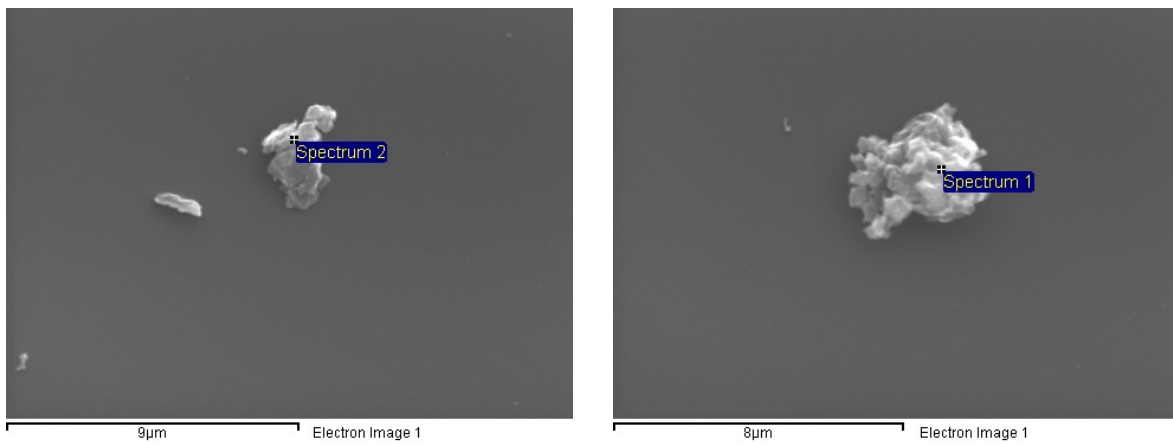


Fig. 189. Foto di particelle carboniose.

- Sono state riscontrate, anche se in piccolissime quantità, particelle di origine vulcanica sicuramente transfrontaliera (Fig. 190), visto che la città di Trieste si trova nella parte nord dell'Italia, mentre l'attività vulcanica italiana è nel centro sud.

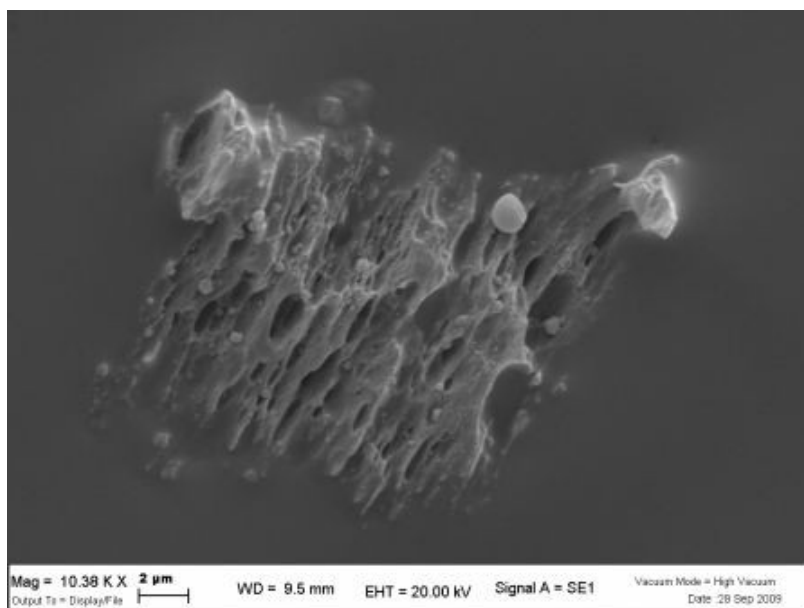


Fig. 190. Foto di una particella vulcanica.

Si può osservare dalla foto ricavata con l'analisi al microscopio elettronico a scansione, che la particella mostra una forma vacuolare tipica delle emissioni vulcaniche. Osservando, però, le traiettorie del vento in quella stessa giornata (Fig. 180) si può notare come la particella non sia di provenienza dai vulcani italiani quali l'Etna, ma che abbia un'origine transfrontaliera a grande distanza. S'ipotizza, infatti, che sia una particella derivante dall'attività vulcanica caraibica, che, essendo molto piccola, leggera e degassata, si sia fatta trasportare dal vento a grandi distanze, fino ad attraversare l'oceano e parte dell'Europa [Schultz, 1999].

7.6.2. Profili verticali ottenuti con un contatore di particelle

Attraverso il contatore di particelle LIGHTHOUSE HH3016IAQ, si sono ottenuti profili verticali, da 150 a 2400 m, delle caratteristiche dimensionali delle particelle di particolato solido aerodisperso. Le misure in quota hanno consentito di discriminare la percentuale di particolato solido aerodisperso in diverse classi dimensionali: $PM_{0,5}$ – $PM_{1,0}$ – $PM_{2,5}$ – $PM_{5,0}$ – PM_{10} .

7.6.2.1. Area agricola del Mezzano (Ferrara)

In quota temperatura e umidità relativa rimangono più o meno costanti nella troposfera, per poi variare a 10 km d'altezza dove inizia la stratosfera, nella quale l'umidità relativa si dimezza, mentre la temperatura subisce dapprima un leggero aumento, poi ritorna nei parametri iniziali (Grafico 64).

Questo è già stato illustrato in diversi studi scientifici, nei quali si afferma che nella troposfera (strato d'aria adiacente al suolo che si estende verticalmente fino a un'altezza di circa 11 km) la temperatura diminuisce con un gradiente di circa $6,5^{\circ}\text{C}/\text{km}$ di quota (Fig. 191).

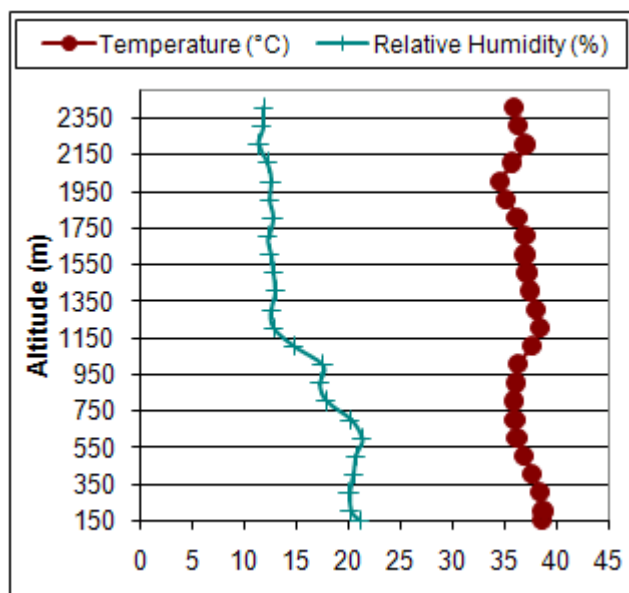


Grafico 64. Andamento di temperatura ed umidità relativa con la quota nel giorno di campionamento di giugno 2009 nella Pianura Padana.

La temperatura al suolo è dovuta all'equilibrio che s'instaura tra calore ricevuto dal sole e calore perso, tramite la radiazione infrarosso. A una quota maggiore i flussi di calore ricevuti dal suolo si attenuano e, di conseguenza, l'equilibrio termico è raggiunto a una temperatura minore. Durante la notte il suolo è più freddo e sottrae calore agli strati d'aria sovrastanti, che a loro volta fanno lo stesso con gli altri strati sopra di essi, fino a circa 500 m d'altezza. Si ha quindi l'inversione termica cioè la temperatura non diminuisce con l'altezza. Durante il giorno il suolo è più caldo e l'aria sovrastante ha una minore temperatura, quindi nei primi 100 – 800 m la temperatura diminuisce con la quota anche di $10^{\circ}\text{C}/\text{km}$.

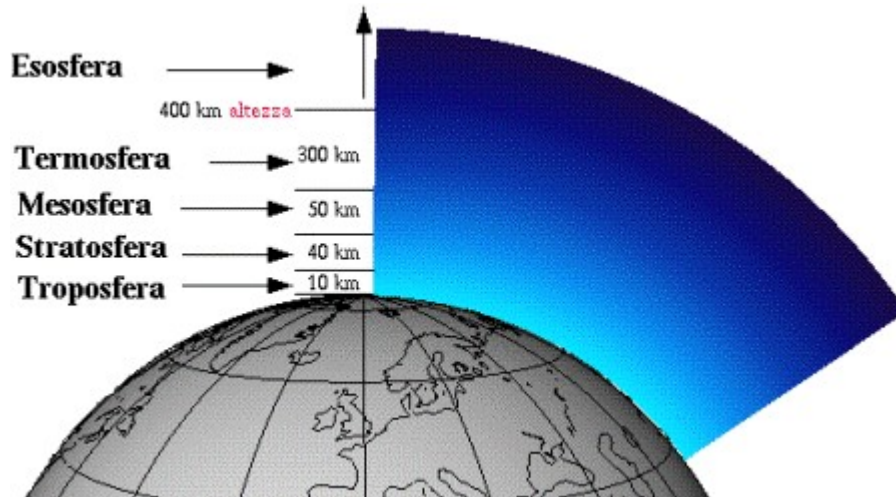


Fig. 191. Differenziazione dell'atmosfera
[Carver - Centre for Atmospheric Science, Cambridge University, UK].

Il passaggio da troposfera a stratosfera è caratterizzato da una diminuzione di vapore acqueo e da un aumento di ozono. I forti gradienti verticali di ozono e vapore indicano una mancanza di rimescolamento tra l'aria umida povera di ozono della troposfera e quella secca ricca di ozono della stratosfera, per questo motivo si osserva, nel Grafico 64, che l'umidità relativa registrata subisce una brusca diminuzione in prossimità dei 1000 metri di quota, che coincidono con il passaggio da troposfera a stratosfera.

Le misure in quota hanno consentito di discriminare la percentuale di particolato solido aerodisperso, nelle diverse classi dimensionali, sia nella fase di pre - mietitura (giugno 2009), che nella fase di mietitura vera e propria (luglio 2009). Il confronto fra i due monitoraggi è stato interpretato sulle variazioni della distribuzione delle varie classi dimensionali di particolato con l'aumentare della quota, dovute all'operazione di mietitura e caratterizzate da un incremento significativo di tutte le classi fino a 550 metri d'altezza ed una rapida diminuzione a quote superiori.

In dettaglio il monitoraggio del particolato, raccolto prima che iniziassero le campagne di mietitura del grano nel Mezzano (Grafico 65), mostra, fino alla quota di 750 metri, una costante diminuzione di tutte le classi dimensionali delle particelle, anche se molto più pronunciata per le classi di particelle grossolane e soprattutto $PM_{5,0}$ e PM_{10} , probabilmente in corrispondenza dello strato d'inversione (Planetary Boundary Layer). Con l'incremento della quota, da circa 1000 m, si osserva un diverso comportamento fra le particelle fini e quelle grossolane, in quanto mentre le particelle fini hanno una decrescita meno pronunciata ma significativa all'incremento della quota, le particelle grossolane sono caratterizzate da un graduale incremento, che è più pronunciato per le $PM_{5,0}$ e PM_{10} . Si può ipotizzare che la diminuzione delle particelle fini sopra ai 1000 metri sia dovuta a fenomeni di nucleazione, che portano le particelle di piccole dimensioni ad aggregarsi tra loro creando, così, particelle più grossolane.

Il secondo campionamento (Grafico 66), eseguito nella stessa area, il 14 luglio 2009 durante le attività della mietitura del grano, evidenzia un incremento percentuale di tutte le classi dimensionali di particolato con incrementi significativi, sia per il particolato fine che per quello grossolano. Anche in questo caso si ha un forte abbattimento in corrispondenza della quota fra 550 e 700 metri (strato d'inversione), che sembra indicare una tendenza

all'accumulo del particolato nella parte bassa della troposfera sottostante lo strato d'inversione. La rapida diminuzione delle particelle interessa tutte le classi dimensionali. A differenza della fase di pre - mietitura, a quote superiori a 750 metri, non si osserva l'incremento per le particelle fini, probabilmente perché la componente organica immessa in atmosfera dall'operazione di mietitura (pollini, funghi e batteri), costituita da pareti coesive ed essendo caratterizzata da bassissimo peso specifico apparente, tende ad aggregarsi con le altre particelle di particolato inorganico, favorendo un incremento di dimensioni e peso e di conseguenza fenomeni di abbattimento gravitativo.

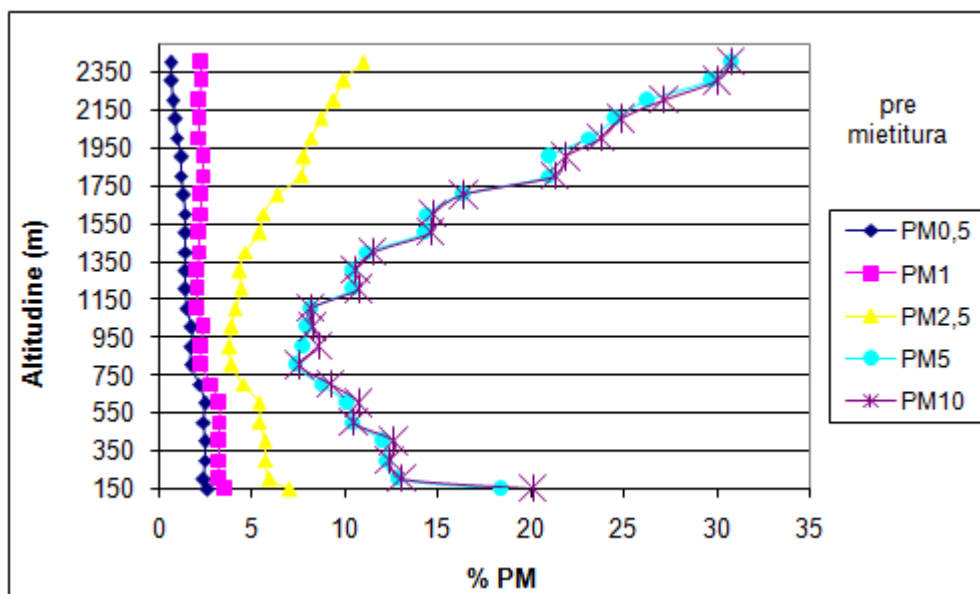


Grafico 65. Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nella Pianura Padana nel giorno di campionamento nel mese di giugno 2009.

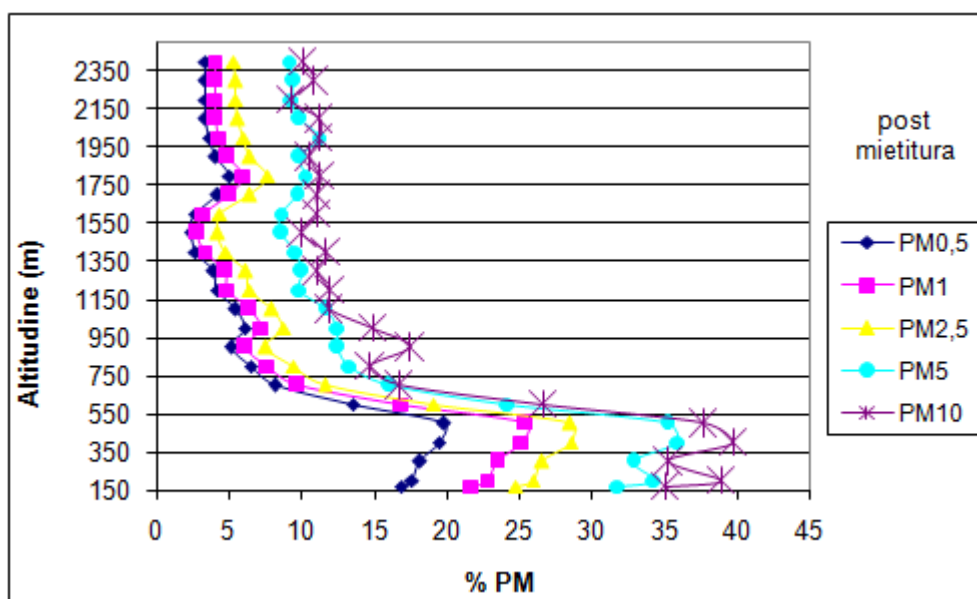


Grafico 66. Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nella Pianura Padana nel giorno di campionamento nel mese di luglio 2009.

7.6.2.2. Area antropica di Trieste

In dettaglio il monitoraggio del particolato, raccolto nel mese di giugno in quanto periodo di piena attività della ferriera di Servola (Grafico 67), mostra un andamento completamente diverso fra le particelle fini e quelle grossolane. Le particelle fini seguono un andamento più o meno regolare che decresce gradualmente con l'aumentare della quota, soprattutto superati i 900 m, probabilmente in corrispondenza dello strato d'inversione (Planetary Boundary Layer). Le particelle grossolane, invece, hanno un andamento alquanto anomalo. Dapprima subiscono un forte aumento con l'aumentare della quota, molto più marcato per le PM_{10} , fino a una quota di 550 m, dopo di che subiscono una forte diminuzione fino ai 1350 m per poi aumentare salendo di quota. Si può ipotizzare che la diminuzione delle particelle fini sopra ai 1000 m sia dovuta a fenomeni di nucleazione, che portano le particelle di piccole dimensioni ad aggregarsi tra loro creando, così, particelle più grossolane.

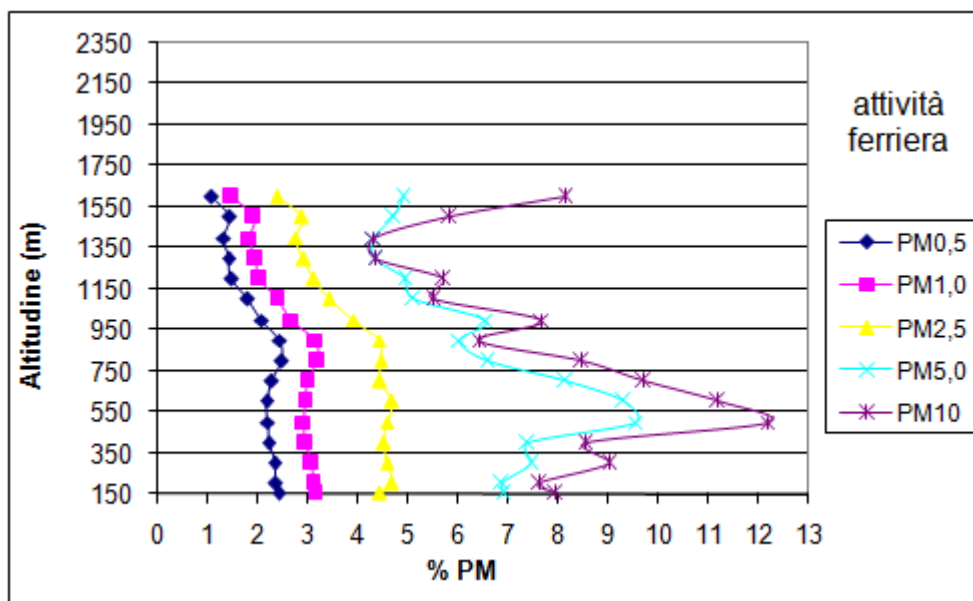


Grafico 67. Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nell'area del Carso Triestino, nel giorno di campionamento nel mese di giugno 2009.

Il secondo campionamento (Grafico 68), eseguito nella stessa area, il 23 settembre 2009, evidenzia una diminuzione percentuale di tutte le classi dimensionali di particolato, sia per il particolato fine che per quello grossolano. Anche in questo caso si ha un forte abbattimento in corrispondenza della quota di 950 m (strato d'inversione), che sembra indicare una tendenza all'accumulo del particolato nella parte bassa della troposfera sottostante lo strato d'inversione.

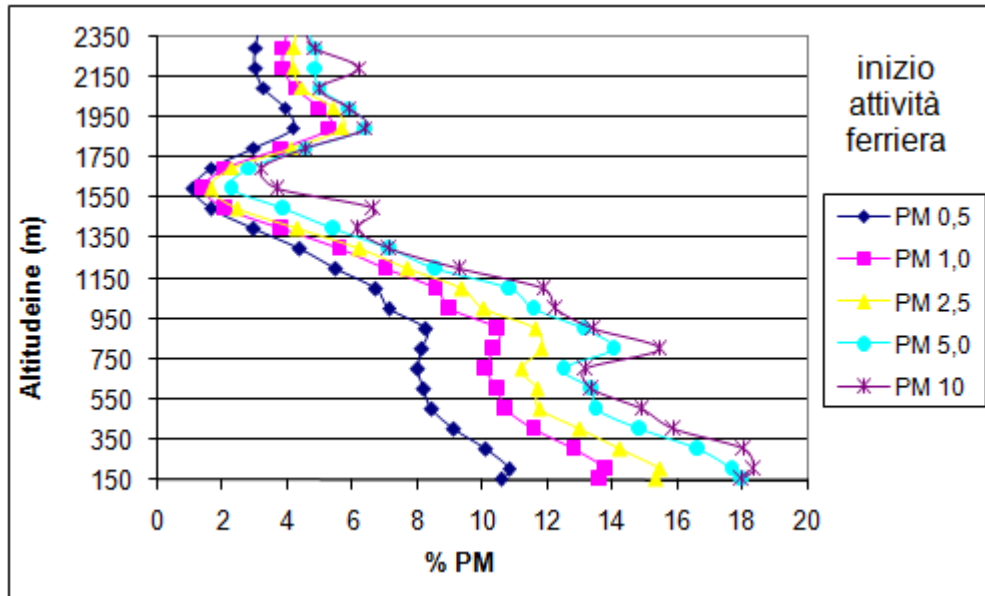


Grafico 68. Percentuale particelle in relazione all'aumentare della quota nell'area del Carso Triestino, nel giorno di campionamento nel mese di settembre 2009.

7.7. RISULTATI ANALITICI

Da una prima analisi delle osservazioni al SEM dei campioni prelevati nella bassa Pianura Padana, si può osservare che le particelle in atmosfera sono presenti nelle stesse percentuali durante il campionamento in quota nella fase di pre - mietitrebbiatura, che durante la fase di post - mietitrebbiatura. Si nota solo un piccolo aumento di particelle organiche, probabilmente dovuto all'emissione di tali sostanze durante l'attività agricola (Grafici 69 e 70). Tale considerazione consente di ipotizzare che a differenza dei rilevamenti a terra, caratterizzati da elevatissima concentrazione di particolato naturale (prevalentemente pollini), nella sezione d'aria tali contributi possono considerarsi trascurabili. Il particolato prodotto dalle operazioni agricole, infatti, tende a permanere nella parte bassa della troposfera, probabilmente per l'assenza di correnti ascensionali nell'area di campionamento.

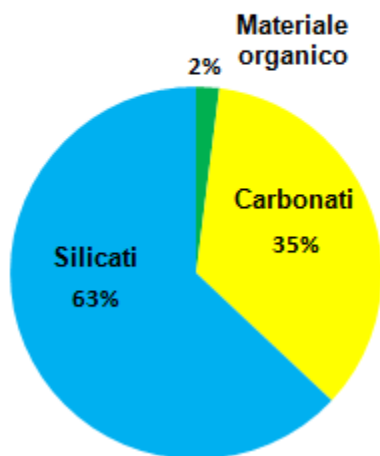


Grafico 69. Campionamento in quota in fase pre - mietitrebbiatura.

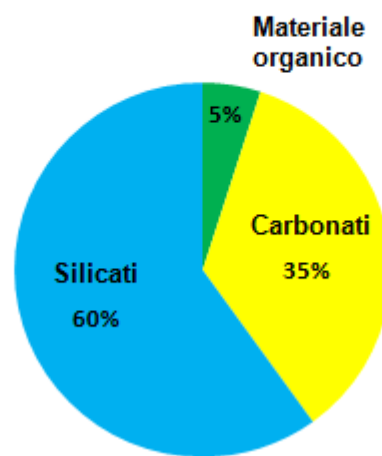


Grafico 70. Campionamento in quota in fase post - mietitrebbiatura.

Capitolo 7

Dai Grafici 71 e 72, si può osservare, invece, l'andamento in percentuale delle particelle campionate durante i sorvoli sulla città di Trieste ed osservate sempre al Microscopio Elettronico a Scansione. Le particelle carbonatiche sono quelle che maggiormente costituiscono al particolato solido aerodisperso presente sulla città di Trieste, sia durante il periodo di attività della ferriera di Servola (09 giugno 2009), che durante il periodo d'inizio attività dello stabilimento (23 settembre 2009). Questo testimonia che la maggior parte del particolato sospeso è dovuta a risospensione crostale locale delle rocce carbonatiche, che costituiscono le catene montuose della zona, la cui risospensione è favorita dalla presenza di correnti ascensionali.

Dai grafici si può anche osservare che la presenza di particelle carboniose è comunque elevata, e che la differenza fra i due periodi è minima. Questo testimonia che la ferriera è una delle tante componenti di pressione antropica, essendo l'area caratterizzata da un'importante contesto portuale e dalla presenza di via di comunicazione ad alto traffico di collegamento internazionale.

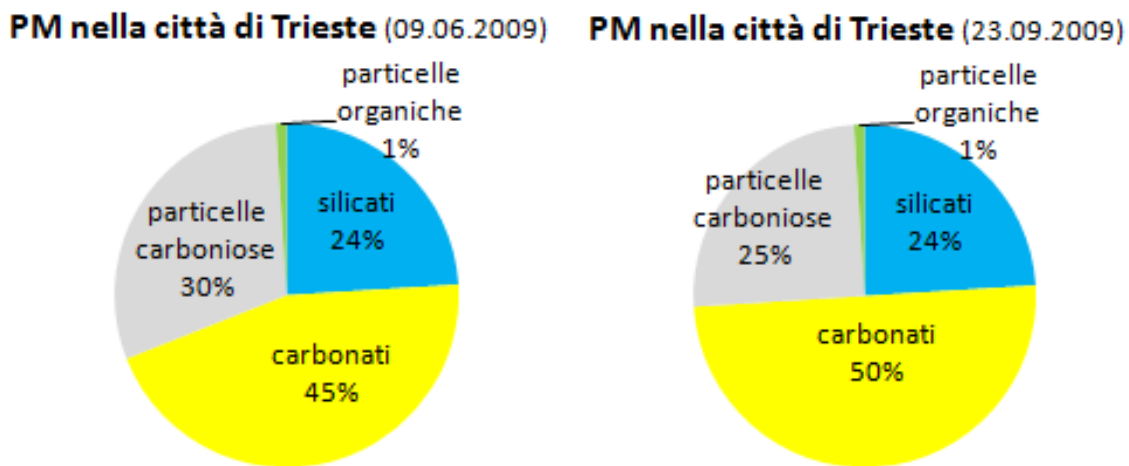


Grafico 71. Campionamento in quota in fase di piena attività della ferriera.

Grafico 72. Campionamento in quota in fase di inizio attività della

7.8. DISCUSSIONI

Nel campionamento del particolato su filtri a membrana in teflon non è stato possibile usare un impattore, in quanto all'azione aspirante della pompa si sommava il flusso forzato dovuto al volo, con conseguente danneggiamento dei filtri che venivano rovinati dall'eccessiva velocità. Ai fini della determinazione della concentrazione di metalli e delle tipologie di particolato rilevate nel campione, essendo necessario riferire tutto al volume d'aria, si è adottata la strategia di utilizzare un impattore senza pompa di aspirazione, calcolando il volume d'aria campionato attraverso la stima della velocità del velivolo, avendo l'accortezza di mantenere costante tale valore durante il campionamento. In questo modo, conoscendo la velocità di avanzamento dell'aereo e la dimensione del filtro e della bocchetta d'aspirazione a cui il campionatore è collegato, si può risalire alla quantità reale di particelle campionate. Quest'accorgimento ha consentito di definire le condizioni di prelievo da adottare come metodologia per il campionamento in volo.

Si è proceduto, quindi, all'analisi del particolato nella bassa Pianura Padana prima e dopo le attività di mietitura, verificando la possibilità di mantenere costante la velocità e la quota durante il volo. Dover mantenere una velocità costante e dover mantenere l'aereo sempre a una stessa quota è importante per ottenere profili verticali reali sulle concentrazioni di particolato presente in atmosfera.

La stessa procedura è stata adottata nell'area Triestina dove purtroppo, durante le attività di monitoraggio del particolato solido aerodisperso nel Golfo di Trieste, le condizioni ambientali hanno reso impossibile mantenere costanti i parametri di velocità e quota durante tutto il tempo di campionamento. La zona campionata, infatti, è situata nell'Italia settentrionale in prossimità della catena montuosa delle Dolomiti orientali. La presenza di rilievi e correnti ascensionali, ha impedito al velivolo di mantenere una velocità costante alla stessa quota, alterando, così, i risultati ottenuti con il contatore laser di particelle. Questa esperienza ha consentito di verificare che per il monitoraggio nell'area triestina occorre prevedere voli meno estesi e ripetuti.

Per determinare la composizione e le caratteristiche del particolato nei due siti monitorati si sono valutate le concentrazioni in numero di particolato, rispettivamente originate da fattori antropici (emissioni industriali, principalmente, ma anche traffico) e da fattori correlati a situazioni ambientali (erosione dei suoli, fattori meteo climatici, topografia dei siti).

Nel progetto di dottorato si è cercato di chiarire quali caratteristiche del particolato, al di là delle differenze dei valori di concentrazione ambientale, siano correlate alla tipologia del sito di campionamento:

- nella bassa Pianura Padana le particelle presenti in quota non risentono dell'attività agricola della mietitura, ciò è ben evidenziato dalle immagini al SEM, in cui si osserva una scarsa presenza in percentuale di particelle organiche. Generalmente, le particelle presenti sui filtri campionati sono costituite da aggregati di piccole particelle silicatiche e carbonatiche, di probabile origine transfrontaliera e non locale. Questo permette di ipotizzare che la pratica agricola della mietitura non crea danni all'incremento delle concentrazioni di particolato in atmosfera. Durante la mietitura del grano non vengono risollevate particelle di terreno locale, perché la macchina operatrice non arriva a lavorare a diretto contatto con il terreno, inoltre le particelle risospese dovute al taglio dei cereali, sono relativamente grandi e non rimangono in sospensione in atmosfera e non vengono, di conseguenza, trasportate a grandi distanze.

Capitolo 7

- presso la città di Trieste, la percentuale maggiore di particolato presente, invece, è di origine carbonatica, che evidenzia una risospensione dall'erosione del suolo locale e non transfrontaliero, dovute all'erosione del vento di cave carbonatiche a cielo aperto, presenti nei rilievi a nord di Trieste. Oltre ad esse, sono presenti anche particelle carboniose, probabilmente rilasciate dalla ferriera di Servola ed al traffico veicolare.

Si nota, infatti, che durante i campionamenti effettuati durante le attività della ferriera, la presenza (in percentuale) di particelle carboniose è leggermente maggiore rispetto alle concentrazioni di queste particelle campionate durante il periodo di non attività della ferriera.

Le particelle carboniose sono state considerate essenzialmente originate dall'attività antropica, mentre carbonati, silicati e silice sono stati considerati correlati a elementi ambientali.

Bisogna comunque tener conto che nell'area triestina è molto importante l'inquinamento navale, che in questo studio preliminare non è stato considerato. Per valutare il reale contributo antropico legato alla ferriera di Servola sarebbe interessante, infatti, poter discriminare i vari contributi antropici dell'area.

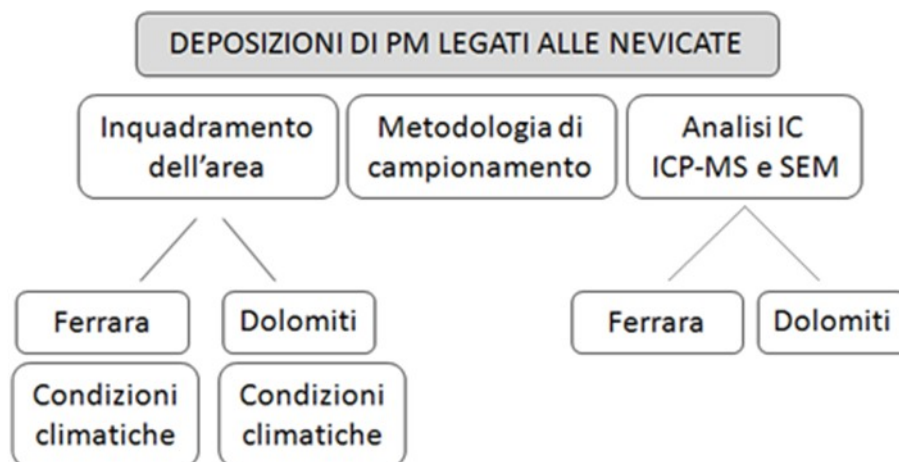
Capitolo 8

Contributi transfrontalieri all'incremento delle deposizioni di particolato legati alle neviccate

Il presente progetto, focalizzato sullo studio del particolato inorganico naturale, vuole contribuire a definire le procedure di analisi e la composizione e morfologia dei contributi geologici locali e transfrontalieri, utili all'elaborazione di modelli realistici su cui basare le strategie di abbattimento del particolato stesso. Essendo pochi studi disponibili in letteratura che si riferiscono al particolato naturale inferiore a 2,5 micron, sia per la difficoltà di campionamento sia per le limitazioni analitiche [Brunekreef, et al., 2002], si è pensato di indagare la soluzione acquosa derivata dallo scioglimento, a temperatura ambiente, di neviccate verificatesi nella città di Ferrara e sulle Dolomiti durante l'inverno scorso. E', infatti, noto che condizioni estreme di grosse neviccate possono rimuovere il particolato presente in atmosfera e generare ottime condizioni di raccolta di questo inquinante.

La neve potrebbe essere un importante mezzo di raccolta durante la stagione invernale, poiché le particelle emesse dalla sorgente di emissione vengono da essa raccolta e depositate a terra [Loranger, et al., 1996]. Uno studio sulla composizione chimica di strati di neve potrebbe dare rilevanti risultati nello studio degli inquinanti presenti in atmosfera, incluso il loro trasporto e deposizione a terra [Barrie & Vet, 1984; Hautala, et al., 1995]. Analisi chimiche di neve potrebbe essere un buon mezzo per conoscere il livello di contaminazione nelle aree urbane e non. Nonostante ciò, l'identificazione delle sorgenti è difficile, specialmente per quegli elementi in tracce che sono comunemente presenti anche nello sviluppo naturale.

Campionare la neve è necessario per verificarne, innanzitutto la sua omogeneità, e poi per capire se può essere considerata indicatore per valutare l'impatto antropico e/o transfrontaliero di particelle di particolato. La capacità risolutiva umana, infatti, permette di vedere nella neve bianca particelle maggiori di 50 µm, mentre quelle inferiori non vengono osservate ad occhio nudo. Per questo motivo si è pensato di prelevarne dei campioni di neve da analizzare ed osservare con strumentazioni ad alto ingrandimento (SEM-EDS, IC ed ICP-MS) per poterne conoscere la composizione chimica e morfologica.



8.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO, GEOLOGICO E GEOMORFOLOGICO DELL'AREA D'INTERESSE

8.1.1. Inquadramento geografico

I campionamenti sono stati effettuati in due zone diverse dell'Italia settentrionale, nella bassa Pianura Padana (Emilia Romagna) e sulle Dolomiti (Trentino Alto Adige) (Fig. 192).

- nella bassa Pianura Padana il campionamento è stato effettuato nella città di Ferrara, in via Saragat, 1, presso il Polo Scientifico Tecnologico dell'Università di Ferrara; e presso il paese di Codigoro, in provincia di Ferrara, a circa 45 km dalla città;
- nelle Dolomiti il campionamento è stato effettuato presso la località di Alpe Pampeago (comune di Tesero – Val di Fiemme – provincia di Trento), presso i campi di rilevamento nivometrico di Monsorno (quota 2010 m s.l.m.) e Tresca (quota 2080 m s.l.m.), il primo avente esposizione S il secondo NNW; essi sono distanti tra di loro meno di un chilometro.



Fig. 192. Mappa dell'Italia con evidenziato in rosso le due zone di campionamento [www.supermappe.com e www.girovagandointrentino.it].

● Bassa Pianura Padana - Ferrara

Dell'inquadramento geografico e geologico dell'area di Ferrara ne abbiamo già parlato nel Capitolo 5 dedicato al campionamento del particolato durante le attività agricole.

● Dolomiti, Val di Fiemme

E' una delle principali valli dolomitiche ed è situata nel Trentino orientale (Fig. 193). Assieme alla Val di Fassa e alla Val di Cembra, costituisce il bacino idrografico del torrente Avisio, affluente di sinistra del fiume Adige.

Confina:

- N: Dolomiti di Gardena e Fassa (Provincia di Bolzano e Comun General de Fascia);
- E: Dolomiti di Feltre e delle Pale di S. Martino (Comunità di Primiero);
- SE: Prealpi Bellunesi (Comunità Valsugana);
- S: Prealpi vicentine;
- W: Dolomiti di Brenta e Alpi di Val di Non (Comunità Valle di Cembra);
- NW: Alpi Sarentine.

Ruotando in senso orario i limiti geografici sono: Passo Rolle, fiume Cismon, Valsugana, Sella di Pergine, Trento, fiume Adige, Bolzano, Val d'Ega, Passo di Costalunga, Val di Fiemme, Val Travignolo, Passo Rolle [Marazzi, 2005].

La Comunità territoriale della Valle di Fiemme (CI) è stata istituita con la legge provinciale n°3 del 16 giugno 2006 e comprende 11 comuni.

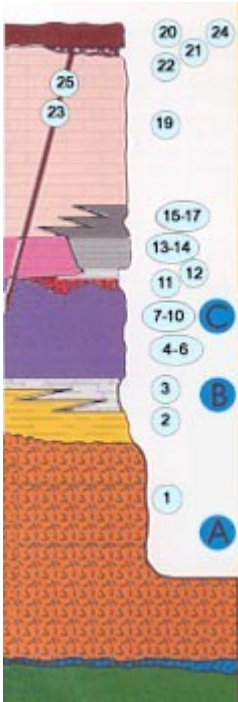
Le Dolomiti di Fiemme vengono detti *monti* e non *Dolomiti* per la loro natura non dolomitica, sono costituite, infatti, da granito e porfido e sono collocate interamente in Trentino Alto Adige. La vetta più alta è Cima d'Asta con i suoi 2.847 m s.l.m.



Fig. 193. Posizionamento della Val di Fiemme nel Trentino Alto Adige.

8.1.2. Inquadramento geologico delle Dolomiti

Nelle Dolomiti si trovano due tipi di rocce, dolomitica e vulcanica, che derivano da processi e da ambienti totalmente diversi. La dolomia, e quasi tutte le rocce che affiorano nella zona dolomitica, si sono formate in fondo al mare durante il "processo litogenetico". Ben diverso è il "processo orogenetico", in cui si ha la formazione di montagne e che, nel caso delle Dolomiti, è separato da quello litogenetico da ben 100 - 150 milioni di anni [Bosellini, 1996].



Processo litogenetico. La successione delle rocce stratificate che affiora nelle Dolomiti si è formata nel Permiano (270-280 milioni di anni fa) in cui la nostra regione appariva come un'ampia pianura alluvionale dal clima arido e caldo, dove i fiumi accumulavano detriti di vario genere, trasformati in seguito in solida roccia, Arenaria di Val Gardena (punto 2). Questa, ad ovest della Val Badia e della Valle del Cordevole, poggia su un potente basamento di porfidi quarziferi (punto 1), risultato di colate vulcaniche e nubi ardenti, mentre ad est giace su rocce metamorfiche, dette filladi quarzifere.

255-260 milioni di anni fa, il mare invade la regione determinando il formarsi di depositi salini, poiché il clima era caldo e secco, sulle piane costiere si formarono specchi d'acqua salata soggetti ad evaporazione, sul cui fondo precipitavano i sali disciolti nell'acqua marina. In queste ampie saline naturali si origina la Formazione di Bellerophon (punto 3), costituita da alternanza di dolomia e gesso. Queste rocce facilmente erodibili affiorano in superficie in corrispondenza di incisioni. Con la deposizione della Formazione a Bellerophon termina l'era paleozoica.

All'inizio dell'era Mesozoica l'area dolomitica divenne parte di un vastissimo mare tropicale. Sui fondali poco profondi, meno di 50 m, si accumularono sedimenti che oggi costituiscono le rocce della Formazione di Werfen "Membro di Mazzin" (punto 4). Si creano le condizioni per la genesi di una moltitudine di rocce ben stratificate e variamente colorate. I fossili rinvenuti raccontano che sui fondali marini proliferavano in gran numero i discendenti delle poche specie sopravvissute alla catastrofica estinzione verificatasi alla fine dell'era Paleozoica. Fra questi i brachiopodi del genere *Lingula*, tuttora esistenti.

Siamo in un ampio mare caldo, lontano dalla linea di costa. Nei sedimenti, ora trasformati in roccia, prevalgono le componenti precipitate nell'acqua marina (calcare e dolomia) su quelle giunte sulla terra emersa (sabbia e argilla). I frammenti grossolani della Formazione di Werfen "Membro di Siusi e Oolite a Gasteropodi" (punto 5) affioranti sono testimonianze di sconvolgimenti provocati dalle tempeste sui bassi fondali. Fra i fossili sono comuni i bivalvi del genere *Claraia*, che talvolta tappezzano intere superfici di strato.

Nei sedimenti calcarei si trovano le stiloliti (punto 6). Esse si formano quando i sedimenti sono sottoposti a pressioni elevate, esercitate in questo caso dal peso delle rocce sovrastanti.

Formazione di Werfen - Membro di Campil (punto 7) rocce di colore rosso, costituite da sabbie fini, che evidenziano l'influsso della terra emersa. Superfici di strato che conservano increspature prodotte da onde e correnti marine, laminazioni parallele o incrociate interne agli strati e fossili consentono di ricostruire l'antico ambiente: un fondale marino sabbioso, poco profondo e ben ossigenato, su cui potevano prosperare bivalvi, gasteropodi e stelle marine.

La roccia è cambiata: sono diminuite le componenti provenienti dalle terre emerse (sabbie e argille) e aumentate le frazioni prodotte in mare (carbonato di calcio), Formazione di Werfen "Membro di Val Badia" (punto 8). La linea di costa, infatti, si è allontanata in seguito ad un innalzamento del livello medio marino. Sui fondali, ora più profondi, e nelle calde acque sovrastanti, prosperava una ricca fauna di gasteropodi *Natiria Costata* e ammonioide *Tirolites Cassianus*.

Successivamente una serie di calcari compatti di colore rossastro formati da minuscoli granuli ovoidali chiamati ooliti, Formazione di Werfen "Membro di Cencenighe" (punto 9), formati nelle acque costiere agitate e poco profonde dei mari tropicali, dove formano barre e dune subacquee. Composizione e strutture della roccia (stratificazioni parallele e incrociate, fessure

da disseccamento, ripple da onda, ecc.) permettono di ricostruire l'ambiente di deposizione: un vasto mare tropicale poco profondo con fondali in parte emersi durante la bassa marea.

236 milioni di anni fa, un inarcamento della crosta terrestre fece emergere buona parte dell'area dolomitica. Dal mare sorsero isole, dove la Formazione di Werfen rimase esposta all'azione smantellante degli agenti atmosferici, dei torrenti e delle onde marine. Nell'area di Colfosco - Corvara il sollevamento fu così pronunciato da rimuoverla totalmente e da portare a giorno le rocce sottostanti. Nella Valle di Fiemme, invece, la Formazione di Werfen venne erosa solo nella sua parte sommitale. A testimonianza di ciò è rimasto un livello discontinuo di depositi alluvionali, Conglomerato di Richthofen (punto 11), ghiaie e sabbie cementate.

In seguito tutta la regione ritornò sotto il livello del mare. Sui fondali marini meno profondi, corrispondenti ai bassi rilievi della precedente fase di emersione, si crearono le condizioni ideali per lo sviluppo di alghe calcaree, organismi capaci di estrarre il carbonato di calcio dall'acqua marina e produrre sedimenti calcarei. Da qui si diffusero rapidamente in tutta la regione e furono i principali costruttori del bancone calcareo o dolomitico, presente alla base di tutti i gruppi dolomitici. Nelle aree depresse, poco profonde, si sedimentarono invece fanghi calcarei inquinati da argille, provenienti dalla terraferma, e da sostanza organica. Da essi derivano le rocce qui affioranti, i Calcari scuri di Morbiac (punto 12).

Lo sprofondamento che aveva provocato l'avanzata del mare non proseguì uniforme. In una ristretta fascia che dal Dos Capèl si estende sino a Canazei, si creò rapidamente un braccio di mare più profondo. Sui fondali con scarso ricambio d'acqua l'ossigeno era insufficiente anche per decomporre completamente i resti degli organismi. Si sedimentarono i fanghi nerastri, ricchi di sostanza organica, da cui derivano i calcari bituminosi della Formazione di Moena (punto 13). Ai lati del bacino, nelle piane di mare poco profondo, limpido e ben ossigenato, le praterie algali continuavano a produrre sedimenti calcarei (Formazione di Contrin).

235 milioni di anni fa, nell'Anisico, alcune zone si sollevano ed emergono dal mare, formando isole. Alla fine dell'Anisico, però, tutta la zona subisce un lento processo di subsidenza, che fa sprofondare anche quelle isole sulle quali attecchiscono comunità organogene. Si tratta di primitive scogliere coralline che oggi costituiscono alcune delle più famose montagne dolomitiche, quali lo Sciliar, il Latemàr, la Marmolada, il Catinaccio, le Pale di S. Martino, le Odle, il Putia e la parte inferiore della Civetta. La roccia di cui sono formate è detta Calcare della Marmolada o Dolomia dello Sciliar a seconda della composizione chimico-mineralogica.

234 milioni di anni fa il lento sprofondamento dell'area dolomitica si accentuò, fino a 1000 in 2-3 milioni d'anni. Le alghe calcaree e gli altri organismi costruttori riuscirono a sopravvivere solo nelle aree più rilevate, dove edificarono atolli e imponenti montagne sottomarine con la cima piatta, quasi a pelo d'acqua. Nello stesso tempo nei bacini, che divenivano sempre più profondi, si accumularono i sedimenti della Formazione di Livinallongo (punto 15), calcari fittamente stratificati di colore grigio scuro o nero, ricchi di sostanza organica. Nella roccia sono presenti fossili di organismi caratteristici di mare aperto quali le ammoniti e i radiolari e strati di roccia verdastra, o di colore più intenso e brillante, sono intercalati a varie altezze all'interno della Formazione di Livinallongo (punto 17).

Alla fine del Ladinico (232 milioni di anni fa) l'area dolomitica divenne instabile e si formarono due grossi vulcani, uno vicino Predazzo e uno nei pressi della Val di S. Nicolò, dai quali fuoriesce un'enorme quantità di lava e tufi (punto 20), che si riversa lungo i pendii delle scogliere riempiendo i bacini marini. Nell'area Predazzo - Monzoni si intruse in profondità una grande quantità di magma, che inarcò le rocce sovrastanti e fece emergere dal mare le piattaforme carbonatiche. Quando il magma, con terrificanti esplosioni, riuscì a perforare la spessa coltre di rocce che lo ricopriva, vennero emesse imponenti quantità di prodotti

vulcanici. Nella zona di Predazzo si formò così un ampio e ripido cono vulcanico costituito da colate laviche intercalate a depositi di ceneri e lapilli. Durante l'attività eruttiva, l'edificio vulcanico collassò, e la sua parte sommitale, corrispondente al versante occidentale del M. Mulàt sprofondò all'interno dell'edificio stesso. Il fenomeno causò risalita e cristallizzazione di magmi entro le fratture generatesi durante lo sprofondamento, dove si formarono graniti e monzoniti che affiorano nei dintorni di Predazzo (punto 20). Interi gruppi sono formati da queste rocce vulcaniche: la catena del Padòn, il M. Pore e il Piz del Corvo, il Col di Lana, La Cima di Pape, il sottogruppo Colac - Buffaure. Brecce di esplosione (punto 21) si sono formate per accumulo di materiali proiettati in aria da violente eruzioni esplosive, provocate dal contatto di acque sotterranee con il magma. Gli innumerevoli frammenti calcarei presenti nella roccia sono stati strappati dalle pareti del condotto eruttivo. Testimonianze diffuse dell'attività vulcanica sono rintracciabili nei numerosi filoni lavici (punto 23) che tagliano le successioni sedimentarie dei monti di Fiemme e Fassa. Essi rappresentano il riempimento da parte della lava di fratture prodotte nelle rocce da attività esplosiva e, in qualche caso, autentici condotti di alimentazione dei vulcani. Sono particolarmente evidenti nelle rocce calcaree o dolomitiche, in quanto la lava nerastra che li costituisce risalta nella roccia incassante bianca o grigio chiaro.

Subito dopo si verifica un brusco abbassamento del livello del mare che determina l'emersione delle scogliere, dei banchi carbonatici e degli edifici vulcanici. Ovviamente le nuove condizioni subaeree portano alla fine del delicato ecosistema "di scogliera" e i vari edifici vulcanici vengono spianati dall'erosione ed i detriti finiscono di riempire i bacini. In zone più lontane dai vulcani, comunque, persistono ampie aree bacinali. Successivamente fenomeni tettonici formano fraglie che portano alla deformazione, al piegamento e all'accavallamento delle rocce precedentemente deposte (punto 16). Una volta terminata questa turbolenta fase, la zona dolomitica torna ad essere un tranquillo mare tropicale nel quale prosperano coralli, alghe e spugne. Il risultato è che inizia a formarsi una nuova generazione di scogliere e piattaforme carbonatiche (punto 22), questa volta di età carnica (Dolomia Cassiana), molto meno sviluppata in altezza e più in larghezza. Da queste rocce sono formate il Settsass, il Picco di Vallandro e la parte inferiore del Sella. Nei bacini adiacenti, invece, si vanno accumulando i fini prodotti delle erosioni delle rocce vulcaniche mescolati a particelle calcaree di varia natura: Formazione di S. Cassiano, notevolissima per via della straordinaria quantità di fossili (punto 19).

224 milioni di anni fa, alla fine del Carnico, un nuovo abbassamento del mare determina la fine dello sviluppo delle scogliere e un ulteriore riempimento dei bacini: la regione torna ad essere un'area piatta, in parte marina, in parte costiera. Su questa superficie si deposita la Formazione di Raibl, di spessore modesto e dal colore rosso-verde.

Con il Norico (223 milioni di anni fa) in un mare sottile e caldo, in continua subsidenza, si deposita una potente successione di dolomie stratificate, la Dolomia Principale, che oggi costituisce le Tre Cime di Lavaredo, il Cristallo, il Pomagagnon, la Croda da Lago, le 5 Torri, la Civetta e molte altre.

Alla fine del Trias (inizio Giurassico): tutta l'Italia è coperta dal mare e da un clima umido, di tipo marino. Non ci sono più dolomie o depositi salini, ma calcari grigi, ben stratificati, di cui sono costituite la parte sommitale del Pelmo, della Civetta, dell'Antelao e altre.

Tra 170 e 135 milioni di anni fa, la regione sprofonda ulteriormente e si hanno i depositi di Ammonitico Rosso, mentre con il Cretaceo si depositano le rocce più giovani della nostra regione (le Marne del Puez, materiali teneri e di colore grigio-verde).

Processo orogenetico. All'inizio del Cretaceo (120-130 milioni di anni fa) quando si depositarono gli ultimi e più giovani sedimenti attualmente presenti nella regione dolomitica, tutta la pila di rocce si trovava sepolta in fondo al mare Tetide.

Verso la fine del Cretaceo (70-80 milioni di anni fa) il continente africano cominciò ad avvicinarsi a quello europeo, determinando uno schiacciamento dei materiali interposti ed il loro conseguente innalzamento. Le Dolomiti iniziarono ad essere interessate da queste dinamiche circa 40 milioni di anni fa ma è soprattutto negli ultimi 25 che si sono avuti gli effetti più forti, con un sollevamento tale da far emergere il tutto dal mare. Il maggiore e definitivo sollevamento si è avuto negli ultimi 4 - 5 milioni di anni. I corsi d'acqua hanno scavato ed inciso sempre più, finché sono comparsi a giorno i terreni triassici e permiani: le dure e resistenti dolomie sono rimaste sempre più isolate, mentre le tenere rocce vulcaniche con i loro derivati sedimentari venivano spianate con facilità dando luogo a valli, passi, altopiani. Circa 2 milioni di anni fa, le Dolomiti vengono ricoperte dai ghiacci, i quali daranno, così, il loro fondamentale contributo alla geomorfologia della zona (Fig. 194).

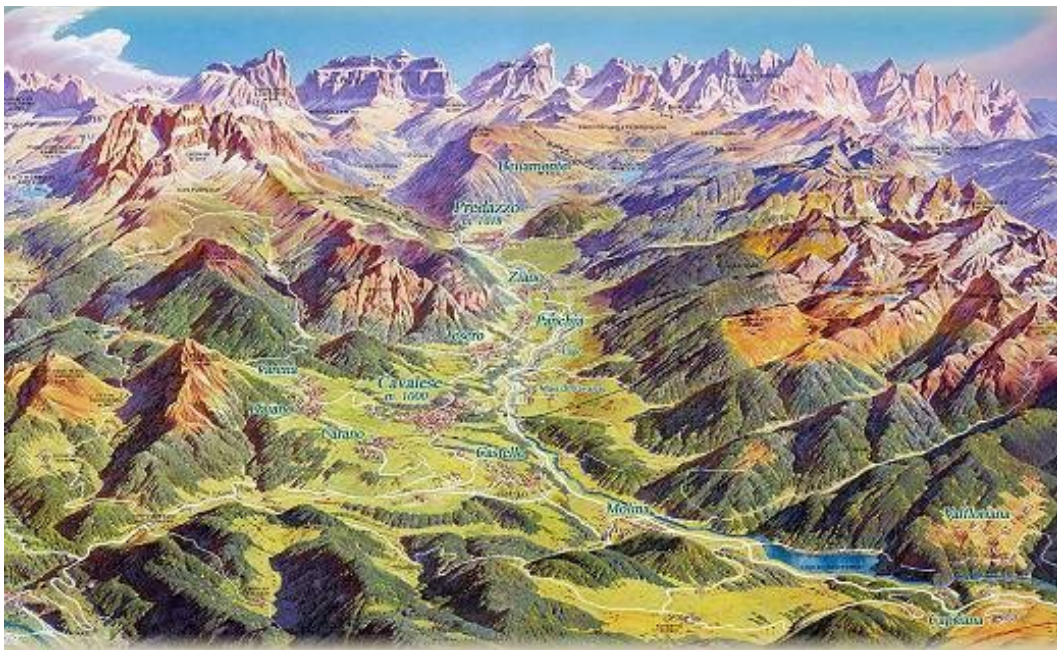


Fig. 194. Schema geomorfologico delle Dolomiti (Val di Fiemme) [www.girovagandointrentino.it].

8.1.3. Inquadramento geomorfologico delle Dolomiti

Il territorio della Provincia Autonoma di Trento è caratterizzato dal punto di vista geologico dalla presenza di due grandi unità strutturali della catena Alpina: le Alpi calcaree meridionali (Subalpino) e l'Austroalpino. Il confine tra queste due unità è costituito dal Lineamento Periadriatico, detto anche Linea Insubrica, un fascio di linee tettoniche ad andamento essenzialmente EW, che attraversa longitudinalmente l'intero orogene alpino e che in Trentino passa attraverso il passo del Tonale e la Val di Sole.

Il **Subalpino** si trova a sud del Lineamento Periadriatico, è caratterizzato da pieghe e scaglie tettoniche con una vergenza verso sud. E' costituito in prevalenza da rocce sedimentarie calcareo - dolomitiche e marnoso - arenacee seguite da formazioni vulcaniche ed, infine, da rocce metamorfiche (del tipo nettamente scistoso) e rocce intrusive (graniti, granodioriti, monzoniti, ecc.) che si equivalgono approssimativamente tra loro come estensione.

Tra le formazioni vulcaniche la più rappresentativa è la Piattaforma Porfirica Atesina del Permiano Inferiore che occupa una buona parte del settore centro orientale del territorio ed è costituita da ignimbriti, domi e colate riolitiche o riodacitiche. L'assetto strutturale del Subalpino è caratterizzato dalla presenza di alcune importanti direttrici tettoniche:

- la Linea del Tonale e delle Giudicarie Settentrionale, ad orientazione EW, impostata in corrispondenza della Val di Sole e mette in contatto le rocce metamorfiche dell'Austroalpino con il basamento cristallino e le coperture sedimentarie del Subalpino. Costituisce una zona di sutura tra blocco crostale europeo ed africano;
- la Linea delle Giudicarie Sud, orientata NNE-SSW, delimita il bordo orientale del Batolite dell'Adamello e mette in contatto le rocce del basamento cristallino con le coperture sedimentarie mesozoiche;
- la Linea della Valsugana, si sviluppa lungo l'omonima valle con orientazione EW, rappresenta uno dei maggiori elementi disgiuntivi del Subalpino orientale e costituisce il limite meridionale della piattaforma Porfirica Atesina. Il settore a nord risulta enormemente rialzato rispetto a quello a sud, lungo la linea il basamento cristallino paleozoico è sovrascorso sulle formazioni mesozoiche.

Associati a questi importanti lineamenti tettonici si trovano pieghe e faglie minori, che per la loro orientazione si possono raggruppare in due sistemi: il primo con orientazione EW (orientazione Valsuganese) localizzato ad est della valle dell'Adige, l'altro con andamento NNE-SSW (orientazione Giudicariense) presente ad ovest dell'Adige. Nella zona di Trento e nel Trentino SE sono presenti strutture tettoniche ad andamento arcuato. Sono, infine, da evidenziare una serie di dislocazioni, costituite soprattutto da faglie con andamento NW-SE o NNW-SSE (sistema Scledense), che interessano il Trentino sud orientale.

L'Austroalpino si estende a nord del Lineamento Periadriatico ed è costituito da una struttura a falde di ricoprimento nord vergenti (europa - vergenti); occupa solo una piccola porzione del territorio situato tra la Val di Sole ed il confine con la Provincia Autonoma di Bolzano. E' caratterizzato da una netta prevalenza di rocce scistoso-cristalline e da un assetto strutturale complesso con prevalenza di falde tettoniche, pieghe, sovrascorrimenti e scaglie listriche. Tra una falda e l'altra esistono linee di notevole disturbo tettonico con rocce intensamente cataclosate e milonitizzate.

Queste strutture sono orientate prevalentemente secondo direzioni che variano da EW a NE-SW e sono subparallele al limite Austroalpino - Sudalpino. La più importante è la Linea di Pejo lungo cui è avvenuto il sovrascorrimento della falda del Tonale su quella dell'Ortles.

8.2. STATO DELL'ARTE

Lo studio del particolato presente nella neve non è frequente e i pochi lavori riguardano, soprattutto, le campagne eseguite in Antartide. La maggior parte dei lavori scientifici in Europa verifica l'impatto delle grandi strutture di comunicazione sulla qualità della neve. Quest'analisi è rivolta a valutare i contributi delle provenienze transfrontaliere e, definiti i tenori di fondo, stimare l'impatto a scala locale. Nel caso della neve s'ipotizza che, durante la caduta, essa campiona il particolato presente nell'atmosfera, fornendo indicazioni sulle caratteristiche chimiche della colonna d'aria attraversata. Quantificare i cambiamenti del chimismo della neve può essere utile a completare i bilanci dei contributi del particolato al suolo ed i loro effetti sull'ecosistema terrestre, conoscendo il negativo potenziale che essi hanno sull'ambiente [Forstner & Wittmann, 1983; Nriagu & Davidson, 1986; Pacyna & Ottar, 1989]. In aggiunta, gli elementi in traccia possono permettere di riconoscere tracce di varie sorgenti di aerosol sia naturale che antropico [Rahn & Lowenthal, 1984].

Le precipitazioni, non solo liquide ma anche solide, sono importanti meccanismi di deposizione atmosferica, specialmente in aree remote. Diversi studi, dagli ultimi 20 - 30 anni [Barrie, et al., 1987], hanno dimostrato che raccogliere campioni di precipitazioni spesso risulta efficiente nel risalire alle sorgenti e ricostruire le vie di trasporto. Alcuni studi hanno, infatti, sottolineato l'importanza della neve cadente nel conoscere sia le particelle che le fasi volatili dei composti organici provenienti dall'atmosfera [Franz & Eisenreich, 1998; Wania, et al., 1999]. Questi studi empirici e teorici suggeriscono che la neve ha una grande efficienza nel mantenere sia le particelle che le fasi gassose dei composti organici rispetto alle piogge, per questo motivo la neve gioca un ruolo importante nella contaminazione dell'ambiente [Herbert, et al., 2004].

Le stazioni di monitoraggio del particolato hanno difficoltà ad essere gestite nelle aree montane, caratterizzate da lunghi periodi con stati termici inferiori allo zero, essendo queste aree particolarmente interessanti per l'analisi di provenienza transfrontaliera, sia per il basso impatto antropico che per la loro localizzazione ad alte quote. Il presente studio ha, quindi, valutato le potenzialità delle analisi chimiche e morfologiche del particolato, per determinare contributi locali e transfrontalieri, attraverso campionamenti di sezioni stratigrafiche di nevicate che si sono susseguite durante tutto l'arco invernale. Strati di neve stagionali, in aree prive di stazioni di monitoraggio, possono, infatti, fornire informazioni sulla qualità dell'aria in alta quota e sulla natura del particolato in essa presente. Alcuni ricercatori hanno evidenziato che non è trascurabile l'impatto che i contaminanti, accumulati durante la stagione invernale, possono avere sulle risorse naturali durante e dopo lo scioglimento delle nevi in primavera [Blais, et al., 2001a e b]. Nelle aree di nevi permanenti e ghiacciai, i contaminanti possono essere soggetti al profondo seppellimento con conseguente inclusione negli strati di ghiaccio [Peters, et al., 1995; Donald, et al., 1999]. Da qui la possibilità di avere informazioni sull'evoluzione nel tempo del particolato, attraverso lo studio delle carote eseguite nei ghiacciai [Peters, et al., 1995; Gröllert, et al., 1997; Blais, et al., 1998].

La stima del particolato nella neve ha anche ripercussioni sulle valutazioni del bilancio energetico globale, poiché le impurità e le grandezze dei grani controllano l'assorbimento della radiazione solare, mentre la temperatura controlla le emissioni delle radiazioni a basse lunghezze d'onda [Kay, et al., 2003]. Alla luce visibile (0,4 – 0,7 μm), il ghiaccio è debolmente assorbente ed i grani della neve scatteranno la luce. Di conseguenza, la neve pura ha un'albedo molto grande (> 0.9) (raggio del flusso radiativo riflesso sul flusso radiativo incidente). L'albedo della neve visibile è molto sensibile alle impurezze, quali fuliggini, polveri e frammenti di vegetazione. Alcuni modelli hanno dimostrato che l'alto assorbimento di piccole particelle in concentrazioni di circa 1 ppm può diminuire l'albedo della neve

visibile, principalmente a causa della riduzione del coefficiente di scattering. In alcuni studi è stato dimostrato che l'albedo diminuisce esponenzialmente dal 20% al 60% nelle nevi perenni con una concentrazione di particolato da 10^2 a $10^3 - 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [Warren & Wiscombe, 1981; Higuchi & Nagoshi, 1975].

In letteratura, studi eseguiti sulle nevi ed i ghiacci della Groenlandia e dell'Antartide hanno evidenziato la presenza di elementi in traccia tossici (Piombo e Cadmio). Dalla collocazione stratigrafica e da valutazioni cronologiche basate sugli isotopi leggeri, è stato possibile interpretare le cause di questi arricchimenti, attribuendo le anomalie a emissioni in atmosfera da sorgenti antropiche nel periodo dell'impero greco-romano, due millenni prima della Rivoluzione Industriale, probabilmente dovute ad antiche miniere ed attività di fusione [Hong, et al., 1994; Rosman, et al., 1997]. Tali anomalie sono caratterizzate da rapporti fra gli elementi diversi da quelli riconosciuti per le sorgenti emmissive della rivoluzione industriale. L'inquinamento atmosferico dal 1700 ad oggi è stato documentato per diversi metalli pesanti, incluso Pb, Cd, Cu e Zn [Murozumi, et al., 1969; Boutron, et al., 1991; Candelone, et al., 1995], Hg [Boutron, et al., 1998], Pt, Pb e Rh [Barbante, et al., 2001a]. Studi sulle nevi ed i ghiacciai dell'Antartide hanno reso evidente che i cicli naturali degli elementi in traccia, quali Cr, Cu, Zn, Ag, Pb, Bi e U, sono stati largamente perturbati nella più antica atmosfera Antartica, soprattutto negli ultimi anni, e tali perturbazioni riflettono lo stadio di avanzamento delle tecnologie e dei processi metallurgici. Questo è dovuto, principalmente, al trasporto lungo raggio di inquinanti artificiali dalle circostanti aree sorgenti, come America del Sud, Africa del Sud e Australia [Rosman, et al., 1994; Wolff & Suttie, 1994; Wolff, et al., 1999; Planchon, et al., 2002, 2003; Vallelonga, et al., 2002]. Dati ottenuti dallo studio geochimico delle nevi e dei ghiacciai in Groenlandia [Barbante, et al., 2003] e nelle remote regioni dell'Antartide [Gabriell, et al., 2005a] ed in quelle Artiche [Shotyk, et al., 2005], hanno mostrato che lo sviluppo dell'inquinamento da elementi in traccia è diventato d'importanza globale, e riflette l'estensione dell'impatto umano sul ciclo geochimico naturale di questi stessi elementi. Recentemente, diversi studi in letteratura, hanno dimostrato la diversa relazione fra elementi in traccia ed attività umana nelle nevi e nei ghiacciai delle Alpi e nelle alte altitudini dei ghiacciai Boliviani [Van de Velde, et al., 1999b, 2000a, b; Rosman, et al., 2000; Barbante, et al., 2001a, b, 2002; Schwikowski, et al., 2004; Hong, et al., 2004a]. In recenti studi, le concentrazioni degli elementi in traccia sono state misurate nelle nevi ad altissime altitudini nell'est Tien Shan [Li, et al., 2007], sui Monti Muztagh Ata nell'est Pamirs nel nord della Cina [Li, et al., 2006a, Li, et al., 2006b], sul monte Everest in Himalaya [Kang, et al., 2007; Duan, et al., 2007; Lee, et al., 2008], nelle montagne scozzesi [Jickells, 1992], in America [Kay, et al., 2003], e nelle Alpi italiane [Herbert, et al., 2004; Gabrielle, et al., 2008]. Da tutti questi studi si può ben comprendere che le concentrazioni di alcuni elementi in traccia cambiano da area ad area. L'interesse sullo studio degli elementi in traccia presenti nelle nevi e nei ghiacciai alle medie latitudini è di grande interesse, a causa della rapida crescita economica e dell'industrializzazione sviluppatasi negli ultimi decenni, risultante in elevati livelli d'inquinamento antropico nell'atmosfera [Lelieveld, et al., 2001; Fang, et al., 2005]. Questi studi sono stati fatti sia in aree relativamente remote, come le montagne delle Ande [Correia, et al., 2003], che in aree molto popolate come le Alpi europee [Van de Velde, et al., 2000; Schwikowski, et al., 2004]. I depositi di neve nelle Alpi documentano gli effetti delle emissioni antropiche in Europa [Schwikowski, 2003]. Recenti campionamenti sui ghiacciai alpini hanno permesso di ricostruire la storia dell'inquinamento degli elementi in traccia nell'ultimo secolo [Barbante, et al., 2004; Schwikowski, et al., 2004]. Nonostante ciò, studi approfonditi sulle sorgenti degli elementi in tracce presenti nelle nevi alpine sono abbastanza rari [Veysseyre, et al., 2001; Dossi, et al., 2007].

L'importanza di questi studi è di trovare nella neve dei markers di emissione antropica potenzialmente tossici, per attuare meccanismi di difesa per preservare l'ambiente terrestre e marino e per proteggere la salute umana. Nel progetto di ricerca del Dottorato sono stati analizzati campioni di neve, per discriminare i contributi di origine antropica da quelli di origine naturale, prelevando campioni sia presso la città di Ferrara che nelle Dolomiti, durante la stagione invernale 2009. Tutti i campioni sono stati analizzati per quantificare il contenuto degli anioni con la Cromatografia Ionica e per quantificare la concentrazione degli elementi in traccia ed elementi maggiori con uno spettrometro di massa. Lo spettrometro a plasma massa accoppiato induttivamente (ICP-MS) è una tecnica analitica che permette l'analisi di diversi tipi campioni, solidi o liquidi [Date & Gray, 1989], e la sua applicazione nello studio di elementi in traccia in campioni di precipitazioni è stata descritta in diversi studi [Boomer & Powell, 1986; Maenhaut, 1989; Jickells, 1992; Kay, et al., 2003, Lee, et al., 2008].

8.3. METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO

La metodologia di campionamento prevede la raccolta di neve durante o dopo nevicate sia in città che in montagna. La neve raccolta è stata messa in appositi barattoli di plastica (Fig. 195), precedentemente puliti con acqua MilliQ®, con doppio tappo ermetico.



Fig. 195. Foto dei barattoli di plastica usati per raccogliere la neve.

Durante il campionamento nelle Dolomiti, grazie alla disponibilità della Regione Trentino e alla possibilità di poter fare dei prelievi in corrispondenza delle sezioni stratigrafiche delle nevi presso il Passo del Tonale, è stato possibile osservare la presenza di ceneri vulcaniche fra il particolato delle ultime nevicate dell'inverno 2010. La particolarità di queste ceneri vulcaniche è che derivano da vulcani di arco ricchi in quarzo, minerale che si trova solo in alcuni tipi di vulcani di provenienza o dalla catena Andina o da altri vulcani di ambiente calcocalcino orogenico [Barth, et al., 1993; Martin, et al., 2010].

Durante il campionamento, a una quota da 1760 m a 2730 m s.l.m., si sono misurate le principali caratteristiche meteorologiche: temperatura dell'aria e temperatura dello strato superiore del manto nevoso. In seguito, eseguendo il profilo penetrometrico battage, è stato possibile stimare un manto nevoso di circa 4 m, identificandone ogni singolo strato. Successivamente, mediante un processo di dec-analisi climatologica, è stato possibile capire quali sono stati gli eventi che possono contenere o ceneri vulcaniche o sabbie del deserto, o altri apporti di origine transfrontaliera. Attraverso la stratigrafia si sono ricavati, mediante carotaggi, dei campioni, come quelli raccolti in Pianura Padana, ed entrambi sono stati analizzati al SEM, ICP-MS e Cromatografia Ionica del Dipartimento dell'Università di Ferrara, permettono di ottenere un'analisi qualitativa e quantitativa di questi campioni di neve, definendone la composizione chimica e risalire così alla sorgente di emissione.

8.4. CAMPAGNA SPERIMENTALE NELLA PIANURA PADANA

Il campionamento è stato eseguito in tre diversi periodi dell'anno (21 dicembre 2009 – 01 febbraio 2010 – 10 marzo 2010). Sono state scelte queste giornate perché si sono verificate grandi nevicate in termini di quantità di neve precipitata, specialmente nella giornata del 10 marzo 2010, che è stata considerata nevicata eccezionale dato il periodo nel quale si è verificata. Tutti i campionamenti sono stati effettuati di mattina presto.

Si è proceduto con una doppia campionatura:

- una prima nelle fasi finali della nevicata, finalizzata a caratterizzare i contributi naturali dopo numerose ore di nevicata e quindi la rimozione di contributi antropici;
- una seconda a circa un giorno di distanza dalla fine della nevicata per raccogliere oltre ai contributi naturali i contributi antropici in condizioni di abbattimento del particolato di lunga permanenza (solo per il campionamento del mese di marzo 2010).

Sono stati prelevati campioni sia presso la città di Ferrara, soggetti all'inquinamento da particolato antropico, che in provincia nelle campagne codigoresi lontano da fonti antropiche.

I siti scelti per il campionamento sono:

- città di Ferrara, presso il Polo Scientifico Tecnologico dell'Università di Ferrara,
via Saragat 1 (Fig. 197), che si trova nella parte sud-ovest della città (Fig. 196):
 - sotto al cavalcavia all'inizio di via Saragat, che dà sulla strada principale (foto Fig. 198)
(simboli di colore rosso nella mappa)
 - sotto al cavalcavia alla fine di via Saragat (foto Fig. 199)
(simboli di colore giallo nella mappa)
 - nel parcheggio interno del Dipartimento di Scienze della Terra e Informatica (foto Fig. 200)
(simboli di colore verde nella mappa)
 - nel giardino interno del Dipartimento di Scienze della Terra (foto Fig. 201)
(simboli di colore azzurro nella mappa)
- comune di Codigoro (foto di Fig. 204)
 - via Malalunga, 10 (simboli di colore rosa nella mappa) area urbana (foto di Fig. 202);
 - via per Ferrara, 24/A (simboli di colore grigio nella mappa) area suburbana (foto di Fig. 203).

Il primo campionamento è stato fatto nel mese di dicembre 2009, il giorno 21 dalle ore 9,30 alle ore 10,30 (contrassegnato in mappa da un simbolo a forma di pallino: ●).

Il secondo campionamento è stato fatto nel mese di febbraio 2010, il giorno 01 dalle ore 9,30 alle ore 10,30 (contrassegnato in mappa da un simbolo a forma di quadratino: ■).

Il terzo campionamento è stato fatto nel mese di marzo 2010, il giorno 10 dalle ore 9,30 alle ore 18,30 (contrassegnato in mappa da un simbolo a forma di rombo: ◆).



Fig. 196. Foto da satellite della città di Ferrara, la zona campionata si trova a SW della città.



Fig. 197. Foto da satellite del Polo Tecnologico in cui sono stati fatti i campionamenti.



Fig. 198. Foto del cavalcavia all'inizio di via Saragat, che dà sulla strada principale Argine Ducale. Campione 1 (simboli rossi nella mappa) (foto scattata durante la nevicata di dicembre 2009).



Fig. 199. Foto del cavalcavia alla fine di via Saragat. Campione 2 (simboli gialli nella mappa) (foto scattata durante la nevicata di dicembre 2009).



Fig. 200. Foto del parcheggio del Dipartimento di Scienze della Terra ed Informatica. Campione 3 (simboli verdi nella mappa) (foto scattata durante la nevicata di dicembre 2009).



Fig. 201. Foto del giardino interno del Dipartimento di Scienze della Terra (tra Blocco B e Blocco F). Campione 4 (simboli azzurri nella mappa) (foto scattata durante la nevicata di dicembre 2009).



Fig. 202. Foto di via Malalunga 10 a Codigoro. Campione 5 (simboli rosa nella mappa) (foto scattata durante la nevicata di dicembre 2010).



Fig. 203. Foto di via per Ferrara 24/A a Codigoro. Campione 6 (simboli grigio nella mappa) (foto scattata durante la nevicata di dicembre 2010).



Fig. 204. Foto da satellite del Comune di Codigoro, le due zone campionate si trovano opposte nel Paese.

8.4.1. Condizioni climatiche durante il campionamento in Pianura Padana

Secondo il Bollettino agrometeorologico dell'ARPA Emilia Romagna, l'inizio del mese di dicembre presenta una situazione meteorologica molto perturbata con prevalenza di correnti atlantiche umide e fredde: dapprima piogge incessanti sull'Appennino e poi la neve cade copiosa sopra i 200 – 400 m. Le precipitazioni interessano anche la pianura emiliana. Intorno alla giornata del 10 la circolazione a larga scala si modifica e comincia un periodo di afflusso d'aria gelida dalla Russia (Grafico 73). Ciononostante, la bassa pressione che si forma sul Mediterraneo riesce ad inviare impulsi umidi anche sull'Emilia Romagna con la prima neve nella giornata del 14. Un impulso più consistente arriva il 18 con una gran nevicata su buona parte della regione (su Bologna cadono circa 25 cm di neve). Il rasserenamento che segue fa precipitare le temperature fino a -16°C sulla pianura. Dal 21 riprende l'afflusso di aria calda e la regione si blocca per via del gelicidio (pioggia che ghiaccia al suolo). Piove abbondantemente in Appennino ed i fiumi raggiungono livelli d'allarme; in Romagna si raggiungono i 20°C nella giornata di Natale. L'anno si chiude con un periodo umido, temperato ma non molto piovoso. Piene dei fiumi per forti precipitazioni nella terza decade e contemporaneo scioglimento della neve per rapido e anomalo aumento delle temperature in quota. Intensa fase fredda alla fine della seconda decade con minime in pianura.

Durante il mese di gennaio l'aria polare ha stazionato a lungo sull'Europa continentale. Dopo la pioggia del primo giorno dell'anno, una prima spolverata di neve cade nella giornata del 4, quale prologo della nevicata più consistente del giorno successivo che fa accumulare sul ravennate circa 20 cm di coltre bianca. L'8, invece, la neve cade abbondante sul piacentino, mentre sul resto della regione prevale la pioggia. Comincia, quindi, una fase di tempo stabile

che culmina tra, il 18 ed il 22, con quattro giornate di nebbia gelata che avvolge la pianura nel ghiaccio della galaverna. Alla fine del mese le correnti umide tornano a portare i sistemi nuvolosi sull'Emilia Romagna e, dopo una breve spolverata di neve nella giornata del 25, il 26 nevicata abbondantemente su tutta la pianura con circa 10 cm. Breve pausa e il 31 una nuova intensa nevicata colpisce tutta la regione. Precipitazioni superiori alla norma. Temperature massime inferiori alla norma con scostamenti medi mensili di 3 - 4°C in pianura (Grafico 74).

Anche durante il mese di febbraio, durante la prima metà del mese, il freddo è stato la caratteristica dominante e le precipitazioni sono state nevose anche fino a bassa quota. Il primo giorno del mese, grazie al suolo abbondantemente innevato, si presenta con temperature inferiori a -15°C sulla pianura interna. Nei giorni seguenti, transitano diversi sistemi nuvolosi, ognuno col suo carico di pioggia e neve. A metà mese si ha una leggera modifica: il flusso atlantico, pur scorrendo alle basse latitudini, subisce una curvatura più da meridione sull'Italia così da favorire l'afflusso di aria più mite. I sistemi nuvolosi transitano a cadenza giornaliera ma le correnti sudoccidentali favoriscono le precipitazioni sull'Appennino mentre lasciano più asciutte le zone di pianura. Le temperature si alzano. Precipitazioni superiori alla norma 100 e 300%. Temperature minime inizialmente molto inferiori alla norma (punte -15°C in pianura), poi superiori a fine mese. Temperature massime inferiori alla norma, in aumento nel corso del mese (Grafico 75).

Durante il mese di marzo è continuata la lunga fase perturbata e piovosa. S'inizia con un intenso sistema nuvoloso che dal Marocco porta pioggia estesa e abbondante tra le giornate del 3 e del 4. Al suo seguito cambiano le correnti e affluisce aria polare con qualche rovescio di neve sul territorio. La combinazione tra aria polare, atlantica e mediterranea porta alla formazione di un potente ciclone mediterraneo che investe tutta la regione tra le giornate del 9 e del 10: l'Appennino è letteralmente sepolto da 50 a 100 cm di neve; le città dell'Emilia si ritrovano con spessori vicino ai 30 cm, mentre da 10 a 20 cm cadono sulla Romagna interna; sulla costa si hanno allagamenti per la troppa pioggia. A metà mese il tempo si scalda e diventa più asciutto. L'aria diventa più instabile il 27 e si hanno dei temporali sparsi con grandine leggera. Un fronte freddo passa nella giornata del 30 con temporali e un po' di pioggia su tutta la regione. Ondata di freddo nella prima metà del mese con intense nevicate (fino a 30 cm di neve in pianura) tra il 9 e l'11. Precipitazioni globalmente superiori alla norma, circa il doppio di quanto atteso. Temperature minime molto inferiori alla norma all'inizio della seconda decade, in forte risalita nell'ultima decade ma globalmente inferiori alla norma sui rilievi. Temperature massime in diminuzione durante la prima decade con valori inferiori alla norma, in aumento durante il resto del mese (Grafico 76).

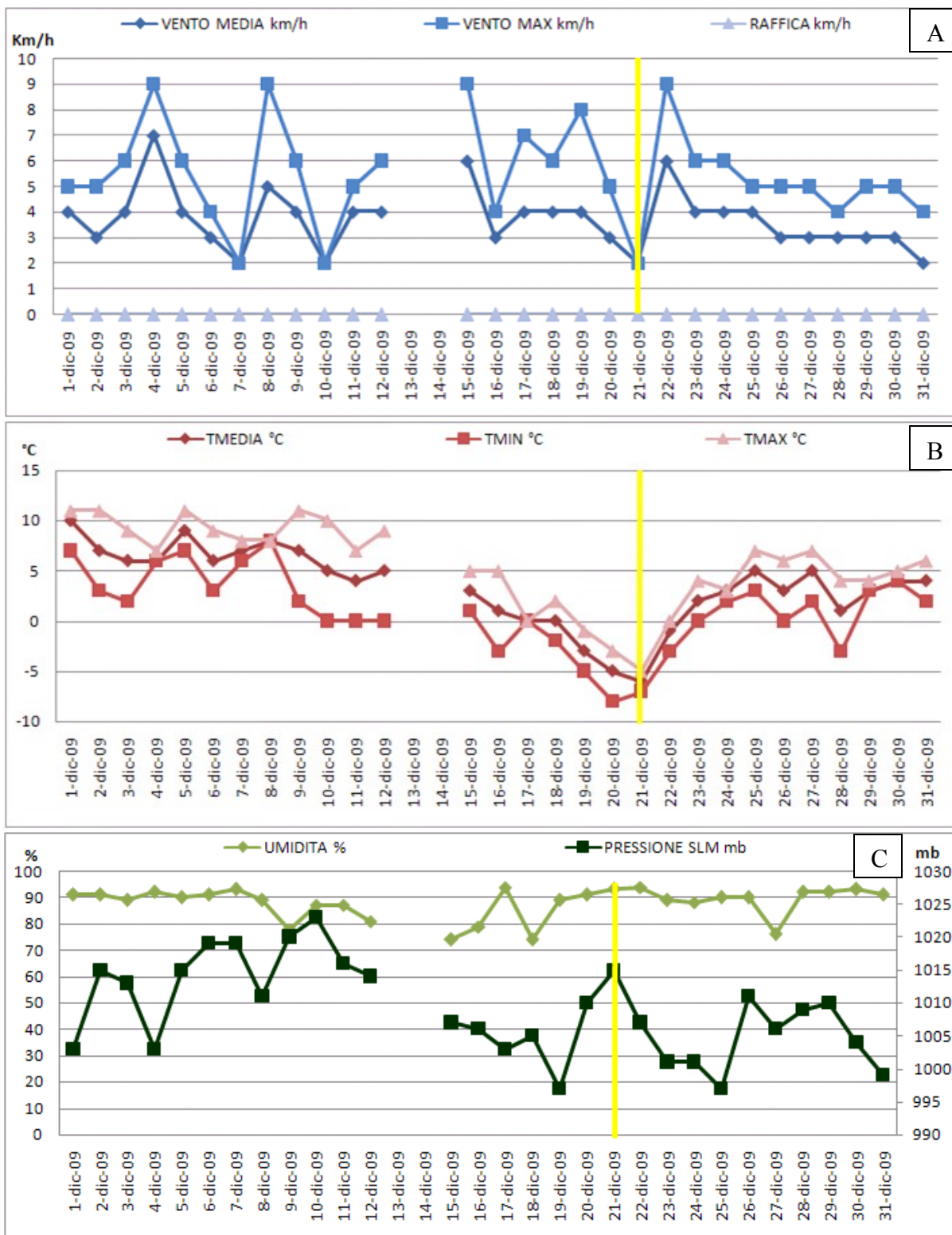


Grafico 73. Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di dicembre 2009 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna. In giallo il giorno di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

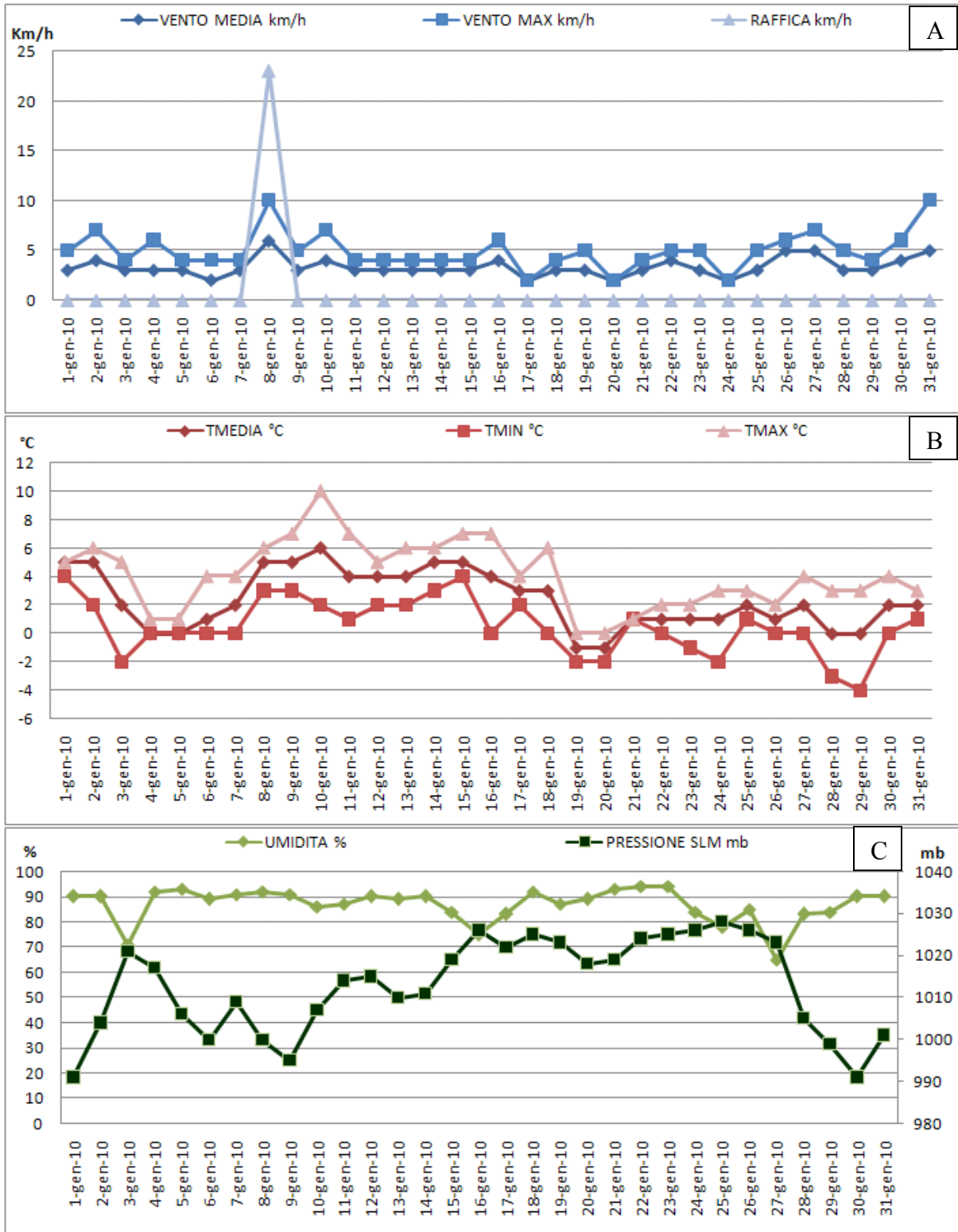


Grafico 74. Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di gennaio 2010 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

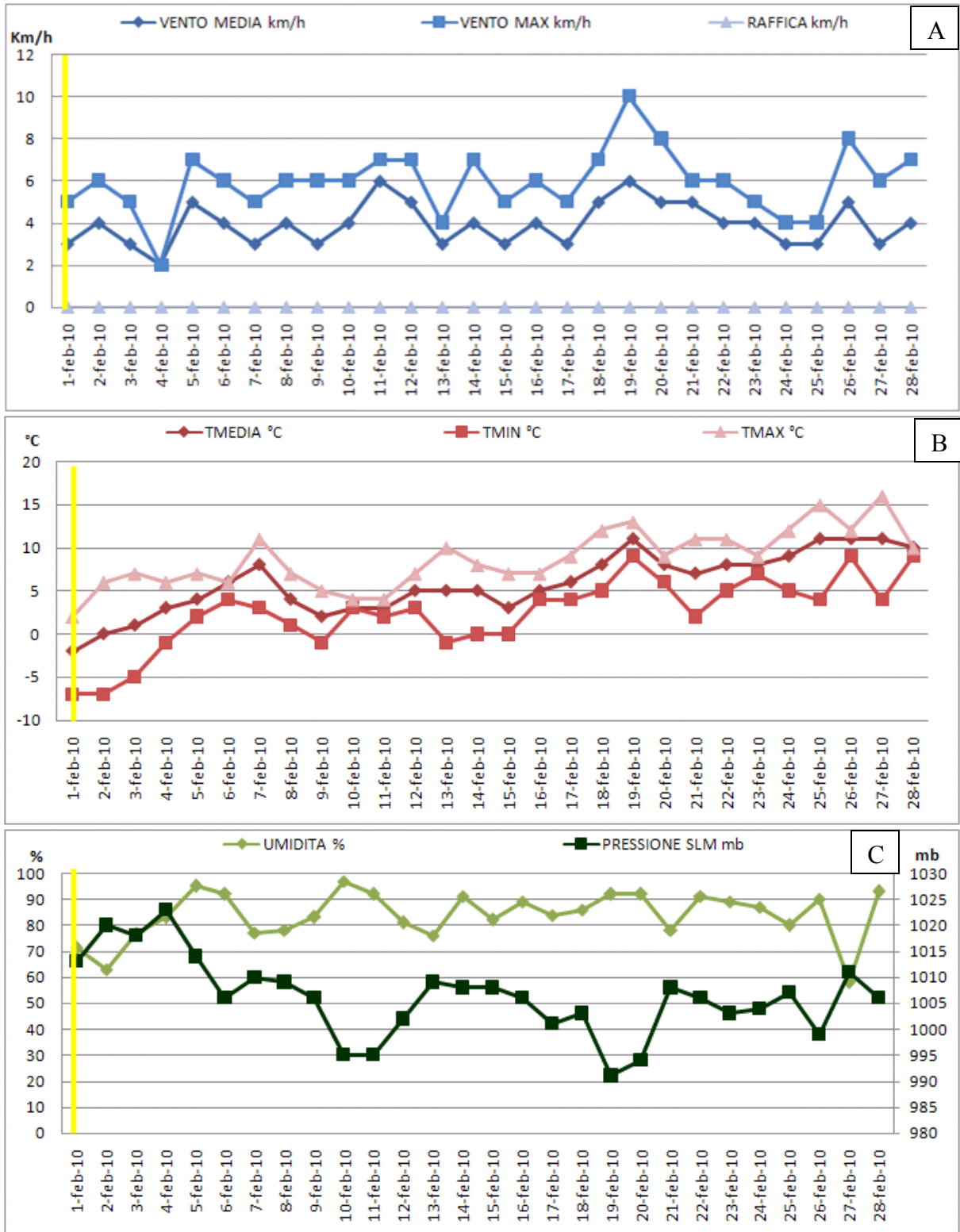


Grafico 75. Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di febbraio 2010 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna. In giallo il giorno di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

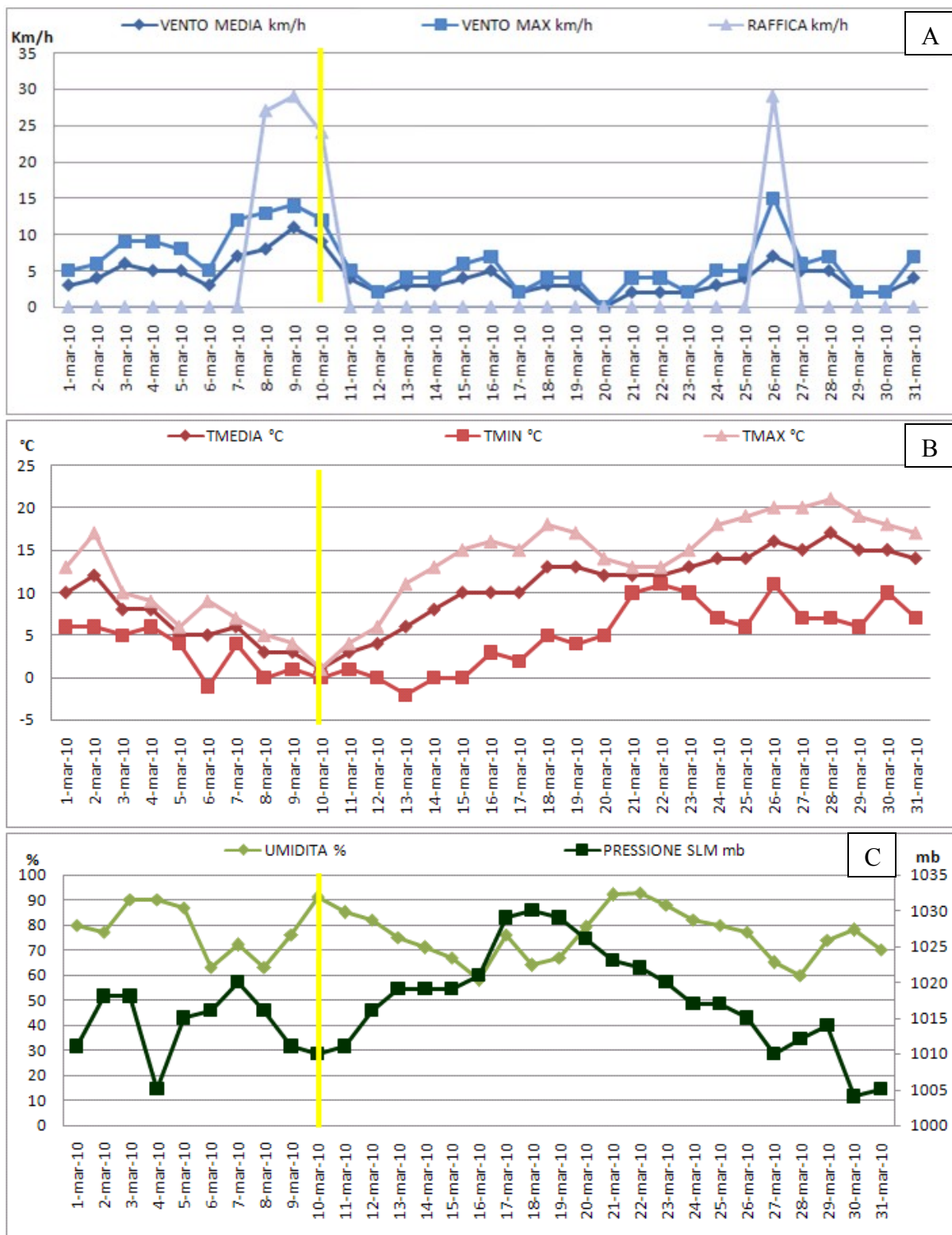


Grafico 76. Andamento della velocità media del vento (A), Temperatura media (B) e Umidità istantanea e pressione (C), nel mese di marzo 2010 presso la stazione meteorologica ARPA dell'Emilia Romagna. In giallo il giorno di campionamento [ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici].

8.4.2. Analisi del carico inquinante rilevato nelle centraline ARPA Emilia Romagna di Ferrara nei periodi di campionamento

Osservando i dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio dell'aria dell'ARPA di Ferrara nella giornata di lunedì 21 dicembre 2009, possiamo notare come le percentuali di PM₁₀ siano alte e superino i limiti giornalieri consentiti dalla legge (Tabella 36). La media mensile del mese di dicembre e la media annuale dell'anno 2009 sono stati ricavati dal Grafico 4 del Capitolo 5.

Particolato < 10µm (PM ₁₀)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti (50 µg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile dicem.'09	Media annuale 2009
Ferrara (C.so Isonzo)	79	62	35	45	36
Ferrara (Villa Fulvia)	59	28		36	28
Jolanda di Savoia (Gherardi)	55	9	35	33	25
Particolato < 2.5µm (PM _{2.5})	Media 24ore (µg/m ³)				
Ferrara (Villa Fulvia)	56				
Ostellato (Strada Mezzano)	61				
Jolanda di Savoia (Gherardi)	45				

Tabella 36. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 21/12/09 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

Mentre per quanto riguarda le due giornate delle nevicate successive (lunedì 01 febbraio 2010 e mercoledì 10 marzo 2010), sempre dai dati raccolti dalle stazioni di monitoraggio dell'aria dell'ARPA di Ferrara non ci sono stati superamenti dei limiti in nessun parametro (Tabella 37 e 38).

Particolato < 10µm (PM ₁₀)	Media 24ore (µg/m ³)	Superamenti (50 µg/m ³)	Superamenti consentiti	Media mensile febb.'10
Ferrara (C.so Isonzo)	48	18	35	48
Ferrara (Villa Fulvia)	38	16		36
Jolanda di Savoia (Gherardi)	37	13	35	36
Particolato < 2.5µm (PM _{2.5})	Media 24ore (µg/m ³)			
Ferrara (Villa Fulvia)	35			
Ostellato (Strada Mezzano)	30			
Jolanda di Savoia (Gherardi)	33			

Tabella 37. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara - 01/02/10 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

Particolato < 10µm (PM10)	Media 24ore (µg/m³)	Superamenti (50 µg/m³)	Superamenti consentiti	Media mensile marzo '10
Ferrara (C.so Isonzo)	n.d.	28	35	41
Ferrara (Via delle Mandriole)	13	23		31
Jolanda di Savoia (Gherardi)	n.d.	17	35	28
Particolato < 2.5µm (PM2.5)	Media 24ore (µg/m³)			
Ferrara (Via delle Mandriole)	13			
Ostellato (Strada Mezzano)	n.d.			
Jolanda di Savoia (Gherardi)	n.d.			

Tabella 38. Rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara -10/03/10 [ARPA Emilia Romagna – rilevamento inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara].

8.4.3. Considerazioni sui contributi transfrontalieri

Le traiettorie sono state create utilizzando il software online NOAA HYSPLIT MODEL – GDAS Meteorological Data (vedi Capitolo 5 paragrafo 5.5.3.). Dalle traiettorie di provenienza del vento (Fig. 205A, 206A e 207A), si può osservare che la direzione del vento è prevalentemente da nord nei primi due campionamenti e da est nel campionamento di marzo. Queste ed anche le immagini ottenute utilizzando il software online Barcelona Supercomputing Center (Fig. 205B, 206B e 207B), confermano che non ci sono contributi sahariani durante i periodi di campionamento.

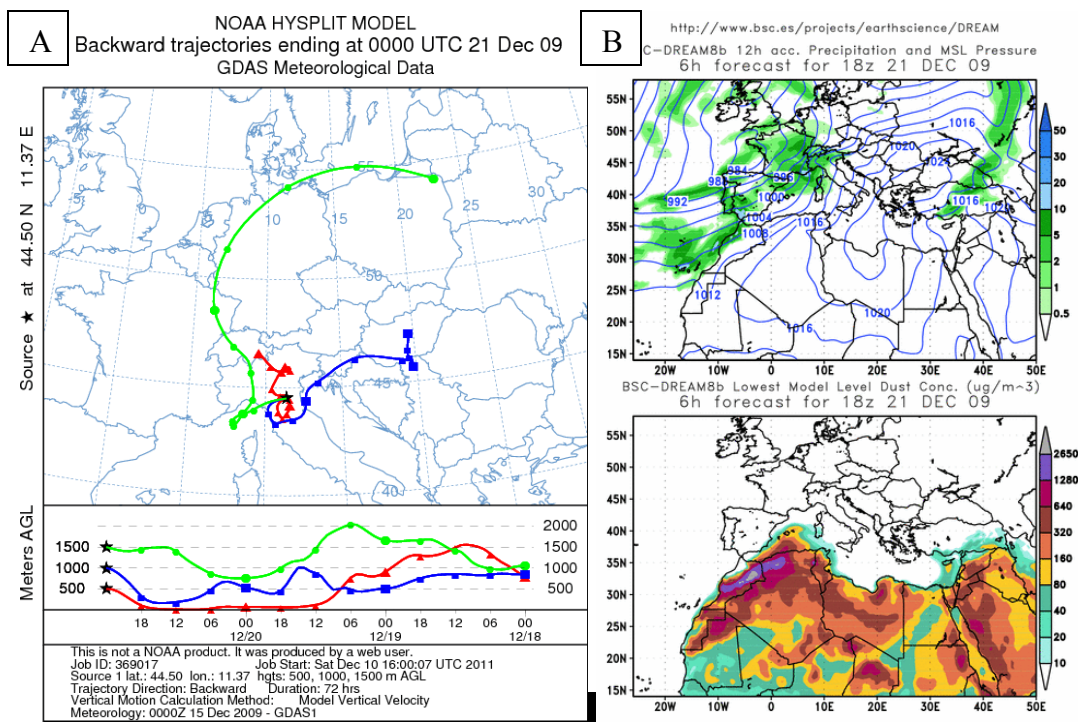


Fig. 205. A) Traiettorie del vento del giorno 21 dicembre 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];

B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 17 novembre 2009 [Software online RSC BSC].

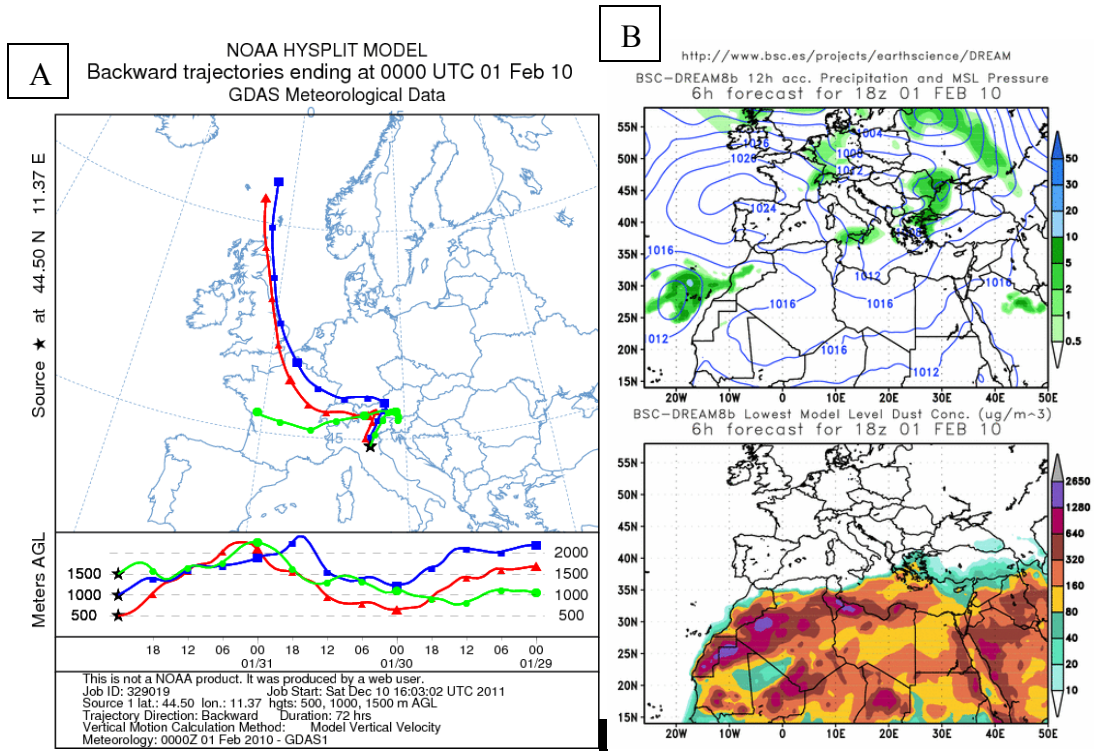


Fig. 206. A) Traiettorie del vento del giorno 17 novembre 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 17 novembre 2009 [Software online RSC BSC].

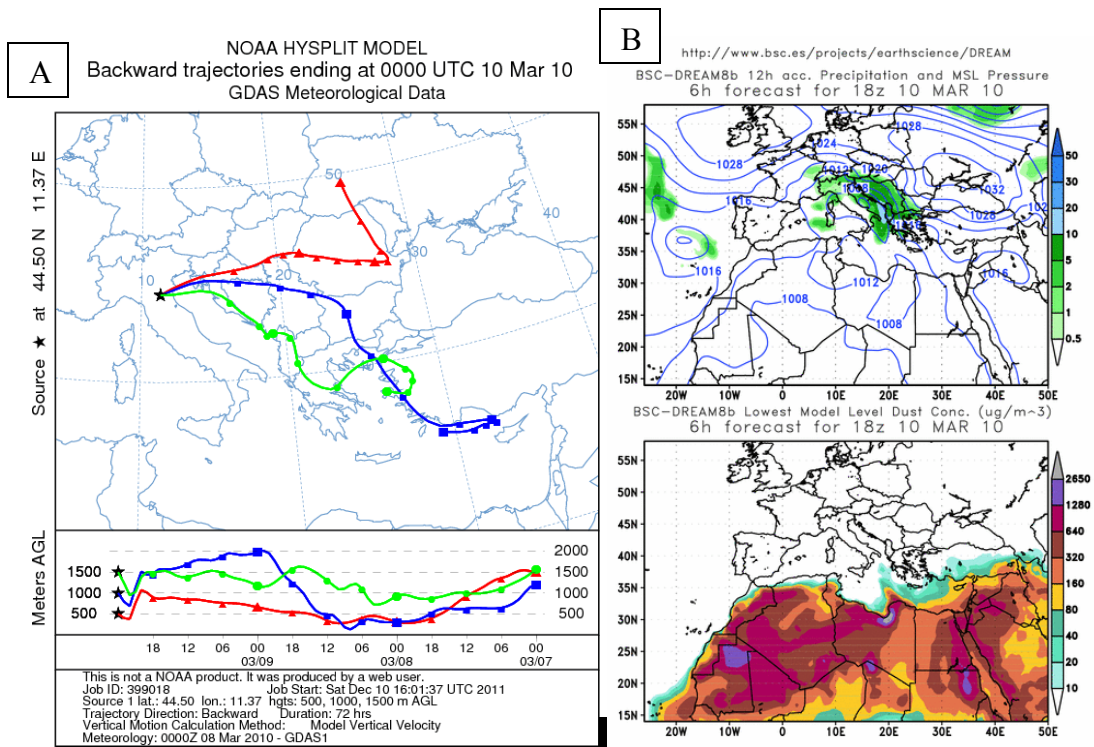


Fig. 207. A) Traiettorie del vento del giorno 17 novembre 2009 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];
B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 17 novembre 2009 [Software online RSC BSC].

8.5. CAMPAGNA SPERIMENTALE NELLE DOLOMITI

Sono stati prelevati campioni in Val di Fiemme presso le Alpi di Pampeago, nella cima di Tresca (foto di Fig. 208). Sono state effettuate diverse campagne di monitoraggio nella stagione invernale 2009 - 2010. Il campionamento è stato fatto in diversi periodi dell'anno, durante il monitoraggio di valanghe: 18 febbraio 2010 - 11 marzo 2010 - 11 aprile 2010 - 12 maggio 2010.



Fig. 208. Foto della località in Val di Fiemme, in cui è stato effettuato il campionamento.

Gli strumenti utilizzati per il campionamento sono stati semplici barattoli di plastica, precedentemente puliti con acqua MilliQ®, con doppio tappo ermetico (foto di Fig. 209), come per il campionamento della neve nella città di Ferrara.



Fig. 209. Raccolta di campioni di neve negli appositi barattoli di plastica.

8.5.1. Condizioni climatiche durante il campionamento in Dolomiti

Secondo il Bollettino meteo delle Dolomiti ARPAV 2010, il mese di febbraio è stato caratterizzato da una depressione centrata sull'Italia centrale a forte vorticità, con conseguente richiamo di correnti mediterranee a componente orientale sulle Dolomiti. Le temperature in libera atmosfera intorno alle medie del periodo con richiamo di correnti sudoccidentali anche tese (Grafico 77).

Rispetto alla situazione precedente, nel mese di marzo, la depressione presente a tutti livelli troposferici, è centrata più ad ovest, sull'alto Tirreno; ne deriva un richiamo di correnti sciroccali – miti e molto umide verso l'area dolomitica. La temperatura è piuttosto bassa per la stagione (6°C) (Grafico 78).

Ad aprile si ha una situazione sinottica di stampo invernale, con una doppia depressione al suolo centrata rispettivamente sul Golfo ligure e sui Carpazi ed un anticiclone continentale molto robusto che invia correnti fredde ed instabili da nord-est. In quota, la saccatura apporta aria secca e fresca da nord, con temperature piuttosto basse per il periodo, al di sotto dello zero (Grafico 79).

Nel mese di maggio la pressione ha valori inferiori alla media sul Mediterraneo, con un minimo dinamico sulla Cechia che richiama al suolo aria calda e umida dal Mediterraneo. In quota si ha la presenza di aria più fredda proveniente da nord, che determina un moderata instabilità con temperature intorno allo 0°C (Grafico 80).

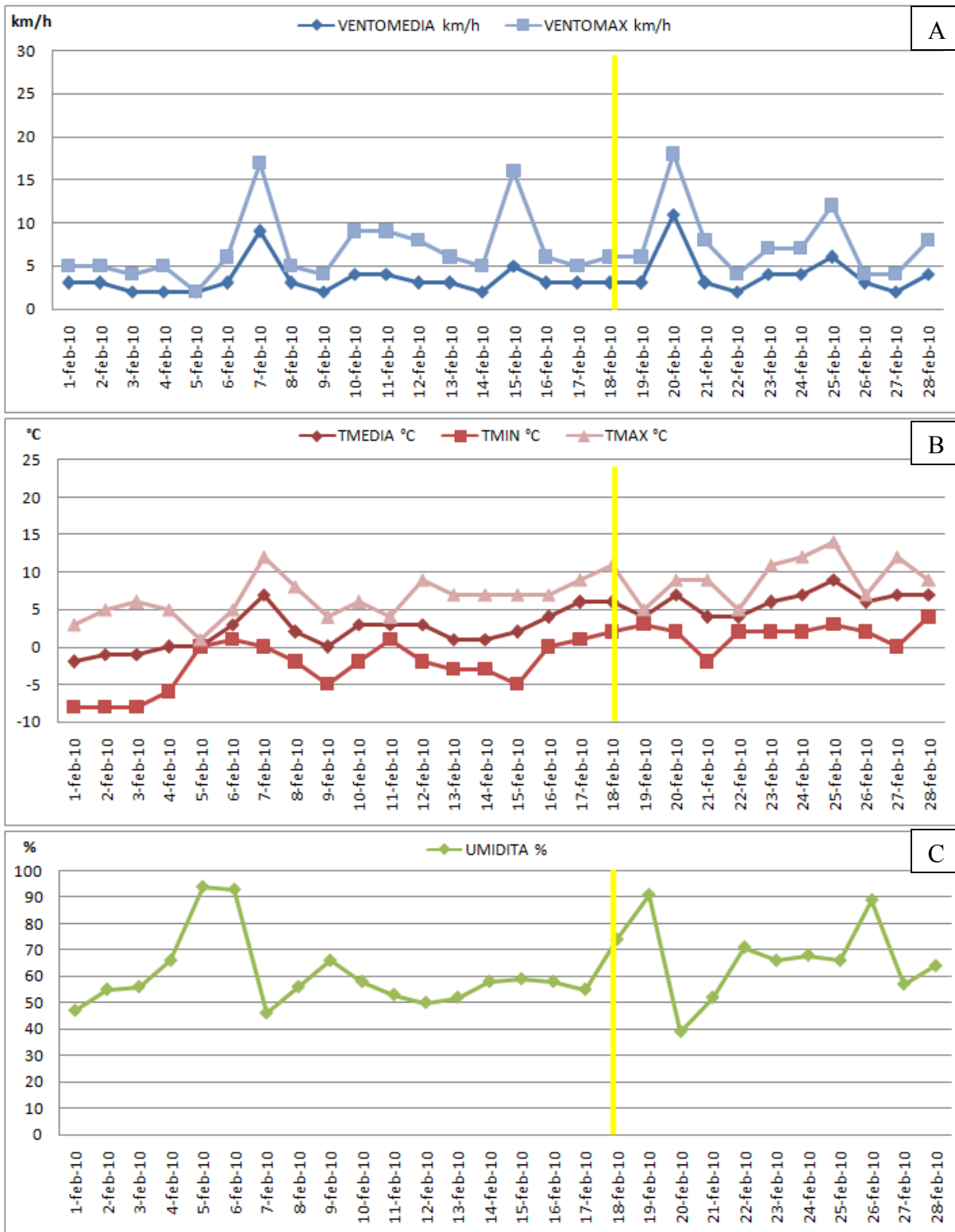


Grafico 77. Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di febbraio 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento [ARPAV Dolomiti – bollettini agrometeorologici].

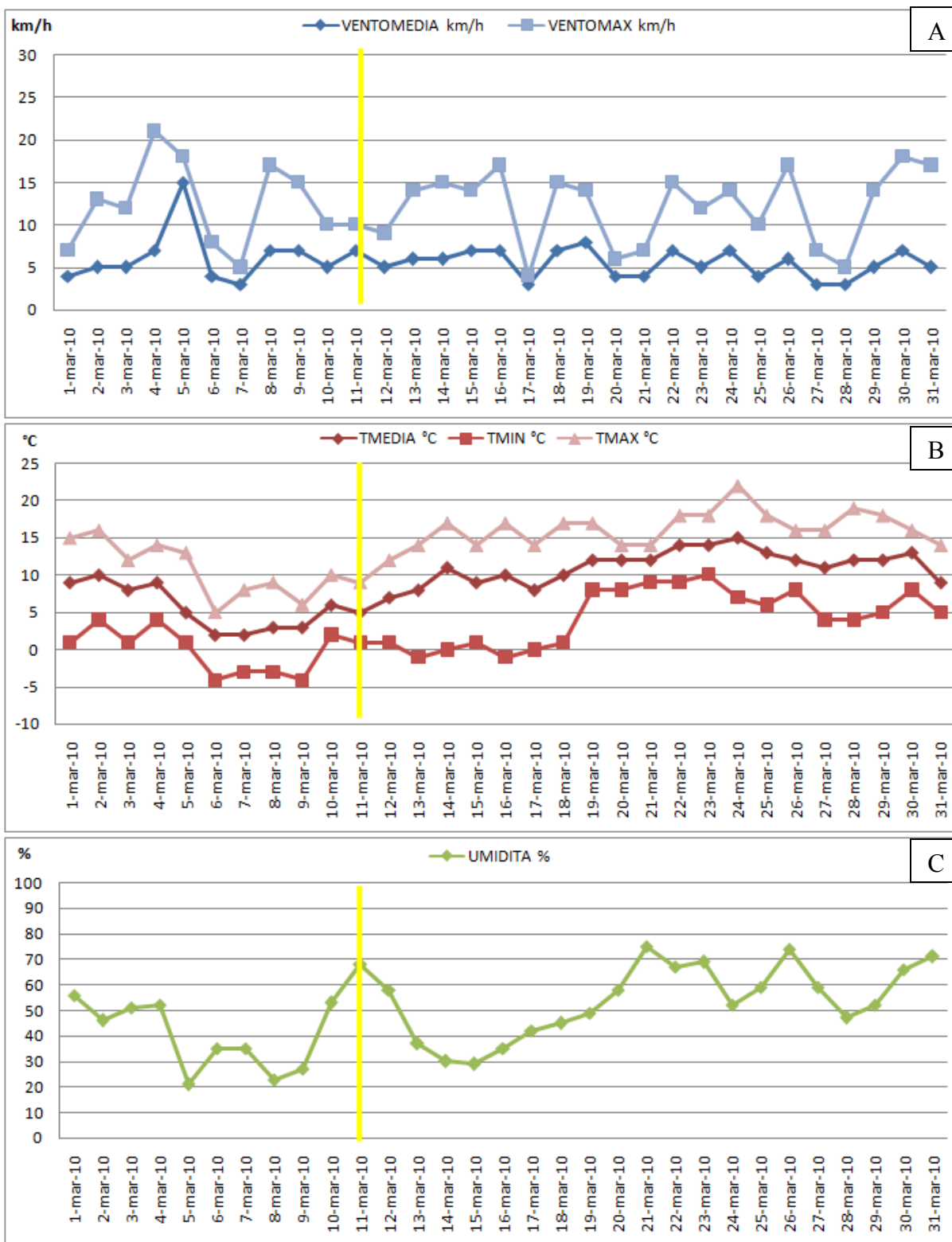


Grafico 78. Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di marzo 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento [ARPAV Dolomiti – bollettini agrometeorologici].

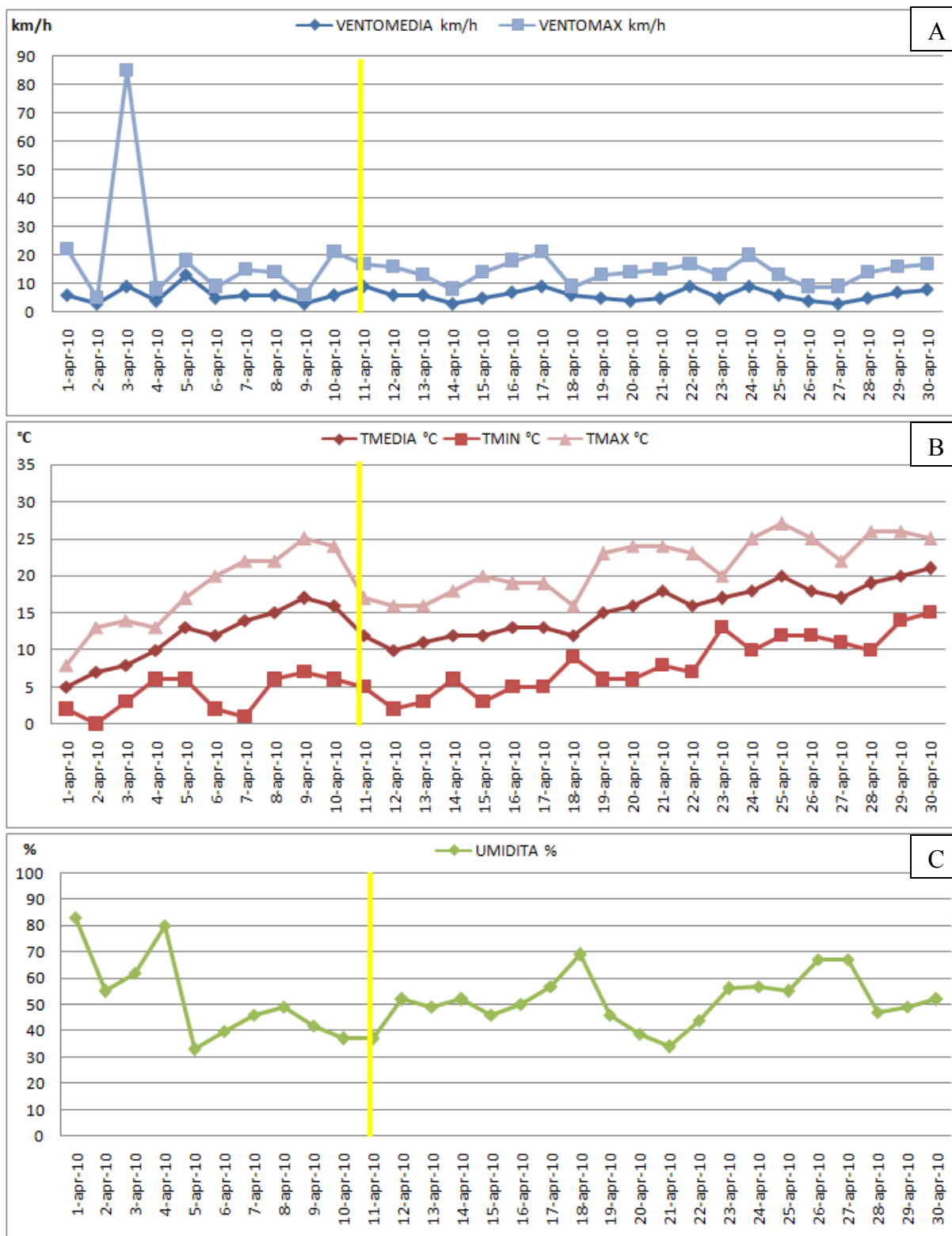


Gráfico 79. Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di aprile 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento [ARPAV Dolomiti – bollettini agrometeorologici].

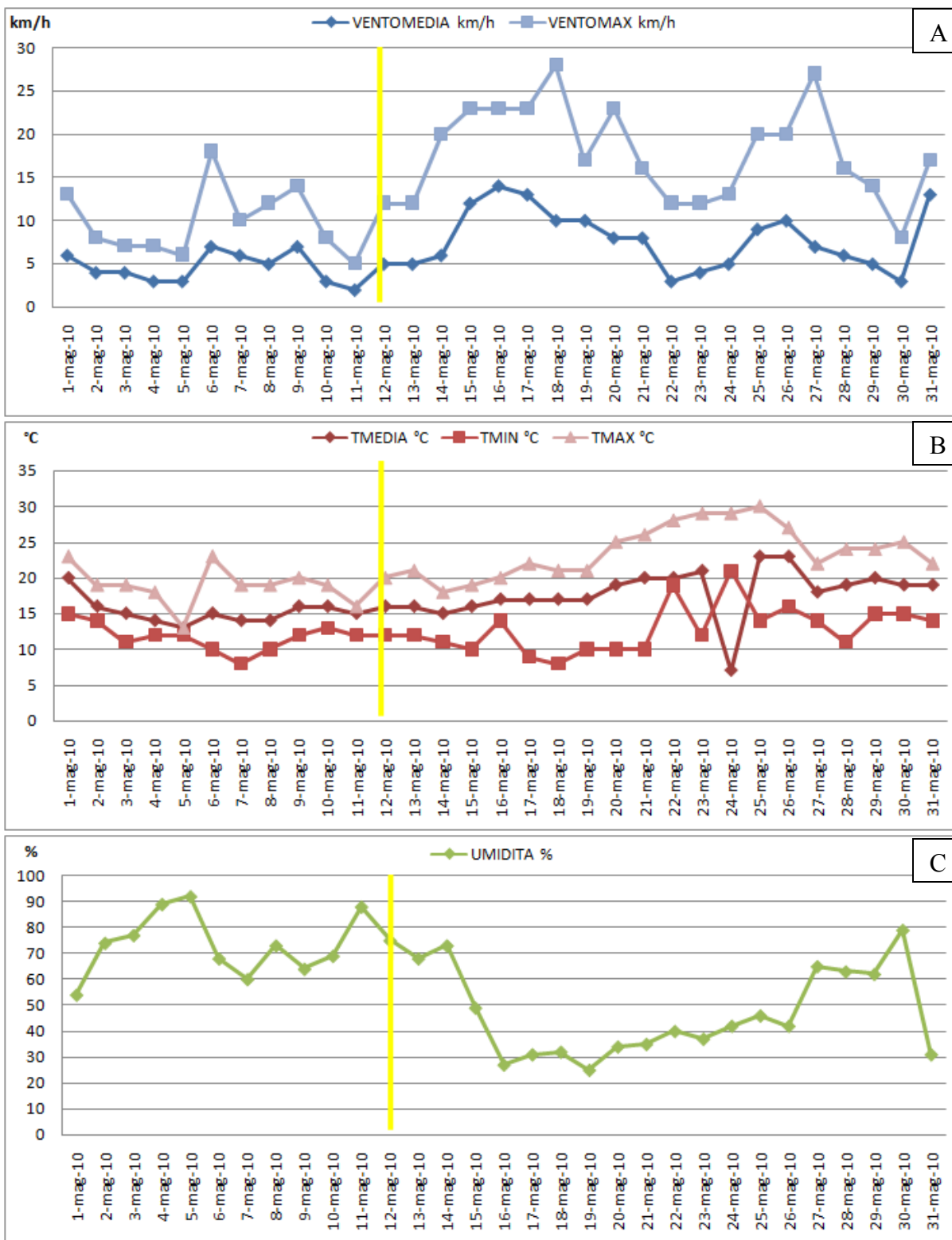


Grafico 80. Andamento della velocità media oraria del vento (A), Temperatura media oraria (B) e Umidità istantanea (C) nel mese di maggio 2010 in Dolomiti. In giallo il giorno di campionamento [ARPAV Dolomiti – bollettini agrometeorologici].

8.5.2. Considerazioni sui contributi transfrontalieri

Le traiettorie sono state create utilizzando il software online NOAA HYSPLIT MODEL – GDAS Meteorological Data (vedi Capitolo 5 paragrafo 5.5.3).

Le immagini di Figura 210 evidenziano nessun contributo sahariano nel giorno di campionamento del 18 febbraio 2010 (Fig. 210B), nonostante la Figura 210A dimostra che la provenienza del vento è da sud.

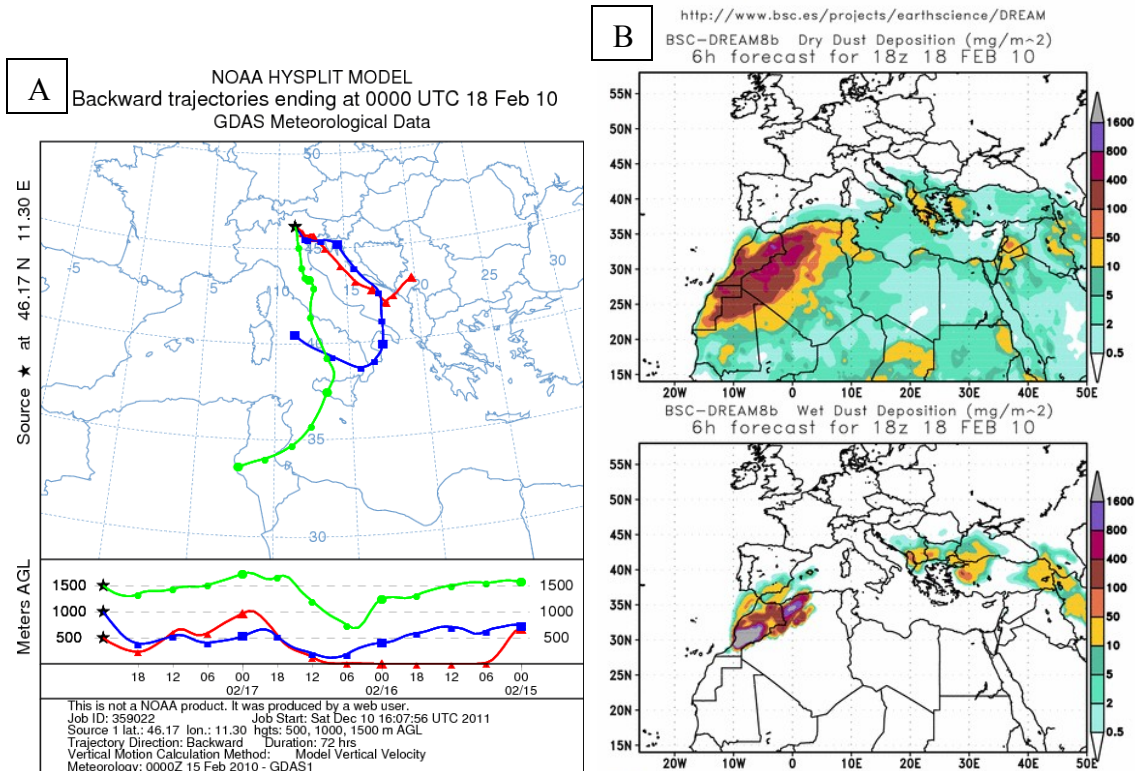


Fig. 210. A) Traiettorie del vento del giorno 18 febbraio 2010 retro diffuse di 72 ore

[Software online NOAA HYSPLIT MODEL];

B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 18 febbraio 2010

[Software online RSC BSC].

Le immagini delle Figure 211, 212 e 213, rappresentanti rispettivamente i giorni di campionamento dell'11 marzo 2010, dell'11 aprile 2010 e del 12 maggio 2010, testimoniano nessun contributo sahariano nei periodi di campionamento.

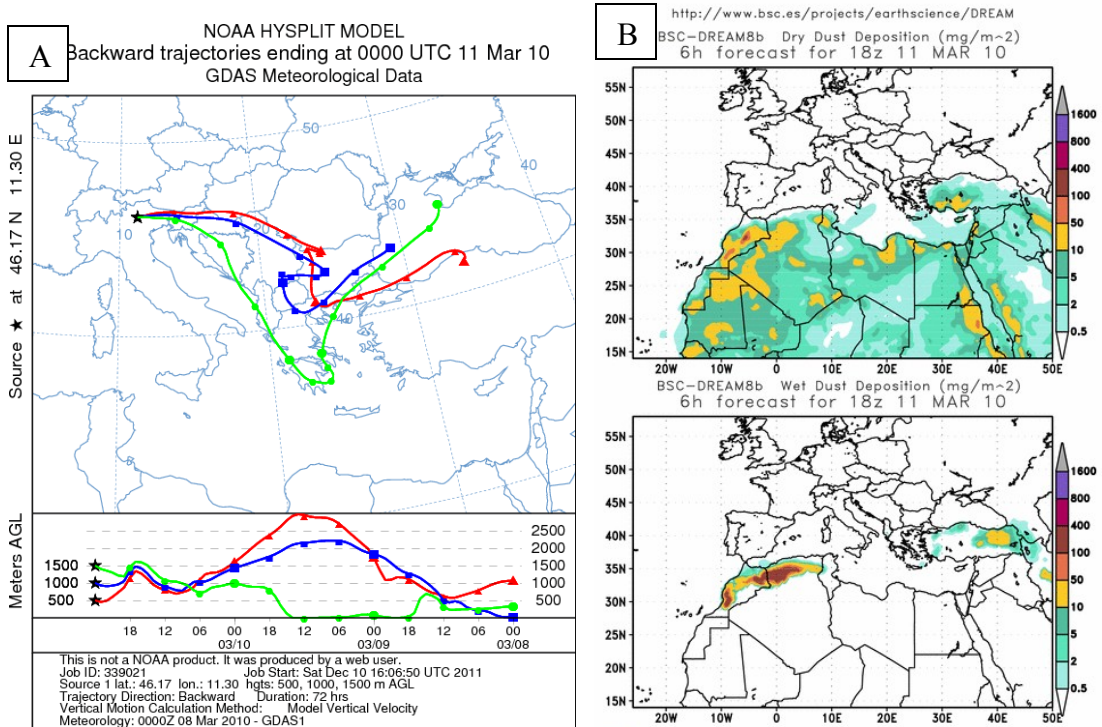


Fig. 211. A) Traiettorie del vento del giorno 11 marzo 2010 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];

B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 11 marzo 2010 [Software online RSC BSC].

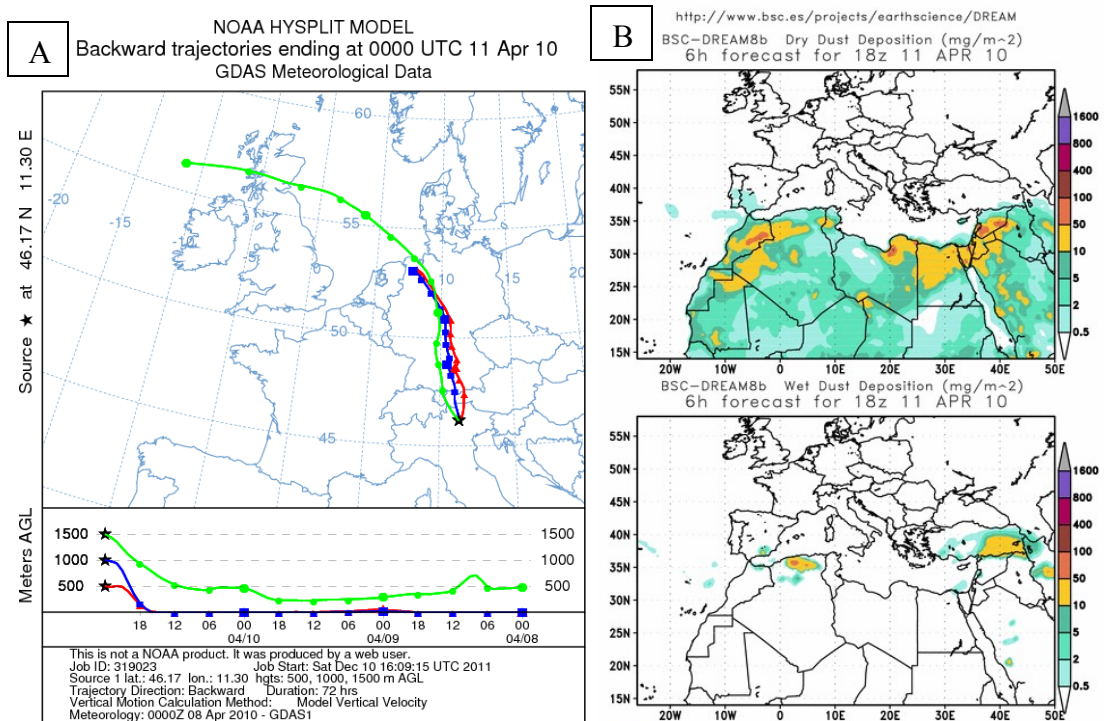


Fig. 212. A) Traiettorie del vento del giorno 11 aprile 2010 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];

B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 11 aprile 2010 [Software online RSC BSC].

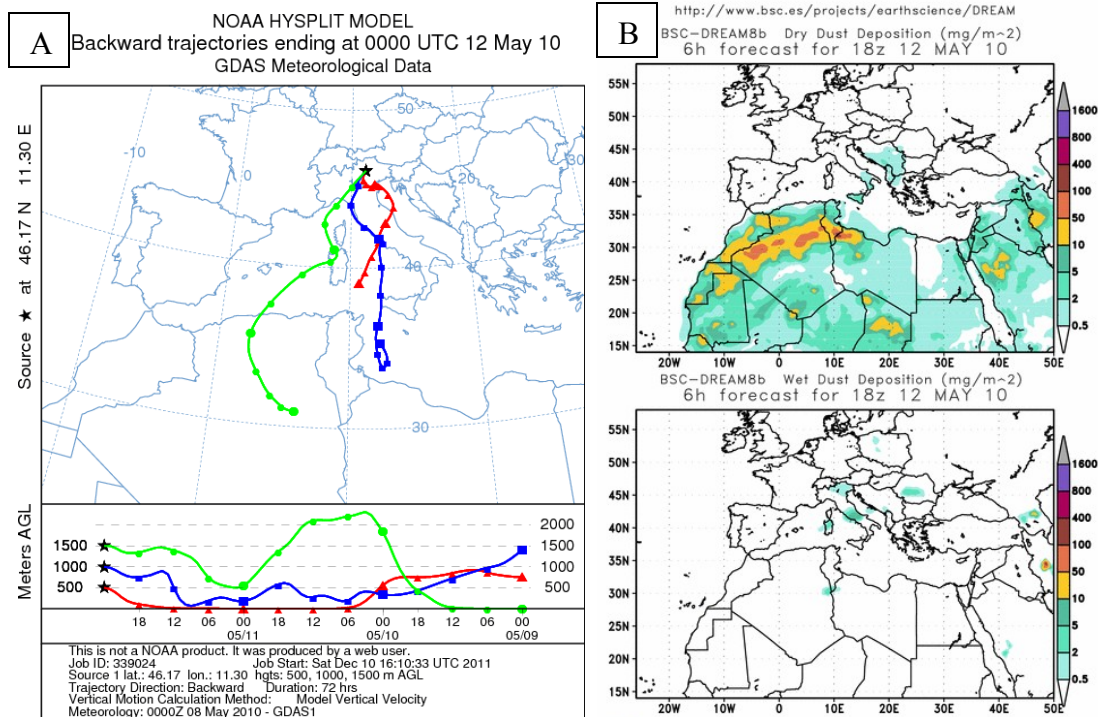


Fig. 213. A) Traiettorie del vento del giorno 12 maggio 2010 retro diffuse di 72 ore [Software online NOAA HYSPLIT MODEL];

B) Concentrazione di sabbie Sahariane in Europa e Africa meridionale il giorno 12 maggio 2010 [Software online RSC BSC].

8.6. METODOLOGIA ANALITICA

8.6.1. Osservazioni ed analisi al Microscopio Elettronico a Scansione

Le osservazioni morfologiche e le analisi chimiche semiquantitative sono state eseguite presso il centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Ferrara, utilizzando un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), corredato di microanalisi a dispersione di energia (EDS) per microanalisi a raggi X.

8.6.1.1. Osservazioni delle particelle delle neviccate nella bassa Pianura Padana

L'analisi elementare ha rilevato una composizione principalmente di particelle inorganiche, costituite da una prevalenza di minerali argilloso silicatici e allumo silicatici. Sono presenti anche carbonati di magnesio, del tutto assenti nella nevicata di marzo, e particelle di quarzo.

Le analisi di seguito mostrate, saranno diversificate per tipologia di campionamento:

- filtri ricavati dalle siringhe utilizzate per la preparazione delle analisi in cromatografia ionica dei campioni di dicembre sia in città che in provincia;
- nastro biadesivo con il quale si sono ottenute particelle dal becher contenente la neve di marzo e lasciata essiccare;
- nastro biadesivo con il quale si sono ottenute particelle dal secchiello contenente la neve di marzo e lasciata essiccare.

PARTICELLE CAMPIONATE CON FILTRI DALLE SIRINGHE

Per la preparazione delle analisi in Cromatografia Ionica (i cui risultati li vedremo successivamente nel Paragrafo 8.6.2.) sono state utilizzate delle siringhe con un filtro per ottenere la soluzione filtrata della neve sciolta raccolta nella nevicata di dicembre, febbraio e marzo. Si è quindi pensato di tenere questi filtri ed utilizzarli per le osservazioni al SEM.

Le particelle riscontrate nei filtri sono:

- particelle di quarzo, mostrano granuli diversificati. Alcuni, presenti in scarsissima quantità, hanno la classica forma squadrata a cubo (come quello mostrato nella foto di Fig. 214) e compatibili con la loro probabile origine locale.
- particelle argillose, sembrano di derivazione locale, hanno una morfologia lamellare tipica dei fillosilicati (silicati a foglia) e spesso costituiscono aggregati policristallini (Fig. 215).
- particelle di dolomia molto piccole e di forma prismatica, dalla composizione chimica si deduce che siano carbonati di magnesio (Fig. 216). Sono però presenti in scarsissima quantità.
- anfibolo (Fig. 217), si riconosce dall'habitus prismatico e dalla composizione chimica.
- particelle ferrose (Fig. 218).

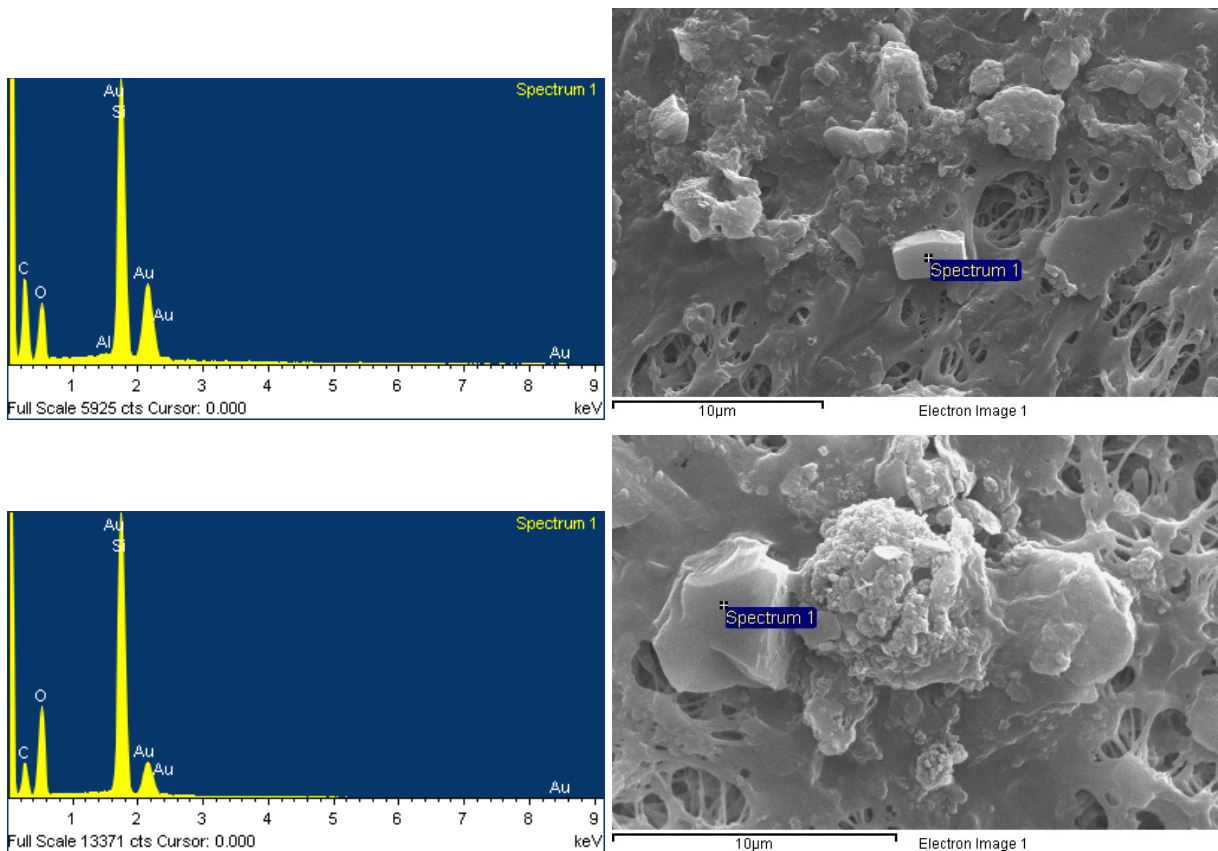


Fig. 214. Grafici e foto di una particella di quarzo (nevicata di febbraio a Codigoro).

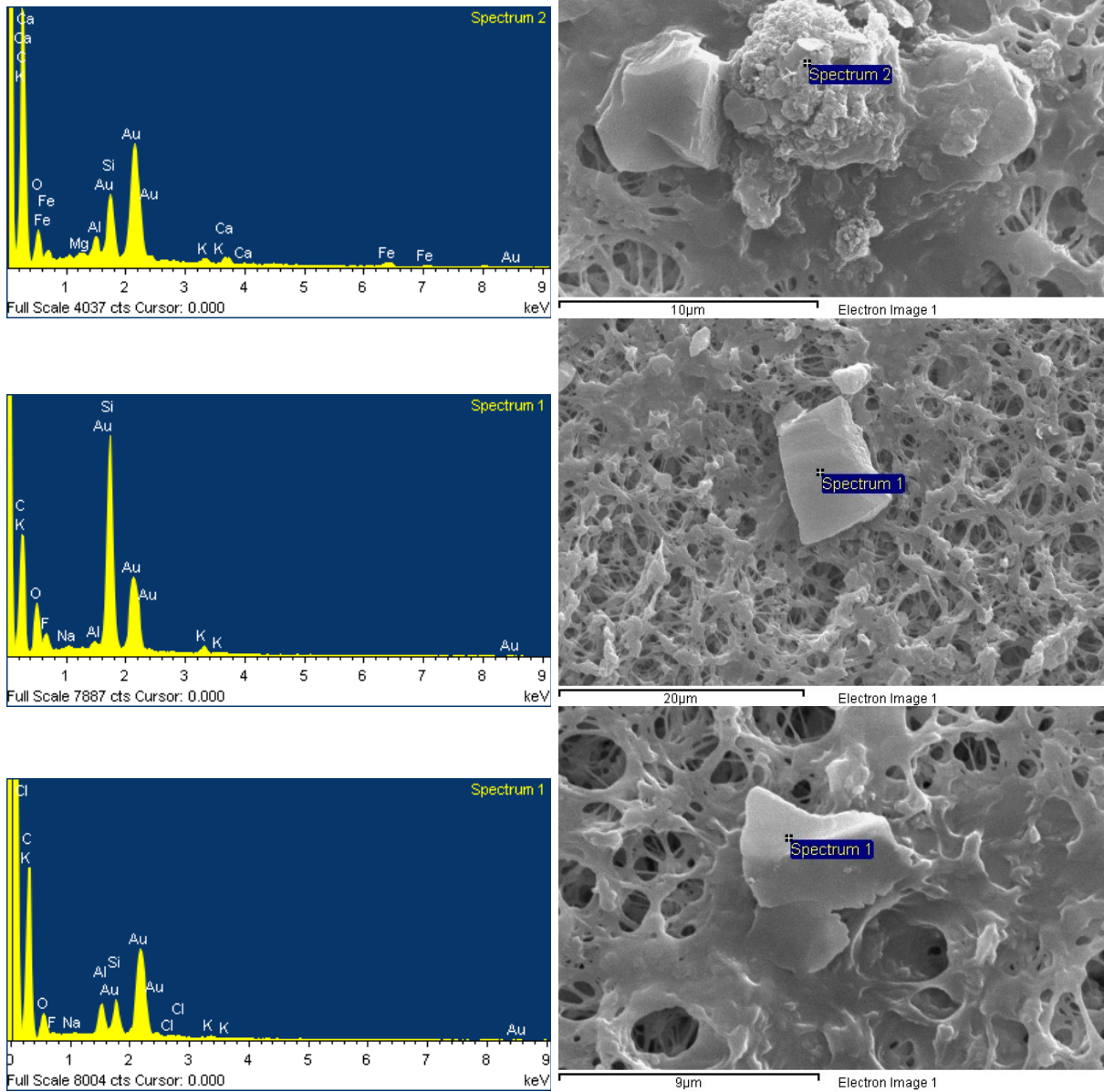


Fig. 215. Grafici e foto di una particella argillosa (nevicata di febbraio a Ferrara).

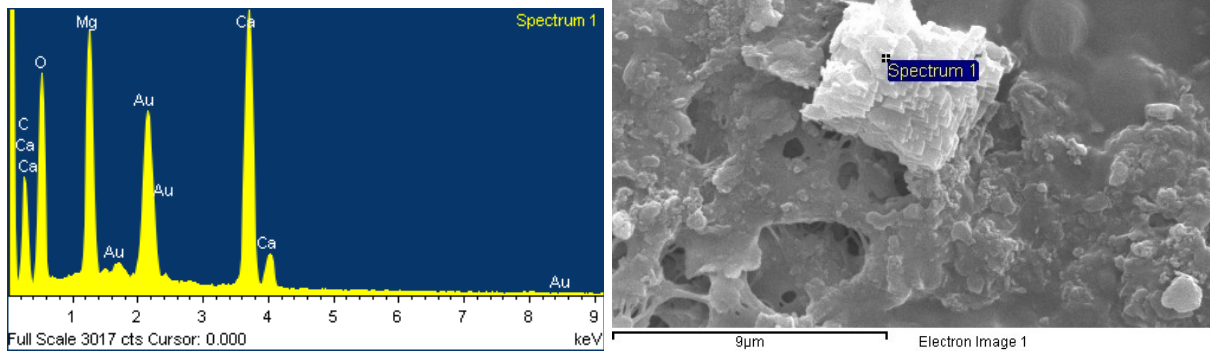


Fig. 216. Grafico e foto di una particella di dolomia (/nevicata di febbraio a Codigoro).

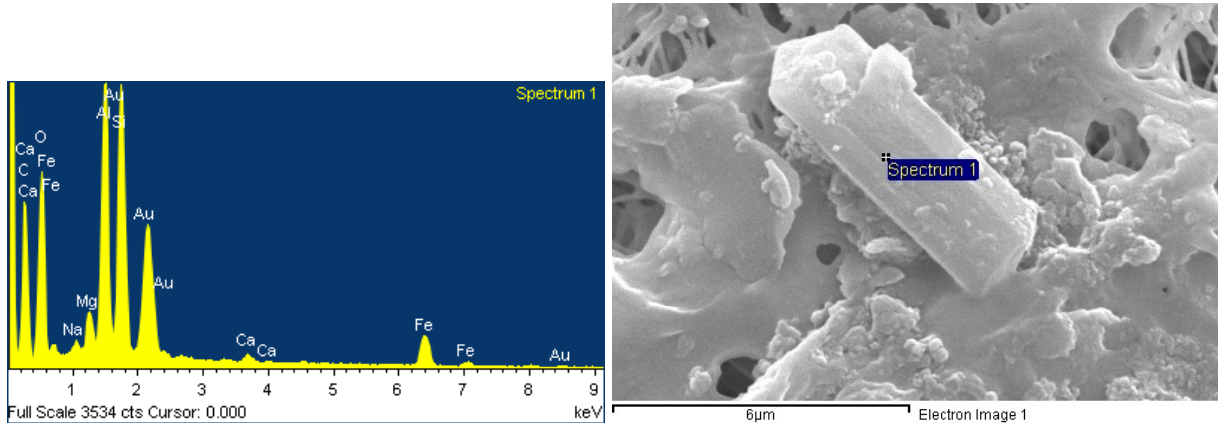


Fig. 217. Grafico e foto di un anfibolo (nevicata di febbraio a Codigoro).

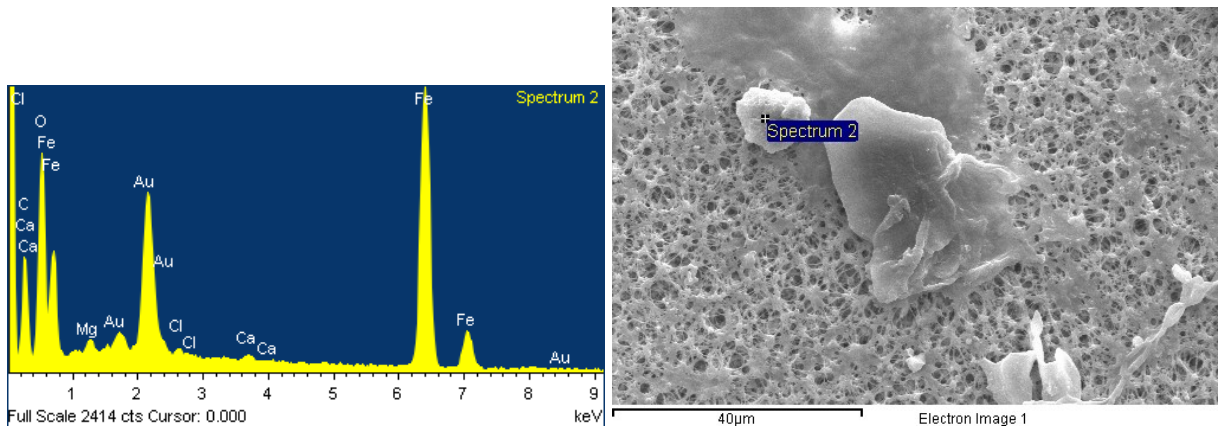


Fig. 218. Grafico e foto di una particella ferrosa (nevicata di febbraio a Codigoro).

PARTICELLE CAMPIONATE CON NASTRO BIADRESIVO DA BECHER della nevicata di marzo a Ferrara

Abbiamo accennato all'inizio del capitolo del campionamento (Paragrafo 8.4.) che si è proceduta con una doppia campionatura:

- una prima nelle fasi finali della nevicata, finalizzata a caratterizzare i contributi naturali dopo numerose ore di nevicata e quindi la rimozione di contributi antropici;
- una seconda a circa un giorno di distanza dalla fine della nevicata per raccogliere oltre ai contributi naturali i contributi antropici in condizioni di abbattimento del particellato di lunga permanenza.

Questa metodologia di campionamento con il becher, prevede la raccolta di neve fresca durante la nevicata del mese di marzo 2010, messa su piastra calda a sciogliere. Una volta raggiunta incipiente secchezza e lasciato raffreddare, con nastro biadesivo si sono prelevati campioni di particelle dai bordi e dal fondo del becher, che sono successivamente stati analizzati al microscopio elettronico a scansione.

Le particelle riscontrate nell'analisi al SEM-EDS sono:

- Il quarzo, anche in questo caso, mostra granuli con forma squadrata, compatibili con la loro probabile origine locale (Fig. 219)
- Le particelle argillose sembrano di derivazione locale, hanno una morfologia lamellare tipica dei fillosilicati (silicati a foglia) (Fig. 220)
- particelle ferrose (Fig. 221)

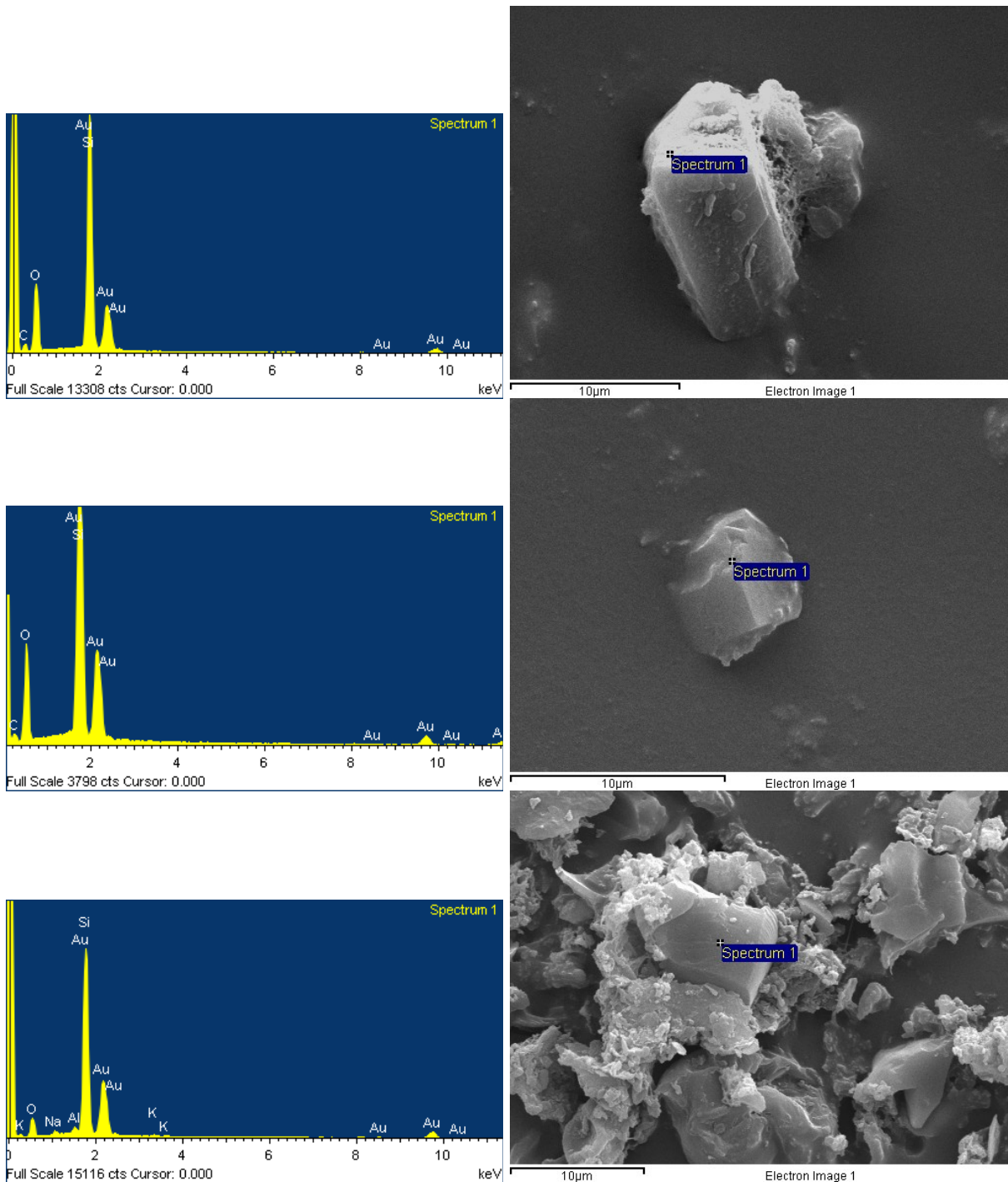


Fig. 219. Grafici e foto di una particella di quarzo (nevicata marzo a Ferrara).

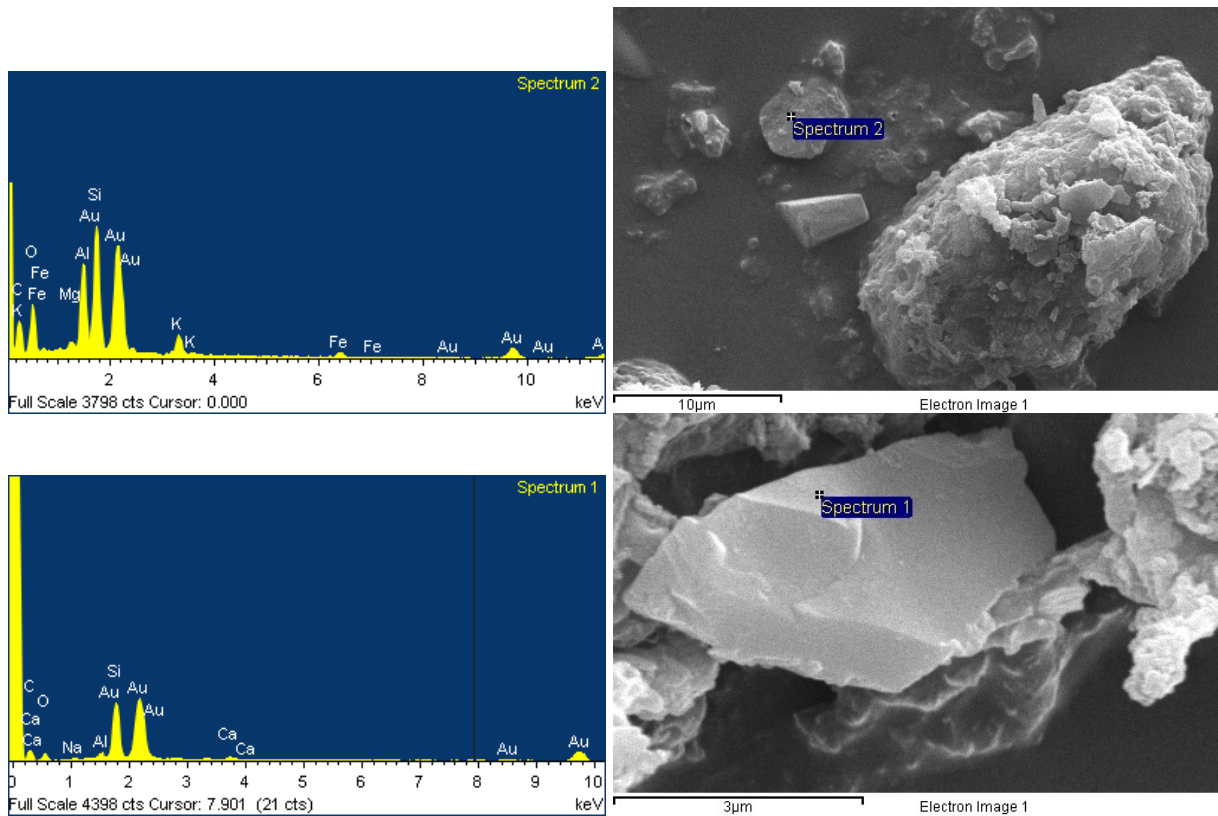


Fig. 220. Grafici e foto particelle argillose.

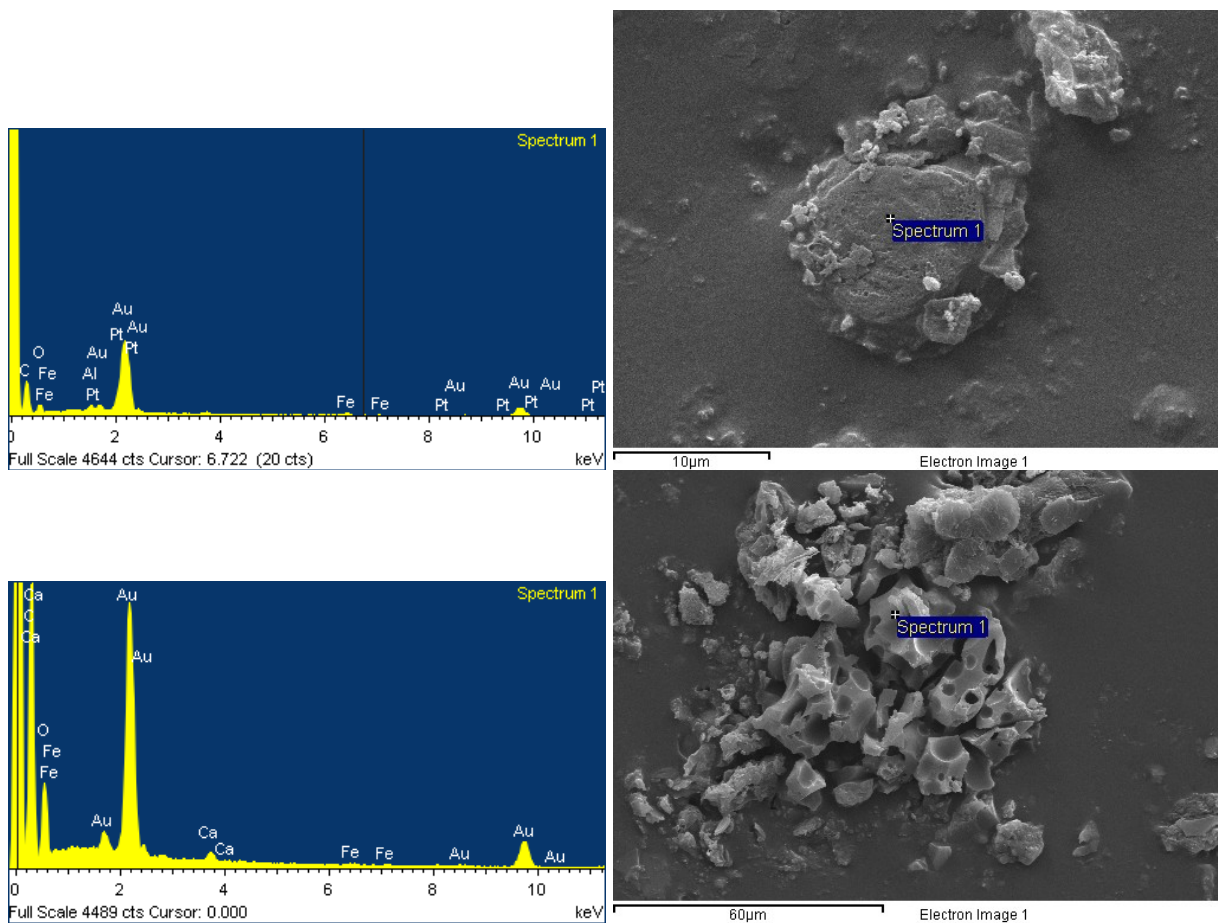


Fig. 221. Grafici e foto di una particella ferrosa (nevicata marzo a Ferrara).

PARTICELLE CAMPIONATE CON NASTRO BIADESIVO DA SECCHIELLO della nevicata di marzo a Ferrara

Questa metodologia di raccolta è molto simile alla metodologia di raccolta con il becher, solo che in questo caso la neve raccolta durante la nevicata del mese di marzo 2010, non viene fatta evaporare mediante metodi manuali (esempio con piastra riscaldante), ma naturalmente.

Una volta raggiunta incipiente secchezza, con nastro biadesivo si sono prelevati campioni di particelle dai bordi e dal fondo del secchiello, che sono successivamente stati analizzati al microscopio elettronico a scansione.

Le particelle riscontrate nell'analisi al SEM sono:

- il quarzo mostra granuli diversificati, la maggior parte hanno forma squadrata e spigolosa, compatibili con la loro probabile origine locale (Fig. 222).
- carbonati: particelle di dolomia (Fig. 223).
- micro meteoriti (Fig. 224). Queste particelle sembrano assomigliare a particelle di micro meteoriti [Taylor, et al., 2000; Genge, et al., 2008].
- per quanto riguarda il particolato solido organico possiamo dire che è del tutto assente. Si è osservata solo la prevalenza di alcune tipologie di pollini schiacciati (Fig. 225), rappresentativi di ambiente arido. Dallo studio delle traiettorie di Fig. 207, sembrano, infatti, derivare dall'ambiente arido della Grecia.

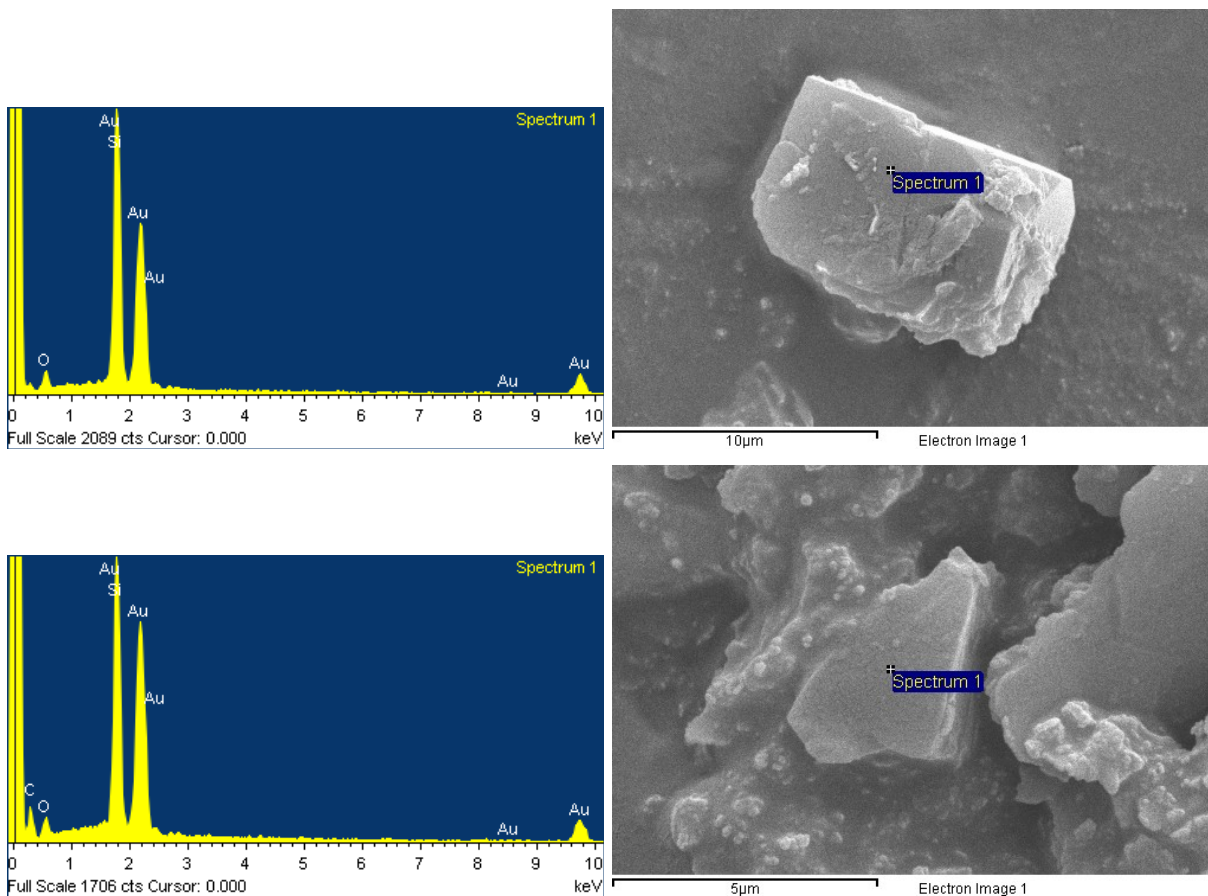


Fig. 222. Grafici e foto di una particella di quarzo (nevicata marzo a Ferrara).

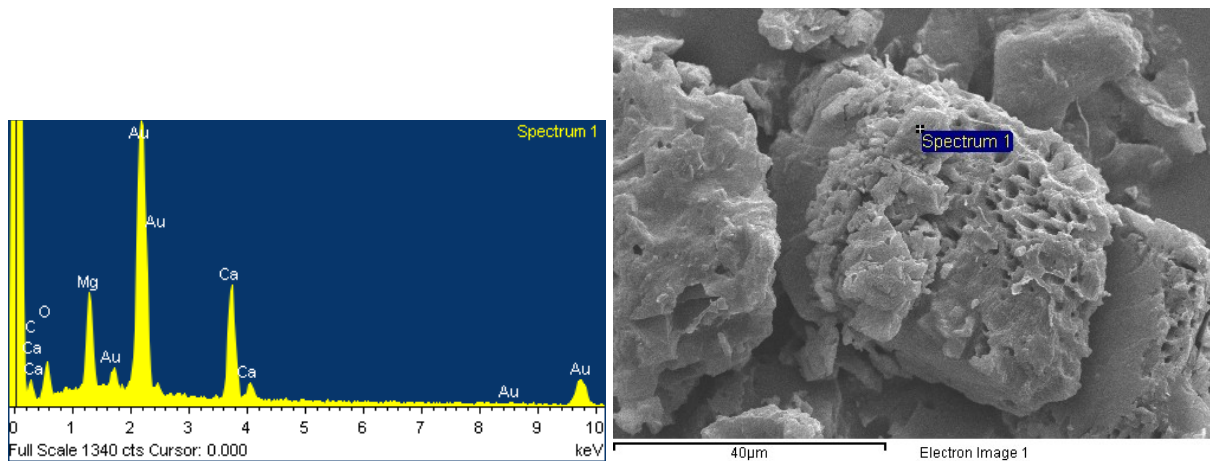


Fig. 223. Grafico e foto di una particella di dolomia (nevicata marzo a Ferrara).

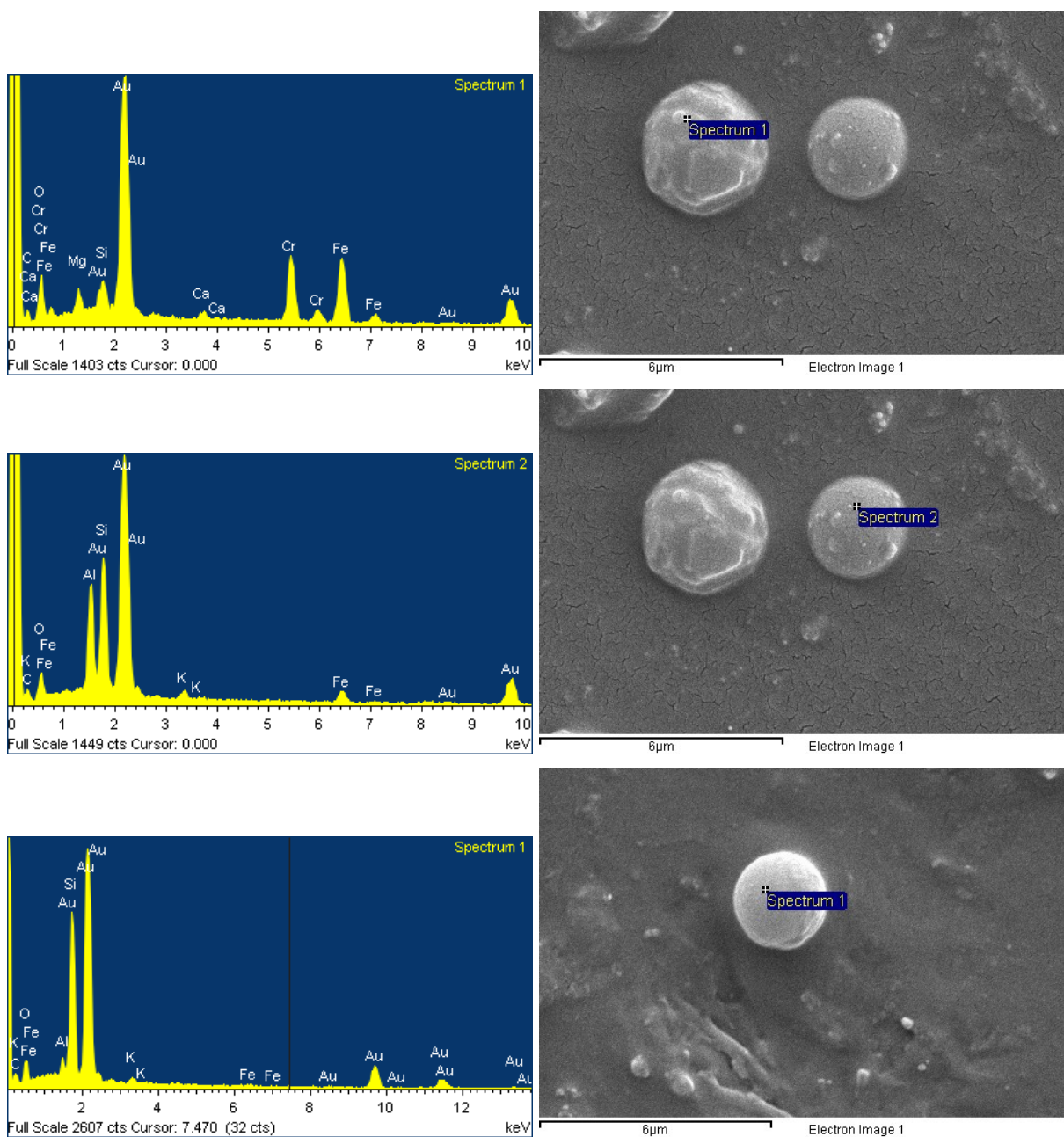


Fig. 224. Grafici e foto di particelle di micro meteoriti

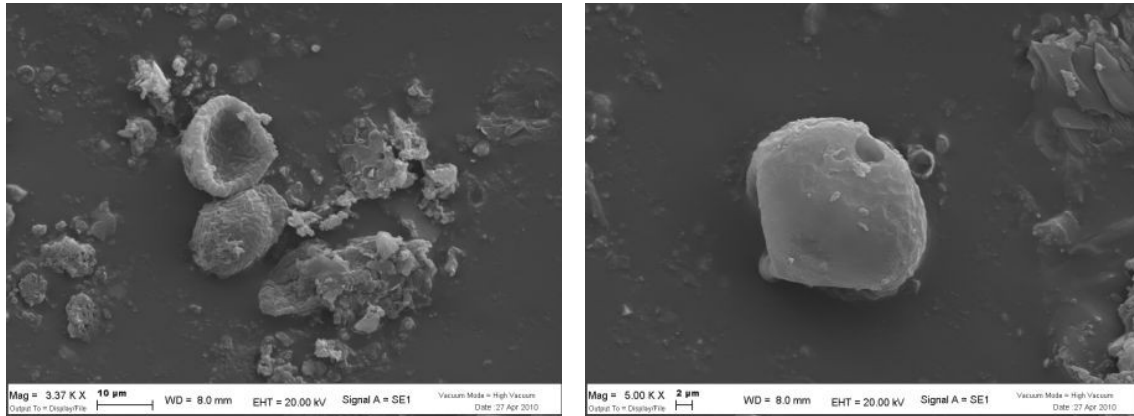


Fig. 225. Foto di particelle organiche di alcune tipologie di pollini di ambiente arido.

8.6.1.2. Osservazioni delle particelle delle nevicate nelle Dolomiti

Le osservazioni al SEM dei campioni prelevati sulle Dolomiti sono stati analizzati e preparati presso i laboratori dell'Università di Birmingham (vedi Capitolo 4).

Dalle foto di Figura 226A e B, la maggior parte delle particelle, osservate al SEM, sono particelle di cloruro di sodio, che testimonia che le particelle di piccole dimensioni rappresentano la composizione chimica classica dell'acqua, e quindi della neve.

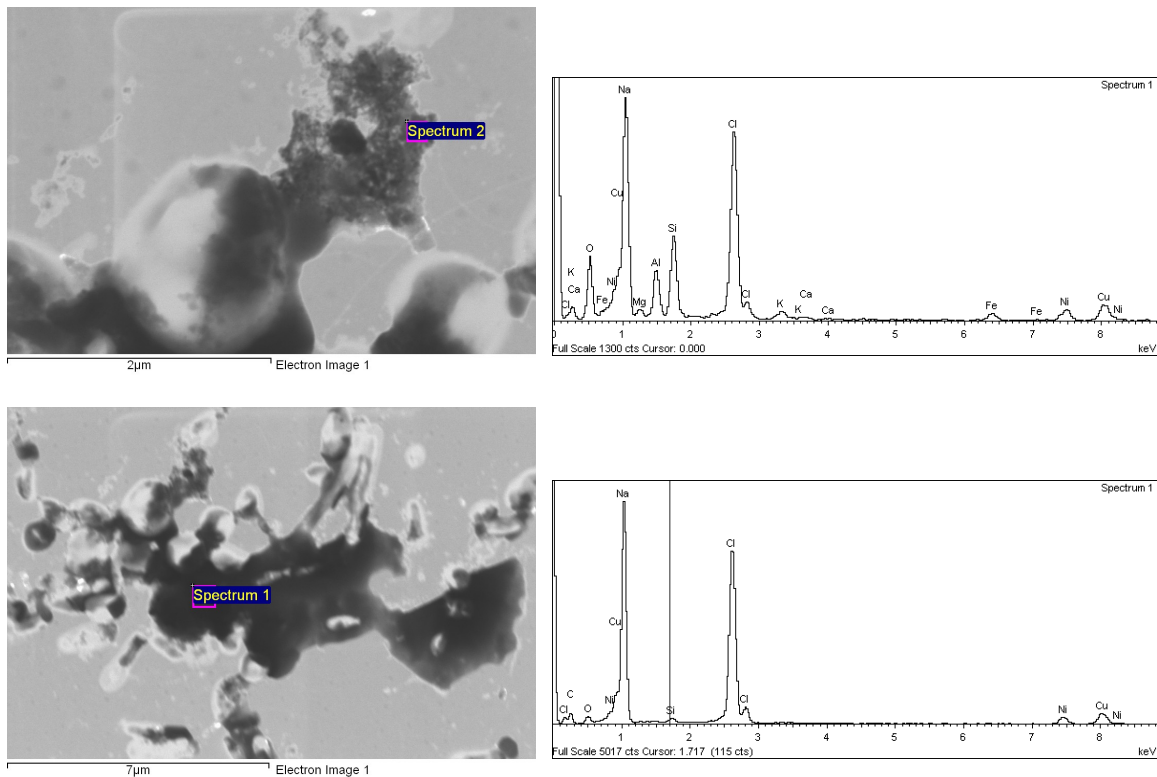


Fig. 226A. Alcune foto scattate al microscopio elettronico a scansione ad alto ingrandimento dell'Università di Birmingham dei campioni di neve prelevati nelle Dolomiti.

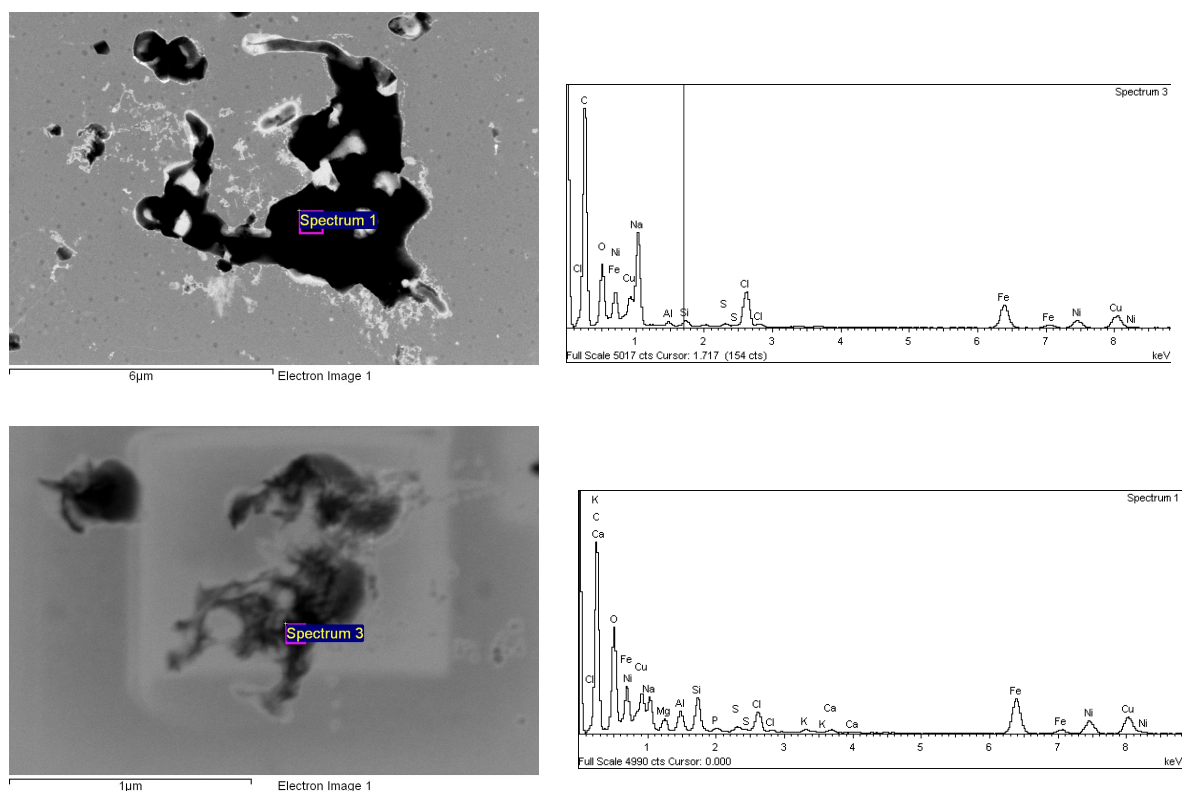


Fig. 226B. Alcune foto scattate al microscopio elettronico a scansione ad alto ingrandimento dell'Università di Birmingham dei campioni di neve prelevati nelle Dolomiti.

8.6.2. Osservazioni ed analisi in Cromatografia Ionica

Per indagare a fondo il chimismo della neve, in laboratorio sono state analizzate le concentrazioni dei principali ioni inorganici mediante Cromatografia Ionica, utilizzando la strumentazione del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara.

8.6.2.1. Analisi ioniche delle nevicate nella bassa Pianura Padana

Dai risultati ottenuti (Tabella 39) si può notare che alcuni elementi quali cloro, nitrati e solfati siano relativamente alti, soprattutto nella nevicata di dicembre 2009. Questo si può spiegare dal fatto che la campionatura è stata compiuta due giorni dopo la nevicata, probabilmente la neve aveva già assorbito parte dello smog delle auto della strada trafficata vicina alla zona di campionamento. Questo elevato contributo si può, quindi, ricondurre ad una causa antropica.

La presenza di nitrati e solfati potrebbe indicare un'acidità minerale del campione nevoso. Questi ioni, infatti, si formano in atmosfera per ossidazione e successiva reazione con acqua degli ossidi di azoto (NO_x) e dell'anidride solforosa (SO₂). La presenza di ossidi di azoto è dovuta principalmente all'immissione in atmosfera di anidridi solforiche e solforose da parte delle centrali di combustione (turbo gas e inceneritori). Lo ione solfato, invece, ha avuto negli ultimi anni un forte abbattimento nei Paesi occidentali che utilizzano benzine senza zolfo, mentre nei Paesi privi di legislazione ambientale, continua ad essere immesso, e quindi potrebbe essere indicativo di contributi transfrontalieri (SO₂ formatasi durante la combustione di carbone ed oli combustibili).

Poiché i solfati vengono abbattuti riducendo la quantità di combustibili con l'introduzione della geotermia ed immettendo sul mercato benzine senza zolfo, la presenza anomala di ioni solfato potrebbe essere un indicatore di provenienza transfrontaliera dai Paesi esteri, in cui ciò non viene adottato.

Date	Location	Sample	Ion Chromatography - ANIONS (mg/L)					
			FI ⁻	Cl ⁻	NO ²⁻	Br ⁻	NO ³⁻	SO ₄ ²⁻
23/12/09	Fe: overpass front	A1 ●	0,0109	6243,1	n.d.	1,0449	3,4993	113,41
23/12/09	Fe: overpass back	A2 ●	0,0360	1,3083	n.d.	n.d.	3,2622	1,9267
23/12/09	Fe: parking	A3 ●	0,0301	148,85	n.d.	n.d.	2,1404	4,2348
23/12/09	Fe: garden	A4 ●	0,0306	1,5692	0,0359	n.d.	4,1996	3,0752
01/02/10	Fe: overpass front	B1 ■	0,0148	3,8236	n.d.	n.d.	3,1449	0,4542
01/02/10	Fe: overpass back	B2 ■	0,0176	0,5308	0,0314	n.d.	3,1747	0,4762
01/02/10	Fe: parking	B3 ■	0,0363	0,9935	0,1131	n.d.	3,4103	0,7509
01/02/10	Fe: garden	B4 ■	0,0371	0,8068	n.d.	n.d.	6,3607	0,6445
01/02/10	Codigoro: urban	B5 ■	0,0269	2,0895	0,0112	n.d.	1,9847	0,7573
01/02/10	Codigoro: suburb	B6 ■	0,0007	1,3404	n.d.	n.d.	1,5169	0,4464
10/03/10	Fe: overpass front	C1 ◆	0,0005	0,6059	n.d.	n.d.	0,5945	1,4595
10/03/10	Fe: overpass back	C2 ◆	0,0008	0,7031	n.d.	n.d.	0,5728	1,6401
10/03/10	Fe: parking	C3 ◆	0,0009	0,5535	n.d.	n.d.	0,6011	1,4232
10/03/10	Fe: garden	C4 ◆	0,0002	0,5614	n.d.	n.d.	0,6220	1,5041
10/03/10	Codigoro: urban	C5 ◆	0,0003	1,4129	n.d.	n.d.	0,2037	0,4763
10/03/10	Codigoro: suburb	C6 ◆	0,0004	0,1865	0,0545	n.d.	0,2168	0,3710

Tabella 39. Risultati delle analisi (espressi in mg/L) in Cromatografia Ionica dei campioni di neve prelevati a Ferrara e a Codigoro nell'inverno 2009-2010.

I fosfati non sono presenti perché sotto il limite di rilevabilità.
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Passando dalla nevicata di dicembre a quella di marzo le concentrazioni degli ioni diminuiscono, soprattutto nella città di Ferrara:

- da 0.03 mg/l a 0.0006 mg/l per i fluoruri;
- da 3.3 mg/l a 0.6 mg/l per i nitriti;
- da centinaia di mg/l a 0.5 mg/l per il cloro;
- da centinaia di mg/l a 1.5 mg/l per i solfati.

Anche nel paese di Codigoro si può osservare questa diminuzione di concentrazione, e si può, infatti, notare che le concentrazioni si dimezzano per tutti gli elementi, passando da febbraio a marzo.

8.6.2.2. Analisi ioniche delle nevicate nelle Dolomiti

Per quanto riguarda i campioni di neve, le concentrazioni di anioni e cationi non sono così elevate, addirittura, in alcuni casi (nitriti e fosfati) inferiori al limite di rilevabilità (LOD), che rappresenta la concentrazione minima di analita rivelabile (Tabella 40).

Anche nei campioni della neve prelevata nelle Dolomiti, la presenza di nitrati e solfati denota un'acidità minerale del campione nevoso. Poiché i solfati vengono abbattuti riducendo la quantità di combustibili con l'introduzione della geotermia ed immettendo sul mercato benzine senza zolfo, la presenza anomala di ioni solfati potrebbe essere un indicatore da provenienza transfrontaliero dai Paesi esteri in cui ciò non viene adottato.

Per quanto riguarda la presenza di cloruri, si può ipotizzare che siano dovuti all'inquinamento antropico, essendo l'area di campionamento abbastanza vicina alla seggiovia. Si osserva, infatti, che la concentrazione dello ione cloruro diminuisce da marzo a maggio (Tabella 40).

Ulteriore conferma del rilevante impatto antropico è data dalla presenza dello ione nitrato. I nitrati non permangono nella neve. L'elevata presenza di questo ione potrebbe spiegarsi dalla trasformazione in esso dello ione nitrito. I nitriti costituiscono uno stadio intermedio metastabile, assai tossico, all'interno della catena di ossidazione batterica delle proteine (proteine – ione ammonio – ione nitrito – ione nitrato). Questo ione rappresenta, quindi, un importante indicatore della presenza d'inquinamento dovuto a materiale organico, dalla presenza nella neve artificiale del batterio *Pseudomonas syringae*. Tale batterio è una proteina della parete cellulare in grado di accelerare la cristallizzazione delle gocce d'acqua. Normalmente si trova sulle foglie di moltissime piante e solo raramente è libero nel suolo. Le cellule batteriche vengono liofilizzate e disciolte nell'acqua destinata alla produzione della neve artificiale [Feliziani, 2009; Grosso, 2011].

Ion Chromatography - ANIONS (mg/L)						
<i>Date</i>	<i>Location</i>	<i>Sample</i>	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
11/03/10	Tresca	30 cm	0,0704	n.d.	0,3824	0,0500
11/03/10	Tresca	70 cm	0,5710	n.d.	2,7652	0,9788
11/03/10	Tresca	130 cm	0,6846	n.d.	0,6575	0,4724
11/04/10	Tresca	40 cm	0,0873	n.d.	0,5942	0,2843
11/04/10	Tresca	100 cm	0,0754	n.d.	0,6293	0,1330
11/04/10	Tresca	140 cm	0,1826	n.d.	0,9560	0,0940
12/05/10	Tresca	0 cm	0,0299	n.d.	0,2493	0,1725
12/05/10	Tresca	170 cm	0,1613	0,148	0,0687	0,0766
12/05/10	Tresca	250 cm	0,0937	n.d.	0,2509	0,1964
12/05/10	Tresca	300 cm	0,0559	n.d.	0,1379	0,3874
12/05/10	Tresca	310 cm	0,0899	n.d.	0,2258	0,3450

Tabella 40. Risultati delle analisi (espressi in mg/L) in Cromatografia Ionica dei campioni prelevati sulle Dolomiti nell'inverno 2010.

I fluoruri e fosfati non sono presenti perché sotto il limite di rilevabilità.
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

8.6.3. Analisi chimiche in Spettrometria di Massa al Plasma Accoppiato Induttivamente (ICP-MS)

I campioni di tutte le nevicate sono stati analizzati in ICP-MS presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, utilizzando la metodologia di preparazione dei campioni definita nel Capitolo 4.3.3.

8.6.3.1. Analisi chimiche delle nevicate nella bassa Pianura Padana

In ICP-MS sono stati analizzati 33 elementi. Data la natura dei campioni, caratterizzati da bassissime concentrazioni in metalli, sono risultati sotto il limite di rilevabilità Li - Be - Cr - Co - Ni - Ga - As - Mo - Ag - Cd - Sb - Sn - Hg - Tl - Bi - U.

Per tale motivo sono state riportate nelle Tabelle 41, 42, 43, differenziate per nevicate, solo gli elementi presenti in concentrazioni rilevabili:

- Tabella 41 = nevicata del 21 dicembre 2009
(campionamento effettuato solo a Ferrara);
- Tabella 42 = nevicata dello 01 febbraio 2010
(campionamento effettuata a Ferrara e Codigoro);
- Tabella 43 = nevicata del 10 marzo 2010
(campionamento effettuata a Ferrara e Codigoro).

Un primo dato interessante riguarda la convergenza dei risultati fra i campioni analizzati tal quale (indicati nelle Tabelle con l'abbreviazione "sosp" ovvero "sospeso") e quelli filtrati (indicati nelle Tabelle con l'abbreviazione "filtr"), questo dato indica o che i metalli costituiscono particelle di dimensioni inferiori a quelle del filtro (0,45 μm), o che tendono ad andare in soluzione con lo scioglimento della neve. Dato che questa convergenza riguarda sia metalli solubili che non solubili (potenziale ionico), si propende ad ipotizzare che siano le dimensioni delle particelle a controllarne il chimismo. Su questa base si può dare un'informazione sull'impatto che il particolato presente nella neve fornisce sull'ambiente, in quanto, allo scioglimento ed evaporazione della neve, i metalli si concentrano sulle matrici ambientali, contribuendo alla valutazione dei carichi critici.

21 dicembre 2009								
Campionamento a Ferrara								
	A1 ●		A2 ●		A3 ●		A4 ●	
ppm	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr
B	0,029	0,027	0,001	n.d.	0,002	n.d.	n.d.	n.d.
Na	2568	2156	0,329	0,213	30,35	32,79	0,028	0,402
Mg	8,721	8,028	0,075	0,041	0,240	0,286	0,015	0,096
Al	0,042	0,018	0,002	0,008	0,040	0,007	0,018	n.d.
K	5,924	4,850	0,010	0,025	0,207	0,258	n.d.	0,026
Ca	24,29	21,90	0,317	0,174	0,337	0,429	0,056	0,441
V	0,020	0,013	0,008	0,005	0,003	0,002	0,002	0,001
Mn	0,039	0,033	0,002	0,001	0,002	0,003	0,001	0,001
Fe	0,046	0,003	n.d.	n.d.	0,007	n.d.	0,013	n.d.
Cu	0,022	0,010	0,001	0,001	0,021	0,005	0,002	0,001
Zn	0,023	0,061	0,146	0,051	0,169	0,061	0,137	0,066
Se	0,007	0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	0,002	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	1,749	1,513	0,003	0,003	0,054	0,056	0,003	0,005
Te	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0,023	0,020	0,004	0,003	0,003	0,002	0,006	0,009
Pb	n.d.	0,001	0,001	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.
Tot.	2608	2192	0,897	0,525	31,44	33,90	0,280	1,048

Tabella 41. Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati a Ferrara durante la nevicata di dicembre 2009, espressi in ppm (parti per milione).
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

I campioni A3 e A1 sono stati raccolti durante la nevicata del 21 dicembre 2009, nella vicinanza di una strada ad elevato traffico della città di Ferrara. Essi sono molto inquinati in cloruri e in particolare in Sodio (Tabella 41). Nonostante che nella fase di campionamento si sia fatto attenzione a non prelevare la neve in aree interessate dallo spargimento del sale da parte degli operai comunali per evitare che le strade ghiaccino, ed avendo cura di prendere la neve nella parte più superficiale ed a diversi centimetri dal suolo per evitare contaminazioni, i risultati indicano che le aree di prelievo, essendo molto vicine alla strada, hanno risentito dello spargimento del sale, a testimonianza dell'elevata invasività della procedura. Va segnalato che negli stessi punti di prelievo si è riscontrato un impatto assente nei campioni della nevicata di marzo (Tabella 43), nella quale le concentrazioni di elementi alcalini sono basse, o addirittura assenti (esempio rapporto Na/K – K/Al – Ca/Sr). Possiamo dedurre che a marzo la bassa concentrazione di particolato dell'ultima nevicata è dovuta alla vicinanza di questo evento alla precedente nevicata di febbraio, che, ricadendo a terra, ha prelevato il particolato presente nella colonna d'aria attraversata. I contributi presenti nella neve sono stati, quindi, interpretati come rappresentativi dei componenti chimici presenti nella colonna d'aria campionata.







1 febbraio 2010												
	Campionamento a Ferrara								Campionamento a Codigoro			
	B1 		B2 		B3 		B4 		B5 		B6 	
ppm	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr
B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	0,604	1,601	0,031	0,014	0,077	0,315	0,024	0,323	0,276	0,821	0,123	0,379
Mg	0,053	0,176	0,078	0,024	0,057	0,150	0,069	0,204	0,801	0,258	0,019	0,051
Al	n.d.	n.d.	0,028	n.d.	n.d.	n.d.	0,033	n.d.	0,116	0,020	0,002	0,047
K	n.d.	0,011	n.d.	n.d.	n.d.	0,013	0,027	0,118	0,064	0,168	n.d.	0,026
Ca	0,235	0,748	0,356	0,119	0,216	0,561	0,241	1,004	2,227	2,143	n.d.	0,061
V	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,003	0,004	0,001	0,010	n.d.	0,001	n.d.
Fe	n.d.	n.d.	0,038	n.d.	n.d.	n.d.	0,278	n.d.	0,255	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0,004	0,002	0,007	0,001	0,012	0,006	0,015	0,009	0,001	0,001	0,001	0,003
Zn	0,144	0,069	0,122	0,040	0,131	0,052	0,134	0,055	0,140	0,052	0,178	0,050
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,003	n.d.	0,003	0,004	0,003
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	0,001	n.d.	n.d.
Sr	0,002	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,005	0,006	n.d.	0,001
Te	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	0,001	0,002	n.d.
Ba	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	0,002	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.
Tot.	1,046	2,614	0,666	0,202	0,502	1,102	0,831	1,720	3,899	3,474	0,329	0,620

Tabella 42. Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati a Ferrara e Codigoro durante la nevicata di febbraio 2010, espressi in ppm (parti per milione).
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco







10 marzo 2010												
	Campionamento a Ferrara								Campionamento a Codigoro			
	C1 		C2 		C3 		C4 		C5 		C6 	
ppm	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr
B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	n.d.	0,300	n.d.	0,288	n.d.	0,259	0,017	0,182	0,185	0,440	n.d.	0,078
Mg	0,005	0,045	0,007	0,048	0,001	0,027	0,012	0,018	0,027	0,056	0,004	0,017
Al	0,012	n.d.	n.d.	0,003	0,001	0,003	0,015	0,003	0,003	n.d.	0,002	0,002
K	n.d.	0,025	n.d.	0,117	n.d.	0,037	n.d.	0,035	n.d.	0,047	n.d.	0,037
Ca	0,003	0,111	0,024	0,111	0,004	0,084	0,010	0,070	0,002	0,067	0,003	0,047
V	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0,001	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	0,001	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	0,239	0,054	0,006	0,140	0,138	0,161	0,132	0,143	0,134	0,137	0,126	0,136
Se	n.d.	0,006	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	0,002	n.d.	0,001	n.d.	0,003
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	n.d.
Te	0,001	0,001	0,001	n.d.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tot.	0,261	0,243	0,039	0,425	0,146	0,315	0,172	0,276	0,168	0,309	0,136	0,243

Tabella 43. Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati a Ferrara e Codigoro durante la nevicata di marzo 2010, espressi in ppm (parti per milione).
n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Capitolo 8

Dai rapporti del totale filtrato sul totale sospeso di ogni campioni, si osserva che tali rapporti possono essere indice d'impatto antropico.

I campioni A1 e A2, prelevati in corrispondenza di cavalcavia stradali, sono più inquinati degli altri due campioni A3 e A4, prelevati in aree meno soggetto all'inquinamento da traffico veicolare. Il rapporto basso tra filtrato tot./sospeso tot. di questi campioni è probabilmente dovuto ad una maggior presenza di particelle grossolane che rimangono nella soluzione tal quale e non vengono filtrate. Fanno eccezione il campione A1 del campionamento di Febbraio ed il campione A2 del campionamento di marzo:

	Dicembre	Febbraio	Marzo
	<i>filtrato/sospeso</i>	<i>filtrato/sospeso</i>	<i>filtrato/sospeso</i>
Campione A1	0,84	2,50	0,93
Campione A2	0,58	0,30	10,9

Nelle aree lontane da traffico veicolare il rapporto è maggiore, per tutti i campioni di tutte e tre le nevicate, per la maggior presenza di particelle fini o elementi in soluzione presenti nell'acqua, ad esempio:

	Dicembre	Febbraio	Marzo
	<i>filtrato/sospeso</i>	<i>filtrato/sospeso</i>	<i>filtrato/sospeso</i>
Campione A3	1,08	2,19	2,16
Campione A4	3,74	2,07	1,60

L'elevata concentrazione di Sodio (Tabelle 41, 42, 43) in alcuni campioni è probabilmente dovuta all'impatto antropico locale, in quanto campioni della stessa nevicata, ma prelevati in aree diverse, mostrano differenze rilevanti. Confrontando i risultati dei punti di prelievo a minore concentrazione del campionamento della nevicata di dicembre, e quindi a basso impatto antropico (campioni A3 e A4), con le nevicate successive risulta, comunque, sempre maggiore la concentrazione dei metalli nella nevicata di dicembre. Questo dato sembra confermare il ruolo importante delle nevicate nell'abbattimento degli inquinanti atmosferici, che intercettano, durante l'evento meteorologico, le particelle presenti nella colonna d'aria abbattendole al suolo. Simile considerazione può essere effettuata per il Potassio, il quale essendo correlato con il Sodio, potrebbe indicare che l'incremento degli elementi alcalini non sia legato allo spray marino ma alla natura antropica degli inquinanti. Va ricordato che i sali comunemente utilizzati come antigelo sono sali sodici e non potassici, e le elevate concentrazioni di Potassio sono tipiche del particolato da incenerimento di sostanza vegetale (inceneritori RSU).

L'assenza di correlazione fra alcali ed Alluminio denota contributo da cloruri per gli elementi alcalini ed un ruolo non importante dei minerali argillosi e/o feldspati.

La presenza ricorrente di dolomite potrebbe spiegare la correlazione positiva di Mg, Ca, Sr e Ba in accordo con la provenienza dall'area dolomitica delle perturbazioni responsabili delle nevicate e con le informazioni delle traiettorie, che segnalano correnti le cui quote sono compatibili con prelievo da risospensione di particolato naturale presente in tali settori. La correlazione positiva fra gli elementi alcalino-terrosi è caratterizzante di queste nevicate e tali rapporti possono essere considerati marker di provenienza trans-regionale.

A tal proposito si ricorda che le traiettorie delle correnti, espone nel paragrafo dei modelli di provenienza, sono definite in base a tre differenti quote (Capitolo 5, paragrafo 5.5.3.). I modelli sono costruiti sulla base dell'osservazione di contributi dovuti a correnti di diversa provenienza, che essendo caratterizzati da differente densità, temperature e velocità tendono, durante i loro percorsi, a non mescolarsi, anche se contribuiscono localmente con apporti diversi alla composizione della troposfera. La neve durante la caduta a terra campiona gli elementi chimici della colonna d'aria, che a quote diverse è costituita da correnti di differente provenienza, per cui la sua composizione è la sommatoria di tali contributi alcuni dei quali possono essere prevalenti. Questo dato rende comprensibile come mai si ritrovano insieme particelle di chiara provenienza dolomitica con particelle organiche provenienti da aree aride.

8.6.3.2. Analisi chimiche delle nevicate nelle Dolomiti

In prossimità della stazione di monitoraggio nivologico dell'impianto Paradiso presso la Val di Fiemme – Presena, sono state prelevate quattro serie di campioni. Purtroppo le analisi in ICP-MS sono riferite esclusivamente alle campionature di marzo, aprile e maggio 2010, perché i campioni del mese di febbraio 2010 sono stati utilizzati per le analisi in DLS e SEM ad alto ingrandimento, presso l'Università di Birmingham (UK).

Anche in questo caso, molti elementi risultano inferiori ai limiti di rilevabilità e precisamente non sono elencati nelle Tabella: Li - Be - Cr - Co - Ni - Ga - As - Mo - Ag - Cd - Sb - Sn - Hg - Tl - Bi - U. Si segnala che nella neve dell'area dolomitica si osservano concentrazioni apprezzabili di Stagno a differenza dei campioni dell'area ferrarese.

I dati sono suddivisi sulla base della data di campionamento:

- Tabella 44 = campionamento dell'11 marzo 2010;
- Tabella 45 = campionamento dell'11 aprile 2010;
- Tabella 46 = campionamento del 12 maggio 2010.

11 marzo 2010						
Campionamento sulle Dolomiti						
	A (30cm)		B (70cm)		C (130cm)	
ppm	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr
B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	0,179	n.d.	0,728	0,530	0,475	0,309
Mg	0,207	0,054	0,322	0,385	0,124	0,027
Al	0,090	0,178	0,101	0,188	0,050	n.d.
K	0,302	n.d.	0,541	0,094	0,639	0,022
Ca	0,743	0,076	1,417	1,389	1,158	0,179
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0,002	n.d.	0,007	0,017	0,002	n.d.
Fe	0,026	n.d.	0,052	0,199	0,038	n.d.
Cu	0,002	n.d.	0,005	0,002	0,002	n.d.
Zn	0,028	0,006	0,077	0,054	0,073	0,005
Se	0,001	n.d.	0,004	n.d.	0,002	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	0,001	0,001	0,001	n.d.
Sr	0,006	0,001	0,014	0,007	0,012	n.d.
Sn	0,003	n.d.	0,010	0,003	0,011	n.d.
Te	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0,002	0,001	0,005	0,005	0,003	0,001
Pb	0,003	n.d.	0,005	n.d.	0,003	n.d.
Tot.	1,593	0,315	3,288	2,875	2,593	0,542

Tabella 44. Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati nelle Dolomiti l'11 marzo 2010, espressi in ppm (parti per milione).

n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

11 aprile 2010						
Campionamento sulle Dolomiti						
	A (40cm)		B (100cm)		C (140cm)	
ppm	sosp	filtr		filtr	sosp	filtr
B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	0,134	n.d.	0,139	n.d.	0,165	n.d.
Mg	0,049	0,077	0,062	n.d.	0,063	0,041
Al	0,055	0,021	0,017	n.d.	0,017	n.d.
K	0,198	0,177	0,210	n.d.	0,204	n.d.
Ca	0,271	0,754	1,818	n.d.	0,224	0,006
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0,003	n.d.	0,002	n.d.	0,002	n.d.
Fe	0,052	0,011	0,012	0,006	0,017	0,059
Cu	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.
Zn	0,024	0,024	0,043	n.d.	0,011	0,001
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	0,002	0,008	0,015	n.d.	0,001	n.d.
Sn	0,038	0,004	n.d.	n.d.	n.d.	0,002
Te	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0,001	0,002	0,004	0,001	0,002	n.d.
Pb	0,003	n.d.	0,003	n.d.	0,003	n.d.
Tot.	0,832	1,077	2,325	0,007	0,710	0,109

Tabella 45. Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati nelle Dolomiti l'11 aprile 2010, espressi in ppm (parti per milione).

n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

12 maggio 2010										
Campionamento sulle Dolomiti										
	A (superficie)		B (170cm)		C (250cm)		D (300cm)		E (310cm)	
ppm	sosp	filtr	sosp	filtr	sosp	filtr		filtr	sosp	filtr
B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	0,114	n.d.	0,162	n.d.	0,134	0,109	0,097	n.d.	0,215	n.d.
Mg	0,038	0,006	0,015	0,036	0,046	0,225	0,049	0,128	0,148	0,084
Al	0,022	n.d.	0,010	n.d.	0,029	0,033	0,018	0,023	0,047	n.d.
K	0,281	n.d.	0,181	n.d.	0,245	0,119	0,169	n.d.	0,373	n.d.
Ca	0,457	n.d.	0,100	0,327	0,381	6,589	0,396	1,167	2,842	0,702
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0,002	n.d.	0,001	n.d.	0,001	0,001	0,003	0,001	0,004	0,001
Fe	0,018	n.d.	0,021	0,006	0,014	0,011	0,012	0,003	0,025	0,009
Cu	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,005	n.d.
Zn	0,011	n.d.	0,021	0,009	0,023	0,118	0,007	0,019	0,074	n.d.
Se	0,006	0,002	0,004	n.d.	0,002	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	0,002	n.d.	0,008	0,002	0,004	0,034	0,004	0,007	0,025	0,003
Sn	0,003	n.d.	0,003	0,004	0,001	0,003	n.d.	0,004	0,005	0,002
Te	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	0,001	n.d.	0,287	0,001	0,001	0,008	0,002	0,002	0,006	0,001
Pb	0,003	n.d.	0,002	n.d.	0,003	n.d.	0,002	n.d.	0,003	n.d.
Tot.	0,961	0,008	0,816	0,385	0,884	7,249	0,759	1,352	3,772	0,803

Tabella 46. Risultati delle analisi in ICP-MS dei campioni prelevati in Dolomiti il 12 maggio 2010, espressi in ppm (parti per milione).

n.d. = valore confrontabile con quello del bianco

Essendo le particelle molto grandi, sono probabilmente di derivazione transfrontaliera e non locale. I campioni prelevati in corrispondenza di impianti sciistici attivi, sono più inquinati, ed essendo superiore la quantità di particelle grosse, che rimangono in sospensione, il rapporto risulta basso (rapporto < 1), ad esempio:

	11 Marzo 2010
	<i>filtrato/sospeso</i>
Campione A (30 cm)	0,20
Campione B (70 cm)	0,87
Campione C (130 cm)	0,21

I periodi che rappresentano l'arresto delle attività sciistiche (mese di aprile), sono rappresentati da un rapporto filtrato/sospeso minore rispetto al mese di marzo (Campioni B e C), in cui l'attività sciistica lavorava a pieno regime. L'anomalia alta nel rapporto del campione superficiale (Campione A) è, probabilmente, dovuto al fatto che la campionatura è stata effettuata dopo l'evento del vulcano islandese sul ghiacciaio Eyjafjallajokull (attività eruttiva iniziata il 20 marzo 2010 fino ad un completo arresto il 12 aprile 2010), ciò potrebbe denotare l'eventuale presenza di contributi transfrontalieri vulcanici. Mentre il campione C potrebbe collegarsi al periodo in cui è stato prelevato il campione A del mese di marzo:

	11 Aprile 2010
	<i>filtrato/sospeso</i>
Campione A (40 cm)	1,29
Campione B (100 cm)	0,001
Campione C (140 cm)	0,15

L'anomalia molto alta nel rapporto dei campioni C e D è, probabilmente, dovuta al fatto che la campionatura è stata effettuata a maggio, periodo in cui le temperature iniziavano ad alzarsi. L'anomalia potrebbe, quindi, rappresentare lo scioglimento superficiale della neve che favorisce l'accumulo di particolato campionato nella neve sottostante:

	12 Maggio 2010
	<i>filtrato/sospeso</i>
Campione A (superficiale)	0,008
Campione B (170 cm)	0,47
Campione C (250 cm)	8,20
Campione D (300 cm)	1,78
Campione E (310 cm)	0,21

Dalle Tabelle 44, 45 e 46, un primo risultato riguarda la maggiore concentrazione in elementi alcalini rispetto all'Alluminio. Per comprendere meglio questo dato in futuro sarà necessario campionare delle nevicate anche in aree lontane dagli impianti sciistici, poiché la presenza di cloruri è importante per comprendere l'impatto delle nevicate sulle matrici naturali.

8.6.4. Osservazioni ed analisi in Dynamic Light Scattering (DLS)

DLS è una tecnica analitica che permette di riconoscere la presenza di nanoparticelle (minore di 1 micron) all'interno di soluzioni liquide.

8.6.4.1. Bassa Pianura Padana

L'analisi è stata fatta sui 12 campioni prelevati presso la città di Ferrara. Per ogni campione le analisi sono state ripetute 6 volte per avere maggior rappresentatività, delle quali è stata calcolata la media e rappresentata graficamente (Grafico 81).

Dal Grafico 81 si può fare subito una considerazione generale che vale per tutti i campioni analizzati: in ogni soluzione liquida sono presenti particelle grossolane (superiori a 2 micron), che rendono l'analisi non buona dal punto di vista qualitativo.

In ogni campione, inoltre, non si ha una forte omogeneità nell'analisi, questo conferma la presenza di particelle grossolane. Il fascio di luce emesso dalla macchina che colpisce le particelle e viene "scatterato", colpisce, infatti, particelle di grande volume, da come testimonia il Grafico 81.

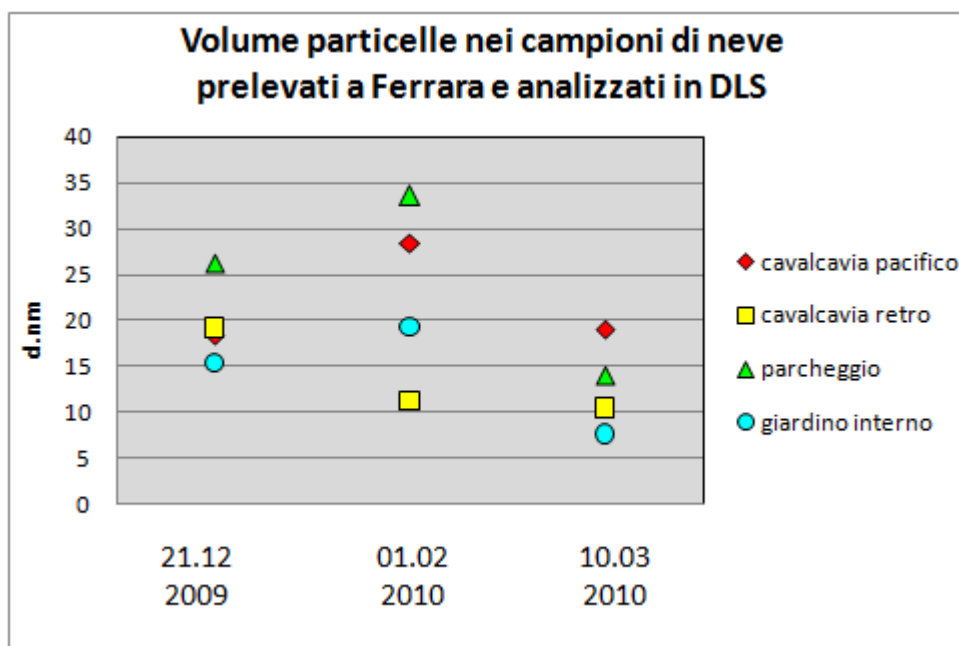


Grafico 81. Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nei mesi di dicembre 2009, febbraio 2010 e marzo 2010 a Ferrara (ogni colore identifica una zona, vedi paragrafo 8.4.).

8.6.4.2. Dolomiti

Le analisi sono state fatte sui 14 campioni prelevati sulle Dolomiti. Per ogni campione l'analisi è stata ripetuta 6 volte, come per i campioni prelevati a Ferrara, per avere una maggior rappresentatività. Dai Grafici 82, 83, 84 e 85, si può fare subito una considerazione generale che vale per tutti i campioni analizzati: in ogni soluzione liquida sono presenti particelle grossolane (superiori a 2 micron), questo rende l'analisi non buona dal punto di vista qualitativo, come per le analisi dei campioni della neve prelevata nella città di Ferrara.

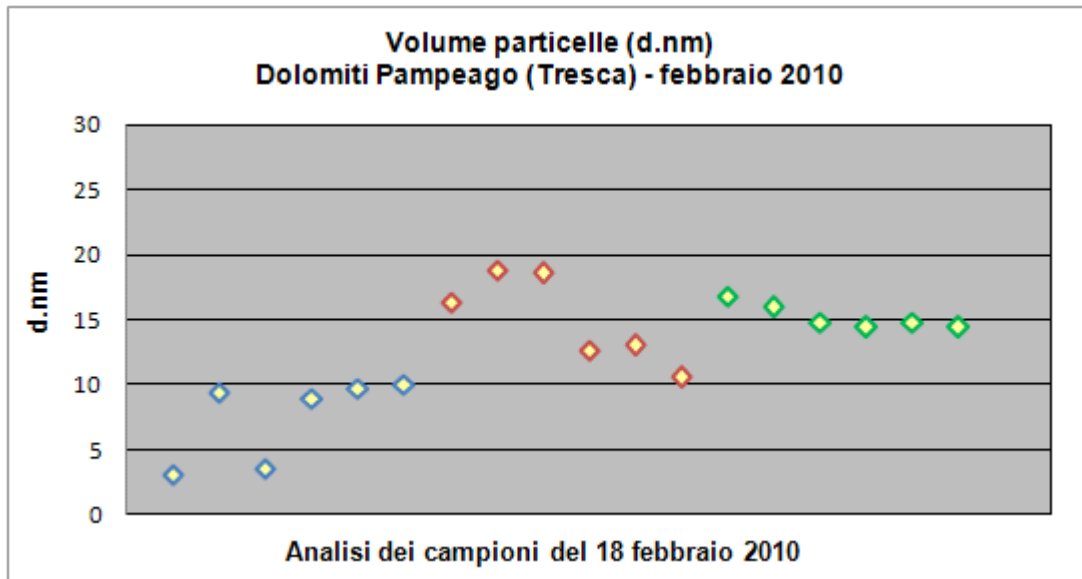


Grafico 82. Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di febbraio 2010.

I primi sei campioni (con bordo blu) sono stati prelevati ad una profondità di 30 cm, i secondi sei campioni (con bordo marrone) sono stati prelevati ad una profondità di 80 cm, gli ultimi sei campioni (con bordo verde) sono stati prelevati ad una profondità di 120 cm.

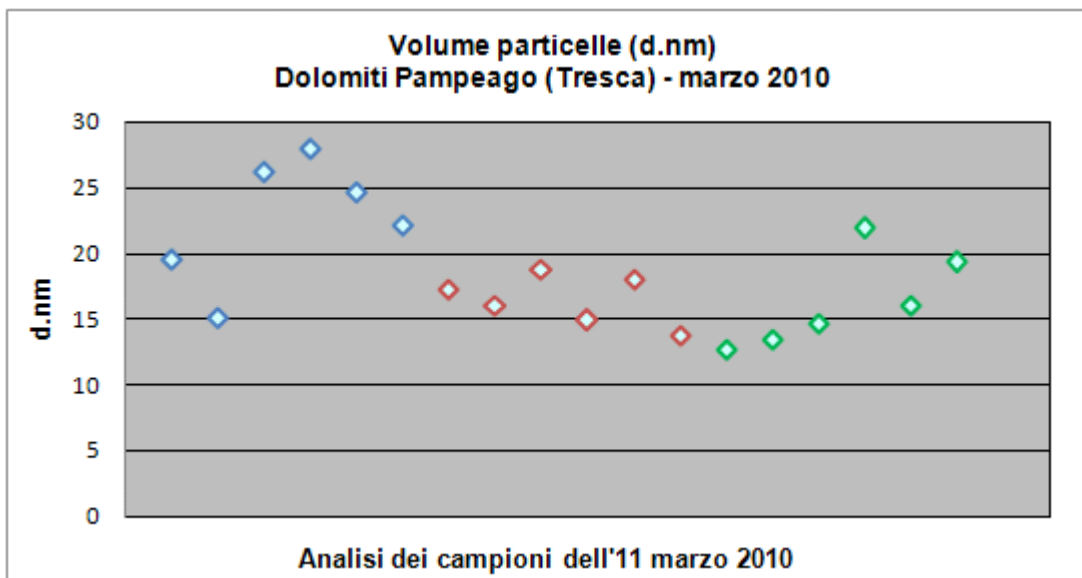


Grafico 83. Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di marzo 2010.

I primi sei campioni (con bordo blu) sono stati prelevati ad una profondità di 30 cm, i secondi sei campioni (con bordo marrone) sono stati prelevati ad una profondità di 70 cm, gli ultimi sei campioni (con bordo verde) sono stati prelevati ad una profondità di 130 cm.

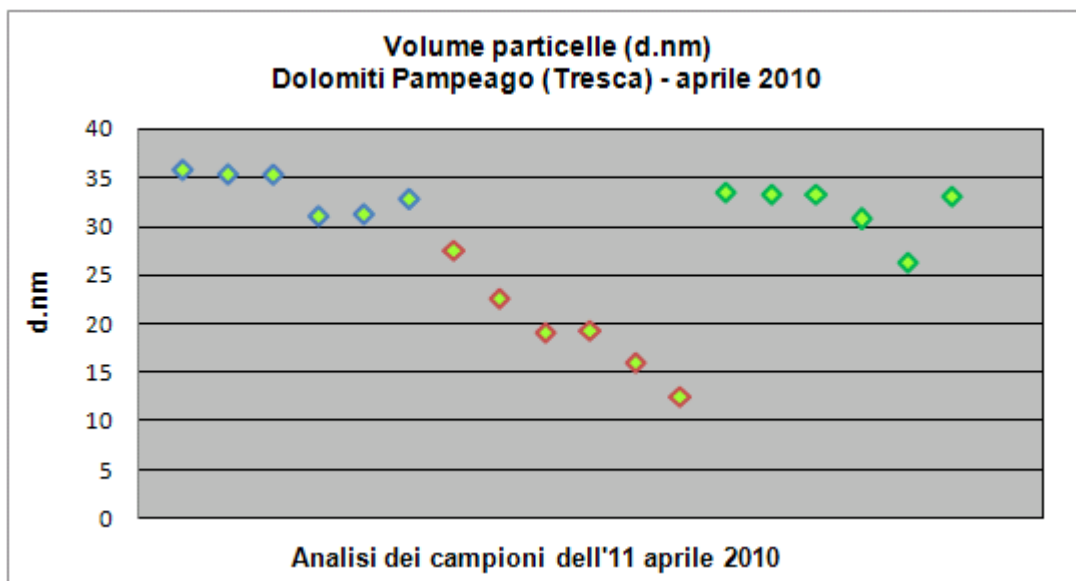


Grafico 84. Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di aprile 2010.

I primi sei campioni (con bordo blu) sono stati prelevati ad una profondità di 40 cm, i secondi sei campioni (con bordo marrone) sono stati prelevati ad una profondità di 100cm, gli ultimi sei campioni (con bordo verde) sono stati prelevati ad una profondità di 140 cm.

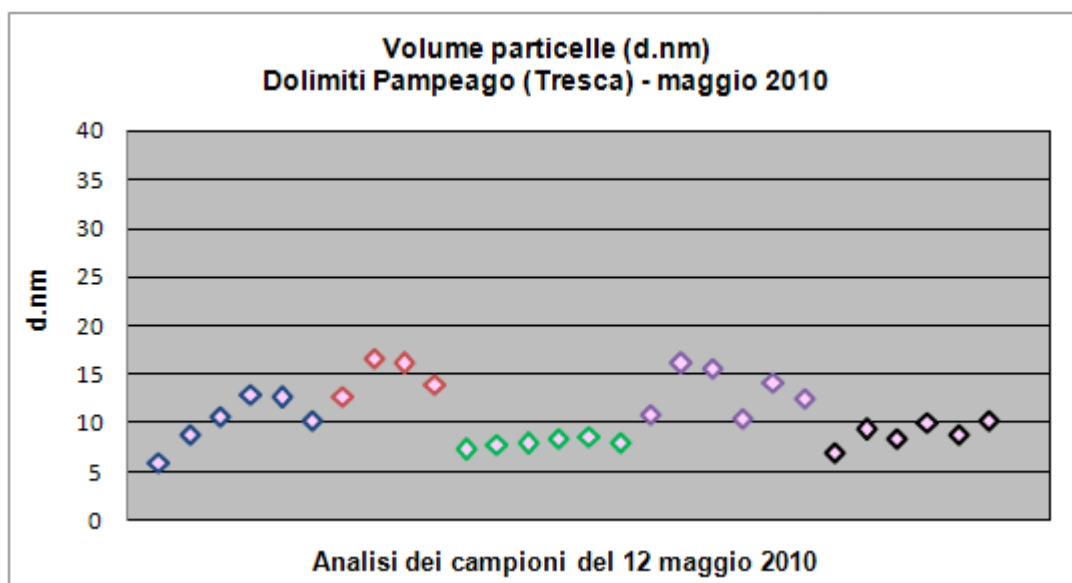


Grafico 85. Risultati delle analisi in DLS per i campioni prelevati nel mese di maggio 2010.

I primi sei campioni (con bordo blu) sono stati prelevati in superficie, i secondi quattro campioni (con bordo marrone) sono stati prelevati ad una profondità di 170 cm, i terzi sei campioni (con bordo verde) sono stati prelevati ad una profondità di 250 cm, i quarti sei campioni (con bordo viola) sono stati prelevati ad una profondità di 300 cm, gli ultimi sei campioni (con bordo nero) sono stati prelevati ad una profondità di 310 cm.

Si ricorda che la presenza di particelle di diverse dimensioni, nei diversi strati di neve campionata a diverse profondità, denota caratteristiche morfologiche differenti nelle particelle di neve, che identificano diversi eventi transfrontalieri.

8.7. RISULTATI ANALITICI

- Dalle osservazioni al SEM, possiamo definire la percentuale di concentrazione di particelle presenti nei campioni di entrambe le campionature.
- Bassa Pianura Padana: dal Grafico 86, si può osservare come la maggior parte delle particelle, analizzate al SEM su un totale di 52 foto, siano minerali argillosi. Sono presenti anche particelle di cloruro di sodio ma in percentuale minore (30%), infine, una piccola percentuale soltanto risulta essere di silicati (10%), carbonati (8%) e materiale organico (2%). Ciò significa che il particolato risospeso nella bassa Pianura Padana, nel periodo invernale, è soprattutto costituito da risospensione crostale di suolo locale.

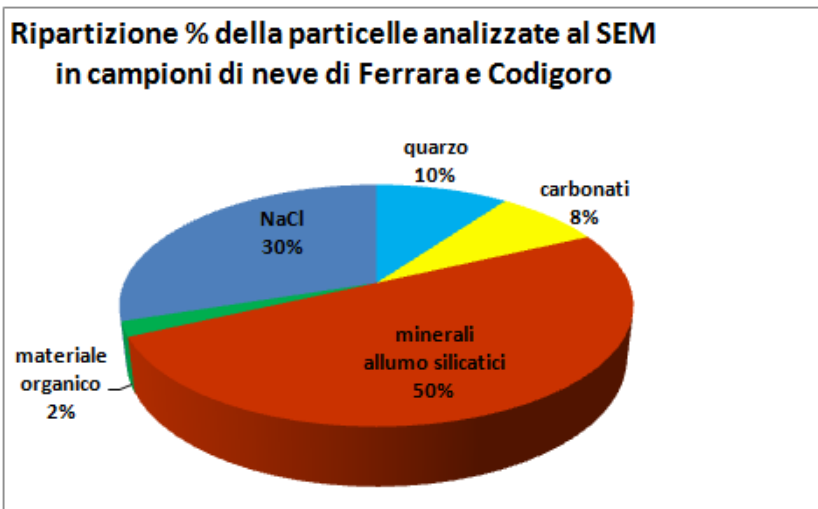


Grafico 86. Ripartizione percentuale delle particelle analizzate al SEM nei campioni di neve prelevati a Ferrara e Codigoro nei mesi di dicembre 2009, febbraio e marzo 2010.

- Dolomiti: dal Grafico 87, invece, si può osservare come la maggior parte delle particelle, osservate al SEM su un totale di 47 foto, siano particelle di cloruro di sodio, una piccola percentuale soltanto risulta essere di carbonato di calcio e potassio. Ciò significa che il particolato risospeso nella zona di campionamento nelle Dolomiti, è soprattutto costituito da risospensioni di neve artificiale e da particelle di inquinamento antropico, probabilmente locale.

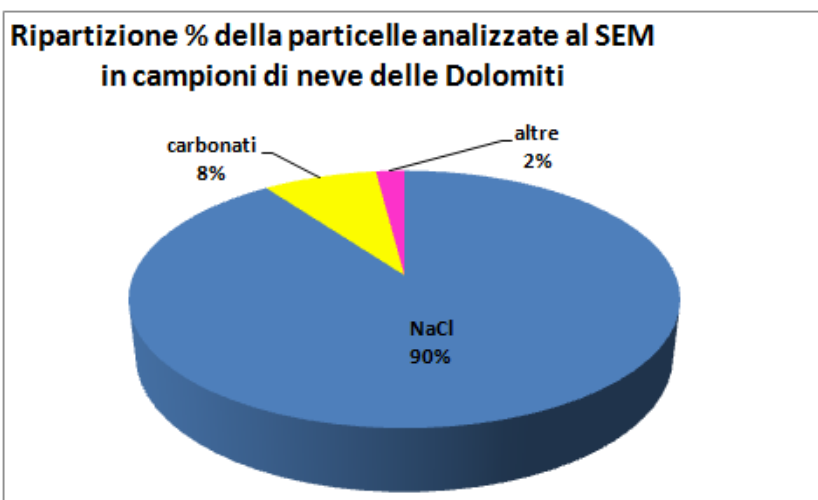


Grafico 87. Ripartizione percentuale delle particelle analizzate al SEM nei campioni di neve prelevati nelle Dolomiti nei mesi di febbraio, marzo, aprile e maggio 2010.

- La concentrazione ottenuta per ogni elemento in traccia, mediante analisi chimica in ICP-MS nella soluzione filtrata, risulta impoverita per gli elementi che sono trattenuti dal filtro, mentre è arricchita negli elementi presenti in soluzione e/o contenuti in particelle con diametro inferiore a 0,45 µm, rispetto alla soluzione tal quale. Questa procedura definisce, quindi, lo stato fisico delle particelle confrontando le soluzioni tal quali rispetto a soluzioni ottenute filtrando con siringhe dotate di filtri in polipropilene da 0,45 µm di porosità. Il grado di impoverimento è proporzionale alla presenza dell'elemento sotto forma di particella con diametro superiore a 0,45 µm, per cui il valore ottenuto può essere espresso come percentuale dell'elemento nel filtrato (Grafico 88).

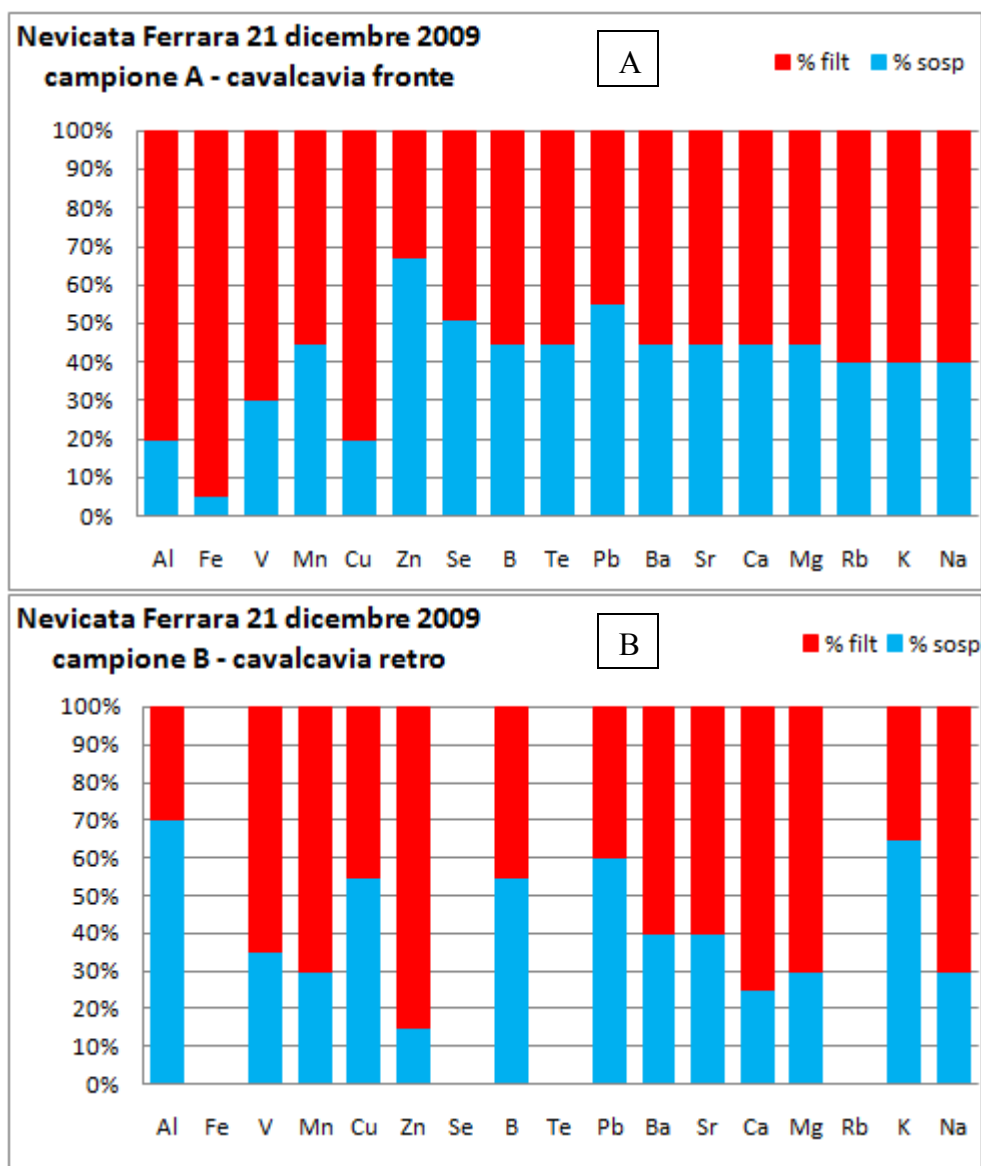


Grafico 88. Percentuale della concentrazione degli elementi nella soluzione tal quale ed in quella filtrata nei campioni di neve nell'area ferrarese.

Esempio di due campioni della nevicata di dicembre 2009 a Ferrara:
campione prelevato in prossimità del cavalcavia fronte (A),
campione prelevato in prossimità del cavalcavia retro (B).

Gli elementi che non hanno la colonna evidenziata è perché i valori sono risultati sotto il limite di rilevabilità.

Per alcuni campioni, le concentrazioni nella parte filtrata sono sotto il limite di rilevabilità (Tabelle 41, 42 e 43). Ai fini della valutazione dei trend è stato attribuito un valore di concentrazione molto basso (0,0001 ppm), in modo da poter stimare il rapporto filtrato/sospeso e rendere intuibile la propensione di questi elementi ad essere trattenuti dal filtro (Grafici 89 e 90). Questa scelta è stata effettuata sia per gli elementi risultati sotto il limite di rilevabilità del tal quale, ma che grazie alla riconcentrazione nella soluzione filtrata sono risultati rilevabili, ma anche per quegli elementi che in seguito all'operazione di filtraggio sono andati sotto il limite di rilevabilità essendo concentrati nel solido filtrato.

Le differenze del rapporto filtrato/sospeso indicano se le particelle sono prevalentemente di grosse dimensioni (rapporto inferiore a 1) oppure sono costituite da particelle di dimensioni inferiori a 0,45 μm e/o da elementi in soluzione (rapporto superiore a 1). Dai Grafici 89 ed 90, si può osservare l'andamento di ogni campione in base al rapporto filtrato/sospeso. Alcuni campioni di neve, che hanno mostrato elevate concentrazioni nei metalli, hanno anche particelle di grosse dimensioni, dato ottenuto dal basso rapporto per gli elementi come Ferro e Alluminio che tendono a formare idrossidi insolubili ma anche da misure fisiche quali le analisi in DLS (paragrafo 8.6.4.) (Grafico 89).

Dai Grafici 89A B e C, si può osservare che le concentrazioni dei campioni prelevati durante le prime nevicate nella bassa Pianura Padana sono più arricchite in cationi rispetto alle ultime (da dicembre 2009 (A) a marzo 2010 (C)). Nella neve campionata nella prima nevicata di dicembre 2009, inoltre, si osserva che alcuni campioni (esempio "A4" giardino retro) sono caratterizzati da alto rapporto filtrato/sospeso non solo per gli elementi che comunemente si trovano in sospensione, ma anche per elementi altamente solubili, quali il Sodio, che in soluzioni diluite come la neve dovrebbe essere esclusivamente presente in soluzione. Questo dato è coerente con l'alto grado d'inquinamento antropico di tali campioni.

L'elemento che presenta maggiore impoverimento nella soluzione filtrata è il Ferro, anche se in alcuni campioni (C2 e C4 della nevicata di marzo 2010) si osserva una sua parziale tendenza ad andare in soluzione, probabilmente dovuto alla presenza di Ferro bivalente parzialmente solubile. Il Ferro, in quasi tutti i campioni prelevati nella bassa Pianura Padana, risulta caratterizzato da un rapporto filtrato/sospeso ≤ 1 , mentre l'Alluminio, in alcuni campioni (soprattutto nella nevicata di marzo 2010) è presente con rapporto > 1 . Questo è un dato geochimicamente interessante, in quanto, com'è noto, alle condizioni di Ph tipici della neve, l'Alluminio non è solubile in acqua, essendo favorite le aggregazioni sotto forma di idrossidi [Wang, et al., 2007]. L'Alluminio, probabilmente, non ha lo stesso comportamento del Ferro, perché non tutto è legato alla risospensione di materiale solido terrestre. Da letteratura, si conosce che in atmosfera si ha formazione di ^{26}Al cosmogenico a spese dell'Argon, gas presente nell'atmosfera. Si segnala che l'Alluminio arricchito nella soluzione filtrata è riscontrato soprattutto nei campioni a basso grado d'inquinamento (cavalcavia retro di Ferrara ed area rurale a Codigoro), ciò supporta l'ipotesi che nei campioni studiati parte del particolato può derivare da reazioni con i raggi cosmici dei componenti chimici costituenti le nubi o i componenti dell'alta atmosfera. Si prevede, quindi, nel futuro, di completare queste ricerche eseguendo misure radiometriche sui campioni studiati, finalizzati alla valutazione dell'eventuale presenza dell'isotopo 26 dell'Alluminio, il cui tempo di vita è sufficientemente lungo da consentirne l'analisi anche in futuro (vita media $t_{1/2} = 0.717 \text{ Ma}$) [Auer, et al., 2009]. La presenza di Zinco nel campione A1 (cavalcavia vicino alla strada principale soggetta ad alto traffico), può essere considerato indicatore di inquinamento antropico, visto che negli altri tre campioni è presente con rapporto < 1 . Da letteratura, arricchimenti in Zinco rispetto ai tenori di fondo naturale nelle matrici solide e liquide sono indicatori di inquinamento [ARPA Emilia Romagna, 2009].

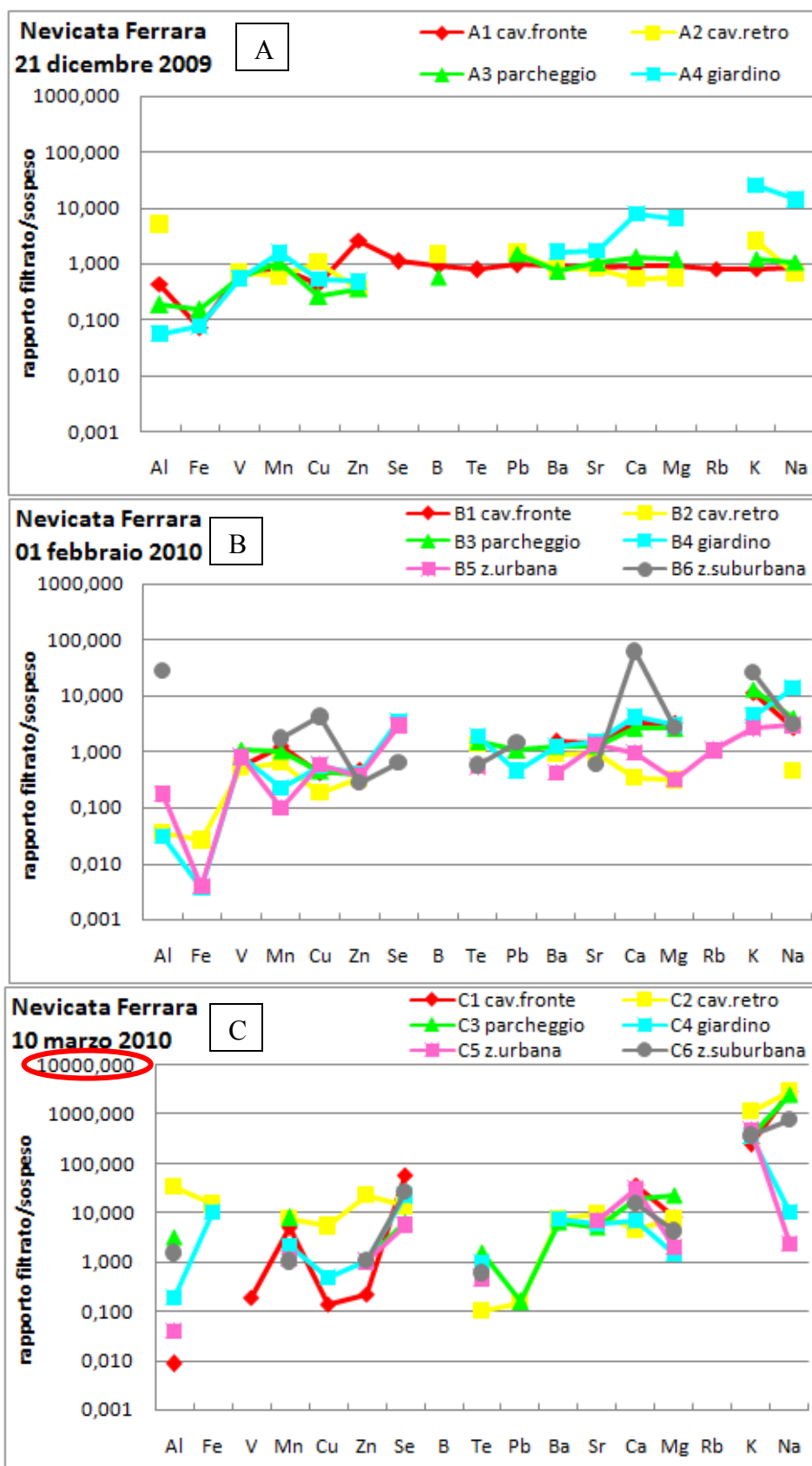


Grafico 89. Rapporto tra i risultati totali della neve filtrata e della in soluzione tal quale nell'area ferrarese, nei tre periodi di campionamento dicembre 2009 (A), febbraio 2010 (B), marzo 2010 (C).

Il Grafico "C" ha valori che arrivano fino a 10.000 (scala log.), rispetto ai grafici A e B che arrivano a 1.000.

L'elevata concentrazione di Sodio e Potassio, in quasi tutti i campioni è probabilmente indicatore di impatto antropico locale e nei campioni più inquinati si osserva una parziale presenza di questi elementi come Solido sospeso, mentre nei campioni meno inquinati si hanno i maggiori rapporti filtrato/sospeso (soprattutto nell'ultima nevicata di marzo 2010 – Grafico 89C). L'elevato rapporto di Calcio e Magnesio, in quasi tutti i campioni (soprattutto nell'ultima nevicata di marzo 2010 – Grafico 89C), potrebbe confermare la provenienza dall'area dolomitica delle perturbazioni responsabili delle nevicate, non a caso questi campioni, con le osservazioni al SEM, sono risultati arricchiti in cristalli ben formati di carbonati, molti dei quali dolomitici.

Per quanto riguarda l'area dolomitica, come ci si aspettava, le concentrazioni sono molto meno significative rispetto alla bassa Pianura Padana, per un minore impatto antropico.

Si osserva una forte differenza negli spettri della bassa Pianura Padana rispetto a quelli dell'area dolomitica, in quanto nella Pianura Padana l'arricchimento in Sodio e Potassio non è concorde con un arricchimento in Alluminio e Ferro, ad indicare che gli elementi alcalini sono derivati da sali di inquinamento antropico (inceneritori e spargimento di sale), mentre nell'area dolomitica osserviamo correlazione positiva fra la concentrazione di Sodio Potassio e Alluminio. Questo indica che nelle Dolomiti gli elementi alcalini, essendo legati ai silicati, soprattutto ad allumosilicati, sono generalmente concentrati nella frazione sospesa (rapporto filtrato/sospeso <1).

Nonostante la minore concentrazioni in cationi, nelle aree montane si riscontra una maggior presenza di solidi (di origine transfrontaliera), costituiti da silicati ricchi in Ferro ed elementi alcalini e minore concentrazione in sali solubili. Particolare è il diagramma del particolato campionato nel maggio 2010 (Grafico 90C), dove si riscontrano fortissime anomalie negative di Sodio, Potassio, Alluminio e Ferro, rappresentanti minerali silicatici. Nello stesso Grafico si può, inoltre, osservare che il contributo locale a carico dei carbonati diventa meno evidente. Lo studio dell'Alluminio in futuro sarà interessante da eseguire perché potrebbe essere un ottimo tracciante per studiare le modalità di formazione ed i tempi di permanenza della neve nell'alta atmosfera.

Mentre nei campioni della bassa Pianura Padana la presenza di cloruri è legata allo spray marino ed all'attività antropica degli inceneritori, nell'area dolomitica la presenza di cloruri è legata all'attività antropica legata al funzionamento della seggiovia.

Anche nei campioni prelevati nell'area dolomitica, molte particelle sono di grosse dimensioni, come evidenziano le analisi in DLS (paragrafo 8.6.4.) e dalle differenze composizionali della soluzione tal quale rispetto a quella filtrata (Grafico 90). Ciò da un'indicazione sul fatto che il particolato possa influire sulla composizione della neve anche nelle aree di alta montagna. Inoltre dalle analisi degli anioni in alta montagna sono sorte alte concentrazioni di nitrati (analisi in Cromatografia Ionica, paragrafo 8.6.2.), sostanza azotate legate all'attività antropica della seggiovia, inoltre essendo molto solubili non permangono nella neve. Ciò vuole dire che nei campioni di neve prelevati, i nitrati non dovrebbero risultare dalle analisi. L'elevata presenza di nitrati potrebbe spiegarsi dalla trasformazione in essi dei nitriti, che vengono prodotti in quantità elevate dal batterio presente nella neve artificiale. Su questa base emerge la necessità di approfondire lo studio delle particelle di particolato presente nella neve, soprattutto con indagini di tipo microbiologico, in quanto la neve stessa può essere risospesa e con essa anche questi composti che possono essere dannosi per la salute umana se inalati.

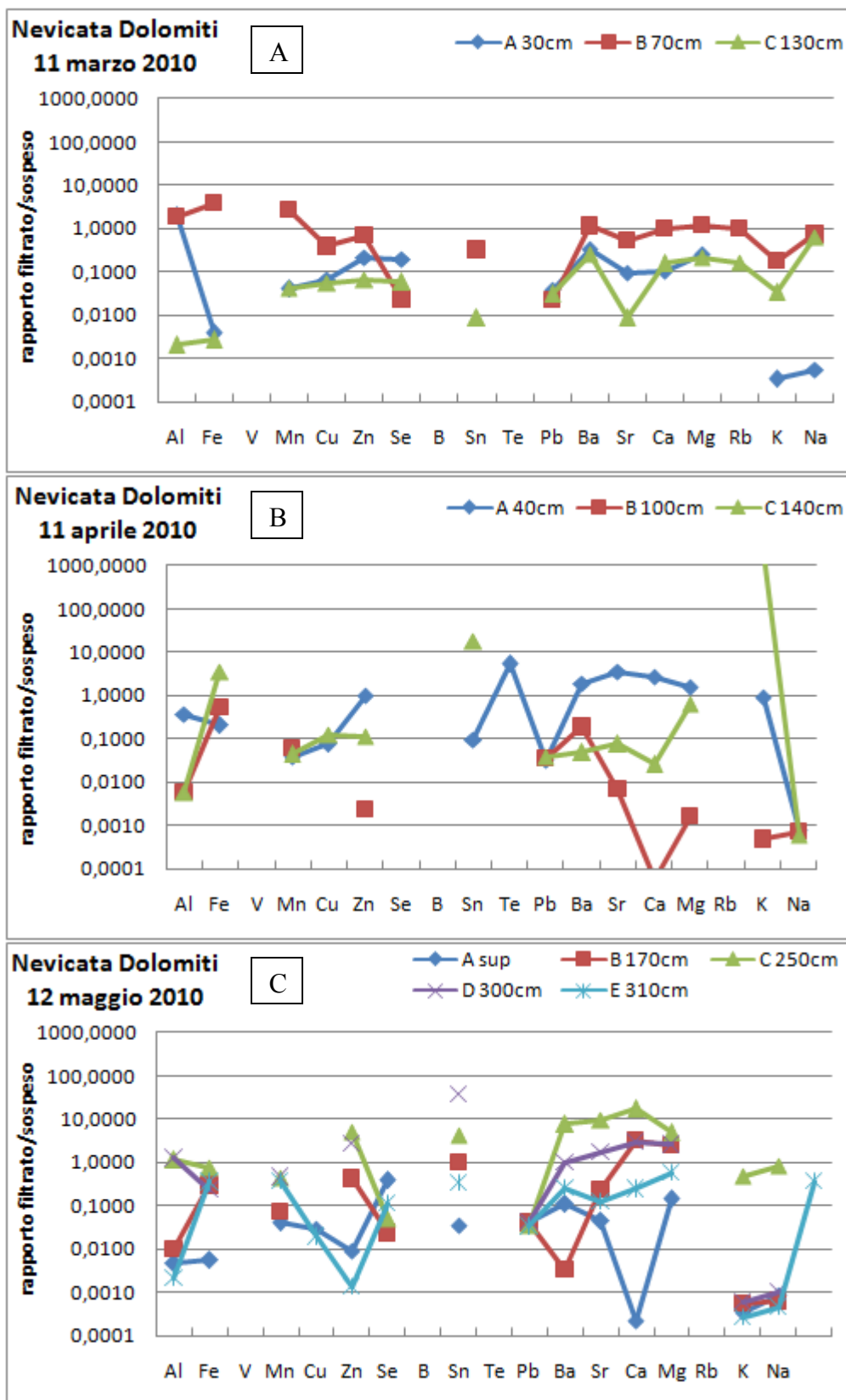


Grafico 90. Rapporto tra i risultati totali della neve filtrata e della neve in soluzione tal quale nell'area dolomitica, nei tre periodi di campionamento marzo 2010 (A), aprile 2010 (B), maggio 2010 (C).

8.8. DISCUSSIONI

In questo progetto sono state affrontate le tematiche di campionamento e di procedure analitiche legate a campioni con bassissime concentrazioni e quindi soggetti a facili contaminazioni. Definite le procedure di raccolta, l'identificazione del particolato in campioni di neve è stata effettuata con metodi chimici (ICP-MS e IC), fisici (DLS) e con osservazioni al SEM-EDS. I risultati sperimentali hanno consentito di confermare la buona risposta che l'analisi della neve può dare, per stimare i contributi transfrontalieri e gli eventuali impatti antropici. La neve ha composizione non omogenea, che riflette gli apporti transfrontalieri ed è un ottimo indicatore con cui valutare l'impatto antropico regionale ed anche locale. Non a caso solo nella bassa Pianura Padana si riscontrano elevate concentrazioni in sali solubili, quali cloruri, mentre gli elementi alcalini nell'area montana risultano concentrati nella frazione sospesa in quanto presenti in allumosilicati con dimensioni superiori a quelle del filtro ($> 0,45 \mu\text{m}$). Questo indica che lo spray marino ed i cloruri emessi dagli inceneritori non hanno forti ricadute nelle aree montane. Le forti variazioni verticali, nelle sezioni di neve indagate nell'area dolomitica, sono una testimonianza della differente provenienza della neve, che in base al suo percorso può campionare non solo concentrazioni più o meno elevate di particolato ma anche di diversa natura e composizione.

La campionatura da aprile nell'area dolomitica è avvenuta durante l'evento del vulcano islandese Eyjafjallajökull, i cui contributi sono evidenti non solo dall'incremento in concentrazione, ma anche dall'incremento della percentuale di elementi concentrati nella parte sospesa, per cui, proprio in questi campioni si osservano i più bassi rapporti sospeso/filtrato. Questo dato consente non solo di evidenziare l'incremento di particelle immesse dall'attività vulcanica, ma anche di mettere in evidenza quali elementi sono concentrati in queste particelle inglobate nella neve. Il dato interessante è che nonostante il vulcano sia un vulcano basico, il solido risulta fortemente impoverito rispetto alla parte in soluzione negli elementi alcalini, oltre che in Alluminio e Ferro, questo potrebbe indicare che le particelle più fini emesse dal vulcano sono anche costituite da un vetro differenziato, arricchito in questi elementi. Purtroppo l'esigua quantità di materiale raccolto non ha consentito di fare analisi in XRF, per cui non si ha la conoscenza la concentrazione di silice presente. Oltre alla composizione di metalli i campioni di neve sono state oggetto di analisi in Iono Cromatografia, al fine di definire gli anioni presenti. Importante è risultata la presenza di nitrati nei campioni delle Dolomiti, legati ai nitriti prodotti dalla neve artificiale. Le analisi al Microscopio Elettronico a Scansione, effettuate sulle particelle di dimensioni maggiori, hanno permesso l'individuazione della morfologia e della composizione chimica delle varie tipologie di particelle, che risultano costituite da silicati, allumosilicati, carbonati, metalli e particelle organiche.

Il presente studio suggerisce solamente che esiste una diretta contaminazione della neve nella Pianura Padana dall'attività da traffico veicolare e di conseguenza un importante deposito di elementi in tracce vicino alle strade più trafficate. I risultati ottenuti suggeriscono una messa appunto dei metodi utilizzati per poter continuare lo studio del particolato, in quanto risulta particolarmente interessante per stimare il contributo delle varie sorgenti inquinanti e per comprendere i fattori di rischio per le persone e per gli ecosistemi presenti nel territorio. La neve, sciogliendosi, infatti, favorisce l'interazione del particolato in essa contenuto con la biomassa. Inoltre, il particolato solido che, con lo scioglimento della neve si deposita sulle foglie o sugli alberi, può successivamente essere risospeso ed essere inalato dall'uomo.

Capitolo 9

Conclusioni

Le ricerche condotte durante il corso di Dottorato in Scienze della Terra dell'Università di Ferrara si inseriscono nelle misure previste dalla Direttiva 2008/50/CE relativa alla “*qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa*” [Direttiva 2008/50/CE, Parlamento EU], che ribadisce la necessità di ridurre l'inquinamento a livelli tali che limitino al minimo gli effetti nocivi sia per la salute umana che per l'ambiente nel suo complesso, cercando di migliorare le attività di monitoraggio e valutazione della qualità dell'aria, compresa la deposizione degli inquinanti [Decisione Parlamento Europeo e Consiglio UE n. 1600/2002/Ce del 22 luglio 2002].

L'obiettivo del progetto è stato lo sviluppo di una metodologia analitica per determinare la composizione chimica e morfologica del particolato emesso da diverse sorgenti in diverse aree dell'Italia.

I metodi tradizionali per l'analisi di elementi in tracce e metalli richiedono il campionamento di particolato raccolto su specifici filtri (teflon, quarzo, vetro, ecc.) e la preparazione dei campioni di particolato raccolto su filtro. Per analisi in ICP-MS, di solito, si prevede l'*estrazione* degli ioni inorganici in una soluzione acquosa con bagno ad ultrasuoni [EMEP, 1996], ma con le procedure d'indagine, mirate a determinare gli elementi presenti in bassissime concentrazioni (traccia ed ultra traccia), si possono avere perdite di campione per adesione al filtro. Dall'attività sperimentale è stata confermata la presenza di questa complicazione per analisi di elementi presenti in ultra traccia, mentre può essere trascurato per elementi in tracce, per i quali piccole perdite di campione possono essere considerate trascurabili. Non essendo garantita la completa *estrazione* del particolato dal filtro, il metodo analitico scelto, per la determinazione chimica del particolato ed analizzato in ICP-MS, è stato la *dissoluzione* del campione su piastra riscaldante, in diversi steps con HF, HNO₃ e H₂O₂. È stato, quindi, determinato un protocollo di preparazione del campione e di analisi che, con la minor quantità di reagenti, consentisse la completa dissoluzione di filtro e particolato raccolto, attraverso la dissoluzione acida.

Per analisi in ICP-MS ideali sono risultati essere filtri in fibra di quarzo, per i quali è garantita alta purezza e stabilità composizionale. Tali filtri sono risultati ottimi supporti di campionamento perché durante le analisi hanno un basso valore di fondo ed assicurano una buona riproducibilità dei bianchi. Sono state testate diverse tipologie di filtri in fibra di quarzo: Whatman QM-A (senza binder); Pallflex[®] Air Monitoring Tissuquartz[™] Filters 2500 QAT-UP (senza binder); SKC 225-1826 1.2µm R-100. In questo lavoro, i filtri sono stati disciolti e poi analizzati per i singoli elementi mediante ICP-MS. Tutti questi filtri si sono dimostrati idonei per la dissoluzione e l'analisi in ICP-MS. I risultati delle medie delle analisi chimiche per le tre tipologie di filtri testati, espressi in ppb, hanno mostrato che l'utilizzo dei filtri Whatman comporta una maggiore contaminazione in alcuni elementi, mentre possono essere considerati confrontabili i contributi dei filtri Pallflex[®] ed SKC, che risultano quindi, migliori del filtri Whatman.

Gli esiti di questo studio mostrano che l'analisi in plasma massa, mediante attacco acido su piastra riscaldante, è un metodo valido e riproducibile per la determinazione degli elementi in tracce nel particolato, utilizzando importi minimi di reagenti e riducendo i tempi di preparazione del campione. Questo metodo proposto fornisce, inoltre, ottimi risultati per i cationi maggiori (Na, Mg, K, Ca), come dimostrato confrontando i dati ottenuti dalle analisi degli stessi campioni di particolato, effettuati presso il centro ENEA di Trisaia, ma analizzati con un metodo di preparazione e analisi completamente diverso (estrazione del particolato dal filtro e analisi in ionocromatografia) (Capitolo 4 - paragrafo 4.2.1.).

Per analisi al SEM-EDS, invece, ideali sono risultati essere filtri a membrana in teflon, che grazie alla porosità precisa e ben distribuita, permettono la raccolta di una definita frazione dimensionale dell'aerosol. I filtri in teflon non risultano idonei per le analisi in ICP-MS, non essendo solubilizzabili, ma sono ideali per osservazioni ed analisi al SEM-EDS, perché la tessitura della membrana del filtro è poco rilevata e, inoltre, non essendo costituiti da silicio, permettono di poter riconoscere anche le particelle silicatiche.

E' bene ricordare, per analisi future, che, dopo i campionamenti di particolato da attività in cui la sostanza organica può essere presente in concentrazione elevata, i filtri devono essere immediatamente metallizzati per evitare il proliferare di muffe e batteri dopo la raccolta.

La metodologia esposta è stata utilizzata in diverse campagne di monitoraggio e campionamento di particolato solido aerodisperso, effettuate nel corso degli anni 2009 e 2010, per identificare il contributo naturale dell'aerosol in atmosfera.

La prima campagna sperimentale è stata effettuata all'interno del progetto MINNI per la "determinazione in campioni di PM₁₀ e PM_{2,5} della massa di particolato dovuto a fenomeni naturali, trasporto di sabbie desertiche, aerosol marino e risospensione eolica di materiale crostale e ad attività antropiche temporanee, cantieri edile e operazioni d'aratura" in collaborazione con ENEA di Bologna, per valutare se e di quanto le pratiche agricole, relative ad un intero ciclo agronomico legato alla coltivazione dei cereali, possono influire sull'incremento del particolato in atmosfera.

Il sito sperimentale è ubicato nelle aree agricole della Cooperativa Sorgeva nel Mezzano nella bassa Pianura Padana, in prossimità del mare Adriatico. E' stata scelta la bassa Pianura Padana come sito d'indagine in quanto area ad alta vocazione agricola. Le campagne di misura sono state effettuate nel 2009, durante le principali attività del ciclo agronomico del grano: in giugno durante l'attività della mietitura, in ottobre durante l'attività dell'aratura ed in novembre durante l'attività della semina. Il particolato è stato raccolto su filtro tramite impattori collocati su un braccio collegato ad un mezzo mobile, al fine di mantenerli all'interno della nube emissiva durante tutta la fase di prelievo e ad una distanza fissa dal mezzo agricolo di movimentazione e/o raccolta del grano.

Sui filtri campionati sono state fatte analisi morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDS) ed analisi chimiche quantitative in ICP-MS. I risultati di entrambe le analisi e di tutte e tre le campagne, hanno indicato uno scarso contributo emissivo del particolato durante queste pratiche agricole, perché costituito essenzialmente da particelle grossolane che ricadono facilmente al suolo. L'unica preoccupazione riscontrata è l'elevata presenza di materiale organico (pollini, spore, muffe e batteri), presente in alte percentuali in tutte e tre le campagne dimostrative, e caratterizzate da particelle di dimensioni molto piccole, la maggior parte inferiore a 2,5 µm. Questo potrebbe essere importante ai fini epidemiologici per la salute umana, soprattutto per la valutazione dei rischi sanitari, a cui sono esposte le persone che lavorano la terra e la popolazione residente nei paesi vicini alle aree agricole.

La seconda campagna sperimentale è stata effettuata all'interno del progetto sulla "Valutazione dei contributi antropici al particolato solido aerodisperso nell'area del Carso Triestino e nella bassa Pianura Padana" in collaborazione con l'Istituto Nazionale OGS di Trieste. La campagna ha previsto il monitoraggio ed il campionamento in quota del particolato solido aerodisperso, attraverso sorvoli con un velivolo CESSNA. Oltre a descrivere il particolato, questa campagna ha permesso di identificare, ove possibile, le sorgenti e monitorare l'emissione di particolato solido aerodisperso in atmosfera durante le attività delle pratiche agricole nella bassa Pianura Padana (giugno e luglio 2009) prima e dopo l'attività di mietitura, per valutare se quest'attività agricola può influire nell'incremento di particolato in quota; nel periodo di fermo e di ripresa del ciclo produttivo nella ferriera di Servola a Trieste (giugno e settembre 2009), per definire l'impatto dei contributi antropici. Per classificare il particolato campionato, è stata utilizzata la Microscopia Elettronica a Scansione con microanalisi a raggi X (SEM-EDS).

Nei dati ottenuti nella campagna della bassa Pianura Padana, le particelle presenti in quota non hanno risentito dell'attività agricola della mietitura, ciò è ben evidenziato dalle immagini al SEM, in cui si osserva una scarsa presenza in percentuale di particelle organiche. Questo permette di affermare che la pratica agricola della mietitura non crea danni all'incremento delle concentrazioni di particolato in atmosfera.

Nella campagna effettuata presso la città di Trieste, invece, la percentuale maggiore di particolato presente è risultata essere di origine carbonatica, che ha evidenziato una risospensione dall'erosione del suolo locale e non transfrontaliero, dovuta all'erosione del vento di cave carbonatiche a cielo aperto presenti nei rilievi a nord di Trieste. Sono state riscontrate anche particelle carboniose, probabilmente rilasciate dalla ferriera di Servola e dal traffico veicolare, ma non in percentuale rilevante. Nonostante ciò, dai dati ottenuti si può affermare che durante i campionamenti effettuati durante le attività della ferriera, la presenza (in percentuale) di particelle carboniose è maggiore rispetto alla concentrazione di queste particelle campionate durante il periodo di non attività della ferriera, probabilmente la ferriera non è la sola fonte antropica che contribuisce all'incremento del particolato in atmosfera. Bisogna, infatti, considerare l'elevato impatto da inquinamento navale, visto che il porto di Trieste è un grande porto industriale a ridosso della città e della ferriera di Servola. Sarebbe utile, in futuro, una campagna sperimentale per poter discriminare i diversi impatti antropici della zona.

La terza campagna sperimentale, è stata realizzata per il progetto MINNI nella "determinazione in campioni di PM_{10} e $PM_{2,5}$ della massa di particolato dovuto a fenomeni naturali, trasporto di sabbie desertiche, aerosol marino e risospensione eolica di materiale crostale e ad attività antropiche temporanee, cantieri edile e operazioni d'aratura" in collaborazione con ENEA di Bologna, per valutare eventuali contributi da spray marino e da sabbie sahariane in un'area a basso impatto antropico e considerata "sito di fondo".

La campagna di misura è stata effettuata nell'estate del 2010, dal 1° maggio al 2 luglio, presso il centro ENEA di Trisaia in provincia di Matera a 4 km dal mar Ionio. È stato scelto questo sito in quanto non soggetto ad attività industriali e per questo ottimo per indagare i contributi naturali del particolato solido aerodisperso. Il particolato è stato raccolto su filtri tramite impattori fissi per PM_{10} e $PM_{2,5}$ in continuo per 23 ore e 30 minuti per tutta la campagna. Sui filtri campionati sono state fatte analisi morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione ed analisi chimiche qualitative al SEM-EDS e quantitative in ICP-MS.

Dalle immagini al SEM, il maggior contributo del particolato è risultato essere di origine crostale e marina sia nella frazione fine che in quella grossolana, anche se nel mese di giugno

le concentrazioni di particolato sono state maggiori rispetto al resto del periodo di campionamento, a causa dell'evento sahariano (11 – 19 giugno 2010). Il contributo marino è evidente dall'elevata presenza di Sodio e dalla presenza di sali idrati. Si sono osservati anche concentrazioni di particelle di carbonati da risospensione locale di litologie carbonatiche delle montagne vicine al sito di campionamento, anche se non in quantità eccessive. Di notevole importanza, sia dalle osservazioni al SEM che dalle analisi in ICP-MS, le analisi hanno mostrato una scarsa presenza di elementi inquinanti, che permette di confermare lo scarso apporto da fattori antropici. Ciò permette di affermare che il sito di campionamento scelto è un buon sito di fondo per studiare il contributo del particolato in atmosfera, perché poco influenzato da attività antropiche.

Si può, quindi, confermare, che in aree che si affacciano sul mare, il contributo dei sali da spray marino è presente in alte concentrazioni e può influenzare l'aumento della concentrazione di particolato in atmosfera. Inoltre, soprattutto nelle aree del sud Italia, si è potuto constatare che l'arrivo delle sabbie sahariane contribuisce in larga parte all'aumento delle concentrazioni di particolato in atmosfera, superando i limiti consentiti dalla legge. Sarebbero opportune ulteriori analisi, anche in altre aree d'Italia, per studiare il contributo in percentuale che questi eventi straordinari creano sull'impatto emissivo del particolato in atmosfera.

Sono state, infine, testate procedure di campionamento e analisi della neve per definire il contributo che essa può apportare in termini di particolato, che può essere risospeso al momento dello scioglimento. La neve, depositata sulle superfici vegetali e sui rilievi più o meno verticali, tende a sciogliersi molto lentamente depositando il particolato che era in essa contenuto. Dopo lo scioglimento, queste particelle di dimensioni nanometriche possono essere risospese fornendo contributi più o meno significativi alla composizione dell'atmosfera nelle aree che sono state innevate. Abbiamo, quindi, voluto sviluppare una procedura con cui stimare tipologia e composizione del particolato contenuto nella neve e su tali basi stimare l'impatto che questi eventi meteorologici possono fornire sulla determinazione delle sorgenti del particolato.

Ai fini dello studio sono state selezionate due macroaree, una di pianura ed una montana, ed all'interno di queste macroaree contesti a basso ed elevato impatto antropico. Precisamente, per quanto riguarda l'area di pianura sono state scelte la città di Ferrara ed il Comune di Codigoro, per quanto riguarda l'area montana, nelle Dolomiti, settori più o meno prossimi a impianti di risalita con prelievi eseguiti in periodi di attività sciistica e non.

Dalle analisi sono emersi risultati interessanti, fra cui, la presenza significativa di particolato anche in aree a basso impatto antropico, una variazione delle percentuali di particolato fra le neviccate di inizio stagione rispetto a quelle di fine stagione e l'impatto sulla neve di eventi naturali estremi quali l'eruzione del vulcano islandese sul ghiacciaio Eyjafjallajökull. Questi dati consentono di affermare l'interesse nell'approfondire, con progetti specifici, i contributi delle neviccate al bilancio generale del particolato.

I risultati delle analisi hanno premesso di ottenere le seguenti conclusioni: la presenza di elementi alcalini indica l'impatto antropico del particolato, l'innevamento artificiale può influenzare lo sviluppo di micro organismi e accelerare il fenomeno di biodegrado sulle superfici lapidee ed influire su eventi di eutrofizzazione dei corpi lacustri per rapido accumulo di nutrienti azotati che in condizioni particolari possono favorire l'eutrofizzazione dei laghi montani e anche influire sulla salute degli sciatori, per cui questo aspetto merita approfondimenti. Sarebbe interessante eseguire dei bilanci per valutare l'impatto, sugli

ecosistemi montani e di pianura, delle componenti solubili del particolato e delle ricadute sulla biomassa, soprattutto per valutare gli apporti di nutrienti nei corpi idrici superficiali.

Le immagini al SEM-EDS hanno permesso l'identificazione morfologica di particelle silicatiche, allumosilicatiche, carbonatiche, metalliche e di origine organica delle particelle di dimensioni superiori al micron. Per stimare i contributi sulla composizione chimica del particolato nanometrico, i risultati in base al rapporto filtrato/sospeso hanno consentito di fornire indicazioni sulla composizione chimica del particolato inferiore a 0,45 μm , dimensione del filtro utilizzato per il filtraggio. Queste soluzioni naturali e filtrate analizzate in ICP-MS hanno permesso di verificare l'arricchimento in metalli nella frazione nanometrica (il cui rapporto è $> 1 \mu\text{m}$). Le analisi chimiche sono risultate un buon mezzo per conoscere il livello di contaminazione nelle aree urbane. Nonostante ciò, l'identificazione delle sorgenti è stata difficile, specialmente per quegli elementi in tracce che sono comunemente presenti anche nello sviluppo naturale.

Il presente studio suggerisce solamente che esiste una diretta contaminazione della neve dall'attività da traffico veicolare ed un importante incremento di elementi in traccia vicino alle strade più trafficate. I risultati ottenuti suggeriscono una messa appunto dei metodi utilizzati per poter continuare lo studio del particolato nella neve, in quanto essa risulta particolarmente interessante per stabilire i carichi critici, per stimare il contributo delle varie sorgenti inquinanti e per comprendere i fattori di rischio per le persone e per gli ecosistemi presenti nel territorio.

Bibliografia

- Agilent Technologies, 2000. ICP-MS systems. (www.chem.agilent.com/en-US/products/instruments/icp-ms/pages/gp455.aspx)
- AGRIT, 2008. Indagine Agrit 2008. Cereali nazionali verso il record di produzione.
- Aitken J.A., 1897. On some nuclei of cloudy condensation. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **39**(3): 15-25.
- Al-Maomani I.F., Daradkeh A.S., Haj-Hussein A.T., Yousef Y., Jaradat Q.M., Mumani K.A., 2005. Trace elements in daily collected aerosols in Al-Hashimya central Jordan. *Atmospheric Research* **73**(1-2): 87-100.
- Al-Masri M.S., Al-Kharfan K., Al-Shamali K., 2006. Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmospheric Environment* **40**: 753-761.
- Almeida S.M., Pio C.A., Freitas M.C., Reis M.A., Trancoso M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* **39**: 3127-3138.
- Amann M., Bertok I., Cabala R., Cofala J., Heyes C., Gyarfas F., Klimont Z., Schöpp W., Wagner F., 2005. A further emission control scenario for the Clean Air For Europe (CAFE) program presenting the detailed results of the scenario adopted by the European Commission. CAFE Report # 7. International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA). September 2005.
- Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini, F., Teteo F., 2002. Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sedimentary Geology* **151**: 273-292.
- Analitica Strumenti, 2009. Analitica strumenti, Catalogo 2009.
- Andersen A.A., 1966. Sampler for respiratory health hazard assessment. *American Industrial Hygiene Association Journal* **27**: 160-165.
- Anderson N., Strader R., Davidson C., 2003. Airborne reduced nitrogen: ammonia emissions from agriculture and other sources. *Environment International* **29**: 277-286.
- Aneja V.P., Murthy A.B., Battye W., Battye R., Benjey W.G., 1998. Analysis of ammonia and aerosol concentrations and deposition near the free troposphere at Mt. Mitchell, NC, U.S.A. *Atmospheric Environment* **32**: 353-358.
- Aneja V.P., Roelle P.A., Murray G.C., Southerland J., Erisman J.W., Fowler D., Asman W.A.H., Patni N., 2001. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. *Atmospheric Environment* **35**: 1903-1911.
- Aneja V.P., Nelson D.R., Roelle P.A., Walker J.T., 2003. Agricultural ammonia emissions and ammonium concentrations associated with aerosols and precipitation in the southeast United States. *Journal of Geophysical Research* **108** (D4): 4152.
- APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici), 2006. I quaderni della formazione ambientale – Aria. APAT, Servizio Stampa ed Editoria.
- APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici), 2007. Annuario dei dati ambientali 2007. Vademecum.
- ARPA Basilicata – bollettini agrometeorologici – (www.arpab.it/aria/qa.asp)
- ARPA Basilicata – bollettino quotidiano della qualità dell'aria – (www.arpab.it/aria/qa.asp)
- ARPA Basilicata – bollettini pollini e spore – (www.arpab.it/aerobiologia/bollettini.asp)
- ARPA Emilia Romagna, 2007. Liberiamo l'aria – Informazioni ambientali – Cosa sono le polveri. (www.arpa.emr.it/pubblicazioni/liberiamo/avvisi_12.asp?idlivello=831)
- ARPA Emilia Romagna – bollettini agrometeorologici – (www.arpa.emr.it/sim/?agrometeo)
- ARPA Emilia Romagna – bollettini palinologici – (www.arpa.emr.it/pollini)
- ARPA Emilia Romagna – calcolo dell'indice di aridità (www.arpa.emr.it/ia_siccita/download/Indici%20climatici.pdf)
- ARPA Emilia Romagna – rilevamento dell'inquinamento atmosferico nella provincia di Ferrara. (<http://service.arpa.emr.it/qualita-aria-2005/bollettino.aspx?prov=fe>)

- ARPA Emilia Romagna – Report sulle acque superficiali e sotterranee delle città dell’Emilia Romagna, 2009.
- ARPA Friuli Venezia Giulia – rilevamento dell’inquinamento atmosferico nella città di Trieste. (www.arpaweb.fvg.it/qariagis/)
- ARPAV Dolomiti – bollettini agrometeorologici – (www.arpa.veneto.it/bollettini/htm/dolomiti_meteo.asp)
- Artigliano A., Valdrè U., 1980. Microscopia elettronica a scansione e microanalisi – Parte I e II. Centro Stampa “Lo Scarabeo”. Bologna.
- Atlante Enciclopedia Geografica Garzanti, *Garzanti Ed.*, Milano, 1974.
- Attalea. Misure di particolato atmosferico mediante analizzatori ottici di massa. (www.attalea.it)
- Auer M., Wagenbach D., Wild E.M., Wallner A., Priller A., Miller H., Schlosser C., Kutschera W., 2009. Cosmogenic ^{26}Al in the atmosphere and the prospect of a $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ chronometer to date old ice. *Earth and Planetary Science Letters* **287**: 453-462.
- Baddock M.C., Zobeck T.M., Van Pelt R.S., Fredrickson E.L., 2011. Dust emissions from undisturbed, crusted playa surfaces: cattle trampling effects. *Aeolian Research* **3**: 31-41.
- Baker J.B., Southard R.J., Mitchell J.P., 2005. Agricultural dust production in standard and conservation tillage systems in the San Joaquin Valley. *Journal of Environmental Quality* **34**: 1260-1269.
- Baldacci S., Maio S., Viegi G., (Gruppo EPIAIR), 2009. Inquinamento atmosferico e salute umana, ovvero come orientarsi nella lettura e interpretazione di studi ambientali, tossicologici ed epidemiologici. *Epidemiologia & Prevenzione* **33**(6) suppl. 2: 1-72.
- Barsanti P., Briganti G., Marri P., Vitali L., 2008. Metodologie per la determinazione dei fattori di emissione degli aerosol marini primari. Rapporto Tecnico ENEA, RT/2008/8/ACS.
- Baraud L., Tessier D., Aaron J.J., Quisefit J.P., Pinart J., 2003. A multi-residue method for characterization and determination of atmospheric pesticides measured at two French urban and rural sampling sites. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **377**: 1148-1152.
- Barbante C., Boutron C.F., Moreau A.L., Ferrari C., Van de Velde K., Cozzi G., Turetta C., Cescon P., 2002. Seasonal variations in nickel and vanadium in Mont Blanc snow and ice dated from the 1960s and 1990s. *Journal of Environment Monitoring* **4**: 960-966.
- Barbante C., Boutron C.F., Morel C., Ferrari C., Jaffrezo J.L., Cozzi G., Gaspari V., Cescon P., 2003. Seasonal variations of heavy metals in central Greenland snow deposited from 1991 to 1995. *Journal of Environment Monitoring* **5**: 328-335.
- Barbante C., Schwikowski M., Doring T., Gaggeler H.W., Shottered U., Tobler L., Van de Velde K., Ferrari C., Cozzi G., Turetta A., Rosman K., Bolshov M.A., Capodaglio G., Cescon P., Boutron C.F., 2004. Historical record of European emission of heavy metal to the atmosphere since the 1650s from alpine snow/ice cores drilled near Monte Rosa, *Environmental Science and Technology* **38**: 4085-4090.
- Barbante C., Van de Velde K., Cozzi G., Capodaglio G., Cescon P., Planchon F., Hong S., Ferrari C., Boutron C.F., 2001b. Post-World War II uranium changes in dated Mont Blanc ice and snow. *Environmental Science and Technology* **35**(20): 4026-4030.
- Barbante C., Veysseyre A., Ferrari C., Van de Velde K., Morel C., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G., Boutron C.F., 2001a. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium. *Environmental Science and Technology* **35**: 835-839.
- Barbucci R., Sabatini A., Dapporto P., 1998. Tavola periodica e proprietà degli elementi. Firenze, Edizione V. Morelli.
- Barrie L., Lindburg S., Chen W., Ross H., Arimoto R., Church T., 1987. On the concentrations of trace metals in precipitation. *Atmospheric Environment* **21**: 113-1135.
- Barrie L., Vet R.J., 1984. The concentration and deposition of acidity major ions and trace metals in the snowpack of the eastern Canadian shield during the winter of 1980-1981. *Atmospheric Environment* **18**: 1459-1469.

- Barth S., Oberli F., Meier M., Blattner P., Bargossi G.M., Di Battistini G., 1993. The evolution of a calc-alkaline basic to silicic magma system: Geochemical and Rb-Sr, Sm-Nd, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic evidence from the Late Hercynian Atesina-Cima d'Asta volcano-plutonic complex, northern Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(17): 4285-4300.
- Bartolini C., Bernini M., Carloni G.C., Costantini A., Federici P.R., Gasperi G., Lazzarotto A.D., Marchetti M., Papani G., Pranzini G., Rau A., Vercese P.L., Castalfino O., Francavilla F., Sabdrelli F., 1983. Carta neotettonica dell'Appennino Settentrionale – Note illustrative. *Bollettino della Società Geologica Italiana* **101**: 523-549.
- Batel W., 1976. Staubemission, Staubimmission und Staubbekämpfung beim Mährescher. *Grundl. Landtechnik* Bd. **26**: 205– 248.
- Becklake M., Broder I., Chan-Yeung M., Dosman J.A., Ernst P., Herbert F.A., Kennedy S., Warren C.P., 1996. Recommendations for reducing the effect of grain dust on the lungs. *Canadian Medical Association Journal* **155**: 1399-1403.
- Beirle S., Platt U., Wagner T., 2004. University of Heidelberg's Institute for Environmental Physics.
- Bell M.L., Davis D.L., Gouveia N., Borja-Aburto V.H., Cifuentes L.A., 2006. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. *Environmental Research* **100**(3): 431-440.
- Berico M., Malaguti A., Lorenzelli R., Serra F., Tonelli C., 2010. Nuova metodologia per la stima del fattore emissivo delle polveri da lavorazioni in agricoltura. RT/2010/37/ENEA. ISSN/0393-3016.
- Bettinelli M., Spezia S., Baroni U., Bizzarri G., 1998. Determination of trace elements in power plant emissions by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison with other spectrometric techniques. *Microchemical Journal* **59**: 203-218.
- Bianchini G., Laviano R., Lovo S., Vaccaro C., 2001. Chemical mineralogical characterisation of clay sediments around Ferrara: a tool for an environmental analysis. *Applied Clay Sciences* **21**: 165-176.
- Biggeri A., Barbone F., Lagazio C., Bovenzi M., Stanta G., 1996. Air pollution and lung cancer in Trieste, Italy: spatial analysis of risk as a function of distance from sources. *Environmental Health Perspectives* **104**(7): 750-754.
- Blais J.M., Schindler D.W., Muir D.C.G., Sharp M., Donald D., Lafrenière M., Braekevelt E., Strachan W.M.J., 2001a. Melting glaciers are a dominant source of persistent organochlorines to subalpine Bow Lake in Banff National Park, Canada. *Ambio* **30**: 410-415.
- Blais J.M., Schindler D.W., Muir D.C.G., Kimpe L.E., Donald D., Rosenberg B., 1998. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature* **395**: 585-588.
- Blais J.M., Schindler D.W., Sharp M., Braekevelt E., Lafrenière M., McDonald K., Muir D.C.G., Strachan W.M.J., 2001b. Fluxes of semi-volatile organochlorines in Bow Lake, a remote high altitude, glacier-fed sub-alpine lake in the Canadian Rocky Mountains. *Limnology and Oceanography* **46**: 2019-2031.
- Bodria L., Pellizzi L., Piccarolo P., 2006. Meccanica Agraria. Volume I. Il trattore e le macchine operatrici. *Edagricole*, Bologna.
- Bogman P., Cornelis W., Rollé H., Gabriels D., 2007. Prediction of PTS and PM₁₀ emissions from agricultural operations in Flanders, Belgium. DustConf 2007, a call to stakeholders and governments. April 23 - 24, 2007, Maastricht, The Netherlands.
- Bondesan M., Castellani F., 1980. Dati preliminari sulla neo-tettonica dei Fogli 65 (Adria), 76 (Ferrara) e 77 (Comacchio). Estratto da contributi preliminari alla realizzazione della Carta Neotettonica d'Italia, pubbl. N. 356 del Progetto Finalizzato Geodinamica.
- Borgese F., 1993. Gli elementi della tavola periodica. Rinvenimento, proprietà, usi. Prontuario chimico, fisico, geologico. Roma, CISU.
- Bosellini A., 1996. Geologia delle Dolomiti. *Athesia*.
- Bosellini A., 2002. Dinosaurs "re-write" the geodynamics of the eastern Mediterranean and Paleogeography of the Apulian Platform. *Earth Science Reviews* **59**: 211-234.

- Botlaguduru V.S.V., Wanjura J.D., McGee R.O., 2010. Comparison of AERMOD and ISCST3 emission factors for PM from cotton harvesting. Beltwide Cotton Conferences, New Orleans, Louisiana, January 4-7, p.611-621.
- Boutron C.F., Görlach U., Candelone J.P., Bolshov M.A., Delmas R.J., 1991. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* **353**: 153-156.
- Boutron C.F., Vandal G.M., Fitzgerald W.F., Ferrari C.P., 1998. A forty year record of mercury in central Greenland snow. *Geophysical Research Letters* **25**(17): 3315-3318.
- Bowen H.J.M., 1979. Environmental chemistry of the elements. New York, NY: Academic Press, Inc.
- Brasseur G., Orlando J., Tyndall G., 1999. Atmospheric Chemistry and Global Change. *Topics in Environmental Chemistry*. Oxford University Press, New York, 654.
- Brunekreef B., Holgate S.T., 2002. Air pollution and health. *Lancet* **360**: 1233-1242.
- Buonauro G., 2005. Particulate matter modeling. Ambiente e Diritto. (www.ambientediritto.it/dottrina/Politiche%20energetiche%20ambientali/politiche%20e.a/modellistica_buonauro.htm)
- Busetti M., Volpi V., Barison E., Giustiniani M., Marchi M., Ramella R., Wardell N., Zanolla C., 2006. Cenozoic seismic stratigraphy and tectonic evolution of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic). *GeoActa*, Atti del convegno "ADRIA 2006 – International Geological Congress on Adriatic area", Urbino, 19 –20 maggio 2006.
- California Air Resources Board, 1986-1994. California Air Quality Data. Quarterly summaries. Technical Support Division. California Air Resources Board, Sacramento, CA.
- Candelone J.P., Hong S., Pellone C., Boutron C.F., 1995. Industrial revolution changes in large scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere for heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *Journal of Geophysical Research* **100**(16): 605-616.
- Cao J.J., Lee S.C., Chow J.C., Watson J.G., Ho K.F., Zhang R.J., 2007. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China. *Journal of Geophysical Research* **112**: D22S11.
- CARB, 2003. California Air Resource Board (CARB) emission inventory. Sections 7.4 and 7.5. (www.arb.ca.gov/ei/areasrc/fullpdf/full7-5.pdf)
- Carta Geologica di Pianura dell'Emilia Romagna, a colori in scala 1:250.000 – Ed. Regione Emilia Romagna, Servizio Geologico, Sismico dei Suoli, 1999.
- Cassel T., Trzepla-Nabaglo K., Flocchini R., 2003. PM10 Emission factors for harvest and tillage of row crops. In: 12th International Emission Inventory Conference "Emission Inventories – Applying New Technologies", San Diego, April 29-May 1, 2003.
- Castaldini D., Gasperi G., Panizza M., Pellegrini M., 1979. Neotettonica dei Fogli 74 (Reggio nell'Emilia) e 75 (Mirandola) nell'intervallo da 18.000 B.P. all'Attuale (interv. V). CNR - Progetto Finalizzato Geodinamica, Nuovi contributi alla realizzazione della Carta Neotettonica di Italia, Pubbl., **251**: 317-332.
- Castellarin A., Zucchi M.L., 1966. La successione stratigrafica paleocenica ed eocenica nei dintorni di Opicina. *Studi Trentini di Scienze Naturali*, sez. A, **43**: 275-325.
- Catalogo Regionale dei tipi di suolo della Pianura Emiliano – Romagnola. Delineazione n.217.
- Cavalli S., Sarzanini C., 2004. IC: Attualità, Evoluzione e Prospettive, Morgan Ed. Tecniche.
- Chan-Yeung M., Ashley M.J., Grzybowski S., 1978. Grain dust and the lungs. *Canadian Medical Association Journal* **118**: 1271-1274.
- Chan Y.C., Simpson R.W., Mctainsh G.H., Vowles P.D., Cohen D.D., Bailey G.M., 1997. Characterization of chemical species in PM_{2,5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane Australia. *Atmospheric Environment* **31**: 2061-2080.
- Chao T.T., Sanzolone R.F., 1992. Decomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration* **44**(1-3): 65-106.
- Charlson R.J., Schwartz S.E., Hales J.M., Cess R.D., Coakley J.A., --hansen J.E., 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* **255**: 423-430.

- Chepil W.S., 1956. Influence of moisture on erodibility of soil by wind. *Soil Science of America Proceedings* **20**: 288-292.
- Chow J.C., Watson J.G., Lu Z., Lowenthal D.H., Frazier C.A., Solomon P.A., 1996. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment* **30**: 2079-2112.
- Chumbley S. Understanding how the SEM works and how to use it on a college level (<http://mse.iastate.edu/microscopy/college.html>)
- Ciaranfi N., Pieri P., Ricchetti G., 1988. Note alla carta geologica delle Murge e del Salento (Puglia centro-meridionale). *Memorie della Società Geologica Italiana* **41**: 449-460.
- Clausnitzer H., Singer M.J., 1997. Intensive land preparation emits respirable dust. *California Agriculture* **51**, 27-30.
- Clausnitzer H., Singer M.J., 2000. Environmental influences on respirable dust production from agricultural operations in California. *Atmospheric Environment* **34**: 1739-1745.
- Clayton B.H., Brisbin J.A., Sutton K.L., Caruso J.A., 2000. New approaches for elemental speciation using plasma mass spectrometry. *American Laboratory* **32**(3): 17-32.
- Coffaro G., Danelutti C., Ferrara R., Guadagnino R., 2006. PM₁₀, istruzioni per l'uso. A cura di Legambiente Padova.
- Colizza E., Cucchi F., Ulcigrai F., 1989. Caratteristiche geolitologiche e strutturali del Membro di Rupingrande della Formazione dei Calcari del Carso triestino. *Boll. Soc. Adr. Sc.*, LXXI, 29-46.
- Colombo D., 2000. Corso di metallurgia ei metalli non ferrosi: trattamento criogenico della lega al 7020 (www.ing.unitn.it/~colombo/7020MANU/MICROSCOPIA_OTTICA.htm).
- Conner W.D., Bennett R.L., Weathers W.S., Wilson W.E., 1991. Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Triangle Park. *Journal of the Air and Waste Management Association* **41**: 154-160.
- Contini D., Genga A., Cesari D., Siciliano M., Donateo A., Bove M.C., Guascito M.R., 2010. Characterisation and source apportionment of PM₁₀ in an urban background site in Lecce. *Atmospheric Research* **95**: 40-54.
- Corradini C., Dalfiume M., Favale B., 1977. On the origin of aerosol in an agricultural area of the Po Valley. *Journal of Aerosol Science* **8**, 231-236.
- Correia A., Freydier R., Delmas R.F., Simoes J.C., Taupin J.D., Dupré B., Artaxo P., 2003. Trace elements in South America aerosol during 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350 m asl). *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**: 1337-1352.
- Corriere della Sera "Islanda: il risveglio del vulcano". (www.corriere.it/gallery/esteri/03-2010/vulcano/1/islanda-risveglio-vulcano_5ee87498-34d7-11df-b226-00144f02aabe.shtml#1)
- Covert D.S., Kapustin V.M., Quinn P.K., Bates T.S., 1992. New particle formation in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research* **97**:20581-20589.
- Cowherd Jr. C., Axetell Jr. K., Guenther C.M., Jutze G.A., 1974. Development of emission factors for fugitive dust sources, USEPA-450/3-74-037. United States Environmental Protection Agency (USEPA), Research Triangle Park, NC.
- Cuscino Jr. T.A., Kinsey J., Hackney R., Bohn R., Roberts R.M., 1981. The role of agricultural practices in fugitive dust emissions, MRI project no. 4809-L. California Air Resources Board (CARB), Sacramento, CA.
- Dahneke B.E., 1983. (ed) Measurement of suspended particles by quasi-elastic light scattering. Ed. Wiley, New York, 570 pp.
- Date A.R., Gray A.L., 1989. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie, ISBN 0-216-92488-X.
- De Berardis B., Paoletti L., 1999. La frazione fine del particolato aereodisperso: un inquinante di crescente rilevanza ambientale e sanitaria. Metodologie di raccolta e caratterizzazione delle singole particelle. *Ann. Ist. Super Sanità* **35**(3): 449-459.

- De Viscaya-Ruiz A., Gutiérrez-Castillo M.E., Uribe-Ramirez M., Cebrián M.E., Mugica-Alvarez V., Sepúlveda J., Rosas I., Salinas E., Garcia-Cuéllar C., Martínez F., Alfaro-Moreno E., Torres-Flores V., Osornio-Vargas A.H., Sioutas C., Fine P.M., Singh M., Geller M.D., Kuhn T., Miguel A.H., Eiguren-Fernandez A., Schiestl R.H., Reliene R., Froines J., 2006. Characterization and in vitro biological effects of concentrated particulate matter from Mexico City. *Atmospheric Environment* **40**: S583-S592.
- Decisione del 16 gennaio 2003 - Commissione - sugli orientamenti per un metodo di riferimento provvisorio per il campionamento e la misurazione delle PM_{2,5} in applicazione della Direttiva 1999/30/CE (notificata con il numero C(2003) 10) (Testo rilevante ai fini del SEE) (2003/37/CE). Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n°12 del 17 gennaio 2003.
- Decisione Parlamento Europeo e Consiglio UE n. 1600/2002/Ce del 22 luglio 2002 - Sesto programma comunitario di azione in materia di ambiente. *GUCE* (Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea) 10 settembre 2002 n. L 242.
- Declaration by the commission accompanying the adoption of the new directive on ambient air quality and cleaner air for Europe. (<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?Type=TA&Reference=P6-TA-2007-0596&language=EN>)
- Decreto Legislativo 4 agosto 1999, n. 351. Attuazione della Direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente. Gazzetta Ufficiale n°241 del 13 ottobre 1999.
- Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n. 155. Attuazione della Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa (10G0177). Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n°216 del 15 settembre 2010. Supplemento Ordinario n. 217.
- Decreto Ministeriale 15 aprile 1994. Norme tecniche in materia di livelli e di stati di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane, ai sensi degli articoli 3 e 4 del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203 e dell'arti. 9 del D.M. 20 maggio 1991. Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n°107 del 10 maggio 1994.
- Decreto Ministeriale 21 aprile 1999, n. 163. Regolamento recante norme per l'individuazione dei criteri ambientali e sanitari in base ai quali i sindaci adottano le misure di limitazione della circolazione. Gazzetta Ufficiale n°135 dell'11 giugno 1999.
- Decreto Ministeriale 25 novembre 1994. Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinamenti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994 (Abrogato dall'art. 13 del Decreto Legislativo 4 agosto 1999, n. 351, con decorrenza dalla data di entrata in vigore dello stesso Decreto Legislativo n. 351 del 1999.). Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n°290 del 13 dicembre 1994.
- Decreto Ministeriale 2 aprile 2002, n.60. Recepimento della Direttiva 1999/30/CE del consiglio del 22 aprile 1999. Documento 402H0060.000 di Origine Nazionale, emanato da: Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale Supplemento Ordin. n°87 del 13/04/2002.
- Di Matteo, A., 2010. I temporeggiatori: la crisi uccide l'agricoltura e loro aspettano. *Agricoltura* 14 ottobre 2010. – per immagine dust agricolo, Capitolo 1
- Direttiva 1999/30/CE: Direttiva del Consiglio 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. Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n°163 del 29 giugno 1999. Testo coordinato con la Decisione della Commissione n°744 del 17 ottobre 2001.
- Direttiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 maggio 2008. Qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.
- Direttiva Quadro 96/62/CE del 27 settembre 1996. Consiglio - in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente. Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n°296 del 21 novembre 1996.
- Direttiva UFAFP 09 luglio 2002. Protezione dell'aria sui cantieri edili. (www.admin.ch/cp/i/3d2a93b6_1@fwsrvg.bfi.admin.ch.html)
- Dockery D.W., Stone P.H., 2007. Cardiovascular risks from fine particulate air pollution. *The New England Journal of Medicine* **356**: 511-513.

- Donald D.B., Syrgiannia J., Crosley R.W., Holdsworth G., Muir D.C.G., Rosenberg B., Sole A., Schindler D.W., 1999. Delayed deposition of organochlorine pesticides at a temperate glacier. *Environmental Science and Technology* 33: 1794-1798.
- Donham K.J., Thelin A., 2006. Agriculture Medicine: occupational and environmental health for the health professions. *Blackwell Publishing Asia, Victoria, Australia*, p.429.
- Dossi C., Ciceri E., Giussani B., Pozzi A., Galgaro A., Viro A., Vigano A., 2007. Water and snow chemistry of main ions and trace elements in the karst system of Monte Pelmo massif (Dolomites, Eastern Alps, Italy). *Marine & Freshwater Research* 58: 649-656.
- Driscoll C.T., Whitall D., Aber J., Boyer E., Castro M., Cronan C., Goodale C.L., Groffman P., Hopkinson C., Lambert K., Lawrence G., Ollinger S., 2003. Nitrogen pollution in the northeastern United States: sources, effects, and management options. *BioScience* 53: 357-374.
- Drobne K., 2000. The north-western part of the Adriatic Carbonate platform from the K7T boundary to the Flysch deposition during Paleocene-Eocene. In: Carulli, G.B., & Longo Salvador, G., (eds) Riassunti delle comunicazioni orali e dei poster. 80° Riunione Estiva. Trieste, 6-8 settembre 2000: 231-232.
- Duan J., Ren J., Qin X., Li Y., 2007. Heavy metal concentrations and seasonal variations in snow of Mount Everest Region. *Acta Geographica Sinica* 62(1): 22-29.
- Ebdon L., Fisher A.S., Worsfold P.J., 1994. Determination of arsenic, chromium, selenium and vanadium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using on-line elimination of interference and pre-concentration by flow injection. *Analytical Atomic Spectrometry* 9: 611-614.
- Economia & Ambiente, 2011. Il paradosso delle polveri sottili. By EconomiAmbiente 1 luglio 2011 – (www.economiambiente.com/?p=71) – per immagine polveri in atmosfera, Capitolo 1
- Edwards N. T., 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment: a review. *Journal of the Environmental Quality* 12: 427-441.
- EEA-ETC/ACC Technical Paper 2005/2008. Map of PM10 concentrations in WCE and SEE, 2003, showing the 36th highest daily values at urban background sites superimposed on rural concentrations. Maps constructed from measurements and model calculations. (www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/map-of-pm10-concentrations-in-wce-and-see-2003-showing-the-36th-highest-daily-values-at-urban-background-sites-superimposed-on-rural-concentrations-maps-constructed-from-measurements-and-model-calculations-eea-etc-acc-technical-paper-2005-2008)
- Eith C., Kolb M., Seubert A., Viehweger K.H., 2001. Practical Ion Chromatography - An Introduction, Metrohm, Herisau.
- EMEP 1996. EMEP/MSC-W Report 1/96, July 1996. "Transboundary air pollution in Europe. MSC-W Status Report 1996. Part 1: Estimated dispersion of acidifying agents and of near surface ozone and Part 2: Numerical addendum". Editors: Kevin Barrett and Erik Berge.
- EMEP/EEA (European Environment Agency), 2009. Air pollutant emission inventory guidebook. (www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009)
- EMEP/EEA, 2009. Emission inventory guidebook. NFR: 4.D, Crop production and agricultural soils.
- EN 14907:2005. Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM_{2,5} mass fraction of suspended particulate matter in Ambient air.
- Enciclopedia delle Scienze, Milano, 2005. *Inversione atmosferica e troposfera*.
- Englert N., 2004. Fine particles and human-health - a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters* 149(1-3): 235-242.
- EPA, 2008. What is PM? (www.epa.gov/NE/airquality/pm-what-is.html)
- Erisman J.W., Grennfelt P., Sutton M., 2003. The European perspective on nitrogen emission and deposition. *Environment International* 29: 311-325.
- Erisman J.W., Bleeker A., Hensen A., Vermeulen A., 2008. Agricultural air quality in Europe and the future perspectives. *Atmospheric Environment* 42, 3209-3217.
- Ernè C., 2006. Inquinamento della Ferriera, polveri e idrocarburi sulle case vicine. *Il Piccolo*.

- Eurispes, 2008. Rapporto 2008 sugli incendi boschivi in Italia. Corpo Forestale dello Stato Italiano “antincendio boschivo”. (<http://antincendiboschivo.it/blog/2009/02/14/incendi-boschivi-2008-eurispes>)
- European Commission – Health & Consumer Protection Directorate - General (Risk assessment), 2005. New evidence of air pollution effects on human health and the environment. *SCHER*.
- European Environmental Agency, 2007. Air Pollution in Europe 1990-2004. *EEA Report No 2/2007*, Copenhagen.
- European Parliament legislative resolution of 11 December 2007 on the Council common position for adopting a directive of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe. (16477/1/2006 – C6-0260/2007 – 2005/0183(COD)). (www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?Type=TA&Reference=P6-TA-2007-0596&language=EN)
- European Parliament adopted at second reading on 11 December 2007 with a view to the adoption of Directive 2008/.../EC of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe. (P6_TC2-COD(2005)0183) (www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?Type=TA&Reference=P6-TA-2007-0596&language=EN)
- European Space Agency (ESA), 2004. Global air pollution map produced by Envisat’s SCIAMACHY. (www.esa.int/esaCP/SEM340NKPZD_Protecting_1.html)
- FAI Instruments s.r.l. Via Aurora, 25 - 00010 FONTE NUOVA (Roma) (www.fai-instruments.it)
- Fang G.C., Wu Y.S., Huang S.H., Rau J.Y., 2005. Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000-2004. *Atmospheric Environment* **39**: 3003-3013.
- Faulkner W.B., Goodrich L.B., Botlaguduru V.S.V., Capareda S.C., Parnell C.B., 2009. Particulate matter emission factors for almond harvest as a function of harvester speed. *Journal of Air and Waste Management Association* **59**: 943-949.
- Feliziani G., 2009. De Innevamento artificiale. L’opinione. *MeteoLive.it* (<http://meteolive.leonardo.it/news/L-vostri-articoli/10/-De-Innevamento-artificiale-l-opinione/27626/>)
- Fenn M.E., Haeuber R., Tonnesen G.S., Baron J.S., Grossman C.S., Hope D., Jaffe D.A., Copeland S., Geiser L., Rueth H.M., Sickman J.O., 2003. Nitrogen emissions, deposition, and monitoring in the Western United States. *BioScience* **53**: 391-403.
- Ferrari G., 2010. Catalogo. (www.gianniferrari.com)
- Flament P., Deboudt K., Cachier H., Chatenet B., Mériaux X., 2011. Mineral dust and carbonaceous aerosols in West Africa: source assessment and characterization. *Atmospheric Environment* **45**: 3742-3749.
- Flocchini R.G., Cahill T.A., Matsumura R.T., Carvacho O., Lu Z., 1994. Study of fugitive PM₁₀ emissions for selected agricultural practices on selected agricultural soil. SJV Grant File # 20960. University of California, Davis, CA.
- Flocchini R.C., Higashi R.M., Fan T.W., 2005. Agricultural sources of PM₁₀ and ozone precursors. *Land, Air and Water Resources*. University of California.
- Flocchini R.G., James T.A., Ashbaugh L.L., Brown M.S., Carvacho O.F., Holmén B.A., Matsumura R.T., Chris K.T., 2001. Sources and sinks of PM₁₀ in the San Joaquin Valley, final report. USDA – special research grants program. Contract Nos. 94-33825-0383 and 98- 38825-6063. Davis, CA: University of California at Davis.
- Focus, 2006. Foto scattata dagli astronauti della Stazione Spaziale Internazionale mentre tenevano d’occhio una delle aree più critiche d’Europa per l’inquinamento dell’aria.
- Forstner U., Wittmann G., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer, Berlin.
- Franz T.P., Eisenreich S.J., 1998. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environmental Science and Technology* **32**: 1771-1778.
- Friedlander S.K., Pui D.Y.H., 2003. Emerging issues in nanoparticle aerosol science and technology (NAST). *NSF Workshop Report*.
- Friedrichs K.H., Behrendt H., 1993. Preliminary results of ambient measurement with a multistage impactor. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **25**: 405-410.

- Fromme H., Diemer J., Dietrich S., Cyrus J., Heinrich J., Lang W., Kiranoglu M., Twardella D., 2008. Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air. *Atmospheric Environment* **42**, 6597-6605.
- Funk R., Reuter H.I., 2004. Dust production from arable land caused by wind erosion and tillage operations. In: Eurosoil 2004, September 4th to 12th, Freiburg, Germany. Abstracts: 254; Freiburg (Albert-Ludwigs-University).
- Funk R., Reuter H.I., Hoffmann C., Engel W., Öttl D., 2008. Effect of moisture on fine dust emission from tillage operations on agricultural soils. *Earth Surface Processes and Landforms* **33**: 1851-1863.
- Gabrielli P., Barbante C., Boutron C.F., Cozzi G., Gaspari V., Planchon F., Ferrari C., Cescon P., 2005a. Variations in atmosphere trace elements in Dome C (East Antarctica) ice over the last two climatic cycles. *Atmospheric Environment* **39**: 6420-6429.
- Gabrielli P., Cozzi G., Torcini S., Cescon P., Barbante C., 2008. Trace elements in winter snow of the Dolomites (Italy): a statistical study of natural and anthropogenic contributions. *Chemosphere* **72**: 1504-1509.
- Gaffney P., Yu H., 2003. Computing agricultural PM₁₀ fugitive dust emissions using process specific emission rates and GIS. In: 12th International Emission Inventory Conference "Emission Inventories – Applying New Technologies", San Diego, April 29-May 1, 2003.
- Galloway J.N., Likens G.E., 1981. Acid precipitation: the importance of nitric acid. *Atmospheric Environment* **15**: 1081-1085.
- Galloway J.N., 1995. Acid deposition: perspectives in time and space. *Water, Air and Soil Pollution* **85**: 15-24.
- Galloway J.N., Aber J.D., Erisman J.W., Seitzinger S.P., Howarth R.W., Cowling E.B., Cosby B.J., 2003. The nitrogen cascade. *BioScience* **53**: 341-356.
- Gasperi G., Pellegrini M., 1985. Lineamenti geologici della Pianura Padana in riferimento all'area del Delta del fiume del Po. Il Delta del Po – Sezione Geologica (Atti della tavola rotonda, Bologna 1982). Bologna, 3-19.
- GEASS. www.geass.com
- Genge M.J., Engrand C., Gounelle M., Taylor S., 2008. The classification of micrometeorites. *Meteoritic and Planetary Science*.
- Germani M.S., Buseck P.R., 1991. Automated scanning electron microscopy for atmospheric particles analysis. *Analytical Chemistry* **63**: 2232-2237.
- Gibbs S.G., Green C.F., Tarwater P.M., Scarpinc P.V., 2004. Airborne antibiotic resistant and nonresistant bacteria and fungi recovered from two swine herd confined animal feeding operations. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **1**(11):699-706.
- Glauert A.M., 1988. Practical methods in electron microscopy. *Elsevier*.
- Goldstein J.I., Yakowitz H., 1975. Practical Scanning Electron Microscopy. *Plenum Press*, New York.
- Goldstein J.I., Newbury D.E., Joy D.C., Echlin P., Lyman C.E., Lifshin E., 1981. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. *Plenum Press*.
- Gomišček B., Hauck H., Stopper S., Preining O., 2004. Spatial and temporal variation of PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and particle number concentration during the AUPHEP-project. *Atmospheric Environment* **38**: 3917-3934.
- Goodrich L.B., 2006. A PM₁₀ emission factor for free stall dairies. Unpublished Master of Science Thesis. College Station, TX: Texas A&M University, Department of Biological and Agricultural Engineering.
- Goodrich L.B., Faulkner W.B., Capareda S.C., Krauter C., Parnell C.B., 2009. Particulate matter emissions from reduced-pass almond sweeping. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* **52**: 1669-1675.
- Goossens D., Gross J., Spaan W., 2001. Aeolian dust dynamics in agricultural land areas in lower Saxony, Germany. *Earth Surface Processes and Landforms* **26**, 701-720.
- GRAL, 2010. Graz Lagrangian Model. Version 4.10. (http://pandora.meng.auth.gr/mds/showlong.php?id=133&MTG_Session=a5e660c7a669563aaeb6bccd4b87d19)

- Grantz D.A., Garner J.H.B., Johnson D.W., 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International* **29**(2-3): 213-239.
- Green L.C., Armstrong S.R., 2003. Particulate matter in ambient air and mortality: toxicological perspectives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **38**(3): 326-335.
- Greenwald R., Bergin M.H., Xu J., Cohan D., Hoogenboom G., Chameides W.L., 2006. The influence of aerosols on crop production: a study using the CERES crop model. *Agricultural Systems* **89**, 390-413.
- Gröllert C., Kasper A., Puxbaum H., 1997. Organic compounds in high alpine snow. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **67**: 213-222.
- Grosso A., 2011. Porcherie emesse dai cannoni da neve? MetoLive.it (<http://meteolive.leonardo.it/news/In-primo-piano/2/Porcherie-emesse-dai-cannoni-da-neve-/35054/>)
- Gu J., Bai Z., Li W., Wu L., Liu A., Dong H., Xie Y., 2011. Chemical composition of PM_{2.5} during winter in Tianjin, China. *Particuology* IN PRESS.
- Gualtieri M., Mantecca P., Corvaja V., Longhin E., Perrone M.G., Bolzacchini E., Camatini M., 2009. Winter fine particulate matter from Milan induces morphological and functional alterations in human pulmonary epithelial cells (A549). *Toxicology Letters* **188**(1): 52-62.
- Guieu C., Loye-Pilot M.D., Ridame C., Thomas C., 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: some biogeochemical implications for the Western Mediterranean sea. *Journal of Geophysical Research* **107**, 10.1029/2001JD000582.
- Guinot B., Cachier H., Oikonomou K., 2007. Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**: 1657-1670.
- Halstensen A.S., Nordby K.C., Wouters I.M., Eduard W., 2007. Determinants of microbial exposure in grain farming. *Annals of Occupational Hygiene* **51**: 581-592.
- Harrison R.M., Jones M., Collins G., 1999. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* **33**: 309-321.
- Harrison R.M., Smith D.J.T., Kibble A.J., 2004. What is responsible for the carcinogenicity of PM_{2.5}?. *Occupational and Environmental Medicine*, **61**: 799-805.
- Hautala E.L., Rekilä R., Tarhanen J., Ruuskanen J., 1995. Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses. *Environmental Pollution* **87**(1): 45-49.
- Heal M.R., Hibbs L.R., Agius R.M., Beverland L.J., 2005. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, U.K. *Atmospheric Environment* **39**: 1417-1430.
- Health Effects Institute, 2002. Understanding the health effects of components of the particulate matter mix: progress and next steps. HEI Perspectives. Health Effect Institute, Boston MA.
- Herbert B.M.J., Halsall C.J., Fitzpatrick L., Villa S., Jones K.C., Thomas G.O., 2004. Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds (SVOCs). *Chemosphere* **56**(3): 227-235.
- Herner J.D., Green P.G., Kleeman M.J., 2006. Measuring the trace elemental composition of size-resolved airborne particles. *Environmental Science & Technology* **40**(6): 1925-1933.
- Hesse M., Halbritter H., Weber M., Buchner R., Frosch-Radivo A., Ulrich S., 2009. Pollen Terminology. An illustrated handbook. Springer Wien New York.
- Higuchi K., Nagoshi A., 1975. Effect of particulate matter in surface snow layers on the albedo of perennial snow patches. Isotopes and impurities in snow and ice symposium. IAHS-AISH publications n.118. Proceedings of the Grenoble, 95-98.
- Hillel D., 1998. Environmental soil physics. Academic Press, San Diego, CA, 771p.
- Hinds W.C., 1999. Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles. 2nd Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York.
- Hinz T., 2004. Agricultural PM₁₀ emission from plant production. Proceedings of the PM emission Inventories Scientific Workshop.

- Hinz T., Funk R., 2007. Particle Emissions of soils induced by agricultural field operations. DustConf 2007, a call to stakeholders and governments. April 23 - 24, 2007, Maastricht, The Netherlands.
- Hiranuma N., Brooks S.D., Auvermann B.W., Littleton R., 2008. Using environmental scanning electron microscopy to determine the hygroscopic properties of agricultural aerosols. *Atmospheric Environment* **42**, 1983-1994.
- Hiranuma N., Brooks S.D., Gramann J., Auvermann B.E., 2011. The unique properties of agricultural aerosols measured at a cattle feeding operation. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **11**: 14417-14453.
- Hoek G., Kos G., Harrison R., De Hartog J., Meliefeste K., Ten Brink H., Katsouyanni K., Karakatsani A., Lianou M., Kotronarou A., Kavouras I., Pekkanen J., Vallius M., Kulmaia M., Puustinen A., Thomas S., Meddings C., Ayres J., Van Wijnen J., Hameri K., 2008. Indoor-outdoor relationships of particle number and mass in four European cities. *Atmospheric Environment* **42**: 156-169.
- Hogrefe C., Werth D., Avissar R., Lynn B., Rosenzweig C., Goldberg R., Rosenthal J., Knowlton K., Kinney P.L., 2007. Analyzing the impacts of climate change on ozone and particulate matter with tracer species, process analysis, and multiple regional climate scenarios. *Developments in Environmental Sciences* **6**: 648-660.
- Holmén B.A., Eichinger W.E., Flocchini R.G., 1998. Application of elastic Lidar to PM₁₀ emissions from agricultural nonpoint sources. *Environmental Science & Technology* **32**: 3068-3076.
- Holmén B.A., James T.A., Ashbaugh L.L., Flocchini R.G., 2001a. Lidar-assisted measurement of PM₁₀ emissions from agricultural tilling in California's San Joaquin Valley – Part I: lidar. *Atmospheric Environment* **35**: 3521-3264.
- Holmén B.A., James T.A., Ashbaugh L.L., Flocchini R.G., 2001b. Lidar-assisted measurement of PM₁₀ emissions from agricultural tilling in California's San Joaquin Valley – Part II: emission factors. *Atmospheric Environment* **35**: 3265-3277.
- Holmén B.A., Miller D., Hiscox A., Yang W., Wang J., Sammi T., Bottoms R., 2008. Near-source particulate emissions and plume dynamics from agricultural field operations. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **59**: 117-134.
- Hong S., Barbante C., Boutron C.F., Gabrielli P., Gaspari V., Cescon P., Thomson D.S., Ferrarai C., Francou B., Bourgoin M., 2004a. Atmospheric heavy metals in tropical South America during the past 22,000 years recorded in a high altitude ice core from Sajama, Bolivia. *Journal of Environment Monitoring* **6**: 222-226.
- Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C., Boutron C.F., 1994. Greenland ice evidence of hemispheric scale pollution for lead two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* **295**(5180): 1841-1843.
- Hopke P.K., 2008. The use of source apportionment for air quality management and health assessment. *Journal of Toxicology and Environmental Health* **71**: 555-563.
- Hoppel W.A., Frick G.M., 1990. Submicron aerosol size distributions measured over the tropical and south Pacific. *Atmospheric Environment* **24**(A): 645-659.
- Horstmann M., McLachlan M. S., 1998. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forests canopies. *Atmospheric Environment* **32**: 1799-1809.
- Kampa M., Castanas E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* **151**: 362-367.
- Kang S., Zhang Q., Kaspari S., Qin D., Cong Z., Ren J., Mayewski P.A., 2007. Spatial and seasonal variations of elemental composition in Mt. Everest (Qomolangma) snow/firn. *Atmospheric Environment* **41**: 7208-7218.
- Kantamaneni A.G., Bamesberger L., Allwine E., Westberg H., Lamb B., Claiborn C., 1996. The measurement of roadway PM₁₀ emission rates using atmospheric tracer ratio techniques. *Atmospheric Environment* **30**: 4209-4223.
- Karlsson H.L., Gustaffson J., Cronholm P., Moller L., 2009. Size-dependent toxicity of metal oxide particles – a comparison between nano- and micrometer size. *Toxicology Letters* **188**: 112-118.

- Karthikeyan S., Joshi, U.M., Balasubramanian R., 2006. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: evaluation of bioavailability. *Analytica Chimica Acta* **576**: 23–30.
- Kasumba J., Holmén B.A., Hiscox A., Wang J., Miller D., 2011. Agricultural PM₁₀ emissions from cotton field disking in Las Cruces, NM. *Atmospheric Environment* **45**: 1668-1674.
- Kaufman Y.J., 2006. Satellite observations of natural and anthropogenic aerosol effects on clouds and climate. *Space Science Reviews* **125**: 139-147.
- Kavouras I.G., Koutrakis P., 2001. Use of polyurethane foam as the impaction substrate/collection medium in conventional inertial impactors. *Aerosol Science & Technology* **34**: 46-56.
- Kawaguchi H., Tanaka T., Nakamura T., Morishita M., Mizuike A., 1987. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Science* **3**: 305-308.
- Kay J.E., Gillespie A.R., Hansen G.B., Pettit E.C., 2003. Spatial relationship between snow contaminant content, grain size and surface temperature from multispectral images of Mt. Rainier, Washington, (USA). *Remote Sensing of Environment* **86**(2): 216-231.
- Keil A., Wendisch M., 2001. Bursts of Aitken mode and ultrafine particles observed at the top of continental boundary layer clouds. *Journal of Aerosol Science* **32**: 649-660.
- Kelly R.J., 2009. Occupational medicine implications of engineered nanoscale particulate matter. *Journal of Chemical Health and Safety* **16**: 24-39.
- Kylin H., Grimvall E., Oestman C., 1994. Environmental monitoring of Polychlorinated Biphenyls using Pine Needles as passive samplers. *Environmental Science and Technology* **28**: 1320-1324.
- Kim K.W., 2007. Physico-chemical characteristics of visibility impairment by airborne pollen in an urban area. *Atmospheric Environment* **41**: 3565-3576.
- Kitto M. E., Anderson D. L., Gordon G. E., Olmen I., 1992. *Environmental Science & Technology* **26**, 1368.
- Kjelgaard J., Sharratt B., Sundram I., Lamb B., Claiborn C., Saxton K., Chandler D., 2004. PM₁₀ emission from agricultural soils on the Columbia Plateau: comparison of dynamic and time-integrated field-scale measurements and entrainment mechanisms. *Agricultural and Forestry Meteorology* **125**, 259-277.
- Krupa S., O'Neill S., Faulkner B., Shaw B., 2009. Differences in the chemical composition of particulate matter (PM) by their size and their importance in ambient sampling of PM.
- Künzli N., Kaiser R., Medina S., et al., 1999. Air pollution attributable cases: technical report on epidemiology. In: Health costs due to road traffic-related air pollution: an impact assessment project of Austria, France, and Switzerland. (Prepared for the Third WHO Ministerial Conference on Environment and Health, London, United Kingdom, 1999). Bern, Switzerland: Euro-pean Regional Office, World Health Organization.
- Künzli N., Kaiser R., Medina S., Studnicka M., Oberfeld G., Horak F., 1999. Health costs due to road traffic-related air pollution. An impact assessment project of Austria, France and Switzerland: air pollution attributable cases. Technical Report on Epidemiology. Third Ministerial Conference for Environment and Health, London.
- Jacob D., Darrell A., 2009. Winner effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment* **43**(1): 51-63.
- Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S., 1992. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie, IBSN.
- Jarvis I., Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S., 2003. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* **23**: 172–224.
- Jickells T.D., Davies T.D., Tranter M., Landsberger S., Jarvis K., Abrahams P., 1992. Trace elements in snow samples from the Scottish Highlands: sources and dissolved/particulate distributions. *Atmospheric Environment* **26**(3): 393-401.
- Jiménez E., Linares C., Rodríguez L.F., Bleda M.J., Díaz J., 2009. Short-term impact of particulate matter (PM_{2.5}) on daily mortality among the over-75 age group in Madrid (Spain). *Science of The Total Environment* **407**(21): 5486-5492.

- IARC, 1997. International Agency for Research on Cancer: Report 1997.
- Il Corriere della Sera, foto: la nuvola di fumo del 14-15 aprile 2010 emessa dal vulcano Eyjafjallajökull, che si trova a circa 120 chilometri a sud-est della capitale Reykjavik in Islanda. (Ingolfur Juliusson/Reuters).
- International Standard ISO13321 Methods for Determination of Particle Size Distribution Part 8: Photon Correlation Spectroscopy, International Organisation for Standardisation (ISO) 1996.
- ISO/TC 146rSC Ad Hoc WG&CEN/TC 137rWG 3rN 107, ISO, Geneva, 1991.
- IUPAC, 1990. Compendium of Chemical Terminology, **62**: 2196.
- Lee K., Hur D.S., Hou S., Hong S., Qin X., Ren J., Liu Y., Rosman K.J.R., Barbante C., Boutron C.F., 2008. Atmospheric pollution for trace elements in the remote high-altitude atmosphere in central Asia as record in snow from Mt. Qomolangma (Everest) of the Himalayas. *Science of the Total Environment* **404**: 171-181.
- Legge Provinciale 16 giugno 2006, n. 3. Norme in materia di governo dell'autonomia del Trentino (b.u. 27 giugno 2006, n. 26, suppl. n. 3).
- Lelieveld J., Crutzen P.J., Ramanathan V., Andreae M.O., Brenninkmeijer C.A.M., Campos T.L., Cass G.R., Dickerson R.R., Fischer H., Sikka D., Williams J., 2001. The Indian Ocean Experiment: widespread air pollution from South and Southeast Asia. *Science* **291**: 1031-1036.
- Lewtas J., 2007. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* **636**(1-3): 95-133.
- Li L., Wang W., Feng J., Zhang D., Li H., Gu Z., Wang B., Sheng G., Fu J., 2010. Composition, source, mass closure of PM_{2.5} aerosols for four forest in eastern China. *Journal of Environmental Science* **22**(3): 405-412.
- Li Y., Yao T., Wang N., Li Z., Tian L., Xu B., Wu G., 2006a. Recent changes of atmospheric heavy metals in a high-elevation ice core from Muztagh Ata in east Pamirs: initial results. *Annals of Glaciology* **43**: 154-159.
- Li Z., Li C., Li Y., Wang F., Li H., 2007. Preliminary results from measurements of selected trace metals in the snow-firn pack on Urumqi Glacier No. 1, eastern Tien Shan, China. *Journal of Glaciology* **53**: 368-373.
- Li Z., Yao T., Xu B., Li Y., 2006b. Atmospheric Pb variations in central Asia since 1955 from Muztagata ice core record, eastern Pamirs. *Chinese Science Bulletin* **51**(16): 1996-2000.
- López M.V., 1998. Wind erosion in agricultural soils: an example of limited supply of particles available for erosion. *Catena* **33**: 17-28.
- Loranger S., Tétrault M., Kennedy G., Zayed J., 1996. Manganese and trace elements in urban snow near an expressway. *Environmental Pollution* **92**(2): 203-211.
- Loretto M.H., 1993. Electron Beam Analysis of Materials. Springer. (http://mse.iastate.edu/microscopy/electro_lens.html)
- Lugato E., Zuliani M., Alberti G., Delle Vedove G., Gioli B., Miglietta F., Peressotti A., 2010. Application of DNDC biogeochemistry model to estimate green house gas emissions from Italian agricultural areas at high spatial resolution. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **139**: 546-556,
- Lutteri P., Caratterizzazione dimensionale e morfologica del particolato mediante SEM.
- Madden N.M., Southard R.J., Mitchell J.P., 2008. Conservation tillage reduces PM₁₀ emissions in dairy forage rotations. *Atmospheric Environment*, **42**: 3795-3808.
- Malaguti A., Telloli C., Berico M., Vaccaro C., Mircea M., 2011. Chemical and mineralogical composition of particulate matter released from agricultural operations. EAC – European Aerosol Conference, 4-9 September 2011, Manchester (UK).
- Marazzi S., 2005. Atlante Orografico delle Alpi. SOIUSA, Pavone Canavese, Priuli & Verlucca.
- Martin E., Sigmarsson O., 2010. Thirteen million years of silicic magma production in Iceland: Links between petrogenesis and tectonic settings. *Lithos* **116**(1-2): 129-144.

- Matassoni L., Pratesi G., Centioli D., Cadoni f., Malesani P., 2010. Analisi SEM-EDS su singola particella di particolato atmosferico: potenzialità e limiti nell'individuazione degli apporti sahariani. Poster al IV° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico "PM2010". Venezia, 18-20 maggio 2010.
- McCubbin D.R., Apelberg B.J., Roe S., Divita Jr. F., 2002. Livestock ammonia management and particulate-related health benefits. *Environmental Science and Technology* **36**, 1141-1146.
- McDonough W.F., Sun S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**: 223-253.
- McEntee J.C., Ogneva-Himmelberger J., 2008. Diesel particulate matter, lung cancer, and asthma incidences along major traffic corridors in MA, USA: A GIS analysis. *Health & Place* **14**(4): 817-828.
- McMurry P.H., Woo K.S., Weber R., Chen D.R., Pui Y.H., 2000. Size distributions of 3-10 nm atmospheric particles: implications for nucleation mechanisms. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **A358**: 2625-2642.
- Minale Paola. La Diagnostica allergologica. (www.apel-pediatri.it/Minale%20relazione%20prima%20serata.ppt)
- MINERVA - (www.minerva.unito.it/chimica&industria/Dizionario/Supplementi01/SEM/SEM2.htm)
- Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. ([www.minambiente.it/home_it/menu.html?mp=/menu/menu_attivita/&m=argomenti.html|Inquinamento_atmosferico.html|Qualita_dellaria.html|Gli_inquinanti.html](http://www.minambiente.it/home_it/menu.html?mp=/menu/menu_attivita/&m=argomenti.html>Inquinamento_atmosferico.html|Qualita_dellaria.html|Gli_inquinanti.html))
- Mottola R., 2003. Le polveri atmosferiche e la Decisione della Commissione (Comunitaria) del 16 gennaio 2003 sugli orientamenti per un metodo di riferimento provvisorio per il campionamento e la misurazione delle PM_{2,5} in applicazione della Direttiva 1999/30/CE (notificata con il numero C(2003) 10) (www.dirittoambiente.com)
- MRI, 2006. Background Document for Revisions to Fine Fraction Ratios Used for AP-42 Fugitive Emission Factors, prepared for the WRAP by Midwest Research Institute, Project No. 110397, February 1.
- Mukai H., Ambe Y., 1987. Detection of monomethylarsenic compounds originating from pesticide in airborne particulate matter sampled in an agricultural area in Japan. *Atmospheric Environment* **21**(1): 183-189.
- Murozumi M., Chow T.J., Patterson C.C., 1969. Chemical concentrations of pollutant aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica Cosmochimica Acta* **33**: 1247-1249.
- Murr L.E., Garza K.M., 2009. Natural and anthropogenic environmental nanoparticulates: their microstructural characterization and respiratory health implications. *Atmospheric Environment* **43**: 2683-2692.
- Nalbone G., 2010. Pollution par les particules atmosphériques fines et ultrafines et risque cardiovasculaire. *Médecine & Longévité* **2**(1): 22-39.
- Nakagawa T., Edouard J.L., De Beaulieu J.L., 2000. A scanning electron microscopy (SEM) study of sediments from Lake Cristol, southern French Alps, with special reference to the identification of *Pinus cembra* and other Alpine *Pinus* species based on SEM pollen morphology. *Review of Palaeobotany and Palynology* **108**: 1-5.
- NASA, August 19, 2004, by Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) aboard the OrbView-2 satellite. Foto che mostra una tempesta di sabbia del deserto del Sahara sul Mar Mediterraneo.
- Newman A., 1996. Elements of ICP-MS. *Analytical Chemistry* **68**: 46A-51A.
- Nixon D.E., Moyer T.P., 1996. Routine clinical determination of lead, arsenic, cadmium, and thallium in urine and whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* **51**(1): 13.
- NOAA - Air Resources Laboratory (www.arl.noaa.gov/).
- Norris G., YoungPong S.N., Koenig J.Q., Larson T.V., Sheppard L., Stout J.W., 1999. An association between fine particles and asthma emergency department visits for children in Seattle. *Environmental Health Perspectives* **107**: 489-493.
- Nriagu J., Davidson C., 1986. Toxic metals in the atmosphere. Wiley Interscience, New York.
- Oetl D., Funk R., Sturm P., 2005. PM emission factors for farming activities. In: Proceedings of the 14th International Conference "Transport and air pollution" 2005, Graz (Austria).

- Olesik J.W., 1996. Fundamental Research in ICP-OES and ICPMS. *Analytical Chemistry* **68**: 469A-474A.
- Olivares J.A., Houk R.S., 1986. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **58**: 20-25.
- Olmez I., Gordon G.E., 1985. Rare Earths: Atmospheric Signatures for Oil-Fired Power Plants and Refineries. *Science* **229**(4717): 966-968.
- OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità – Ufficio Regionale per l'Europa), 2000. - Air Quality Guidelines for Europe - Second Edition – *WHO Regional Publications, European Series*, N. 91. Particulate Matter, 7. (www.euro.who.int/document/e71922.pdf)
- Orbview2 - SeaWiFS - 26 Febbraio 2000. Foto che mostra una tempesta di sabbia del deserto del Sahara sull'Oceano Atlantico.
- OSMER-ARPA Friuli Venezia Giulia – Bollettini / Comunicati meteo (www.osmer.fvg.it/~www/IT/COMUNICATI/ComunicatiMeteo.php?index=../COMUNICATI/ComunicatiMeteo.index).
- Ostro B., Broadwin R., Green S., Feng W.Y., Lipsett M., 2006. Fine particulate air pollution and mortality in nine California countries: results from CALFINE. *Environmental Health Perspectives* **114**: 29-33.
- Pacyna J., Ottar B., 1989. Control and fate of atmospheric trace metals. Kluwer, Dordrecht.
- Paladini G., 2007. Ferriera, polveri 40 volte oltre i limiti. Cinquanta sforamenti in un anno. Il 65% delle PM₁₀ è costituito da carbone. *Il Piccolo*.
- Panizza M., 1985. Schemi cronologici del Quaternario. *Geografia Fisica e Dinamica Quaternaria*, 8.
- Paoletti L., De Berardis B., Diociaiuti M., 2002. Physico-chemical characterisation of the inhalable particulate matter (PM₁₀) in an urban area: an analysis of the seasonal trend. *The Science of the Total Environment* **292**: 265-275.
- Pearce D., Crowards T., 1996. Particulate matter and human health in the United Kingdom. *Energy Policy* **24**(7): 609-619.
- Pecora R., 1985. Dynamic Light Scattering: applications of photon correlation spectroscopy. *Plenum Press*.
- Pekney N.J., Davidson C.I., 2005. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta* **540**(13): 269–277.
- Pereira L.A.A., Loomis D., Conceição G.M.S., Braga A.L.F., Arcas R.M., Kishi H.S., Singer J.M., Böhm G.M., Saldiva P.H.N., 1998. Association between air pollution and intrauterine mortality in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Health Perspectives* **106**(6): 325–329.
- Perosino G.C., 2007. Scienze della Terra (cap. 1 – modulo IV). CREST (To)
- Peters A.J., Gregor D.J., Teixeira C.F., Jones N.P., Spencer C., 1995. The recent depositional trend of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon to the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada. *Science of the Total Environment* **160/161**: 167-179.
- Planchon F., Boutron C.F., Barbante C., Cozzi G., Gaspari V., Wolff E.W., Ferrari C., Cescon P., 2002. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late 20th century. *Earth and Planetary Science Letters* **200**:207-222.
- Planchon F., Van de Velde K., Rosman K.J.R., Wolff E.W., Ferrari C., Boutron C.F., 2003. One-hundred fifty-year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(4): 693-708.
- Pieri M., Groppi G., 1981. Subsurface geological structure of the Po plain, Italy. C.N.R., pubbl. N.414.
- Pieri P., Sabato L., Tropeano M., 1996. Significato Geodinamico dei caratteri deposizionali e strutturali della Fossa Bradanica nel Pleistocene. *Memorie della Società Geologica Italiana* **51**: 501-515.
- Pinzari F., 2008. Microscopia elettronica a scansione e microanalisi. *Gangemi Roma*.
- Plossi P., Sist P., Urbani R., 2009. Effetti delle ricadute atmosferiche sugli ecosistemi acquatici in Baia di Muggia (Trieste): il ruolo del particolato nei meccanismi di trasporto dei microinquinanti. Libro degli Abstract. Convegno Nazionale sul particolato “PM2010”, Venezia, 13 maggio 2009.

- Pope C.A., 2000a. Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: biologic mechanism and who's at risk. *Environmental Health Perspectives* **108**: 713-723.
- Pope C.A., 2000b. Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards. *Aerosol Science and Technology* **32**: 4-14.
- Priyadarsan S., Annamalai K., Sweeten J.M., Holtzapple M.T., Mukhtar S., 2005. Co-gasification of blended coal with feedlot and chicken litter biomass. *Proceedings of the Combustion Institute* **30**: 2973-2980.
- Progetto MINNI proposto da ENEA ARIANET. (www.disat.unimib.it/chimamb/PARFIL/progetti%20italiani/MINNI.pdf)
- Proposta di Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 21 settembre 2005, relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa (COM(2005) 447).
- Qiu G., Pattey E., 2008. Estimating emissions from spring wheat harvest using an atmospheric tracer technique. *Atmospheric Environment* **42**: 8315-8321.
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.H., Adams P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* **34**: 4215-4240.
- Rahn K., Lowenthal D., 1984. Elemental tracers of distant regional pollution aerosols. *Science* **223**: 132-139.
- Ricchetti G., 1975. Nuovi dati stratigrafici sul Cretaceo delle Murge emersi da indagini nel sottosuolo. *Bollettino della Società Geologica Italiana* **94**: 1083-1108.
- Ritz B., Yu F., Chapa G., Fruin S., 2000. Effect of air pollution on preterm birth among children born in southern California between 1989 and 1993. *Epidemiology* **11**(5): 502-511.
- Rizzio E., Giaveri G., Gallorini M., 2000. Some analytical problems encountered for trace elements determination in the airborne particulate matter of urban and rural areas. *The Science of the Total Environment* **256**: 11-22.
- Rodhe H., Dentener F., Schulz M., 2002. The global distribution of acidifying wet deposition. *Environmental Science and Technology* **36**: 4382-4388.
- Rodriguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G., Kakaliagou O., 2001. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* **35**: 2433-2447.
- Rolinski S., Umgiesser G., 2005. Modelling short-term dynamics of suspended particulate matter in Venice Lagoon, Italy. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **63**(4): 561-576.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P., Patterson C.C., 1994. Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophysical Research Letters* **21**(24): 2669-2672.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Hong S., Candelone J.P., Boutron C.F., 1997. Lead from carthaginian and roman spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 BC to 300 AD. *Environmental Science and Technology* **31**(12): 3413-3416.
- Rosman K.J.R., Ly C., Van de Velde K., Boutron C.F., 2000. A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth and Planetary Science Letters* **176**: 413-424.
- Rule A.M., Chapin A.R., McCarthy S.A., Gibson K.E., Schwab K.J., Buckley T.J., 2005. Assessment of an aerosol treatment to improve air quality in a swine concentrated animal feeding operation (CAFO). *Environmental Science & Technology* **39**(24): 9649-9655.
- Ruuskanen J., Tuch T., Ten Brink H., Peters A., Khlystov A., Mirme A., Kos G.P.A., Brunekreef B., Wichmann H.E., Buzorius G., Vallius M., Kreyling W.G., Pekkanen J., 2001. Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities. *Atmospheric Environment* **35**: 3729-3738.
- Saltini A., 1979. Storia delle scienze agrarie. Venticinque secoli di pensiero agronomico, prefazione di Ludovico Geymonat. *Edagricole*, Bologna.
- Sarzanini C., Cavalli S., 2001. La cromatografia ionica. *UTET*.
- Scala C., Pasquinelli G., Cenacchi G., 1995. Microscope in biologia e in medicina. Cap.4 – Microscopia elettronica a scansione. Caratteristiche costruttive del microscopio elettronico a scansione. CLUEB.
- SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), 2006. The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and

- adventitious products of nanotechnologies. European Commission Health & Consumer Protection Directorate – General – Directorate C – Public Health and Risks Assessment.
- Schenker M., 2000. Exposures and health effects from inorganic agricultural dusts. *Environmental Health Perspectives* **108**(4): 661-664.
- SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks), 2005. New evidence of air pollution effects on human health and the environment.
- Schicker B., Kuhn M., Fehr R., Asmis L.M., Karagiannidis C., Reinhart W.H., 2009. Particulate matter inhalation during hay storing activity induces systematic inflammation and platelet aggregation. *European Journal of Applied Physiology* **105**: 771-778.
- Schultz S., 1999. Source Inventory Categories # 749 & 1435 Farming Operations. Emissions 1999.
- Schwartz J., Dockery D.W., Meas L.M., 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air and Waste Management Association* **46**: 927-939.
- Schwikowski M., 2003. Reconstruction of European air pollution from alpine ice cores. In: Cecil, L.D., Thompson, L.G., Steig, E.J., Green, J.R., (Eds.), *Earth Paleoenvironments: Records Preserved in Mid- and Low Latitude Glaciers*. Springer, Netherlands: 95-119.
- Schwikowski M., Barbante C., Doering T., Gaeggeler H.W., Boutron C.F., Schotterer U., Tobler L., Van de Velde K., Ferrari C., Cozzi G., Rosman K., Cescon P., 2004. Post-17th century changes of European lead emissions recorded in high-altitude Alpine snow and ice. *Environmental Science and Technology* **38**: 957-964.
- Sciare J., Oikonomou K., Cachier H., Mihalopoulos N., Andreae M.O., Meanhaut 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 Discussions* **5**: 2427-2461.
- Science 307:1857–1861, News Focus, 2005 – imagine Capitolo 2
- Sheppard B.S., Heitkemper D.T., Gaston C.M., 1994. Microwave digestion for the determination of arsenic, cadmium and lead in seafood products by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry. *Analyst* **119**(8): 1683.
- Shotyk W., Zheng J., Krachler M., Zdanowicz C., Koerner R.M., Fischer D., 2005. Predominance of industrial Pb in recent snow (1994-2004) and ice (1842-1996) from Devon Island, Arctic Canada. *Geophysical Research Letters* **32**: L21814. Doi: 21810.21029/22005GL02386.
- Sioutas C., Delfino R.J., Singh M., 2005. Exposure assessment for atmospheric ultrafine particles (UFPs) and implications in epidemiologic research. *Environmental Health* **113**(8): 947-955.
- Sisler J.F., Malm W.C., 1994. The relative importance of aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States. *Atmospheric Environment* **28**: 851-862.
- Slezakova K., Pires J.C.M., Pereira M.C., Martins F.G., Alvim-Ferraz M.C., 2008. Influence of traffic emissions on composition of atmospheric particles of different sizes – part 2: SEM-EDS characterization. *Atmospheric Chemistry* **60**: 221-236.
- Smith, 1992. International Standards Organization 1995.
- Smith A., 2005. Ion Exchange resin nodules.
- Software online NOAA HYSPLIT MODEL – GDAS Meteorological Data (www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html)
- Software online RSC BSC “Barcelona Supercomputing Center – Earth Sciences – BSC – DREAM8b Forecast” (www.bsc.es/plantillaH.php?cat_id=409)
- Song X.H., Polissar A.V., Hopke P.K., 2001. Sources of fine particle composition in the northeast US. *Atmospheric Environment* **35**(31): 5277–5286.
- Soto K.F., Garza K.M., Shi Y., Murr L.E., 2008. Direct contact cytotoxicity assays for filter-collected, carbonaceous (soot) nanoparticulate material and observations of lung cell response. *Atmospheric Environment* **42**: 1970-1982.

- Stäubli A., Kropf R., 2009. Protezione dell'aria sui cantieri edili" Direttiva concernente misure funzionali e tecniche per la limitazione delle emissioni di inquinanti atmosferici dai cantieri (Direttiva aria cantieri) Electrowatt Infra - Ufficio federale dell'ambiente UFAM.
- Stefani M., Asioli A., Bondesan M., Cattani L., Correggiari A., Roveri M., Trincari F., Vincenzi S., 1999. Evoluzione stratigrafico - ambientale olocenica e gestione territoriale della pianura costiera emiliana e dell'adiacente mare Adriatico. Atti del Convegno "Conoscenza e salvaguardia delle aree di pianura", Ferrara.
- Stohl A., 1996a. On the use of trajectories for establishing source-receptor relationships of air pollutants. Ph.D. Thesis, University of Vienna.
- Stone V., 2000. Environmental air pollution. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **162**: S44-S47.
- Strategic Plan for the U.S. Climate Change Science Program. A Report by the Climate Change Science Program and the Subcommittee on Global Change Research. Cap.3 "Atmospheric Composition", 29-38.
- Swami K., Judd C.D., Orsini J., Yang K.X., Husain L., 2001. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry: determination of trace elements. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **369**: 63-70.
- Tai A.P.K., Mickley L.J., Jacob D.J., 2010. Correlations between fine particulate matter (PM_{2.5}) and meteorological variables in the United States: Implications for the sensitivity of PM_{2.5} to climate change. *Atmospheric Environment* **44**(32): 3976-3984.
- Tainio M., Tuomisto J.T., Pekkanen J., Karvosenoja N., Kupiainen K., Porvari P., Sofiev M., Karppinen A., Kangas L., Kukkonen J., 2010. Uncertainty in health risks due to anthropogenic primary fine particulate matter from different source types in Finland. *Atmospheric Environment* **44**(17): 2125-2132.
- Tanner R.L., Parkhurst W.J., Valente M.L., Philips W.D., 2004. Regional composition of PM_{2.5} aerosols measured at urban, rural and "background" sites in the Tennessee valley. *Atmospheric Environment* **38**: 3143-3153.
- Taylor S., Lever J.H., Harvey R.P., 2000. Numbers, types and compositions of an unbiased collection of cosmic spherules. *Meteoritic and Planetary Science*, **55**: 651-666.
- Thermo Electron Corporation. Collision Cell Technology. X Series ICP-MS Training Course.
- Tittarelli A., Borgini A., Bertoldi M., De Saeger E., Ruprecht A., Stefanoni R., Tagliabue G., Contiero P., Crosignani P., 2008. Estimation of particle mass concentration in ambient air using a particle counter. *Atmospheric Environment* **42**: 8543-8548.
- Tominc R., Mazzoleni B., Daris F., 2005. Estimate of potential health benefits of the reduction of air pollution with PM₁₀ in Trieste, Italy. *Epidemiologia e Prevenzione (SAUS)* **29**(3-4): 149-55.
- Tropeano M., 1994. Caratteri deposizionali della Calcarenite di gravina (Pliocene superiore - Pleistocene inferiore) sul bordo orientale della Fossa Bradanica nell'area di Matera. Guida alle escursioni del 77° Congresso della Società Geologica Italiana, Bari, *Quaderni della Biblioteca Provinciale di Matera* **15**: 67-86.
- Tropeano M., 2003b. Il parco Archeologico, Storico, Naturale delle Chiese Rupestri del Materano. (un ricco parco geologico regionale in Basilicata). *Geologia dell'Ambiente* suppl. al n.1/2003, 239-254.
- Tropeano M., Sabato L., Pieri P., 2002a. The Quaternary "post-turbidite" sedimentation in the south-Appennines foredeep (Bradanic trough - southern Italy). *Bollettino Società Geologica Italiana* **1**: 449-454.
- Tuch T., Brand P., Wichmann H.E., Heyder J., 1997. Variation of particle number and mass concentration in various size ranges of ambient aerosols in Eastern Germany. *Atmospheric Environment* **31**: 4193-4197.
- Twohy C.H., Clement C.F., Gandrud B.W., Weinheimer A.J., Campos T., Baumgardner D., Brune W.H., Faloona I., Tan D., Sachse G.W., Vay S.A., 2002. Deep convection as a source of new particles in the midlatitude upper troposphere. *Journal of Geophysical Research* **107**(D21): 4560.
- Ulén B., Mattsson L., 2003. Transport of phosphorus forms and of nitrate through a clay soil under grass and cereal production. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **65**, 129-140.

- UNI, 2000. Valutazione della dispersione in atmosfera di effluenti. Guida ai criteri di selezione dei modelli matematici. UNI 10796.
- UNI, 2008. Emissioni da fughe e diffuse relative ai settori industriali. Determinazione di sorgenti di polveri da fughe mediante metodo RDM (modello di dispersione inversa). UNI EN 15445.
- UNI EN 12341:2001. Air Quality - Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.
- United States, Environmental Protection Agency, 2010. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). (www.epa.gov/air/criteria.html)
- Upadhyay J., Auvermann B.W., Paila A.N., Hiranuma N., 2008. Open-path transmissometry to determining the atmospheric extinction efficiency of feedyard dust. *Transactions of the ASAE*. **51**(4): 1433-1441.
- US EPA, 1987. Federal register vol. 52, No. 126, Wednesday, July 1. (40 CFR Part 53, Appendix J).
- US-EPA, 1995. ISCST3: Industrial Source Complex (isc3) Dispersion Models (Short Term). (www.epa.gov/ttn/scram/userg/regmod/isc3v1.pdf)
- US-EPA, 2004. AERMOD: description of model formulation. (www.epa.gov/ttn/scram/dispersion_prefrec.htm#aermod)
- US-EPA, 2005. 40 CFR Part 51 Revision to the Guideline on Air Quality Models: Adoption of a Preferred General Purpose (Flat and Complex Terrain) Dispersion Model and Other Revisions; Final Rule. (www.epa.gov/ttn/scram/guidance/guide/appw_05.pdf)
- US-EPA AP-42 , Fifth Edition. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources. Chapter 9: Food and Agricultural Industries (www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch09/index.html)
- VAISALA (www.vaisala.com/en/products/automaticweatherstations/Pages/MAWS110.aspx)
- Vallelonga P., Van de Velde K., Candelone J.P., Morgan V.I., Boutron C.F., Rosman K.J.R., 2002. The lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores: 1500 AD to 1989 AD. *Earth and Planetary Science Letters* **204**(1-2): 291-306.
- Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Moret I., Bellomi T., Ferrari C.P., Boutron C.F., 2000a. Changes in occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmospheric Environment* **34**(19): 3117-3127.
- Van de Velde K., Boutron C.F., Ferrari C.P., Moreau A.L., Delmas R.J., Barbante C., Bellomi T., Capodoglio G., 2000b. A two hundred years record of atmospheric cadmium, copper and zinc concentrations in high altitude snow and ice from the French-Italian Alps. *Geophysical Research Letters* **27**(2): 249-252.
- Van de Velde K., Ferrari C.P., Barbante C., Moret I., Bellomi T., Hong S., Boutron C. F., 1999b. A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum and antimony in high altitude Alpine firm and ice. *Environmental Science and Technology* **33**: 3495-3501.
- Van Dingenen R.V., Raes F., Putaud J-P., Baltensperger U., Charron A., Faccini M-C. Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H-C., Harrison R.M., Hüglin C., Jones A.M., Laj P., Lorbeer M.G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Brink H., Tunved P., Tørseth K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wahlin P., 2004. A European aerosol phenomenology – 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* **38**: 2561-2577.
- Vaughn M.B. Forensic Palynology: pollen & spores.
- Veysseyre A., Moutard K., Ferrari C., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodoglio G., Boutron C.F., 2001. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmospheric Environment* **35**: 415-425.
- Visible Earth (NASA) del 3 gennaio 2003. Foto scattata con i satelliti METEOSAT e NOAA.

- Wagrowski D. M, Hites R. A., 1997. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation in Urban, Suburban, and Rural Vegetation. *Environmental Science and Technology* **31**: 279-282.
- Wall Poster. Fundamental Principles of the Agilent 7500 Series ICP-MS with Octopole Reaction System.
- Wang J., Miller D.R., Sammis T.W., Hiscox A.L., Yang W., Holmén B.A., 2010. Local dust emission factors for agricultural tilling operations. *Soil Science* **175**: 194-200.
- Wang P., Bi S.P., Zhou Y.P., Tao Q.S., Gan W.X., Xu Y., Hong Z., Cai W.S., 2007. Study of aluminium distribution and speciation in atmospheric particles of different diameters in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* **41**: 5788-5796.
- Wang X., Sato T., Xing B., Tamamura S., Tao S., 2005. Sources identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Journal of Aerosol Science* **36**(2): 197-21.
- Wania F., Semkin R., Hoff J.T., Mackay D., 1999. Modeling the fate of non-polar organic chemicals during the melting of an Arctic snowpack. *Hydrological Processes* **13**: 2245-2256.
- Wanjura J.D., 2008. A science based emission factor for particulate matter emitted from cotton harvesting. M.S. PhD Dissertation. Texas A&M University.
- Wanjura J.D., Faulkner W.B., Parnell Jr.C.B., Shaw B.W., Capareda S.C., Lacey R.E., 2009a. Source sampling of particulate matter emissions from cotton harvesting: system field testing and emission factor development. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* **52**: 591-597.
- Wanjura J.D., Parnell Jr.C.B., Shaw B.W., Capareda S.C., Lacey R.E., 2009b. Source sampling of particulate matter emissions from cotton harvesting - system design and evaluation. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* **25**: 85-96.
- Warren S., Wiscombe W., 1981. A model for the spectral albedo of snow: II. Snow containing atmospheric aerosols. *Journal of the Atmospheric Science* **37**(12): 2734-2745.
- Washington C., 1992. Particle size analysis in pharmaceuticals and other industries: theory and practice. West Sussex, UK: Ellis Horwood Ltd.
- Weber R.J., Moore K., Kapustin V., Clarke A., Mauldin R.L., Kosciuch E., Cantrell C., Eisele F., Anderson B., Thornhill L., 2001. Nucleation in the equatorial Pacific during PEM-Tropics B: Enhanced boundary layer H₂SO₄ with no particle production. *Journal of Geophysical Research* **106**, D23, 32, 767-32, 776.
- Weijers E.P., Khlystov A.Y., Kos G.P.A., Erisman J.W., 2004. Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit. *Atmospheric Environment* **38**: 2993-3002.
- Wexler A.S., Ge Z., 1998. Hydrophobic particles can activate at lower relative humidity than slightly hygroscopic ones: a Kohler theory incorporating surface fixed charge. *Journal of Geophysical Research* **103**: 6083-6088.
- Whitall D., Hendrickson B., Paerl H., 2003. Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina. *Environment International* **29**: 393-399.
- Whitby K.T., 1978. The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment* **12**: 135-159.
- Whitby K.T., Sverdrup G.M., 1980. California aerosols: their physical and chemical characteristics. In: Hidy, G.M., Mueller, P.K., Grosjean, D., Appel, B.R., Wesolowski, J.J., eds. The character and origins of smog aerosols: a digest of results from the California Aerosol Characterization Experiment (ACHEX). *Environmental Science and Technology* **9**: 477-517.
- WHO/UNEP, Urban Air Pollution in Megacities of the World, World Health Organization, United Nations Environment Program, Blackwell, Oxford, 1992.
- WHO, 1987. Air quality guidelines for Europe. Regional Publications, European Series No. 23.
- WHO, 2000. Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Edition. Regional Publications, European Series, N° 91.
- Wichmann H.E., Spix C., Tuch T., Wolke G., Peters A., Heinric J., Kreyling W.G., Heyder J., 2000. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany. Part 1: role of particle number and particle mass. *Research Health Effects Institute* **98**: 5-86.
- Wilkinson K., Lundkvist J., Seisenbaeva G., Kessler V., 2011. New tabletop SEM-EDS-based approach for cost-efficient monitoring of airborne particulate matter. *Environmental Pollution* **159**: 311-318.

- Wilson W.E., Suh H.H., 1997. Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Air and Waste Management Association* **47**: 1238-1249.
- Wolff E.W., Suttie E.D., 1994. Antarctic snow record of Southern Hemisphere lead pollution. *Geophysical Research Letters* **21**: 781-784.
- Wolff E.W., Suttie E.D., Peel D.A., 1999. Antarctic snow record of cadmium, copper and zinc content during the twentieth century. *Atmospheric Environment* **33**: 1535-1541.
- World Health Organization, 2006. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide.
- Worthy, Ward. 1988. Scope of ICP/MS expands to many fields. *Chemical and Engineering News* **66**: 33-4.
- WRAP, 2006. Fugitive Dust Handbook. Western Regional Air Partnership. (www.wrapair.org/forums/dejf/fdh/content/FDHandbook_Rev_06.pdf)
- Wu Y., Hao J., Fu L., Wang Z., Tang U., 2002. Vertical and horizontal profiles of airborne particulate matter near major roads in Macao, China. *Atmospheric Environment* **36**: 4907-4918.
- www.3bmeteo.com/news-meteo/10+marzo+bora+record+a+212km-h--7927
- www.ambientepolesine.com – per immagine central termoelettrica Polesine Camerini, Capitolo 5
- www.analiticastrumenti.it
- www.antikaofficinabotanika.it/prodotto-142813/CALCE-IDRATA-correttivo-calcico.aspx
- www.girovagandointrentino.it – per immagini Dolomiti
- www.isac.cnr.it – per immagini dust sahariano, Capitolo 1
- www.isprambiente.gov.it – Capitolo 6
- www.lucchinipiombino.it/storia-trieste.asp - per mappa ferriera di Servola e storia ferriera
- www.meteocastelverde.it – per immagine troposfera, Capitolo 2
- www.minni.org/progetto/attivita-in-corso/sviluppo/nuovi-moduli/risospensione-eolica - per immagine polvere aerosospesa, Capitolo 1
- www.nsf.gov/news/special_reports/water/index_low.jsp?id=ions – per immagine spray marino, Capitolo 1
- www.parks.it/parco.delta.po.er/gallery_dettaglio.php?id=5961 – per immagine Parco Delta Po
- www.siapol.it/sezione.php?d=1356 – per immagine smog Pianura Padana, Capitolo 2
- www.supermappe.com – per tutte le mappe
- Yanosky J.D., Williams P.L., Macintosh D.L., 2002. A comparison of two direct-reading aerosol monitors with the federal reference method for PM_{2.5} in indoor air. *Atmospheric Environment* **36**: 107-113.
- Zambelli, 2009. Manuale Tecnico 2009.
- Zanetti P., 1990. Air Pollution Modeling. Computational Mechanics Publications, Southampton Boston. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Zhang M., Song Y., Cai X., 2007. A health-based assessment of particulate air pollution in urban areas of Beijing in 2000–2004. *Science of The Total Environment*, **376**(1-3): 100-108.
- ZEISS - www.zeiss.it
- Zeiss C., Italia S.p.A. Compendio di Microscopia. (www.zeiss.it/C1257185004820FF?Opendatabase)
- Ziani G., 2007. Ferriera: benzene 2mila volte oltre i limiti. In mare accertato un inquinamento da record. Nel sottosuolo enormi sforamenti di zinco e piombo. *Il Piccolo*.

Appendice A

Lista delle frequenti abbreviazioni usate

a.C. = avanti Cristo

BP = “before present” in italiano prima di oggi

cm = centimetri

EDS = microanalisi a dispersione di energia

ha = ettari

km = chilometri

km² = chilometri quadrati

IC = cromatografia ionica

ICP-MS = spettrometria di plasma a massa accoppiato induttivamente

m = metri

ml/q =

mm = millimetri

m/s = metri al secondo

PM = particolato atmosferico

REE = terre rare

SEM = microscopio elettronico a scansione

µm = micron

km/h = chilometri orari

s.l.m. = sul livello del mare

° C = gradi centigradi

µg/m³ = microgrammi al metro cubo

Appendice B

Normativa sull'inquinamento dell'aria

Le norme tecniche relative all'inquinamento dell'aria possono essere internazionali (emanate dall'ISO), europee (EN) o nazionali (nel caso italiano UNI). All'interno dell'organizzazione UNI esistono due commissioni che lavorano in questo campo: il gruppo di lavoro GL4 che si occupa delle norme relative alla qualità dell'aria in generale, della misura e dei metodi di campionamento; ed il gruppo GL7 che si occupa degli aspetti relativi agli impianti per il trattamento delle emissioni. In ambito europeo l'organo tecnico che svolge la funzione corrispondente del GL4 è il Comitato Tecnico CEN/TC 264, suddiviso in vari gruppi operativi. A livello internazionale lavora l'ISO/TC 146. In definitiva, a tutt'oggi, è il CEN/TC 264 che stila queste norme e l'UNI le riprende. Allo stesso modo anche il CEN/TC 264 riprende spesso le norme ISO o contribuisce alla loro stesura lavorando a stretto contatto con il comitato tecnico TC 146. Molte norme sono riconducibili all'UNICHIM, l'Associazione per l'Unificazione nel settore dell'Industria Chimica, che è federata all'UNI. Fra i campi di lavoro di questa associazione vi sono il campionamento, le metodologie di analisi, la determinazione degli inquinanti nell'atmosfera e nei flussi delle emissioni ed il campionamento e le analisi negli ambienti di lavoro oltre agli studi sul microclima ambientale. I comitati tecnici europei competenti nello stesso settore sono molti, il più importante in questo campo è comunque il TC 137 che si occupa del controllo dell'esposizione agli agenti chimici e biologici negli ambienti di lavoro.

Di seguito vengono riportate le varie norme tecniche relative all'inquinamento dell'aria recepite o elaborate dall'UNI, sulla base della loro sigla si individuano facilmente quelle recepite anche a livello europeo e internazionale. L'elenco non è esaustivo.

B.1. Impianti di abbattimento

- UNI 10996-7:2006.** Impianti di abbattimento dei composti organici volatili (VOC) - Criteri e requisiti per l'ordinazione, la fornitura, il collaudo e la manutenzione - Parte 7: Impianti di concentrazione abbinata alla combustione
- UNI EN 12753:2005.** Impianti di combustione termica per l'abbattimento dei composti organici volatili emessi da impianti utilizzati per il trattamento delle superfici - Requisiti di sicurezza
- UNI 10996-6:2004.** Impianti di abbattimento dei composti organici volatili (VOC) - Criteri e requisiti per l'ordinazione, la fornitura, il collaudo e la manutenzione - Parte 6: Impianti di condensazione
- UNI 10996-5:2004.** Impianti di abbattimento dei composti organici volatili (VOC) - Criteri e requisiti per l'ordinazione, la fornitura, il collaudo e la manutenzione - Parte 5: Impianti di assorbimento
- UNI 10996-4:2003.** Impianti di abbattimento dei composti organici volatili (VOC) - Criteri e requisiti per l'ordinazione, la fornitura, il collaudo e la manutenzione - Impianti di biofiltrazione
- UNI 10996-3:2002.** Impianti di abbattimento dei composti organici volatili (VOC) - Criteri e requisiti per l'ordinazione, la fornitura, il collaudo e la manutenzione - Impianti di adsorbimento su carbone attivo
- UNI 10996-2:2002.** Impianti di abbattimento dei composti organici volatili (VOC) - Criteri e requisiti per l'ordinazione, la fornitura, il collaudo e la manutenzione - Impianti di combustione termica o catalitica, recuperativi o rigenerativi
- UNI 10996-1:2002.** Impianti di abbattimento dei composti organici volatili (VOC) - Criteri e requisiti per l'ordinazione, la fornitura, il collaudo e la manutenzione - Generalità

Appendice B

- UNI 10861:2000.** Depolveratori a tessuto - Criteri per la progettazione, l'impiego e la manutenzione
UNI 10830:1999. Precipitatori elettrostatici - Criteri generali per la progettazione, l'impiego, il collaudo e la manutenzione.
UNI 8130:1980. Misura delle prestazioni di depolveratori. Valutazione delle grandezze fisiche caratteristiche e calcolo dell'efficienza di separazione.

B.2. Filtrazione

- UNI 11254:2007.** Filtri per aria elettrostatici attivi per la ventilazione generale - Determinazione della prestazione di filtrazione
UNI EN 779:2005. Filtri d'aria antipolvere per ventilazione generale - Determinazione della prestazione di filtrazione
UNI EN 1822-1:2002. Filtri aria a particelle per alta ed altissima efficienza (HEPA e ULPA) - Classificazione, prove di prestazione e marcatura
UNI EN 1822-2:2002. Filtri aria a particelle per alta ed altissima efficienza (HEPA e ULPA) - Produzione di aerosol, apparecchiature di misura, conteggio statistico delle particelle
UNI EN 1822-3:2002. Filtri aria a particelle per alta ed altissima efficienza (HEPA e ULPA) - Prove per filtri planari medi
UNI EN 1822-4:2002. Filtri aria a particelle per alta ed altissima efficienza (HEPA e ULPA) - Individuazione di perdite in elementi filtranti (metodo a scansione)
UNI EN 1822-5:2002. Filtri aria a particelle per alta ed altissima efficienza (HEPA e ULPA) - Determinazione dell'efficienza di elementi filtranti

B.3. Qualità dell'aria

- UNI EN 15549:2008.** Qualità dell'aria - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzo[a]pirene in aria ambiente
UNI EN 15259:2008. Qualità dell'aria - Misurazione di emissioni da sorgente fissa - Requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione
UNI CEN/TS 15674:2008. Qualità dell'aria - Misurazione di emissioni da sorgente fissa - Linee guida per l'elaborazione di metodi normalizzati
UNI CEN/TS 15675:2008. Qualità dell'aria - Misurazione di emissioni da sorgente fissa - Applicazione della EN ISO/IEC 17025:2005 a misurazioni periodiche
UNI EN 15251:2008. Criteri per la progettazione dell'ambiente interno e per la valutazione della prestazione energetica degli edifici, in relazione alla qualità dell'aria interna, all'ambiente termico, all'illuminazione e all'acustica
UNI EN ISO 16000-7:2008. Aria in ambienti confinati - Parte 7: Strategia di campionamento per la determinazione di concentrazioni di fibre di amianto sospese in aria
UNI EN ISO 16000-5:2007. Aria in ambienti confinati - Parte 5: Strategia di campionamento per i composti organici volatili
UNI EN ISO 9169:2006. Qualità dell'aria - Definizione e determinazione delle caratteristiche prestazionali di un sistema di misurazione automatico
UNI EN ISO 16000-1:2006. Aria in ambienti confinati - Parte 1: Aspetti generali della strategia di campionamento
UNI EN ISO 16000-2:2006. Aria in ambienti confinati - Parte 2: Strategia di campionamento per la formaldeide
UNI EN ISO 16000-9:2006. Aria in ambienti confinati - Parte 9: Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Metodo in camera di prova di emissione
UNI EN ISO 16000-10:2006. Aria in ambienti confinati - Parte 10: Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Metodo in cella di prova di emissione
UNI EN ISO 16000-11:2006. Aria in ambienti confinati - Parte 11: Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Campionamento, conservazione dei campioni e preparazione dei provini
UNI EN 14211:2005. Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza
UNI EN 14212:2005. Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta

Appendice B

- UNI EN 14625:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta
- UNI EN 14626:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva
- UNI EN 14662-1:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene - Parte 1: Campionamento per pompaggio seguito da desorbimento termico e gascromatografia
- UNI EN 14662-2:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene - Parte 2: Campionamento per pompaggio seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia
- UNI EN 14662-3:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene - Parte 3: Campionamento per pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ
- UNI EN 14662-4:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene - Parte 4: Campionamento diffusivo seguito da desorbimento termico e gascromatografia
- UNI EN 14662-5:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene - Parte 5: Campionamento diffusivo seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia
- UNI EN 14902:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni nella frazione PM₁₀ del particolato in sospensione
- UNI EN 14907:2005.** Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica PM_{2,5} del particolato in sospensione
- UNI EN 14412:2005.** Qualità dell'aria in ambienti confinati - Campionatori diffusivi per la determinazione della concentrazione di gas e di vapori - Guida per la scelta, l'utilizzo e la manutenzione
- UNI 11108:2004.** Qualità dell'aria - Metodo di campionamento e conteggio dei granuli pollinici e delle spore fungine aerodisperse
- UNI EN 13528-3:2004.** Qualità dell'aria ambiente - Campionatori diffusivi per la determinazione della concentrazione di gas e vapori - Requisiti e metodi di prova - Parte 3: Guida per la scelta, l'utilizzo e la manutenzione
- UNI EN 13725:2004.** Qualità dell'aria - Determinazione della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica
- UNI EN ISO 14956:2004.** Qualità dell'aria - Valutazione dell'idoneità di una procedura di misurazione per confronto con un'incertezza di misura richiesta
- UNI EN ISO 16017-2:2004.** Aria in ambienti confinati, aria ambiente ed aria negli ambienti di lavoro - Campionamento ed analisi di composti organici volatili mediante tubo di adsorbimento/desorbimento termico/cromatografia gassosa capillare - Parte 2: Campionamento per diffusione
- UNI EN 13528-1:2003.** Qualità dell'aria ambiente - Campionatori diffusivi per la determinazione della concentrazione di gas e vapori - Requisiti e metodi di prova - Requisiti generali
- UNI EN 13528-2:2003.** Qualità dell'aria ambiente - Campionatori diffusivi per la determinazione della concentrazione di gas e vapori - Requisiti e metodi di prova - Requisiti specifici e metodi di prova
- UNI EN ISO 16017-1:2002.** Aria in ambienti confinati, aria ambiente ed aria negli ambienti di lavoro - Campionamento ed analisi di composti organici volatili mediante tubo di adsorbimento/desorbimento termico/cromatografia gassosa capillare - Campionamento mediante aspirazione con pompa
- UNI EN 12341:2001.** Qualità dell'aria - Determinazione del particolato in sospensione PM₁₀ - Metodo di riferimento e procedimento per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto al metodo di riferimento
- UNI 10788:1999.** Aria ambiente - Determinazione del monossido di carbonio - Metodo spettrometrico all'infrarosso non dispersivo
- UNI ISO 7708:1998.** Qualità dell'aria - Definizioni delle frazioni granulometriche per il campionamento relativo agli effetti sanitari.

B.4. Misure alle emissioni

- UNI CEN/TS 1948-4:2007.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 4: Campionamento e analisi di PCB diossina simili
- UNI EN 15058:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO) - Metodo di riferimento: spettrometria a infrarossi non dispersiva
- UNI EN 1948-1:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 1: Campionamento di PCDD/PCDF
- UNI EN 1948-2:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 2: Estrazione e purificazione di PCDD/PCDF
- UNI EN 1948-3:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 3: Identificazione e quantificazione di PCDD/PCDF
- UNI EN 15058:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO) - Metodo di riferimento: spettrometria a infrarossi non dispersiva
- UNI EN 14789:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O₂) - Metodo di riferimento - Paramagnetismo
- UNI EN 14790:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione del vapore acqueo in condotti
- UNI EN 14791:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di diossido di zolfo - Metodo di riferimento
- UNI EN 14792:2006.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di ossidi di azoto (NO_x) - Metodo di riferimento: Chemiluminescenza
- UNI EN 14884:2006.** Qualità dell'aria - Emissioni da sorgente fissa - Determinazione del mercurio totale: sistemi di misurazione automatici
- UNI EN 13284-2:2005.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Parte 2: Sistemi di misurazione automatici
- UNI CEN/TS 14793:2005.** Emissione da sorgente fissa - Procedimento di validazione intralaboratorio per un metodo alternativo confrontato con un metodo di riferimento
- UNI EN 14181:2005.** Emissioni da sorgente fissa - Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici
- UNI EN 14385:2004.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione dell'emissione totale di As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e V
- UNI EN 13211:2003.** Qualità dell'aria - Emissioni da sorgente fissa - Metodo manuale per la determinazione della concentrazione di mercurio totale
- UNI EN 13284-1:2003.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Metodo manuale gravimetrico.
- UNI ISO 10397:2002.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione delle emissioni da opere di amianto - Metodo di misurazione mediante conteggio delle fibre
- UNI 10973:2002.** Misure alle emissioni - Flussi gassosi convogliati - Determinazione del contenuto di 1,3 butadiene - Metodo gascromatografico
- UNI EN 12619:2002.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa del carbonio organico totale in forma gassosa a basse concentrazioni in effluenti gassosi - Metodo in continuo con rivelatore a ionizzazione di fiamma
- UNI EN 13526:2002.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa del carbonio organico totale in forma gassosa in effluenti gassosi provenienti da processi che utilizzano solventi - Metodo in continuo con rivelatore a ionizzazione di fiamma
- UNI EN 13649:2002.** Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo mediante carboni attivi e desorbimento con solvente
- UNI 10169:2001.** Misure alle emissioni - Determinazione della velocità e della portata di flussi gassosi convogliati per mezzo del tubo di Pitot.
- UNI EN 1911-1:2000.** Emissioni da fonte fissa - Metodo manuale per la determinazione dell'HCl - Campionamento dei gas
- UNI EN 1911-2:2000.** Emissioni da fonte fissa - Metodo manuale per la determinazione dell'HCl - Assorbimento dei composti gassosi
- UNI EN 1911-3:2000.** Emissioni da fonte fissa - Metodo manuale per la determinazione dell'HCl - Analisi delle soluzioni di assorbimento e calcoli

Appendice B

- UNI 10878:2000.** Misure alle emissioni - Determinazione degli ossidi di azoto (NO e NO₂) in flussi gassosi convogliati - Metodi mediante spettrometria non dispersiva all'infrarosso (NDIR) e all'ultravioletto (NDUV) e chemiluminescenza
- UNI 10787:1999.** Misure alle emissioni - Determinazione contemporanea dei fluoruri gassosi e particellari - Metodo potenziometrico.
- UNI 10568:1997.** Misure alle emissioni. Determinazione della silice libera cristallina nei flussi gassosi convogliati. Metodo per diffrazione a raggi X.
- UNI 10393:1995.** Misure alle emissioni. Determinazione del biossido di zolfo nei flussi gassosi convogliati. Metodo strumentale con campionamento estrattivo diretto.
- UNI 10246-1:1993.** Misure alle emissioni. Determinazione degli ossidi di zolfo nei flussi gassosi convogliati. Metodo gravimetrico
- UNI 10246-2:1993.** Misure alle emissioni. Determinazione degli ossidi di zolfo nei flussi gassosi convogliati. Metodo turbidimetrico
- UNI 9967:1992.** Misure alle emissioni. Flussi gassosi convogliati. Determinazione del biossido di zolfo in flussi gassosi convogliati. Metodo spettrometrico alla parosanolina.
- UNI 9968:1992.** Misure alle emissioni. Determinazione di gas di combustione in flussi gassosi convogliati. Metodo gascromatografico.
- UNI 9969:1992.** Misure alle emissioni. Determinazione del monossido di carbonio in flussi gassosi convogliati. Metodo spettrometrico all'infrarosso.
- UNI 9970:1992.** Misure alle emissioni. Determinazione degli ossidi di azoto in flussi gassosi convogliati. Metodo all'acido fenoldisolfonico.

B.5. Atmosfera nell'ambiente di lavoro

- UNI CEN/TR 15547:2007.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Calcolo della concentrazione di frazione di aerosol legata alla salute dalla concentrazione misurata mediante un campionatore con caratteristiche di prestazione note
- UNI EN 15051:2006.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Misurazione della polverosità dei materiali in mucchio - Requisiti e metodi di prova di riferimento
- UNI EN 482:2006.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Requisiti generali per la prestazione di procedure per la misurazione di agenti chimici
- UNI 11090:2005.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Determinazione del benzene - Metodo mediante adsorbimento dinamico su carbone attivo, desorbimento con solvente ed analisi gascromatografica
- UNI EN 14042:2005.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Guida all'applicazione e all'utilizzo di procedimenti per la valutazione dell'esposizione ad agenti chimici e biologici
- UNI EN 13890:2005.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Procedure per misurare particelle di metalli e di metalloidi in sospensione nell'aria - Requisiti e metodi di prova
- UNI EN 14031:2005.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Determinazione di endotossine in sospensione nell'aria
- UNI EN 14530:2005.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Determinazione del materiale particolato diesel - Requisiti generali
- UNI EN 14583:2005.** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Dispositivi di campionamento volumetrici di bioaerosol - Requisiti e metodi di prova
- UNI 11091:2004.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Determinazione dell'acrilonitrile - Metodo mediante adsorbimento dinamico su carbone attivo, desorbimento con solvente ed analisi gascromatografica
- UNI 11092:2004.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Determinazione dell'1,3-butadiene - Metodo mediante adsorbimento dinamico su carbone attivo, desorbimento con solvente ed analisi gascromatografica
- UNI CEI EN 45544-1:2002.** Atmosfere nei luoghi di lavoro - Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici - Prescrizioni generali e metodi di prova
- UNI CEI EN 45544-2:2002.** Atmosfere nei luoghi di lavoro - Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici - Prescrizioni sulle prestazioni per apparecchiature utilizzate per la misura di concentrazioni nella gamma dei valori limite
- UNI CEI EN 45544-3:2002.** Atmosfere nei luoghi di lavoro - Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici - Prescrizioni sulle prestazioni per apparecchiature utilizzate per la misura di concentrazioni molto superiori ai valori limite

Appendice B

- UNI CEI EN 45544-4:2002.** Atmosfere nei luoghi di lavoro - Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici - Guida alla scelta, installazione, uso e manutenzione
- UNI EN 13098:2002.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Linee guida per la misurazione di microrganismi e di endotossine aerodispersi
- UNI EN 13205:2002.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Valutazione delle prestazioni delle apparecchiature di misura della concentrazione di particelle aerodisperse
- UNI EN 1540:2001.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Terminologia.
- UNI EN 12919:2001.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Pompe per il campionamento di agenti chimici con portate maggiori di 5 l/min - Requisiti e metodi di prova
- UNI ENV 13936:2001.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Misurazione degli agenti chimici presenti come miscele di particolato atmosferico e vapore - Requisiti e metodi di prova
- UNI EN 1076:1999.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Tubi di assorbimento mediante pompaggio per la determinazione di gas e vapori - Requisiti e metodi di prova
- UNI EN 1231:1999.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Sistemi di misurazione di breve durata con tubo di rivelazione - Requisiti e metodi di prova
- UNI EN 1232:1999.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Pompe per il campionamento personale di agenti chimici - Requisiti e metodi di prova
- UNI EN 838:1998.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Campionatori diffusivi per la determinazione di gas e vapori - Requisiti e metodi di prova
- UNI EN 482:1998.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Requisiti generali per le prestazioni dei procedimenti di misurazione degli agenti chimici
- UNI EN 689:1997.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione.
- UNI EN 481:1994.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse.
- UNI 9853:1991.** Ambienti di lavoro. Determinazione del metacrilato di metile e dell'acrilato di etile nell'aria degli ambienti di lavoro. Metodo gascromatografico.

Appendice C

Caratterizzazione di metalli pesanti ed elementi in traccia.

Proprietà chimiche ed effetti su salute e ambiente

Vanno sotto il nome di metalli pesanti una serie di elementi appartenenti in massima parte al cosiddetto gruppo di transizione, ai quali vengono normalmente aggiunti alcuni altri elementi (metalli come il Bario e metalloidi quali Arsenico, Antimonio e Selenio) che, pur non appartenendo a tale gruppo, possiedono proprietà chimico - fisiche molto simili. Ad eccezione di Ferro ed Alluminio (le cui concentrazioni in suoli e rocce sono generalmente maggiori dello 0,1%), i metalli pesanti vengono anche detti elementi in tracce ed alcuni di essi vanno sotto il nome di micronutrienti o microelementi, in quanto risultano essenziali alla nutrizione e alla crescita di piante ed animali (come ad esempio lo Zinco), manifestandosi nocivi solo nel caso in cui le loro concentrazioni superino delle soglie che sono variabili da elemento ad elemento, e a seconda degli organismi. Altri metalli pesanti, invece, (come ad esempio il Cadmio) non svolgono alcun ruolo nello sviluppo della biomassa, e la loro presenza è considerata sempre potenzialmente tossica [Bowen, 1979].

Le principali proprietà dei metalli pesanti sono:

- Densità superiore ai 5,0 g/cm³
- Bassa solubilità dei loro idrati
- Spiccata attitudine a formare complessi
- Grande affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi
- Diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH

Di seguito sono descritte le proprietà e le caratteristiche dei metalli alcalini, metalli alcalino-terrosi, metalli di transizione, metalli di post transizione e metalloidi [Borgese, 1993; Barbucci, et al., 1998] presi in considerazione durante questo lavoro di tesi.

Alluminio

Simbolo	Al
Numero atomico	13
Massa atomica	26,0 u.m.a. (Unità di Massa Atomica)
Densità	2,7 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	660 °C
Punto di ebollizione	2519 °C

L'alluminio è un metallo di post transizione (Fig. 237) fra i più abbondanti nella crosta terrestre, stimato tra 7,5 e 8,1%. In natura si trova combinato con altri elementi ed è presente in numerosi minerali. Dal punto di vista industriale, questo metallo leggero viene prodotto a partire dalla bauxite, roccia rosso bruno-giallastra. L'alluminio è un metallo tenero, leggero ma resistente, con un aspetto grigio argento a causa del leggero strato di ossidazione che si forma rapidamente quando è esposto all'aria e che previene la corrosione. E' impiegato per la produzione di leghe leggere usate per la costruzione di veicoli, aerei, navi, ecc., nelle vernici e per la carta di alluminio; nella forma di allume (sali che si formano tra solfato di alluminio ed alcuni cationi monovalenti quali K⁺, NH⁴⁺, Tl) è utilizzato come mordente nella colorazione di fibre tessili ed impermeabilizzante. Il cloruro di alluminio anidro (Al₂Cl₆) viene usato come catalizzatore in grandi quantità nell'industria chimica organica e del petrolio.

Effetti sulla salute

L'alluminio è comunemente noto come composto innocuo. Tuttavia, quando si viene esposti ad elevate concentrazioni, può causare problemi di salute. Gli ioni in forma disciolta in soluzione di cloruro di alluminio hanno effetti nocivi. L'assunzione di alluminio può avvenire attraverso cibo, respirazione e contatto con la pelle. Un'assunzione significativamente prolungata di alluminio può provocare seri effetti sulla salute come: danneggiamento del sistema nervoso centrale, demenza, perdita della memoria, indebolimento e severo tremore. Costituisce un rischio in determinati luoghi di lavoro, come le miniere, dove può essere presente nell'acqua freatica. Gli operai che lavorano nelle fabbriche, dove si utilizza alluminio durante i processi di produzione, possono riscontrare problemi ai polmoni quando ne respirano la polvere. Può causare problemi ai pazienti di malattie renali quando entra in circolo durante i cicli di dialisi. L'inalazione di polvere finissima di alluminio e di ossido di alluminio è stata indicata come causa di fibrosi polmonare. Questo effetto, noto come malattia del rasoio, è complicato dalla presenza di silicio e di ossidi di ferro nell'aria inalata e può anche essere implicato nella malattia dell'Alzheimer.

Effetti sull'ambiente

Gli effetti sull'ambiente da parte dell'alluminio sono legati a problemi di acidificazione. Le concentrazioni di alluminio sembrano essere più alte nei laghi acidificati, in cui il numero di pesci ed anfibi diminuisce a causa delle reazioni degli ioni alluminio con le proteine nelle branchie dei pesci e negli embrioni delle rane. Alte concentrazioni di alluminio causano non soltanto effetti sulla fauna acquatica, ma anche su uccelli e altri animali che si nutrono di pesci e insetti contaminati. Le conseguenze su tali uccelli consistono nell'assottigliamento dei gusci di uova e dalla nascita di pulcini sotto peso. Le conseguenze sugli animali che respirano alluminio attraverso l'aria possono essere legate a problemi polmonari, perdita di peso e diminuzione dell'attività riproduttiva. L'alluminio può altresì accumularsi nelle piante, che costituiscono la dieta di molti animali, se le radici sono in acqua freatica. Un altro effetto negativo per l'ambiente è legato alla capacità dei suoi ioni di reagire con i fosfati, inducendoli ad essere meno disponibili per gli organismi acquatici.

Arsenico

Simbolo	As
Numero atomico	33
Massa atomica	74,9 u.m.a.
Densità	5,73 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	817 °C
Punto di ebollizione	614 °C

L'arsenico è un metalloide (Fig. 237). Dal punto di vista chimico, l'arsenico è molto simile al fosforo al punto da sostituirlo parzialmente in alcune reazioni biochimiche, da cui il suo effetto tossico. L'arsenico ed alcuni suoi composti sublimano passando direttamente dalla fase solida a quella gassosa. Possiede tossicità maggiore nella forma trivalente che nella pentavalente. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

Effetti sulla salute

L'arsenico è uno degli elementi più tossici che esistono, nonostante ciò legami di arsenico inorganico si presentano naturalmente sulla terra in piccole quantità. Gli esseri umani possono essere esposti ad arsenico attraverso cibo, acqua, aria e contatto della pelle col terreno. I livelli di arsenico negli alimenti sono bassi, ma si possono trovare concentrazioni elevate in pesci e frutti di mare, poiché assorbono l'arsenico dall'acqua in cui vivono. Fortunatamente questa è una forma organica inoffensiva di arsenico, ma i pesci che ne contengono quantità significative possono essere un pericolo per la salute umana. Generalmente la dose di arsenico considerata letale è pari a 100 mg/kg. L'arseniato di piombo è stato usato fino al XX secolo come pesticida su alberi da frutto, con gravi danni neurologici per i lavoratori che lo spargevano sulle colture, e ci sono resoconti sull'uso di arseniato di rame nel XIX secolo come colorante per dolci. L'applicazione di maggiore pericolo per la salute è quella del legno trattato con arsenocromato di rame ("CCA" o "Tanalith"). Ancora in circolazione e in uso in molti Paesi, è stato usato in modo massiccio durante la prima metà del XX secolo per strutture portanti e rivestimenti esterni di edifici in legno. Ad oggi questo tipo di trattamento è stato proibito, ma rimane il rischio della sua combustione, che concentra i composti di arsenico nelle ceneri (la dose letale per un uomo è di 20 g di cenere, circa un cucchiaino). Il legno CCA recuperato da costruzioni demolite continua ad essere bruciato, per ignoranza, in fuochi domestici o commerciali; lo smaltimento sicuro di suddetto materiale continua ad essere poco praticato. Altri usi sono legati alla produzione di vari insetticidi, veleni agricoli e fuochi pirotecnici. La contaminazione dell'aria può realizzarsi anche per emissione, come sottoprodotto da parte di industrie del rame e di asfalti. L'arsenico organico non può causare né cancro, né danni al DNA, ma l'esposizione a quantità elevate può avere certi effetti sulla salute umana, quali danni nervosi e dolori di stomaco.

Effetti sull'ambiente

L'arsenico è principalmente emesso dalle industrie produttrici di rame, piombo e zinco, e dall'agricoltura. Le piante assorbono facilmente l'arsenico, quindi alte concentrazioni possono essere presenti negli alimenti. Le concentrazioni di pericoloso arsenico inorganico, che sono attualmente presenti nelle acque superficiali, aumentano le probabilità di alterazione del materiale genetico dei pesci. Ciò avviene tramite accumulazione di arsenico nei corpi di organismi d'acqua dolce che si nutrono di piante contaminate. Gli uccelli che si nutrono di pesci che contengono già elevate quantità di arsenico muoiono in conseguenza di avvelenamento da arsenico già decomposto nei loro corpi.

Bario

Simbolo	Ba
Numero atomico	56
Massa atomica	137,3 u.m.a.
Densità	3,5 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	727 °C
Punto di ebollizione	1870 °C

Il bario è un elemento metallico di colore argento, tenero e molto tossico. Fa parte del gruppo dei metalli alcalino-terrosi (Fig. 237) e fonde a temperatura molto elevata. E' molto abbondante sulla terra, essendo il quattordicesimo elemento della crosta terrestre. Il suo ossido è detto baryta (BaSO₄) e si trova soprattutto nel minerale barite. Il bario non si trova mai puro in natura a causa della sua forte reattività con l'acqua e con l'ossigeno atmosferico. Reagisce con quasi tutti i non-metalli, formando spesso composti velenosi. Tali composti si usano in piccole quantità nelle vernici e nella produzione del vetro. L'impiego più comune, sia del bario che delle sue leghe, è come assorbitore (getter) per allontanare le ultime tracce di gas dai tubi elettronici. E' inoltre contenuto in prodotti che derivano dal petrolio e in funzione di quest'origine può essere presente in quantità anche significative negli oli combustibili, ed in quantità minore nei prodotti di distillazione.

Effetti sulla salute

La quantità di bario rilevato negli alimenti e nell'acqua non è solitamente abbastanza alta da diventare una minaccia per la salute. Le persone soggette a rischio più elevato da esposizione di bario, con conseguenze per la salute, sono quelle che lavorano nell'industria del bario. La maggior parte dei rischi a cui sono sottoposti sono causati dalla respirazione di aria che contiene solfato di bario o carbonato di bario. I composti di bario che si solubilizzano in acqua possono essere nocivi per la salute umana attraverso l'assorbimento, causando possibili paralisi ed in alcuni casi persino la morte. Piccole quantità di bario solubile in acqua possono indurre inoltre difficoltà di respirazione, aumento della pressione sanguigna, variazione del ritmo cardiaco, irritazione dello stomaco, debolezza muscolare, cambiamenti nei riflessi nervosi, gonfiamento di cervello e fegato, danni a cuore e reni. Il bario non è stato provato causare il cancro negli esseri umani, né esiste prova che possa causare problemi di nascita o di sterilità. Tutti i composti del bario solubili in acqua o in acidi sono estremamente velenosi: il solfato di bario può essere usato in medicina soltanto perché non si scioglie e non viene assorbito dall'intestino, e viene eliminato completamente dall'apparato digerente con le feci. Anche il bario puro è tossico, ma la dose letale per un uomo è abbastanza alta rispetto a quella di altri veleni (250 mg/kg).

Effetti sull'ambiente

Alcuni composti di bario che sono liberati durante i processi industriali si dissolvono facilmente in acqua e si trovano in laghi e fiumi. A causa di questa loro caratteristica questi composti si possono ritrovare a grandi distanze rispetto alla fonte emissiva originale. I composti di bario sono persistenti e rimangono solitamente sulla superficie del terreno, o nei sedimenti dei terreni acquatici a bassi livelli. Questi livelli possono, invece, essere più alti in siti di rifiuti pericolosi. Il bario si ossida rapidamente all'aria, perciò deve essere conservato immerso in idrocarburi liquidi (come il kerosene) o altri fluidi privi di ossigeno ed in grado di tenerlo separato dall'aria.

Boro

Simbolo	B
Numero atomico	5
Massa atomica	10,8 u.m.a.
Densità	2,3 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	2076 °C
Punto di ebollizione	3927 °C

Il boro è un metalloide (Fig. 237) trivalente, non molto abbondante (10 mg/kg nella crosta terrestre), ma assai diffuso in natura dove non compare in forma elementare, ma si trova abbondantemente in borace, acido borico, chernite, ulexite, colemanite e borati. L'acido borico, a volte, è trovato in acque di sorgente di origine vulcanica, in giacimenti salini e nell'acqua di mare. Ci sono due allotropi del boro: il boro amorfo che si trova sotto forma di polvere marrone ed il boro metallico che, invece, è nero. La forma metallica è dura (9,3 sulla scala di Mohs). Alle temperature standard è un pessimo conduttore elettrico, ma è un buon conduttore ad alte temperature. La maggior parte del boro viene usato nella produzione di candeggiante (perborato di sodio) e vetroresina. L'acido borico è un composto importante usato nei prodotti dell'industria tessile, mentre i suoi composti sono ampiamente usati nella sintesi organica e nella fabbricazione di vetro borosilicato, come conservante per legno. Filamenti di boro sono usati nelle strutture aerospaziali avanzate, grazie alla loro alta resistenza e al peso leggero.

Effetti sulla salute

Il boro è tossico se ingerito, il valore limite per l'acqua potabile è fissato dal DPR 236/88 a 1 µg, mentre l'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) consiglia un valore di 0,5 mg/l. Gli esseri umani possono essere esposti a boro attraverso frutta e verdura, acqua, aria e prodotti di consumo. Assunzione massiccia di boro attraverso gli alimenti può causare problemi di salute relativi a stomaco, fegato, reni e cervello o più leggere manifestazioni di irritazione a naso gola e occhi. Il consumo di pesce o carne non aumenta il livello di boro nel nostro corpo, in quanto il boro non si accumula all'interno dei tessuti degli animali. Recenti studi affermano che il boro è un oligoelemento indispensabile per il corretto funzionamento della biochimica animale. È stato provato che l'anione borato ha un effetto positivo sull'assorbimento del calcio nell'uomo ed allo stesso tempo previene la perdita del magnesio. Ciò è utile per la prevenzione dell'osteoporosi. Il boro si può ingerire attraverso legumi, verdure (broccoli, cavoletti di Bruxelles, cavolfiori, verza e spinaci) e frutta (pere, uva, prugne, datteri, mandorle). Studi aggiuntivi indicherebbero che il boro potrebbe avere un benefico effetto anti-infiammatorio a carico delle giunture articolari, ed essere così un valido integratore per patologie di tipo artritico. Infine, alcuni recentissimi studi sembrerebbero indicare che esistano degli effetti positivi degli anioni borato, o di suoi derivati organici, su alcuni tipi di cellule tumorali umane. Il fabbisogno giornaliero di boro, secondo le raccomandazioni dell'Istituto Superiore della Salute americano (NIH) si attestano tra 1,5 e 3,9 mg/die.

Effetti sull'ambiente

Il boro è un elemento che si presenta in ambiente soprattutto attraverso processi naturali quali erosione e dilavamento. Può anche essere presente nell'acqua freatica in quantità molto piccole. Le piante assorbono il boro dal terreno, ed attraverso gli animali che si nutrono di queste, per questo motivo può finire nel ciclo alimentare.

Cadmio

Simbolo	Cd
Numero atomico	48
Massa atomica	112,4 u.m.a.
Densità	8,7 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	321 °C
Punto di ebollizione	767 °C

Il cadmio è un metallo di transizione (Fig. 237) raro in natura ed è simile, per molti aspetti, allo zinco, con il quale si trova spesso associato, oltre che con il piombo. E' solubile in acidi, ma non in alcali. Circa tre quarti del cadmio è utilizzato per batterie (batterie Ni - Cd) e la maggior parte del restante è usato in pigmenti, rivestimenti e placcature, e come agente stabilizzante per plastica. Ha la capacità di assorbire neutroni, quindi è usato come barriera per controllare la fissione nucleare. Le fonti antropiche principali sono le industrie chimiche e petrolchimiche (produzione di vernici e coloranti), il settore della galvanoplastica, l'utilizzo di fertilizzanti fosfatici e pesticidi, l'incenerimento di rifiuti. Anche il traffico automobilistico è responsabile dell'emissione di cadmio in atmosfera. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

Effetti sulla salute

L'assorbimento di cadmio da parte degli esseri umani avviene attraverso il cibo. Le derrate alimentari ricche in cadmio (fegato, funghi, crostacei, mitili, polvere di cacao ed alghe secche) possono aumentare la concentrazione di cadmio nel corpo umano. Anche attraverso il fumo si incorre a livelli di esposizione significativamente elevati, così come in prossimità di discariche di rifiuti o di fabbriche che scaricano cadmio nell'aria o in zone adiacenti a raffineria del metallo. La respirazione di cadmio può danneggiare gravemente i polmoni e causare la morte. Il cadmio viene trasportato al fegato tramite il sangue, dove si lega alle proteine per formare complessi che sono trasportati ai reni. In questi organi si accumula e danneggia i meccanismi di filtrazione. Ciò causa l'escrezione di proteine essenziali e di zuccheri dal corpo e ulteriori danni renali. Occorre molto tempo prima che il cadmio, accumulato nei reni, sia espulso dal corpo umano. Altri effetti sulla salute sono: diarrea, mal di stomaco e vomito grave, fratture ossee, problemi riproduttivi e persino possibilità di infertilità, danneggiamento del sistema nervoso centrale, danneggiamento del sistema immunitario, disordini psicologici, possibilità di danni al DNA e sviluppo del cancro.

Effetti sull'ambiente

Residui di cadmio possono finire nei terreni attraverso scarichi non autorizzati e in atmosfera tramite processi di combustione domestica, rifiuti e combustibili fossili. Un'altra fonte importante di emissioni di cadmio è la produzione di fertilizzanti artificiali di fosforo. Parte del cadmio finisce nel terreno dopo che il fertilizzante viene applicato sul terreno coltivato, mentre residui di questo elemento sono lisciviati nell'acqua superficiale. Il cadmio può essere trasportato per grandi distanze quando è assorbito dal fango, che è in grado di inquinare le acque superficiali e i terreni in quanto è fortemente assorbito dalla materia organica. Quando il cadmio è presente nei terreni acidificati si ha un aumento del processo di assorbimento da parte dell'apparato radicale delle piante, andando ad influenzare i cicli naturali di vari microrganismi del terreno e minacciando l'intero ecosistema del suolo. Negli ecosistemi acquatici il cadmio tende a bioaccumularsi in mitili, ostriche, gamberi, aragoste e pesci. In sistemi acquatici marini gli organismi si dimostrano più resistenti all'avvelenamento da cadmio che gli organismi di acqua dolce.

Calcio

Simbolo	Ca
Numero atomico	20
Massa atomica	40,08 u.m.a.
Densità	1,6 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	840 °C
Punto di ebollizione	1484 °C

Il calcio è un metallo alcalino-terroso (Fig. 237), tenero e di colore grigio, il quinto elemento maggiormente abbondante nella crosta terrestre. E' trimorfico, più duro del sodio, ma più morbido dell'alluminio. Insieme a berillio ed alluminio e diversamente dai metalli alcalini, non causa la bruciatura della pelle. È meno chimicamente reattivo rispetto ai metalli alcalini e agli altri metalli alcalino-terrosi. Ioni calcio dissolti nell'acqua formano depositi in tubi e caldaie quando l'acqua è dura, cioè quando contiene troppo calcio o magnesio. Nell'industria, il calcio metallico è separato da cloruro di calcio fuso tramite elettrolisi, che si ottiene tramite trattamento di minerali carbonati con acido cloridrico, o come prodotto secondario del processo Solvay dei carbonati. A contatto con l'aria, sviluppa un rivestimento di ossidi e nitrati, che lo protegge da corrosione. Il metallo commercialmente prodotto reagisce facilmente con acqua e acidi e produce idrogeno che contiene, come impurità, notevoli quantità di ammoniaca ed idrocarburi. Il metallo è usato in leghe di alluminio per cuscinetti, come agente per la rimozione del bismuto da piombo, così come nel controllo del carbonio grafite nel ferro fuso. Inoltre è usato come deossidante nella fabbricazione di molti acciai, come agente riduttore nella preparazione di metalli come cromo, torio, zirconio ed uranio e come separazione del materiale per le miscele gassose di azoto e argon. E' un elemento legante usato nella produzione di alluminio, berillio, rame, piombo e magnesio. E', inoltre, usato nella produzione di cementi e malte usati nella costruzione di edifici.

Effetti sulla salute

Il calcio è il metallo più abbondante nel corpo umano come principale costituente di ossa e denti e svolge numerose importanti funzioni metaboliche, inoltre aiuta le funzioni di nervi e muscoli. Si trova in latte e latticini, ma anche in verdure, nocciole, fagioli e lenticchie. L'uso eccessivo di calcio può portare allo sviluppo di calcoli renali e sclerosi renali e dei vasi sanguigni.

Effetti sull'ambiente

La distribuzione del calcio è molto ampia; si trova in quasi ogni zona terrestre nel mondo. E' essenziale per la vita delle piante e degli animali, dato che è presente nello scheletro degli animali, nei denti, nei gusci delle uova, nel corallo ed in molti terreni. L'acqua di mare contiene lo 0,15% di cloruro di calcio. Il calcio è sempre presente in ogni pianta, poiché è essenziale per il loro sviluppo. È contenuto nei tessuti molli, in liquidi all'interno del tessuto e nella struttura dello scheletro di ogni animale. Le ossa dei vertebrati contengono il calcio sotto forma di fluoruro di calcio, carbonato di calcio ed fosfato di calcio. Il fosfato di calcio è molto tossico per gli organismi acquatici.

Cobalto

Simbolo	Co
Numero atomico	27
Massa atomica	58,9 u.m.a.
Densità	8,9 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	1495 °C
Punto di ebollizione	2927 °C

Il cobalto è un metallo di transizione (Fig. 237) poco abbondante nella crosta terrestre e nelle acque naturali, in cui precipita come solfuro di cobalto altamente insolubile (CoS). Generalmente non si trova come metallo libero, ma in forma minerale. Il cobalto è usato in molte leghe (superleghe, per parti nei motori delle turbine a gas dei velivoli, leghe resistenti alla corrosione, acciai ad alta velocità, carburi cementati), nei mezzi magnetici per la registrazione e come catalizzatore per l'industria chimica e petrolifera, come agente essiccante per vernici e inchiostri. Il blu cobalto è una componente importante della gamma di colori usati per la porcellana, ceramica, vetro macchiato, mattonelle e smalti per gioielleria. Il suo isotopo radioattivo, il cobalto-60, è usato nelle cure mediche ed anche per irradiare gli alimenti a fini conservativi.

Effetti sulla salute

Dal momento che il cobalto è ampiamente disperso nell'ambiente, gli esseri umani possono essere esposti ad esso respirando aria, bevendo acqua e mangiando alimenti che contengono cobalto. Anche il contatto con terreno o acqua, che contengono cobalto, può aumentare il fenomeno di assorbimento, pur non essendo questo elemento principalmente disponibile. Il cobalto è essenziale per gli esseri umani, perché è parte della vitamina B12 e la sua assunzione giornaliera può essere pari a 1 mg, anche se quasi tutto passa attraverso l'organismo senza essere assorbito, tranne quello complessato nella vitamina B12. I terreni in prossimità di miniere ed impianti di fusione possono contenere quantità molto elevate di cobalto, di conseguenza l'assorbimento dagli esseri umani attraverso l'ingestione di piante può avere degli effetti sulla salute tra cui possibili danni alla tiroide. Effetti sulla salute possono anche essere causati attraverso radiazione degli isotopi radioattivi di cobalto. E' da ricordare che l'Agenzia Internazionale per la Ricerca contro il Cancro colloca il cobalto, ed i composti di cobalto, all'interno del gruppo 2B (agenti che possono essere cancerogeni per gli esseri umani). L'ACGIH (American Conference of Industrial Hygienists) ha collocato il cobalto, ed i suoi composti inorganici, nella categoria A3 (cancerogeno per gli animali da laboratorio) così come in Germania.

Effetti sull'ambiente

Il cobalto è un elemento presente naturalmente in atmosfera, acqua, terreno, rocce, piante e animali. Gli esseri umani contribuiscono all'immissione di cobalto in atmosfera attraverso processi di combustione, estrazione mineraria del carbone, trattando dei minerali contenenti cobalto e produzione ed uso di prodotti chimici a base di questo metallo. Gli isotopi radioattivi del cobalto non sono naturalmente presenti nell'ambiente, ma sono rilasciati attraverso il funzionamento di impianti di energia nucleare. E' da sottolineare, però, che questi isotopi posseggono periodi radioattivi relativamente brevi e sono particolarmente pericolosi. Il cobalto non può essere distrutto una volta presente nell'ambiente, ed è attaccato solamente in condizioni acide, ma può reagire con altre particelle o essere assorbito dal terreno o nei sedimenti.

Cromo

Simbolo	Cr
Numero atomico	24
Massa atomica	52,0 u.m.a.
Densità	7,2 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	1907 °C
Punto di ebollizione	2672 °C

Il cromo è un metallo di transizione (Fig. 237) segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale, per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.). Gli utilizzi principali del bicromato di potassio sono nelle leghe come l'acciaio inossidabile, nella placcatura di cromo e nella ceramica metallica. Il cromo è impiegato sia nell'industria metallurgica, per fornire resistenza alla corrosione dei rivestimenti lucidi, sia nell'industria tessile per tinture. I minerali di cromo, quali ad esempio la cromite (FeCr₂O₄), sono oggi estratti in Sudafrica, Zimbabwe, Finlandia, India, Kazakistan e Filippine. Un totale di 14 milioni di tonnellate di minerali di cromo vengono estratti ogni anno e si stimano riserve dell'ordine di 1 miliardo di tonnellate con depositi non sfruttati in Groenlandia, Canada e Stati Uniti.

Effetti sulla salute

Il cromo è un metallo altamente tossico ed i rischi per la salute umana dipendono dal suo stato di ossidazione. Il cromo esavalente è la forma più pericolosa, principalmente per chi lavora nell'industria tessile e siderurgica. Il cromo VI è noto causare vari effetti sulla salute tra cui: eruzioni cutanee, problemi di stomaco e ulcera, problemi respiratori, indebolimento del sistema immunitario, danni a fegato e polmoni, alterazione del materiale genetico, cancro ai polmoni, morte. L'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro ha classificato il cromo metallico, ed i relativi composti trivalenti, all'interno del gruppo 3 (ossia l'agente non è classificabile quanto alla relativa carcinogenicità per gli esseri umani).

Effetti sull'ambiente

Esistono varie forme di cromo che differiscono nei loro effetti sugli organismi. Il cromo è emesso in aria, acqua e nel terreno in forma di cromo III e cromo VI, formato attraverso processi naturali ma anche da attività umane. Le attività antropiche principali, che aumentano le concentrazioni di cromo III, sono la lavorazione di acciaio, cuoio e tessuti. Anche attraverso la combustione del carbone si ha immissione di cromo in atmosfera. Altre fonti antropiche che aumentano le concentrazioni di cromo VI sono la lavorazione di sostanza chimiche, tessuti e cuoio, l'elettropittura ed altre applicazioni industriali. Queste applicazioni aumentano soprattutto la concentrazione di cromo nei sistemi acquatici. Nell'acqua il cromo viene assorbito dai sedimenti e diventa immobile. Solo una piccola parte che finisce in acqua passa in forma disciolta, mentre nel terreno si attacca fortemente alle particelle del suolo e di conseguenza non si muove verso l'acqua freatica. Il cromo non è noto accumularsi nei tessuti dei pesci, ma alte concentrazioni di cromo, dovuto alla deposizione di prodotti metallici in acque superficiali, possono danneggiare le gli apparati branchiali di pesci che nuotano in prossimità del punto di scarico.

Ferro

Simbolo	Fe
Numero atomico	26
Massa atomica	55,8 u.m.a.
Densità	7,8 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	1536 °C
Punto di ebollizione	2750 °C

Il ferro è il metallo più abbondante sulla terra ed è considerato essere il decimo elemento più abbondante nell'universo. E' il quarto elemento per abbondanza nella crosta terrestre (5,7%) e, come l'alluminio, ha prevalentemente origine litogenica. Fa parte del gruppo dei metalli di transizione (Fig. 237) e lo si trova sempre legato ad altri elementi, quali: carbonio, silicio, manganese, cromo, nickel, ecc. La maggior parte di ferro si trova in vari ossidi, come l'ematite, la magnetite e la taconite. Il nucleo della terra è ritenuto essere formato in gran parte da una lega metallica di ferro-nichel, la stessa di cui è costituito circa il 5% delle meteoriti. Il ferro è essenziale per gli esseri viventi, dai microorganismi agli esseri umani. La produzione mondiale di ferro nuovo è pari a oltre 500 milioni di tonnellate l'anno, mentre di ferro riciclato se ne ottengono 300 milioni tonnellate. Le riserve economicamente sfruttabili di minerali ferrosi superano i 100 miliardi di tonnellate. L'acciaio è la lega migliore del ferro, ma sono noti e molto utilizzati altri composti che includono ghisa, ferro di getto, acciaio al carbonio, ferro modellato, acciai legati e ossidi di ferro.

Effetti sulla salute

Il ferro è un costituente essenziale dell'emoglobina in quanto è l'agente che colora il sangue di rosso e trasporta l'ossigeno in tutto il corpo. L'inalazione cronica di concentrazioni eccessive dei suoi vapori, e delle polveri del relativo ossido, possono provocare lo sviluppo di pneumoconiosi benigna, detta siderosi. Nessun danno fisico alla funzione polmonare è associato alla siderosi. L'inalazione di concentrazioni eccessive di ossido di ferro può aumentare il rischio di sviluppo del cancro polmonare in operai esposti agli agenti cancerogeni. Un apporto eccessivo di ferro tramite l'alimentazione, inoltre, è tossico perché l'eccesso di ioni ferro II reagisce con i perossidi nel corpo formando radicali liberi. Finché il ferro rimane a livelli normali, i meccanismi anti-ossidanti del corpo riescono a mantenere il livello di radicali liberi sotto controllo.

Effetti sull'ambiente

Il Ferro III può essere pericoloso per l'ambiente. Il ferro è essenziale per la vita di tutti gli esseri viventi, eccezion fatta per pochi batteri. Nonostante ciò un eccesso di ferro negli animali può provocare seri danni alla respirazione.

Litio

Simbolo	Li
Numero atomico	3
Massa atomica	6,94 u.m.a.
Densità	0,53 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	181 °C
Punto di ebollizione	1342 °C

Il litio è il primo dei metalli alcalini (Fig. 237) nella tavola periodica ed in natura si trova come miscela degli isotopi ⁶Li e ⁷Li ed è il metallo solido più leggero. Nella sua forma più pura è un metallo di color argento, che si ossida rapidamente a contatto con aria o acqua. Il litio è un elemento moderatamente abbondante ed è contenuto nella crosta terrestre in 65 ppm. Partecipa ad un numero enorme di reazioni, con organici così come con composti inorganici. L'uso industriale principale del litio è in forma di stearato di litio, come addensatore di grasso lubrificante. Altre applicazioni importanti dei suoi composti sono nelle ceramiche, in particolare nella glassa di porcellana, come additivo per estendere le prestazioni delle pile alcaline, nelle leghe conduttrici di calore, nelle batterie e nelle saldature con ottone. Leghe di litio e alluminio, cadmio, rame e manganese sono utilizzate per realizzare parti di velivoli ad alte prestazioni.

Effetti sulla salute

Come gli altri metalli alcalini, il litio, nella sua forma più pura, è altamente infiammabile e leggermente esplosivo se esposto all'aria e soprattutto all'acqua, con la quale reagisce in maniera violenta producendo idrogeno. E' un metallo corrosivo e deve essere maneggiato con cura, evitando il contatto con la pelle. Il suo riscaldamento può causare combustione con la formazione di vapori tossici o esplosione violenta.

Effetti sull'ambiente

Il litio metallico reagisce con azoto, ossigeno e vapore acqueo presenti nell'aria. L'idrossido di litio costituisce un potenziale pericolo per l'ambiente in quanto estremamente corrosivo. E' opportuno porre particolare attenzione allo scarico di questo composto, per evitare danni agli organismi acquatici. Per quanto riguarda lo stoccaggio deve essere conservato immerso in idrocarburi, come la nafta.

Magnesio

Simbolo	Mg
Numero atomico	12
Massa atomica	24,3 u.m.a.
Densità	1,74 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	650 °C
Punto di ebollizione	1107 °C

Il magnesio è un metallo alcalino-terroso (Fig. 237), leggero, di colore bianco argento, abbastanza duro ed è molto luminoso. Noto da molto tempo come il metallo strutturale più leggero usato in industria, a causa del suo basso peso e della sua capacità di formare leghe meccanicamente resistenti. E' chimicamente molto attivo, sostituisce l'idrogeno nell'ebollizione dell'acqua e tantissimi metalli possono essere prodotti tramite riduzione termica dei suoi sali e forme ossidate. Si lega alla maggior parte dei metalloidi ed a quasi ogni acido. Reagisce poco o per niente con la maggior parte degli alcali e di molte sostanze organiche, come idrocarburi, aldeidi, alcoli, fenoli, ammine, esteri e la maggior parte degli oli. Usato come catalizzatore, promuove le reazioni organiche di condensazione, riduzione, aggiunta e dealogenizzazione. È stato usato a lungo per la sintetizzazione di componenti organici speciali e complessi attraverso la ben nota reazione di Grignard. Gli ingredienti principali delle leghe sono: alluminio, manganese, zirconio, zinco, metalli di terre rare e torio. I composti di magnesio sono usati come materiali refrattari nelle linee di fornaci per la produzione di ferro e acciaio, dei metalli non ferrosi, di vetro e cemento.

Effetti sulla salute

Non esiste nessuna evidenza a sostegno del fatto che il magnesio produca avvelenamento sistemico sebbene una persistenza nella sovra indulgenza nell'assunzione di supplementi e medicine di magnesio possa portare a letargia, debolezza muscolare e confusione. In soggetti esposti all'inalazione della polvere di magnesio si possono sviluppare irritazioni delle membrane mucose o al tratto respiratorio superiore, bruciore agli occhi. Non è stato testato, ma non è ritenuto sospetto di essere cancerogeno, mutageno o teratogeno. Esposizione al vapore dell'ossido del magnesio in seguito a combustione, saldatura o fusione da lavorazione del metallo può provocare la febbre del vapore del metallo con i seguenti sintomi temporanei: febbre, freddo, nausea, vomito e dolore muscolare.

Effetti sull'ambiente

Il magnesio è l'ottavo elemento più importante e costituisce circa il 2% in peso della crosta terrestre, ed il terzo elemento maggiormente dissolto in acqua marina. È molto abbondante in natura, ed è presente in molti minerali rocciosi, come dolomite, magnetite, olivine e serpentina. E' contenuto nell'acqua di mare, nelle brine sotterranee e negli strati salati. È il terzo maggiore metallo strutturale come abbondanza nella crosta terrestre, superato soltanto da alluminio e ferro. La polvere di magnesio non è ritenuta essere altamente nociva per l'ambiente.

Manganese

Simbolo	Mn
Numero atomico	25
Massa atomica	54,9 u.m.a.
Densità	7,43 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	1247 °C
Punto di ebollizione	2061 °C

Il manganese è uno dei metalli di transizione (Fig. 237) più abbondanti nel terreno, in cui è presente in forma di ossidi e idrossidi, passando attraverso i suoi vari stati di ossidazione. In natura è uno dei metalli meno tossici e risulta essenziale per la vita delle piante e per moltissime reazioni enzimatiche negli organismi animali essendo un oligoelemento. La sua presenza nell'ambiente non dovrebbe dipendere da attività antropiche. Alcuni organismi, quali diatomee, molluschi e spugne, accumulano manganese. Organismi superiori, quali i pesci possono accumulare fino a 5 ppm di manganese nei tessuti, i mammiferi fino a 3 ppm, sebbene normalmente contenuto è di circa 1ppm. L'industria siderurgica costituisce la maggior parte della richiesta del manganese, componente chiave per gli acciai inossidabili a basso costo e per alcune leghe di alluminio di largo impiego, attualmente tra l'85% ed il 90% della richiesta totale, in virtù delle sue proprietà desolforanti, deossigenanti e leganti. Altri composti che trovano impiego sono ossido del manganese (MnO) e carbonato di manganese (MnCO₃): il primo è usato nei fertilizzanti e nell'industria della ceramica, il secondo è un materiale di avvio per la produzione di altri composti di manganese.

Effetti sulla salute

Nonostante la sua importanza per gli organismi viventi il manganese, se assunto in dosi elevate, risulta essere nocivo. Esposizione a polveri/fumi di manganese possono essere altamente tossici. Il Morbo di Parkinson è stato correlato ad esposizioni a manganese nell'industria metalmeccanica, soprattutto fra i saldatori, che, generalmente, si ammalano di Parkinson circa 15 anni prima della media. Quando l'assorbimento è troppo elevato si verificano anche seri problemi di salute. Questo fenomeno di accumulo da parte degli esseri umani, principalmente, avviene attraverso gli alimenti, quali spinaci, tè ed erbe. Le derrate alimentari che contengono le concentrazioni più elevate sono frumento, riso, soia, uova, dadi, olio di oliva e fagioli.

Effetti sull'ambiente

Gli esseri umani aumentano la concentrazione di manganese presente in atmosfera attraverso le attività industriali e bruciando i combustibili fossili. Il manganese che deriva dalle fonti antropiche può anche essere immesso nell'acqua superficiale, nell'acqua reflua e nell'acqua freatica. Nelle piante gli ioni del manganese sono trasportati alle foglie dopo l'assorbimento dal terreno. Altresì, quando troppo poco manganese è assorbito dalle radici nel terreno, si verificano dei problemi ai meccanismi di regolazione ossigeno-idrogeno di cui il metallo gioca un ruolo importante. Il manganese può quindi causare sia di sintomi di carenza che di tossicità nelle piante.

Molibdeno

Simbolo	Mo
Numero atomico	42
Massa atomica	95,94 u.m.a.
Densità	10,2 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	2610 °C
Punto di ebollizione	4825 °C

Il molibdeno è un metallo di transizione (Fig. 237) di colore bianco argenteo e molto duro. E' un prezioso agente legante nelle leghe, poiché contribuisce all'indurimento ed alla durezza degli acciai raffreddati e temperati. Oltre due terzi del molibdeno prodotto sono impiegati nelle leghe metalliche. Viene utilizzato anche nella produzione di parti di aerei e missili, nonché nei filamenti e nelle protesi dentarie, per la produzione di elettrodi e catalizzatori nell'industria petrolchimica. Viene, inoltre, impiegato nella fabbricazione di giunzioni vetro-metallo, parti di forni elettrici ed, in generale, parti di apparecchiature funzionanti ad elevate temperature ed eventualmente in contatto con metalli fusi.

Effetti sulla salute

Sulla base di esperimenti sugli animali, la polvere ed i composti di molibdeno, come il triossido di molibdeno ed i molibdati solubili in acqua, sono altamente tossici se respirati o ingeriti. Difficilmente si osservano casi di tossicità acuta da molibdeno negli esseri umani, perché la dose necessaria è eccezionalmente elevata. Alcune evidenze di disfunzione al fegato con iperbilirubinemia sono state segnalate in operai cronicamente esposti in un impianto sovietico Mo-Cu. In aggiunta, segni di gotta sono stati trovati negli operai di fabbriche e fra gli abitanti delle regioni dell'Armenia, ricche di molibdeno. Le caratteristiche principali erano dolori a ginocchia, mani, piedi, deformità articolari, eritema ed edema delle zone delle giunture.

Effetti sull'ambiente

Il molibdeno differisce da dagli altri micronutrienti presenti nel terreno in quanto è meno solubile in terreni acidi e più solubile in terreni alcalini. Questo perché la sua disponibilità alle piante è sensibile alle condizioni di drenaggio e di pH. Alcune piante possono contenere fino a 500 ppm del metallo quando si sviluppano sui terreni alcalini. La molibdenite è il minerale principale, seguita da wulfenite. Un po' di molibdenite è ottenuta come sottoprodotto della produzione di tungsteno e rame. Il molibdeno è essenziale per tutte le specie. Come per gli altri oligometalli, tuttavia, quello che è essenziale in quantità molto piccole può essere altamente tossico in dosi maggiori. Esperimenti su animali hanno indicato che troppo molibdeno causa deformità fetali. Il foraggio contenente più di 10 ppm di molibdeno metterebbe la maggior parte del bestiame a rischio.

Nichel

Simbolo	Ni
Numero atomico	28
Massa atomica	58,7 u.m.a.
Densità	8,9 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	1453 °C
Punto di ebollizione	2913 °C

Il nichel è un metallo di transizione (Fig. 237) di colore bianco argento, appartenente al gruppo del ferro. La maggior parte del nichel presente sulla terra è inaccessibile, perché intrappolato nel nucleo fuso ferro-nichel del pianeta, che è formato dal 10% di nichel. Il materiale organico ha una notevole capacità di assorbire il metallo, ciò spiega perché il carbone e l'olio ne contengono quantità considerevoli. L'impiego principale di nichel è nella preparazione di leghe metalliche, note per la loro duttilità e resistenza alla corrosione ed al calore. Circa il 65% del nichel, consumato nel mondo occidentale, viene utilizzato per fare acciaio inossidabile, la cui composizione può variare, ma tipicamente è formata da 18% di cromo e 8% di nichel. Il 12% di tutto il nichel consumato va a finire nelle superleghe. Il 23% restante è diviso tra acciai legati, batterie ricaricabili, catalizzatori e altri prodotti chimici, di coniatura, di fonderia e di placcatura.

Effetti sulla salute

Il cibo contiene piccole quantità di nichel. Le piante sono note accumulare il nichel e, di conseguenza, l'assunzione alimentare attraverso il consumo di verdure è rilevante. I fumatori sono soggetti ad un più alto assorbimento tramite l'apparato polmonare. Infine, il nichel può essere rintracciato nei detersivi. Questo elemento è essenziale in se assunto in piccoli importi, ma quando l'assorbimento è troppo alto può essere un pericolo per la salute umana. Persone particolarmente sensibili possono mostrare, infatti, un'allergia al nichel, che si manifesta sulle zone della pelle esposte ad esso. Il nichel, e determinati suoi composti, sono stati elencati nel National Toxicology Program (NTP), dal National Institutes of Health statunitense, come composti quasi cancerogeni. L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro ha collocato i composti del nichel all'interno del gruppo 1 (esiste evidenza sufficiente di carcinogenicità per gli esseri umani) ed il nichel elementare all'interno del gruppo 2B (agenti che possono essere cancerogeni per gli esseri umani). E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale italiana per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs.152/99 e s.m.i.).

Effetti sull'ambiente

Il nichel è rilasciato nell'atmosfera dalle centrali elettriche e dagli inceneritori di rifiuti. Occorre solitamente molto tempo perché venga rimosso dal comparto aria. Può anche finire nelle acque superficiali attraverso le acque reflue. La maggior parte dei composti di nichel che sono liberati nell'ambiente vengono sequestrati nei sedimenti e di conseguenza diventare non disponibili. Nei terreni silicei tuttavia, il nichel diventa più mobile e spesso finisce nelle falde acquifere. Alte concentrazioni in terreni sabbiosi possono danneggiare visibilmente le piante, mentre nelle acque superficiali diminuiscono i tassi di crescita delle alghe.

Piombo

Simbolo	Pb
Numero atomico	82
Massa atomica	207,2 u.m.a.
Densità	11,3 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	327 °C
Punto di ebollizione	1755 °C

Il piombo è un metallo di post transizione (Fig. 237), tenero, malleabile e di colore bianco azzurrognolo, ma se esposto all'aria si colora di grigio scuro. E' presente naturalmente nell'ambiente, tuttavia, la maggior parte di questo metallo, che si trova in natura, è prodotto da attività umane e attraverso l'impiego di piombo tetrametile (TML) e tetraetile (TEL) nelle benzine come antidetonante. La sua combustione nei motori delle automobili produce formazione di sali di cloro, bromo e ossidi. Questi sali di piombo sono introdotti direttamente nell'ambiente attraverso gli scarichi delle automobili; le particelle più grandi finiscono immediatamente sul terreno o nell'acqua superficiale inquinandola, mentre le particelle più piccole vengono trasportate anche a lunga distanza persistendo nell'atmosfera, finché una parte di questo piombo ricade sul terreno attraverso la deposizione atmosferica. Il piombo è, inoltre, il maggiore costituente delle batterie ad acido di ampiamente utilizzate in campo automobilistico e viene utilizzato come elettrodo nei processi di elettrolisi. Altri usi sono nella costruzione di cavi elettrici, materiale per saldature, vetri in cristalli al piombo, proiettili per armi da fuoco, cuscinetti e nei pesi dell'attrezzatura sportiva.

Effetti sulla salute

Il piombo è uno dei tre metalli che hanno gli effetti più negativi sulla salute umana, insieme a cadmio e mercurio. Può entrare nel corpo umano attraverso l'assunzione di cibo (65%), acqua (20%) ed aria (15%). L'avvelenamento da piombo per inalazione o indigestione viene chiamato saturnismo ed è altamente pericoloso. Alimenti come frutta, verdura, carne, grano, frutti di mare, bibite analcoliche e vino possono contenere significative quantità di piombo così come le sigarette. La sua tossicità è dovuta all'affinità dimostrata nei confronti dei gruppi sulfidrilici delle proteine. I danni maggiori dovuti ad esposizione di piombo sono a carico del sistema eritropoietico, nervoso, gastrointestinale e renale. Il maggior compartimento di deposito sono le ossa, dove si trova circa il 90% del piombo corporeo e dove ha un'emivita biologica di 20 anni. Il piombo può essere assorbito dal feto attraverso la placenta della madre e può causare seri danneggiamenti del sistema nervoso e del cervello in via di sviluppo.

Effetti sull'ambiente

Hanno contribuito all'aumento di piombo nell'ambiente, oltre l'impiego nel passato di benzine, anche altre attività umane, come la combustione nei processi industriali e quella di rifiuti solidi. Il piombo è immesso in acqua e nel terreno attraverso la corrosione di tubature degli impianti di distribuzione dell'acqua e dalle corrosioni delle vernici al piombo. Non può essere distrutto e può essere soltanto convertito in altre forme. Gli effetti di avvelenamento da piombo possono avvenire anche in presenza di concentrazioni molto basse e possono causare diversi problemi al metabolismo degli organismi coinvolti, entrando a far parte addirittura dell'intera catena alimentare.

Potassio

Simbolo	K
Numero atomico	19
Massa atomica	39,1 u.m.a.
Densità	0,86 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	63 °C
Punto di ebollizione	760 °C

Il potassio è un metallo alcalino (Fig. 237), tenero, leggero e di colore bianco-argenteo appena tagliato ma si ossida rapidamente in aria e si appanna in pochi minuti, quindi è generalmente immagazzinato sotto olio o grasso. E' abbastanza leggero da galleggiare nell'acqua, con la quale reagisce istantaneamente per rilasciare idrogeno. La maggior parte del potassio (95%) va nei fertilizzanti ed il resto va soprattutto a formare l'idrossido di potassio (KOH), tramite elettrolisi di una soluzione di cloruro di potassio, e trasformandolo in carbonato di potassio (K₂CO₃). Il carbonato di potassio è usato nell'industria del vetro, soprattutto per televisori, mentre l'idrossido di potassio è usato per fare sapone liquido e detergenti. Un po' di cloruro di potassio va a finire in prodotti farmaceutici, gocce medicali e iniezioni di sale. Altri sali di potassio sono usati nei forni per il pane, nella fotografia e nella conciatura della pelle e per fare sali iodizzanti.

Effetti sulla salute

Il potassio si trova in vegetali, frutta, patate, carne, pane, latte e nocciole. Gioca un ruolo importante nella fisica del sistema fluido del metabolismo umano ed assiste la funzione dei nervi. Il 95 % del potassio, in forma di ione K⁺, si concentra nelle cellule. Quando i nostri reni sono mal funzionanti si verifica un accumulo di potassio, che può portare ad un disturbo nel battito cardiaco. L'inalazione di polvere di potassio può causare irritazione a occhi, naso, gola, polmoni con starnuti, tosse e gola secca. Esposizioni più elevate possono causare la formazione di fluido nei polmoni, che può portare alla morte. Contatto con pelle e occhi può causare severe bruciature, che possono portare a danni permanenti.

Effetti sull'ambiente

La maggior parte del potassio si trova nella crosta terrestre sotto forma di minerali, come feldspati ed argilla e viene da essi rilasciato tramite erosione. Il potassio è un elemento chiave per le piante. Nonostante sia solubile in acqua, solo una minima parte è persa nel terreno, perché come viene rilasciato da piante morte ed escrementi di animali, si lega rapidamente alle particelle di argilla, pronto per essere riassorbito dalle radici di altre piante. Insieme ad azoto e fosforo, è uno dei macrominerali essenziali per la sopravvivenza delle piante. La sua presenza è di grande importanza per la salute del suolo, la crescita delle piante e l'alimentazione degli animali. La sua funzione primaria nelle piante consiste nel suo ruolo nel mantenimento della pressione osmotica e della dimensione delle cellule, influenzando la fotosintesi e la produzione energetica, così come l'apertura degli stomi e il rifornimento di anidride carbonica. Conseguenze di insufficienza nel livello di potassio sono evidenti in una varietà di sintomi: crescita ridotta, fioritura ridotte, rendimento ridotto e produzione di bassa qualità. Livelli di potassio altamente solubile causa il danneggiamento dei semi germinanti, inibisce la presa di altri minerali e riduce la qualità del raccolto.

Rame

Simbolo	Cu
Numero atomico	29
Massa atomica	63,5 u.m.a.
Densità	8,9 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	1083 °C
Punto di ebollizione	2595 °C

Il rame è una sostanza molto comune che si presenta naturalmente in ambiente e si diffonde in esso attraverso fenomeni naturali. Fa parte del gruppo dei metalli di transizione (Fig. 237). L'ampio utilizzo di questo metallo ha aumentato la sua presenza nell'ambiente durante le ultime decadi. La produzione mondiale di rame è infatti in continua crescita. Il rame ha una bassa reattività chimica ed in presenza di aria umida forma lentamente una pellicola superficiale verdastra denominata patina e questo rivestimento protegge il metallo da ulteriore attacco. Può essere scaricato nell'ambiente sia da sorgenti naturali che da attività umane. Esempi di fonti naturali sono la polvere soffiata dal vento, vegetazione decadente, incendi boschivi e nebulizzazione di spray marini. Alcuni esempi legati alle attività antropiche che contribuiscono al rilascio di rame sono l'estrazione, la produzione di legno da fertilizzanti a base di fosfati, e soprattutto la produzione di materiale elettrico.

Effetti sulla salute

Il rame è un metallo scarsamente tossico per gli animali e per l'uomo e lo si trova in molti tipi di alimenti, nell'acqua potabile ed in aria. L'assorbimento di rame è necessario in quanto oligoelemento indispensabile per la crescita e lo sviluppo del corpo umano. Gioca un ruolo importante all'interno del metabolismo: dalla normale attività del cervello, del sistema nervoso e cardiovascolare, al trasporto del ferro ed alla protezione delle cellule contro l'ossidazione, rafforza le ossa ed assicura il funzionamento del sistema immunitario. Anche se gli esseri umani possono gestire concentrazioni proporzionalmente elevate di questo metallo, troppo rame può causare gravi problemi di salute (danni a fegato, reni e perfino la morte).

Effetti sull'ambiente

Il rame non decade nell'ambiente e può accumularsi nelle piante per le quali può essere tossico. La sua presenza nel terreno può influenzare seriamente la produzione di determinate colture, in base all'acidità del terreno e alla presenza di materia organica. Nonostante ciò, concimi contenenti rame sono ancora utilizzati. Conseguentemente quando i terreni coltivabili sono inquinati da rame, gli animali assorbono concentrazioni dannose per la loro salute. Il rame è un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

Rubidio

Simbolo	Rb
Numero atomico	37
Massa atomica	85,5 u.m.a.
Densità	1,53 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	39 °C
Punto di ebollizione	696 °C

Il rubidio può essere liquido a temperatura ambiente, ma solo un giorno caldo dal momento che il relativo punto di fusione è di circa 40°C. E' un elemento metallico del gruppo dei metalli alcalini (Fig. 237), tenero, di colore bianco-argenteo, appartenente al gruppo dei metalli alcalini. E' uno degli elementi più elettroscopici ed alcalini del gruppo, ma debolmente radioattivo. Come gli altri metalli alcalini, brucia spontaneamente in aria e reagisce violentemente con l'acqua e persino con il ghiaccio a -100°C, bruciando l'idrogeno liberato, che può anche infiammarsi a sua volta. Così come tutti gli altri metalli alcalini, si amalgama con il mercurio e si lega con oro, cesio, sodio e potassio. Il rubidio ed i suoi Sali hanno poche applicazioni commerciali. Il metallo è usato nella fabbricazione di fotocellule e nella rimozione di gas residui dalle valvole elettroniche. I Sali di rubidio sono usati in vetri e ceramiche e nei fuochi d'artificio per dargli un colore viola. Le potenziali applicazioni sono nei motori dei veicoli spaziali, come fluido di funzionamento in turbine a vapore e come degasatore in valvole elettroniche.

Effetti sulla salute

Il rubidio è reattivo in acqua e diventa moderatamente tossico a seguito di ingestione. Se il rubidio prende fuoco, può causare ustioni termiche. Il rubidio reagisce prontamente con l'umidità della pelle formando idrossido di rubidio, che causa bruciore chimico di occhi e pelle. Segni e sintomi di sovrapposizione possono essere: bruciore di occhi e pelle, non guadagno di peso, atassia, iper irritazione, ulcere della pelle e nervosismo estremo. Reagendo violentemente con l'acqua può provocare incendi. Per garantirne la sicurezza e la stabilità, deve essere conservato immerso in olio minerale, sotto vuoto o in atmosfera inerte.

Effetti sull'ambiente

Il rubidio è considerato il sedicesimo elemento più abbondante nella crosta terrestre. La sua abbondanza è stata rivalutata negli ultimi anni ed ora è sospettato di essere più abbondante di quanto precedentemente calcolato. È molto simile al potassio e non esistono ambienti in cui sia visto come una minaccia. Nessun minerale di rubidio è noto, ma il rubidio è presente in quantità significative in alcuni minerali quali lepodite (1,5%), pollucite e carnallite. È inoltre presente in tracce in altri minerali come zinnwaldite e leucite. Il rubidio non ha alcun ruolo biologico noto, ma ha un leggero effetto stimolatorio sul metabolismo, probabilmente perché è simile al potassio. I due elementi si trovano insieme in alcuni minerali e nel terreno, anche se il potassio è molto più abbondante del rubidio. Le piante adsorbono il rubidio abbastanza rapidamente. Quando stressate dalla mancanza di potassio alcune piante, come la barbabietola da zucchero, reagiscono con l'aggiunta di rubidio. In questo modo il rubidio entra nel ciclo alimentare e contribuisce ad una assunzione quotidiana compresa tra 1 e 5.

Sodio

Simbolo	Na
Numero atomico	11
Massa atomica	22,99 u.m.a.
Densità	0,97 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	97,5 °C
Punto di ebollizione	883 °C

Il sodio è metallo soffice, ceroso e reattivo, appartenente alla categoria dei metalli alcalini (Fig. 237) ed abbondante nei composti naturali. Dal punto di vista commerciale, è il più importante di tutti i metalli alcalini. Reagisce rapidamente con acqua, neve e ghiaccio, per produrre idrossido di sodio e idrogeno. Quando è esposto all'aria, il sodio metallico recentemente tagliato perde la sua apparenza argentea ed acquista un colore grigio opaco, dovuto alla formazione di un rivestimento di ossido di sodio. Il sodio nella sua forma metallica è un componente essenziale nella produzione degli esteri e nella lavieazione di composti organici. Questo metallo alcalino è anche un componente del cloruro di sodio (NaCl), essenziale per la vita. Altre applicazioni sono: in alcune leghe per migliorarne la struttura, nel sapone, in combinazione con acidi grassi, in lampade a vapore per disincrostare metalli, per purificare metalli fusi. Il carbonato di sodio solido è usato anche nella produzione del vetro.

Effetti sulla salute

Il sodio è un composto presente in molte derrate alimentari, come per esempio il sale comune. È necessario per gli esseri umani per mantenere l'equilibrio dei liquidi nel metabolismo. Il sodio è necessario anche per il funzionamento di muscoli e nervi. Troppo sodio può danneggiare i nostri reni ed aumentare la probabilità di alta pressione sanguigna. E' un elemento essenziale, ma la quantità necessaria è soggetta a controversie. Il contatto di sodio con acqua, includente la traspirazione, causa la formazione di fumi di idrossido di sodio, che sono altamente irritanti per pelle, occhi, naso e gola. Ciò può causare starnuti e la tosse. Esposizioni molto severe possono provocare difficoltà di respirazione, tosse e bronchiti chimiche. Il contatto con la pelle può causare pizzicore, formicolio, ustioni caustiche e termali e danni permanenti. Il contatto con gli occhi può provocare danni e perdita permanente della vista. E' un metallo che deve essere sempre maneggiato con attenzione.

Effetti sull'ambiente

Il sodio è il sesto elemento più abbondante nella crosta terrestre, che contiene il 2,83% di sodio in tutte le sue forme. Il sodio è, dopo il cloro, il secondo elemento più abbondantemente dissolto in acqua di mare (1,05%). I sali del sodio più importanti presenti in natura sono il cloruro di sodio (sale roccioso), il carbonato di sodio (soda), il borato di sodio (borace), il nitrato sodio ed il solfato di sodio. I sali di sodio si trovano nell'acqua di mare, nei laghi salati, nei laghi alcalini ed nell'acqua minerale di sorgente. Il sodio in polvere è altamente esplosivo e velenoso se combinato o non combinato con altri elementi.

Stagno

Simbolo	Sn
Numero atomico	50
Massa atomica	118,7 u.m.a.
Densità	7.3 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	232 °C
Punto di ebollizione	2270 °C

Lo stagno è un metallo di post-transizione (Fig. 237) di colore argenteo e malleabile, che non si ossida facilmente all'aria e resiste alla corrosione. In natura si trova raramente allo stato libero, generalmente è sotto forma di composti corrispondenti al suo stato di ossidazione +4. Si usa in molte leghe e per ricoprire altri metalli più vulnerabili alla corrosione. Si ottiene soprattutto dalla cassiterite e dalla stannite.

Effetti sulla salute

Lo stagno è applicato in varie sostanze organiche. I legami organici dello stagno costituiscono la forma di stagno più pericolosa per gli esseri umani. Malgrado il pericolo essi sono applicati nelle industrie di vernici, di plastica e in agricoltura attraverso gli antiparassitari. Il numero di applicazioni dei composti di stagno organico sta ancora aumentando, nonostante siamo a conoscenza delle conseguenze dell'avvelenamento da stagno. Gli effetti dei composti organici dello stagno possono variare. Dipendono dal tipo di sostanza presente e dall'organismo che vi è esposto. Gli esseri umani possono assorbire i legami dello stagno attraverso cibo, respirazione e attraverso la pelle. L'assorbimento dei legami di stagno può causare effetti acuti così come effetti di lunga durata. Gli effetti acuti sono: irritazione a occhi e pelle, mal di testa, mal di pancia, malessere e stordimento, forte sudorazione, assenza di respiro, problemi urologici. Gli effetti a lungo termine sono: depressione, danni al fegato, malfunzionamento del sistema immunitario, danno ai cromosomi, scarsità di globuli rossi, danni al cervello (causanti rabbia, disturbi al sonno, vuoti di memoria e mal di testa).

Effetti sull'ambiente

Lo stagno non è molto tossico, eccetto che nella forma organica. I componenti organici dello stagno possono mantenersi nell'ambiente per un lungo periodo di tempo. Sono molto persistenti e non abbastanza biodegradabili. I microrganismi hanno molta difficoltà a scindere i composti di stagno organico che si sono accumulati nell'acqua dei terreni in molti anni. Lo stagno organico, inoltre, può diffondersi attraverso i sistemi idrici una volta adsorbito sulle particelle di fango. Sono note per causare moltissimi danni agli ecosistemi acquatici, poiché sono molto tossiche per funghi, alghe e fitoplancton. Esistono molti tipi differenti di stagno organico che possono variare notevolmente in tossicità. Tributilstagno è il composto di stagno più tossico per pesci e funghi, mentre il trifenilstagno è molto più tossico per il fitoplancton. Lo stagno organico è noto per disturbare lo sviluppo, la riproduzione, i sistemi enzimatici ed i modelli di alimentazione degli organismi acquatici. L'esposizione avviene, principalmente, nello strato superiore dell'acqua, dove i composti di stagno organico si accumulano.

Stronzio

Simbolo	Sr
Numero atomico	38
Massa atomica	87,6 u.m.a.
Densità	2,6 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	769 °C
Punto di ebollizione	1384 °C

Lo stronzio appartiene al gruppo dei metalli alcalino-terrosi (Fig. 237) e si presenta come un metallo tenero, argenteo, bianco o leggermente giallo. E' presente comunemente in natura, costituendo in media lo 0,034% di tutta la roccia eruttiva, ma a causa della sua estrema reattività all'aria è trovato sempre combinato con altri elementi, principalmente sottoforma di minerale, come solfato celestite (SrSO₄) e come strontianite di carbonato (SrCO₃). Dei due, la celestite si presenta molto più frequentemente in depositi sedimentari, in dimensioni sufficienti da rendere economicamente attraente lo sviluppo di impianti estrattivi. Anche se lo stronzio ha applicazioni simili a quelle di calcio e bario, è raramente usato a causa del suo più elevato costo estrattivo. Gli usi principali dei composti di stronzio sono nella fabbricazione di vetri per i tubi catodici dei televisori a colori ed in campo pirotecnico, per il colore rosso brillante nei fuochi d'artificio e nei razzi di avvertimento. Piccole quantità sono usate come degasatore nelle valvole elettroniche, per rimuovere le ultime tracce di aria.

Effetti sulla salute

Nella sua forma pura, lo stronzio è estremamente reattivo verso l'aria, alla cui esposizione si infiamma spontaneamente. Per la maggior parte delle persone, l'assorbimento dello stronzio è moderato. L'unico composto dello stronzio che è considerato un pericolo per la salute umana, anche in piccola quantità, è il cromato di stronzio (anche se la tossicità del composto è legata principalmente alla presenza di cromo).

Effetti sull'ambiente

Lo stronzio nella sua forma elementare si presenta in molti ambienti, comprese le rocce, suoli, bacini imbriferi e conseguentemente nelle acque superficiali e nelle polveri in atmosfera. I composti dello stronzio possono muoversi abbastanza facilmente attraverso l'ambiente, dal momento che molti di questi sono solubili in acqua. Le concentrazioni presenti in atmosfera sono aumentate dalle attività umane, come la combustione di carbone e petrolio, e ricadono sul terreno attraverso le deposizioni atmosferiche.

Tellurio

Simbolo	Te
Numero atomico	52
Massa atomica	127,6 u.m.a.
Densità	6,24 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	450 °C
Punto di ebollizione	1390 °C

Il tellurio è un metalloide (Fig. 237), brillante, cristallino, fragile e di colore argento-bianco. È solitamente disponibile come polvere grigia scura, ha sia le proprietà dei metalli che dei non metalli. Forma molti composti che corrispondono a quelli di zolfo e selenio. Una volta bruciato in aria forma una fiamma blu verdastra, formando il diossido di tellurio. Non è affetto da acqua o da acido cloridrico, ma si dissolve in acido nitrico. Il tellurio è spesso usato come additivo per l'acciaio ed è spesso unito in leghe con alluminio, rame, piombo o stagno. Viene aggiunto al piombo per migliorarne durezza, forza e resistenza alla corrosione. Può essere usato per gettate di ferro, ceramica, protezioni, pannelli solari, vetri di calcogenide. Se aggiunto alla gomma, velocizza il processo di trattamento e rende il prodotto meno suscettibile all'invecchiamento.

Effetti sulla salute

I composti del tellurio sono tetragenici e dovrebbero essere maneggiati solo da competenti chimici, dal momento che l'ingestione, anche di piccole quantità, causa un terribile alito pesante ed un terribile odore del corpo. La sostanza può essere assorbita nel corpo attraverso l'inalazione delle polveri, che possono causare: sonnolenza, bocca secca, sapore metallico, mal di testa, odore di aglio (il cosiddetto "fiato al tellurio") e nausea. Le polveri di questa sostanza irritano gli occhi ed il tratto respiratorio. La sostanza può avere effetti su fegato e sistema nervoso centrale. A seguito di riscaldamento, può formare fumi tossici. Reagisce vigorosamente con alogeni o interalogeni causando pericolo di incendio.

Effetti sull'ambiente

È la fonte principale di carbone, che può essere assunta dalle piante dal terreno. Processi naturali non causano danni all'ambiente.

Vanadio

Simbolo	V
Numero atomico	23
Massa atomica	50,9 u.m.a.
Densità	6,1 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	1910 °C
Punto di ebollizione	3407 °C

Il vanadio è uno dei metalli di transizione (Fig. 237) più abbondanti, essendo presente sulla crosta terrestre per circa 136mg/kg. Si trova sottoforma di composto in certi minerali. E' presente nella bauxite ed nel carbone contenuto nei depositi di petrolio greggio, carbone, argillite petrolifera e sabbie bituminose. Circa l'80% del vanadio prodotto è usato come ferro vanadio o come additivo per l'acciaio. Le leghe del vanadio sono anche usate nei reattori nucleari, in quanto il metallo ha una bassa capacità di assorbimento dei neutroni e non si deforma a temperature elevate. L'ossido del vanadio (V₂O₅) è usato come catalizzatore nella produzione di acido solforico ed anidride maleica e per fare la ceramica. Raramente è presente in minerali primari, e pochi minerali lavorabili ne contengono più del 2%. La maggior parte dei petroli greggi contengono vanadio sino ad un massimo dello 0,07% in peso, anche se alcuni petroli del Venezuela ne contengono quantità maggiori. Recentemente le leghe a base di vanadio vengono utilizzate nel settore aerospaziale e dell'energia nucleare. Il pentossido di vanadio è largamente usato come catalizzatore nella produzione di vari intermedi organici.

Effetti sulla salute

Tutti i composti in polvere del vanadio sono infiammabili e considerati altamente tossici, in particolare attraverso l'inalazione di polvere di pentossido di vanadio. Nell'uso di catalizzatori o nella rimozione di ceneri o fuliggine da caldaie si possono verificare gravi disturbi, come cancro alle vie respiratorie quando ne vengono inalate le polveri. In generale i composti di vanadio non sono considerati molto pericolosi. I rischi per la salute, connessi ad esposizione a vanadio, dipendono dal suo stato di ossidazione.

Effetti sull'ambiente

Nell'ambiente il vanadio può essere trovato in alghe, piante, invertebrati, pesci ed in molte altre specie. Si accumula notevolmente in granchi e mitili, i quali possono contenere nei loro tessuti concentrazioni circa 105 - 106 volte più elevate delle concentrazioni che si trovano in acqua di mare. Il vanadio causa l'inibizione di certi enzimi negli animali, e ciò può avere notevoli effetti neurologici.

Zinco

Simbolo	Zn
Numero atomico	30
Massa atomica	65,4 u.m.a.
Densità	7,1 g/cm ³ a 20°C
Punto di fusione	420 °C
Punto di ebollizione	907 °C

Lo zinco è un metallo di transizione (Fig. 237) moderatamente reattivo, che si combina con l'ossigeno ed altri non metalli. E' molto comune che si trova in natura e molti alimenti ne contengono notevoli concentrazioni. Tuttavia tali concentrazioni nell'ambiente stanno aumentando in modo innaturale, a causa dell'utilizzo a livello industriale di questo metallo (estrazione, combustione di carbone e rifiuti e lavorazione dell'acciaio). Le fonti secondarie principali sono alcuni fertilizzanti e pesticidi, gli inceneritori ed il traffico veicolare. Lo zinco viene usato principalmente per la galvanizzazione del ferro; più del 50% di zinco metallico finisce nella galvanizzazione dell'acciaio, ma è anche importante nella preparazione di determinate leghe, per esempio metallo antifrizione, ottone, argento tedesco ed a volte bronzo. È usato per le piastre negative in determinate batterie elettriche. L'ossido di zinco è usato come pigmento bianco nei colori ad acqua o nelle vernici e come attivante nell'industria della gomma fungendo da catalizzatore durante la produzione. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

Effetti sulla salute

Lo zinco è un elemento in tracce essenziale presente nell'organismo in quantità superiori a quella di qualsiasi altro oligoelemento al di fuori del ferro. Una carenza di zinco nell'organismo umano può persino causare difetti di sviluppo del feto. Inoltre un eccessivo apporto di zinco, soprattutto con diete errate, può provocare carenza di altri oligominerali. Altresì concentrazioni troppo elevate possono causare problemi a pancreas e disturbare il metabolismo delle proteine, causando arteriosclerosi.

Effetti sull'ambiente

La produzione mondiale di zinco, come già detto, è in aumento. Ciò significa che sempre più zinco finisce nell'ambiente. Acque reflue non adeguatamente depurate concentrano depositi di zinco in fanghi e lungo le rive con possibili diminuzioni nei valori di pH. Alcuni pesci possono bioaccumulare zinco nei loro tessuti, successivamente questo è in grado di biomagnificare nel ciclo alimentare. Effetti estremamente negativi si riflettono anche su piante e microrganismi presenti nel suolo provocando un rallentamento significativo dell'organizzazione della materia organica.

Appendice C

Legenda:

- metalli alcalini
- metalli alcalino-terrosi
- metalli del blocco d
- metalli del blocco p
- metalloidi
- non metalli
- alogeni
- gas nobili
- lantanidi
- attinidi

blocco f

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H IDROGENO	2 He ELIO	3 Li LITIO	4 Be BERILLIO	5 B BORO	6 C CARBONIO	7 N AZOTO	8 O OSSIGENO	9 F FLUORO	10 Ne NEON	11 Na SODIO	12 Mg MAGNESIO	13 Al ALLUMINIO	14 Si SILICIO	15 P FOSFORO	16 S ZOLFO	17 Cl CLORO	18 Ar ARGON
19 K POTASSIO	20 Ca CALCIO	21 Sc SCANDIO	22 Ti TITANIO	23 V VANADIO	24 Cr CROMIO	25 Mn MANGANESE	26 Fe FERRO	27 Co COBALTO	28 Ni NICKEL	29 Cu RAME	30 Zn ZINCO	31 Ga GALLIO	32 Ge GERMANIO	33 As ARSENICO	34 Se SELENIO	35 Br BROMO	36 Kr KRIPTON
37 Rb RUBIDIO	38 Sr STRONZIO	39 Y ITTRIO	40 Zr ZIRCONIO	41 Nb NIOBIO	42 Mo MOLOBDENO	43 Tc TECNEZIO	44 Ru RUTENIO	45 Rh RODIO	46 Pd PALLADIO	47 Ag ARGENTO	48 Cd CADMIO	49 In INDIO	50 Sn STAGNIO	51 Sb ANTIMONIO	52 Te TELLURIO	53 I IODIO	54 Xe XENO
55 Cs CESIO	56 Ba BARIO	57 La LANTANIO	58 Ce CERIO	59 Pr PRASSIOLIO	60 Nd NIOBIO	61 Pm PROMETEO	62 Sm SAMARIO	63 Eu EUROPIO	64 Gd GADOLINIO	65 Tb TERBIO	66 Dy DISPROSIO	67 Ho OLMIO	68 Er ERBIO	69 Tm TULLIO	70 Yb ITTEBIO	71 Lu LUTECIO	
87 Fr FRANCIO	88 Ra RADIO	89 Ac ATTINIO	90 Th TORIO	91 Pa PROMETIO	92 U URANIO	93 Np NETUNIO	94 Pu PLUTONIO	95 Am AMEZIO	96 Cm CURIO	97 Bk BERKELIO	98 Cf CALIFORNIO	99 Es EINSTEINIO	100 Fm FERMIUM	101 Md Mendelevio	102 No Nobelio	103 Lr Lawrencio	

SERIE DEI LANTANIDI

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
CERIO	PRASSIOLIO	NIOBIO	PROMETEO	SAMARIO	EUROPIO	GADOLINIO	TERBIO	DISPROSIO	OLMIO	ERBIO	TULLIO	ITTEBIO	LUTECIO	

SERIE DEGLI ATTINIDI

88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
TORIO	PROMETIO	URANIO	NETUNIO	PLUTONIO	AMEZIO	CURIO	BERKELIO	CALIFORNIO	EINSTEINIO	FERMIUM	Mendelevio	Nobelio	Lawrencio		

Legenda:

- S = SOLIDO
- L = LIQUIDO
- G = GAS
- A = AETIPICAZIONE

NUMERO ATOMICO

SIMBOLO

NOME

Fig. 237. Tavola periodica degli elementi.

Esperienze formative durante gli anni del Dottorato

- 2009.01 – **Partecipazione al progetto UNIFE** “Protocollo di analisi del particolato”. Protocolli di analisi del particolato nell’ambito della convenzione con ENEA “Determinazione in campioni di PM10 e PM2,5 della massa di particolato dovuto a fenomeni naturali, trasporto di sabbie desertiche, aerosol marino e risospensione eolica di materiale crostale e ad attività antropiche temporanee, cantieri edili e operazioni d’aratura”, utilizzando le tecniche analitiche di ICP-MS e SEM-EDS. Dal 1° gennaio 2009 al 31 dicembre 2011.
- 2009.01 – **Partecipazione al progetto TekneHub Emilia Romagna**. Partecipazione alle attività del gruppo diagnostico del laboratorio TekneHub della Rete Alta Tecnologia della Regione Emilia Romagna – Piattaforma Costruzioni, sullo sviluppo di metodologie innovative per l’analisi microclimatica in ambienti interni ed esterni per la gestione, conservazione e studio dei fenomeni di degrado del patrimonio culturale. Le ricerche sono focalizzate sulle problematiche analitiche per la caratterizzazione chimica e morfologica del particolato solido aerodisperso e sullo studio delle interazioni fra inquinanti atmosferici e superfici lapidee ai fini della caratterizzazione dei carichi critici e dei piani di tutela e monitoraggio del Patrimonio Culturale. Dal 1° gennaio 2009 al 31 dicembre 2011.
- 2009.06 – **Partecipazione al progetto ENEA “MINNI” per il Ministero dell’Ambiente**. Attività sperimentali di misura del particolato (Trisaia – Matera), partecipazione alla messa appunto del laboratorio mobile, partecipazione alle attività analitiche del laboratorio ENEA di Bologna (Cromatografia ionica ed EC/OC). Da giugno 2009 a dicembre 2011.
- 2010.03 – **Collaborazione al progetto di Attività di Tutorato Didattico**, presso il Dipartimento di Scienze della Terra Università di Ferrara, per il corso di studio “Scienze e tecnologie per l’ambiente, natura e beni culturali”.
Dall’8 marzo 2010 al 4 giugno 2010, per un totale di 20 ore.
- 2010.5.18.20 – **“PM2010”, Venezia (Italy)**.
4° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico.
- Presentazione poster dal titolo “Confronto e monitoraggio del particolato solido aerodisperso nella Pianura Padana e nell’area del Carso Fiorentino”.
 - Pubblicazione abstract nel Libro degli Abstract.
- 2010.06.13-18 – **Goldschmidt, Tennessee**.
Earth, Energy and the Environment.
- Presentazione poster dal titolo “Monitoring and comparison of solid particulate matter between Po Valley and Friulana Plain”.
 - Pubblicazione abstract nel Libro degli Abstract.
- 2010.06.28-30 – **Scuola di Studi Avanzati UniFe, Ferrara (Italy)**.
“Monitoraggio e sostenibilità dei sistemi idro - agro - ambientali”, Università di Ferrara, Dipartimento di Scienze della Terra.

2010.9.13.15 – **89° Congresso SIMP, Ferrara (Italy).**

L'evoluzione del sistema Terra: dagli atomi ai vulcani.

- Presentazione poster dal titolo “Definition of quantitative chimica analysis procedure for airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2,5})”.
- Presentazione poster dal titolo “Monitoring of solid particulate matter in Po Valley and Friulana Plain”.
- Presentazione poster dal titolo “Monitoring of solid particulate airborne samples from mountain snow on some sites of the Alps”.
- Presentazione poster dal titolo “Monitoring of solid particulate airborne samples from mountain snow in Ferrara”.
- Pubblicazione abstracts nel Libro degli Abstract.

2010.07 – **Borsa di studio per un soggiorno all'estero di un mese**, trascorso presso l'Università di Birmingham (UK), Department of Geography, Earth and Environmental Sciences, sotto la guida del Professor Roy Harrison.

2011.05.07-13 – **Aerosol Course in Hyytiälä, Finland.**

Measurement of atmospheric aerosols: aerosol physics sampling and measurement techniques.

2011.06.26-29 – **ICCPA, Vienna (Austria).**

10° International Conference on Carbonaceous Particle in Atmosphere.

- Presentazione poster dal titolo “Characterization of carbonaceous aerosol released from agricultural operations”.
- Pubblicazione abstract nel Libro degli Abstract.

2011.07.11-14 – **Scuola di Studi Avanzati UniFe, Ferrara (Italy).**

“Elements, isotopes and organic matter in chemostratigraphy: applications, limitations and implications for global environmental change”, Università di Ferrara, Dipartimento di Scienze della Terra.

2011.09.04-09 – **EAC, Manchester (UK).**

European Aerosol Conference.

- Presentazione poster dal titolo “Chemical and mineralogical composition of particulate matter released from agricultural operations”.
- Pubblicazione abstract nel Libro degli Abstract.

2011.11.30 – **Pubblicazione articolo su rivista scientifica “Journal of Aerosol Science”**, dal titolo “Properties of agricultural aerosol released during wheat harvest, plowing and sowing” – IN PRESS.

2011.11.30 – **Pubblicazione articolo su rivista scientifica “Journal of Aerosol Science”**, dal titolo “Carbonaceous aerosol online measurements Trisaia May-June 2010” – IN PRESS.

Ringraziamenti

Un ringraziamento particolare va all'Associazione Vola nel Cuore di Ferrara, perché senza il corso da clown da loro organizzato non avrei MAI intrapreso la strada del Dottorato di Ricerca.

Grazie alla *Professoressa Carmela Vaccaro*, grazie alla quale ho capito cosa mi piacerebbe “fare” DA GRANDE finalmente!!! E grazie per tutti i consigli “preziosi”!!!

Un enorme grazie al *Dott. Renzo Tassinari*, per il tempo dedicatomi nella fondamentale preparazione dei campioni, messa a punto della metodologia analitica ed elaborazione dati durante i tre anni di dottorato.

Grazie alla *Dott.ssa Maria Rita Bovolenta*, per il supporto nelle analisi al Microscopio Elettronico a Scansione e nella supervisione dei paragrafi legati alla descrizione del SEM e della preparazione dei campioni per analisi al SEM nel Capitolo 4.

Grazie a *Mirella Bonora* per il supporto analitico e “sociale”.

Grazie al *Professor Marco Stefani*, per le sue conoscenze geologiche e per la correzione e gli importanti suggerimenti nelle parti di scrittura della tesi dedicate agli inquadramenti geografici, geologici e geomorfologici delle varie aree test selezionate per i campionamenti.

Grazie al *Dott. Massimiliano Fazzini*, per le sue conoscenze meteorologiche e per il prelievo dei campioni di neve nelle Dolomiti.

Grazie al *Professor Franco Coren*, per l'assistenza nei campionamenti in volo sulla Pianura Padana e nell'area del Carso Triestino (bellissima esperienza!!!) e soprattutto grazie per il supporto analitico ed interpretazione dati legati ai profili verticali delle zone di campionamento.

Grazie al *Dott. Andrea Cera* e al *Dott. Parviz Holakooei* per la correzione dell'inglese ☺!!!

Grazie a tutto lo staff ENEA, al *Dott. Massimo Berico* ed alla *Dott.ssa Antonella Malaguti*, per il supporto scientifico e gli ottimi insegnamenti pratici e teorici, alla *Dott.ssa Teresa La Torretta* sia per i suggerimenti di correzione del Capitolo 5 che assieme a *Roberto Nuzzi* per il supporto morale, scientifico, pausa caffè, lavoro, chiacchiere, svago ...

E grazie a tutti quelli che mi sono dimenticata e che avrei dovuto ricordarmi, scusate, ma in questo periodo intenso, l'unica cosa che ho in mente sono i grafici delle analisi in ICP-MS e le foto del SEM!!!

GRAZIE!