

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

**Corso di Laurea Magistrale in  
RISCHIO AMBIENTALE E PROTEZIONE CIVILE**



---

**VARIAZIONE SPAZIO-TEMPORALE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA  
DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE IN ANTARTIDE**

**SPATIAL-TEMPORAL EVOLUTION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF  
ATMOSPHERIC DEPOSITIONS IN ANTARCTICA**

Tesi di Laurea Magistrale  
di: Favi Michela

Relatore:  
Dott.ssa Illuminati Silvia

Correlatore:  
Dott.ssa Annibaldi Anna

---

Sessione Autunnale  
Anno Accademico 2019-2020

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE.....</b>	<b>3</b>
1.1 Il particolato atmosferico.....	9
1.1.1 Classificazione del particolato atmosferico.....	10
1.1.2 Fonti del particolato atmosferico.....	13
1.1.3 Effetti del particolato atmosferico.....	15
1.2 Le deposizioni atmosferiche.....	21
1.3 Antartide.....	24
1.3.1 Clima.....	27
1.3.2 L'Italia e la ricerca scientifica in Antartide.....	29
1.3.3 L'importanza dell'Antartide negli studi sulla composizione chimica del particolato atmosferico.....	30
<b>2. SCOPO DELLA TESI.....</b>	<b>33</b>
<b>3. MATERIALI E METODI.....</b>	<b>34</b>
3.1 Area di studio.....	34
3.2 Laboratorio, reagenti e controllo della contaminazione.....	60
3.2.1 Clean Room.....	60
3.2.2 Acqua e reagenti.....	61
3.2.3 Decontaminazione dei contenitori.....	62
3.3 Prelievo e trattamento dei campioni di deposizioni atmosferiche.....	63
3.4 Trattamento dei campioni di deposizioni atmosferiche in Italia.....	66
3.4.1 Pesata dei filtri delle deposizioni atmosferiche.....	66
3.4.2 Digestione dei campioni mediante mineralizzazione con forno a microonde.....	66
3.5 Metodologia analitica.....	68
3.5.1 Spettrofotometria di assorbimento atomico.....	69
3.5.2 Analizzatore diretto per il mercurio (DMA).....	77
3.6 Validazione della metodologia analitica.....	79
3.7 Flussi deposizionali.....	81

<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....</b>	<b>83</b>
4.1 Caratterizzazione chimica delle deposizioni atmosferiche nella Terra Vittoria.	83
4.2 Distribuzione spaziale dei flussi deposizionali.....	86
4.3 Variazione intra stagionale .....	94
4.4 Confronto con legislazione vigente.....	97
4.5 Confronto con dati rilevati in altre aree del mondo.....	98
4.6 Fattori di arricchimento.....	101
4.7 Importanza delle deposizioni atmosferiche.....	107
<b>5. CONCLUSIONI.....</b>	<b>111</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>113</b>

## 1. INTRODUZIONE

L'innalzamento della temperatura atmosferica, i sempre più frequenti e estremi eventi meteorologici (cicloni, tifoni, alluvioni, siccità, ondate di caldo e di gelo), e lo scioglimento dei ghiacci stanno destando sempre più preoccupazione. Mentre gli scienziati sono concordi sull'esistenza e sulle cause dei cambiamenti climatici, l'opinione pubblica è divisa soprattutto per quanto riguarda l'influenza antropica sul clima.

L'IPCC nel suo "Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change" (2007), dice testualmente: *"La comprensione dell'influenza antropogenica nel riscaldamento e nel raffreddamento del clima è migliorata (...) portando alla conclusione, con confidenza molto elevata ("very high confidence"), che l'effetto globale medio netto delle attività umane dal 1750 sia stato una causa di riscaldamento"* (del clima).

Da sempre il pianeta Terra ha subito cambiamenti climatici. Una serie eccellenti di dati su questi cambiamenti sono visibili grazie alle carote di ghiaccio provenienti dalla Groenlandia e dalla calotta antartica. Analizzandole, è stato ottenuto il grafico (Fig. 1) che riporta l'andamento dei livelli di CO<sub>2</sub> (anidride carbonica) e di CH<sub>4</sub> (metano) degli ultimi 800000 anni.

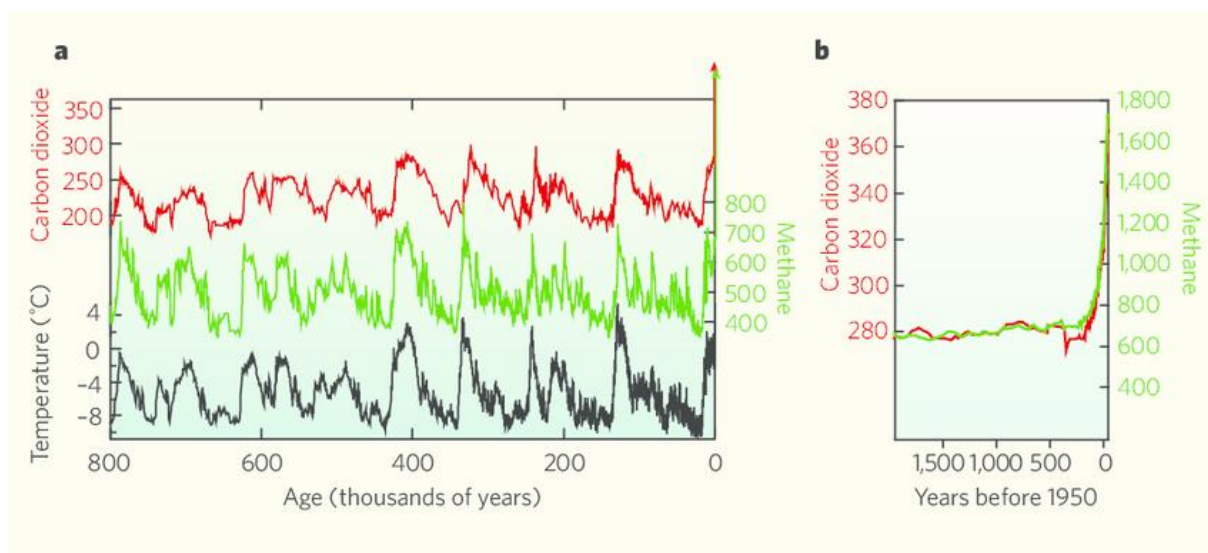


Fig.1 – Insieme delle informazioni sul clima degli ultimi 800000 anni, ottenute dall'analisi delle carote di ghiaccio.

Come si può osservare, le temperature più alte corrispondono ad alti livelli di CO<sub>2</sub> (anidride carbonica) e di CH<sub>4</sub> (metano), mentre le temperature basse corrispondono a bassi livelli.

In questa nuova era, definita Antropocene, la Terra è affetta da cambiamenti che coinvolgono non solo il clima, ma tutto l'ambiente in generale. I cambiamenti climatici sono solo una parte di quello che gli scienziati indicano come "global change". Philip Camill (2010) mette in evidenza come i cambiamenti ambientali globali richiedano un approccio multidisciplinare da parte della comunità scientifica, attraverso il coinvolgimento di ricercatori che studiano il clima, gli oceani, l'atmosfera, la geologia, la biologia, l'ecologia, l'evoluzione delle specie, ecc. Secondo Camill quattro sono le forzanti di cambiamento globale:

1. *Popolazione umana e consumi*: Attualmente la Terra è abitata da circa 7 miliardi di persone. Il rapido aumento della popolazione mondiale, soprattutto negli ultimi 300 anni, è stato uno dei cambiamenti più significativi mai osservati nella storia della popolazione. Si ritiene che questo trend continuerà a aumentare e porterà la popolazione mondiale a 9 miliardi entro il 2050, e a 12 miliardi per la fine del secolo. A questa rapida crescita demografica si accompagna anche un aumento della domanda per lo sfruttamento delle risorse naturali (cibo, energia, minerali...). La crescita demografica e la corrispondente richiesta di risorse naturali costituiscono uno dei principali fattori responsabili del cambiamento globale.
2. *Fonti energetiche e cambiamenti climatici*. I combustibili fossili costituiscono circa l'85% di tutta l'energia usata. La combustione di questi combustibili rilascia circa 8.5 miliardi di tonnellate di biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) all'anno nell'atmosfera. I 5 principali paesi responsabili della maggior parte delle emissioni di anidride carbonica al mondo sono Cina, Stati Uniti, Unione Europea, Russia e India. Da sole queste nazioni, producono più dei 2/3 della CO<sub>2</sub> mondiale. L'anidride carbonica, in particolare, costituisce (oltre a metano, vapore acqueo, protossido di azoto e ozono) uno dei principali gas-serra responsabili dell'innalzamento della temperatura terrestre.

L'effetto serra (Fig. 2) è un fenomeno naturale che rende la Terra un luogo ospitale. Le radiazioni provenienti dal Sole riscaldano la Terra. Della radiazione solare complessiva che investe la Terra, circa il 50% raggiunge la superficie, dove viene assorbita da raccolte d'acqua, terreno, vegetazione, edifici; un altro 20%

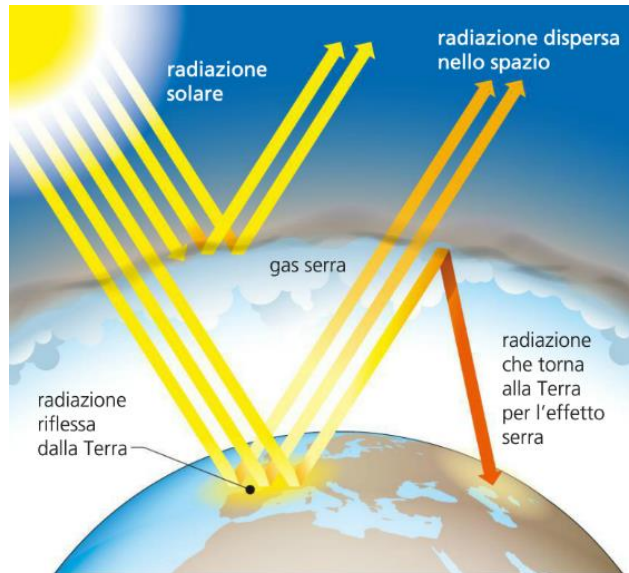


Fig. 2 – Effetto serra

viene assorbito dalle goccioline di acqua (nuvole) presenti nell'atmosfera, dai gas molecolari e dal particolato, mentre il restante 30% viene riflesso verso lo spazio senza essere assorbito. La Terra a sua volta, riscaldandosi per effetto della luce solare, emette a sua volta energia: il bilancio tra la quantità di calore assorbito e quello irradiato ci fornisce la temperatura della Terra.

$$4\pi R^2 \varepsilon \sigma T^4 = \pi R^2 S (I - \alpha)$$

dove:

$R$ , raggio terrestre;  $\varepsilon$ , emissività;  $\sigma$ : costante di proporzionalità ( $5.67 \cdot 10^{-8}$ );  $T$ , temperatura di equilibrio del pianeta;  $S$ , costante solare;  $\alpha$ : albedo totale terrestre (= 0.3).

Risolvendo la precedente equazione si ricava che:

$$T^4 = \frac{S(I - \alpha)}{4 \sigma \varepsilon}$$

la temperatura terrestre (senza gas-serra) dovrebbe essere di  $-18^\circ\text{C}$ . Tuttavia, nell'atmosfera sono presenti alcuni gas in grado di assorbire parte della radiazione (in particolare luce termica infrarossa) emessa dalla superficie terrestre, dissipandola come calore. Questo fenomeno, chiamato effetto serra, aumenta la temperatura dell'atmosfera da  $-18^\circ\text{C}$  a  $+15^\circ\text{C}$ , impendendo, di fatto, che il nostro pianeta sia rivestito da uno spesso strato di ghiaccio.

L'assorbimento della radiazione IR avviene grazie ai composti contenuti nell'atmosfera, in particolare il vapore acqueo (H<sub>2</sub>O), l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), il metano (CH<sub>4</sub>), il protossido di azoto (N<sub>2</sub>O) e l'ozono (O<sub>3</sub>). L'anidride carbonica è il gas con la maggiore capacità di assorbimento. L'aumento delle emissioni di gas-serra, in particolare della CO<sub>2</sub> ha causato un aumento della temperatura globale di +0.8°C. Tuttavia, se si considerano le sole regioni polari, questo aumento è molto più consistente; in particolare, nella regione artica le temperature sono aumentate, in media, di +2.4°C dal 1860 al 2019.

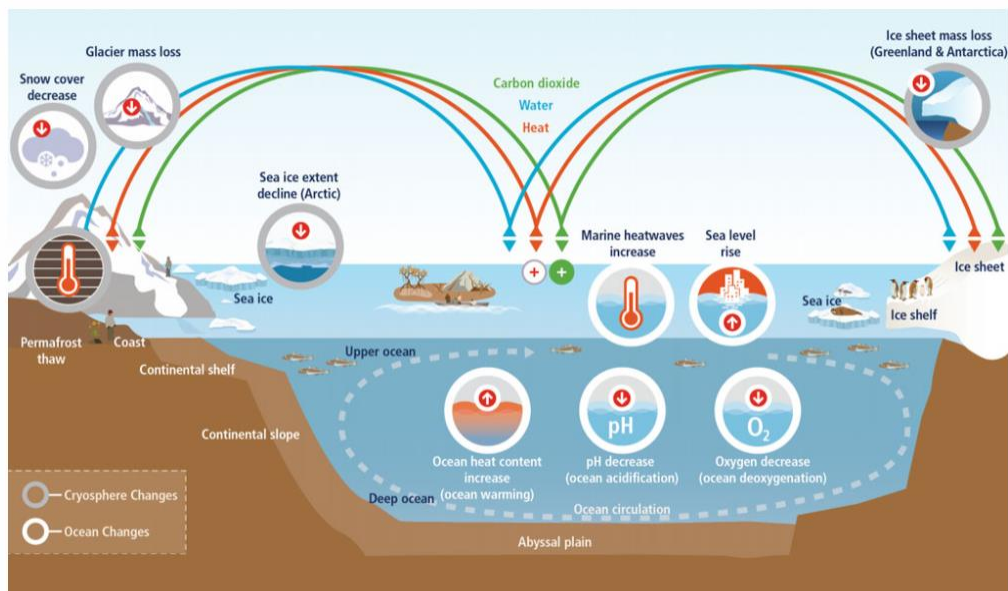


Fig. 3 - Illustrazione schematica dei componenti chiave e dei cambiamenti dell'oceano e della criosfera, e dei loro collegamenti nel sistema terrestre attraverso il movimento di calore, acqua e carbonio. Fonte: IPCC <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/ar5-wg1-spmitalian.pdf>

Questo fenomeno è noto come *amplificazione artica*. Il fattore di amplificazione è di circa 3 volte.

La principale causa dell'amplificazione artica sembra essere la diminuzione del ghiaccio marino artico. In un articolo sulla rivista Nature, Screen e il collega Ian Simmonds (2010) affermano di aver utilizzato nuovi dati per mostrare che la correlazione tra ghiaccio e temperature che era stata prevista viene ora osservata.

Parte di questo fenomeno è dovuto all'albedo, cioè la frazione di luce o, più in generale, di radiazione solare incidente che viene riflessa in tutte le direzioni. Il ghiaccio, di colore bianco, è in grado di riflettere la radiazione entrante, e se esso viene sostituito dall'acqua, di colore più scuro, la capacità di riflessione diminuisce, mentre

aumenta il coefficiente di assorbimento. Inoltre, la diminuzione del ghiaccio comporta un aumento dell'evaporazione dell'acqua e di conseguenza un aumento del vapore acqueo che agisce come gas serra. Per ogni grado di aumento della temperatura dell'aria, si aggiunge il +7% di vapore acqueo nell'atmosfera. Ciò corrisponde ad un aumento di  $1.5 \text{ W/m}^2$  di forzante radiativo. A fronte dell'aumento di  $2.4^\circ\text{C}$  degli ultimi anni, il vapore acqueo in atmosfera è aumentato di circa il 20%, aumentando il forzante radiativo di  $4.5 \text{ w/m}^2$ .

Negli ultimi tre decenni, il Polo Sud ha registrato un riscaldamento statisticamente significativo da  $0.61 \pm 0.34 \text{ }^\circ\text{C}$  per decennio (Clem et al. 2020), più del triplo della media globale. Il riscaldamento deriva da una forte anomalia ciclonica nel mare di Weddell causata dall'aumento delle temperature della superficie del mare nel Pacifico tropicale occidentale. Questa circolazione, unita a una polarità positiva della modalità anulare meridionale, ha favorito l'ingresso di aria calda e umida dal sud Atlantico verso l'interno dell'Antartico.

Nel 2002 questo riscaldamento ha portato a un evento spettacolare (Fig. 4): il distacco della piattaforma di ghiaccio Larsen B sul lato orientale della penisola. Quando una superficie di  $3250 \text{ km}^2$  di piattaforma di ghiaccio (ice shelf) (Fig. 5), di circa 200 metri di spessore, si è spezzata creando una grande quantità di iceberg, le isole e la costa sono diventati accessibili alla navigazione per la prima volta nella nostra storia documentata.

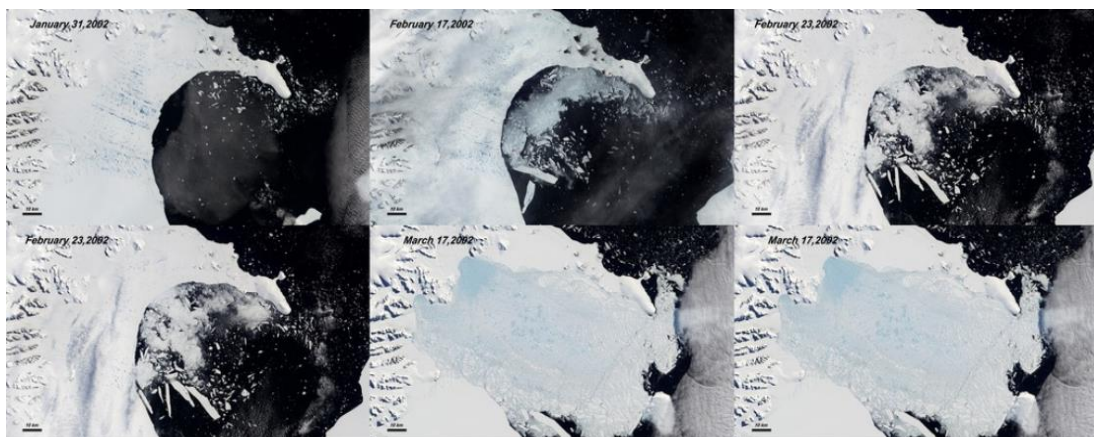


Fig. 4 – Collasso di Larsen B tra il 31 gennaio e il 13 aprile 2002



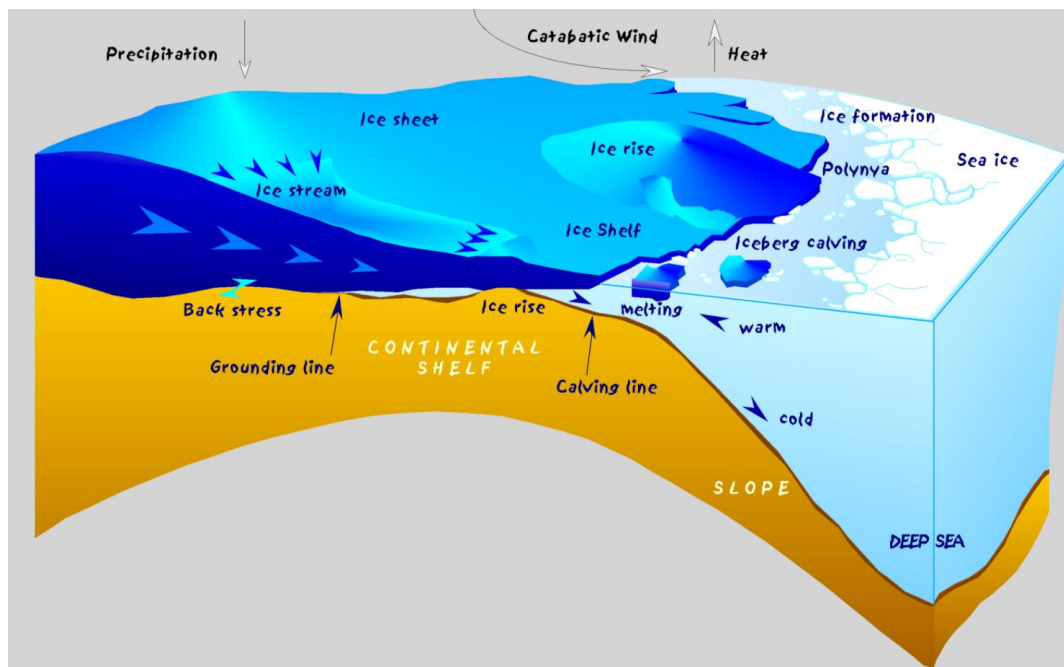


Fig. 5 - Piattaforma di ghiaccio (*ice shelf*): ghiacciai continentali che arrivano in mare e avanzano in esso appoggiandosi spesso in parte sul fondale, per poi assottigliarsi nella parte terminale e galleggiare sotto la spinta idraulica marina.

Nel 2017, allo stesso modo, un iceberg di quasi 6.000 km quadrati e mille miliardi di tonnellate di peso si è staccato dalla piattaforma di ghiaccio Larsen C, la più grande della Penisola Antartica.

Entrambi i distacchi sono avvenuti a causa dei processi di ablazione, o fusione, naturali caratteristici dei ghiacciai, che nel loro lento fluire verso valle per effetto della gravità e delle deformazioni interne causate dalla loro stessa massa, raggiungono un lago o il mare. Il processo di fusione che avviene nella parte a più bassa quota dei ghiacciai in prossimità del fronte, porta in questo caso al distacco e crollo di porzioni di ghiaccio (gli iceberg) più o meno grandi e viene comunemente chiamato “calving” (“partorire”, in inglese). Il calving è un processo, di per sé, naturale. Tuttavia l’accelerazione del calving che si sta osservando in Antartide, nei ghiacciai più piccoli della Patagonia così come in Groenlandia o in Alaska, è chiaramente legato alla modificazione del clima, quindi all’aumento delle temperature medie annuali, al prolungamento della stagione calda e all’aumento della temperatura degli oceani.

Ciò è stato dimostrato in molti studi (Luckman, 2017) che si sono occupati di misurare le interazioni clima-atmosfera. Il limite di vitalità delle ice shelves corrisponde all’isoterma (una delle linee sulle carte meteorologiche che uniscono le

località con la stessa temperatura) dei  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quando cioè la temperatura media dell'anno sale al di sopra dei 9 gradi sotto lo zero, le ice shelves collassano.

Se tracciamo l'isoterma  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  nella Penisola Antartica, questa linea corrisponde perfettamente con il profilo delle altre piattaforme che hanno subito distacchi in passato, come Larsen A e Larsen B. Questo perché la temperatura dall'altra parte, dove non c'è più il ghiaccio, è ora troppo alta per sostenere la permanenza di una ice shelf.

3. *Usa indiscriminato del suolo.* I paesaggi mondiali stanno cambiando drasticamente, in quanto molte delle coperture naturali (foreste, praterie, deserti) sono state convertite in ecosistemi dominati dall'uomo (città, terreni per l'agricoltura e l'allevamento). Tra il 2000-2010, circa 13 milioni di ettari di terreno all'anno sono stati convertiti per uso umano. L'uso indiscriminato del suolo comporta: riduzione degli habitat originali; riduzione dell'uptake di Carbonio dalla fotosintesi; aumento della decomposizione del suolo; rilascio in atmosfera di gas-serra
4. *Inquinamento.* L'aumento dell'inquinamento corrisponde inevitabilmente all'aumento dell'uso del petrolio nel XX secolo per la produzione di plastica, pesticidi, solventi e altri prodotti chimici, che sono ormai diventanti quasi insostituibili. Altri contaminanti (anidride carbonica, ossidi di azoto e di zolfo, particolati, piombo, monossido di carbonio, ozono troposferico) derivano dall'uso di combustibili fossili negli impianti industriali e per lo spostamento degli autoveicoli, mentre metalli pesanti (As, Cd, Pb, Hg) derivano da processi industriali, vernici, batterie, ecc.

### **1.1 Particolato atmosferico**

Tra i vari agenti responsabili dell'inquinamento ambientale da fonti sia naturali che antropiche, un ruolo di primo piano è rivestito dal particolato atmosferico. Con il termine aerosol atmosferico si identifica una miscela di particelle solide e liquide disperse in atmosfera che a causa delle loro piccole dimensioni (diametro compreso tra qualche nanometro e centinaia di micrometri), restano sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi.

In generale gli effetti climatici e quelli ambientali degli aerosol dipendono dalla loro concentrazione atmosferica, dalle dimensioni delle particelle e dalla composizione chimica. La dimensione e la massa delle particelle influenzano soprattutto la deposizione, il tempo di residenza, la dispersione e il trasporto delle particelle e i processi di inalazione.

La composizione chimica e la “speciazione”, in particolare per metalli pesanti in tracce, influenzano la mobilità, la biodisponibilità e la potenziale tossicità delle sostanze intrappolate (Mészáros, 1999; Smichowski et al, 2005). Per questo la comunità scientifica si applica nello studio della composizione chimica dell’aerosol a causa delle sue implicazioni per la salute umana e per la protezione dell’ambiente in generale.

Inoltre, il materiale particolato emesso in atmosfera da sorgenti naturali, e antropogeniche influenza il trasferimento della radiazione solare, interagisce con la formazione delle nubi e controlla le proprietà ottiche, elettriche e radiative dell’atmosfera giocando un ruolo chiave nel sistema climatico terrestre (Seinfeld e Pandis, 1998; Andreae e Crutzen, 1997).

### 1.1.1 Classificazione del particolato atmosferico

Il particolato atmosferico viene generalmente classificato in base alla dimensione, all’origine e al tipo di sorgenti responsabili della sua emissione.

In base alle dimensioni e alla natura delle particelle, si distinguono (Marconi et al.,1996):

- Aerosol: costituiti da particelle solide o liquide con diametro inferiore ad 1  $\mu\text{m}$ ;
- Foschie: particelle (generalmente liquide) con diametro inferiore a 2  $\mu\text{m}$ ;
- Esalazioni: particelle solide con diametro inferiore a 1  $\mu\text{m}$  e rilasciate solitamente da processi chimici e metallurgici;
- Fumi: dati da particelle solide con diametro inferiore ai 2  $\mu\text{m}$  e trasportate da miscele di gas;
- Polveri: costituite da particelle solide con diametro fra 0.25 e 500  $\mu\text{m}$ ;
- Sabbie: particelle solide con diametro superiore ai 500  $\mu\text{m}$ .

Una classificazione più corretta si basa sul diametro aerodinamico che, secondo la definizione fornita dalla normativa (DM 2 aprile 2002, n. 60) rappresenta il diametro di una particella sferica con densità di  $1\text{g/cm}^3$  che sotto l’azione della forza di gravità e in calma d’aria e nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa, raggiunge la stessa velocità finale della particella considerata. I meccanismi di trasporto in atmosfera e quelli di deposizione e rimozione sono fortemente influenzati dal diametro aerodinamico delle particelle. Questa grandezza influenza inoltre i meccanismi di

inalazione e deposizione all'interno dell'apparato respiratorio umano. Il concetto di diametro aerodinamico consente di dividere il particolato atmosferico in categorie. Si possono distinguere le seguenti categorie di queste particelle:

- Particelle ultra-fini (ultra-sottili), con diametro aerodinamico fra 0.01 e 0.1  $\mu\text{m}$ ; generalmente queste particelle sono costituite dai prodotti della nucleazione omogenea dei vapori sovra-saturi ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  e prodotti della combustione);
- Particelle fini (sottili), con diametro aerodinamico fra 0.1 e 2.5  $\mu\text{m}$ ; la loro formazione avviene per coagulo di particelle ultrafini e attraverso i processi di conversione gas-particella - processo di nucleazione eterogenea – oppure per condensazione di gas su particelle preesistenti nell'intervallo di accumulazione. I maggiori costituenti di queste particelle nelle aree industrializzate sono solfati, i nitrati, lo ione ammonio, il carbonio elementare e quello organico; a questi si aggiungono particelle di origine biologica come spore fungine, lieviti, batteri ecc;
- Particelle grossolane (coarse), con diametro aerodinamico fra 2.5 e 100  $\mu\text{m}$ ; essenzialmente prodotte da processi meccanici (erosione, risospensione meccanica o eolica, macinazione). Esse contengono elementi presenti nel suolo e nei sali marini; essendo inoltre relativamente grandi esse tendono a sedimentare in tempi di poche ore o minuti, ritrovandosi spesso vicino alle sorgenti di emissione in funzione della loro altezza.

Un'altra classificazione definita cut-point, utile ai fini pratici di campionamento, sempre sulla base del diametro aerodinamico, viene utilizzata dalla normativa italiana. Secondo il D.lgs n.155 del 13 agosto 2010, che recepisce la direttiva europea 2008/50/CE relativa alla “qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa” che va a sostituire i precedenti decreti n.60 del 2002 e n. 152 del 2006, si definiscono:

- PTS (particelle totali sospese): sono particelle di dimensioni tali da restare in sospensione per il tempo necessario al campionamento (diametro aerodinamico inferiore a 100  $\mu\text{m}$ );

- PM10 è la frazione di particolato raccolta da un sistema di campionamento che permette di campionare particelle con diametro aerodinamico di 10  $\mu\text{m}$  con efficienza del 50%;
- PM2.5 è la frazione di aerosol raccolta da un sistema di campionamento il quale permette di campionare particelle con diametro aerodinamico uguale a 2.5  $\mu\text{m}$  con un'efficienza del 50%; rappresentano circa il 50-60% del PM10 (Colbeck I., 2008).

Un'ulteriore classificazione prende in considerazione il processo di formazione del particolato.

Il particolato viene definito primario quando viene originato come tale ed emesso direttamente in atmosfera, mentre viene definito secondario quando si origina principalmente a seguito di processi chimico – fisici molto complessi (nucleazione, coagulazione e condensazione). Grazie a questi processi, si originano 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. Questi processi coinvolgono molti composti, chiamati “precursori” e comprendono principalmente anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ), ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), composti organici volatili (COV) ed ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ).

Il particolato primario (Fig.6) è formato principalmente da particelle di dimensione inferiore a 2 – 2.5  $\mu\text{m}$  (particolato grossolano) al contrario, il particolato secondario è costituito principalmente da particelle con diametro inferiore ad 1  $\mu\text{m}$  (particolato fine).

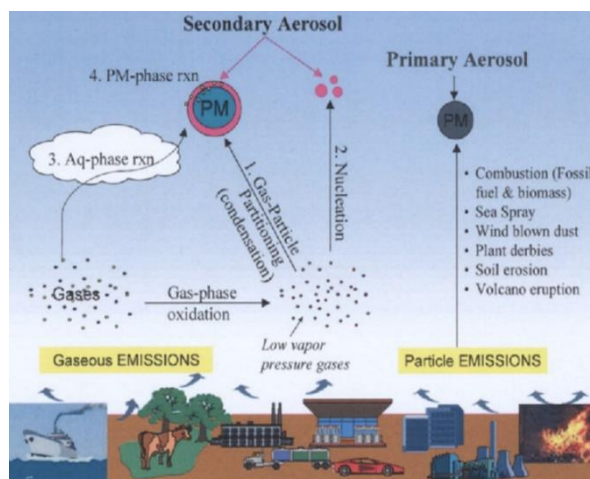


Fig.6 - Processi di formazione dell'aerosol primario e secondario.

### 1.1.2 Fonti del particolato atmosferico

L'aerosol atmosferico viene generato dalla combinazione di processi chimici, fisici e biologici che hanno luogo sulla superficie terrestre e/o nell'atmosfera stessa. Le principali fonti del particolato atmosferico si suddividono in naturali e antropiche.

*Sorgenti naturali.* Le principali sorgenti naturali contribuiscono per più dell'80% alle emissioni totali di particolato. Esse possono essere biogeniche (spore, pollini, residui vegetali in decomposizione, gli incendi boschivi) e minerali (erosione del suolo e delle rocce ad opera del vento, polveri provenienti dalla frantumazione dei meteoriti nell'impatto con l'atmosfera, sabbie, suolo). Il fenomeno dell'erosione eolica è provocato dall'effetto "sand blasting" delle particelle più grossolane (diametro  $> 10 \mu\text{m}$ ) che spinte dal vento, colpiscono la superficie di altri materiali staccandone frammenti di varie granulometrie, fra i quali particelle fini, sufficientemente leggere da poter essere trasportate dal vento.

Un grande contributo alla diffusione di aerosol è dato dallo spray marino. Le particelle di sale marino prodotte attraverso la rottura di bolle ed onde, rappresentano un flusso di particelle di aerosol primario di dimensioni comprese tra  $0.1$  e  $20 \mu\text{m}$ . L'entità del rilascio è proporzionale alla frazione di copertura schiumosa della superficie marina.

Anche l'apporto di polveri emesse dalle eruzioni vulcaniche esplosive è stata considerata un'importante causa del cambiamento climatico. Esse possono iniettare nella

stratosfera diverse tonnellate di gas (tipicamente H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>S) e particolato chimicamente e microfisicamente attivo che rimane per mesi o anni nella stratosfera prima di cadere. In generale, la stratosfera è caratterizzata da concentrazioni più basse di particelle rispetto alla troposfera, ma i tempi di residenza sono più lunghi (Gieré et al., 2010). Le singole eruzioni hanno un effetto trascurabile sulle concentrazioni di questi gas in atmosfera. L'effetto climatico è connesso all'emissione di specie di zolfo (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nella stratosfera, che fungendo da nucleo di condensazione nelle nuvole ne aumenta il numero di goccioline, quindi indirettamente anche l'albedo (Penner et al., 1990).

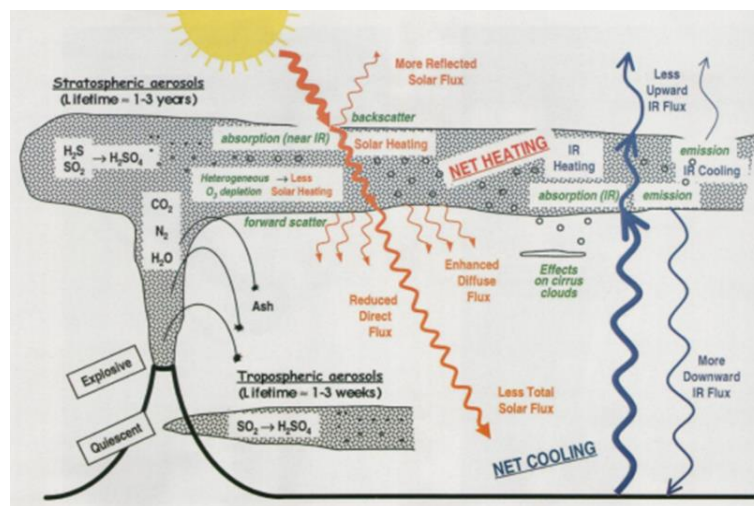


Fig.7 - Schema degli effetti degli input vulcanici.

Questo meccanismo favorisce anche la formazione di nuove nuvole (maggiore albedo) innescando un raffreddamento globale (Fig.7). Storicamente vengono ricordate l'esplosione del vulcano Saint Helens nel maggio del 1980 che causò 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.

*Fonti antropiche.* Le fonti di emissione antropica derivano soprattutto dall'uso di combustibili fossili come diesel e benzina nei veicoli a motore, dal riscaldamento domestico, dagli inceneritori che bruciano rifiuti per produrre energia elettrica o termoelettrica. Processi industriali (come la produzione di metalli, cemento, calce e prodotti chimici), lavori di costruzione edilizia, attività estrattive e minerarie, fumo di

sigaretta ed attività agricole liberano consistenti quantità di particolato atmosferico sia grossolano che fine. Altre fonti di particolato da trasporto veicolare sono rappresentate dai detriti dovuti all'usura degli pneumatici che contribuiscono per il 9-10% al PM10, all'usura dei freni (5-6% del PM10) e alla disgregazione del manto stradale (9-10% del PM10) (Kelly and Fussel, 2012).

Occorre tenere conto del fatto che la produzione di particolato da sorgenti antropiche (inquinanti) è ristretta in aree geografiche proporzionalmente molto limitate del pianeta, per cui in queste zone si raggiungono spesso concentrazioni molto elevate di particelle sospese in atmosfera.

### 1.1.3 Effetti del particolato atmosferico

Le particelle di aerosol presenti nell'aria variano in concentrazione, in composizione chimica e fisica, producendo effetti diversi in base alla loro natura. I principali effetti del particolato atmosferico si ripercuotono su:

*Ambiente* (Fig.8): Il particolato atmosferico, contenendo composti fortemente acidi come  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ , può contribuire ai processi di acidificazione degli ambienti terrestri o acquatici in cui si accumulano. L'abbassamento del pH del terreno può portare al rilascio di elementi tossici che se assorbiti dalle piante possono provocare seri danni. Le sostanze acide hanno effetti diretti sulla vegetazione, perché ossidano e corrodono alcune parti fogliari, danneggiando i tessuti.

Un'altra grave conseguenza del particolato grossolano (soprattutto se proveniente da cementifici) può essere l'incrostazione della superficie fogliare; questo strato opaco scherma la radiazione solare sulla foglia, abbattendone la capacità fotosintetica.

I composti tossici, una volta portati in soluzione nel terreno possono essere dilavati ed accumulati lungo fiumi, laghi, torrenti, causando disturbi alle varie forme di vita acquatica. Questi ecosistemi sensibili all'aumento di nitrati possono andare incontro ad eutrofizzazione.

Il clima e l'inquinamento atmosferico, interagendo tra loro, degradano il patrimonio artistico, architettonico ed archeologico. È stato osservato che i danni ai materiali sono legati soprattutto alla composizione chimica e allo stato fisico dell'inquinante. Un primo danno è l'annerimento delle superfici a causa della sedimentazione del particolato; un



secondo effetto è rappresentato dalla capacità dell'aerosol di fungere da serbatoio di acidi che lentamente possono corrodere i materiali su cui si trovano adesi. I processi corrosivi si intensificano all'aumentare dell'umidità perché l'aerosol facendo da supporto al vapore, permette ai gas di dissolversi ed aumentare l'acidità delle deposizioni.

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

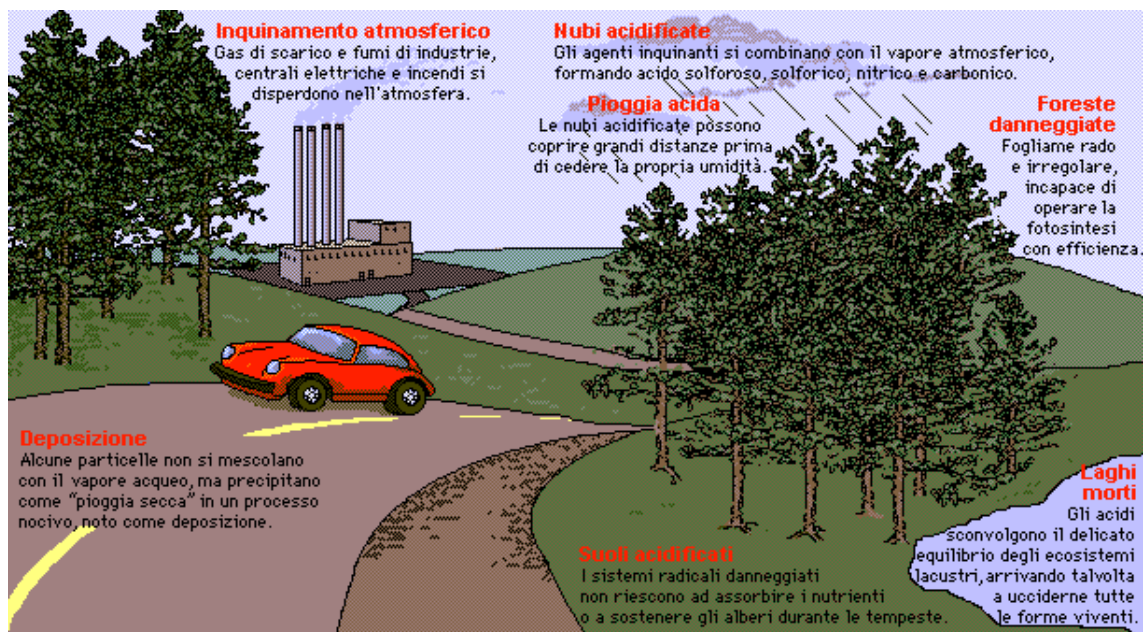


Fig. 8 - Effetti del particolato sull'ambiente

*Clima.* I cambiamenti climatici e ambientali che si sono verificati nei passati cicli glaciali/interglaciali sono stati sempre accompagnati da importanti variazioni nel contenuto di materiale solido disperso in atmosfera. Le emissioni di particelle e di gas reattivi, prodotti dalla combustione della biomassa e dei combustibili fossili, sono aumentati in modo massiccio dai tempi preindustriali e rappresentano una parte importante del particolato fine (Pöschl et al., 2005). Anche se hanno una vita atmosferica molto più breve rispetto ai gas effetto serra, le particelle modificano il bilancio radiativo dell'atmosfera terrestre e di conseguenza il clima. Queste perturbazioni possono essere indicate con il termine forzante radiativo (RF) che descrive come un composto o un processo influenza l'equilibrio tra l'energia in entrata e in uscita nella tropopausa (IPCC, 2007). Un RF positivo porta al riscaldamento globale della superficie, mentre un RF negativo produce un raffreddamento. Gli effetti radiativi possono essere classificati come

diretti (interazione con la radiazione solare) o indiretti (modificazione della struttura delle nubi).

Gli effetti diretti sono causati dalla dispersione e dall'assorbimento delle radiazioni da parte del particolato atmosferico. Le particelle scure (ad esempio Black Carbon, fuliggine) assorbono le radiazioni e riscaldano l'atmosfera (RF positiva). Quando si depositano su neve e ghiaccio, le superfici più riflettenti sulla Terra, le particelle scure inglobate nel nucleo di ghiaccio, portano ad una considerevole riduzione della riflettanza (capacità di una superficie o di un materiale di riflettere parte della luce incidente). La maggior parte delle altre specie di particolato, compresi solfati e carbonio organico (OC), riflettono la radiazione solare in entrata quindi contrastano il riscaldamento causato da particelle scure e gas serra (RF negativa).

Gli effetti indiretti derivano dalla capacità delle particelle di aerosol di agire come nuclei di condensazione delle nuvole (Cloud Condensation Nuclei, CCN) per favorire la formazione delle gocce d'acqua o come nuclei di formazione del ghiaccio (Ice Nuclei, IN). L'efficacia delle particelle di agire come CCN o IN dipende dalla dimensione, composizione chimica, stato di miscelazione e concentrazione numerica. Per le nuvole un aumento della concentrazione di PM porterà ad una maggiore abbondanza di goccioline più piccole a causa della competizione per il vapore acqueo; questo a sua volta aumenta l'albedo della nuvola (RF negativa). Il meccanismo è anche chiamato primo forzante radiativo indiretto (Ramanathan et al., 2001). Inoltre, poiché le goccioline più piccole hanno un'area trasversale più ampia per unità di massa e quindi non cadono a terra, un aumento del loro numero può impedire a una nube di piovere, prolungandone la durata (effetto cloud life). Nel complesso, questo importante meccanismo aumenta la copertura nuvolosa sulla superficie terrestre causando un aumento della riflessione della luce solare, (Stevens et al., 2009) per cui si parla di secondo forzante radiativo indiretto (Ramanathan et al., 2001). Quest'ultimo fenomeno può avere anche l'effetto opposto poiché le nuvole assorbendo anche la radiazione infrarossa terrestre, possono contribuire positivamente al riscaldamento della terra trattenendo il calore.

Il particolato ha effetti anche sul microclima urbano: nelle città l'inquinamento dell'aria contribuisce all'effetto "Isola di calore" riducendo la perdita di radiazioni a onde lunghe durante la notte.

*Visibilità.* La visibilità, definita come la distanza massima 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, può essere peggiorata dalla presenza di particolato. 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 oltre a provocare una diminuzione della visibilità atmosferica diminuisce anche la luminosità assorbendo o riflettendo la luce solare. 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.

*Salute umana.* L'inquinamento atmosferico non dà origine a una malattia specifica, ma può contribuire ad una vasta gamma di processi dannosi per l'uomo. L'Organizzazione Mondiale della Sanità stima che l'inquinamento atmosferico da particolato contribuisce a circa 800.000 morti premature ogni anno, classificandolo come un'importante causa di mortalità in tutto il mondo. Eventi di inquinamento atmosferico come il "Grande Smog" o "Big Smoke" di Londra, nel dicembre del 1952 causò decine di vittime. Le concentrazioni di fumo nero superarono  $1600 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e l'anidride solforosa arrivò a concentrazioni di 700 ppb (Harrison et al., 2000). La nube tossica accumulata nella città persistette per cinque giorni, causando circa 4000 decessi per malattie respiratorie e patologie correlate (Stone et al., 2002). La fonte di inquinamento fu la combustione di carbone bituminoso, che è una fonte di fumo e di anidride solforosa.

L'esposizione all'inquinamento atmosferico è estesa a tutta la popolazione ed è praticamente inevitabile (soprattutto per i cittadini di grandi aree urbane) e non è riducibile a zero. Per l'uomo la principale via di esposizione è quella respiratoria perché i contaminanti trovandosi diffusi nell'aria, entrano facilmente nel corpo durante la respirazione.

Come descritto in precedenza, il particolato è formato da particelle di dimensioni e struttura diverse che possono penetrare a diverse profondità nell'apparato respiratorio. La pericolosità e la tossicità sono determinate principalmente dalla struttura superficiale in quanto le particelle possono trasportare sostanze tossiche come metalli, composti acidi, ma anche virus, IPA, allergeni e agenti cancerogeni. Questi, una volta assorbiti possono

reagire e dare vita ad altre specie chimiche, potenzialmente più tossiche di quelle di partenza (Fig.9).

Componente	Principali sottocomponenti	Effetti biologici
<b>Metalli</b>	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.
<b>Composti Organici</b>	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.
<b>Origine Biologica</b>	Virus, batteri e loro endotossine (lipopolisaccaridi), frammenti di origine animale o vegetale, spore e 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.
<b>Ioni</b>	Solfati (sotto forma di ammonio solfato), nitrati (sotto forma di nitrato di ammonio o di Sodio), ioni idrogeno (H <sup>+</sup> ).	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.
<b>Gas reattivi</b>	Ozono, perossidi, aldeidi.	Possono adsorbirsi sulle particelle ed essere trasportate nelle basse vie respiratorie causando lesioni ai tessuti.
<b>Parte centrale della particella</b>	Materiale carbonioso.	Il carbone causa irritazione dei tessuti polmonari, proliferazione delle cellule epiteliali e, per esposizioni croniche, fibrosi.

Fig.9- Componenti chimiche delle polveri e loro effetti biologici

Oltre alla composizione chimica, l'altro parametro da considerare è la dimensione granulometrica, che influisce sulla capacità del particolato di penetrare in profondità e di dare origine a diversi effetti tossici sull'organismo. Questi effetti dipendono dalla capacità delle particelle di penetrare nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio (Fig.10).

In base alla dimensione delle particelle, l'Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti (US-EPA) definisce la seguente classificazione dosimetrica: (Fig.11)

- frazione inalabile, costituita dalle particelle di diametro maggiore di 5.8µm che riescono a entrare dalle narici e dalla bocca;
- frazione toracica che comprende le particelle con diametro compreso tra 5.8µm e 3.3µm, che riescono a passare attraverso la laringe e ad entrare nei polmoni durante l'inalazione, raggiungendo la regione tracheo-bronchiale (inclusa la trachea e le vie cigliate);

- frazione respirabile che include particelle di diametro inferiore a  $3.3\mu\text{m}$  in grado di raggiungere la regione alveolare, incluse le vie aeree non cigliate e i sacchi alveolari.

Le particelle più piccole (frazione respirabile), giungendo fino agli alveoli, si trovano a stretto contatto con il comparto ematico e possono rilasciare le sostanze dannose, spesso cancerogene, presenti sulla loro superficie all'interno del torrente ematico. In questo modo concorrono ad aumentare la viscosità del plasma e a favorire l'insorgere di trombosi, infarti ed ischemie. Inoltre le sostanze cancerogene a contatto con le cellule, possono provocare tumori e mutazioni genetiche.

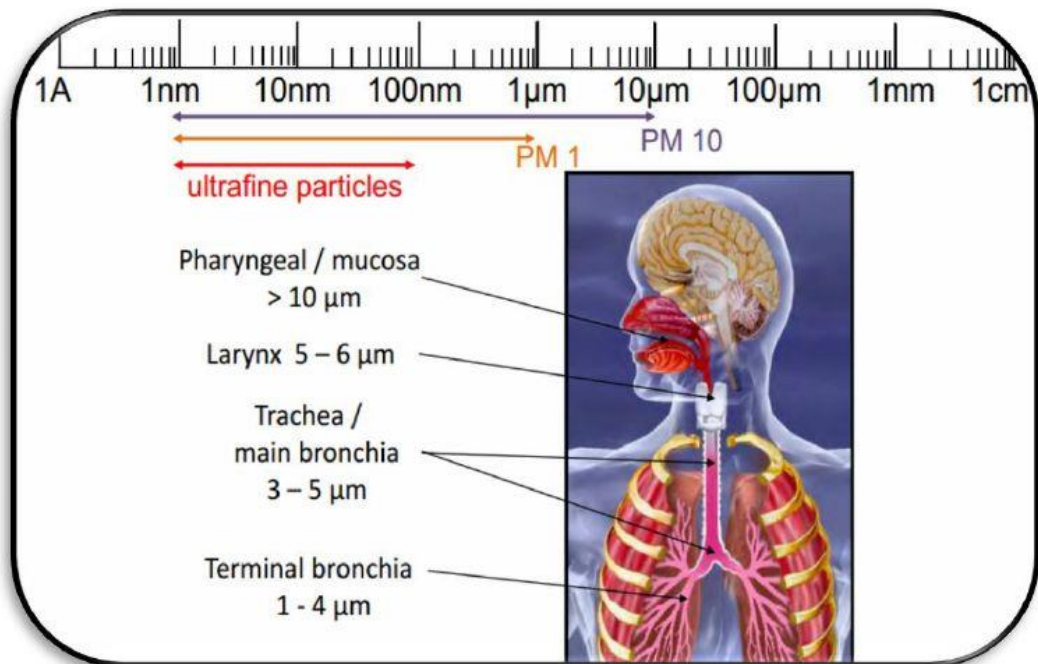


Fig.10 - Classificazione del particolato in base alla capacità di penetrazione nel tratto respiratorio (USEPA. Air Quality Criteria for Particulate Matter,2004)

Gli effetti, quindi, possono essere sia acuti (esposizione per brevi tempi ad alte concentrazioni) che cronici (lunga esposizione a basse dosi) a carico dell'apparato respiratorio (asma, enfisema, bronchiti, allergie, tumori) e cardio-circolatorio (aggravamento dei sintomi cardiaci nei soggetti predisposti).

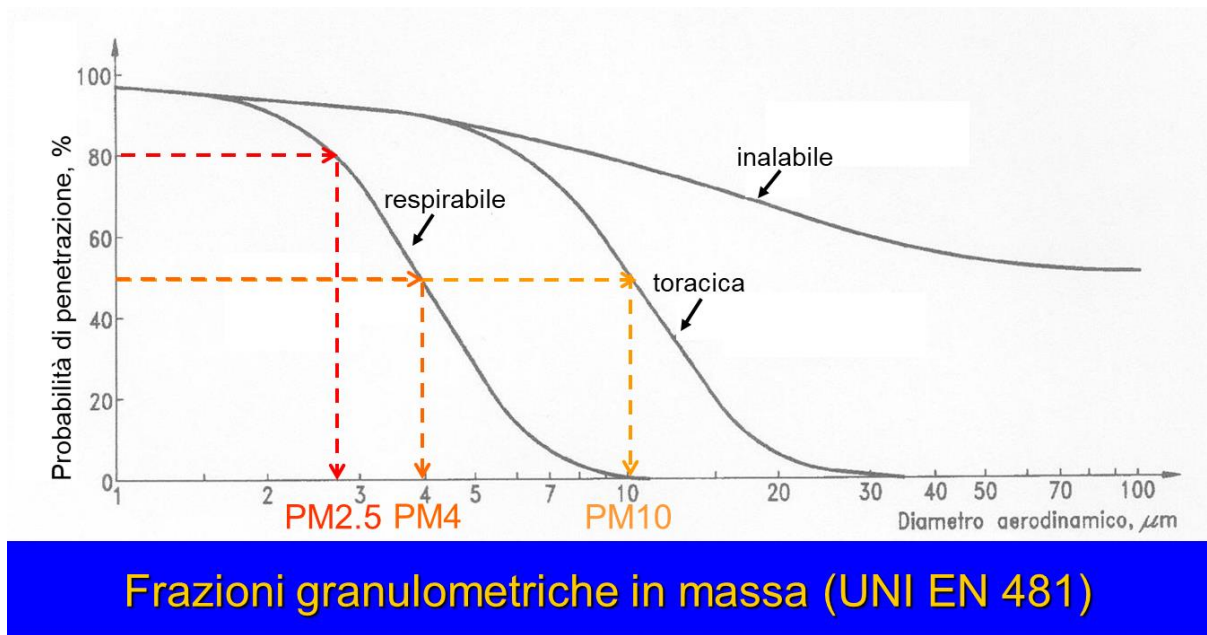


Fig.11 - Percentuale di penetrazione delle varie frazioni di particolato all'interno dell'apparato respiratorio

Studi epidemiologici e tossicologici hanno dimostrato che l'esposizione al PM<sub>2.5</sub> è legata ad aumenti dei casi di mortalità e ricoveri ospedalieri dovuti a malattie respiratorie e cardiovascolari (Pope et al., 2009).

## 1.2 Le deposizioni atmosferiche

Le deposizioni atmosferiche comprendono quei processi chimico-fisici attraverso i quali le sostanze inquinanti presenti in aria sotto forma di particelle, aerosol o gas vengono rimosse e trasferite agli ecosistemi terrestri e acquatici.

I principali processi di deposizione sono:

- La deposizione secca che comprende quei processi di deposizione che avvengono senza il coinvolgimento dell'acqua. Il processo più importante di deposizione secca, per le particelle di dimensioni superiori a 5 μm è la sedimentazione in cui la particella attratta dalla forza di gravità si deposita sulla superficie terrestre, poiché viene raggiunto l'equilibrio tra la forza di gravità, forza di galleggiamento e forza di attrito. Le particelle con diametro inferiore a 0.1 μm sono invece soggette a moti

convettivi e turbolenti delle masse d'aria che le trascinano a terra. Per le particelle con diametro compreso tra 2 e 10  $\mu\text{m}$  vi è un particolare fenomeno che si sviluppa inizialmente con il trasporto della particella all'interno di una zona d'aria turbolenta e successivamente, viene trasportata da questi vortici in uno strato d'aria a flusso laminare esteso fino ad un millimetro con la superficie terrestre, dove avviene la deposizione per impatto. Per questo le caratteristiche morfologiche risultano essere molto importanti per la deposizione secca, oltre ai fattori meteorologici come velocità del vento, umidità relativa, caratteristiche strutturali delle particelle (forma, grandezza e rugosità) (M. Langner et al., 2011). La deposizione secca è dominata da particolato composto da fosforo totale  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  (Amodio et al., 2014).

- La deposizione umida è un processo in cui l'acqua contribuisce all'abbattimento del particolato atmosferico, attraverso le precipitazioni atmosferiche (pioggia, neve, nebbia). Le particelle con diametro tra 0.1 e 3  $\mu\text{m}$  sono soggette ad un fenomeno detto "rainout". Fungendo da nucleo di condensazione per la formazione delle gocce vanno prima a costituire le nuvole per poi ricadere a terra. Le particelle più fini con diametro minore di 0.1  $\mu\text{m}$  sono soggette a fenomeni di diffusione all'interno di gocce d'acqua presenti nelle nuvole, che una volta raggiunta una certa dimensione precipitano a terra sotto forma di pioggia (wash out). Infine per le particelle con diametro maggiore di 0.1  $\mu\text{m}$ , presenti al di sotto delle nuvole, vi è il processo di dilavamento, in cui vengono rimosse dall'atmosfera per impatto con le gocce di pioggia o con i fiocchi di neve. I fiocchi hanno una superficie più ampia quindi hanno una maggiore capacità di intrappolare le particelle durante la loro discesa. Inoltre, avendo una velocità limite più bassa rimangono per più tempo in atmosfera e questo aumenta le possibilità di contatto tra il fiocco e il particolato (Amodio et al., 2014).

La deposizione umida è costituita prevalentemente da azoto totale  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^-$  ovvero inquinanti secondari che indicano tempi di permanenza in atmosfera piuttosto lunghi e probabilmente anche trasporti a lungo raggio.

- Deposizione occulta che include tutti quei processi di deposizione che avvengono quando la nebbia o le nuvole entrano in contatto con la superficie terrestre. Nella nebbia le particelle contenute nelle gocce d'acqua precipitano sulla superficie terrestre per sedimentazione.

Nelle nubi questo fenomeno avviene quando durante lo spostamento incontrano una catena montuosa e risalendola provocano una diminuzione della temperatura fin sotto il punto di rugiada, provocando così la condensazione del vapore acqueo e alla rimozione delle particelle.

Nella valutazione ambientale della qualità dell'aria e dei rischi per la salute dell'uomo, lo studio delle deposizioni atmosferiche, fondamentale per la comprensione del destino e della distribuzione dei contaminanti organici e inorganici nei vari ecosistemi, è stato per lungo tempo un argomento di secondaria importanza rispetto al monitoraggio diretto dell'aerosol. Solo recentemente, grazie all'estrema versatilità degli strumenti analitici, allo sviluppo di nuovi campionatori e di nuove metodologie analitiche e statistiche, è stato possibile usufruire delle informazioni fornite dalle deposizioni atmosferiche per la valutazione delle implicazioni ambientali dei diversi contaminanti sui vari ecosistemi e per il riconoscimento delle sorgenti emissive a brevi e lunghe distanze (Amodio et al. 2014).

Generalmente, le deposizioni atmosferiche sono soggette a considerevoli variazioni spaziali e temporali; esse sono regolate dalle condizioni meteorologiche (forza e direzione del vento, umidità relativa) dalla forma e dalle dimensioni delle particelle atmosferiche e dalle caratteristiche morfologiche dell'area di studio (Lagner et al., 2011). Per questi motivi, sono necessari lunghi periodi di osservazione (ripetute raccolte per sito) su numerosi punti del sito studiato al fine di ottenere una valutazione attendibile della distribuzione spazio-temporale e dei flussi di deposizione delle ricadute di sostanze di interesse ambientale e climatico trasportate in atmosfera.



### 1.3 Antartide

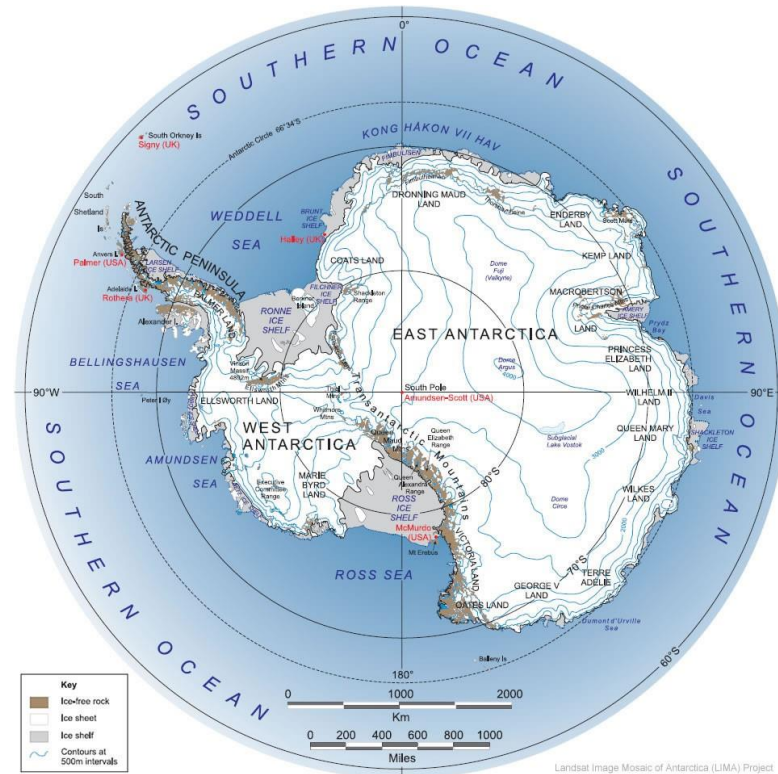


Fig.12 – Antartide.

L'Antartide è un continente situato in posizione quasi centrata rispetto al Polo Sud, completamente confinato oltre il 60° parallelo di latitudine sud. Presenta una forma vagamente circolare con un'appendice, la Penisola Antartica, rivolta verso l'America Meridionale (Fig. 12). Ha un'area totale, comprese le piattaforme di ghiaccio, di 13.8 milioni di km<sup>2</sup>, equivalente a quasi 50 volte l'Italia. È più estesa dell'Europa (10.5 milioni di km<sup>2</sup>) e degli Stati Uniti d'America (9.4 milioni di km<sup>2</sup>).

Il continente è attraversato dalla Catena Transantartica lunga 3500 km che si estende da Capo Adare (Terra Vittoria affacciato sul Mare di Ross) alla Terra di Coats (sul Mare di Weddell). Le Montagne Transantartiche e due ampie insenature, occupato dal Mare di Ross e dal Mare di Weddell, la suddividono in due porzioni principali: l'Antartide Orientale o Antartide Maggiore e l'Antartide Occidentale o Antartide Minore.

Le acque degli oceani Atlantico, Pacifico e Indiano separano l'Antartide dagli altri continenti dell'emisfero australe, l'America del Sud, l'Africa e l'Australia, da quali dista, rispettivamente, circa 1000, 3800 e 2500 km.

Per convenzione il confine geografico è delimitato dalla cosiddetta Convergenza Antartica, la latitudine (circa 50° S), una fascia fluttuante dell'ampiezza di alcune decine di chilometri lungo la quale vengono a contatto le acque fredde circumantartiche con le acque più calde subantartiche; la sua posizione dipende dalla distribuzione delle terre emerse e dalla topografia del fondale oceanico, risultando più vicina alla costa in corrispondenza della Penisola Antartica e più distanziata nel settore atlantico. La Convergenza Antartica non è stazionaria, anche se la sua posizione varia entro margini abbastanza ristretti (circa 1000 km). Le porzioni meridionali degli oceani Atlantico, Indiano e Pacifico, che si trovano oltre il fronte subtropicale costituiscono l'Oceano Antartico o Meridionale.

Numerose isole e arcipelaghi coronano il continente. Del gruppo delle isole costiere, molte sono fisicamente collegate alla terraferma da piattaforme di ghiaccio galleggianti (ad es. l'Isola di Ross e l'Isola Alessandro) e tutte sono caratterizzate da un clima direttamente condizionato dal continente di ghiaccio. Un secondo gruppo di isole antartiche comprende quelle ubicate a maggior distanza dalla costa, ma sempre all'interno della Convergenza. Completamente separate dal continente, queste isole sono circondate da ghiaccio marino nella stagione invernale (Orcadi, Shetland e Sandwich Australi, Isole Balleny, Scott e Bouvet).

Ghiaccio e neve sono i principali elementi dell'Antartide. La quasi totalità del continente (oltre il 97%) è coperta dal più grande complesso glaciale della Terra, che costituisce la più importante riserva di acqua dolce del pianeta. La calotta polare rappresenta il 90% del ghiaccio totale, il 2% dell'acqua totale e l'80% dell'acqua dolce presenti sulla Terra. Il volume dei ghiacci, sulla base di rilevamenti altimetrici da satellite, è stimato in circa 26.6 milioni di km<sup>3</sup>. Se, per assurdo, la calotta antartica fondesse completamente, il livello degli oceani salirebbe di circa 70m, con effetti sconvolgenti sull'attuale configurazione geografica e sulla velocità di rotazione della Terra.

Apparentemente unitaria, la massa glaciale che ricopre l'Antartide è in realtà costituita da diversi corpi glaciali. La maggior parte del volume totale è accumulata in due enormi calotte coalescenti, che ricoprono l'Antartide Orientale e quella Occidentale:

- la calotta orientale è molto più sviluppata di quella occidentale, poggia su un basamento roccioso molto esteso mentre nella zona occidentale la calotta poggia su un arcipelago di limitate dimensioni. Copre un'area di 9.86 milioni di km<sup>2</sup>

(senza le piattaforme galleggianti), ha uno spessore medio di oltre 2.500 m ed un volume totale di oltre 22 milioni di km<sup>3</sup>. Ha forma vagamente ellittica e, ai margini, presenta un profilo convesso. Rilievi emergenti dal ghiaccio (*nunatak*) e aree costiere prive di copertura glaciale coronano la calotta nella fascia più esterna. La porzione sommitale della calotta costituisce un altopiano (plateau) che culmina in alcuni ampie cupole glaciali. Tra queste, la più elevata è la culminazione Argos (Dome A, oltre 4.200 m), ubicata in corrispondenza dei Monti subglaciali Gamburstev che, pur rimanendo sepolti dalla coltre glaciale, si innalzano fino a 3.000 m sul livello del mare.

- La calotta occidentale ha dimensioni minori di quella orientale (2.23 milioni di km<sup>2</sup>), con uno spessore medio del manto glaciale di circa 1.700 m.

Il ghiaccio fluisce dalle calotte verso una serie di piattaforme glaciali, galleggianti sul mare, le più importanti delle quali sono quella di Ross (nel Mare di Ross), quella di Ronne-Filchner (nel Mare di Weddell) e quella di Amery (nella Prydz Bay). Al di sotto delle calotte antartiche sono presenti catene montuose (p.e. i Monti Gamburstev) e bacini subglaciali (p.e. bacini di Aurora e di Wilkes).

La trasformazione della neve in ghiaccio è un processo lento, che richiede anche centinaia di anni. La pressione della neve che annualmente si accumula determina la compattazione del materiale sottostante, con l'allontanamento della maggior parte dell'aria e l'aumento delle dimensioni dei cristalli di ghiaccio. Parte dell'aria viene intrappolata sotto forma di bolle che progressivamente si riducono di dimensioni fino a dissolversi nel ghiaccio, che assume una tipica colorazione bluastra (ghiaccio blu).

Man mano che rimane sepolto, il ghiaccio sprofonda sotto il carico degli strati sovrastanti e scorre lentamente dall'interno del continente verso la costa. Le velocità di spostamento sono estremamente basse nelle zone interne, inferiori alla decina di metri all'anno, ed aumentano notevolmente verso la costa, dove la velocità dei ghiacciai raggiunge valori anche di 150 m all'anno. In seguito ai movimenti della calotta e dei ghiacciai, viene riversato ogni anno in mare, sotto forma di iceberg, un volume di ghiaccio stimato tra i 1200 e 1500 km<sup>3</sup> che, una volta staccatesi dalla lingua di ghiaccio o dalla barriera, vanno alla deriva e vengono trascinati dalla corrente circumpolare, a una velocità di circa 10-15 km al giorno. La perdita di ghiaccio verso il mare è continuamente reintegrata dalle precipitazioni nevose, per lo più modeste e concentrate lungo la costa e

con caduta diretta di ghiaccio sul plateau. Il continuo apporto di ghiaccio continentale al mare influenza notevolmente temperatura, salinità, correnti, modella la linea di costa e i fondali litorali attraverso la continua ablazione. Il ghiaccio della calotta polare, inoltre, può essere considerato come un indicatore globale dell'andamento climatico della Terra, evidenziando e registrando i cambiamenti di tendenza verso il caldo o verso il freddo. La calotta polare costituisce, infine, un prezioso archivio della storia del nostro pianeta, in essa sono conservati dati sulla composizione atmosferica nelle varie epoche da cui è possibile ricostruire l'evoluzione del clima che ha subito, in tempi geologici, ripetute e notevoli variazioni.

### 1.3.1 Clima

Il clima di una località è la somma di fattori esterni (latitudine, longitudine, altezza sul livello del mare) e di fattori locali (caratteristiche geomorfologiche, presenza di corpi idrici, copertura vegetale del suolo, etc.). Il clima dell'Antartide conferma questa affermazione; sul continente i raggi del Sole arrivano con una forte inclinazione rispetto alla verticale ed hanno, quindi, minor potere calorico. Inoltre, considerando che il continente presenta rilievi montuosi che superano i 4.000 m e che è coperto permanentemente da una spessa coltre di ghiaccio il quale riflette la radiazione incidente, si può concludere che l'Antartide è la regione meno riscaldata dai raggi del Sole.

Durante l'estate australe, sulla costa, la temperatura oscilla attorno agli 0 °C, mentre nel continente si va da -15°C a -35°C. In inverno sulla costa arrivano a -30 °C e nelle zone interne a -70°C. L'Antartide è considerata un deserto, con precipitazioni annue di soli 200 mm lungo la costa, e molto meno nelle regioni interne. Caratteristiche del continente sono le tempeste di vento improvvise, venti catabatici che possono raggiungere i 300 km/h.

L'oceano risente della forte variazione di temperatura che si registra con il cambiamento di stagione: durante l'estate australe si forma un'enorme massa d'acqua fredda e densa a causa dello scioglimento dei ghiacci che passano dall'estensione massima di circa 33.000.000 km<sup>2</sup> di settembre, a quella minima di circa 17.000.000 km<sup>2</sup>, rilevata a marzo (considerando anche la banchisa).

Per i bassissimi valori della temperatura, l'atmosfera antartica è sostanzialmente secca. Il valore medio delle precipitazioni si aggira intorno a 130 mm annui, con il massimo di

oltre 500 mm annui registrato nella Penisola Antartica ed il minimo di 50 mm annui all'interno del continente.

Si può infine dire che anche il regime dei venti è condizionato, oltre che dalla distribuzione della pressione barometrica, in qualche modo anche dalla temperatura. Al centro del continente, l'atmosfera è stratificata e stabile ed i venti sono in genere deboli con velocità attorno ai 15 km/h durante tutto l'anno. L'aria fredda e più densa di quella delle zone circostanti tende a scendere dall'interno del continente dando origine ai venti catabatici (Fig.13), che costituiscono una delle caratteristiche più note del clima antartico.

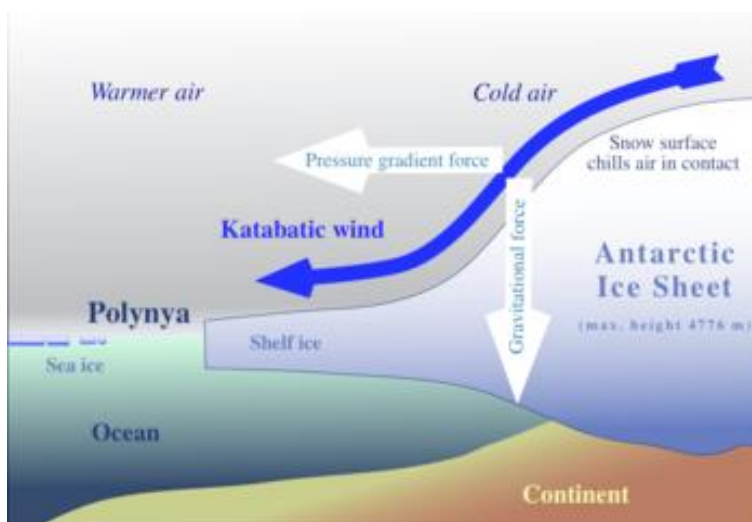


Fig.13 – Vento catabatico in Antartide

Questi venti raggiungono velocità molto elevate, anche superiori a 300 km/h, e danno luogo a violente tempeste lungo la linea di convergenza antartica dove incontrano le masse d'aria più calda sovrastante il mare. I venti catabatici sollevano nel loro spirale turbinoso una grande quantità di nevischio analogamente a quanto fanno con la sabbia i venti del deserto ([www.mna.it](http://www.mna.it)).

### 1.3.2 L'Italia e la ricerca scientifica in Antartide

L'Antartide dal punto di vista giuridico è un territorio non assoggettato alla sovranità di alcuno Stato.

Il 1° luglio 1957 si inaugurò l'Anno Geofisico Internazionale (AGI), i cui lavori che videro la partecipazione di 40 paesi tra cui l'Italia, durarono fino al 31 dicembre 1958. Con questa iniziativa è stato possibile avviare un lavoro di ricerca scientifica coordinato ed esteso a tutto il mondo, suddiviso in 6 aree, tra cui il continente antartico. In coincidenza con l'AGI vennero avviati, su iniziativa degli Stati Uniti, contatti preliminari e fu indetta una Conferenza tra 12 Paesi (Australia, Francia, Gran Bretagna, Stati Uniti, Unione Sovietica, Argentina, Cile, Belgio, Nuova Zelanda, Giappone, Norvegia, Unione Sudafricana) svoltasi a Washington dal 15 al 30 ottobre 1959, che portò nel 1961 alla firma del Trattato sull'Antartide. Questo avvenimento è stato di importanza fondamentale per l'Antartide; infatti sul continente pesavano da tempo molte rivendicazioni territoriali; i firmatari del contratto si impegnarono a congelare ogni rivendicazione e trasformare il continente in un gigantesco laboratorio, che, per il suo isolamento, la sua posizione geografica e astronomica, la sua lontananza da ogni forma di inquinamento umano, si presenta come luogo ideale per uno studio globale del pianeta.

Libertà di ricerca, cooperazione e assistenza internazionale, astensione da ogni esperimento nucleare o collaudo di armi, erano i cardini dell'accordo. Il trattato aveva validità trentennale, con possibilità di rinnovo; il trattato di Madrid nel 1991, ha prorogato la sua validità per altri 50 anni.

L'Italia aderisce al Trattato Antartico nel 1981. Quattro anni più tardi viene istituito il Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA) e nello stesso anno ha luogo la prima spedizione italiana in Antartide (estate australe 1985/1986) durante la quale viene individuato il sito per la costruzione della Stazione Italiana.

Da allora spedizioni annuali hanno condotto numerosi ricercatori in Antartide; grazie ad un notevole impegno progettuale e logistico, è stato possibile costruire la base italiana di Baia Terra Nova, nel Mare di Ross, e la base italo-francese, Concordia, sull'altipiano glaciale, presso Dome C.



Fig. 14 – Stazione Mario Zucchelli

Il sito della base italiana, denominata inizialmente Stazione Baia Terra Nova e ora Mario Zucchelli (MZS) (Fig.14), si trova lungo la costa della Terra Vittoria settentrionale tra le lingue dei ghiacciai Campbell e Drygalski. Le coordinate della Stazione sono: latitudine  $74^{\circ} 41' 42''$  Sud, longitudine  $164^{\circ} 07'23''$  Est. È abitata da metà ottobre a metà febbraio, sfruttando le condizioni favorevoli dell'estate australe.

È costruita su una piccola penisola rocciosa. L'area su cui sorgono gli edifici e gli impianti dispone di accessi al mare. Gli spazi coperti dell'edificio principale e delle unità satelliti ammontano a  $7000 \text{ m}^2$ . I servizi includono officine, locali mensa e per il tempo libero, infermeria per fornire assistenza sanitaria e fronteggiare un'emergenza.

L'acqua dolce è ottenuta dissalando quella del mare. Grande attenzione viene posta alla raccolta differenziata dei rifiuti e più in generale al rispetto dell'ambiente. La gran parte dei rifiuti viene riportata in Italia e qui unita ai normali rifiuti urbani.

Gli elicotteri fanno scalo su una delle 3 piattaforme attrezzate, gli aerei leggeri equipaggiati con sci atterrano su una qualunque superficie piana innevata.

### 1.3.3 L'importanza dell'Antartide negli studi sulla composizione chimica del particolato atmosferico

Il continente antartico, grazie alla notevole distanza da aree densamente abitate e alla modesta attività biologica, è considerato un osservatorio privilegiato per ricerche sui

cambiamenti globali apportati, negli ultimi anni, dall'uomo all'ambiente. L'Antartide può essere la più estesa memoria ambientale e climatologica del pianeta.

Molto del particolato atmosferico rilevato nell'atmosfera antartica è il risultato del trasporto a lungo raggio dalle medie latitudini. Dalla rivoluzione industriale, le concentrazioni di metalli pesanti nell'ambiente sono aumentate (Tuohy et al. 2015) e i programmi di monitoraggio per l'osservazione sono troppo brevi per catturare questo aumento, e quindi i valori di base naturali e la variazione della concentrazione di metalli pesanti sono limitati, in particolare nell'emisfero meridionale dove sono disponibili meno registrazioni. Si ritiene che le fonti primarie di inquinanti registrate in Antartide provengano prevalentemente dalle emissioni dell'emisfero meridionale facilitate dal trasporto atmosferico meridionale, (Vallelonga et al., 2010).

Fatta eccezione per i costituenti maggiori, sono tutt'ora molto scarse le misure delle concentrazioni di elementi in tracce nell'aerosol atmosferico antartico (Weller et al., 2008). Tuttavia, recentemente la comunità scientifica ha ampiamente riconosciuto la necessità di studi a lungo termine della composizione chimica delle deposizioni atmosferiche e, in particolar modo del contenuto di elementi in tracce, in quanto validi indicatori di diverse sorgenti emissive (Weller et al., 2008; Wolff et al., 2010). Infatti, Na, viene usato principalmente come marker di sorgenti di aerosol marino primario (Wolff et al., 2010). Altri cationi maggiori che si trovano in acqua di mare, come Mg, K e Ca derivano in parte anche da materiale terrestre, quindi possono fornire informazioni su una possibile origine "mista" del particolato atmosferico.

Le specie dello zolfo come il metansulfonato (MSA) e il solfato misurate, in Antartide centrale derivano per la maggior parte dall'ossidazione del dimetilsolfuro (DMS) prodotto dalle alghe marine. Nelle regioni costiere, l'MSA viene utilizzato preferibilmente come marker di sorgenti biogeniche marine; infatti, le altre specie dello zolfo possono avere sorgenti diverse, come il sale marino, i vulcani, il materiale terrestre e processi industriali, di cui il più importante è la produzione di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) per batterie e detersivi (Kaufmann et al., 2010). Anche l'ammonio viene spesso usato come marker dei processi biogenici marini. Il solfato viene usato anche come marker di eruzioni vulcaniche emettono in atmosfera grandi quantità di  $SO_2$ .

Elementi in tracce (Al, La, Ce, Nd) possono essere usati per individuare gli input di origine crostale (es. suoli o polveri minerali) (Weller et al., 2008; Ruth et al., 2008).



Infine, metalli come As, Pb, Cd, Cr e Ni sono spesso usati come traccianti di inquinamento antropico, legato alle emissioni in atmosfera (Wolff et al., 1999).

Nell'aerosol sono presenti anche composti organici e biologici. Le particelle organiche nell'atmosfera sono formate da una grande varietà di composti, frazionati in gruppi neutri, acidi e basici. I gruppi neutri sono costituiti principalmente da idrocarburi che possono essere di tipo aromatico, alifatico o ossigenati. Gli idrocarburi alifatici contengono idrocarburi a lunga catena con frazione prevalente dai 16 ai 28 atomi di carbonio. Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono costituiti da 2 o più anelli benzenici uniti fra loro ed alcuni di essi sono conosciuti per essere cancerogeni. Infine gli idrocarburi ossigenati sono sostanze organiche di origine naturale che comprendono aldeidi, chetoni, epossidi, perossidi, esteri, chinoni e lattoni; alcuni di questi possono essere mutageni o cancerogeni (Maynard e Howard, 1999). Le componenti biologiche che possono essere veicolate dall'aerosol atmosferico comprendono virus (dimensioni da 20 nm a 300 nm), batteri (dimensioni fino a qualche  $\mu\text{m}$ ), spore fungine (dimensioni da 20 nm a 30  $\mu\text{m}$ ) ed anche il polline e il materiale di tipo vegetale.

Gli studi sulla composizione chimica delle deposizioni atmosferiche sono piuttosto scarsi. La maggior parte di questi ha riguardato la caratterizzazione chimica e fisica della neve attraverso la determinazione dei costituenti maggiori e solo marginalmente di elementi in tracce. Lo scopo di questi studi era quello di confrontare il contenuto delle impurità della neve con l'aerosol corrispondente. Queste informazioni sono state necessarie per l'interpretazione dei dati storici della composizione dell'aerosol ricavati dalle nevi e dalle carote dei ghiacci antartici. Le variazioni di composizione chimica delle nevi e dei ghiacci antartici è stata utilizzata per determinare le naturali variazioni della composizione dell'aerosol avvenuto nel corso del tempo e l'influenza delle attività umane inquinanti nell'atmosfera globale (Dick et al., 1985).

Poche, però, sono state le misure di elementi in tracce e costituenti maggiori ottenute attraverso il campionamento diretto dell'aerosol. Si tratta, in questo caso, di studi circoscritti temporalmente a brevi periodi dell'anno (estate australe) o, nei rari casi di programmi di monitoraggio a lungo termine, limitati spazialmente a alcune zone dell'Antartide corrispondenti alle basi scientifiche che prevedono programmi di ricerca anche invernali (Wolff et al., 2010).

## **2.SCOPO DELLA TESI:**

L'Antartide, una terra così remota e inospitale, è un ecosistema tanto fragile quanto importante ma la cui conoscenza dell'aerosol sta diventando sempre più fondamentale nella previsione delle variazioni climatiche a livello globale, degli effetti sul bilancio radiativo e sui cicli biogeochimici dei vari contaminanti da esso trasportati.

Lo studio diretto delle deposizioni atmosferiche consente di osservare l'evoluzione delle deposizioni atmosferiche di varie sostanze, in particolare elementi in tracce e costituenti maggiori a livello sia locale che globale, e di valutarne le ricadute (in termini di flussi deposizionali) e i meccanismi di trasferimento di inquinanti agli ecosistemi marini e terrestri.

Questo lavoro di tesi si prefigge di: (1) conoscere la composizione chimica delle deposizioni atmosferiche nella zona costiera della Terra Vittoria, che si affaccia sul Mare di Ross; (2) stimare i flussi deposizionali di metalli in tracce e costituenti maggiori in Antartide; (3) valutare la variazione spaziale, e temporale dei flussi deposizionali; (4) identificare le fonti degli elementi studiati e, perciò, valutare gli effetti del trasporto su larga scala; (5) valutare i meccanismi di trasporto dall'atmosfera agli ecosistemi (6) confrontare i dati ottenuti con quelli disponibili in letteratura per lo stesso sito di campionamento e altre aree dell'Antartide; (7) confrontare i dati ottenuti con i limiti di legge e i dati ottenuti da altri studi in varie aree del mondo a diverso impatto antropico.

### 3 MATERIALI E METODI

#### 3.1 Area di studio

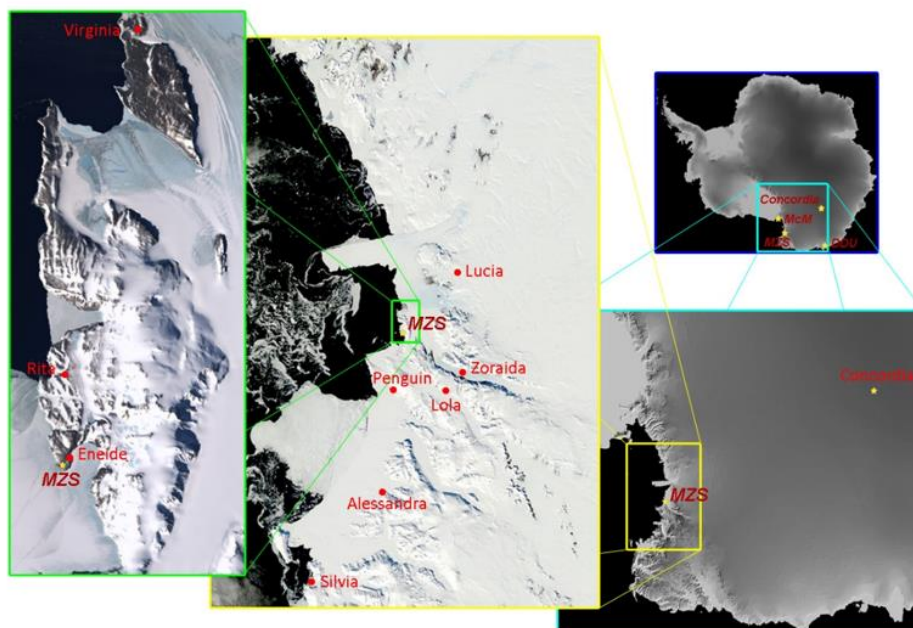


Fig.15 - Mappa satellitare dell'area di studio con evidenziati i siti di campionamento

Nell'ambito del Progetto PdR 2015/AZ3.01 "Evoluzione spazio-temporale (intra e inter-annuale) della composizione chimica dell'aerosol nella Terra Vittoria (Antartide), in relazione a processi di trasporto locali e da aree remote" del Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA), sono stati prelevati 15 campioni di deposizioni atmosferiche lungo la zona costiera della Terra Vittoria (Mare di Ross, Antartide, Fig.15). I siti di campionamento sono localizzati in prossimità delle stazioni meteo automatiche (Automatic Weather Stations, AWS) che fanno parte dell'Osservatorio Meteo-Climatologico del PNRA ([www.climantartide.it](http://www.climantartide.it)). La gestione delle stazioni è curata dal laboratorio ENEA di Analisi e Osservazioni sul Sistema Terra (UTMEA-TER).

In ogni stazione le condizioni climatiche (temperatura dell'aria, pressione atmosferica, umidità relativa, velocità e direzione del vento) vengono monitorate a intervalli di un'ora per tutto l'anno (Fig. 16). Le AWS, inoltre, trasmettono i dati attraverso la rete satellitare Advanced Research and Global Observation Satellite (ARGOS), sia in Italia che nelle basi antartiche permettendo il controllo da remoto del loro funzionamento.

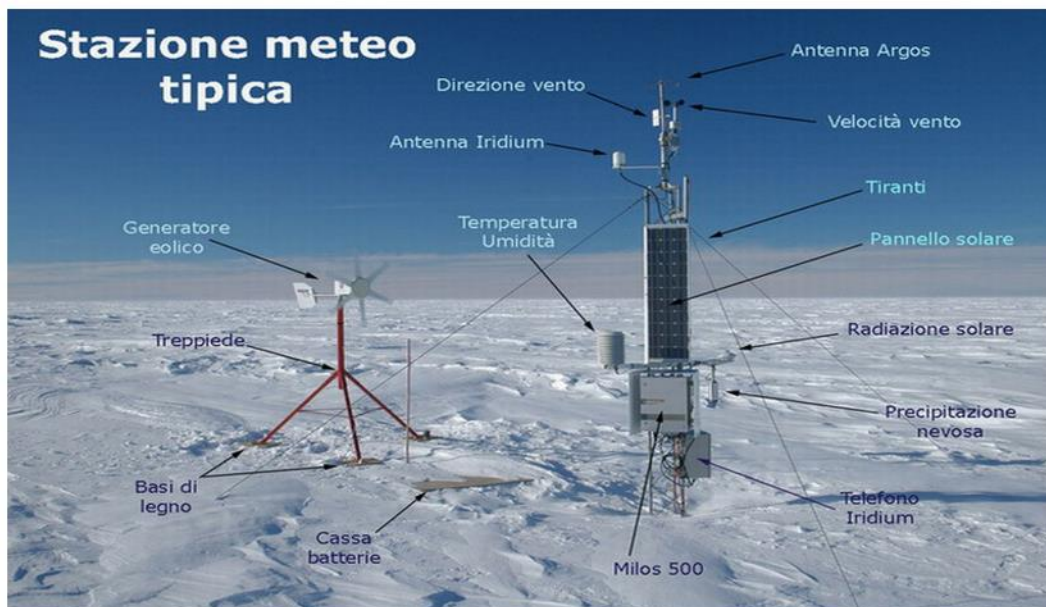


Fig.16 Stazione meteo tipica, provvista di tutti gli strumenti per misurare direzione e velocità del vento (anemometro), temperatura (termometro), pressione (barometro), umidità (igrometro), precipitazione nevosa (nivometro).

I dati registrati dalle varie AWS sono stati usati per caratterizzare meteorologicamente ogni sito di campionamento e per costruire la rosa dei venti. La rosa dei venti è un diagramma che rappresenta in maniera sintetica la provenienza dei venti che insistono in un determinato luogo. Si tratta di un grafico polare in cui per ciascuna direzione i bracci sono colorati con bande corrispondenti alle classi di velocità del vento. La lunghezza dei bracci varia in funzione della frequenza dei venti in ciascuna direzione.

Ogni punto di campionamento è stato identificato con il nome della corrispondente AWS e relative coordinate.

### *Mario Zucchelli Station (AWS Eneide)*

Latitudine	74° 41' 45" S
Longitudine	164° 5' 32" E
Altitudine	91 m
Installata il	7 gennaio 1987

La Stazione Mario Zucchelli è la prima base di ricerca italiana nel continente antartico. È localizzata nella baia di Terra Nova, scoperta da Scott durante la Spedizione britannica del 1901-1904. Il nome "Terra Nova" deriva dalla nave usata da Scott per tale impresa. La AWS Eneide, situata in prossimità della base Mario Zucchelli, è la stazione meteo più vecchia, in quanto è stata installata durante la seconda spedizione italiana in Antartide (Fig.17). I parametri meteorologici registrati dalla AWS durante il periodo di campionamento, presentano i seguenti valori, riportati come media (minimo – massimo): temperatura,  $-4.7^{\circ}\text{C}$  ( $-14^{\circ}\text{C} \div 1^{\circ}\text{C}$ ), pressione, 975 hPa ( $960 \text{ hPa} \div 991 \text{ hPa}$ ), umidità relativa, 58% ( $28\% \div 96\%$ ).



Fig.17 – Baia Terra Nova e la stazione AWS *Eneide*.

La rosa dei venti (Fig. 18) mostra come l'area sia stata interessata per quasi tutto il periodo di campionamento da venti piuttosto forti con punte fino a 63 nodi in direzione Ovest, Ovest-Nord-Ovest. La pressione (Fig 19a) media del periodo di campionamento è stata di 975.70 hPa ed è rimasta pressoché costante, tranne nel mese di novembre in cui è scesa leggermente al di sotto della media. Le temperature misurate sono in linea con i valori tipici estivi registrati a Baia Terranova (Grigioni et al., 1996); oscillano tra +1 °C e -13.93 °C con un valore medio di -4.88 °C. Dalla figura 19b si può osservare che dall'inizio del campionamento fino alla fine di novembre sono rimaste piuttosto basse con una media di -10.0 °C, poi sono aumentate superando in alcuni giorni gli 0 °C.

L'umidità relativa è variata molto durante il periodo di campionamento. Il valore medio è del 57% ma negli ultimi giorni, a seguito delle precipitazioni nevose, è arrivata a sfiorare il 100%. Il vento ha soffiato con una velocità media di 7 nodi (3.6 m/s). Nella figura 19d si può vedere che nei giorni 25-26 novembre 2017 ha raggiunto elevate intensità con punte di 30 nodi ovvero circa 15 m/s.

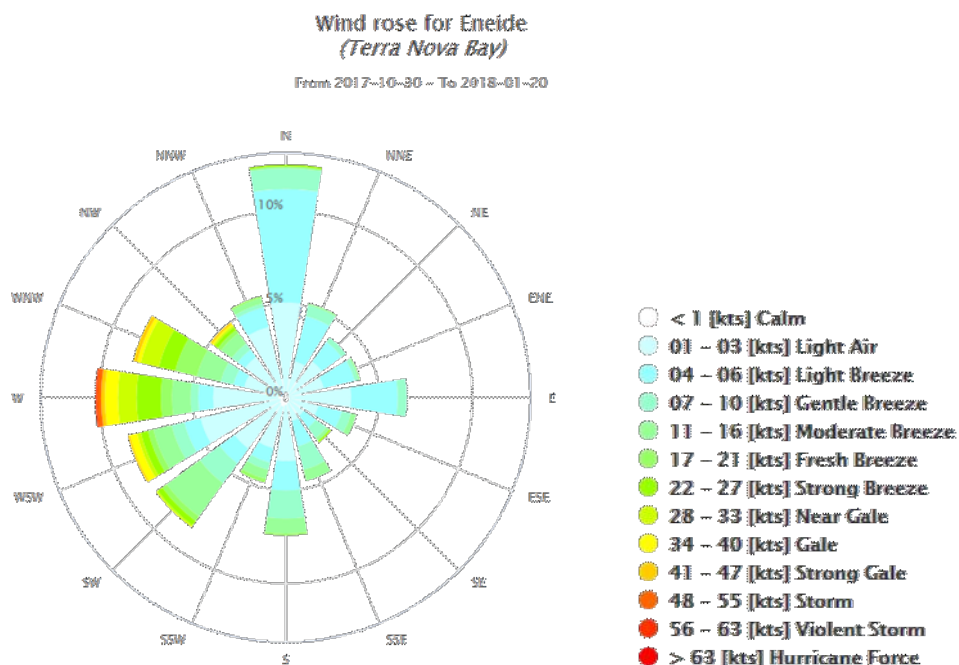


Fig. 18 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Eneide.

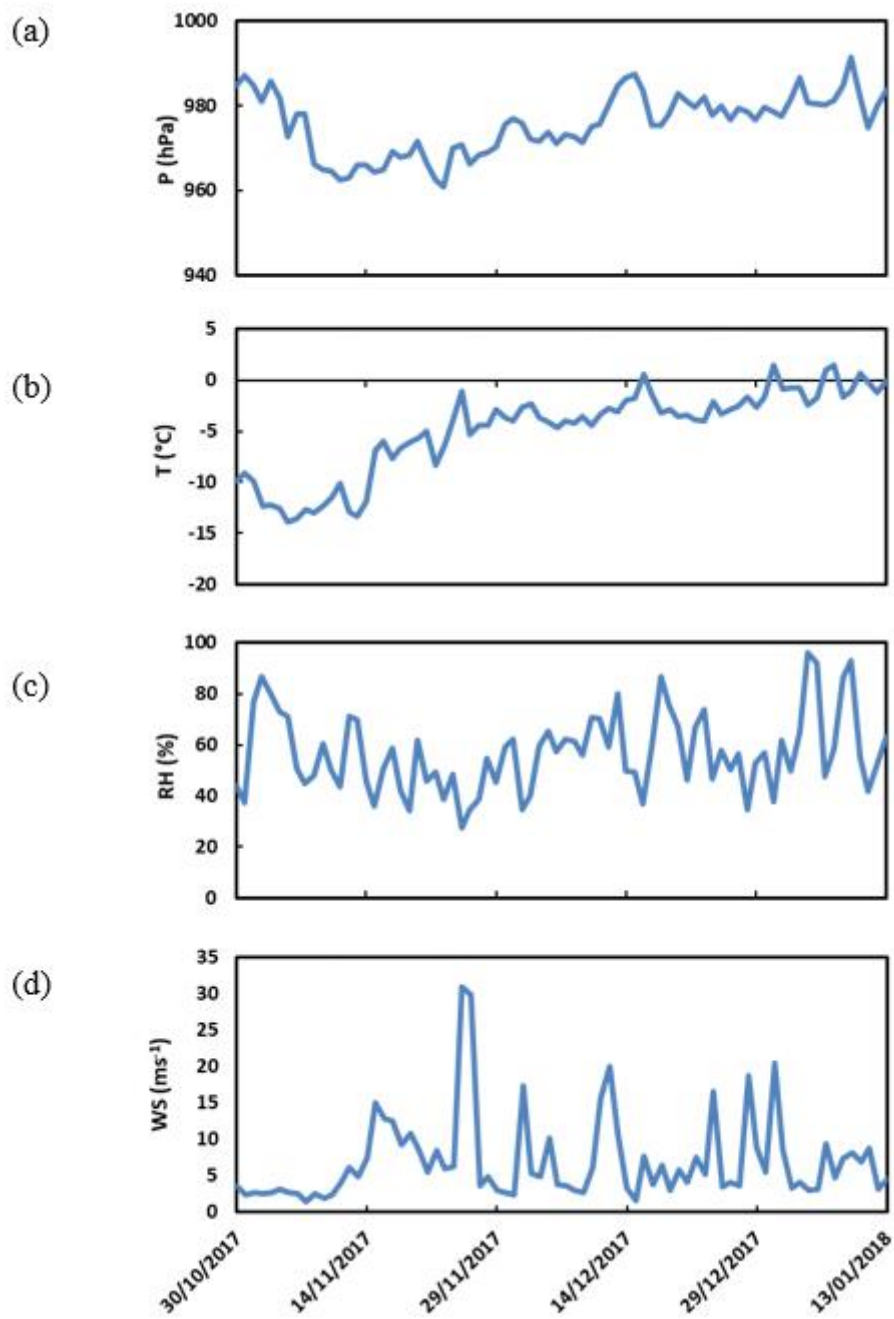


Fig. 19 - Variazione giornaliera della pressione atmosferica (a), temperatura (b), umidità relativa, RH (c) e velocità del vento (d) nel sito di Eneide durante il periodo di campionamento.

*Stazione Rita (Campo Faraglione)*

Latitudine	74° 43' 30" S
Longitudine	164° 1' 59" E
Altitudine	268 m
Installata il	5 gennaio 1993

Campo Faraglione è un piccolo promontorio situato a circa 3 km di distanza dalla Stazione Mario Zucchelli. Il sito di campionamento si trova 57 m sopra il livello del mare (a.s.l.) e a circa 250 m dal mare (Fig. 20).



Fig. 20 – Sito Campo Faraglione

Dato che l'area non è provvista di una stazione meteo dedicata, sono stati considerati i dati forniti dalla AWS più vicina, la *AWS Rita* (Fig.20).

La rosa dei venti mostra che il vento ha soffiato per brevi periodi con velocità sostenute fino ai 50 nodi, proveniente prevalentemente da ovest (Fig. 21).

I valori dei dati meteo raccolti sono di seguito rappresentati nella figura 22.

La pressione media del periodo di campionamento (Fig. 22a), è stata di 954.07 hPa ed è rimasta costante fino alla fine dell'estate. Le temperature misurate oscillano tra +0 °C e



-15.35 °C con una media di -6.59 °C. Il mese di novembre risulta mediamente più freddo rispetto al resto della stagione estiva (Fig. 22b).

L'umidità relativa nell'aria è variata molto. Il valore medio è di 59.77% ma nei primi giorni di gennaio è arrivata fino al 98%; ciò dimostra che nel sito si sono verificate precipitazioni nevose (Fig. 22c). Il vento in questo sito ha soffiato con una velocità media di 11 nodi (5.65 m/s). All'inizio della stagione è stato quasi assente, verso la fine di novembre si sono verificati episodi di forte vento catabatico che ha raggiunto anche i 49 nodi ovvero circa 25 m/s.

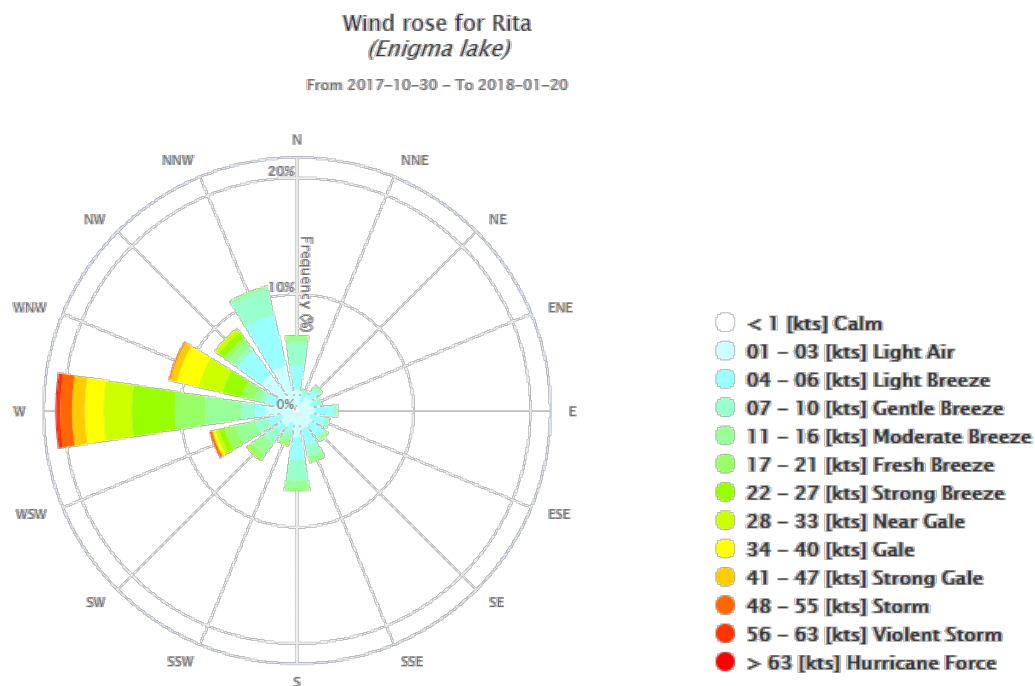


Fig.21 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Rita.

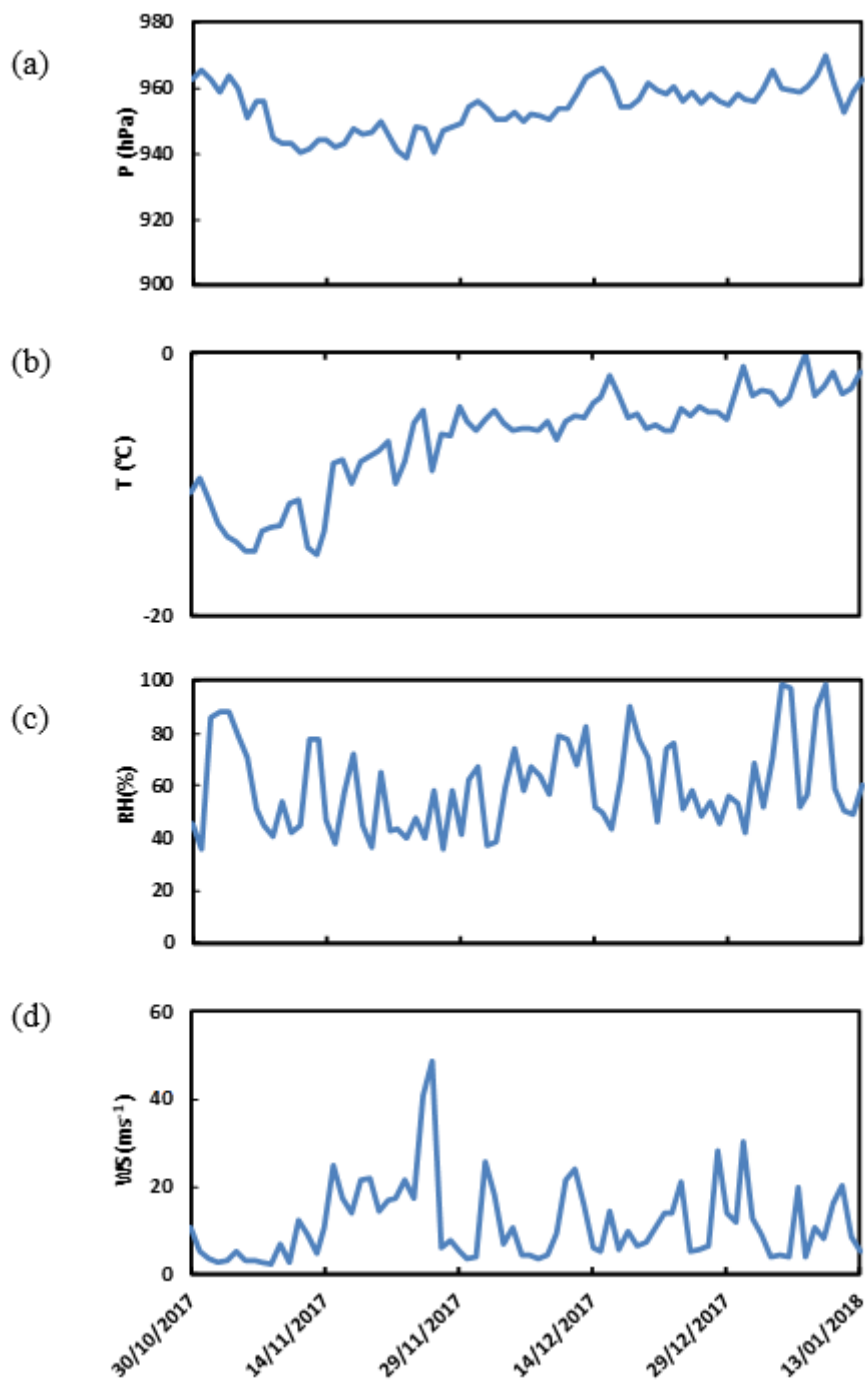


Fig. 22 - Variazione giornaliera della pressione atmosferica (a), temperatura (b), umidità relativa, RH (c) e velocità del vento (d) nel sito di Campo Faraglione durante il periodo di campionamento.

### Stazione Penguin (Edmonson Point)

Latitudine	74° 20' 0" S
Longitudine	165° 8' 0" E
Altitudine	30 m
Installata il	3 dicembre 1998

Edmonson Point è un'area in gran parte deglaciata ai piedi del Monte Melbourne lungo il lato ovest della Wood Bay nella Terra Vittoria. È stato mappato dal servizio geologico statunitense (US Geological Survey, USGS) e da foto aeree della marina militare statunitense (US Navy) negli anni 1955-1963. Denominato nel 1966 dal comitato consultivo dei nomi antartici (Advisory Committee on Antarctic Names, US-ACAN) in onore di Larry D. Edmonson, scienziato americano che dedicò la sua attività alla geodesia satellitare. Nel sito vive una delle più grandi colonie di pinguini Adelia (Fig.23).



Fig. 23 – Sito Edmonson Point e AWS Penguin.

Come si nota dalla rosa dei venti riportata qui di seguito (Fig.24), durante il campionamento il sito è stato sottoposto a venti piuttosto forti provenienti dai quadranti sia nord che sud orientali.

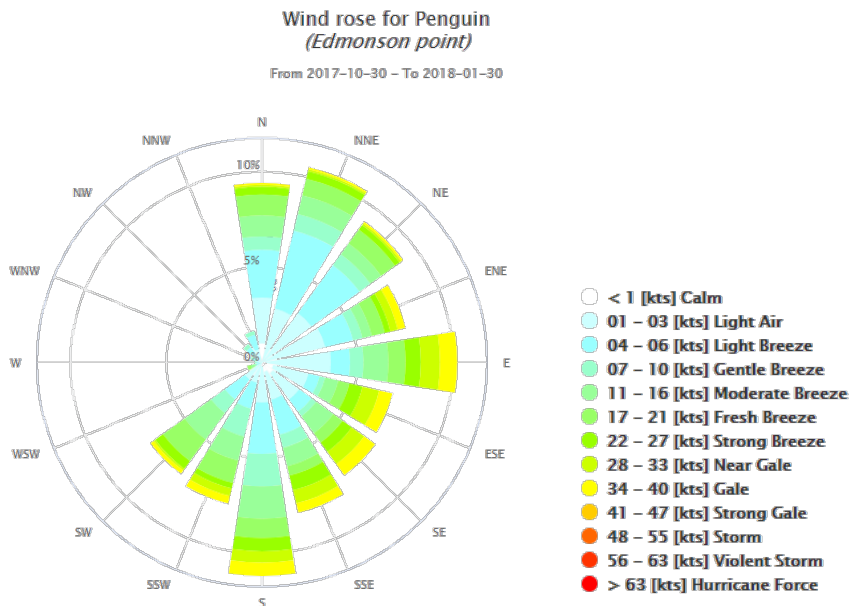


Fig. 24 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Penguin

I dati meteo misurati dalla stazione sono rappresentati nella figura 25.

L'andamento della pressione media (Fig.25a) nel periodo di campionamento mostra che dal 5 al 10 novembre è rimasta più bassa con 977.26 hPa rispetto alla media dell'intero periodo (995.17 hPa). La temperatura misurata nel mese di novembre è stata più bassa rispetto al resto del periodo di campionamento. La minima registrata è di -16.39 °C e la massima di 1.31 °C; nonostante a novembre le temperature siano state molto basse il valore medio rimane in linea con gli altri siti con -5.57 °C (Fig. 25b). L'umidità relativa è cambiata spesso a novembre ed è poi è rimasta invariata durante la stagione estiva con un valore medio di 64.32%.

Il vento (Fig. 25d) ha soffiato con una velocità media di 9 nodi (4.63 m/s). In questo sito non si sono verificate giornate particolarmente ventose, infatti il valore massimo è di appena 18 nodi (9.23 m s<sup>-1</sup>).

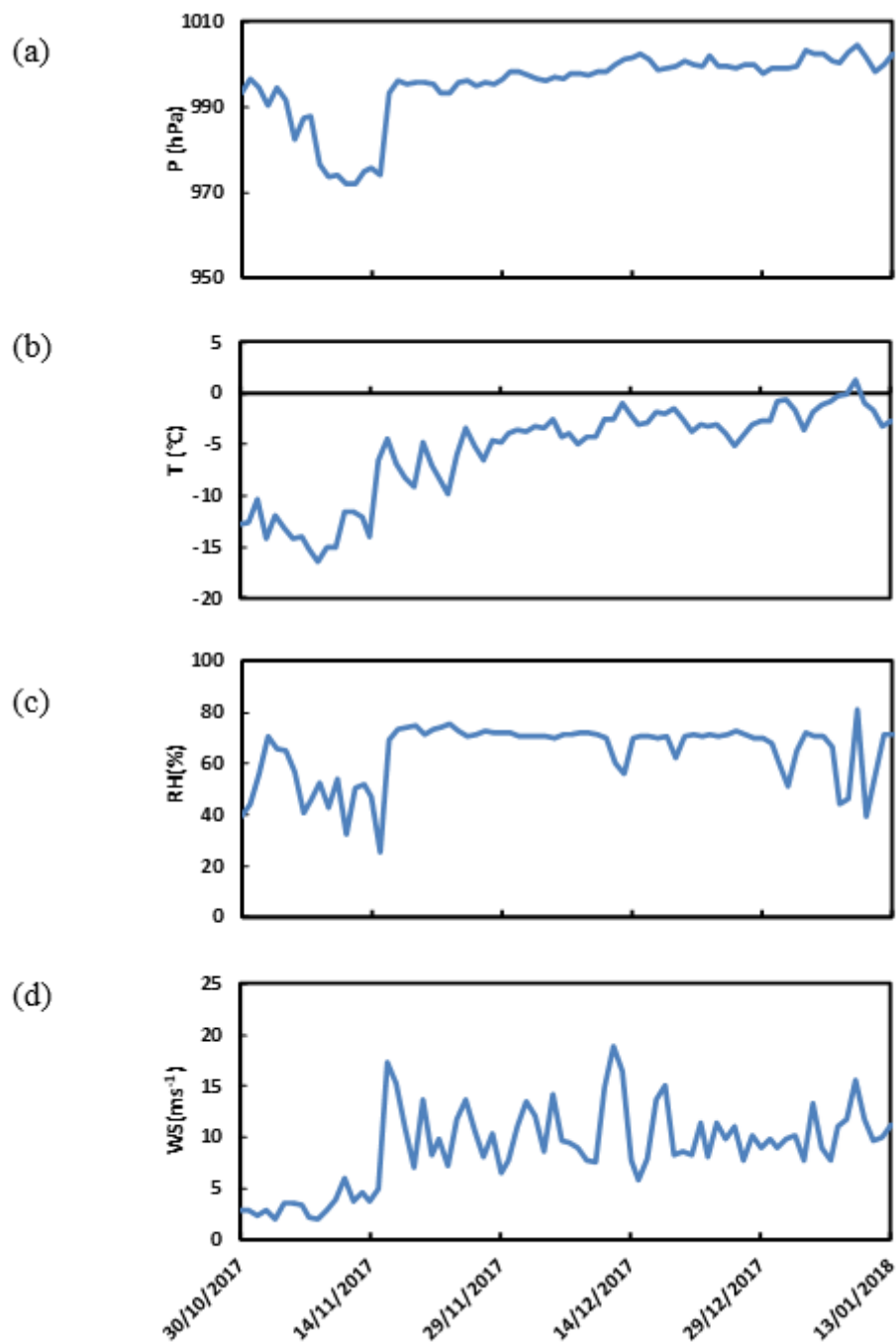


Fig.25 - Variazione giornaliera della pressione atmosferica (a), temperatura (b), umidità relativa, RH (c) e velocità del vento (d) nel sito Penguin durante il periodo di campionamento.

*Stazione Virginia, (Inexpressible Island)*

L'isola Inexpressible (in inglese Inexpressible Island) è un'isola della baia Terra Nova nella terra della regina Victoria, in Antartide (Fig.26).



Fig.26 – Sito Inexpressible Island e AWS Virginia.

Localizzata ad una latitudine di  $74^{\circ} 54' S$  ed una longitudine di  $163^{\circ} 39' E$ , si estende per circa 3 km formando la costa occidentale dell'insenatura Evans. Inexpressible Island è stata esplorata per la prima volta da Victor Campbell e gli altri uomini del Northern Party della spedizione Terra Nova nel 1911. Venne ribattezzata con il nome attuale (isola inesprimibile) durante l'inverno del 1912 quando il Northern Party fu costretto a sostarvi in condizioni disagiate estreme. Attualmente, la Cina ha selezionato il sito per costruire una nuova stazione scientifica per studiare l'ecosistema marino meno alterato della terra, un laboratorio vivente che potrebbe raccontare la storia della vita dell'Oceano Antartico.

Nella figura 27 vengono riportate le direzioni e intensità dei venti prevalenti nel periodo di campionamento nel sito Inexpressible Island. La rosa dei venti evidenzia una provenienza dei venti concentrata a Nord/Nord-Ovest con velocità moderata di massimo 27 nodi.

Nei grafici mostrati in Fig. 28 vengono illustrati i cambiamenti dei parametri meteorologici nel sito, avvenuti durante l'estate australe. Come si può vedere, la pressione atmosferica nel sito, considerando l'intero periodo, è rimasta costante con una media di 977.79 hPa (Fig. 28b). Per quanto riguarda la temperatura, la situazione è simile tranne

nella prima metà di novembre, quando è scesa fino a raggiungere i  $-31.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig.28b). La media dei valori dell'intera estate è di  $-7.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

L'umidità relativa cambia spesso durante il periodo, infatti il valore medio è di 65%, ma in diversi episodi è salita a più dell'85%. Nella figura 28c mancano i valori dell'ultimo periodo a causa di un malfunzionamento della stazione.

Il vento ha soffiato con una media di 11 nodi di velocità, ma in alcuni giorni, in particolare alla fine di novembre, è stato più intenso arrivando fino a 34 nodi (Fig. 28c).

I dati rilevati dalle stazioni meteo registrati nell'estate australe 2017-2018 sono in linea con i valori tipici estivi registrati a Baia Terranova (Grigioni et al., 1996).

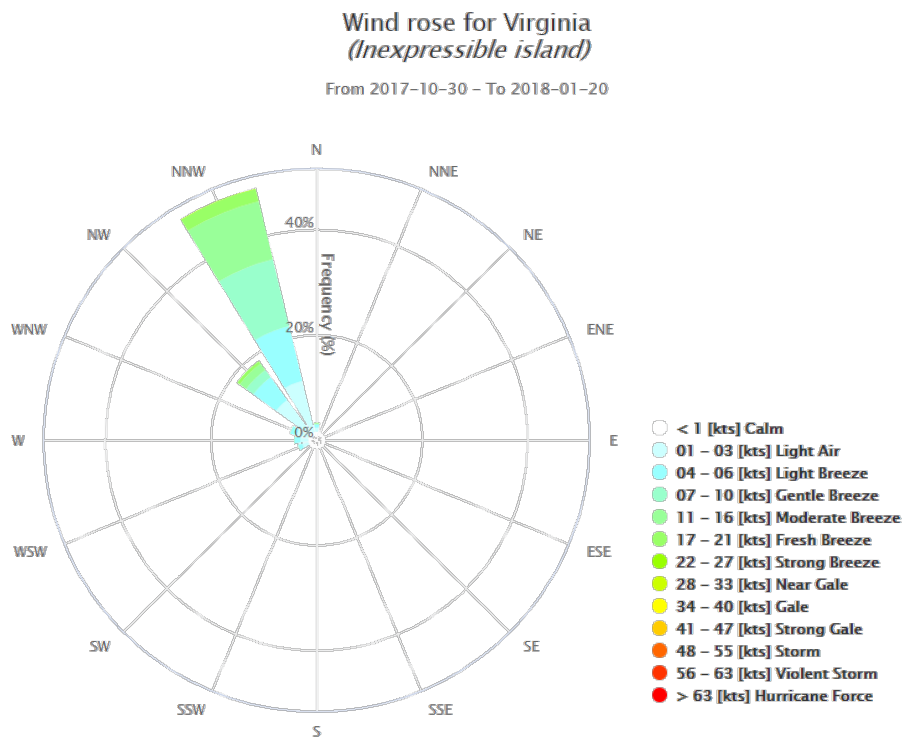


Fig.27 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Virginia.

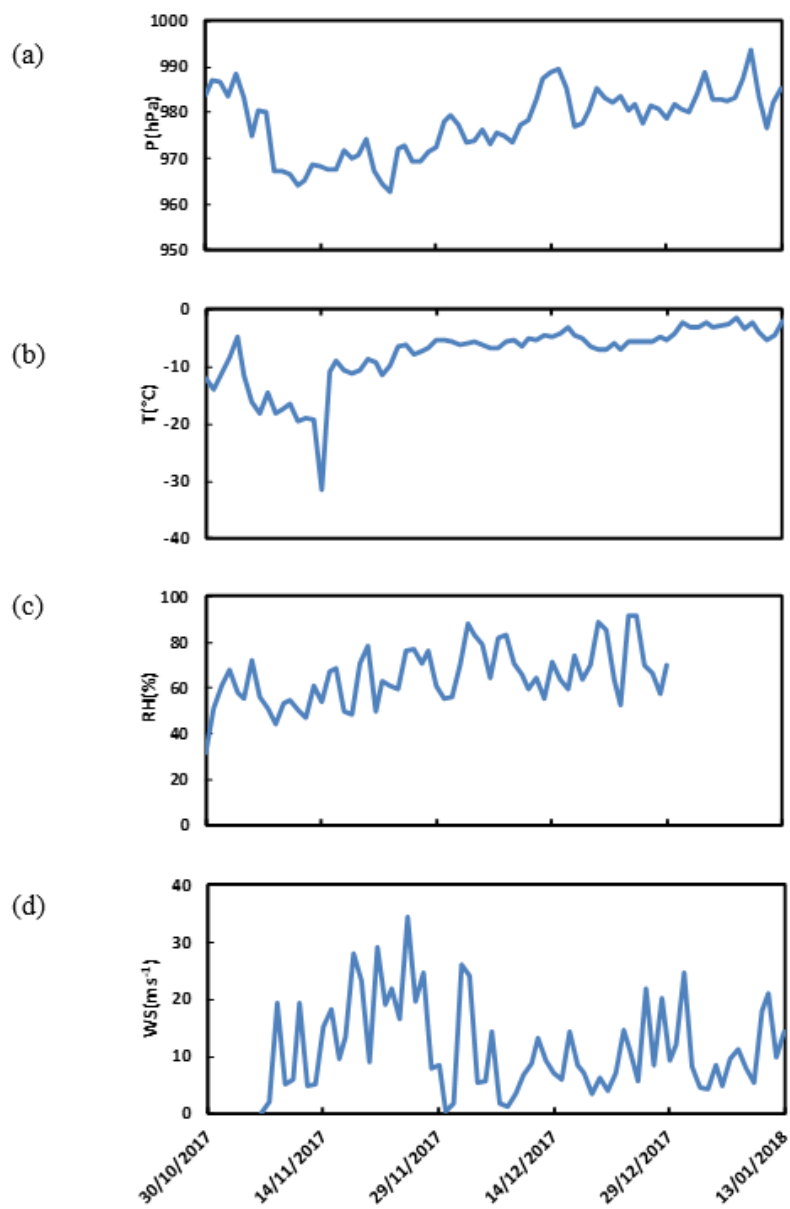


Fig.28 - Variazione giornaliera della pressione atmosferica (a), temperatura (b), umidità relativa, RH (c) e velocità del vento (d) nel sito Virginia durante il periodo di campionamento 2017/2018.



### Stazione Silvia (Cape Philips)

Latitudine	73° 2' 60" S
Longitudine	169° 35' 60" E
Altitudine	568 m
Installata il	21 dicembre 1990

Cape Phillips è un promontorio del versante orientale della penisola di Daniell a circa 8 km a sud-est del Monte Brewster e a più di 200 km dalla Stazione Mario Zucchelli, nella Terra Vittoria (Fig. 29). È stato scoperto nel gennaio del 1841 da Sir James Clark Ross che lo ha dedicato al tenente Charles G. Phillips.



Fig.29 –Cape Philips e la AWS Silvia. In evidenza il campionatore

Qui di seguito viene riportata la rosa dei venti del sito nella quale si può vedere com'è stato continuamente esposto a venti moderati, a tratti forti, provenienti da sud ovest (Fig. 30).

L'andamento stagionale dei principali parametri meteorologici misurati durante l'estate australe 2017-2018 sono riportati nella figura 31.

La pressione (Fig. 31a) media nel sito è rimasta costante durante tutto il periodo di campionamento con valore medio di 921.44 hPa. La temperatura (figura 31b) nel mese di novembre è stata leggermente al di sotto della media (-8.97 °C). La minima registrata è di -18.03 °C e la massima di -1.54 °C.

L'umidità (Fig. 31c) è cambiata frequentemente durante l'estate. Nonostante alcuni periodi in cui l'atmosfera è stata più secca il valore medio registrato è di 77.64%. Alcuni dati non compaiono nel grafico perché in quei giorni la stazione non era funzionante a causa di guasti tecnici.

L'andamento del vento invece come si vede nella figura 31d in alcuni giorni è stato particolarmente forte, con velocità superiori ai 25 nodi ( $12.86 \text{ m s}^{-1}$ ). La media stagionale risulta essere di 9.69 nodi ( $5 \text{ m s}^{-1}$ ).

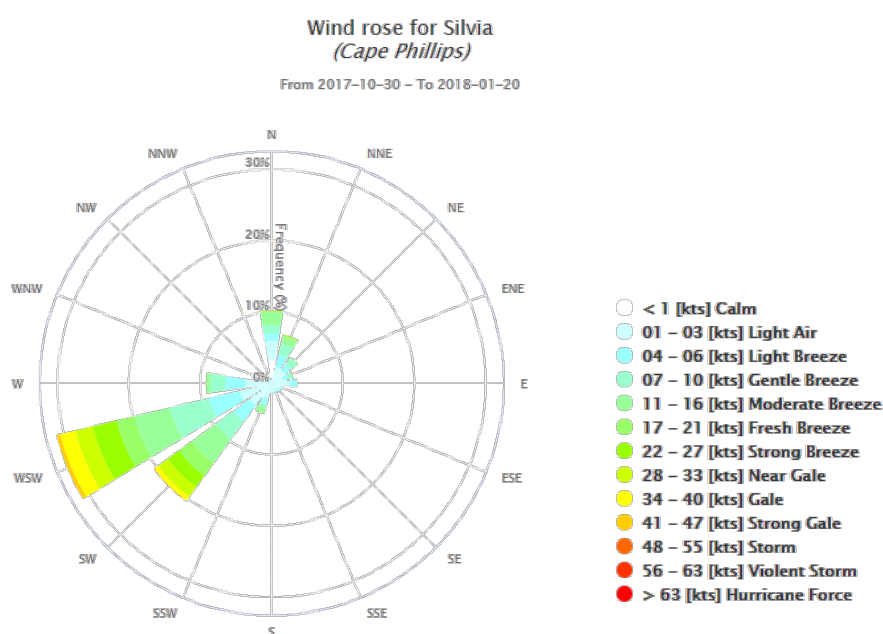


Fig. 30 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Silvia.

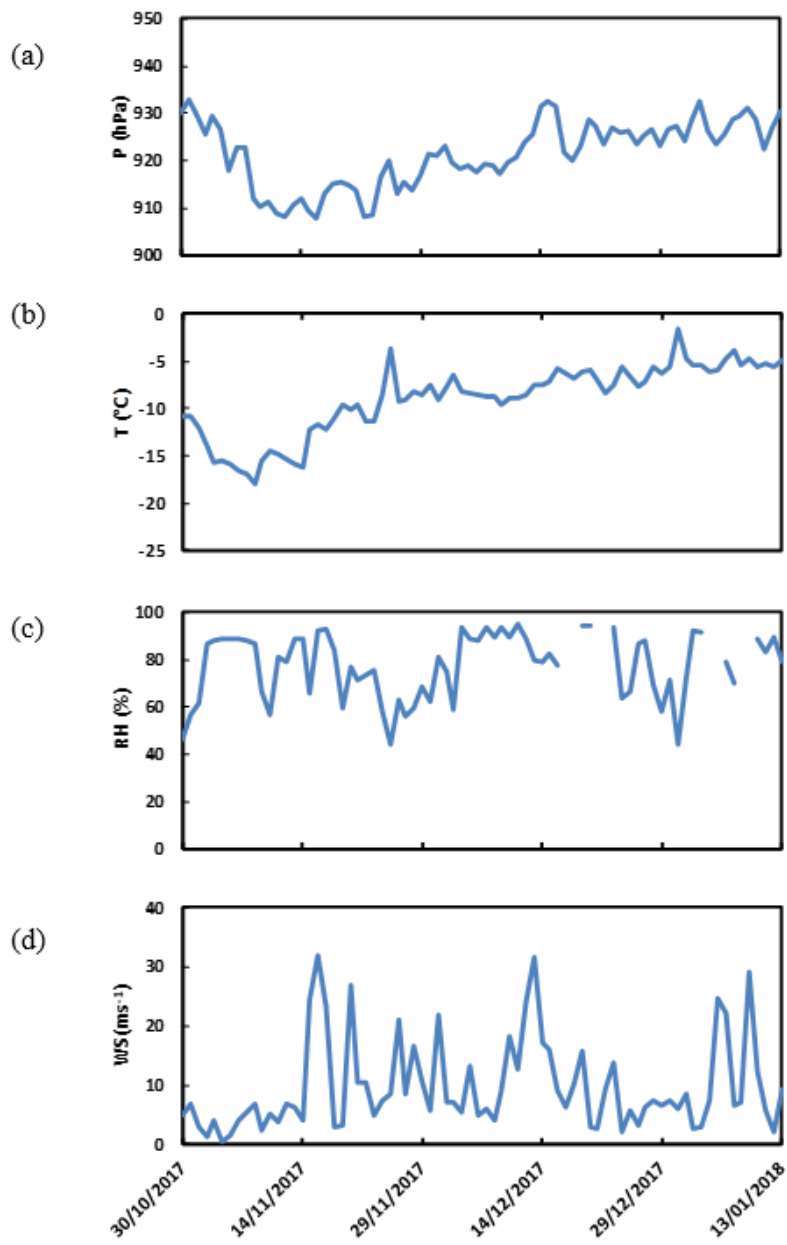


Fig. 31 - Rosa dei venti relativa alla AWS Silvia situata presso la Stazione Mario Zucchelli, che evidenzia la direzione del vento prevalente durante l'estate australe 2017/-2018 (a), l'inverno australe 2018 (b) e l'estate 2018-2019 (c).

### *Stazione Alessandra (Cape King)*

Latitudine	73° 35' 10" S
Longitudine	166° 37' 16" E
Altitudine	160 m
Installata il	1 febbraio 1987

Cape King è un promontorio lungo la costa della Terra Vittoria che si affaccia sul Mare di Ross dove il ghiacciaio Wylde sfocia nella baia Lady Newnes (Fig. 32). Mappato da indagini del servizio geologico statunitense (US Geological Survey, USGS) e da foto aeree della marina militare statunitense (US Navy) negli anni 1960-1964, è stato così denominato dal comitato consultivo dei nomi antartici (Advisory Committee on Antarctic Names, US-ACAN) in onore dello scienziato Geoffrey A. King.

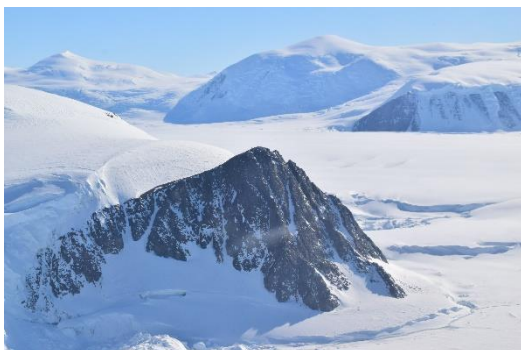


Fig.32 – Stazione Cape King e AWS Alessandra

L'anemometro installato nella stazione meteorologica del sito ha registrato venti deboli con direzione dei venti piuttosto variabile, da sud-ovest e nord/ nord-nord-est (Fig. 33).

I dati meteo registrati dalle stazioni meteo nella stagione estiva 2017/2018 sono illustrati nella figura 34.

La figura 34a mostra che la pressione non ha subito particolari variazioni; il valore medio calcolato è di 967.07 hPa. Le temperature più basse si sono verificate nel mese di

novembre con una media mensile di  $-9.53\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; successivamente invece sono aumentate costantemente fino alla fine del periodo. La media estiva è di  $-5.70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 34b).

L'umidità (Fig. 34 c) è variata molto durante i campionamenti: il valore medio è di 63.78% ma nei giorni 04-05 gennaio ha raggiunto il 97% a seguito delle precipitazioni nevose che hanno interessato l'area di studio.

La velocità del vento in questo sito è mediamente bassa; i picchi (Fig. 34d) si riferiscono a poco più di 10 nodi ( $5.14\text{ m s}^{-1}$ ) e complessivamente il valore intermedio registrati è di 3.27 nodi.

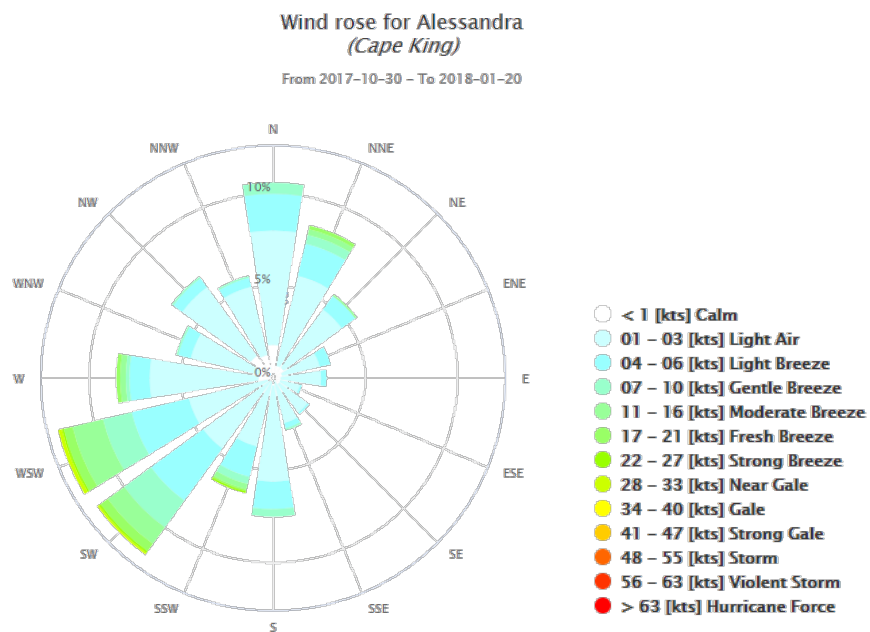


Fig.33 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Alessandra.

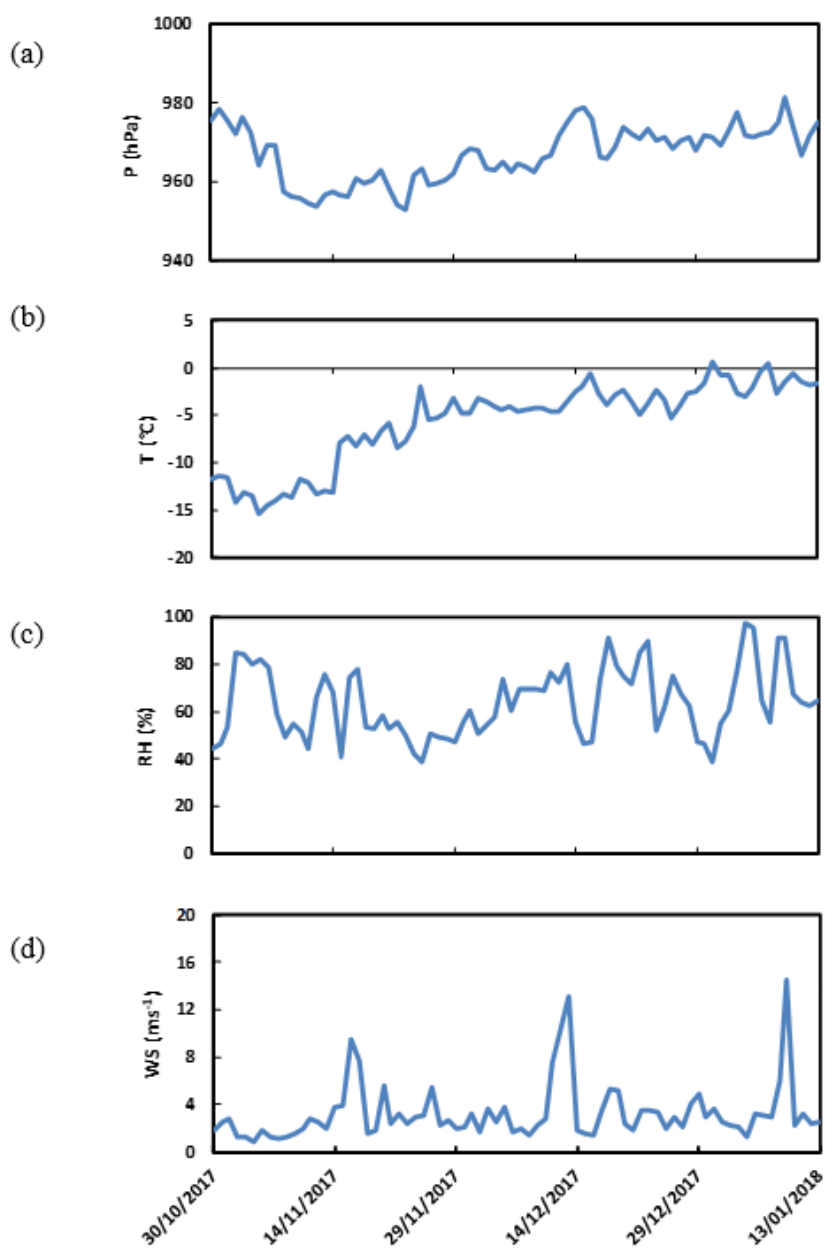


Fig.34 - Variazione giornaliera della pressione atmosferica (a), temperatura (b), umidità relativa, RH (c) e velocità del vento (d) nel sito Alessandria durante il periodo di campionamento 2017/2018.

### Stazione Lola (Sarao Point)

Latitudine	74° 8' 6" S
Longitudine	163° 25' 50" E
Altitudine	1621 m
Installata il	9 gennaio 1991

Sarao Point è situato sull'altopiano Tourmaline e fu denominato nel 1997 dal Comitato per i Nomi Geografici Antartici in onore di Roberto Sarao che fu coinvolto in un grave incidente durante le attività di manutenzione della stazione meteorologica (Fig. 35). L'altopiano Tourmaline, delimitato dalle cime Howard e dal Monte Levick, prende il nome dalla tormalina, un minerale ritrovato in grande quantità nella zona. Il sito è stato individuato durante la Spedizione del servizio geologico neozelandese nel 1965-66.



Fig.35 – Campionatore nel sito Sarao Point e AWS Lola.

In quest'area, come si può vedere dal grafico rappresentato sotto (Fig. 36), nel periodo di campionamento i venti hanno soffiato prevalentemente da sud/sud-ovest. Nonostante la colorazione prevalente è l'azzurro che si riferisce ai 10Kts, si possono notare anche delle sfumature di arancione che indicano giornate con venti sostenuti fino ai 30 nodi. I grafici seguenti (Fig.37) mostrano la variazione dei parametri meteo durante l'intero periodo di studio. Nel periodo di campionamento la pressione (Fig. 37a) non ha subito particolari alterazioni. Il valore medio di 799.22 hPa registrato nell'intero periodo è molto più basso rispetto agli altri siti, ma ciò è dovuto alla quota altimetrica (1621 m.s.l.m.) a cui si trova.

Trovandosi su un rilievo, le temperature registrate (Fig. 37b) sono molto basse. La media dei valori è di  $-16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  contenuta tra una minima di  $-25.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ed una massima che non è mai salita sopra gli  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , di  $-10.48\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'umidità rappresentata nella figura 37c è cambiata spesso: il valore medio è di  $53.96\%$  ma nei primi giorni di gennaio, precisamente il 04-05 gennaio ha raggiunto l'87%.

Nella figura 37d si può vedere che l'intensità del vento in questo sito è cambiata frequentemente; in alcuni giorni il vento è stato quasi impercettibile mentre in altri ci sono stati forti venti catabatici con punte di  $29.71$  nodi ( $15.28\text{ m s}^{-1}$ ). La media del periodo rimane in linea con gli altri siti con  $7.97$  nodi.

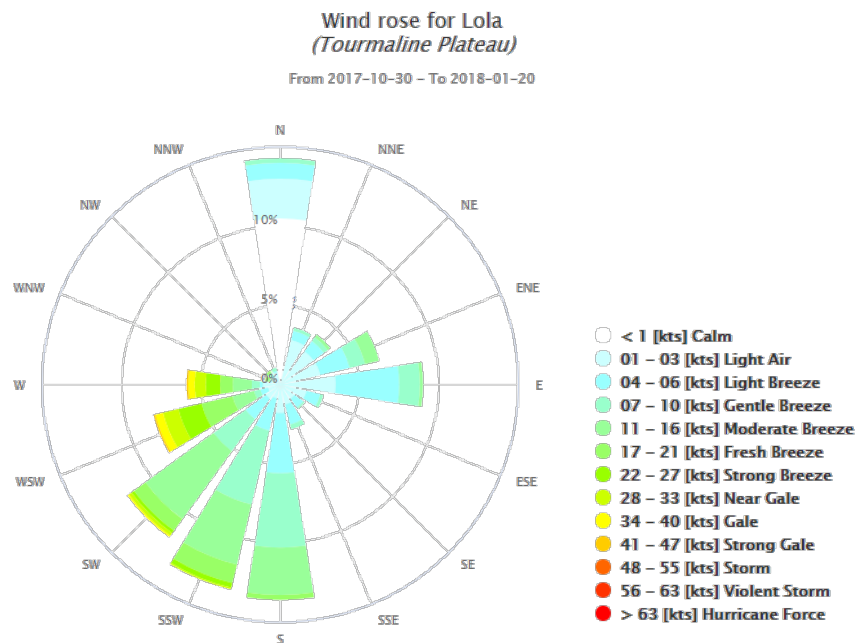


Fig.36 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Lola



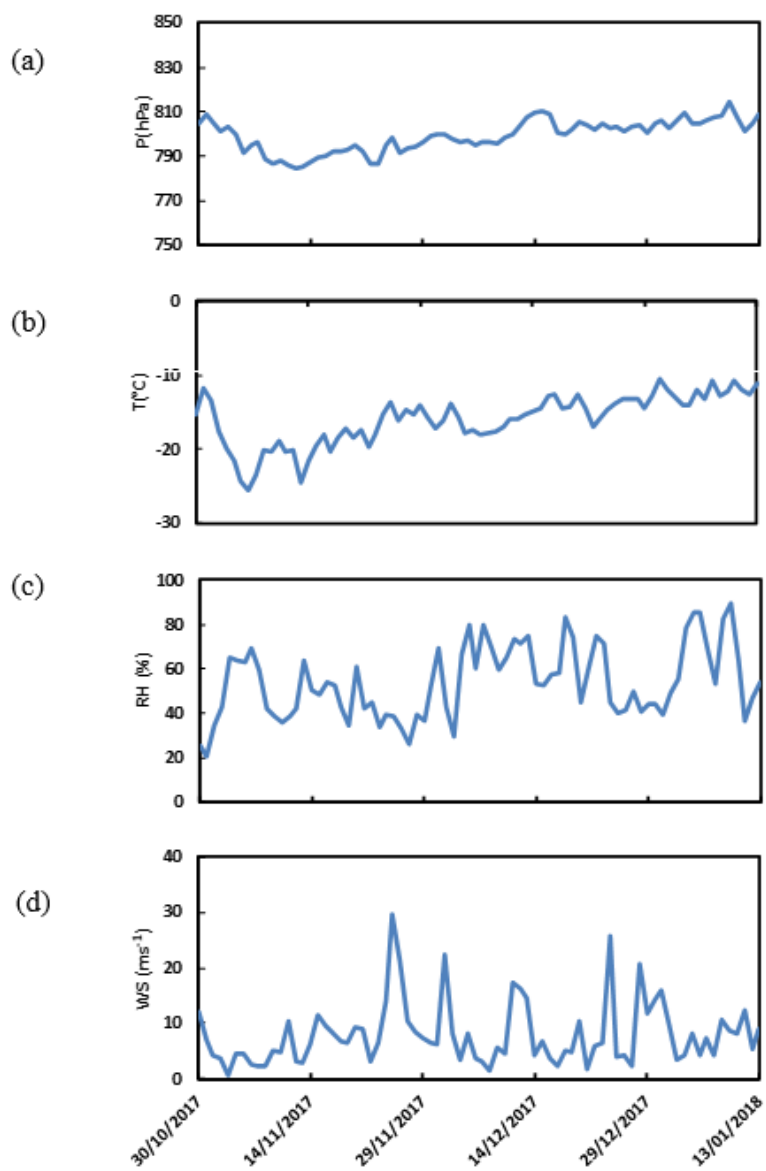


Fig.37 - Variazione giornaliera della pressione atmosferica (a), temperatura (b), umidità relativa, RH (c) e velocità del vento (d) nel sito Lola durante il periodo di campionamento 2017/2018.

### Stazione Zoraida (Ghiacciaio Priestly)

Latitudine	74° 10' 36" S
Longitudine	162° 53' 44" E
Altitudine	880 m
Installata il	18 gennaio 1987

Il Ghiacciaio Priestley è uno dei principali ghiacciai della regione ed è lungo circa 100 km. Nasce ai margini del Plateau della Terra Vittoria e si estende a sud-est tra il Deep Freeze Range e l'Eisenhower Range sfociando a nord del Nansen Ice Sheet (Fig. 38). Esplorato per la prima volta durante la Spedizione britannica fra il 1910 e il 1913 prende il nome dal geologo Raymond E. Priestley.



Fig.38 - Il ghiacciaio Priestly e la stazione AWS *Zoraida*.

Come si nota dalla rosa dei venti, durante l'estate australe quest' area di studio è stata costantemente sottoposta a venti moderati a tratti anche forti con 41-47 nodi, provenienti da nord-ovest (Fig. 39).

L'AWS attiva in questo periodo nel sito ha misurato i valori che sono stati rappresentati nella figura 40 qui di seguito. La figura 40a mostra che nel periodo di campionamento la pressione atmosferica non ha subito rapidi cambiamenti. Complessivamente si nota una lieve diminuzione a novembre poi un aumento fino alla fine del periodo. Il valore medio è di 883.33 hPa.

Le temperature (Fig. 40b) registrate sono molto basse. La media dei valori è di  $-12.28$ ; la minima registrata è di  $-21.64$  °C e la massima di  $-6.3$  °C.

L'umidità rappresentata è cambiata molto nei vari giorni. La media è di 65.11% ma nei giorni 04-05 gennaio a seguito delle nevicate l'umidità ha raggiunto il massimo stagionale con il 97% (Fig. 40c). In quest'area il vento ha soffiato perennemente, infatti come dimostra la figura 40d la media è di 18.55 nodi ( $9.54 \text{ m s}^{-1}$ ). In alcuni giorni è arrivato a 36 nodi ( $18.52 \text{ m s}^{-1}$ ).

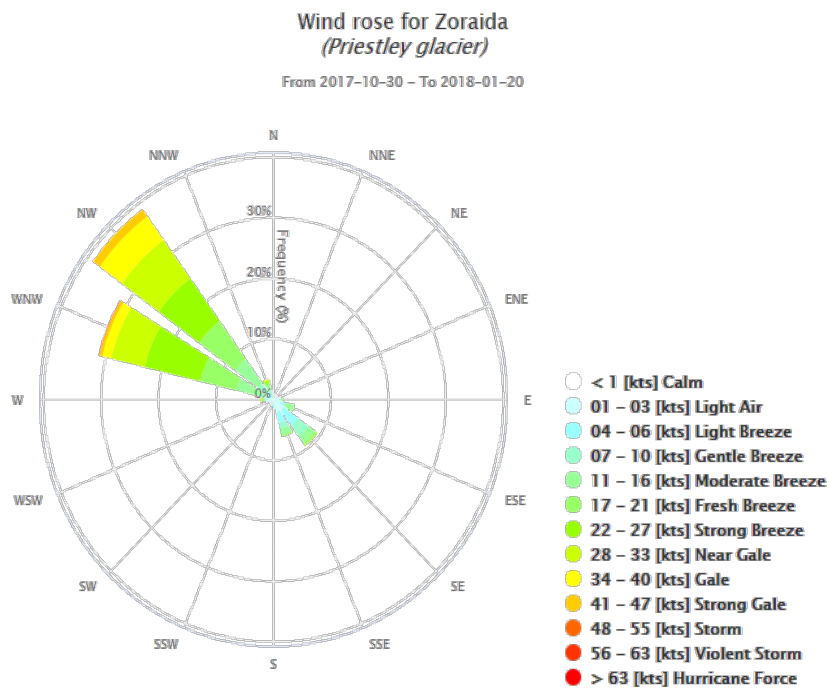


Fig.39 - Rosa dei venti ottenuta dai dati forniti dalla stazione AWS Zoraida.

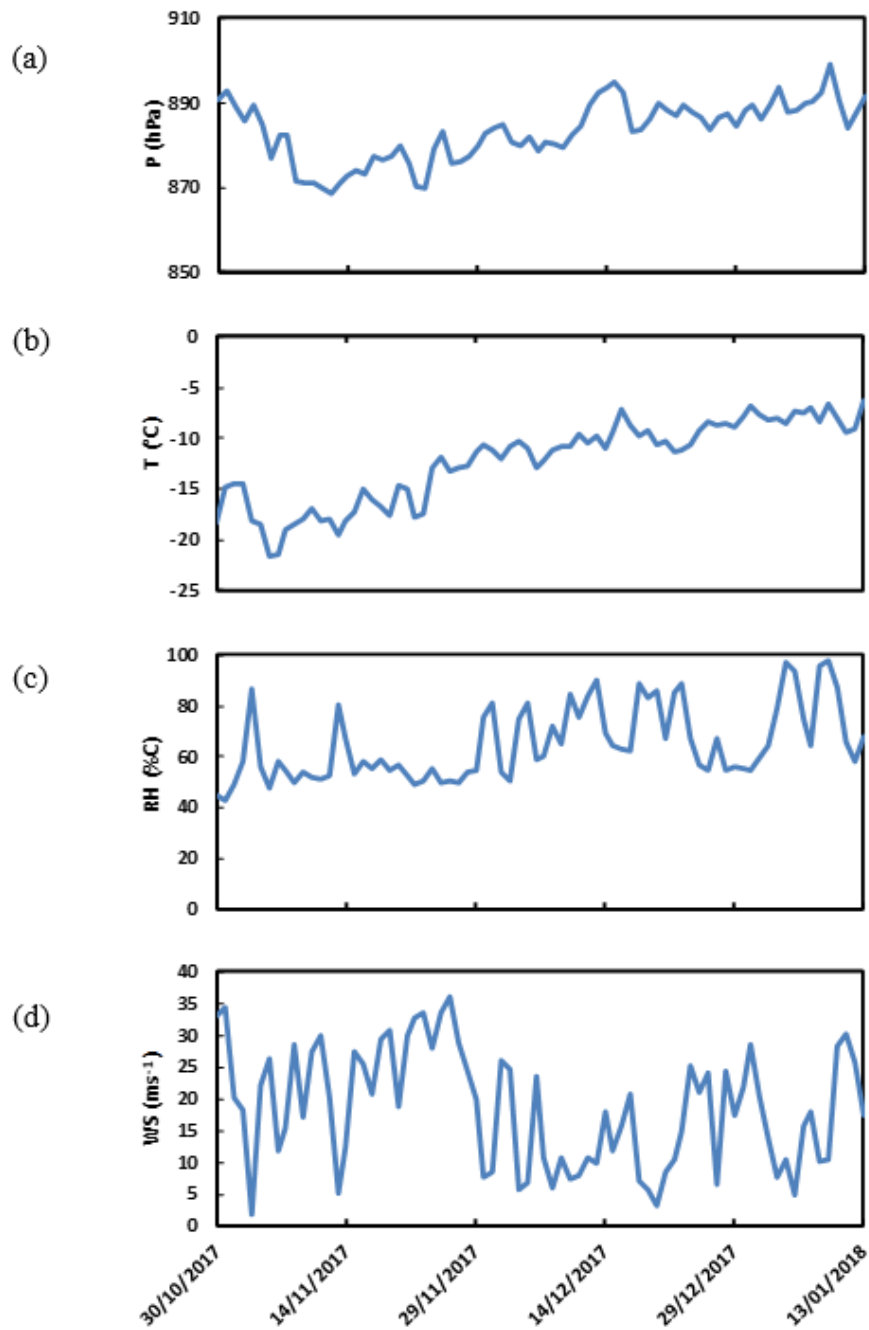


Fig.40 - Variazione dei parametri meteorologici nel sito Zoraida durante il periodo di campionamento. I grafici (a), (b), (c), (d) mostrano quotidianamente la variazione della pressione atmosferica (hPa), della temperatura (°C), dell'umidità relativa (%) e della velocità del vento ( $\text{m s}^{-1}$ ) rispettivamente.

## 3.2. Laboratorio, reagenti e controllo della contaminazione

### 3.2.1 Clean room

Tab. 1 – classificazione delle clean room secondo gli Standard Internazionali.

ISO Numero classificazione	Concentrazione massima limite (particelle/m <sup>3</sup> in aria) per le particelle con dimensioni maggiori o uguali a quelle considerate qui sotto					
	≥0.1µm	≥0.2µm	≥0.3µm	≥0.5µm	≥1µm	≥5µm
ISO Classe 1	10	2	-	-	-	-
ISO Classe 2	1 00	24	10	4	-	-
ISO Classe 3	1 000	237	102	35	8	-
ISO Classe 4	10 000	2 370	1 020	352	83	-
ISO Classe 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
ISO Classe 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO Classe 7	-	-	-	352 000	83 000	2 930
ISO Classe 8	-	-	-	3 520 000	832 000	29 300
ISO Classe 9	-	-	-	35 200 000	8 320 000	293 000

La preparazione e manipolazione dei materiali da analizzare, vengono effettuate in un laboratorio chiamato “clean room”, ISO 14644-1 Classe 6, con aree ISO Classe 5 sotto flusso laminare (Tab. 1). La temperatura del laboratorio è impostata a 20±1°C in inverno e a 23±1°C durante l’estate.

L’accesso in clean room è consentito indossando camici, calzari, guanti e solo dopo aver conseguito con esito positivo il corso di “Formazione Generale alla Salute e Sicurezza sul lavoro” in base all'Accordo Stato-Regioni del 21 Dicembre 2011 (art.37, D.Lgs.81/08).

Il funzionamento della clean room si basa sul principio del ricircolo forzato di aria super-filtrata in una stanza sigillata. Il sistema che provvede a questo è costituito da grandi ventilatori operanti a bassa velocità, che immettono nella stanza attraverso il soffitto un flusso laminare di aria precedentemente filtrata da poderosi filtri ad alta efficienza (HEPA), posizionati all’esterno della stessa, ed aspirata attraverso griglie poste sul pavimento. Tale flusso d’aria determina una pressione leggermente positiva che impedisce l’ingresso di aria contaminata, contenente cioè polvere, dall’esterno.

### 3.2.2 Acqua e reagenti

L'acqua che viene utilizzata per il lavaggio dei materiali e per gli usi generali del laboratorio, viene prodotta attraverso un sistema Millipore Midi con trattamento a due stadi, che produce rispettivamente acqua deionizzata nel primo stadio (sistema Elix) e acqua elettrodeionizzata Milli-Q nel secondo stadio (sistema Milli-Q) (Fig.41).



Fig.41 - Sistema Millipore Midi con trattamento a due stadi

Per il trattamento dei campioni, per la pulizia dei contenitori e per tutte le altre procedure analitiche, sono stati utilizzati reagenti (superpuri o ultrapuri) con un contenuto di metalli pesanti estremamente basso.

Per quanto riguarda gli acidi sono stati utilizzati: HCL ultrapuro (34%, UpA), HCl superpuro (34-37%, SpA), HF superpuro (45-40%, SpA), HNO<sub>3</sub> ultrapuro (70%, UpA), della Romil (Cambridge, UK) e HNO<sub>3</sub> grado reagente (65%) della Carlo Erba (Milano, Italia). L'acqua ossigenata (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) usata per la digestione dei campioni al microonde è ultrapura (30-32% UpA, Romil).

Gli acidi grado reagente sono stati utilizzati soltanto nei primi stadi della procedura di decontaminazione dei contenitori, mentre gli acidi di grado superpuro sono stati utilizzati per la preparazione delle soluzioni, dei bianchi e degli standard, oltre alle fasi successive della decontaminazione di contenitori e materiali (es. filtri in esteri misti di cellulosa).

### 3.2.3 Decontaminazione dei contenitori

Per i nuovi contenitori dei campioni, la procedura di decontaminazione prevede inizialmente un lavaggio con acqua di rubinetto, per togliere la polvere ed altre impurità grossolane. Successivamente i contenitori vengono immersi in una soluzione detergente da laboratorio (Baker, RBS-35, diluito 1:100) per 7 giorni a temperatura ambiente. Tale procedura serve per la rimozione del grasso residuo derivante dalle operazioni di manifattura. Dopo alcuni risciacqui con acqua di rubinetto, acqua deionizzata e acqua Milli-Q, i contenitori sono stati immersi in una soluzione di  $\text{HNO}_3$  (grado reagente) diluito 1:10 per due settimane in modo da consentire il rilascio della maggior parte dei metalli pesanti dalle pareti dei contenitori. Dopo un ulteriore risciacquo con acqua Milli-Q, i contenitori sono stati riempiti con HCl superpuro diluito 1:10, chiusi in un sacchetto di polietilene e lasciati a temperatura ambiente per una settimana. Questo passaggio è stato ripetuto una seconda volta. Infine, dopo un ulteriore risciacquo con Milli-Q, i contenitori sono stati riempiti con una soluzione di HCl superpuro diluito 1:1000 e chiusi in doppio sacchetto di polietilene fino al loro utilizzo.

Durante tutte le operazioni di lavaggio, il personale indossava guanti di polietilene (per prevenire il contatto dei contenitori con le mani nude) e indumenti da clean room.

La procedura di decontaminazione sopra descritta è stata applicata a tutto il materiale plastico utilizzato nelle varie procedure analitiche (piastre Petri, contenitori dei campioni per la digestione al microonde).

I contenitori già utilizzati, sono stati sottoposti a ripetuti lavaggi con piccole aliquote di soluzione diluita di HCl superpuro 1:100 e, dopo il risciacquo con acqua Milli Q, sono stati sottoposti agli ultimi tre passaggi del trattamento di decontaminazione.

### **3.3 Prelievo e trattamento dei campioni di deposizioni atmosferiche in Antartide**

Le deposizioni atmosferiche (sia umide che secche) sono state campionate attraverso il sistema SAMPLING Bulk, un sistema passivo che non necessita di energia, messo a punto in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche.

I bulk sono strumenti facili da usare, poco costosi, e posizionabili su larga scala (Rossini et al., 2005)

La validità dello strumento è stata ampiamente documentata in letteratura (Horstmann et al., 1997) e, recentemente recepita anche a livello legislativo nel decreto n. 152 del 3 agosto 2007 “Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l’Arsenico, il Cadmio, il Mercurio, il Nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell’aria ambiente”. (Ministero delle infrastrutture e dei trasporti- Ufficio tecnico Antinquinamento, 2011). I SAmplinG Bulk utilizzati sono costituiti da un imbuto in polietilene (area superficiale,  $\text{media} \pm \text{SD}$ ,  $0.034 \pm 0.002 \text{ m}^2$ ) collegato a un recipiente di raccolta dello stesso materiale (volume del contenitore, 10 L). Questi campionatori sono stati posizionati sui tralicci delle varie stazioni meteo a un’altezza di 1.5 m dal suolo. Al fine di proteggerli dalle estreme condizioni ambientali antartiche, i bulk sono stati alloggiati all’interno di tubi in PVC preparati appositamente affinché l’apertura dell’imbuto si trovasse a un’altezza di 1.5 m dal suolo. In questo modo, i SAmplinG Bulk consentono di raccogliere polveri sedimentabili, neve disciolta (o ghiaccio), impurezze solubili disciolte nelle precipitazioni, sostanze insolubili depositate per gravità o impatto con la superficie interna dell’imbuto raccoglitore e dilavate dalla neve nel recipiente di raccolta, particelle insolubili abbattute dall’azione trascinate delle precipitazioni atmosferiche (Amodio et al., 2014).

In generale, i bulk hanno campionato le deposizioni atmosferiche durante tutta la stagione estiva antartica da novembre 2017 a metà gennaio 2018.

Per ogni area studio sono stati prelevati bianchi di campo all’inizio e alla fine della campagna. Il bianco di campo serve per assicurarsi che non ci siano state contaminazioni durante il periodo di campionamento. I campionatori sono stati lasciati nei rispettivi alloggiamenti in PVC per 20-30 minuti conservati in sacchi di polietilene decontaminati e riportati in laboratorio per la conservazione.

Una volta effettuato il campionamento, al fine di scongelare gli eventuali depositi di neve ed ottenere un campione acquoso in tutta la sua totalità, i deposimetri “estivi” sono stati portati nella clean room presente all’interno della Stazione Mario Zucchelli e lasciati a temperatura ambiente per qualche giorno.



Successivamente il campione è stato agitato e sottoposto a filtrazione sottovuoto mediante filtri in esteri misti di cellulosa (con diametro dei pori di  $0.45 \mu\text{m}$ ), precedentemente pesati in Italia (Fig. 42).

Nei bulk privi di deposizione umida vi sono stati versati 700-900 ml di acqua ultrapura per cercare, agitando, di raccogliere e portare in sospensione le particelle depositate e/o adese alla superficie interna della bottiglia. L'acqua di lavaggio è stata poi filtrata attraverso filtri in esteri misti di cellulosa.

Per raccogliere anche le particelle adese sulla superficie interna dell'imbuto, un secondo filtro in esteri misti di cellulosa (anch'esso pesato precedentemente in Italia) è stato passato sulle pareti dell'imbuto. Ogni campione sarà, in questo modo, rappresentato da due filtri: 1 filtro per il particolato depositato e 1 filtro per il particolato raccolto dalle pareti.

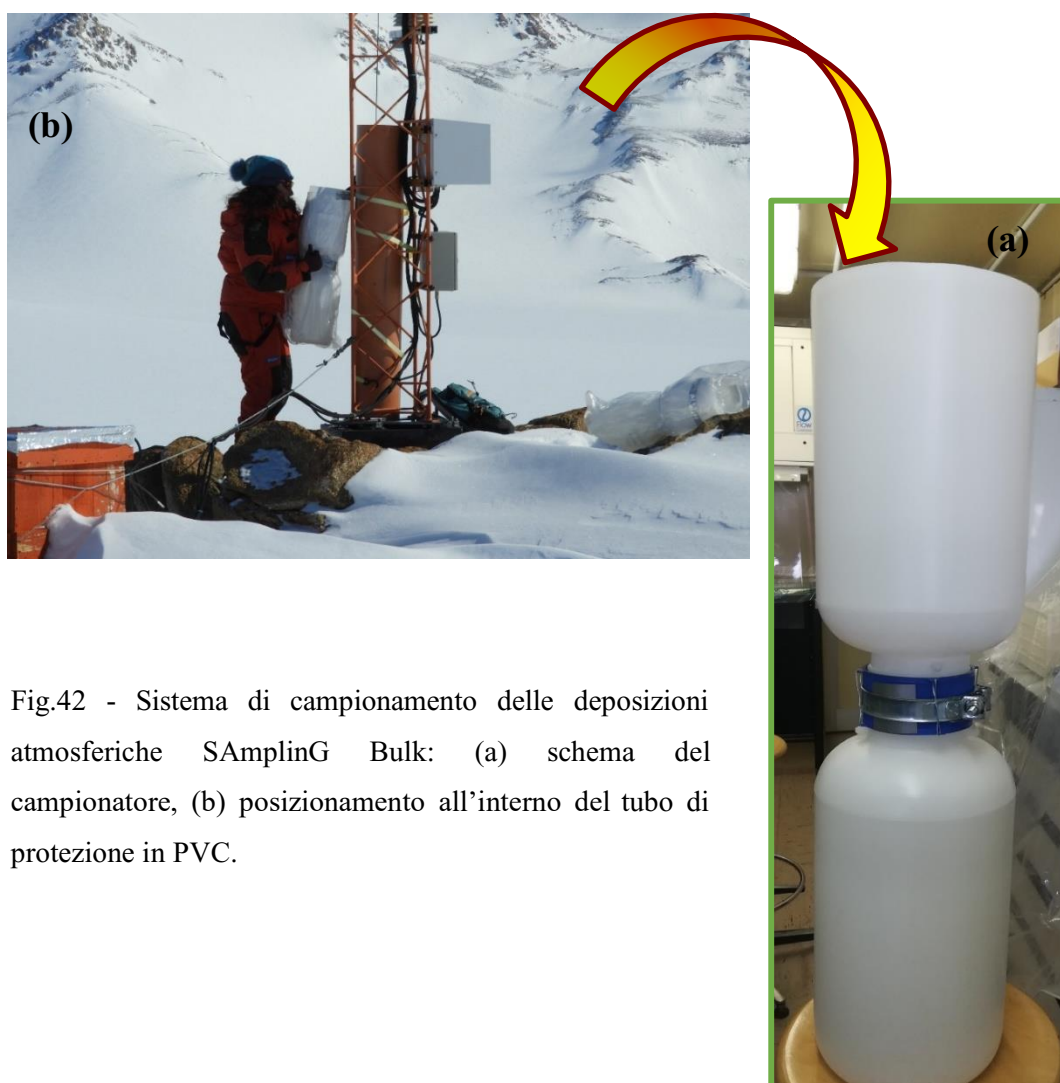


Fig.42 - Sistema di campionamento delle deposizioni atmosferiche SAMplinG Bulk: (a) schema del campionatore, (b) posizionamento all'interno del tubo di protezione in PVC.

I filtri in esteri misti di cellulosa sia con il particolato depositato che con quello da pareti sono stati trasferiti in piastre Petri (Fig. 43).

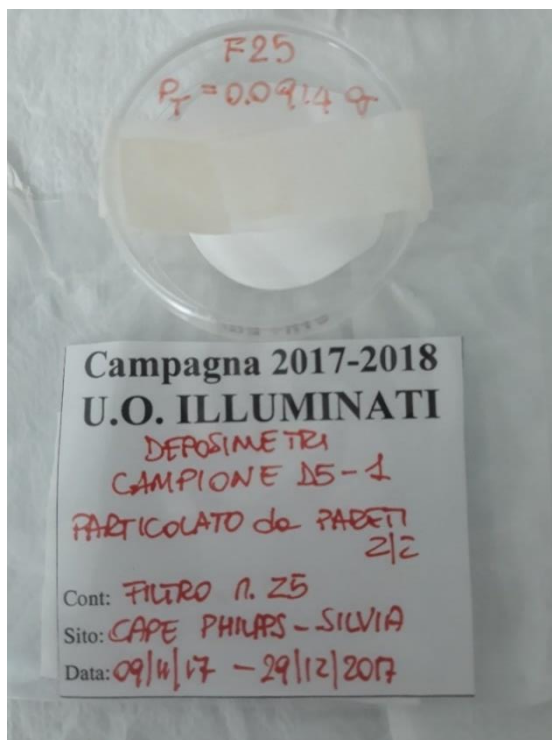


Fig.43 - Filtro trasferito in una piastra Petri e pronto per la spedizione in Italia.

Il filtrato è stato, successivamente, suddiviso in due aliquote: una per la determinazione di metalli in tracce e un'altra aliquota per la determinazione dei costituenti maggiori dell'aerosol.

Tutti i campioni (filtri e soluzioni filtrate) sono stati conservati a  $-20^{\circ}\text{C}$  e, successivamente, spediti in Italia per la determinazione degli analiti di interesse.

### **3.4 Trattamento dei campioni di deposizioni atmosferiche in Italia**

Una volta in Italia, i campioni sono stati scongelati e sottoposti a una serie di trattamenti prima di determinare la composizione chimica delle deposizioni atmosferiche.

Le concentrazioni disciolta e particellata degli analiti di interesse sono state determinate mediante l'analisi della frazione filtrata e del residuo.

#### 3.4.1 Pesata dei filtri delle deposizioni atmosferiche

I filtri in esteri misti di cellulosa utilizzati per la filtrazione dei campioni di deposizioni atmosferiche sono stati scongelati e pesati per ottenere la concentrazione in massa della frazione particellata.

La massa del particolato raccolto con le deposizioni atmosferiche è stata determinata in Italia mediante pesata differenziale dei filtri in esteri misti di cellulosa secondo una procedura già utilizzata per la determinazione della massa del particolato presente nella neve (Annibaldi et al., 2010).

I vari filtri, prima della filtrazione, sono stati trasferiti in un pesafiltri (già a peso costante) e essiccati in stufa a 60°C fino a raggiungimento del peso costante. Stessa procedura è stata utilizzata per i filtri dopo la filtrazione dei vari campioni di deposizioni atmosferiche, previo scongelamento dei filtri stessi. Le pesate dei filtri sono state effettuate mediante microbilancia analitica Mettler Toledo, mod. AT261, alla temperatura e umidità relativa costanti della clean room,  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  rispettivamente.

#### 3.4.2 Digestione dei campioni mediante mineralizzazione con forno a microonde

Per la determinazione degli elementi in tracce, 1/2 filtro con il particolato depositato e 1/2 filtro con il particolato da pareti sono stati inseriti in un contenitore del microonde, a cui sono stati aggiunti 5 ml di  $\text{HNO}_3$  e 1ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Per ciascuna operazione di digestione è stato necessario impostare ogni volta un programma di lavoro, nel quale vengono fissati i seguenti parametri:

- Potenza (*Watt*) e percentuale di utilizzo (%);
- Pressione;
- Temperatura;
- Tempo di raggiungimento dei parametri di pressione e temperatura impostati (Rampa);
- Tempo di mantenimento dei parametri impostati (Hold-time);
- Tempo di raffreddamento.

Nella Tabella 2 sono elencati i parametri che sono stati impostati al microonde per la digestione dei filtri.

Tab.2 - Impostazione dei parametri del microonde per la digestione della frazione insolubile

Fase	Potenza (W)	Potenza (%)	Rampa (min)	Pressione (psi)	Temperatura (°C)	Hold time (min)
1	400*	100	36	300	135	2
2	400*	100	18	300	170	4

(\* ) Quando sono stati utilizzati due o tre contenitori il valore della potenza è stato impostato a 400 W mentre per quattro o più contenitori a 800 W.



Fig.44 - Microonde MARS 6.

Le soluzioni così digerite sono state portate al volume finale di 10 ml mediante aggiunta di acqua Milli-Q e conservate a +4°C in provette da 10 ml.

La strumentazione usata per la digestione dei campioni consiste di un Microonde MARS 6 (Fig. 44) (CEM Corporation, North Carolina, USA).

Il principio sul quale si basa il microonde per l'estrazione e/o la digestione dei campioni è l'utilizzo dell'energia del microonde per aumentare la velocità del processo di estrazione e/o digestione del campione. Un generatore di microonde (magnetron) è in grado di produrre onde di frequenza pari a 2540 MHz e le radiazioni sono in grado di aumentare il movimento delle molecole (e quindi la temperatura del liquido), senza cambiare la struttura molecolare.

La digestione assistita da microonde è applicata per la maggior parte all'analisi ambientale degli inquinanti (Buldini et al, 2002).

Il MARS 6 è dotato di un carrello all'interno del quale è possibile inserire fino a 14 contenitori (*vessel*) in teflon PFA trasparenti alle microonde, di cui uno è il contenitore pilota (*control vessel*) dove vengono monitorati i parametri pressione e temperatura durante l'intero processo di digestione (Fig.45).



Fig. 45 - Contenitori per campione e contenitore pilota (ultimo a destra).

### 3.5 Metodologia Analitica

Le frazioni insolubili sono state analizzate per gli elementi maggiori (Al, Ca, Mg, K, Na) e metalli in tracce (Mn, Ni, Cr, Cu, Pb, Cd, As, Se) mediante Spettrofotometria ad Assorbimento Atomico a fornello di grafite (GFAAS). Le frazioni solubile e insolubile del mercurio nelle deposizioni atmosferiche sono state analizzate utilizzando un Analizzatore Diretto di Mercurio, il DMA-1 (TRICELL, Milestone, Italy).

Le analisi delle frazioni solubili sono state effettuate dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino, partner del progetto.

#### 3.5.1 Spettrofotometria ad Assorbimento Atomico

La spettrofotometria di assorbimento atomico (*Atomic Absorption Spectrophotometric*), tecnica analitica introdotta nel 1955 da A. Walsh, è oggi una delle tecniche maggiormente impiegate per l'analisi qualitativa e, soprattutto, quantitativa degli elementi in tracce, in modo particolare dei metalli, in un vasto numero di matrici: da quelle ambientali (acque e terreni), fino agli alimenti e leghe metalliche (Cozzi et al., 2014).

Il principio di funzionamento si basa sull'assorbimento atomico. Quando un atomo viene investito da radiazioni elettromagnetiche con una determinata frequenza

(UV/Visibile), assorbe energia e salta ad un livello energetico superiore. Ciò accade quando l'elettrone esterno acquista energia pari a quella necessaria per il salto energetico, secondo l'equazione:

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = h\nu$$

dove  $h$  è la costante di Planck ( $6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) e  $\nu$  è la frequenza.

Questo elettrone va quindi a occupare un orbitale di energia superiore (Fig. 46). Questo fenomeno ha una durata compresa dai  $10^{-14}$  ai  $10^{-7}$  s, dopo di che segue il fenomeno di rilassamento (*quenching*), in cui l'energia assorbita si disperde rapidamente negli urti con altre particelle e l'elettrone torna nell'orbitale di partenza.

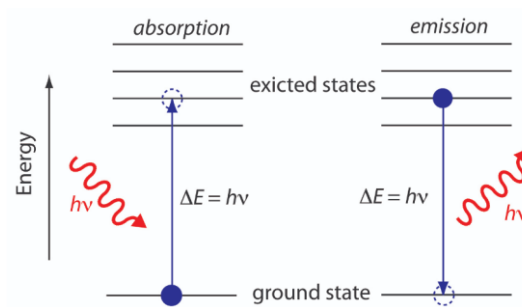


Fig.46 – Fenomeno dell'assorbimento e dell'emissione atomica.

Ogni atomo dispone di un numero proprio di elettroni, i quali sono situati su determinati orbitali; è quindi possibile individuare gli spettri di assorbimento atomico caratteristici, costituiti da una serie di *righe di risonanza*, la cui intensità è proporzionale alla probabilità di transizione elettronica corrispondente.

Le righe osservate non sono monocromatiche, ma hanno un'ampiezza dell'ordine di 0.002 nm. Questa condizione è denominata "allargamento della riga spettrale" e deriva dalla somma di tre differenti fattori:

- *Allargamento di Lorentz*: gli atomi si urtano continuamente e le collisioni fanno variare, anche se di poco, i livelli energetici degli atomi stessi (di conseguenza l'assorbimento delle radiazioni avviene a frequenze non rigorosamente esatte, ma entro una ristrettissima gamma di queste). Dato che gli urti sono casuali, si avrà una banda (molto ristretta di frequenze) con andamento gaussiano.
- *Allargamento Doppler*: quando assorbono o emettono radiazioni, gli atomi sono in continuo movimento, sia rispetto alla sorgente, che al rilevatore. Di

conseguenza la frequenza assorbita (o emessa) da ogni atomo è, sia pur lievemente, diversa da quella emessa dalla sorgente (o raccolta dal rilevatore) (Fig. 47).

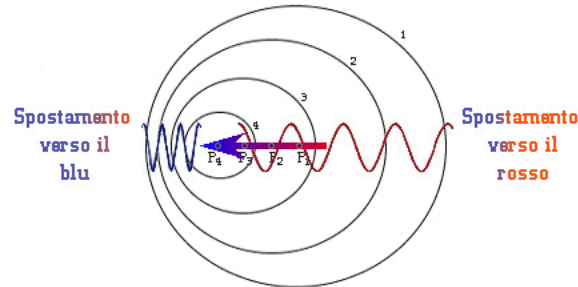


Fig. 47 – Effetto Doppler

- *Allargamento naturale*: la radiazione elettromagnetica ha una doppia natura, particellare e ondulatoria. Secondo il principio di indeterminazione di Heisenberg, esiste una relazione precisa tra il tempo ( $\Delta T$ ) che un atomo trascorre in un determinato stato quantico e l'energia di questo stato. Tale energia non è ben definita, ma si colloca in un intervallo ( $\Delta E$ ) di possibili valori, secondo l'equazione:

$$\Delta E \times \Delta T \geq h4\pi$$

In altri termini, l'ampiezza dell'intervallo energetico tende a zero ( $\Delta E \rightarrow 0$ ) quando la durata tende a infinito ( $\Delta T \rightarrow \infty$ ), ma questa condizione vale solo per lo stato fondamentale.

Gli stati eccitati sono di breve ( $\Delta T \rightarrow 0$ ) durata e quindi l'intervallo delle possibili energie si allarga ( $\Delta E \rightarrow \infty$ ); di conseguenza, anche le righe spettrali si allargano in una banda di ampiezza  $D\nu$ . Tale contributo resta notevolmente inferiore rispetto agli allargamenti di collisione e di Doppler.

Per determinare la quantità di analita, il campione in cui è contenuto viene atomizzato tramite un sistema di riscaldamento (fiamma o fornetto in grafite) e i suoi atomi eccitati con radiazioni di opportuna lunghezza d'onda. La radiazione assorbita (*flusso radiante*) viene poi misurata.

Alle normali temperature di esercizio, una minima parte degli atomi si trova già in uno stato termicamente eccitato e, di conseguenza, questi non partecipano al processo di assorbimento che si intende misurare. Questi atomi possono andare incontro a un

processo di rilassamento per via radiante, emettendo radiazioni che si sommano a quelle in uscita dal campione, le quali possono ridurre l'entità di assorbimento. Tuttavia, applicando l'equazione di Boltzmann

$$\% \text{atomi eccitati} = \left( \frac{n \text{ eccitati}}{n \text{ stato fondamentale}} \times 100 \right) = \left( e^{\frac{\Delta E}{KT}} \right) \times 100$$

(dove K è la costante di Boltzmann pari a  $8.617385 \cdot 10^{-5}$  eV/K e T è la temperatura in gradi Kelvin),

si può notare come a temperatura ambiente, la percentuale di atomi eccitati sia trascurabile (con dislivello energetico tipico di 2.5 eV la popolazione del primo livello eccitato è pari a una percentuale di  $3.7 \times 10^{-43}$  %). L'assorbimento, che dipende dal numero di atomi nello stato fondamentale, è direttamente proporzionale all'intera popolazione di atomi presenti sul cammino ottico della radiazione e quindi alla concentrazione dell'elemento nel campione (se l'atomizzazione viene ottenuta con una fiamma) oppure alla quantità dell'elemento (se l'atomizzazione viene ottenuta con sistemi senza fiamma). In queste condizioni l'assorbimento atomico, sia pure in un intervallo di linearità abbastanza ristretto, segue una legge analoga alla legge di Lambert-Beer, descritta per l'assorbimento molecolare. Per un generico elemento eccitato da una radiazione monocromatica i cui atomi siano dispersi in fase gassosa si ha che

$$A = x \times b \times n$$

dove  $A = \log I_0/I$  (con  $I_0$  radiazione entrante e I radiazione uscente) è l'assorbanza; x è il coefficiente spettrale di assorbimento atomico, che caratterizza la riga di risonanza analitica (si definiscono righe di risonanza, quelle che partono da transizioni dal livello fondamentale. Il coefficiente spettrale di assorbimento atomico è il corrispettivo dell'assorbanza molecolare ( $\epsilon$ ) della legge di Lambert-Beer.); b è lo spessore dello strato assorbente (ovvero il cammino ottico della radiazione); N è il numero totale di atomi liberi, proporzionale alla concentrazione del campione.

L'insieme di tutte le parti ottiche e meccaniche necessarie a generare, guidare, disperdere, selezionare e rivelare l'energia radiante viene definito spettrofotometro.

Per le analisi effettuate in questo lavoro di tesi è stato usato il GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometric*) con sistema di atomizzazione



interamente automatizzato (GTA 120 Graphitee Tube Atomizer, Agilent Technologies) (Fig. 48).

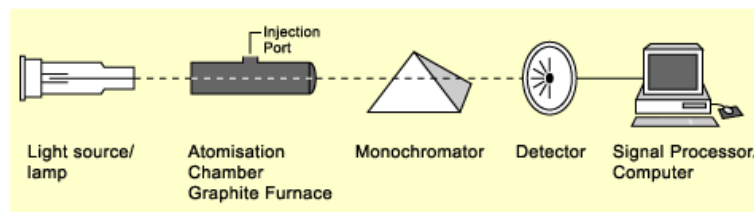


Fig. 48 –Diagramma delle componenti principali di GFAAS.

Lo spettrofotometro GFAAS è costituito principalmente dai seguenti componenti:

Sorgente. La sorgente dello spettrofotometro GTA 120 è costituita da una lampada a catodo cavo (*Hollow Cathode Lamp*), in cui l'emissione della radiazione eccitante è prodotta da un catodo cilindrico cavo, costituito dall'elemento da analizzare o da una sua lega. Il bulbo della lampada, in vetro con una finestra di quarzo, è riempito da argon o neon. Quando viene applicata una differenza di potenziale (d.d.p.) opportuna agli elettrodi, il gas di riempimento si ionizza parzialmente (*ionization*). Gli ioni positivi, accelerati dal campo elettrico, urtano il catodo e provocano l'espulsione degli atomi superficiali (*sputtering*). Si formano così atomi vaporizzati che, eccitati dagli urti con il gas di riempimento (*excitation*), emettono energia radiante (*emission*) (Fig. 49).

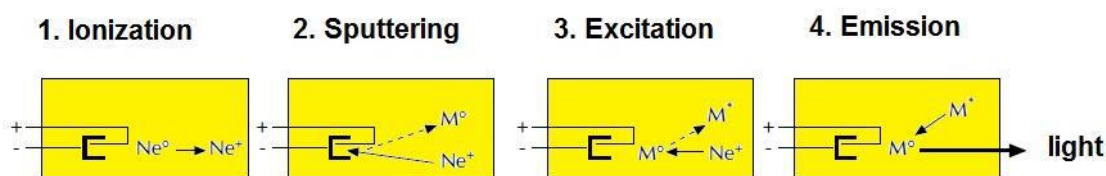


Fig. 49 – Principio di funzionamento di una lampada a catodo cavo

Sistema di atomizzazione. Al fine di atomizzare la matrice entro cui è contenuto l'analita, il GFAAS è dotato di un sistema di atomizzazione a fornetto di grafite (o fornetto di massa) (Fig. 50). Tale sistema consente di abbassare notevolmente (fino a 1000 volte) i limiti di rivelabilità rispetto a quello con fiamma, permettendo di misurare concentrazioni di 0.01 µg/L e di lavorare su aliquote molto piccole di campione. Un autocampionatore introduce un volume noto di campione (da 20 a 40

μL) all'interno del tubo di grafite, posto sul cammino ottico della radiazione emessa dalla sorgente. Al fine di espellere l'aria ed evitare condizioni ossidanti, viene fatto fluire un gas inerte (argon) all'interno del tubo. Successivamente all'introduzione del campione, il tubo di grafite (materiale a elevata conducibilità elettrica) viene riscaldato per mezzo di una resistenza elettrica, secondo un preciso programma a più stadi che varia in base all'elemento da analizzare, al fine di garantire la combustione della componente organica (che risulta essere un interferente) e un'efficiente atomizzazione nello stadio di massima temperatura. Generalmente, il programma impostato prevede tre fasi di durata differente, condotti a temperature crescenti: una prima fase di rimozione del solvente, seguita dall'incenerimento (pirolisi) del campione e, infine, l'atomizzazione vera e propria. La misura di assorbimento viene fatta sui vapori atomici che si liberano rapidamente nello stadio finale.

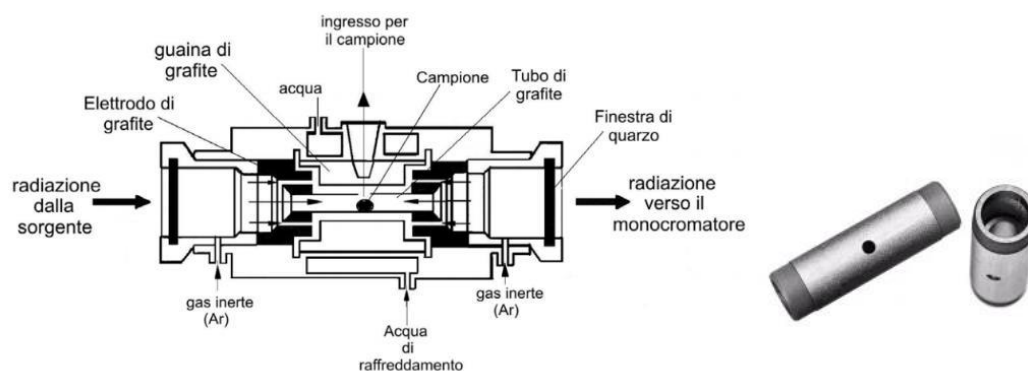


Fig. 50 –Fornetti in grafite (sinistra); Sezione longitudinale di un fornello in grafite (destra).

Sistema di controllo delle interferenze. Durante un'analisi mediante spettrofotometria di assorbimento atomico possono verificarsi numerose interferenze. Queste vengono distinte in interferenze spettrali (da emissione, atomiche, molecolari, di scattering e di fondo non specifiche) e interferenze non spettrali (chimiche, fisiche e da ionizzazione). Le interferenze chimiche possono essere dovute alla formazione di composti refrattari all'atomizzazione e sono state eliminate con l'aggiunta di un modificatore chimico (Palladium matrix Modifier 7640: 10 g/L palladio in acido nitrico al 15%), un reagente che rende più volatile la matrice e meno l'analita, formato da 0.120 g di  $C_6H_8O_7$ , 200 μL di  $HNO_3$  superpuro, 200 μL di Pd e 600 μL di acqua Milli-Q. Le interferenze

dovute all'assorbimento di fondo (dipendenti dall'assorbimento molecolare della matrice e dallo scattering) sono state eliminate mediante il sistema Zeeman, ovvero attivando e disattivando un campo magnetico che polarizza la riga di assorbimento in direzione perpendicolare alla riga emessa dalla lampada e facendo in modo che quest'ultima subisca solo l'assorbimento di fondo (non polarizzato).

Monocromatore e sistema ottico. Il monocromatore ha il compito di isolare la radiazione caratteristica dell'elemento di interesse. Nel monocromatore di Ebert (Fig. 51) la radiazione proveniente dalla lampada a catodo cavo, dopo aver attraversato il sistema di atomizzazione, entra nel monocromatore attraverso una fenditura di ingresso e raggiunge uno specchio concavo che la collima su un reticolo a dispersione ad alto potere dispersivo. La radiazione, dispersa dal reticolo, viene focalizzata tramite lo stesso specchio concavo sulla fenditura di uscita in direzione del rivelatore.

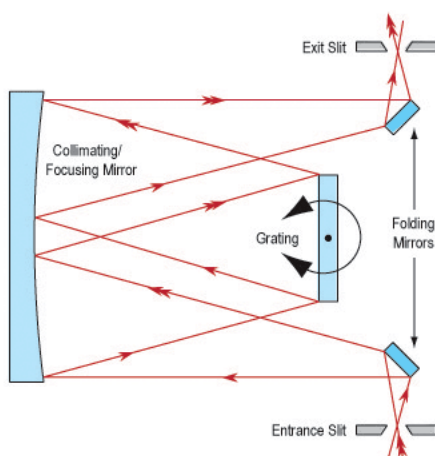


Fig. 51 – Monocromatore di Ebert

Rivelatore e sistema di lettura del segnale. L'intensità della radiazione trasmessa (ovvero quella non assorbita dall'analita) deve essere convertita in un segnale elettrico ad essa proporzionale. Ciò avviene per mezzo di un *fotomoltiplicatore*, un particolare tipo di rivelatore utile nelle applicazioni a bassa intensità, costituito da due elettrodi opportuni all'interno di un'ampolla sottovuoto, con una finestra trasparente alle radiazioni (quarzo o vetro). La radiazione che giunge al primo catodo genera un'emissione di elettroni dalla sua superficie (effetto fotoelettrico). Gli elettroni emessi vengono accelerati da un campo elettrico e acquistano energia. Quando colpiscono la seconda superficie (dinodo) liberano un numero maggiore di elettroni rispetto a quello iniziale. Generando un effetto a cascata tramite la ripetizione di queste

emissioni, il segnale iniziale subisce una notevole amplificazione (il fotone iniziale dopo 9 passaggi è amplificato di un fattore di circa 106) (Fig. 52).

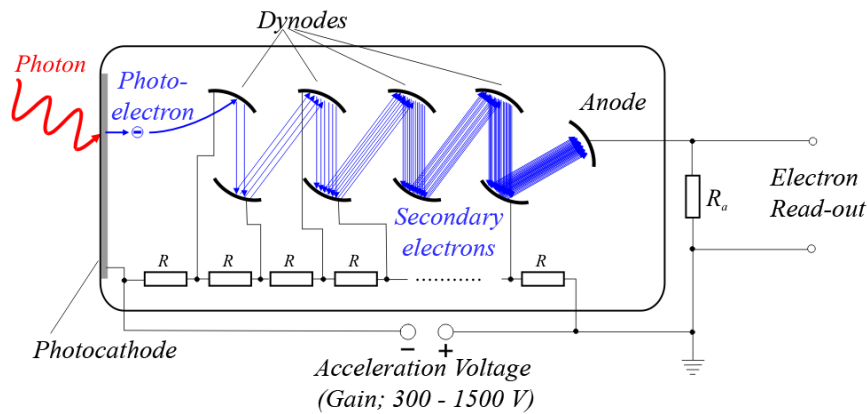


Fig. 52 – Principio di funzionamento di un fotomoltiplicatore

Sistema di lettura del segnale e presentazione dati. Il segnale in uscita dal fotomoltiplicatore è, per sua natura, fluttuante e deve essere filtrato prima di essere trasmesso al microprocessore. Al termine della compensazione delle fluttuazioni, si ottiene un picco la cui area (o altezza) è direttamente proporzionale alla massa dell'analita presente allo stato atomico nel tubo di grafite. In particolare, l'area rappresenta l'intera popolazione di atomi, mentre l'altezza dipende dalla concentrazione massima di atomi presenti nel fornello durante lo stadio di atomizzazione. A questo punto il microprocessore comunica al sistema di elaborazione del segnale la trasmittanza; in base a questa, viene calcolata l'assorbanza del campione.

Per le analisi dei metalli sono state usate lampade a catodo cavo multielemento, fatta eccezione per As e Se che, invece, sono lampade monoelemento. Nel caso delle multielemento, il catodo per ciascuna lampada è ricoperto da più elementi compatibili in lega, rispettivamente: Fe/Co/Ni/Mn/Cu/Cr (Posizione: lampada 1) e Ag/Cd/Pb/Zn (Posizione: lampada 2) (Fig.53).



Fig. 53 – Lampade multielemento a catodo cavo (Agilent Technologies); le singole lampade hanno operato con una fessura di 0.5 nm, ad una corrente e con lunghezza d'onda indicate nella Tabella 10 in funzione dell'elemento da analizzare.

Una volta misurata l'assorbanza, per quantificare il contenuto degli analiti è stato utilizzato il metodo della retta di taratura (*calibration curve*) e delle aggiunte standard (*standard addition*). Sono state eseguite 3 repliche nella fase di misura dell'assorbanza per le soluzioni standard, mentre per i campioni sono state effettuate 6 repliche analitiche. Tutte le misure sono state eseguite direttamente nelle soluzioni digerite tal quali.

### 3.5.2 Analizzatore diretto per il mercurio (DMA)



Fig. 54 - Analizzatore Diretto di Mercurio.

L'Analizzatore Diretto di Mercurio (DMA-1, Milestone S.r.L.) (Fig.54) fornisce una rapida e diretta determinazione della concentrazione di Hg totale e della sua concentrazione in un campione solido o liquido senza la necessità di mineralizzare né pretrattare il campione per la riduzione a mercurio metallico.

Il DMA-1 consente di ottenere risultati attendibili e convalidati in accordo alla normativa (US EPA method 7473). L'analisi procede attraverso la decomposizione termica (120-750 °C) del campione mediante un flusso di ossigeno che passa attraverso un tubo in quarzo mantenuto in una spirale di riscaldamento. I gas prodotti dalla combustione sono trasferiti dal flusso di ossigeno fino alla fornace (catalizzatore), dove vengono separati ulteriormente. I vapori di mercurio ( $Hg^0$ ) che si liberano durante questo processo sono raccolti in un amalgama d'oro e il contenuto di mercurio viene quantificato attraverso il metodo della spettrofotometria ad assorbimento atomico.

Il tempo di analisi va da 6 a 10 minuti (i campioni più arricchiti richiedono un tempo di esposizione alla pirolisi maggiore).

L'uso di questa tecnica consente di abbassare il limite di rivelabilità per il mercurio fino a 0.003 ng in valore assoluto. Il software crea un grafico assorbanza/ng (Fig.55) e restituisce una concentrazione in  $\mu g/Kg$  o  $mg/Kg$  calcolata in base al peso o al volume del campione analizzato interpolando la retta di taratura (Fig.56) del metodo impostato.

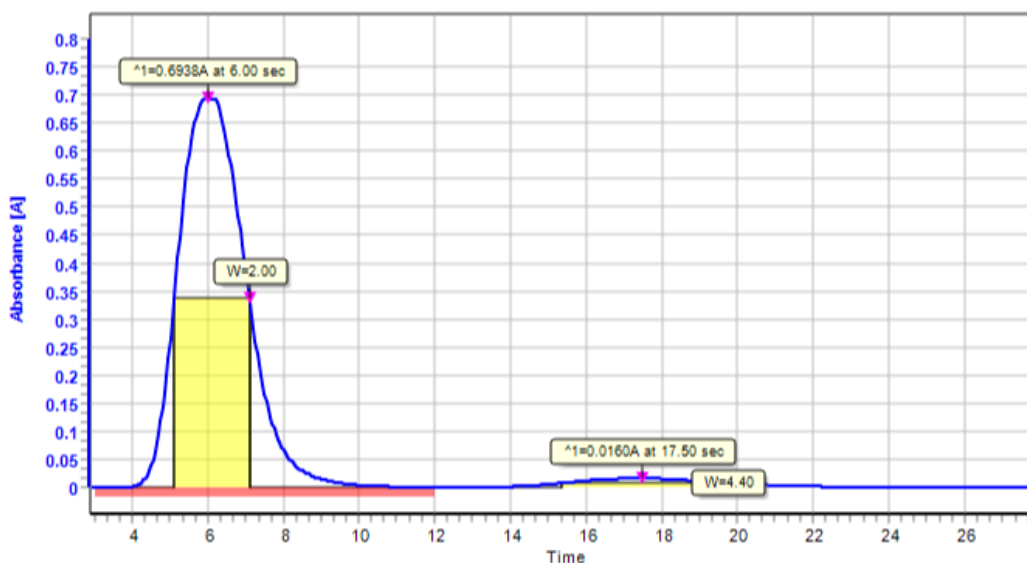


Fig.55 – Picco di assorbanza filtro I1C1

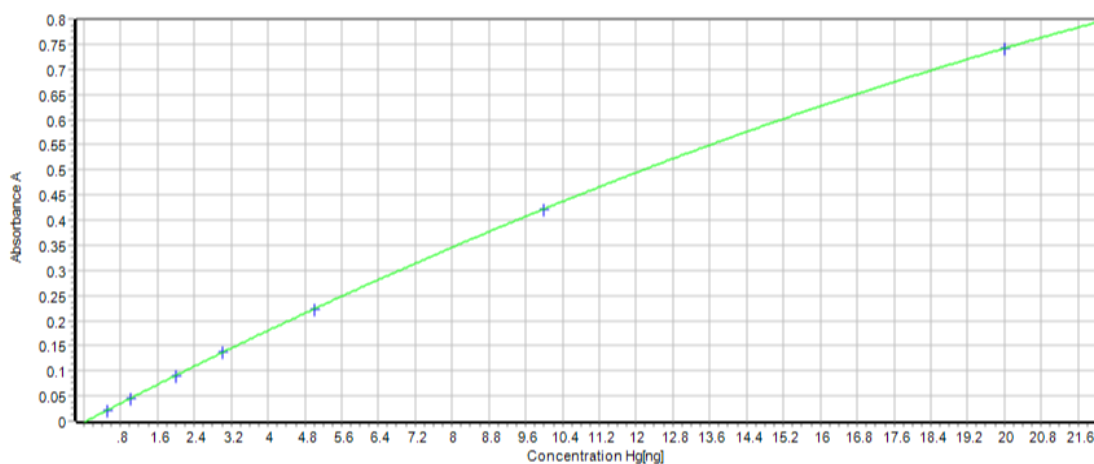


Fig.56 – Retta di taratura usata

La quantificazione delle misure viene effettuata mediante il metodo della retta di taratura, seguendo la legge di Lambert Beer descritta per l'assorbimento molecolare. Per un generico elemento eccitato da una radiazione monocromatica i cui atomi siano dispersi in fase gassosa si ha che:

$$A = x \cdot b \cdot N$$

dove:  $A = \log I_0/I$  (con  $I_0$  radiazione entrante e  $I$  radiazione uscente) è l'assorbanza;  $x$  è il coefficiente spettrale di assorbimento atomico, che caratterizza la riga di risonanza analitica;  $b$  è lo spessore dello strato assorbente (ovvero il cammino ottico della radiazione);  $N$  è il numero totale di atomi liberi, proporzionale alla concentrazione del campione.

La curva di calibrazione dello strumento viene costruita a partire da soluzioni standard a concentrazioni note di mercurio preparate in matracci di vetro precedentemente lavati con una soluzione di acqua MilliQ acidificata con HCl (10%), e poi sciacquati tre volte con acqua MilliQ, a partire dallo standard certificato 1000 mg/L (Carlo Erba Reagents S.A.S, 2% HNO<sub>3</sub>).

Prima di effettuare la misura del mercurio nelle frazioni solubili e insolubili delle deposizioni atmosferiche, le cuvette utilizzate per l'analisi di questi campioni sono state sottoposte a vari cicli di atomizzazione; sono state infatti inserite vuote nello strumento e sottoposte a decontaminazione termica fino ad ottenere concentrazioni nel bianco nulle.

Successivamente, sono stati prelevati 100 µl sia della frazione solubile tal quale che della frazione insolubile digerita al microonde e inserite nelle cuvette decontaminate. La misura del Hg nei campioni è stata effettuata applicando la metodologia specifica (Saline Water DMA-1/EN-12) che prevede le fasi riportate in Tab.3.

Tab.3 - Metodo operativo per la determinazione del Hg in matrici acquose.

N° step	Time	Temperatura
1	00:01:00	200 °C
2	00:03:30	650 °C
3	00:03:00	650 °C

Temperatura iniziale massima: 200 °C

Purge: 60 °C

Per alcuni campioni è stata effettuata una pre-concentrazione, al fine di ottenere un valore attendibile e ben rilevabile dallo strumento. Lo strumento infatti con la pre-concentrazione permette di analizzare più aliquote dello stesso campione mostrando un solo risultato complessivo. Per ogni campione sono state analizzate aliquote da 100 µl ciascuna e, nei casi in cui è stata necessaria la pre-concentrazione, sono state analizzate tre aliquote consecutive da 100 µl per un totale di 300 µl.

Di ogni campione sono state effettuate almeno 3 repliche e il valore medio è stato utilizzato per tutte le analisi ed elaborazioni successive; la deviazione standard relativa era sempre inferiore al 10%.

### 3.6 Validazione della metodologia analitica

La qualità di una misurazione dipende dall'abilità dell'operatore e dall'affidabilità delle apparecchiature utilizzate. Ogni misurazione porta con sé un'incertezza. Per quantificare l'incertezza in una misurazione l'accuratezza è indispensabile.

L'accuratezza esprime l'assenza di errori sistematici nella misura: una misura è tanto più accurata quanto più la media delle misure si approssima al valore vero della grandezza, esprime il grado di correttezza della misura. Dipende dal metodo, dalla taratura degli strumenti, e dagli errori sistematici e casuali.



Le misurazioni rappresentate nei bersagli A e C (Fig.57) indicano misurazioni accurate, in quanto tutte le misure tendono al valore vero (in questo caso il centro del bersaglio). I set di misurazioni in figura B e D, sono invece, non accurati.

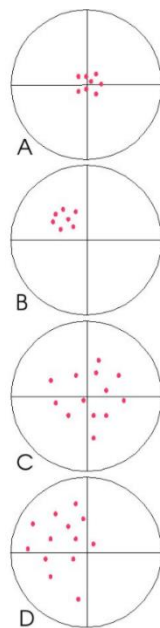


Fig. 57 – Accuratezza

Per ottenere risultati rappresentativi, prima di effettuare l'analisi dei campioni è necessario analizzare il "bianco", ossia una soluzione composta da una matrice simile al campione, contenente tutti i suoi componenti ad eccezione dell'analita di interesse. In questo modo è possibile ottenere il segnale relativo alla "concentrazione zero" di analita.

Per il GFAAS il bianco è costituito da una soluzione di 3 mL di HNO<sub>3</sub> superpuro e 3 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superpuro digerita al microonde e successivamente portata a 10 mL con l'aggiunta di 4 mL di acqua Milli-Q.

Per il DMA un filtro bianco è stato sottoposto alla digestione mediante microonde previa aggiunta della miscela di HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> di cui sopra. La miscela di digestione è stata diluita fino a 10 ml con acqua ultrapura e successivamente analizzata.

Per verificare l'accuratezza dei dati ottenuti dalle analisi strumentali effettuate con lo spettrofotometro (GFAAS) sono stati utilizzati Materiali di Riferimento Standard (SRM) sviluppati dal National Institute of Standards and Technology (NIST), un'agenzia del governo degli Stati Uniti d'America che si occupa della gestione delle tecnologie.

In particolare, è stato utilizzato lo standard “Urban Particulate Matter” (SRM 1648a), particolato atmosferico raccolto in un’area urbana. Questo materiale è stato sottoposto agli stessi trattamenti dei campioni di aerosol antartico. I risultati delle misure sistematiche, eseguite sul materiale di riferimento durante l’intero periodo di tesi sono mostrati nella sottostante Tabella 4.

Tab. 4 – Test di accuratezza

Metallo	Valore misurato (mg/kg)	Valore di riferimento (mg/kg)	$\Delta\%$
Al	34023 ± 3067	34300 ± 1300	0.81
Mn	76 ± 31	790 ± 44	3.05
As	117.8 ± 7.9	115.5 ± 3.9	-1.98
Cd	73.2 ±	73.7 ± 2.3	0.69
Co	11.49 ±	17.93 ± 0.68	35.89
Cr	496 ± 16	402 ± 13	-16.69
Cu	532 ± 6	610 ± 70	12.81
Ni	73.5 ± 10.6	81.1 ± 6.8	9.41
Pb	6233 ± 974	6550 ± 3300	4.85

L’accuratezza può essere valutata osservando che le concentrazioni medie rilevate per i metalli nel materiale di riferimento certificato rientrano nell’intervallo di tolleranza del valore certificato.

Per quanto riguarda la precisione delle misure, si osserva che questa, espressa come deviazione standard %, è dell’ordine di 3-11%. Questi valori possono essere considerati buoni considerando gli ordini di grandezza delle concentrazioni dei metalli nel campione analizzato.

### 3.7 Flussi deposizionali

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

$$\text{flusso} = \frac{C \cdot V}{A \cdot t}$$

dove

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

*C* è la concentrazione del metallo nell'aliquota analizzata (eventualmente corretta se l'aliquota prelevata per l'analisi strumentale è stata diluita e/o concentrata)

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

*A* è l'area di raccolta (area dell'imbuto) in  $\text{m}^2$ , nei vari calcoli dei flussi deposizionali è stata considerata un'area di raccolta di  $0.034 \pm 0.003 \text{ m}^2$ , ottenuta dalla media delle aree dell'imbuto di ogni singolo deposimetro;

*t* è la durata del prelievo in giorni.

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 Caratterizzazione chimica delle deposizioni atmosferiche nella Terra Vittoria

La Tabella 5 mostra i flussi totali giornalieri, calcolati come somma dei flussi giornalieri di Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Se in vari siti della Terra Vittoria.

Tab.5 – Flussi giornalieri totali ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) calcolati come somma dei flussi giornalieri dei singoli elementi in vari siti della Terra Vittoria. Sono riportati la distanza (km) dei vari siti dalla Stazione Mario Zucchelli (MZS) e il periodo di campionamento per ogni sito.

Sito	Distanza dalla stazione Mario Zucchelli (km)	Periodo campionamento	Flusso totale ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )
Inexpressible Island	30	06/11/2017-10/01/2018	$5.3 \pm 0.4$
Campo Faraglione	3	10/11/2017-10/01/2018	$3.8 \pm 2.3$
Stazione Mario Zucchelli	-	03/11/2017-10/01/2018	$0.60 \pm 0.13$
Ghiacciaio Priestley	80	09/11/2017-29/12/2017	$0.38 \pm 0.02$
Sarao Point	50	18/11/2017-07/01/2018	$1.19 \pm 0.06$
Edmonson Point	50	06/11/2017-09/12/2017	$1.8 \pm 1.5$
Cape King	159	09/11/2017-29/12/2017	$0.42 \pm 0.02$
Cape Phillips	>200	09/11/2017-29/12/2017	$0.68 \pm 0.04$

Durante l'estate australe 2017-2018, l'area costiera della Terra Vittoria compresa tra  $74^{\circ}54' \text{ S}$ ,  $163^{\circ}39' \text{ E}$  in direzione Nord,  $73^{\circ}2'60'' \text{ S}$ ,  $169^{\circ}35'60'' \text{ E}$  in direzione Sud e  $74^{\circ}10'36'' \text{ S}$ ,  $162^{\circ}53'44'' \text{ E}$  in direzione Ovest, è stata caratterizzata da un flusso totale giornaliero medio di  $1.8 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , con valori che oscillano tra  $0.38 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  e  $5.3 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ .

La deposizione atmosferica di ogni elemento è stata calcolata come somma della frazione solubile in acqua e di quella insolubile in acqua misurate per ogni sito di campionamento. La Tabella 6 riporta la media dei flussi deposizionali totali (espressi come media  $\pm$  SD) degli elementi analizzati nei vari siti della Terra Vittoria durante l'estate 2017-2018.

I flussi dei costituenti maggiori (Na, Ca, K, Mg) nelle deposizioni atmosferiche antartiche seguono l'ordine  $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$ , mentre i metalli e gli elementi in tracce seguono l'ordine  $\text{Al} \gg \text{Mn} > \text{Ni} \approx \text{Cu} > \text{Pb} \approx \text{Cr} > \text{As} > \text{Co} \approx \text{Cd} \approx \text{Se} \gg \text{Hg}$ .

Tab.6 – Deposizioni atmosferiche medie dei vari elementi ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) misurate in vari siti della Terra Vittoria.

Elemento	Flusso totale ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )
Na	$1.3 \pm 1.5^a$
Mg	$0.17 \pm 0.19^a$
Ca	$0.15 \pm 0.09^a$
K	$0.10 \pm 0.07^a$
Al	$30 \pm 21$
Mn	$2.8 \pm 2.4$
Ni	$1.9 \pm 1.2$
Cu	$1.3 \pm 0.5$
Pb	$0.40 \pm 0.41$
Cr	$0.36 \pm 0.14$
As	$0.23 \pm 0.17$
Co	$0.11 \pm 0.21$
Cd	$0.09 \pm 0.07$
Se	$0.08 \pm 0.06$
Hg	$0.03 \pm 0.02$

<sup>a</sup>Le deposizioni di Na, Ca, K e Mg sono riportate in  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ .

Come riportato in Fig. 58, il Na risulta essere l'elemento maggiormente presente nelle deposizioni atmosferiche della Terra Vittoria, contribuendo per il 74% al flusso atmosferico totale. Mg, Ca e K contribuiscono per il 5-10%, mentre tutti gli altri elementi costituiscono poco più del 2% del totale (Al da solo rappresenta l'1.7%).

Il flusso di Al è mediamente 10-15 volte più alto di quello di Mn, Ni e Cu che risultano essere tra i metalli più abbondanti; mentre è circa 1-2 ordini di grandezza maggiore degli altri elementi in tracce.

Molto pochi sono gli studi effettuati in Antartide sull'analisi diretta delle deposizioni atmosferiche di costituenti maggiori e, soprattutto, di elementi in tracce.

Shim et al. hanno monitorato la variazione stagionale e le deposizioni atmosferiche di alcuni metalli nel sito costiero di Marian Cove nell'Isola di King Georg da febbraio 1998 a gennaio 2002. Gli autori hanno registrato i seguenti valori medi dei flussi deposizionali: Al  $918 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , Mn  $9.9 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , Cu  $1.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; Co  $0.18 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; Ni  $0.12 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; Cr  $0.28 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; Cd  $0.002 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; Pb  $0.31 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Le abbondanze relative dei vari elementi studiati nelle deposizioni atmosferiche segue l'ordine  $\text{Al} \gg \text{Mn} > \text{Ni} \approx \text{Cu} > \text{Pb} \approx \text{Cr} > \text{Co} \approx \text{Cd}$ . I flussi di microelementi e metalli in tracce, nonché le abbondanze relative, misurati in questo lavoro di tesi sono generalmente in accordo con quelli riportati da Shim et al. 2002 nell'isola di King Georg.

I nostri dati sono in accordo anche con i risultati dello studio effettuato da Chance et al., 2015 nel corso di varie campagne oceanografiche nel settore meridionale dell'Oceano Atlantico, fin oltre il  $60^\circ \text{S}$ .

I flussi deposizionali di Cu sono un ordine di grandezza più alti dei valori misurati da Laluraj et al., 2014 nelle carote di ghiaccio prelevate nella zona costiera di Donning Maud Land negli anni successivi al 1985. Anche per il Pb i dati provenienti dalle carote di ghiaccio prelevate a Hercules Névé (Est Antartide) nel periodo 1993-1994 sono un'ordine di grandezza più bassi di quelli misurati nel presente lavoro.

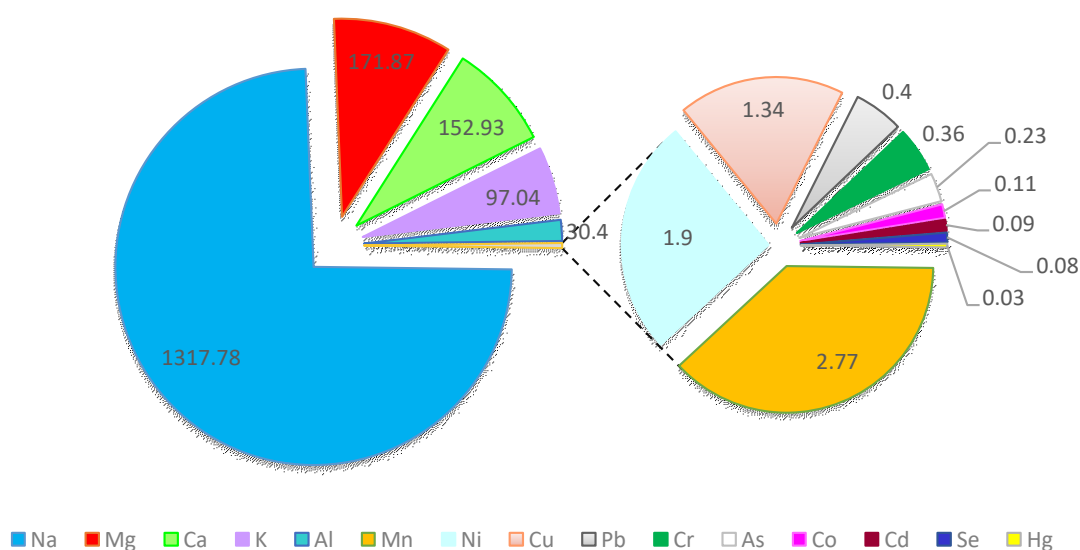


Fig. 58 - Contributo percentuale dei vari elementi alla deposizione atmosferica totale nella Terra Vittoria.

## 4.2 Distribuzione spaziale dei flussi deposizionali

I livelli degli elementi studiati nelle deposizioni atmosferiche campionate in 8 siti diversi della Terra Vittoria sono riportati nelle Tabelle 7-8 e Figure 59-60.

Le deposizioni atmosferiche sono calcolate come somma della frazione solubile in acqua e della frazione insolubile in acqua di ogni singolo elemento studiato.

La distribuzione spaziale delle deposizioni atmosferiche sembra seguire il seguente ordine: Inexpressible Island > Stazione Mario Zucchelli > Edmonson Point  $\approx$  Priestley Glacier > Cape Phillips  $\approx$  Campo Faraglione  $\approx$  Cape King  $\approx$  Sarao Point.

Tab. 7. Livelli dei costituenti maggiori (Na, Ca, K e Mg) nelle deposizioni atmosferiche nei diversi siti di campionamento della Terra Vittoria. Le medie  $\pm$  SD dei costituenti maggiori sono riportati in milligrammi per metro quadrato per giorno; le medie  $\pm$  SD di metalli/metalloidi sono riportati in microgrammo per metro quadrato per giorno.

Sito	Flussi deposizionali totali, mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>			
	Na	Ca	K	Mg
Inexpressible Island	4.4 $\pm$ 0.32	0.25 $\pm$ 0.12	0.18 $\pm$ 0.04	0.44 $\pm$ 0.1
MZS	2.8 $\pm$ 2.2	0.29 $\pm$ 0.22	0.2 $\pm$ 0.16	0.52 $\pm$ 0.51
Campo Faraglione	0.29 $\pm$ 0.093	0.10 $\pm$ 0.043	0.07 $\pm$ 0.005	0.058 $\pm$ 0.03
Sarao Point	0.18 $\pm$ 0.013	0.13 $\pm$ 0.009	0.03 $\pm$ 0.002	0.03 $\pm$ 0.002
Ghiacciaio Priestley	0.79 $\pm$ 0.057	0.12 $\pm$ 0.009	0.13 $\pm$ 0.01	0.097 $\pm$ 0.007
Edmonson Point	1.3 $\pm$ 1.4	0.20 $\pm$ 0.21	0.11 $\pm$ 0.08	0.15 $\pm$ 0.18
Cape King	0.32 $\pm$ 0.02	0.037 $\pm$ 0.003	0.033 $\pm$ 0.003	0.013 $\pm$ 0.001
Cape Phillips	0.48 $\pm$ 0.03	0.091 $\pm$ 0.007	0.031 $\pm$ 0.002	0.060 $\pm$ 0.004

Tab. 8. Livelli dei microcostituenti (Al, Mn) e metalli in tracce (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Hg, Pb, Se) nelle deposizioni atmosferiche nei diversi siti di campionamento della Terra Vittoria. Le medie  $\pm$  SD dei costituenti maggiori sono riportati in milligrammi per metro quadrato per giorno; le medie  $\pm$  SD di metalli/metalloidi sono riportati in microgrammo per metro quadrato per giorno.

Sito	Flussi deposizionali totali, $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$										
	Al	Mn	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Hg
Inexpressible Island	43 $\pm$ 26	1.5 $\pm$ 0.1	0.19 $\pm$ 0.008	0.04 $\pm$ 0.007	0.035 $\pm$ 0.015	0.35 $\pm$ 0.003	1.8 $\pm$ 0.07	1.7 $\pm$ 0.52	0.20 $\pm$ 0.01	0.096 $\pm$ 0.0001	0.041 $\pm$ 0.037
MZS	22 $\pm$ 5	2.3 $\pm$ 0.94	0.28 $\pm$ 0.13	0.21 $\pm$ 0.11	0.057 $\pm$ 0.058	0.36 $\pm$ 0.11	1.3 $\pm$ 0.85	2.2 $\pm$ 1.7	0.15 $\pm$ 0.06	0.15 $\pm$ 0.079	0.02 $\pm$ 0.015
Campo Faraglione	72 $\pm$ 70	7.5 $\pm$ 2.6	0.36 $\pm$ 0.036	0.079 $\pm$ 0.066	0.035 $\pm$ 0.014	0.64 $\pm$ 0.23	1.17 $\pm$ 0.26	2.2 $\pm$ 0.4	0.47 $\pm$ 0.26	0.19 $\pm$ 0.025	0.071 $\pm$ 0.043
Sarao Point	2.7 $\pm$ 0.4	0.53 $\pm$ 0.03	0.11 $\pm$ 0.008	0.085 $\pm$ 0.014	0.63 $\pm$ 0.046	0.18 $\pm$ 0.011	0.92 $\pm$ 0.06	1.1 $\pm$ 0.08	1.3 $\pm$ 0.09	0.057 $\pm$ 0.006	0.013 $\pm$ 0.004
Ghiacciaio Priestley	30 $\pm$ 3	3.1 $\pm$ 0.19	0.12 $\pm$ 0.008	0.17 $\pm$ 0.014	0.092 $\pm$ 0.007	0.44 $\pm$ 0.026	1.8 $\pm$ 0.12	4.5 $\pm$ 0.26	0.59 $\pm$ 0.03	0.032 $\pm$ 0.004	0.021 $\pm$ 0.003
Edmonson Point	40 $\pm$ 23	5.02 $\pm$ 2.14	0.59 $\pm$ 0.53	0.058 $\pm$ 0.048	0.055 $\pm$ 0.054	0.42 $\pm$ 0.21	2.0 $\pm$ 1.4	2.2 $\pm$ 2.26	0.21 $\pm$ 0.25	0.044 $\pm$ 0.007	0.028 $\pm$ 0.025
Cape King	11 $\pm$ 1	1.6 $\pm$ 0.1	0.12 $\pm$ 0.01	0.014 $\pm$ 0.001	0.019 $\pm$ 0.001	0.28 $\pm$ 0.04	1.2 $\pm$ 0.08	0.31 $\pm$ 0.02	0.16 $\pm$ 0.02	0.033 $\pm$ 0.004	0.015 $\pm$ 0.003
Cape Phillips	22 $\pm$ 2	0.72 $\pm$ 0.04	0.10 $\pm$ 0.01	0.039 $\pm$ 0.004	0.014 $\pm$ 0.001	0.23 $\pm$ 0.018	0.59 $\pm$ 0.04	0.91 $\pm$ 0.11	0.097 $\pm$ 0.013	0.025 $\pm$ 0.004	0.014 $\pm$ 0.004



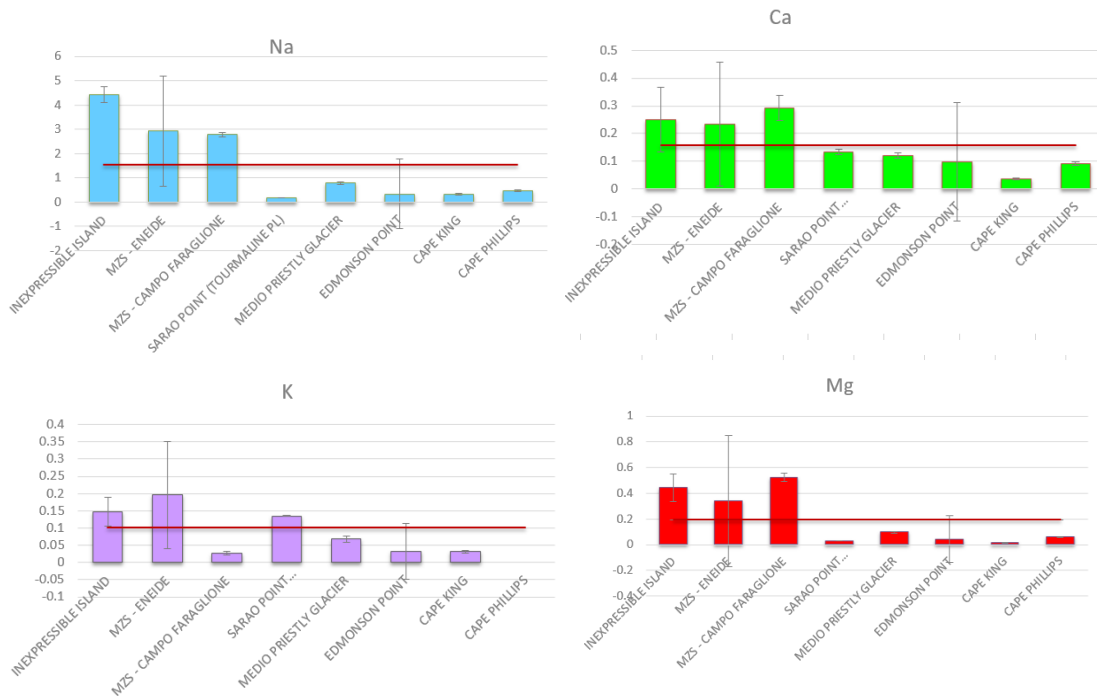
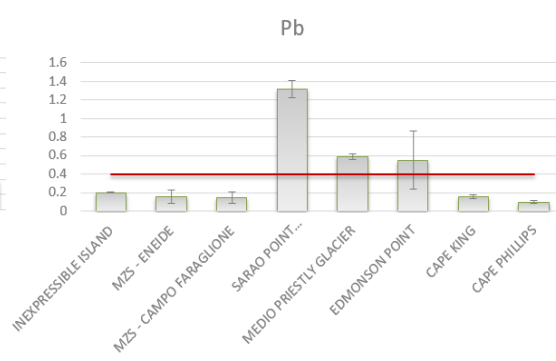
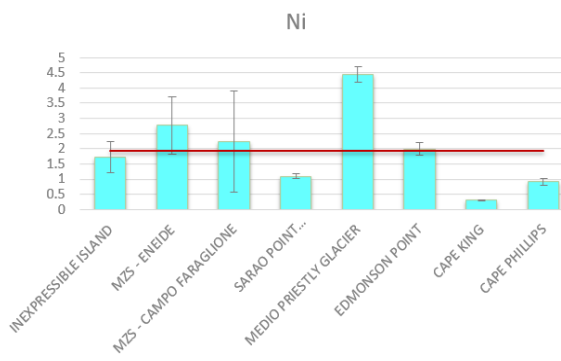
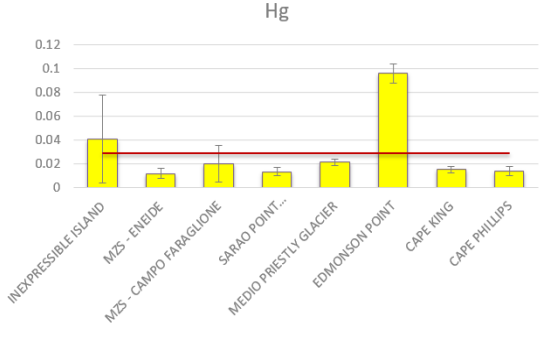
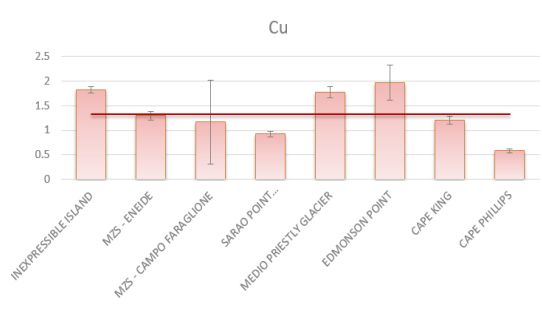
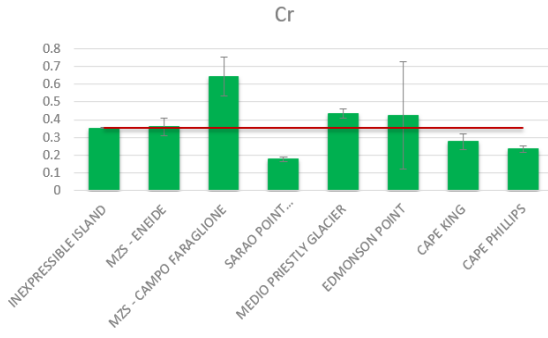
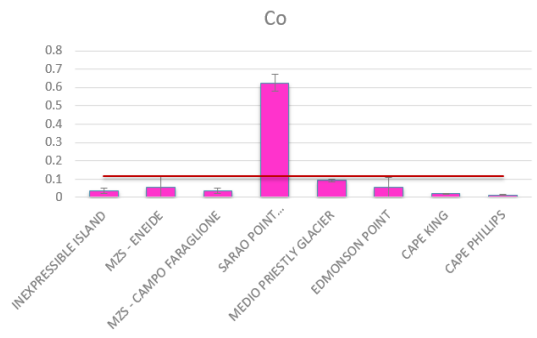
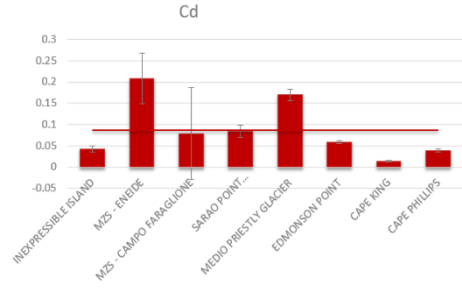
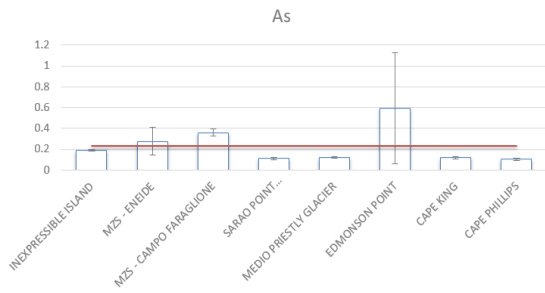
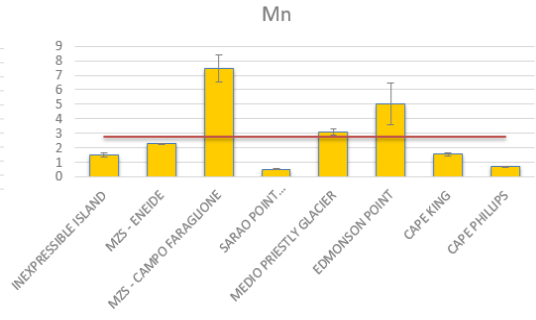
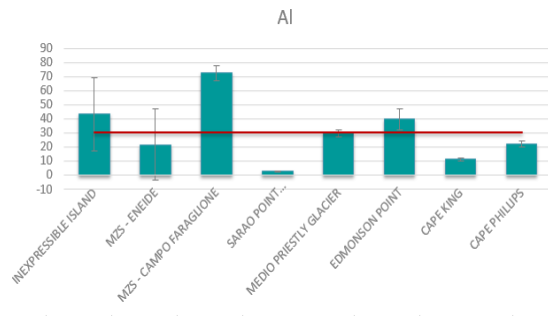


Fig. 59– Deposizioni atmosferiche totali (o bulk) dei costituenti maggiori dell'aerosol (milligrammi per metro quadrato per giorno) nei diversi siti della Terra Vittoria. La linea rossa rappresenta la media globale del flusso totale giornaliero di ogni elemento per l'intera area di studio



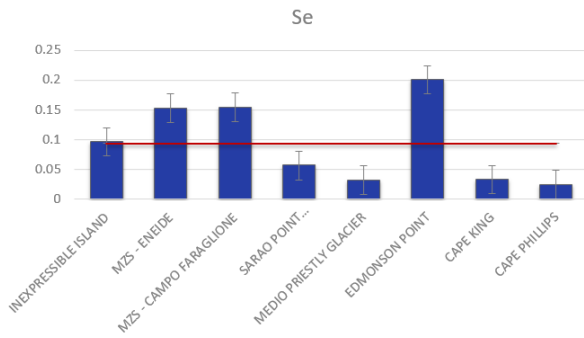


Fig. 60– Deposizioni atmosferiche totali (o bulk) dei metalli (e metalloidi) dell'aerosol (microgrammi per metro quadrato per giorno) nei diversi siti della Terra Vittoria. La linea rossa rappresenta la media globale del flusso totale giornaliero di ogni elemento per l'intera area di studio

La Fig. 61 mostra il contributo percentuale degli elementi studiati alle deposizioni atmosferiche totali nei vari siti di campionamento. In generale, gli elementi contribuiscono al flusso totale seguendo l'ordine.



Il sodio è, ovviamente, l'elemento più abbondante in tutta l'area di studio, con un valore medio di  $1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , soprattutto a Inexpressible Island (AWS *Virginia*) e presso la stazione Mario Zucchelli (AWS *Eneide*). Qui supera di gran lunga il valore medio registrato per la Terra Vittoria ( $1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) e contribuisce, rispettivamente, per ~80% e ~50% al flusso deposizionale totale. Sarao Point (AWS *Lola*) presenta, invece, i valori più bassi, con una media intorno ai  $0.18 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

Questa tendenza rimane inalterata anche con gli altri ioni maggiori (Ca, K, Mg). Il calcio presenta una media di  $0.15 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , il potassio di  $0.10 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  mentre il magnesio di  $0.17 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

Il contributo di questi tre elementi al flusso totale è sicuramente più basso del sodio, ma molto più consistente degli elementi in tracce: Ca da 0.70% al 5.5%; Mg da 0.51% a 3.7% e K da 0.24% a 9.8%.

Gli alti valori dei flussi deposizionali di AWS *Virginia* e AWS *Eneide*, dovuti alle alte percentuali di costituenti maggiori (in particolare sodio), sono probabilmente dovuti all'estrema vicinanza delle due stazioni al mare. Entrambi i siti, infatti, si trovano a pochi metri sul livello del mare e si affacciano su baie (Tethys Bay, la baia su cui affaccia in

parte la Stazione Mario Zucchelli, Fig.15) o vaste distese marine (Nansen Ice Sheet e mare di Ross Fig.15)

Tra i metalli (metalloidi), l'alluminio è l'elemento maggiormente presente in tutte le stazioni con una media di  $\sim 30 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . L'alluminio, elemento tipicamente crostale, contribuisce al massimo per  $\sim 1.4\%$  al flusso deposizionale totale della Terra Vittoria. Tutti gli altri elementi, sommati, costituiscono circa l'1% del flusso totale.

Anche il manganese risulta essere tra i metalli in tracce più abbondanti, con concentrazioni che variano da  $0.53 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (Sarao Point) a  $7.5 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (Campo Faraglione). Al e Mn sono particolarmente concentrati a Campo Faraglione dove contribuiscono, rispettivamente per  $\sim 1.4$  e  $\sim 0.14\%$  al flusso totale. Questo forte contributo potrebbe essere legato alla

Nichel e rame sono tra i metalli in tracce più abbondanti in tutte le stazioni, ad eccezione di Campo Faraglione. Cu presenta valori simili in tutte le stazioni con una media generale di  $\sim 1.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Il flusso deposizionale di Ni differisce notevolmente tra le varie stazioni e oscilla tra  $0.31 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (Cape King, AWS *Alessandra*) a  $4.4 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (Priestley Glacier, AWS *Zoraida*). Il contributo di questi metalli al flusso totale è ovviamente molto basso ( $< 0.1\%$ ), tuttavia, se si considerano i soli metalli in tracce e metalloidi, essi rappresentano il 10-20% del flusso totale dei costituenti minori dell'aerosol.

Il piombo è un metallo associato al traffico veicolare e alle attività industriali. Anche se è presente naturalmente nell'ambiente in quantità esigue, la maggior parte del piombo che si trova disperso in natura è prodotto da attività umane. Il sito che ha mostrato i livelli più alti di piombo è Sarao Point. Qui il flusso è di  $1.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , ben tre volte superiore alla media generale dell'area di studio ( $0.40 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). Questo valore estremamente alto potrebbe essere dovuto a problemi di contaminazione del campione di deposizione raccolto presso la stazione AWS *Lola*. Ipotesi che potrebbe essere confermata anche dagli livelli di cobalto. Il cobalto, presente con una concentrazione media di  $0.12 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , nella AWS *Lola* presenta livelli superiori quasi di sei volte alla media, con un valore di  $0.62 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ .

Arsenico e cromo, altri due metalli tossici e presenti in tracce nella crosta terrestre, mostrano deposizioni atmosferiche piuttosto simili ( $\sim 0.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), con i valori più bassi registrati sul Tourmaline plateau (AWS *Lola*).

Cadmio, mercurio e selenio sono i metalli in tracce presenti in minor quantità. I flussi di questi metalli oscillano tra  $0.014 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  e  $0.21 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$   $\sim 0.013 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  e  $0.071 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  per Hg e  $0.025 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  e  $0.19 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  per Se. I valori più alti per Cd si registrano sul Priestley Glacier mentre per Hg e Se si registrano presso il sito di Edmonson Point (Fig. 62).

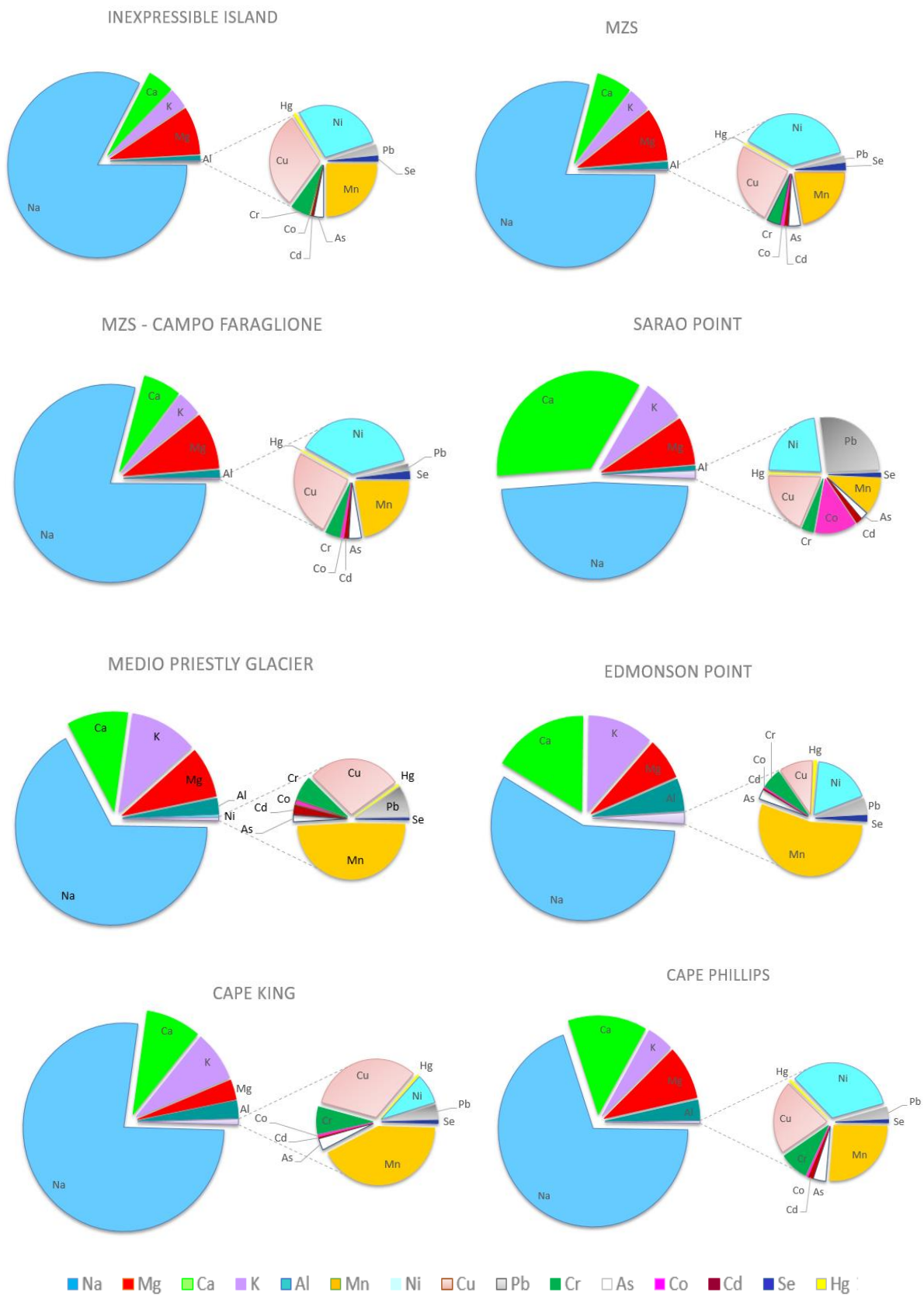


Fig.61 - Contributo di ogni analita nel flusso deposizionale totale di ogni stazione

### 4.3 Variazione intra-stagionale

Per valutare l'effetto della stagionalità, in alcuni siti (quelli più facilmente raggiungibili) sono stati prelevati campioni di deposizioni atmosferiche a intervalli di 20-30 giorni. Proseguendo da sud a nord i siti oggetto di questo studio sono stati: Inexpressible Island, la Stazione Mario Zucchelli, Campo Faraglione e Edmonson Point.

I dati sono presentati nelle figure 62,63,64 e 65.

In generale, si osserva un significativo aumento delle deposizioni atmosferiche in tutti i siti di studio, fatta eccezione per Campo Faraglione, dove si osserva un andamento abbastanza costante. Responsabili di questo aumento sono i costituenti maggiori: Na, Ca, K e Mg. In seguito all'aumento della temperatura atmosferica caratteristico della stagione estiva, a partire da metà di dicembre, le zone costiere della Terra Vittoria sono caratterizzate dalla rottura del pack marino che libera vaste porzioni del Mare di Ross. La rottura del pack comporta l'emissione in atmosfera di grandi quantità di aerosol marino, che vanno a influenzare e a modificare significativamente la composizione chimica del particolato atmosferico di queste zone.

A queste emissioni di aerosol marino si accompagna anche un aumento delle precipitazioni nevose, che risultano più abbondanti e frequenti durante la stagione estiva. Com'è noto la caduta dei fiocchi di neve è uno dei metodi più efficaci di rimozione degli inquinanti atmosferici per dilavamento. Questi, essendo più grandi delle gocce di acqua, offrono maggiore superficie al contatto e hanno, di conseguenza, maggiori 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 con gli inquinanti. Abbondanti neviccate si sono verificate intorno al 7-9 gennaio 2018 (dati sulle precipitazioni non disponibili) e questi eventi meteorologici potrebbero spiegare (insieme all'aumentato apporto di aerosol marino) gli alti valori di flussi deposizionali registrati nei campioni prelevati dopo tali date.

Le deposizioni atmosferiche a Campo Faraglione mostrano un andamento completamente diverso rispetto alle altre tre aree oggetto di studio. I valori dei flussi deposizionali totali si mantengono pressoché costanti per tutta la stagione estiva, fatta eccezione per una leggera diminuzione a metà dicembre. Il sito di campionamento si ritrova a un'altezza di 60 m sul livello del mare, in posizione più elevata rispetto agli altri

tre siti. Di conseguenza, potrebbe essere influenzata in misura minore dall'aerosol marino liberato dalla rottura del pack. Inoltre, il sito è spesso sottoposto a frequenti venti che potrebbero produrre un'azione di dispersione del particolato atmosferico.

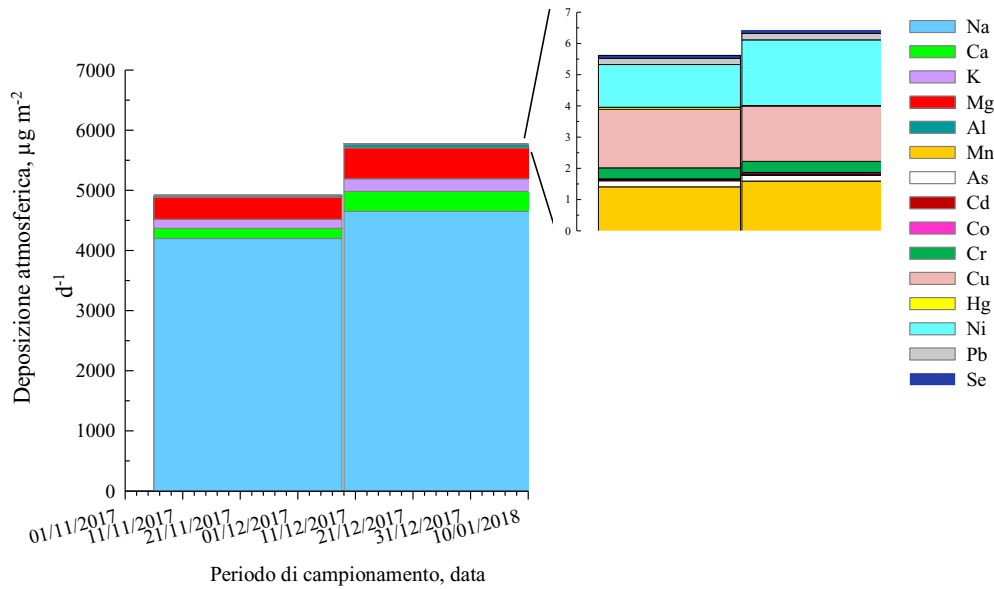


Fig.62 - Variazione stagionale delle deposizioni atmosferiche a Inexpressible Island (AWS Virginia) durante l'estate australe 2017-2018.

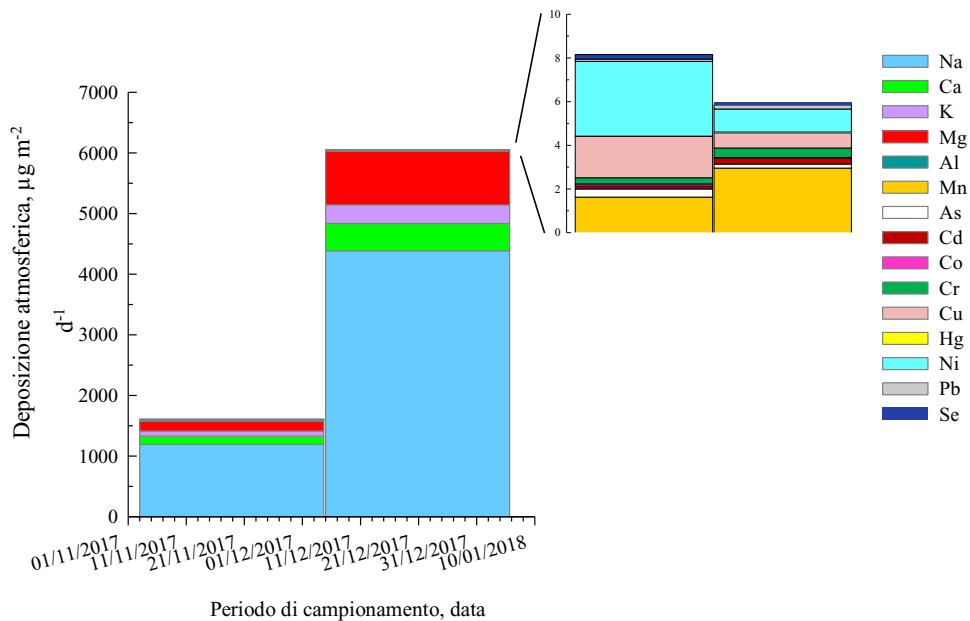


Fig.63 - Variazione stagionale delle deposizioni atmosferiche presso la Stazione Mario Zucchelli (AWS Eneide) durante l'estate australe 2017-2018.



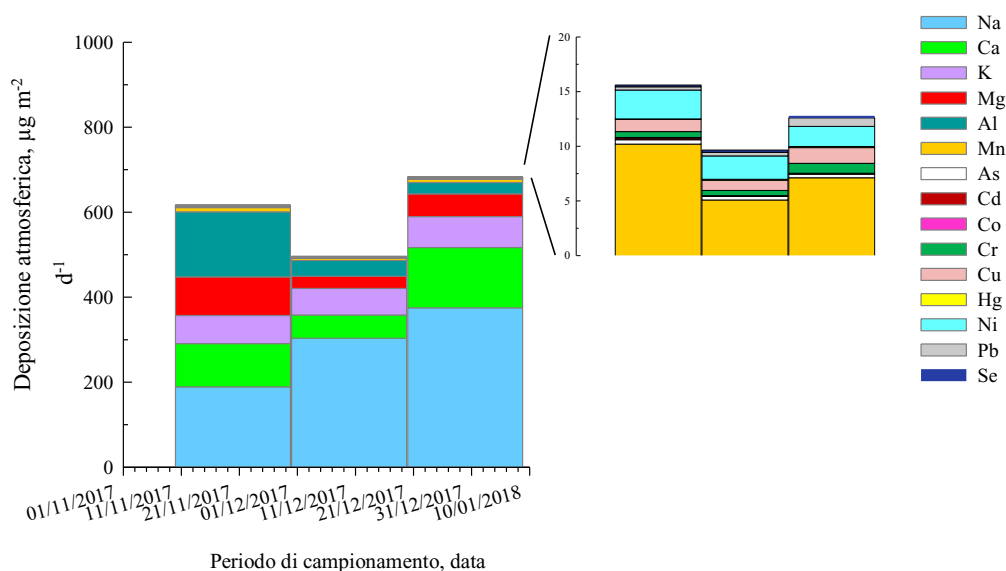


Fig. 64 - Variazione stagionale delle deposizioni atmosferiche a Campo Faraglione (AWS Rita) durante l'estate australe 2017-2018.

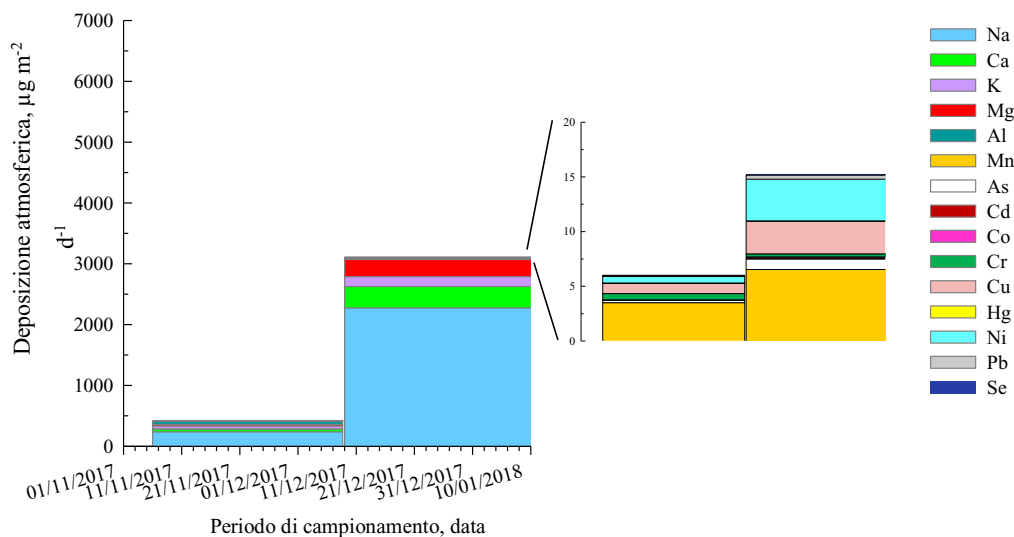


Fig. 65 -Variazione stagionale delle deposizioni atmosferiche a Edmonson point (AWS Penguin) durante l'estate australe 2017-2018.

La stazione che ha evidenziato l'aumento più consistente è la AWS Eneide. Tale stazione si trova in prossimità della Base Mario Zucchelli ed anche la presenza di attività antropiche potrebbe aver contribuito a tale aumento.

#### 4.4 Confronto con legislazione vigente

A livello nazionale la normativa che legifera in materia di qualità dell'aria quindi di "Protezione della salute umana dal particolato atmosferico" è il D. Lgs. 155/2010 allegato XI, il quale impone il monitoraggio in aria ambiente per PM10, PM2.5 e una serie di metalli, quali arsenico, cadmio, nichel e piombo in accordo alla direttiva 2008/50/CE del parlamento europeo. Infatti, solo per il piombo esiste un valore limite calcolato come media annuale, e per arsenico, cadmio e nichel, sono fissati valori obiettivo calcolati come media annuale. Per gli altri metalli non esistono invece valori limite/obiettivo.

Tuttavia, per quanto concerne le deposizioni atmosferiche, la normativa europea e nazionale non indicano limiti o valori di riferimento per i flussi deposizionali del materiale particolato o di inquinanti organici e inorganici.

Per quanto riguarda la presenza di inquinanti inorganici nelle deposizioni atmosferiche, l'unico modo per valutare i dati raccolti è quindi quello di confrontarli con dati di letteratura e con i valori limite in vigore in altri stati. Il documento della Commissione Europea *Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds - Position Paper* riporta una serie di valori misurati in diversi stati europei (Tab.9).

Tab 9. - Ratei medi annuali di deposizione al suolo in alcune aree europee ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )

Tipologia di sito	Metalli ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )		
	As (min – max)	Cd (min – max)	Ni (min – max)
Aree rurali	0.082 - 0.43	0.011 - 0.14	0.03 - 4.3
Aree urbane	0.22 - 3.4	0.16 - 0.9	5 - 11
Aree industriali	2.0 - 4.3	0.12 - 4.6	2.3 - 22

In alcuni stati europei, per taluni metalli, sono indicati dei valori soglia dei ratei di deposizione riferiti alle medie annuali (Tab. 10).

Tab. 10- Valori soglia (media annuali) in vigore in alcuni paesi europei ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )

Stato	Metalli ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )			
	As	Cd	Ni	Pb
Germania	4	2	15	100
Austria		2		100
Svizzera		2		100
Croazia	4	2	15	100

Come si può osservare nei grafici seguenti, le deposizioni di arsenico, cadmio, nichel e piombo misurate nei siti della Terra Vittoria risultano significativamente inferiori ai valori soglia riportati.

#### 4.5 Confronto con dati rilevati in altre aree del mondo

Per avere un'idea della qualità dell'aria antartica, lontana da qualsiasi fonte di emissione diretta, i dati ottenuti in questo lavoro di tesi sono stati confrontati con quelli misurati in altre aree del mondo (Tab.11) a diverso impatto antropico.

Tab.11 – Deposizioni atmosferiche mondiali ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) in siti urbani (U), industriali (I), a traffico intenso (T) e rurali/remoti (R).

Sito	Tipo	As	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Hg	Al	Riferimento
Terra Vittoria, Antartide	R	0.23	0.09	1.3	0.36	2.77	1.9	0.4	0.03	30	Questo studio
Santander, Spagna	U	0.30	0.10	11.8	5.2	153	1.5	4.5			Olmo et al. (2015)
Notre-Dame de Gravenchon, Francia	U		0.63	14.3			5.5	13.2			Motelay-Massei et al. (2005)
Parigi, Francia	U		0.66	16.4			1.7	11.5			Motelay-Massei et al. (2005)
Londra, UK	U		0.11				1.8	11.5			Brown et al. (2006)
Belgrado, Serbia	U		0.60	94.5	4.5	71.8	31.0	59.5			Mijic et al. (2010)
Sibenik, Croazia	U		0.45 – 0.68					10.2 – 27.1			Cackovic et al. (2009)
Brisbane, Australia	U	0.97	0.32	5.5	1.8	16.0	1.0	5.9			Huston et al. (2012)
Huelva, Spagna	U	1.6	0.27	192	4.4	19.7	3.8	9.3			Castillo et al. (2013)
Sydney, Australia	U			11 - 20				12 - 29			Davis and Birch (2011)
Delta Fiume Yangtze, Cina	U	4.3	1.1	38.1	36.2		12.6	98.4			Huang et al. (2009)
Varanasi, India	U		2.5 – 4.7	13.0 – 21.3				1.7 – 3.4			Sharma et al. (2008)
Maliaño, Spagna	I	0.60	0.20	28.6	11.6	2606	3.3	18.1			This work
Le Havre, Francia	I		0.99	25.8			11.2	50.4			Motelay-Massei et al. (2005)
Huelva, Spagna	I	4.7	0.55	1770	4.9	19.5	19.5	27.4			Castillo et al. (2013)
Venezia, Italia	I	63.0	33.0	57.0	15.7	81.0	43.0	52.0			Rossini et al. (2010)
Didouche Mourad, Algeria	I		15.0	395	17.0	202	11.0	384			Ali-Khodja et al. (2008)
Cabezón de la Sal, Spagna	T	0.40	0.24	9.4	1.8	37.2	1.6	6.8			Olmo et al. (2015)
Rouen, Francia	T		0.52	7.7			1.2	8.2			Motelay-Massei et al. (2005)
Sydney, Australia	T			28 - 246				38 – 106			Davis and Birch (2011)
Bárcena Mayor, Spagna	R	0.20	0.09	7.5	1.3	17.5	1.2	2.5			Olmo et al. (2015)
Versailles, Francia	R		0.13	10.7			4.1	6.0			Azimi et al. (2004)
Evreux, Francia	R		0.55	20.5			0.93	4.7			Motelay-Massei et al. (2005)
Kornaty National Park, Croazia	R		0.44					4.0			Cackovic et al. (2009)
Doñana National Park, Spagna	R	0.27	0.03	18.9	2.5	19.2	0.82	1.9			Castillo et al. (2013)
Kushiro, Giappone	R		0.06	1.6		13.0	2.0	2.7			Okubo et al. (2013)

Sito	Tipo	As	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Hg	Al	Riferimento
Otsuchi, Giappone	R		0.14	6.1		24.0	2.0	9.0			Okubo et al. (2013)
Hedo, Giappone	R		0.21	0.96		9.0	2.2	5.9			Okubo et al. (2013)
Southern Scandinavia, Svezia	R	0.27	0.14	2.7			0.82	2.7			Hovmand et al. (2008)
Virolahti, Finlandia	R	0.24	0.10	2.7	0.49	6.3	0.38	3.0			Kyllönen et al. (2009)
Pallas, Finlandia	R	0.04	0.03	1.6	0.12	1.7	0.15	0.49			Kyllönen et al. (2009)
Izmir, Turchia	U		423.9	2997.2	1793.8		1583.3	1195.5			Muezzinoglu et al. (2006)
Marais Vernier, Francia	R		0.02				0.99	0.38	0.02		Connan et al. (2013)
Singapore, Malesia	U		2.13	39.9	11.39		27.8	24.2		130.9	Hu e Balasubramanian, (2013)
Delaware, USA	R		0.09	1.3	0.4		1.1	1.1		43.2	Kim et al. (2000)
Fiordland, Nuova Zelanda	R		0.001	0.06				0.1			Halstead et al. (2000)

Si può osservare che i flussi di deposizione della maggior parte degli elementi studiati in Antartide sono più bassi e, in alcuni casi, molto al di sotto dell'intervallo riscontrato nei siti industriali e urbani.

I metalli che hanno rilevato una forte differenza con i siti antropizzati risultano essere rame, manganese e piombo, dove si riscontrano valori fino a tre ordini di grandezza superiori (Muezzinoglu et al.2006).

Alcuni elementi, come Cd e As, misurati nelle deposizioni atmosferiche antartiche sono molto simili a quelli riscontrati in alcuni siti rurali o a basso impatto antropico, come Delaware (USA) e Fiordland (Nuova Zelanda).

#### 4.6 Fattori di arricchimento

Per valutare la possibile origine (crostale, antropica o marina) degli elementi studiati il metodo più comune è quello di usare un marker o indicatore che sia predominante in una sorgente e calcolarne il fattore di arricchimento o “Enrichment Factor (EF)”, ossia il fattore di arricchimento di ogni elemento rispetto alla sua naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale o nell’acqua di mare.

L’origine crostale, antropica o marina del particolato atmosferico viene dedotta utilizzando l’equazione:

$$EF_{sorgente} = \frac{(E/Ind)_{aria}}{(E/Ind)_{sorgente}}$$

dove  $(E/Ind)_{aria}$  è il rapporto tra la concentrazione dell’elemento E e la concentrazione dell’elemento indicatore Ind nell’aerosol, mentre  $(E/Ind)_{sorgente}$  lo è nel materiale sorgente (Rahn et al. 1979; Arnold et al. 1982; Al-Momami et al. 1997; Guerzoni et al. 1997; Chester 2000).

Per valutare se un campione di aerosol ha origine crostale si utilizza l’alluminio come elemento indicatore; il fattore di arricchimento viene, quindi, calcolato secondo questa equazione:

$$EF_{crosta} = \frac{(E / Al)_{aria}}{(E / Al)_{crosta}}$$

dove  $(E/Al)_{aria}$  è il rapporto delle concentrazioni tra l'elemento E e Al nell'aerosol, mentre  $(E/Al)_{crosta}$  è il valore nella sorgente continentale derivato dai valori della composizione elementare media della crosta terrestre (Wedepohl K.H., 1995).

Tab.12 - Composizione media degli elementi nella crosta terrestre superficiale e nell'acqua marina superficiale (Turekian)

Elemento	Concentrazioni nella crosta terrestre (ppm)	Concentrazioni in acqua di mare (ppm)
Al	77440	77440
Na	25670	10800
As	2	$2.6 \cdot 10^{-3}$
Cd	0.102	$11 \cdot 10^{-5}$
Co	11.6	$39 \cdot 10^{-5}$
Cr	35	$2 \cdot 10^{-4}$
Cu	14	$9 \cdot 10^{-4}$
Hg	0.056	$15 \cdot 10^{-5}$
Mn	527	$4 \cdot 10^{-4}$
Ni	18.6	$66 \cdot 10^{-4}$
Pb	17	$3 \cdot 10^{-5}$
Se	0.083	$9 \cdot 10^{-4}$
Ca	29450	411
K	28650	392
Mg	13510	1290

Per tener conto dell'influenza della sorgente marina sulle concentrazioni dei metalli pesanti in aerosol, si considera la concentrazione di Na misurata durante lo stesso periodo di campionamento (Karl K.H., 1968).

Si calcola anche qui il fattore di arricchimento, utilizzando la seguente equazione:

$$EF_{mare} = \frac{(E / Na)_{aria}}{(E / Na)_{mare}}$$

dove  $(E/Na)_{aria}$  è il rapporto delle concentrazioni tra l'elemento E e Na nell'aerosol;

$(E/Na)_{\text{mare}}$  è il rapporto delle concentrazioni dell'elemento E e del Na nell'acqua di mare superficiale

Nella Tabella 12 sono riportate la composizione media della crosta terrestre superficiale secondo Wedepohl (1995) e dell'acqua di mare superficiale secondo Turekian. Applicando la formula ai dati in nostro possesso definiamo gli EF ed il grado di arricchimento degli elementi studiati. I gradi di arricchimento identificano tre classi di elementi: gli elementi che hanno un  $EF_{\text{crosta}}$  compreso tra i valori 1 e 10 sono presenti approssimativamente nelle stesse proporzioni nella litosfera e nell'aerosol e vengono chiamati elementi non arricchiti, non enriched elements (NEEs). Gli elementi con  $EF_{\text{crosta}}$  compreso tra 10 e 100 sono detti elementi intermedi, intermediate elements (IEs), mentre gli elementi con  $EF_{\text{crosta}}$  maggiore di 100 vengono chiamati elementi arricchiti in modo anomalo, "anomalously enriched elements" (AEEs) perchè presentano concentrazioni molto più alte nell'aerosol che nella crosta terrestre.

Applicando la formula ai dati in nostro possesso abbiamo calcolato gli EF degli elementi studiati per valutarne i contributi crostali (Tabella 13) e quelli marini (Tabella 14)

I risultati evidenziano una marcata differenza tra costituenti maggiori e microelementi/metalli in tracce. I primi presentano bassi fattori di arricchimento, indice di sorgenti naturali, in particolare marine.

Per quanto riguarda i microcostituenti e i metalli in tracce, i fattori di arricchimento marino sono molto alti, mentre quelli crostali sono in genere sotto il valore 10. Possiamo quindi ipotizzare un'origine crostale per questi elementi.

I fattori di arricchimento calcolati in questo lavoro evidenziano una netta differenza tra le deposizioni atmosferiche prelevate in prossimità della stazione Mario Zucchelli e quelle prelevate in aree distanti dalla base. Infatti, nel sito di Campo Faraglione e in quello della stazione Mario Zucchelli gli elementi analizzati presentano mediamente fattori di arricchimento più alti rispetto alle altre zone della Terra Vittoria. As, Cd, Hg, Ni, Mn presentano valori di EFs tra 10 e 100, a indicare un possibile contributo antropico. Se presenta valori molto al di sopra di cento e mediamente è alto in tutti i siti studiati. Probabilmente questi alti valori di EF sono dovuti a problemi di contaminazione dei campioni da parte del selenio. Cr, Cu e Pb presentano EFs bassi e quindi derivano



principalmente da sorgenti crostali.

La AWS Lola presenta fattori di arricchimento elevati per alcuni elementi (es. Cd, Se, Mn) molto più elevati dei corrispondenti valori nei siti con più forte impatto antropico. Questo confermerebbe i problemi di contaminazione del campione prelevato in quest'area.

Tab. 13– Fattore di arricchimento e rispettiva classe del grado di arricchimento crostale per gli elementi in tracce studiati nei vari siti della Terra Vittoria

Sito	EF <sub>As</sub>	EF <sub>Cd</sub>	EF <sub>Co</sub>	EF <sub>Cr</sub>	EF <sub>Cu</sub>	EF <sub>Hg</sub>	EF <sub>Ni</sub>	EF <sub>Pb</sub>	EF <sub>Se</sub>	EF <sub>Mn</sub>	EF <sub>Ca</sub>	EF <sub>K</sub>	EF <sub>Mg</sub>
Inexpressible Island	1.3 NEE	4.2 NEE	1.7 10 <sup>-5</sup> NEE	0.2 NEE	0.77 NEE	1.6 NEE	1.4 NEE	0.18 NEE	23 IE	2.1 NEE	3.6 10 <sup>-5</sup> NEE	4 10 <sup>-5</sup> NEE	1 10 <sup>-4</sup> NEE
MZS	26 IE	45 IE	3 10 <sup>-4</sup> NEE	1.8 NEE	5.9 NEE	18 IE	19 IE	1.5 NEE	401 AEE	11 IE	6 10 <sup>-4</sup> NEE	4 10 <sup>-4</sup> NEE	2 10 <sup>-3</sup> NEE
Campo Faraglione	7.7 NEE	11 IE	6.9 10 <sup>-5</sup> NEE	1.2 NEE	2.6 NEE	9.2 NEE	5.6 NEE	0.89 NEE	130 AEE	13 IE	9.1 10 <sup>-5</sup> NEE	5 10 <sup>-5</sup> NEE	7 10 <sup>-5</sup> NEE
Sarao point	19 IE	282 AEE	5 10 <sup>-3</sup> NEE	1.2 NEE	4.8 NEE	16 IE	18 IE	2 NEE	283 AEE	31 IE	5 10 <sup>-4</sup> NEE	1 10 <sup>-4</sup> NEE	2 10 <sup>-4</sup> NEE
Ghiacciaio Priestley	7.3 NEE	7.2 NEE	2 10 <sup>-4</sup> NEE	1 NEE	2.0 NEE	13 IE	8.8 NEE	1.8 NEE	51 IE	5.9 NEE	1 10 <sup>-4</sup> NEE	1 10 <sup>-4</sup> NEE	2 10 <sup>-4</sup> NEE
Edmonson Point	2.4 NEE	4.5 NEE	3 10 <sup>-5</sup> NEE	0.27 NEE	1.5 NEE	2.2 NEE	2.6 NEE	0.32 NEE	14 IE	10 NEE	4.2 10 <sup>-5</sup> NEE	3 10 <sup>-5</sup> NEE	6.7 10 <sup>-5</sup> NEE
Cape King	2.4 NEE	0.5 NEE	2 10 <sup>-5</sup> NEE	0.24 NEE	0.81 NEE	1.5 NEE	0.35 NEE	0.28 NEE	15 IE	21 IE	1.9 10 <sup>-5</sup> NEE	4.2 10 <sup>-5</sup> NEE	1.3 10 <sup>-5</sup> NEE
Cape Phillips	0.5 NEE	0.5 NEE	5 10 <sup>-6</sup> NEE	0.06 NEE	0.11 NEE	1.0 NEE	0.55 NEE	0.04 NEE	3.9 NEE	3.3 NEE	1.4 10 <sup>-5</sup> NEE	6 10 <sup>-6</sup> NEE	1.9 10 <sup>-5</sup> NEE

Tab.14 – Fattore di arricchimento e rispettiva classe del grado di arricchimento marino per gli elementi in tracce studiati nei vari siti della Terra Vittoria

Sito	EF <sub>As</sub>	EF <sub>Cd</sub>	EF <sub>Co</sub>	EF <sub>Cr</sub>	EF <sub>Cu</sub>	EF <sub>Hg</sub>	EF <sub>Ni</sub>	EF <sub>Pb</sub>	EF <sub>Se</sub>	EF <sub>Mn</sub>	EF <sub>Ca</sub>	EF <sub>K</sub>	EF <sub>Mg</sub>
Inexpressible Island	1 10 <sup>3</sup>	6 10 <sup>3</sup>	0.9	52 10 <sup>3</sup>	21 10 <sup>3</sup>	1 10 <sup>3</sup>	6 10 <sup>3</sup>	17 10 <sup>4</sup>	3 10 <sup>3</sup>	49 10 <sup>5</sup>	4 10 <sup>-3</sup>	5 10 <sup>-3</sup>	2 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	NEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE
MZS	5 10 <sup>3</sup>	10 10 <sup>3</sup>	2.5	82 10 <sup>3</sup>	24 10 <sup>3</sup>	1 10 <sup>3</sup>	13 10 <sup>3</sup>	21 10 <sup>4</sup>	9 10 <sup>3</sup>	37 10 <sup>5</sup>	1 10 <sup>-2</sup>	8 10 <sup>-3</sup>	5 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	IE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE
Campo Faraglione	29 10 <sup>3</sup>	52 10 <sup>3</sup>	10	10 10 <sup>5</sup>	20 10 <sup>4</sup>	16 10 <sup>3</sup>	77 10 <sup>3</sup>	24 10 <sup>5</sup>	59 10 <sup>3</sup>	866 10 <sup>5</sup>	3 10 <sup>-2</sup>	2 10 <sup>-2</sup>	4 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	NEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE
Sarao point	46 10 <sup>3</sup>	81 10 <sup>4</sup>	460	67 10 <sup>4</sup>	23 10 <sup>3</sup>	19 10 <sup>3</sup>	15 10 <sup>4</sup>	36 10 <sup>5</sup>	81 10 <sup>3</sup>	1 10 <sup>8</sup>	0.1	3 10 <sup>-2</sup>	7 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE
Ghiacciaio Priestley	12 10 <sup>3</sup>	15 10 <sup>3</sup>	14.6	39 10 <sup>4</sup>	74 10 <sup>3</sup>	10 10 <sup>3</sup>	57 10 <sup>3</sup>	23 10 <sup>5</sup>	10 10 <sup>3</sup>	180 10 <sup>5</sup>	2 10 <sup>-2</sup>	2 10 <sup>-2</sup>	4 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	IE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE
Edmonson Point	9 10 <sup>3</sup>	20 10 <sup>3</sup>	4.6	22 10 <sup>4</sup>	11 10 <sup>4</sup>	3 10 <sup>3</sup>	35 10 <sup>3</sup>	89 10 <sup>4</sup>	6 10 <sup>3</sup>	670 10 <sup>5</sup>	1 10 <sup>-2</sup>	12 10 <sup>-3</sup>	3 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	NEE	AEE	AEE		AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE
Cape King	24 10 <sup>3</sup>	5 10 <sup>3</sup>	11	55 10 <sup>4</sup>	16 10 <sup>4</sup>	7 10 <sup>3</sup>	12 10 <sup>3</sup>	20 10 <sup>5</sup>	18 10 <sup>3</sup>	3 10 <sup>8</sup>	1 10 <sup>-2</sup>	4 10 <sup>-2</sup>	2 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	IE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE
Cape Phillips	10 10 <sup>3</sup>	12 10 <sup>3</sup>	4	29 10 <sup>4</sup>	47 10 <sup>3</sup>	9 10 <sup>3</sup>	40 10 <sup>3</sup>	53 10 <sup>4</sup>	9 10 <sup>3</sup>	1 10 <sup>8</sup>	3 10 <sup>-2</sup>	1 10 <sup>-2</sup>	5 10 <sup>-3</sup>
	AEE	AEE	NEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	AEE	NEE	NEE	NEE

**EF**

#### 4.7 Importanza delle deposizioni atmosferiche

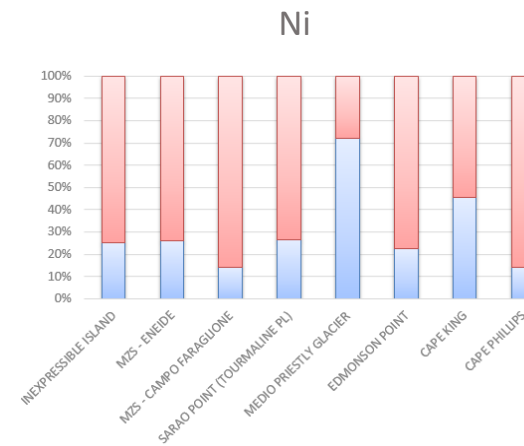
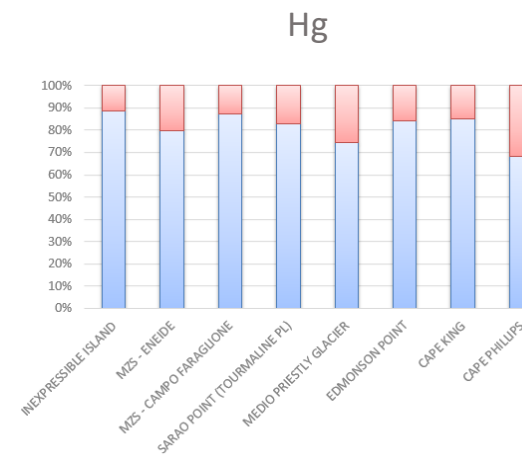
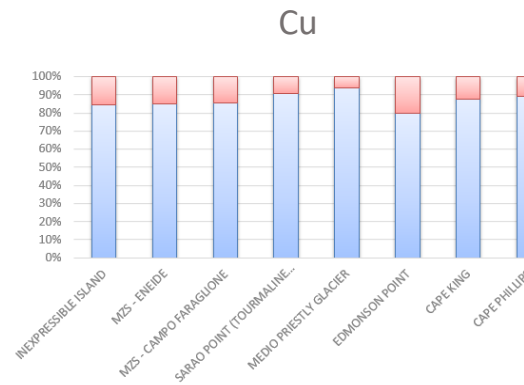
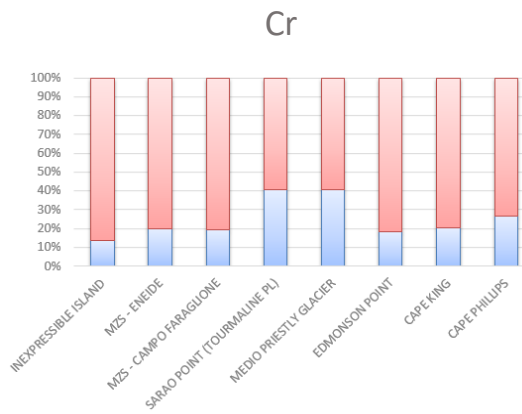
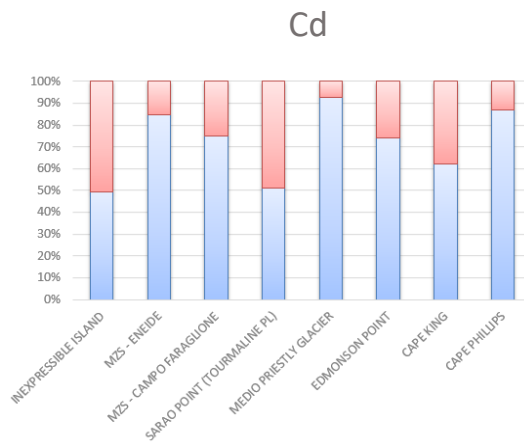
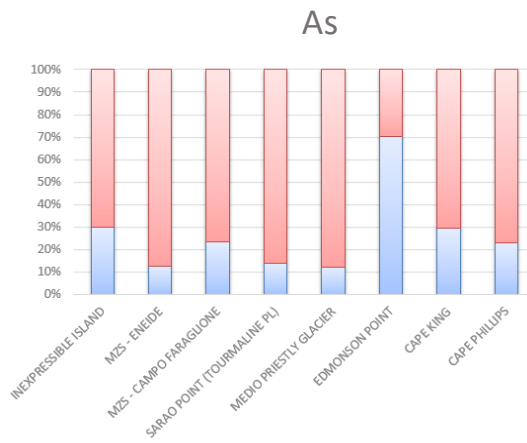
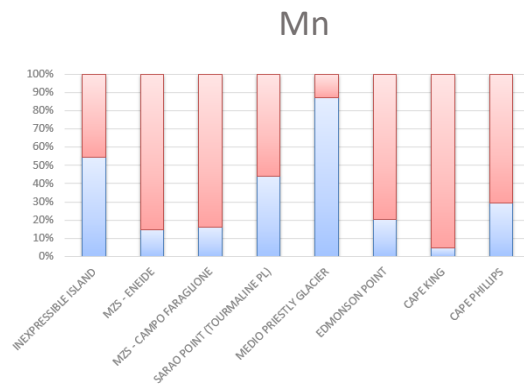
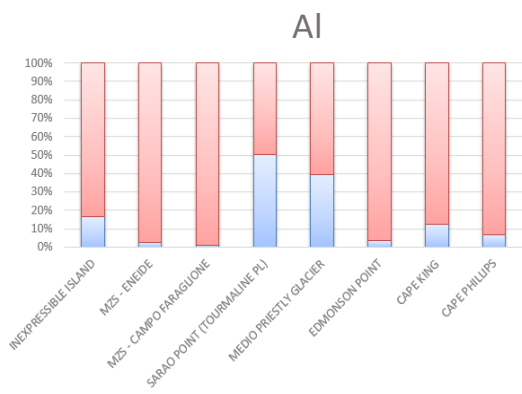
Per alcuni microelementi e metalli in tracce è stata effettuata una separazione solubile/insolubile delle deposizioni atmosferiche raccolte. Le deposizioni atmosferiche sono calcolate come somma della frazione solubile in acqua e della frazione insolubile in acqua di ogni singolo elemento studiato. I valori delle due frazioni e i rispettivi contributi al flusso totale sono riportati in Fig.66.

La frazione insolubile in acqua degli elementi Al, Mn, As, Ni e Cr, ascrivibile principalmente al contributo crostale (Wedepohl K.H, 1995) è predominante con percentuali che variano (dal 60% al 90% rispetto al totale) a seconda della posizione geografica e del metallo. Cd, Cu e Hg sono, invece, maggiormente concentrati nella frazione solubile, con valori che oscillano tra il 50% e il 90% rispetto al totale (Fig.65). La distribuzione di Cd, Cu e Hg nella frazione solubile è in accordo con altri studi effettuati sull'evoluzione stagionale del PM10 presso Campo Faraglione, sito storico di monitoraggio del particolato atmosferico (Annibaldi et al., 2007; Guidi, 2016). Per questi metalli è stato ipotizzato un contributo dell'aerosol marino, dato che la loro concentrazione atmosferica tende a aumentare in corrispondenza della rottura del pack marino.

La conoscenza della distribuzione dei metalli in tracce nelle frazioni solubile e insolubile in acqua è estremamente importante dal punto di vista ambientale, in quanto metalli presenti maggiormente nella frazione solubile avranno maggiore probabilità di entrare nelle reti alimentari ed essere più pericolosi per gli organismi, in quanto più biodisponibili dei metalli presenti nella frazione insolubile.

Alcuni metalli in tracce (Fe, Zn, Co) sono necessari per la crescita del fitoplancton e la loro disponibilità è fondamentale poiché influisce sulla produttività primaria, e quindi sul potenziale degli oceani di sequestrare il carbonio. Tuttavia, alcuni oligoelementi presenti nella deposizione atmosferica possono anche essere tossici per gli organismi marini e influenzare negativamente le funzioni metaboliche del fitoplancton. Numerosi studi effettuati in laboratorio su colture in vitro (Verweij et al., 1992; Perez et al., 2010) hanno dimostrato che concentrazioni in acqua di mare pari a  $0.001-0.1 \text{ nmol L}^{-1}$  per  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $1-5 \text{ nmol L}^{-1}$  per  $\text{Cd}^{2+}$  and  $<0.1 \text{ nmol L}^{-1}$  for  $\text{Pb}^{2+}$  possono essere tossici e/o letali per cianobatteri e molte specie fitoplanctoniche.

Anche l'impatto della tossicità del Hg sugli animali avviene principalmente attraverso la dieta. Il Phylum più esposto all'elemento è quello dei pesci, con effetti che possono essere: riduzione della fertilità e della crescita, anomalie comportamentali e la morte.



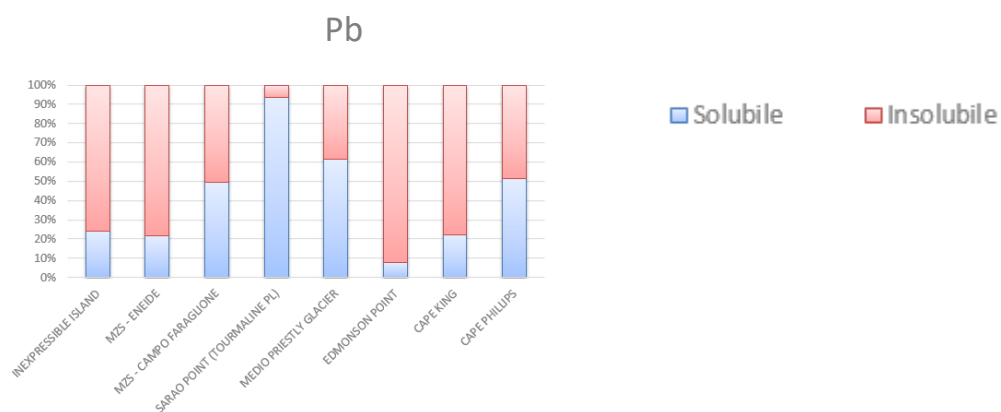


Fig. 66 – Contributo della frazione solubile e insolubile sulla deposizione totale degli elementi in traccia.

## 5. CONCLUSIONI

Il lavoro svolto in questa tesi ha permesso di ottenere informazioni sulla concentrazione e composizione chimica dell'aerosol antartico.

I risultati preliminari sulle deposizioni atmosferiche, misurate lungo la Terra Vittoria, hanno evidenziato un significativo contributo delle attività antropiche presso la stazione Mario Zucchelli, che mostra i valori più alti dei flussi deposizionali. Interessante è il risultato mostrato nel ghiacciaio Priestley (*AWS Zoraida*) dove, nonostante la vicinanza alla stazione Mario Zucchelli (circa 80 km), il flusso di deposizione dell'aerosol ( $0.38 \pm 0.02 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) risulta essere il più basso tra tutti i siti. La stazione AWS Zoraida si trova all'interno di un ghiacciaio dove si incanalano venti catabatici molto forti: tale orografia potrebbe aver contribuito a deposizioni atmosferiche meno consistenti.

Nelle stazioni dove è stato possibile valutare una variazione intra-stagionale, inoltre, i risultati sono coerenti e confermano un aumento delle deposizioni atmosferiche durante l'estate australe soprattutto nei siti della Stazione Mario Zucchelli e di Edmonson Point. L'aumento stagionale potrebbe essere legato a due eventi principali che caratterizzano queste aree: (1) la rottura del pack marino che rilascia in atmosfera notevoli quantità di spray marino (e quindi di elementi tipicamente "marini" come Na, Ca, K e Mg) e (2) l'intensificarsi di deposizioni nevose soprattutto nella prima metà di gennaio.

I fattori di arricchimento calcolati per i vari elementi studiati nei vari siti di campionamento evidenziano un significativo impatto antropico nelle aree in cui è maggiore la presenza umana (Stazione Mario Zucchelli e Campo Faraglione). I costituenti maggiori (Ca, K, Mg) mostrano una sorgente tipicamente marina. Metalli come Mn, As, Cd, Hg, Ni presentano un arricchimento intermedio e quindi un possibile contributo antropico, mentre Cr, Cu e Pb sembrano derivare principalmente da sorgenti crostali.

Sebbene i meccanismi di trasporto su larga scala contribuiscano alla presenza di elementi in tracce anche in un continente come l'Antartide, dove la presenza umana più vicina si trova a ~3000km di distanza, il confronto con i valori in altre aree del pianeta ha evidenziato una forte differenza con i siti antropizzati dove si riscontrano valori fino a tre ordini di grandezza superiori.

Negli anni, però, gli effetti della globalizzazione e le emissioni dovute all'attività umana stanno modificando intensamente anche ambienti remoti: flussi deposizionali di alcuni metalli risultano essere un ordine di grandezza più alti dei valori misurati negli



anni '80 e '90 nella stessa zona. Si tratta di risultati preliminari che richiedono un maggiore approfondimento al fine di comprendere meglio i processi di rimozione degli inquinanti dall'atmosfera e il loro impatto sugli ecosistemi terrestri e marini. Nonostante alcuni valori più alti che necessitano di ulteriori analisi, i flussi deposizionali degli elementi studiati possono essere considerati come valori di fondo naturali del particolato atmosferico.

Lo studio ulteriore della composizione chimica delle deposizioni atmosferiche potrà fornire un quadro generale e più completo sulla distribuzione spaziale e stagionale del particolato atmosferico in Antartide, sulle possibili sorgenti dei contaminanti, sui meccanismi di trasporto a brevi e lunghe distanze e sui processi di rimozione.

## BIBLIOGRAFIA

- Adrian Luckman, “I’ve studied Larsen C and its giant iceberg for years – it’s not a simple story of climate change” *The Conversation*, 2017
- Al-Momani I.F., Güllü G., Ölmez I., Örtel E., Sirin G., Tuncel G., “Chemical composition of eastern Mediterranean aerosol and precipitation: Indications of long-range transport”, *Pure and Applied Chemistry, The Scientific Journal of IUPAC*, 69 (1997) 41-46
- Amodio. M.. Catino. S.. Dambruoso. P. R.. De Gennaro. G.. Di Gilio. A.. Giungato. P.. & Tutino. M. (2014). Atmospheric deposition: sampling procedures. analytical methods. and main recent findings from the scientific literature. *Advances in Meteorology*. 2014.
- Andreae M.O., Crutzen P.J., “Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry”, *Science*, 276 (1997) 1052-1058.
- Annibaldi. A.. Truzzi. C.. Illuminati. S.. & Scarponi. G. (2010). Direct gravimetric determination of aerosol mass concentration in central Antarctica. *Analytical chemistry*. 83(1). 143-151.
- Annibaldi. A.. Truzzi. C.. Illuminati. S.. Bassotti. E.. & Scarponi. G. (2007). Determination of water-soluble and insoluble (dilute-HCl-extractable) fractions of Cd. Pb and Cu in Antarctic aerosol by square wave anodic stripping voltammetry: distribution and summer seasonal evolution at Terra Nova Bay (Victoria Land). *Analytical and bioanalytical chemistry*. 387(3). 977-998
- Arnold M., Seghaier A., Martin D., Buat-Ménard P., Chesselet R., “Géochimie de l’aérosol marin de la Méditerranée Occidentale”, *Workshop on Pollution of the Mediterranean*, (1982) 27-37
- Aysen Muezzinoglu, Sibel Cukurluoglu Cizmecioglu, “Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area”, *Atmospheric Research*, Volume 81, Issue 1, 2006, Pages 1-16
- Buldini. P. L.. Ricci. L.. & Sharma. J. L. (2002). Recent applications of sample preparation techniques in food analysis. *Journal of Chromatography A*. 975(1). 47-70.
- Chance, Rosie & Jickells, Timothy & Baker, Alex. (2015). Atmospheric trace metal concentrations, solubility and deposition fluxes in remote marine air over the south-east Atlantic. *Marine Chemistry*. 95. 10.1016/j.marchem.2015.06.028.

- Chester R., “Marine geochemistry”, Blackwell Science, UK, (2000) 506.
- Clem, KR, Fogt, RL, Turner, J. *et al.* Record di riscaldamento al Polo Sud negli ultimi tre decenni. *Nat. Clim. Chang.* **10**, 762–770 (2020)
- Colbeck I., “Environmental Chemistry of Aerosols”, Blackwell Publishing, (2008).
- Delphine Lannuzel, Andrew R. Bowie, Pier C. van der Merwe, Ashley T. Townsend, Véronique Schoemann, “Distribution of dissolved and particulate metals in Antarctic sea ice”, *Marine Chemistry*, Volume 124, Issues 1–4, 2011,
- Delphine Lannuzel, Andrew R. Bowie, Pier C. van der Merwe, Ashley T. Townsend, Véronique Schoemann, “Distribution of dissolved and particulate metals in Antarctic sea ice”, *Marine Chemistry*, Volume 124, Issues 1–4, 2011, Pages 134-146
- Dick. A. L. (1991). Concentrations and sources of metals in the Antarctic Peninsula aerosol. *Geochimica et cosmochimica acta.* **55**(7). 1827-1836
- Duffus, J.H. (2002), “Heavy metals” a meaningless term, *Pure Appl. Chem.*, **74**(5), 793-807
- E.W. Wolff, C. Barbante, S. Becagli, M. Bigler, C.F. Boutron, E. Castellano, M. de Angelis, U. Federer, H. Fischer, F. Fundel, M. Hansson, M. Hutterli, U. Jonsell, T. Karlin, P. Kaufmann, F. Lambert, G.C. Littot, R. Mulvaney, R. Röthlisberger, U. Ruth, M. Severi, M.L. Siggaard-Andersen, L.C. Sime, J.P. Steffensen, T.F. Stocker, R. Traversi, B. Twarloh, R. Udisti, D. Wagenbach, A. Wegner, “Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core”, *Quaternary Science Reviews*, Volume 29, Issues 1–2, 2010, Pages 285-295, ISSN 0277-3791
- Fernández-Olmo, I., Puente, M. & Irabien, A. A comparative study between the fluxes of trace elements in bulk atmospheric deposition at industrial, urban, traffic, and rural sites. *Environ Sci Pollut Res* **22**, 13427–13441 (2015).
- G. Scarponi, C. Barbante, C. Turetta, A. Gambaro, P. Cescon “Chemical Contamination of Antarctic Snow: The Case of Lead”, *Microchemical Journal*, Volume 55, Issue 1, 1997
- Gieré. R.. & Querol. X. (2010). Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements.* **6**(4). 215-222.

- Guerzoni S., Molinaroli E., Chester R., “Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications”, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 44 (1997) 631-654.
- Horstmann. M.. & McLachlan. M. S. (1997). Sampling bulk deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Atmospheric Environment*. 31(18). 2977-2982.
- <https://www.focus.it/>
- ISSN 1123-3117 Rapporti ISTISAN 06/38
- JH Shim, YC Kang, MW Han, DS Kim, Chung, Lee “Seasonal variations of settling particles and metal fluxes at a nearshore site of Marian Cove, King George Island, Antarctica, 2002
- Kelly. F. J.. & Fussell. J. C. (2012). Size. source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric environment*. 60. 504-526
- King, JC e J. Turner (1997), *Antarctic Meteorology and Climatology*, 425pp., Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K.
- Langner. M.. Draheim. T.. & Endlicher. W. (2011). Particulate Matter in the Urban Atmosphere: Concentration. Distribution. Reduction—Results of Studies in the Berlin Metropolitan Area. In *Perspectives in Urban Ecology* (pp. 15-41). Springer. Berlin. Heidelberg.
- Lonati. G. (2007). La composizione del particolato atmosferico. *Inquinamento*. 49(92). 72-74.
- Marconi A. “Polveri, fumi e nebbie aerodispersi: criteri e sistemi di campionamento”, *Il rischio chimico negli ambienti di lavoro*, Lazzaretti G., Govoni C. (Ed.), (1996).
- Maynard R.L., Howard V.L., “Particulate matter: Properties and effects upon health”, Oxford: Bios Scientific Publishers, (1999).
- Mészáros E., “Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry”, *Acad.*, (1999).
- O. Connan, D. Maro, D. Hébert, P. Roupsard, R. Goujon, B. Letellier, S. Le Cavalier, “Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) in a rural wetland site, Marais Vernier, France”, *Atmospheric Environment*, Volume 67, 2013
- P. Vallelonga, P. Gabrielli, E. Balliana, A. Wegner, B. Delmonte, C. Turetta, G. Burton, F. Vanhaecke, K.J.R. Rosman, S. Hong, C.F. Boutron, P. Cescon, C. Barbante,

- “Lead isotopic compositions in the EPICA Dome C ice core and Southern Hemisphere Potential Source Areas”, *Quaternary Science Reviews*, Volume 29, Issues 1–2, 2010.
- Rahn K.A., Borys R.D., Shaw G.E., Schütz L., Jaenicke R., “Long range impact of desert aerosol on atmospheric chemistry: two examples”, *Saharan Dust: Mobilization, Transport, Deposition*. Morales C. (ed.), (1979) 243-266.
  - Rossini. P.. Guerzoni. S.. Molinaroli. E.. Rampazzo. G.. De Lazzari. A.. & Zancanaro. A. (2005). Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: part I. Fluxes of metals. nutrients and organic contaminants. *Environment International*. 31(7). 959-974.
  - Seinfeld J.H., Pandis S.N., “Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change”, A Wiley-Interscience Publication, (1998) 1326
  - Silvia Becagli, Claudio Scarchilli, Rita Traversi, Uri Dayan, Mirko Severi, Daniele Frosini, Vito Vitale, Mauro Mazzola, Angelo Lupi, Silvia Nava, Roberto Udisti “Study of present-day sources and transport processes affecting oxidised sulphur compounds in atmospheric aerosols at Dome C (Antarctica) from year-round sampling campaigns” , *Atmospheric Environment*, Volume 52, 2012, Pages 98-108
  - Smichowski P., Polla G., Gómez D. “Metal Fractionation of Atmospheric Aerosols via Sequential Chemical Extraction”, *Anal Bioanal Chem.*, 381 (2005) 302-316.
  - Truzzi. C.. Lambertucci. L.. Illuminati. S.. Annibaldi. A.. & Scarponi. G. (2005). Direct gravimetric measurements of the mass of the Antarctic aerosol collected by high volume sampler: PM10 summer seasonal variation at Terra Nova Bay. *Annali di Chimica: Journal of Analytical. Environmental and Cultural Heritage Chemistry*. 95(11-12). 867-876.
  - Tseren-Ochir Soyol-Erdene, Youngsook Huh, Sungmin Hong, and Soon Do Hur, A 50-Year Record of Platinum, Iridium, and Rhodium in Antarctic Snow: Volcanic and Anthropogenic Sources, 2011, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 14, 5929–5935
  - Tuohy, A. , Bertler, N. , Neff, P. , Edwards, R. , Emanuelsson, D. , Beers, T. , e Mayewski, P. ( 2015 ), Transport and deposition of heavy metals in the Ross Sea Region , Antarctica , *J. Geophys. Res. Atmos.* , 120 , 10.996 - 11.011
  - Wadhams P., *Addio ai ghiacci, Boringhieri, Torino, 2017-2019*

- Weller R, Wöltjen J, Piel C, Resenberg R, Wagenbach D, König-Langlo G, Kriews M. Tellus, “Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer station, Antarctica” 60B (2008) 742
- [www.mna.it](http://www.mna.it)