

Università degli studi di Firenze  
Scuola di Scienze Matematiche, Fisiche e  
Naturali

Corso di laurea Triennale in Chimica

Caratterizzazione della componente ionica  
dell'aerosol atmosferico in Artide (Isole Svalbard):  
sorgenti e processi di trasporto.

Characterization of the ionic component of  
atmospheric aerosol in arctic (Svalbard Isles):  
sources and transport processes.

Candidato: Rossi Andrea Maria

Relatore: Dr. Rita Traversi

Correlatore: Dr Silvia Becagli

Anno Accademico 2012/2013

# INDICE

<b>Capitolo 1:</b> Introduzione	pag. 1
<b>Capitolo 2:</b> Metodologie	pag. 5
2.1: Il Campionamento	pag. 5
2.2: Metodologia Analitica	pag. 7
2.2.1: Trattamento dei filtri	pag. 7
2.2.2: Cromatografia Ionica	pag. 8
<b>Capitolo 3:</b> Risultati e discussioni	pag. 19
3.1: Particolato primario	pag. 20
3.2: Spray marino	pag. 21
3.3: Sorgente crostale	pag. 31
3.4: Sorgente marina secondaria, composti ossidati dello zolfo, sorgente biogenica e antropica	pag. 40
3.5: Sorgente biomass burning	pag. 46
<b>Capitolo 4:</b> Conclusioni	pag. 50
<b>Bibliografia</b>	pag. 53

# 1 INTRODUZIONE

I modelli climatici, configurati per le previsioni degli effetti sul clima prossimo futuro dell'attuale fase di riscaldamento globale, rivelano un'elevata sensibilità del sistema climatico alle variazioni del bilancio di energia radiante. Mentre una buona conoscenza dei processi radiativi dei gas serra appare essere oramai acquisita, una larga incertezza accompagna la comprensione del ruolo esercitato dagli aerosol atmosferici generati da sorgenti naturali e antropiche (IPCC, 2007). L'aerosol atmosferico è in grado di interagire in modo diretto o indiretto con la radiazione solare. Gli effetti diretti sono imputabili a processi di assorbimento o di scattering della radiazione solare incidente o uscente, mentre gli effetti indiretti sono correlabili alla capacità delle particelle di aerosol di agire come nuclei di condensazione delle nubi (CCN), variando l'albedo della superficie terrestre (radiazione entrante) e della troposfera (radiazione uscente), controllando la concentrazione atmosferica di un importante gas serra come il vapore acqueo e influenzando sul ciclo idrogeologico globale. Sebbene sia noto che gli effetti diretti degli aerosol alle alte latitudini siano piccoli, a causa della bassa elevazione del sole e l'elevato albedo superficiale dovuto alla copertura di neve e ghiaccio che aumentano l'effetto di assorbimento o scattering del particolato (Chylek and Coakley, 1974; Randles et al., 2004), Shindell and Faluvegi (2009) attribuiscono un incremento di temperatura di 1.1 °C, su un totale aumento di 1.5 °C in Artide negli ultimi trenta anni, a variazioni nella composizione dell'aerosol regionale, un contributo maggiore di quello dovuto ai gas serra. Tale variazione è attribuita alle maggiori emissioni antropiche in Asia, che hanno aumentato la deposizione di black carbon (BC) in Artide, nonostante la diminuzione delle emissioni di solfati e di BC in Europa e negli Stati Uniti. Una corretta comprensione dell'effetto indiretto dell'aerosol è di fondamentale importanza nella modellistica climatica, anche in considerazione del fatto che l'efficienza nella formazione dei CCN segue un comportamento non-lineare. In regioni caratterizzate da elevati carichi di particolato, la formazione delle nubi non dipende in maniera elevata dalla concentrazione atmosferica di aerosol, mentre in atmosfere delle regioni polari, con modeste concentrazioni di particolato, la nucleazione delle goccioline di nube è fortemente dipendente dalle variazioni (stagionali, periodiche o casuali) della

concentrazione dell'aerosol atmosferico, costituendo i CCN il maggior fattore limitante. Inoltre, la capacità di fornire CCN dipende grandemente dalla natura superficiale (dimensione, forma, superficie specifica - Dusek et al., 2006) e dalle caratteristiche chimiche (solubilità e igroscopicità - Baltensperger et al., 2002; Hegg et al., 2006; e.g. le particelle minerali sono meno attive di quelle provenienti da spray marino o da emissioni biogeniche marine) e chimico-fisiche (e.g. presenza di sostanze di origine naturale o antropica ad azione tensioattiva) delle particelle. Una ulteriore complicazione è dovuta al fatto che particelle di aerosol sono spesso costituite da una miscela di differenti composti chimici (e.g., Murphy and Thomson, 1997a, 1997b; Friedman et al., 2009). Infine, le emissioni nell'atmosfera di gas e particelle da attività antropica perturbano grandemente i sistemi naturali, potendo agire sia come fattore di amplificazione dell'attuale riscaldamento globale, aumentando la capacità di assorbimento radiativo dell'atmosfera (e.g. BC), che come fattore mitigante (raffreddamento), permettendo una maggiore riflettività della troposfera rispetto alla radiazione solare per processi di scattering (Penner et al., 1998; Bond and Bergstrom, 2006). È da tenere presente, infine, che le variazioni di albedo nelle regioni polari assumono una connotazione peculiare rispetto a tutte le altre regioni della Terra. Infatti, l'elevato valore dell'albedo superficiale (circa 0.9) dovuto alla presenza di superfici coperte di neve, può diminuire in presenza di un aerosol atmosferico, a causa della minore riflettività del suo particolato. Lo stesso tipo di aerosol, invece, potrebbe portare ad un aumento dell'albedo in aree differenti, come la superficie oceanica libera e le aree forestali, caratterizzate da un albedo decisamente inferiore. Il forcing climatico degli aerosol in Artide dipende grandemente dalla loro variabilità stagionale in termini di concentrazione, composizione e distribuzione dimensionale; tali fattori sono correlati alle variazioni dell'intensità delle emissioni, dell'efficienza dei processi di trasporto e dell'attività fotochimica dell'atmosfera (Eneroth et al., 2003). Le concentrazioni di aerosol Artico sono maggiori durante il tardo inverno ed in primavera, quando risultano essere più efficienti i processi di trasporto di masse di aria provenienti dalle aree antropizzate a più basse latitudini e risulta più frequente la formazione del "ArcticHaze" (Barrie, 1986; Shaw, 1995; Jaeschke et al., 1999, Heintzenberg, 1980, Treffeisen et al., 2005). L'Arctic haze è un fenomeno che si manifesta come una foschia bruno-rossastra nelle regioni artiche, essenzialmente dovuto alla presenza di elevate concentrazioni atmosferiche di inquinanti. I fattori che determinano l'inusuale

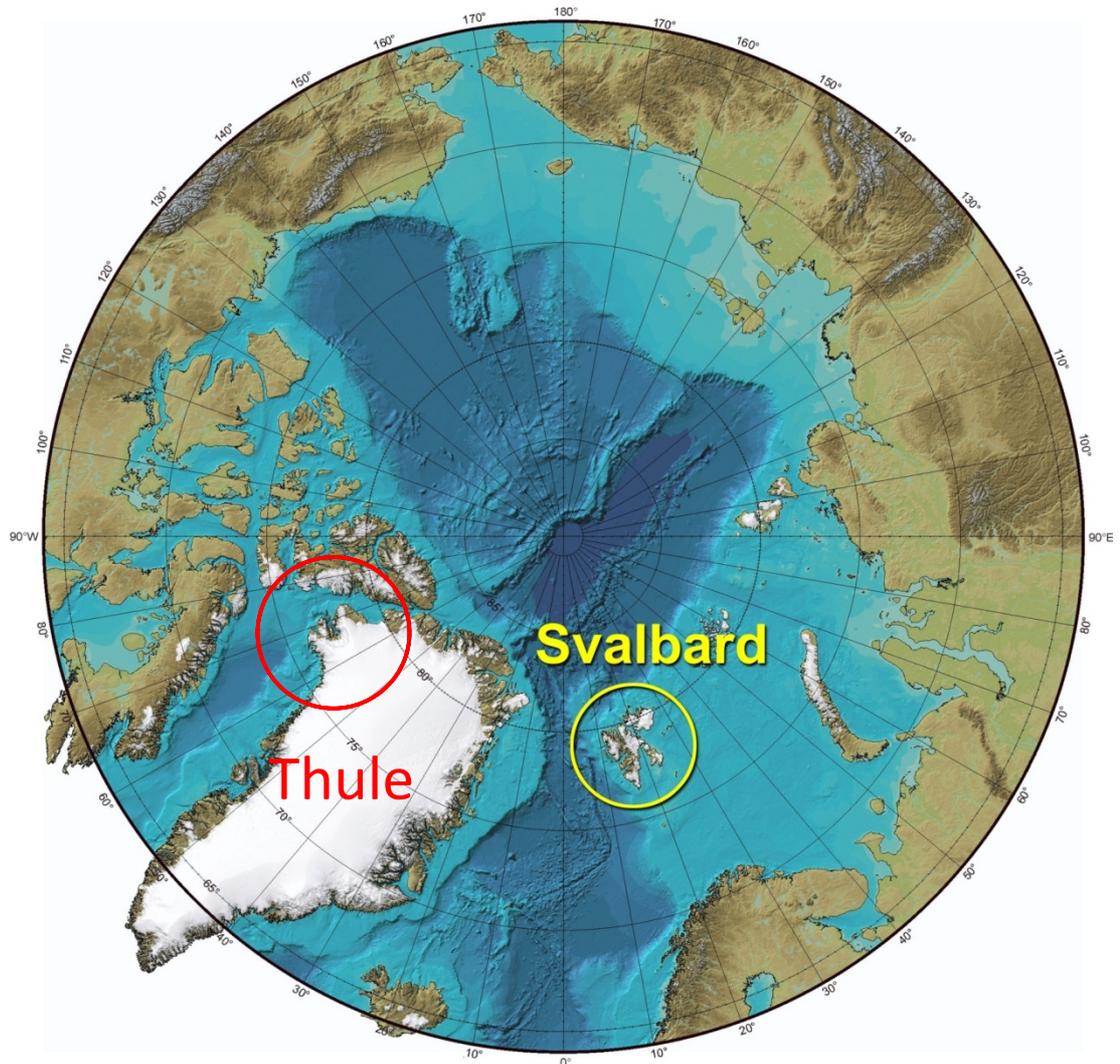
persistenza dei contaminanti nell'aria si presentano soprattutto in primavera a causa delle rigide condizioni climatiche, della elevata stratificazione degli strati più bassi della troposfera e dalla bassa frequenza delle precipitazioni (Quinn et al., 2007). Altri importanti contributi alle concentrazioni di gas e particolato in Artide possono derivare, in tarda primavera ed estate, dalle emissioni degli incendi delle foreste boreali (e.g., Dibb et al., 1996, Koch and Hansen, 2005; Stohl et al., 2006), che sono ritenuti responsabili per una larga parte delle deposizioni di BC sul manto nevoso (Hegg et al., 2009). Tali deposizioni giocano un ruolo importante come agenti di forzatura climatica, in quanto la presenza di particelle che assorbono fortemente la luce solare aumentando la velocità di fusione della neve (Flanner et al., 2007). Warneke et al. (2010) hanno stimato che le concentrazioni primaverili di BC e aerosol organici, derivanti da processi di combustione di biomasse in Russia (Soja et al., 2004), possono raddoppiare i valori misurati in inverno (Flanner et al., 2009). Queste evidenze hanno dimostrato che la forzatura climatica del BC depositato sulla neve superficiale in Artide è maggiore di quanto precedentemente supposto e che le sue emissioni dovrebbero essere fortemente controllate e mitigate. Le proprietà chimiche degli aerosol artici sono state studiate in vari siti (Alaska, Groenlandia, regioni artiche europee, Oceano artico - Richard et al., 2002a; Richard et al., 2002b; Drab et al., 2002; Heintzenberg et al., 2004; Dibb et al., 2007; Teinilä et al., 2003; Teinilä et al., 2004; Strom et al., 2003). Nonostante questo sforzo scientifico, a causa della limitata disponibilità di siti di osservazione e della difficoltà di condurre misure dirette e campionamenti per lunghi periodi e durante tutto l'arco annuale in regioni con severe condizioni climatiche e non indifferenti difficoltà logistiche, rimane ancora largamente incompleta la conoscenza di come gli aerosol sono trasportati dalle aree sorgente alla troposfera artica e come tali aerosol possano influenzare la chimica dell'atmosfera ed il clima artico. Pertanto, l'ottenimento di informazioni sulle sorgenti, le trasformazioni atmosferiche e i processi di trasporto degli aerosol nelle regioni Artiche, così come sulle variazioni spaziali e temporali della loro composizione chimica e distribuzione dimensionale, è riconosciuto costituire un obiettivo di grande rilevanza dalla comunità scientifica internazionale (International Polar Year 2007-2008, ICSU IPY 2007-2008 Planning Group 2004, International Council for Science). In questo Lavoro di Tesi ci siamo occupati di due siti artici Thule e Ny-Alesund, concentrandoci sui dati e sulle deduzioni che si possono trarre dall'analisi di anioni e cationi organici e inorganici per definire un andamento

stagionale di alcune sostanze o per comprendere le cause e le trasformazioni che possono portare alla presenza massiccia di alcuni componenti dell'aerosol. Nel nostro lavoro di tesi abbiamo cercato di comprendere sia le sorgenti sia processi di trasporto dell'aerosol atmosferico, che raggiunge le regioni polari ,che potessero giustificare quando la presenza,quando il valore della concentrazione di ogni singola specie analizzata.

## **2 METODOLOGIE**

### **2.1 Il campionamento**

I campioni di aerosol analizzati in questo lavoro di tesi provengono da due zone artiche Ny-Alesund e Thule (fig 1). Ny-Alesund ( $11.6^{\circ}$  E,  $78.6^{\circ}$  N) è un insediamento nell'isola di Spitsbergen in Norvegia; d'estate raggiunge i 200 abitanti, mentre, in inverno, conta solo 30 residenti, per lo più ricercatori delle varie basi scientifiche che ospita. Ny-Alesund si trova in quella che un tempo veniva chiamata "Baia del Re", luogo di partenza della spedizione di Nobile in dirigibile, ed è per questo che la base italiana prende il nome di BASE ARTICA DIRIGIBILE ITALIA. Il fiordo che lo bagna si sgela piuttosto rapidamente (all'incirca nella seconda metà di maggio) per opera della corrente di Norvegia che raggiunge l'isola mitigandone il clima; le temperature invernali si aggirano intorno ai  $-20^{\circ}\text{C}$  e i  $-30^{\circ}\text{C}$ , ma rendendolo, allo stesso tempo, instabile e nebbioso. Thule ( $281.2^{\circ}$  E  $76.5^{\circ}$ N) è un piccolo villaggio, di circa 750 abitanti, sulla costa prospiciente lo stretto di Nares, dove si trova una base militare USA. Il periodo di campionamento, preso in esame in questo lavoro di tesi, è diverso nei due siti; in particolare a Ny-Alesund dal 15 marzo 2010 al 23 settembre 2010. A Thule, invece, dal 17 gennaio 2010 al 14 aprile 2011. E' interessante notare che: poiché, in quelle zone, dal 20 aprile al 20 agosto il sole non tramonta mai, mentre dal 28 ottobre al 14 febbraio il sole non sorge mai, la campagna di campionamento a Ny-Alesund è stata effettuata, quasi interamente con luce totale, mentre il campionamento a Thule comprende sia i mesi di luce che i mesi di buio. I campionamenti di particolato atmosferico sono stati effettuati tramite un campionatore Tecora SkyPost. Un sistema di sostituzione sequenziale delle membrane filtranti, con 16 filtri di autonomia, unitamente al controllo elettronico del flusso, permette il campionamento continuo del particolato atmosferico per 16 giorni consecutivi senza alcun intervento dell'operatore, cosa assai utile in zone con situazioni climatiche particolarmente rigide come quelle in esame.



**Figura 2.1** Mappa geografica dei siti in esame.

Lo strumento campiona particolato atmosferico con teste di prelievo PM10 operanti al flusso di  $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $38.33 \text{ l}/\text{min}$ ) come da specifiche della norma EN12341 che prevede un'efficienza nominale di penetrazione del 50% per particelle con diametro aerodinamico di  $10 \text{ }\mu\text{m}$  quando utilizzato ad una portata volumetrica di  $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$ . Durante il prelievo vengono, continuamente, monitorate la portata (in condizioni attuali e in condizioni standard), la pressione atmosferica, la perdita di carico del filtro (come pressione differenziale ai lati del filtro), la temperatura esterna (testa di prelievo) e quella interna (contatore volumetrico) per la corretta valutazione dei volumi di aria campionati. I campionamenti sono stati effettuati per periodi di 24 ore, utilizzando filtri in Teflon da  $47 \text{ mm}$  (porosità nominale  $2 \text{ }\mu\text{m}$ ), del tipo Pall-Gelman.

La scelta del tipo di supporto da utilizzare per il campionamento e per l'analisi chimica dell'aerosol è stata condotta attraverso la valutazione delle concentrazioni dei bianchi: ovvero filtri non esposti.

La scelta del supporto di campionamento è dettata da diverse esigenze:

- Elevata efficienza di filtrazione per particelle sub-micrometriche;
- minimizzazione degli artefatti nella fase di campionamento (es. cattura di gas da parte del mezzo filtrante ed evaporazione di sostanze volatili);
- bassi valori in concentrazione di sostanze contaminanti presenti nei filtri non esposti per poter misurare concentrazioni atmosferiche anche relativamente basse.

## **2.2 Metodologia analitica**

### **2.2.1 Trattamento dei filtri**

Il trattamento dei campioni e dei sistemi di campionamento è stato accuratamente controllato per minimizzare le possibili contaminazioni che pregiudicherebbero l'interpretazione dei dati. La manipolazione dei filtri, che dopo essere stati campionati sono stati conservati in frigorifero, è stata eseguita sotto una cappa a flusso laminare classe 100 ed indossando guanti in lattice privi di talco. Per la determinazione del carico di particolato atmosferico (ng/m<sup>3</sup>) è stato usato il metodo Gravimetrico, una procedura che prevede la pesata dei filtri prima e dopo l'esposizione. La pesata dei filtri prevede una procedura specifica: prima della pesata il filtro, sia bianco che campionato, viene condizionato per 24 ore in essiccatore con gel di silice, in condizioni di umidità relativa e temperatura ( $T=20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $RH=30\pm 5\%$ ) relativamente costanti. Le pesate sono state eseguite con una bilancia analitica (precisione di 5 cifre  $\pm 0.01$  mg), dotata di cannone ionizzante, interno ed esterno, per l'eliminazione delle eventuali cariche elettrostatiche; il dato viene ottenuto dalla media di due misure, se non differiscono tra loro oltre gli 0.02 mg, o di tre misure. Dopo il condizionamento e la pesata, il filtro campionato è stato tagliato in due parti (da destinare alle varie analisi) con lame e forbici di acciaio inossidabile con basso rilascio di contaminanti metallici. La parte di filtro destinata all'analisi cromatografica è stata inserita in una provetta in polietilene prelavata da 16mm di diametro in modo tale che la parte del filtro, dove si raccoglie il particolato, fosse a contatto con il solvente e che i lembi dello stesso non si sovrapponevano per

ottenere un'estrazione ottimale. L'estrazione è stata effettuata in circa 12 ml di acqua ultrapura (MilliQ) lasciando il filtro in bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. L'estratto è stato poi analizzato previa filtrazione su membrana in teflon con porosità 0.45  $\mu\text{m}$ , che permette il passaggio dei soli componenti solubili del campione, ed iniettata attraverso una pompa peristaltica in 3 sistemi cromatografici in parallelo. Anche le operazioni di manipolazione eseguite al momento dell'analisi sono condotte indossando guanti in plastica power-free, sotto cappa a flusso laminare classe 100.

### **2.2.2 Cromatografia ionica**

Nell'ambito di questo lavoro di tesi è stata determinata la frazione ionica solubile dei campioni raccolti mediante cromatografia ionica (IC). La cromatografia ionica è una tecnica analitica molto sensibile, selettiva, accurata, riproducibile e relativamente veloce per la determinazione del contenuto ionico di campioni di varia natura.

Le analisi cromatografiche del contenuto ionico dei campioni di aerosol atmosferico (frazione solubile del particolato atmosferico) sono state eseguite mediante tre cromatografi ionici in parallelo per la determinazione del contenuto dei principali anioni inorganici, organici e cationi. La cromatografia ionica è una tecnica di separazione di tipo HPLC (High Performance Liquid Chromatography) che utilizza come fase stazionaria una resina a scambio ionico. L'equilibrio di ripartizione che si crea tra la fase fissa e la fase mobile (eluente) porta ad una separazione delle varie specie ioniche costituenti la miscela in esame. Il campione è spinto in colonna dall'eluente attraverso una valvola di iniezione a cui è collegato un loop di campionamento o una corta colonna di pre-concentrazione (caricata con un flusso costante di campione per un tempo noto e riproducibile). Il sistema di separazione è costituito da una pre-colonna di guardia, che impedisce l'arrivo di specie ioniche non eluibili nelle condizioni del metodo utilizzato, e da una colonna a scambio ionico, che separa gli analiti contenuti nel campione in funzione degli equilibri competitivi di ripartizione (basati su meccanismi di interazione ionica) che si instaurano tra la resina fissa e gli ioni dell'analita e dell'eluente. Dopo il passaggio attraverso un sistema di soppressione della conducibilità di fondo (dovuta all'eluente), le bande separate dei componenti del campione arrivano al detector conduttimetrico. Per la rivelazione delle bande dei diversi componenti (picchi cromatografici) viene utilizzato un conduttimetro; gli analiti, infatti, sono specie ioniche. Il segnale

analitico è dato dalla differenza di conducibilità tra gli ioni dell'eluente (conducibilità di fondo) e quella relativa agli ioni dell'analita. Per aumentare il rapporto segnale/rumore è necessario diminuire al massimo la conducibilità dell'eluente ed esaltare, quando possibile, quella dell'analita. Questi processi avvengono nel sistema di soppressione della conducibilità di fondo. Data l'elevata accuratezza e riproducibilità richieste, ogni cromatogramma viene, in seguito, ottimizzato per ottenere i corretti valori di altezza mediante un apposito software. Per la determinazione del contenuto di anioni inorganici (cloruri, nitriti, nitrati, solfati), organici (ossalati, acetati, glicolati, propionati, formiati, MSA, piruvati) e cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio e calcio), sono stati impiegati tre cromatografi ionici in parallelo.

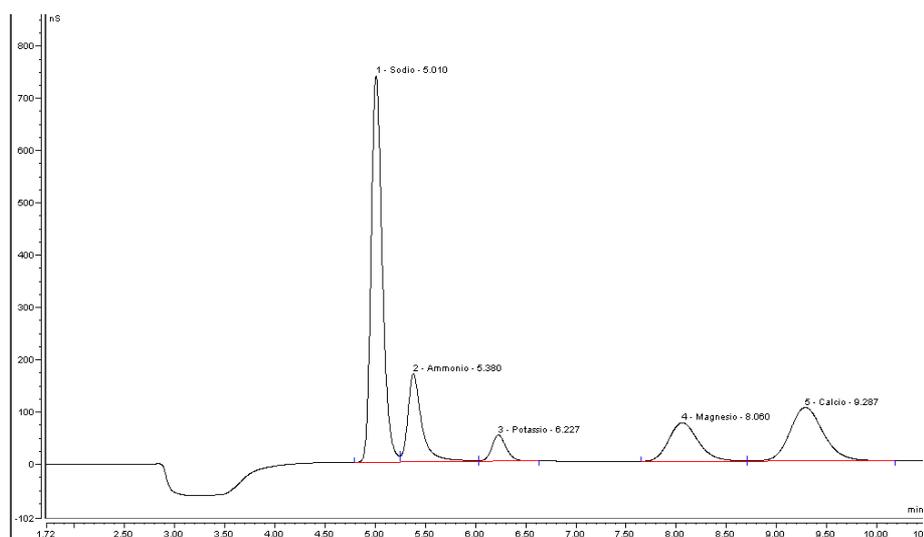
- **Determinazione dei cationi**

I cationi determinati sono Sodio ( $\text{Na}^+$ ), Ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ), Potassio ( $\text{K}^+$ ), Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Per la determinazione è stata usata una colonna DIONEX CS12A (4 x 250 mm) preceduta da una colonna di guardia DIONEX CG12 (4 x 50 mm), un loop da 800  $\mu\text{L}$  per il caricamento del campione ed un soppressore CSRS-300 4 mm self-regenerating prima della cella conduttometria. Come eluente è stata utilizzata una soluzione 22,5 mN di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (11,3 mM) conservata in una bottiglia da 2 litri pressurizzata mediante  $\text{N}_2$  ultrapuro, con un flusso in colonna di 1,5 ml/min che consente la determinazione contemporanea di cationi monovalenti e bivalenti (le condizioni operative sono riportate nella tabella 2.1). I campioni sono caricati nel loop mediante una pompa peristaltica ad un flusso di 1,5 ml/min per 1 minuto, in modo da garantire l'avvinamento del loop prima del caricamento del campione da iniettare in colonna. In queste condizioni l'effetto memoria tra un campione e l'altro è trascurabile. Le condizioni di separazione utilizzate hanno permesso di ottenere sempre una buona separazione tra i segnali dei componenti con una durata dell'intera corsa cromatografica di circa 10 minuti mediante un'eluizione isocratica (figura 2.2).

<b>CATIONI</b>	
Cromatografo	DX 1000
Iniezione	Pompa peristaltica (flusso 1,5 ml/min; load di 1 min)
Loop	800 $\mu$ L
Precolonna	CG 12 4 x 50 mm
Colonna	CS 12A 4 x 250 mm
Flusso pompa cromatografo	1,50 ml/min
Eluizione	Isocratica
Eluente	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 22,5 mN
Pressione N <sub>2</sub>	8 psi
Soppressore	Elettrochimico (100 mA)
Rigenerante	H <sub>2</sub> O
Detector	Detector CD 20 (conduttometrico)

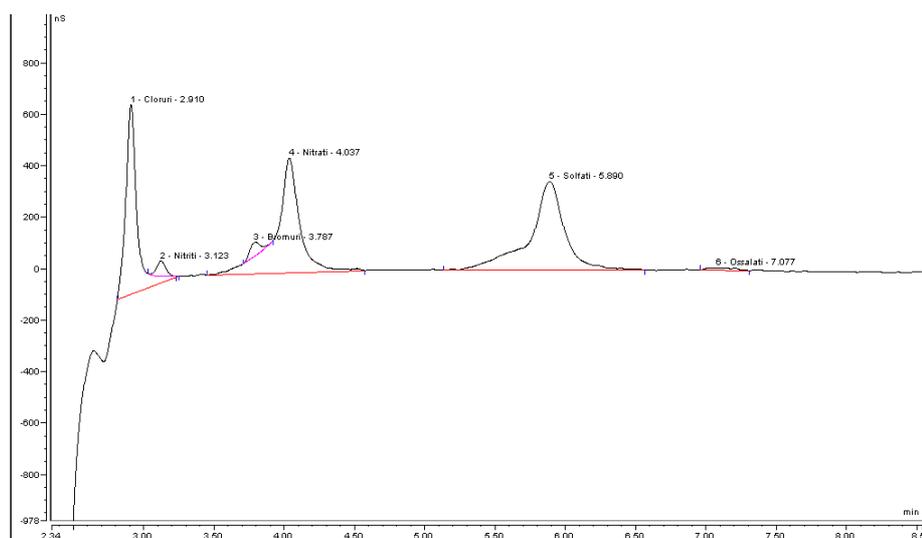
**Tabella 2.1** Riepilogo delle condizioni di separazione dei cationi.



**Figura 2.2** Separazione cromatografica di cationi inorganici in un campione reale.

- **Determinazione degli anioni inorganici**

Gli anioni inorganici determinati sono Cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Ossalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Per la loro determinazione è stata utilizzata una colonna DIONEX 12A (4 x 250 mm) preceduta da una colonna di guardia DIONEX AG4A (4 x 50 mm), un preconcentratore DIONEX TAC-2 (3 x 35 mm) ed un soppressore ASRS-300 4 mm self-regenerating prima della cella conduttometria. Come eluente è stato utilizzato una soluzione tampone carbonato/bicarbonato di sodio (2,5 mM per entrambe le specie,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ), stoccata in una bottiglia da 2 litri pressurizzata mediante  $\text{N}_2$  ultra puro (così come il rigenerante), con un flusso in colonna di 2,0 ml/ min che consente la determinazione contemporanea di anioni monovalenti e bivalenti. I campioni sono caricati nella colonna di pre-concentrazione per 1 minuto mediante una pompa peristaltica con un flusso costante di 1,5 ml/min. Le condizioni di separazione utilizzate hanno permesso di ottenere sempre una buona separazione tra i segnali dei componenti con una durata dell'intera corsa cromatografica di circa 9 minuti mediante un'eluizione isocratica (figura 2.3). In questo tipo di separazione non vengono determinati i fluoruri poiché, nelle condizioni operative descritte, essi sono ritenuti in colonna per tempi troppo brevi, così che il picco relativo esce in corrispondenza del water dip; per tali motivi i fluoruri vengono determinati insieme alle specie organiche, con condizioni di separazione diverse.



**Figura 2.3** Separazione cromatografica di anioni inorganici in un campione reale.

ANIONI INORGANICI	
Cromatografo	DX 1000
Iniezione	Pompa peristaltica (flusso 1,5 ml/min; load di 1 min)
Preconcentratore	TAC-2 3 x 35 mm
Precolonna	AG 4A 4 x 50 mm
Colonna	AS 12A 4 x 250 mm
Flusso pompa cromatografo	2,00 ml/min
Eluizione	Isocratica
Eluente	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5mM/NaHCO <sub>3</sub> 2,5mM
Pressione N <sub>2</sub>	10 psi
Soppressore	Elettrochimico (100 mA)
Rigenerante	H <sub>2</sub> O
Detector	Detector CD 20 (conduttometrico)

**Tabella 2.2** Riepilogo delle condizioni di separazione degli anioni inorganici.

- **Determinazione degli anioni organici**

Gli anioni organici determinati sono Fluoruro (F<sup>-</sup>), Acetato, Glicolato, Propionato, Formiato, Metansolfonato (MSA), Piruvato. Per la determinazione è stata utilizzata una colonna DIONEX AS11 (4 x 250 mm) preceduta da una colonna di guardia AG11 (4 x 50 mm), un pre-concentratore DIONEX TAC-2 (3 x 35 mm) ed un soppressore ASRS-UltraII 4 mm self regenerating prima della cella conduttometria. Come eluente è stata utilizzata una miscela di una soluzione diluita ditetraborato di sodio (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, 4,7 mM) e acqua ultra-pura Milli-Q; una soluzione più concentrata di tetraborato di sodio (85,4 mM) è stata invece utilizzata per la procedura di lavaggio alla fine di ogni corsa cromatografica. I campioni sono caricati nella colonna di pre-concentrazione per 1,5 minuti mediante una pompa peristaltica con un flusso costante di 1,5 ml/min. L'impiego di una diversa colonna e di un eluente più debole, rispetto al tampone carbonato/bicarbonato di sodio usato per

l'eluizione degli anioni inorganici, ha reso possibile la determinazione anche dei fluoruri che, in queste condizioni di separazione, vengono eluiti con tempi di ritenzione sufficientemente elevati da distinguerli dal water dip. Per quanto riguarda l'utilizzo di eluenti alcalini molto deboli, come soluzioni diluite di tetraborato di sodio o di NaOH, esiste il problema del possibile assorbimento di CO<sub>2</sub> atmosferica che, trasformandosi in CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, può aumentare notevolmente la forza dell'eluente, anche se presente a basse concentrazioni (tali ioni si comportano, infatti, come eluenti estremamente più forti degli ioni borato o idrossido). Per evitare l'assorbimento di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera del laboratorio, le soluzioni di tetraborato sono preparate in acqua ultrapura Milli-Q degassata con un flusso d'He e sono mantenute sotto pressione d'He per tutta la durata del loro impiego. Tutti gli eluenti (tetraborato diluito 4,7mM, tetraborato concentrato 85,4 mM, acqua Milli-Q) vengono degassati e tenuti sotto pressione d'elio. Con tali precauzioni, l'eluente rimane stabile per più giorni consecutivi (Udisti et al. 1991 and 1994), garantendo un'elevata riproducibilità dei tempi di ritenzione. È stato preferito utilizzare come eluente una soluzione diluita di tetraborato di sodio in quanto le soluzioni diluite di NaOH sono più complicate da preparare e da gestire visto la loro maggiore capacità di assorbire la CO<sub>2</sub> atmosferica. Le soluzioni di tetraborato di sodio permettono inoltre di ottenere un'ottima separazione di tutti i componenti esaminati e una buona eluizione dei fluoruri, la specie con il tempo di ritenzione minore, così da rendere possibile una loro determinazione affidabile anche a livelli di concentrazione inferiori al µg/l (sub-ppb). Il metodo cromatografico messo a punto per la separazione degli anioni organici e dei fluoruri (durata analisi circa 11 minuti) (figura 2.4) che prevede un'eluizione in gradiente di concentrazione ed uno step di lavaggio con tetraborato concentrato eseguito alla fine di ogni corsa cromatografica può essere descritto nelle seguenti fasi:

1. Caricamento del campione: nei primi 2 minuti l'eluente è dato da una soluzione di acqua Milli-Q (45%) e tetraborato diluito 4,7 mM (55%); durante questi primi minuti si ha quindi una eluizione di tipo isocratico ed avviene il caricamento del campione nel pre-concentratore mediante una pompa peristaltica (1,5 ml/min) con la valvola d'iniezione in posizione "load" per 1,5 min.

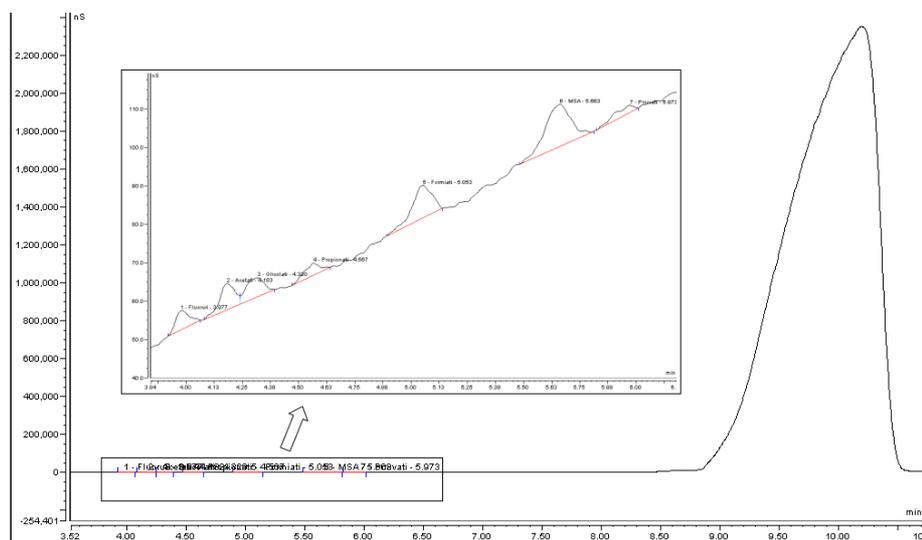
2. Gradiente di concentrazione: dopo 2 minuti, la commutazione della valvola di iniezione in posizione “inject” permette il passaggio dell’eluente attraverso il pre-concentratore, in modo da immettere il campione nella precolonna e quindi nella colonna. Ha così inizio la separazione vera e propria che avviene adottando un’eluizione in gradiente di concentrazione, necessario per ottenere una buona separazione delle specie ioniche di interesse; il gradiente ha anche il compito di far eluire in tempi relativamente brevi quelle specie che sono più trattenute dalla colonna, come l’MSA e i piruvati, che altrimenti sarebbero eluite in tempi troppo lunghi, provocando quindi anche una diminuzione della sensibilità del metodo per queste specie. Il gradiente di concentrazione viene realizzato attraverso una serie di valvole di ripartizione che modulano, secondo un programma pre-impostato (e visibile per l’intera corsa cromatografica sul display del cromatografo e del PC), le percentuali relative di acqua Milli-Q e della soluzione di tetraborato diluito 4,7 mM. Il graduale aumento della percentuale di quest’ultima soluzione, dal 55% al 90% in 5 minuti (dal secondo al settimo minuto del metodo cromatografico), comporta un progressivo incremento della forza dell’eluente. In tali condizioni è stato ottenuto un buon compromesso tra la separazione delle specie ioniche interessate, in particolare per quelle specie che hanno tempi di ritenzione molto simili, e la durata dell’analisi.

3. Lavaggio della colonna: durante questa fase, tra i minuti 7 e 9 del metodo, l’eluente è costituito esclusivamente dalla soluzione di tetraborato concentrato (85,4 mM). Tale elevata concentrazione è necessaria per eluire gli anioni inorganici presenti nel campione e non eluiti dalla colonna durante la fase di separazione a causa dell’impiego di un eluente molto debole.

4. Stabilizzazione della colonna: negli ultimi 2 minuti l’eluente è costituito da una soluzione di acqua Milli-Q (45%) e tetraborato diluito 4,7 mM (55%); durante questa fase si ha la stabilizzazione della colonna verso le condizioni iniziali in seguito al lavaggio effettuato con tetraborato concentrato.

<b>ANIONI ORGANICI</b>	
Cromatografo	DX 600
Iniezione	Pompa peristaltica (flusso 1,5 ml/min; load di 1,5 min)
Preconcentratore	TAC-2 3 x 35 mm
Precolonna	AG 11 4 x 50 mm
Colonna	AS 11 4 x 250 mm
Flusso pompa cromatografo	2,00 ml/min
Eluizione	Gradiente di concentrazione
Eluente	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10 H <sub>2</sub> O 4,7 mM; H <sub>2</sub> O (Milli-Q); Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10 H <sub>2</sub> O 85,4 mM
Pressione He	5 psi
Soppressore	Elettrochimico (160 mA)
Rigenerante	H <sub>2</sub> O
Detector	Detector CD 20 (conduttometrico)

**Tabella 2.3** Riepilogo delle condizioni di separazione degli anioni organici.



**Figura 2.4** Cromatogramma di anioni organici.

- **Valutazione dei bianchi e prestazioni analitiche**

In Tabella 2.4 vengono sintetizzate le prestazioni cromatografiche ottenute per ogni ione. I detection limits sono riportati sia in termini di concentrazione in soluzione acquosa ( $\mu\text{g/l}$ ) sia in termini di concentrazione in atmosfera ( $\mu\text{g/m}^3$ ).

<b>Ione</b>	<b>I.C. D.L (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>Riproducibilità (RSD%)</b>	<b>Intervallo di linearità (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>D.L. in atmosfera PM10 Teflon (<math>\mu\text{g/m}^3</math>)</b>
	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)</b>	<b>(4)</b>
Na <sup>+</sup>	0,12	0,16	d.l. - 800	0,05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,08	0,30	d.l. - 14	0,04
K <sup>+</sup>	0,05	0,30	d.l. - 1500	0,02
Mg <sup>2+</sup>	0,04	0,76	d.l. - 1000	0,02
Ca <sup>2+</sup>	0,06	0,47	d.l. - 1300	0,03
Cl <sup>-</sup>	0,05	0,7	d.l. - 600	0,02
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,02	0,9	d.l. - 2500	0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,35	0,6	d.l. - 3000	0,15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,15	0,6	d.l. - 2500	0,07
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,18	2,6	d.l. - 2000	0,08
Fluoruro	0,06	1,3	d.l. - 200	0,02
Acetato	0,13	1,7	d.l. - 150	0,06
Glicolato	0,15	1,3	d.l. - 150	0,07
Propionato	0,36	1,1	d.l. - 150	0,16
Formiato	0,14	1,7	d.l. - 150	0,06
MSA	0,24	1,8	d.l. - 200	0,10
Piruvato	0,51	2,6	d.l. - 250	0,22

**Tabella 2.4** Riepilogo delle prestazioni cromatografiche.

- (1) I valori dei detection limits sono calcolati come 3 volte la deviazione standard del segnale riportato in concentrazione relativo a 10 repliche di standard con concentrazioni tra 0,5 e 4  $\mu\text{g/l}$  per i cationi, tra 1 e 6  $\mu\text{g/l}$  per gli anioni inorganici e tra 0,2 e 2  $\mu\text{g/l}$  per gli anioni organici.
- (2) I valori di riproducibilità sono ottenuti dalla deviazione standard percentuale del segnale relativo a 10 repliche di standard con concentrazioni tra 10 e 60  $\mu\text{g/l}$  per i cationi, tra 5 e 45  $\mu\text{g/l}$  per gli anioni inorganici e tra 1 e 10  $\mu\text{g/l}$  per gli anioni organici.
- (3) L'intervallo di linearità è stato valutato (con curve di 15 punti di calibrazione) riportando la variazione percentuale del valore della pendenza della retta di taratura spostandosi progressivamente verso concentrazioni più elevate. Attribuendo il valore 100% al valore della pendenza iniziale, si definisce così limite di linearità effettivo il valore di concentrazione a partire dal quale la pendenza varia più del 10%.
- (4) Considerando un volume di campionamento di 55  $\text{m}^3$

Si considera che ogni filtro è estratto in 12 ml di soluzione e che le membrane in policarbonato (PC) sono analizzate per intero, mentre ogni filtro in Teflon è tagliato in 2 prima dell'analisi. I valori dei bianchi sono almeno di un ordine di grandezza inferiori rispetto alle concentrazioni trovate in atmosfera. Per una migliore comparazione con i dati ottenuti dall'analisi dei campioni reali, che prevede la determinazione della quantità assoluta di analita presente sull'intero filtro (successivamente divisa per il volume di aria campionato in condizioni attuali, così da ricavare la concentrazione atmosferica dell'analita stesso), i valori dei detection limit sono espressi come concentrazione in atmosfera considerando che per l'analisi il filtro è stato estratto con circa 12 ml di acqua e che il volume di aria campionato è pari a 55  $\text{m}^3$ . I d.l. così ottenuti sono risultati essere di almeno due ordini di grandezza inferiori ai valori medi determinati sui filtri di aerosol per tutti i componenti esaminati. Per la determinazione di ogni analita è stata costruita una retta di taratura partendo da standard a concentrazione 1000 ppm, opportunamente diluiti fino a rientrare nei range di concentrazione degli ioni di interesse. Le rette di taratura sono state preparate giornalmente, operando in contenitori di polietilene prelavati diluendo delle soluzioni standard madre a concentrazione nota (1000  $\text{mg L}^{-1}$ ) con acqua ultra-pura (resistività  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) ottenuta da un sistema Milli-Q purificata

ulteriormente con il sistema Simplicity. L'acqua ultra-pura è stata usata anche per la preparazione degli eluenti e come rigenerante. Le curve di calibrazione giornaliere, costruite utilizzando non meno di sei soluzioni standard, nel campo di concentrazione in cui si trovano tutti campioni esaminati, sono state utilizzate per la determinazione quantitativa di ogni ione.

### 3 RISULTATI E DISCUSSIONI

Il particolato atmosferico presente può essere suddiviso in due principali categorie:

- **Particolato primario** - deriva dalla dispersione di solidi o liquidi provenienti direttamente dalla superficie terrestre o dalla degradazione dei materiali da costruzione. Ad esclusione del particolato carbonioso emesso nei processi di combustione, quali emissioni di processi industriali e traffico veicolare, esso è di prevalente origine naturale. Il particolato primario può formarsi a seguito di differenti meccanismi; una volta in atmosfera, fino al momento della deposizione sul suolo, può subire una serie di trasformazioni producendo il particolato di tipo secondario.

- **Particolato secondario** - si forma in seguito a reazioni chimiche nell'atmosfera di precursori gassosi e deriva generalmente da conversioni gas-particella. Questo tipo di particolato può essere sia di origine naturale che antropica. Durante il trasporto, i precursori gassosi sono sottoposti a miscelamento con i componenti presenti nell'atmosfera rendendo difficile l'identificazione di una singola sorgente di particolato, tanto più che il trasporto e la trasformazione dei precursori può avvenire anche su distanze di centinaia di chilometri. Lo ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ), che gioca un ruolo essenziale nella regolazione del pH delle particelle, proviene dalle emissioni di ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) in fase gas. Le emissioni di  $\text{NH}_3$  si possono dividere in quelle da suoli indisturbati (naturali) ed in quelle collegate ad attività umane come terreni fertilizzati, rifiuti domestici e di animali allevati.

### 3.1 Particolato primario

L'aerosol di origine primaria è prodotto dall'abrasione di superfici o dalla sospensione di materiale biologico. Le principali fonti naturali di particolato primario sono le eruzioni vulcaniche, gli incendi boschivi, l'erosione e la disgregazione delle rocce, lo spray marino, i pollini e i residui vegetali o animali. Il particolato primario di origine antropica è principalmente originato dall'utilizzo dei combustibili fossili (riscaldamento domestico, centrali termoelettriche, ecc.) dagli autoveicoli (emissioni di scarico, usura di pneumatici, freni e manto stradale) da vari processi industriali (fonderie, cementifici, cave, ecc.) e dalle attività agricole. Le sorgenti antropogeniche possono essere ulteriormente divise in stazionarie e mobili.

Le stazionarie includono:

- impianti per la produzione termica di energia elettrica, impianti di riscaldamento di abitazioni, processi industriali;
- attività di costruzione e di demolizione di manufatti e strutture;
- attività metallurgiche, minerarie e petrolchimiche;
- trattamento dei prodotti del legno;
- mulini e magazzini per cereali;
- erosione di terreni per pratiche agricole;
- impianti di smaltimento rifiuti e di riciclaggio.

Le sorgenti mobili, o comunque collegate al trasporto, includono l'emissione diretta di PM primario e di precursori di PM secondario da veicoli e da sorgenti non stradali, oltre a polveri risollevate da strade pavimentate e non pavimentate.

In aggiunta ai combustibili fossili, le emissioni antropiche riguardano anche la combustione di biomassa (biomass burning), principalmente sotto forma di legname. La vegetazione viene bruciata per liberare nuove terre per l'agricoltura o per la costruzione di edifici, per eliminare i rifiuti agricoli o domestici, per controllare la crescita di animali o piante nocive, per gestire le risorse forestali (incendi programmati). Una parte significativa della massa della frazione fine si forma durante i processi di combustione da materiali che si sono volatilizzati in camera di combustione e che poi si sono riconsolidati prima dell'emissione.

## 3.2 Spray marino

La produzione di aerosol di sale marino è essenzialmente, originata dall'azione del vento sulla superficie frangente delle onde; in particolare la maggior parte delle particelle di sale deriva dalla rottura delle bolle d'aria che giungono alla superficie del mare. Le principali specie ioniche presenti nell'acqua di mare sono:  $\text{Cl}^-$  (55,0%),  $\text{Na}^+$  (30,7%),  $\text{Mg}^{2+}$  (3,6%),  $\text{Ca}^{2+}$  (1,2%),  $\text{K}^+$  (1,1%). Le percentuali riportate tra parentesi si riferiscono a rapporti in peso. La composizione dell'aerosol marino, raccolto nel sito di campionamento, può differire da quella dell'acqua di mare a causa di reazioni di scambio acido-base in atmosfera che portano ad un frazionamento selettivo di alcuni componenti. Poiché il  $\text{Cl}^-$  è soggetto a "chloride depletion" (di cui parleremo meglio più avanti), il  $\text{Mg}^{2+}$  a frazionamento durante i processi di trasporto e  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sono prodotti da altre sorgenti (principalmente crostale per i primi due e marina secondaria, vulcanica e crostale per i solfati), l'indicatore più affidabile della sorgente marina primaria risulta essere  $\text{Na}^+$ ; questo approccio è comune soprattutto in ambienti in cui la sorgente crostale per il  $\text{Na}^+$  è trascurabile, ovvero in ambienti remoti come le regioni polari (e.g. Udisti et al., 1999, *Annals of Glaciology*). Nonostante ciò, anche il  $\text{Na}^+$  può essere prodotto, seppur in frazione decisamente minore rispetto allo spray marino, dalla sorgente crostale. È stato quindi utilizzato un sistema di equazioni (e.g. Benassai et al., 2005) per stimare e separare i contributi crostale e marino primario dal  $\text{Na}^+$ , prendendo la frazione di  $\text{Ca}^{2+}$  non derivante da spray marino (non sea salt  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{nssCa}^{2+}$ ) come indicatore della sorgente crostale.

$$\text{totNa}^+ = \text{ssNa}^+ + \text{nssNa}^+$$

$$\text{totCa}^{2+} = \text{ssCa}^{2+} + \text{nssCa}^{2+}$$

$$\text{ssNa}^+ = \text{totNa}^+ - 0,569 \text{nssCa}^{2+}$$

$$\text{nssCa}^{2+} = \text{totCa}^{2+} - 0,038 \text{ssNa}^+$$

Il sea salt sodio ( $ssNa^+$ ) viene calcolato mediante la formula:

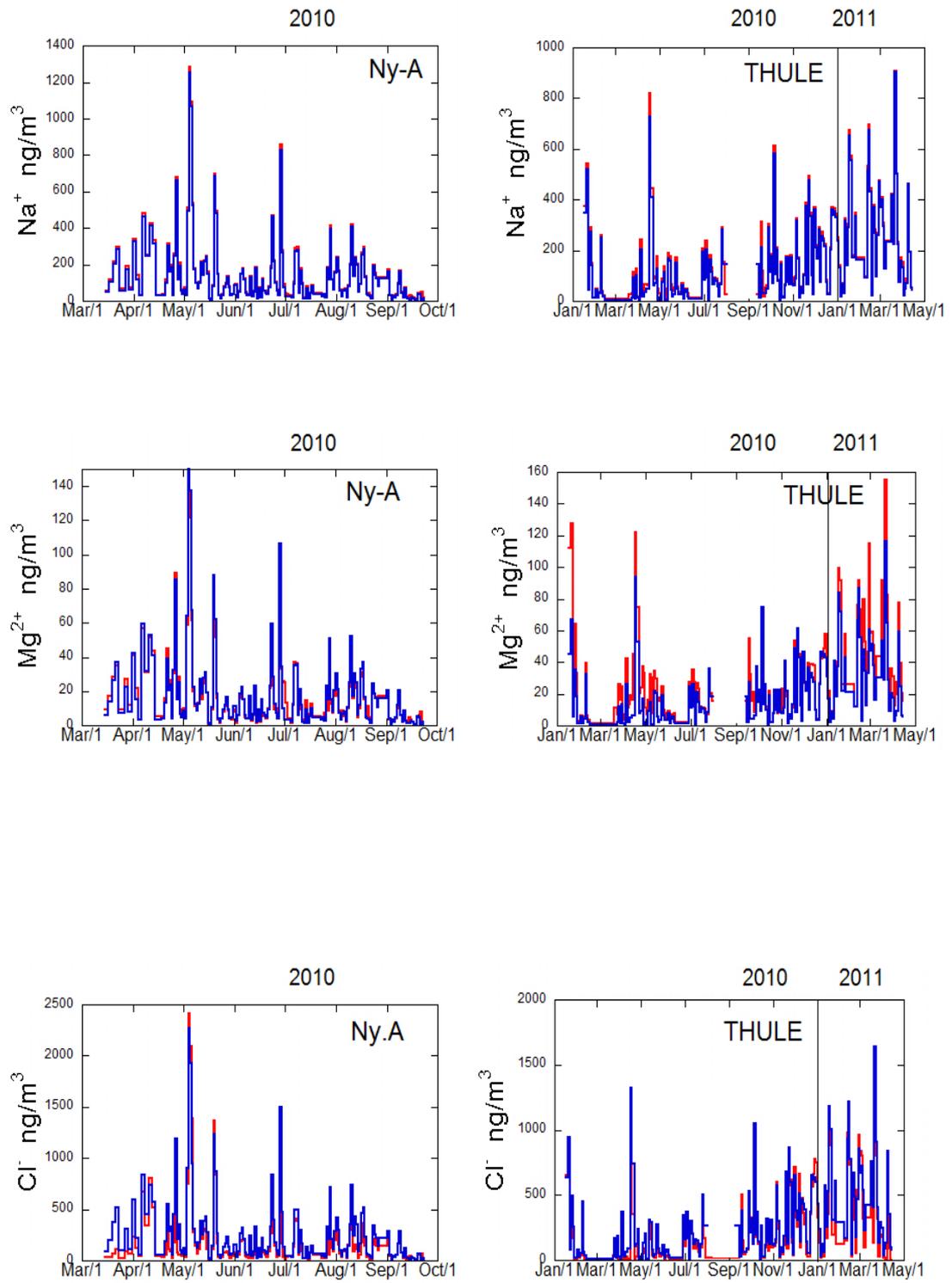
$Na^+_{tot} - nssCa^{2+}_{tot}(Na^+/Ca^{2+})_{crost}$ , sapendo che il rapporto crostale in peso è 0.569.

Per il calcolo del non sea salt calcio si utilizza la formula:

$Ca^{2+}_{tot} - Na^+_{ss}(Ca^{2+}/Na^+)_{sw}$ , sapendo che il rapporto in peso nell'acqua di mare è 0.038 (Bowen, 1979).

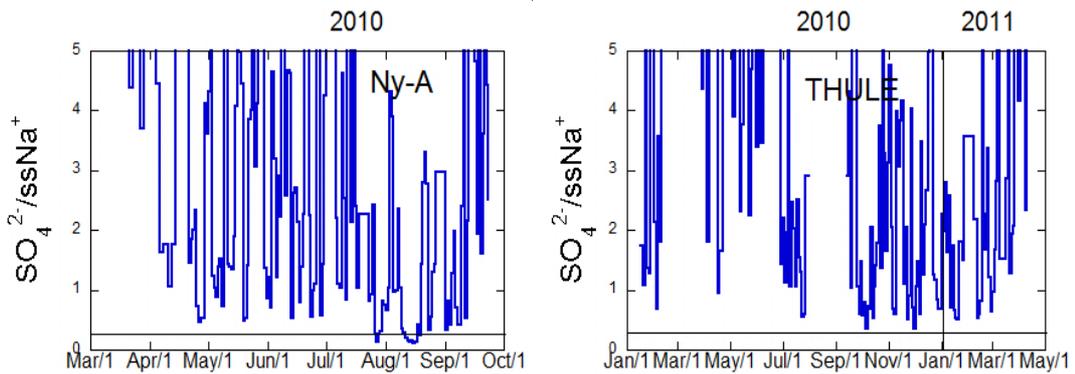
Analogamente vengono calcolati anche gli altri contributi non da sale marino:

per il non sea salt magnesio  $Mg^{2+}_{tot} - ssNa^+(Mg^{2+}/Na^+)$ , con un rapporto medio nell'acqua di mare di 0.129 in peso (Bowen, 1979; Benassai et al., 2005) per non sea salt potassio mediante la formula :  $K^+_{tot} - ssNa^+(K^+/Na^+)$ , sapendo che il rapporto medio nell'acqua di mare in peso è 0.036, per il non sea salt solfato  $SO_{4tot}^{2-} - ssNa^+(SO_4^{2-}/Na^+)$ , sapendo che il rapporto in peso nell'acqua di mare è 0.253 (Bowen, 1979). La determinazione quantitativa e la loro distribuzione stagionale sono tappe fondamentali per poter caratterizzare meglio il fenomeno noto come “Artic haze”, tradotto comunemente “foschia artica”, ovvero quella “nebbia“ di origine sconosciuta che gli aviatori, già negli anni 50 dello scorso secolo, descrivevano sorvolando Canada e Alaska. Le prime supposizioni imputavano il fenomeno alla formazione di cristalli di ghiaccio, ma già dalla fine degli anni '70 era chiara l'origine antropica del fenomeno: una nube di inquinamento antropico dovuta alle emissioni di Europa ed ex Unione Sovietica che venivano trasportate ed inglobate nell'aerosol. I principali componenti di questa foschia sono carbonio, polvere, solfati, ammonio e metalli pesanti. Come si può osservare dalla figura 3.1, che mostra i contributi distinti di  $ssNa^+$  e  $nssNa^+$ , il sodio è composto mediamente dal 95% di  $ssNa^+$  dimostrandone l'origine marina primaria dominante, mentre il  $Ca^{2+}$  da un valore medio di 95% di  $nssCa^{2+}$  mostrando un contributo crostale prevalente su tutte le altre sorgenti di calcio (figura 3.5).



**Figura 3.1** Andamento temporale della concentrazione degli ioni Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> a Ny-A e a Thule durante l'intero periodo di campionamento. In rosso sono riportate le concentrazioni totali, mentre in blu le concentrazioni dei sea salts.

L'andamento temporale delle concentrazioni di  $\text{Na}^+$  (e di  $\text{ssNa}^+$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  è molto simile in entrambi i siti ed è caratterizzato da valori di background relativamente bassi (ad esempio i valori medi per  $\text{ssNa}^+$  a Ny-A e Thule sono, rispettivamente,  $74.2 \text{ ng/m}^3$  e  $99.05 \text{ ng/m}^3$ ), a cui sono sovrapposti picchi di concentrazione relativamente stretti (durata 1-3 giorni) e intensi che arrivano a circa 17-20 volte i valori di background. Tale comportamento, cioè brevi ed intensi rapporti di sale marino, rappresenta il tipico pattern temporale dei composti dello spray marino nelle regioni polari costiere sia artiche (Wagenbach et al., 1998). Nel caso del continente antartico si osserva anche una maggiore discrepanza tra valori medi e spike di concentrazione per le aree polari interne (es Udisti et al 2012, atw env). Infatti, l'apporto di sale marino avviene grazie ad eventi di trasporto relativamente rapidi causati da intensi venti zionali responsabili già della formazione oltre che del trasporto di spray marino dalla superficie oceanica. Una spiegazione alternativa allo spray marino per l'apporto di sale marino nelle regioni polari è quella che ipotizza eventi di trasporto di piccole formazioni cristalline di sale marino (frost flowers) prodotte sulla superficie del ghiaccio marino (sea ice) in formazione (es Wolff et al 2002). Tale teoria può essere verificata, seppur all'interno di un margine di incertezza piuttosto ampio, da campionamenti di aerosol ad alta risoluzione, come quelli riportati in questo lavoro di tesi calcolando il rapporto in peso  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ssNa}^+$  nell'intero periodo di campionamento. Infatti, si assume che la formazione dei frost flowers avvenga ad una temperatura intorno ai  $-8^\circ\text{C}$ , dove si ha la precipitazione di mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) che rimane sulla superficie del sea ice risultando "esclusa" dal reticol cristallino dei frost flowers. In questo modo, l'eventuale sale marino che raggiunge il sito di campionamento in seguito all'azione dei venti che si suppone rimuovano e trasportino i frost flowers, risulterebbe impoverito di solfato che precipita in un rapporto stechiometrico di 1:2 (in moli), di gran lunga maggiore di quello presente nell'acqua di mare. Pertanto mentre il rapporto in peso  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$  nelle acque superficiali oceaniche è 0.253, nei frost flowers è circa 0.01; come si può osservare dai plot sotto riportati (figura 3.2) nel caso di nostro interesse, il rapporto è quasi sempre di gran lunga superiore a questi valori. Nel caso di Thule non esiste alcun valore inferiore alla soglia del rapporto teorico in acqua di mare mentre per NyA, pur essendo la maggior parte dei valori sempre al di sopra di tale soglia, il rapporto  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ssNa}^+$  scende intorno a 0.1 durante alcuni giorni intorno alla metà di Agosto.



**Figura 3.2** Andamento temporale del rapporto delle concentrazioni in peso degli ioni  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ssNa}^+$  a Ny-A e a Thule durante l'intero periodo di campionamento. La retta in basso si riferisce al valore il rapporto in peso  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$  nelle acque superficiali oceaniche, cioè 0.253.

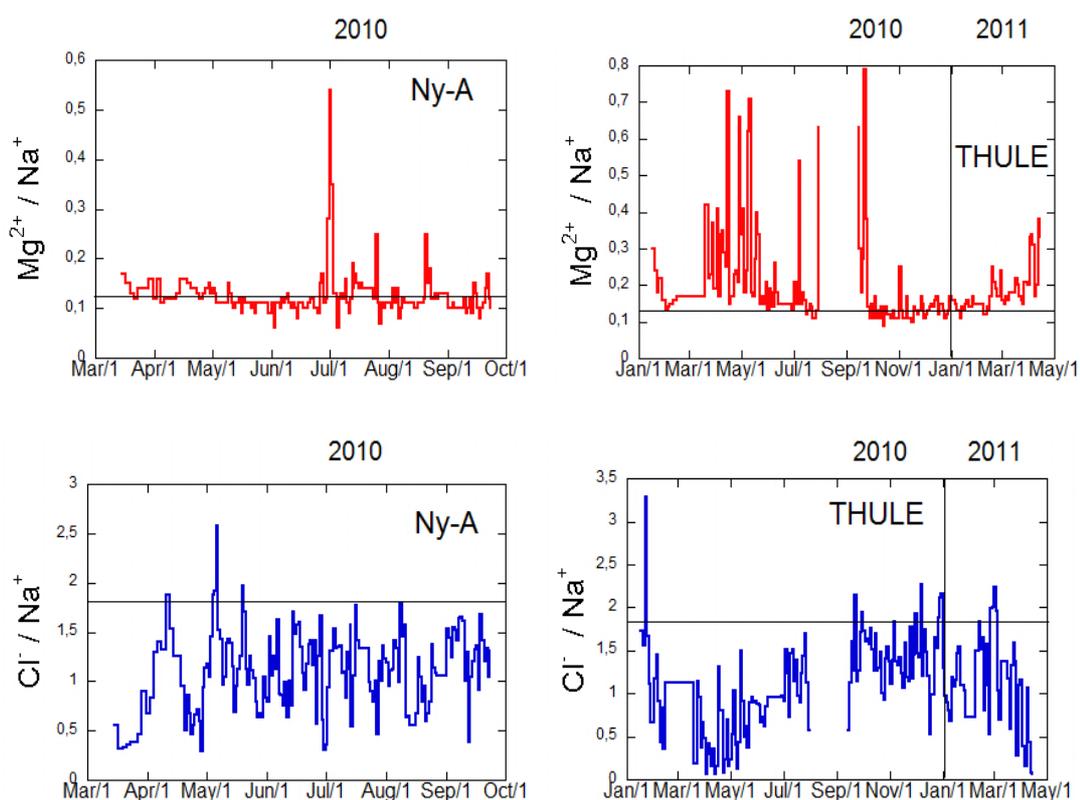
Data l'assenza di sea ice nella stagione estiva, tale rapporto più basso deve essere considerato puramente come dovuto al margine di incertezza che accompagna il calcolo del  $\text{ssNa}^+$  e del rapporto  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ssNa}^+$ . Non è quindi possibile identificare, nelle aree rappresentate dai siti di campionamento, possibili contributi da frost flowers. L'identificazione e la quantificazione di questi eventuali contributi è resa infatti complicata dalla stima del solfato derivante dalla sorgente marina primaria. Come riportano Udisti et al., (2012 *Atm Env*), la frazione che viene considerata nel rapporto dovrebbe essere quella derivante unicamente dal sale marino e dovrebbero essere escluse quindi le altre sorgenti che, nel caso del continente antartico sono rappresentate principalmente dalla marina biogenica ma, nel caso dell'Artide, sono dominate durante alcuni periodi (proprio la primavera ad es. in cui può persistere ancora il sea ice) da fenomeni di trasporto a lungo raggio di input antropogenici. Se è possibile stimare la sorgente biogenica dal rapporto di  $\text{SO}_4^{2-}$  con un marker specifico (MSA, Udisti et al., 2012), non è possibile, con i marker ionici che abbiamo a disposizione, stimare il contributo antropogenico del solfato. Confrontando gli andamenti temporali dei componenti dello spray marino nelle due stazioni, queste presentano valori assoluti simili, in particolare se confrontiamo il periodo di campionamento in comune, ovvero dal 19 marzo 2010 al 23 settembre 2010 (tabella 3.1).

	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>
	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
	ng/m <sup>3</sup>					
<b>MEDIANA</b>	80.30	67.18	76.46	39.19	9.74	15.96
<b>MIN</b>	8	11.19	9	1.12	0.84	1.89
<b>MAX</b>	1282.36	819.38	2411.99	1072.23	142.57	121.77
<b>MEDIA</b>	143.62	103.66	180.42	104.04	17.00	20.88
<b>DEV. STD.</b>	94.49	125.19	122.58	6.63	10.42	19.07

**Tabella 3.1** Valori statistici calcolati per i principali ioni campionati nei siti di Ny-A e Thule.

Nell'inverno 2010-2011, coperto solo dai campionamenti a Thule, è possibile osservare una maggiore frequenza ed intensità dei picchi di tutti i componenti dello spray marino probabilmente dovuta ad una circolazione atmosferica zonale più intensa. La media del valore del sodio nell'intero periodo di campionamento è di 142 ng/m<sup>3</sup> per Ny-A con un picco massimo di 1282 ng/m<sup>3</sup> in data 4 maggio 2010. Per quanto riguarda Thule, invece, la media è simile a Ny-A (172 ng/m<sup>3</sup>) con picco massimo di 907 ng/m<sup>3</sup> il giorno 21 marzo 2011. Il ssNa<sup>+</sup> segue l'andamento del Na<sup>+</sup> totale, di cui costituisce mediamente il 95%, a Ny-A presenta una media di 135.24 ng/m<sup>3</sup> con un picco massimo di 1251 ng/m<sup>3</sup> sempre in data 4 maggio 2010. A Thule il valore medio di ssNa<sup>+</sup> è pari a 162 ng/m<sup>3</sup> (anche in questo caso quasi il 95% del sodio totale) con valore massimo di 728 ng/m<sup>3</sup> in data 16 aprile 2010. Come osservato poco sopra, l'andamento in concentrazione dello ione Mg<sup>2+</sup> è simile a quello del Na<sup>+</sup> e presenta picchi massimi e minimi di concentrazione nelle stesse date in cui sia a Ny-A che a Thule si registrano quelli del sodio. Questa evidenza conferma il carattere di indicatore dello spray marino come sorgente dominante del magnesio in questo sito. I valori medi, per Ny-A e per Thule, sono di 16.95 ng/m<sup>3</sup> e 29.1 ng/m<sup>3</sup>. Il nssMg<sup>2+</sup> presenta una media di 1.08 ng/m<sup>3</sup> per Ny-A e di 8.63 ng/m<sup>3</sup> per Thule. Per quanto riguarda il potassio, la valutazione delle sorgenti dominanti è più difficoltosa rispetto a quella del sodio; il potassio, infatti, può essere indice sia di contributo primario che secondario, sia marino sia crostale che di incendi di biomassa (biomass-burning).

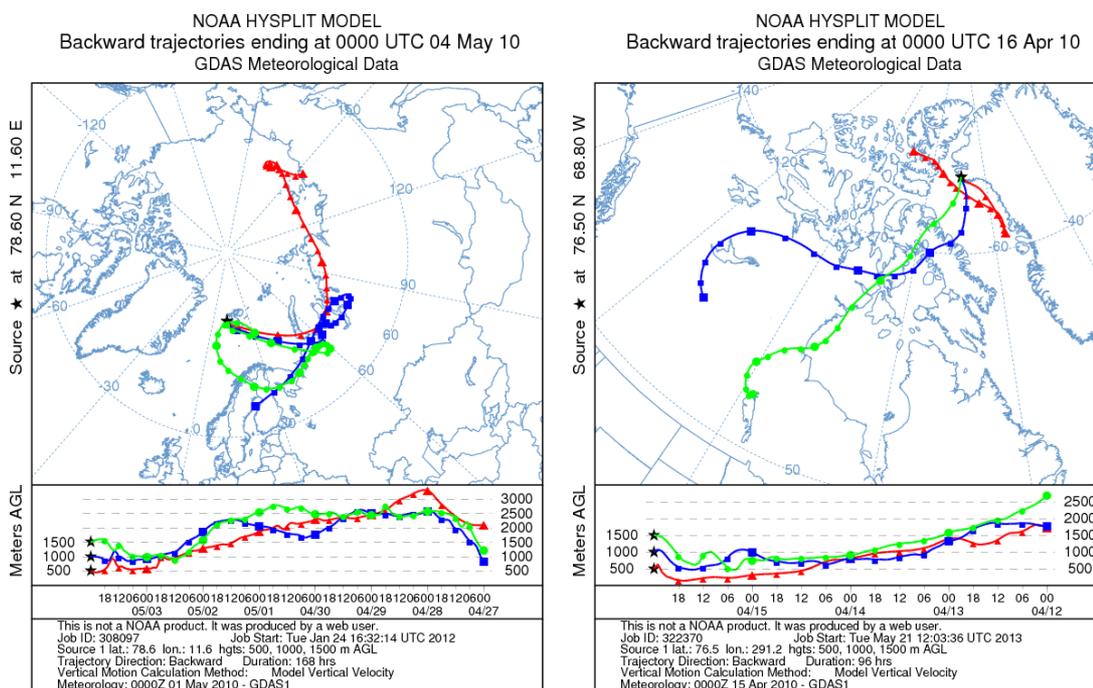
I valori di concentrazione del  $K^+$  sono più o meno costanti durante l'intera durata del campionamento con una media per Ny-A di  $10.75 \text{ ng/m}^3$  e per Thule di  $12.78 \text{ ng/m}^3$ . Per Ny-A il valore più elevato,  $52.76 \text{ ng/m}^3$ , è registrato in data 4 maggio 2010, mentre a Thule,  $53.14 \text{ ng/m}^3$ , in data 16 aprile 2010. In entrambi i casi, le date dei picchi massimi coincidono coi picchi massimi di  $Na^+$  e  $Mg^{2+}$ . Lo ione cloruro, l'altro componente principale dello spray marino, presenta anch'esso, come anticipato, un andamento molto simile a quello di  $Na^+$ . A Ny-A il cloruro ha un valore medio di  $178.67 \text{ ng/m}^3$  con picco massimo di nuovo in data 4 maggio 2010 dove si raggiunge una concentrazione pari a  $2411 \text{ ng/m}^3$  (equivalente a circa 13 volte il valore medio). A Thule, il cloruro presenta una media di  $233.2 \text{ ng/m}^3$  con picco massimo in data 21 marzo 2011 pari a  $1210 \text{ ng/m}^3$ . Analogamente a quanto osservato per gli altri componenti dello spray, l'andamento temporale di  $Cl^-$  risulta molto simile a quello di  $Na^+$ , in particolare per i valori di concentrazione più elevati in entrambi i siti.



**Figura 3.3** Andamento temporale dei rapporti  $Mg^{2+}/Na^+$  e  $Cl^-/Na^+$  nei due siti di campionamento. Le rette in basso si riferiscono ai rapporti teorici in acqua di mare, rispettivamente  $0.129 \text{ w/w}$  per il rapporto  $Mg^{2+}/Na^+$  e  $1.81 \text{ w/w}$  per il rapporto  $Cl^-/Na^+$ .

La figura 3.3 riporta il rapporto  $Mg^{2+}/Na^+$  e  $Cl^-/Na^+$  nei due siti di campionamento con l'indicazione del rapporto teorico dell'acqua di mare  $Cl^-/Na^+=1.81$  w/w e  $Mg^{2+}/Na^+=0.129$  w/w. Come si osserva dalla figura, il rapporto  $Cl^-/Na^+$  è vicino o, più spesso, decisamente inferiore al rapporto tipico dell'acqua di mare per quanto riguarda sia Ny-A che Thule. Tale comportamento è probabilmente da attribuirsi ad un effetto noto come "chloride depletion", che consiste nella perdita di cloruro durante il trasporto dello spray marino al sito di campionamento, dovuto alla reazione acido-base di NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che porta alla formazione di HCl, altamente volatile. Tale impoverimento di cloruro è stato osservato in Antartide (Wagenbach et al., 1998). Osservando il grafico che mostra la ripartizione tra  $Cl^-$  e  $ssCl^-$  (figura 3.1) si osserva a colpo d'occhio che molto spesso, in entrambi i siti di campionamento, i valori di concentrazione di  $ssCl^-$  sono superiori rispetto a quelli del  $Cl^-$  totale. Calcolando il rapporto  $ssCl^- / Cl^-$  appare, però, che mentre a Ny-A la proporzione è abbastanza contenuta con picchi che al massimo raggiungono le 5 volte, a Thule la situazione è molto più variegata con picchi anche di 24 volte (es a Ny-A il 19 marzo il valore dei  $Cl^-$  è di 70.62 ng/m<sup>3</sup> e dei  $nssCl^-$  è di 87.33ng/m<sup>3</sup>, a Thule il 14 aprile 2011 il valore dei  $Cl^-$  è di 3.48 ng/m<sup>3</sup> e dei  $nssCl^-$  è di 84.00 ng/m<sup>3</sup>). Per quanto riguarda il rapporto  $Mg^{2+}/Na^+$ , questo risulta, generalmente vicino al rapporto tipico dell'acqua di mare per Ny-A a parte pochi valori nettamente superiori (all'incirca il valore di un 30% dei campioni mostra un incremento rispetto al valore teorico che oscilla da un 17% ad un 60% in più), mentre a Thule i valori del rapporto sono spesso maggiori del valore teorico (circa l'80% dei valori è superiore al valore teorico con picchi che arrivano oltre l'80% in più, in particolare il 65% dei valori si discosta più del 10% dal valore teorico). L'arricchimento di  $Mg^{2+}$  rispetto alla sorgente marina primaria risulta più frequente in primavera-estate in entrambi i siti. Dai dati presentati è possibile concludere che il  $Mg^{2+}$  ha un'origine marina primaria sicuramente dominante a Ny-a (come osservato precedentemente, anche in base alle percentuali di  $ssMg^{2+}$ ) mentre a Thule il contributo crostale è significativo e, sulla base del contributo di  $nssMg^{2+}$ , comparabile con la sorgente marina primaria. Per quanto riguarda l'altro componente dello spray marino ( $Ca^{2+}$ ) possiamo valutare l'andamento temporale delle concentrazioni di  $Ca^{2+}$  e di  $nssCa^{2+}$  (calcolato usando il rapporto medio nell'acqua di mare  $Ca^{2+}/Na^+ = 0.038$  w/w), analogamente agli altri componenti.

Poiché affronteremo questa tematica in un'altra parte di questo lavoro di tesi, per ora ci possiamo limitare a dire che nei nostri casi si osserva che per Ny-A la media del rapporto  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  su tutti i campioni è di 0.35 w/w. Già dalla coincidenza di gran parte dei picchi massimi di  $\text{Na}^+$  e di  $\text{ssNa}^+$  e dal fatto che il  $\text{ssNa}^+$  sia il 95 % del sodio totale in entrambi i luoghi, è ragionevole sostenere che, in questi siti di campionamento, la quantità di sodio è imputabile quasi interamente al contributo marino. Un'ulteriore conferma della dominanza della fonte marina primaria al budget di sodio nei due siti di campionamento può essere ottenuta dall'analisi delle retro-traiettorie delle masse d'aria che hanno raggiunto i siti nei giorni di picchi di concentrazione massima di  $\text{ssNa}^+$  sia a Thule che a Ny-A (figura 3.4). Le retro-traiettorie sono state elaborate dal sito <http://ready.arl.noaa.gov>; i parametri utilizzati, oltre alle latitudini e longitudini dei siti desiderati, sono state le altezze dal suolo, nel nostro caso tre a 500, 1000 e 1500 metri, e la durata nel tempo della retro-traiettorie che è stato di 168 ore per Ny-A e di 96 ore per Thule.



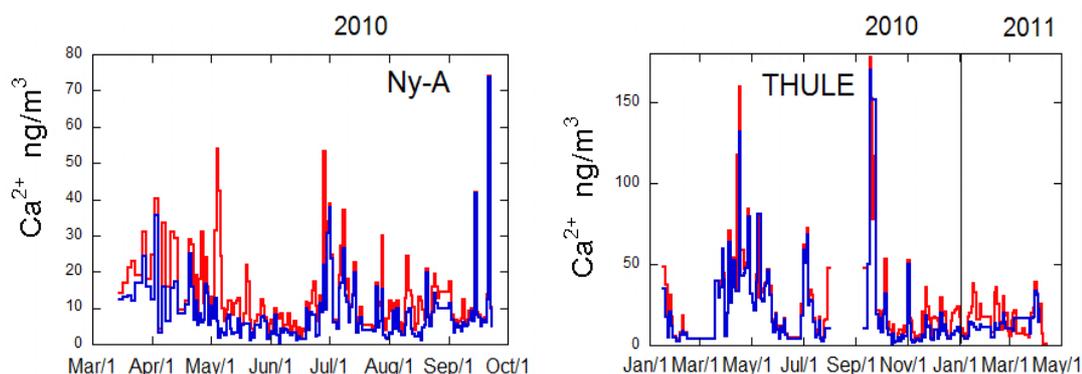
**Figura 3.4** Retrotraiettorie delle masse d'arie che hanno interessato i siti di Ny-A e Thule nei giorni di massime concentrazioni degli ioni  $\text{Na}^+$   $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ .

Dalla figura 3.4, cioè la prima retro traiettoria del 04 Maggio 2010 a NyA , data in cui sono state registrate le massime concentrazioni di  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ , si osserva che tutte le traiettorie considerate, alle diverse altezze, seguono indicativamente lo stesso andamento: le masse d'aria viaggiano ad alta quote (tra i 2000 e i 3000 m) al margine continentale delle regioni della Russia e Siberia e fascia alta della Norvegia dal 28 Aprile al 02 Maggio, due giorni prima del campionamento, per poi discendere a quote più basse nei due giorni antecedenti al campionamento, in cui attraversano solo l'area del Mare del Nord e dell'Oceano Artico. Durante questi due giorni, le masse d'aria hanno la possibilità di caricarsi di aerosol marino e di trasportarlo piuttosto rapidamente a Ny-A. Anche nel caso della seconda retro traiettoria in data 16 Aprile, massimo assoluto di  $\text{nssNa}^+$  determinato a Thule, le traiettorie delle masse d'aria mostrano un simile comportamento, a differenti altitudini: in questo caso una discesa di quota graduale, ma relativamente costante di circa 1000 m nei 4 giorni precedenti il campionamento; durante il giorno precedente e per una parte del 14 Giugno, le masse d'aria sono al livello del mare e attraversano la Baia di Baffin arricchendosi di spray marino, poi trasportato a Thule nel giorno 16 Aprile.

### **3.2 Sorgente crostale**

La produzione di aerosol derivante dalla crosta terrestre è influenzata da molti fattori quali l'intensità del vento, la presenza di vegetazione, le caratteristiche granulometriche del suolo, l'umidità e l'estensione delle superfici esposte agli agenti atmosferici. Le particelle di polveri minerali insolubili (dust), insieme ai componenti ionici solubili dell'aerosol, sono trasportate attraverso l'atmosfera verso le aree remote polari e sono depositate irreversibilmente sulla superficie del ghiaccio. Oltre al contenuto di polveri insolubili anche il  $\text{Ca}^{2+}$  può costituire un marker (indiretto, in questo caso, detto quindi "proxy") dell'aerosol crostale derivando principalmente da questa sorgente. Come anticipato nel capitolo precedente, il  $\text{Ca}^{2+}$  ha anche un'origine marina e, per il suo uso come marker di polveri, deve essere calcolata la frazione non sea salt ( $\text{nssCa}^{2+}$ ) separando il contributo della sorgente marina dal budget totale di  $\text{Ca}^{2+}$ . Tale approccio permette una più corretta interpretazione dei dati soprattutto in siti in cui il contributo dell'aerosol crostale al carico totale del particolato atmosferico è relativamente basso rispetto alla frazione derivante dalla sorgente

marina. In ambito urbano le particelle crostali in atmosfera si originano da strade pavimentate e sterrate, da cantieri di costruzione e demolizione, da operazioni minerarie, dall'azione di erosione e sollevamento esercitata dal vento nonché da eventi naturali di trasporto a corto e a lungo raggio (es. polveri Sahariane). A livello globale, le emissioni dirette dei deserti sono tra le più grandi fonti di particolato atmosferico. Come discusso precedentemente, in aree polari costiere come Thule e Ny-A, il sodio è principalmente di origine marina primaria, mentre  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  e soprattutto  $Ca^{2+}$  presentano sia una componente marina che crostale rappresentate da contributi diversi in funzione del sito e del periodo dell'anno. In figura 3.1 è riportato l'andamento temporale delle concentrazioni di  $Ca^{2+}$  e di  $nssCa^{2+}$  a Ny-A e Thule, per l'intero periodo di campionamento. Il  $nssCa^{2+}$  è stato calcolato secondo il sistema a due equazioni in due incognite già riportato per il calcolo del  $ssNa^+$  (vedi paragrafo 3.2).



**Figura 3.5** Andamento temporale della concentrazione dello ione  $Ca^{2+}$ . In rosso è riportata la concentrazione totale, mentre in blu quella di  $nssCa^{2+}$ .

Come è possibile osservare dalla Tabella 3.2, il  $Ca^{2+}$  presenta medie di  $13.52 \text{ ng/m}^3$  e di  $26.04 \text{ ng/m}^3$ , rispettivamente, per Ny-A e per Thule con un contributo non sea salt mediamente maggiore per il sito groenlandese, soprattutto se viene preso in considerazione il periodo di campionamento in comune tra i due siti, tabella 3.3.

	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>
	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>nssCa<sup>2+</sup></b>	<b>nssCa<sup>2+</sup></b>	<b>nssCa<sup>2+</sup></b>	<b>nssCa<sup>2+</sup></b>
	<b>ng/m<sup>3</sup></b>	<b>ng/m<sup>3</sup></b>	<b>ng/m<sup>3</sup></b>	<b>ng/m<sup>3</sup></b>	<b>/Ca<sup>2+</sup></b>	<b>/Ca<sup>2+</sup></b>
<b>MEDIANA</b>	10.27	17.78	6.21	11.02	0.71	0.78
<b>MIN</b>	2.03	0.78	0.55	0.64	0.04	0.18
<b>MAX</b>	74	177.69	73.77	169.64	0.99	0.99
<b>MEDIA</b>	13.52	26.04	8.69	20.48	0.66	0.72
<b>DEV. STD.</b>	10.92	27.78	8.73	25.55	0.24	0.22
<b>% nssCa<sup>2+</sup></b> <b>max/Ca<sup>2+</sup></b> <b>max</b>			99.69%	99.94%		

**Tabella 3.2** Valori statistici durante l'intero campionamento.

	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>	<b>Ny-A</b>	<b>THULE</b>
	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>nssCa<sup>2+</sup></b>	<b>nssCa<sup>2+</sup></b>
	<b>ng/m<sup>3</sup></b>	<b>ng/m<sup>3</sup></b>	<b>ng/m<sup>3</sup></b>	<b>ng/m<sup>3</sup></b>
<b>MEDIANA</b>	10.27	34.55	6.21	37.82
<b>MIN</b>	2.03	4.6	0.55	2.37
<b>MAX</b>	74	177.69	73.77	169.64
<b>MEDIA</b>	13.52	42.91	8.69	36.54
<b>DEV. STD.</b>	10.92	37.61	8.73	34.30

**Tabella 3.3** Valori statistici durante il periodo di campionamento comune ad entrambi i siti.

Dalla figura 3.5 e dalla tabella 3.2 è possibile osservare che la quantità di nssCa<sup>2+</sup> generalmente prevale per cui è possibile dire che, anche se in parte derivante da spray marino, la sorgente crostale di Ca<sup>2+</sup> è comunque dominante.

E' interessante evidenziare i giorni di campionamento in cui la concentrazione di  $\text{Ca}^{2+}$  presenta valori particolarmente alti in entrambi i siti; in particolare, sono state scelte le soglie del 75 e 90 percentile. Per gli stessi giorni è stata calcolata l'entità della componente  $\text{nssCa}^{2+}$  rispetto al contenuto di  $\text{Ca}^{2+}$  totale. Dalle tabelle 3.6 e 3.7 si nota che a Thule, nei giorni in cui si riscontrano elevati valori di  $\text{Ca}^{2+}$ , tali concentrazioni sono, quasi sempre, imputabili a componenti crostali; a Ny-A invece, tabella 3.4 e 3.5, la componente marina è relativamente maggiore rispetto all'altro sito. Si nota inoltre che in entrambi i siti questi fenomeni sono più frequenti nei mesi di aprile, maggio, giugno e luglio con qualche raro caso nei mesi di settembre .

<b>Ny-alesund</b>		
<b>DATA</b>	<b>Eventi <math>\text{nssCa}^{2+}</math> oltre il 75 percentile (<math>\text{ng}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>% <math>\text{nssCa}^{2+}</math> / <math>\text{Ca}^{2+}</math> totale</b>
17/03/10	17.05	<b><u>86.96</u></b>
19/03/10	21.10	<b><u>63.14</u></b>
21/03/10	22.84	<b><u>52.50</u></b>
23/03/10	18.99	<b><u>88.93</u></b>
27/03/10	31.01	<b><u>78.87</u></b>
29/03/10	18.12	<b><u>86.80</u></b>
31/03/10	24.88	<b><u>50.07</u></b>
02/04/10	40.17	<b><u>88.71</u></b>
06/04/10	33.44	47.34
10/04/10	31.22	<b><u>50.00</u></b>
12/04/10	23.39	<b><u>59.04</u></b>
20/04/10	28.83	<b><u>86.58</u></b>
21/04/10	27.37	<b><u>58.10</u></b>
23/04/10	19.16	<b><u>63.50</u></b>
25/04/10	17.84	46.73
26/04/10	31.20	19.70
28/04/10	23.99	<b><u>69.21</u></b>
03/05/10	31.53	40.10
04/05/10	53.86	11.69
05/05/10	42.29	4.06

<b>Ny-alesund</b>		
<b>DATA</b>	<b>Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 75 percentile (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>% nssCa<sup>2+</sup> / Ca<sup>2+</sup> totale</b>
28/06/10	53.38	41.22
29/06/10	19.67	48.88
30/06/10	33.70	<b>89.34</b>
01/07/10	38.77	<b>97.66</b>
02/07/10	24.61	<b>96.25</b>
06/07/10	18.89	<b>81.50</b>
07/07/10	27.23	<b>61.74</b>
08/07/10	36.95	<b>71.47</b>
10/07/10	17.84	<b>64.58</b>
14/07/10	22.55	<b>88.10</b>
28/07/10	30.09	<b>50.18</b>
10/08/10	24.24	36.17
20/08/10	20.96	<b>94.08</b>
24/08/10	19.39	<b>72.19</b>
01/09/10	17.35	<b>64.60</b>
14/09/10	42.08	<b>99.17</b>
21/09/10	74.00	<b>99.69</b>

**Tabella 3.4** Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 75 percentile (ng/m<sup>3</sup>) nel sito di Ny-alesund.

<b>Ny-alesund</b>		
<b>DATA</b>	<b>Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 90 percentile (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>% nssCa<sup>2+</sup> / Ca<sup>2+</sup> totale</b>
27/03/10	31.01	<u><b>78.87</b></u>
02/04/10	40.17	<u><b>88.71</b></u>
06/04/10	33.44	47.34
10/04/10	31.22	<u><b>50.00</b></u>
12/04/10	23.39	<u><b>59.04</b></u>
20/04/10	28.83	<u><b>86.58</b></u>
26/04/10	31.20	19.70
03/05/10	31.53	40.10
04/05/10	53.86	11.69
05/05/10	42.29	4.06
28/06/10	53.38	41.22
30/06/10	33.70	<u><b>89.34</b></u>
01/07/10	38.77	<u><b>97.66</b></u>
08/07/10	36.95	<u><b>71.47</b></u>
21/09/10	74.00	<u><b>99.69</b></u>

**Tabella 3.5** Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 90 percentile (ng/m<sup>3</sup>) nel sito di Ny-alesund.

<b>THULE</b>		
<b>DATA</b>	<b>Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 75 percentile (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>% nssCa<sup>2+</sup> / Ca<sup>2+</sup> totale</b>
17/01/10	48.45	<u><b>72.64</b></u>
19/01/10	37.41	47.12
19/03/10	40.04	<u><b>99.57</b></u>
25/03/10	39.72	<u><b>91.01</b></u>
27/03/10	59.93	<u><b>99.44</b></u>
29/03/10	44.33	<u><b>91.11</b></u>
04/04/10	70.93	<u><b>89.08</b></u>
08/04/10	36.55	<u><b>98.26</b></u>
10/04/10	54.00	<u><b>97.45</b></u>

<b>THULE</b>		
<b>DATA</b>	<b>Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 75 percentile (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>% nssCa<sup>2+</sup> / Ca<sup>2+</sup> totale</b>
16/04/10	159.43	<b><u>82.63</u></b>
18/04/10	58.67	<b><u>73.42</u></b>
22/04/10	46.69	<b><u>95.07</u></b>
24/04/10	50.56	<b><u>94.77</u></b>
26/04/10	84.21	<b><u>94.15</u></b>
28/04/10	79.74	<b><u>99.76</u></b>
06/05/10	43.47	<b><u>90.14</u></b>
08/05/10	80.78	<b><u>99.82</u></b>
12/05/10	35.04	<b><u>81.57</u></b>
14/05/10	32.84	<b><u>81.53</u></b>
16/05/10	38.21	<b><u>95.44</u></b>
18/05/10	38.77	<b><u>98.40</u></b>
20/05/10	46.86	<b><u>97.95</u></b>
22/05/10	36.44	<b><u>84.43</u></b>
01/07/10	62.29	<b><u>94.47</u></b>
03/07/10	58.43	<b><u>86.77</u></b>
05/07/10	71.86	<b><u>95.08</u></b>
09/07/10	34.05	<b><u>81.78</u></b>
15/09/10	50.33	<b><u>98.88</u></b>
17/09/10	177.69	<b><u>95.47</u></b>
05/10/10	53.55	58.80
01/11/10	52.30	<b><u>95.42</u></b>
22/11/10	36.10	49.98
17/01/11	38.08	34.91
11/02/11	32.87	40.43
13/02/11	35.95	28.70
31/03/11	38.55	<b><u>86.72</u></b>

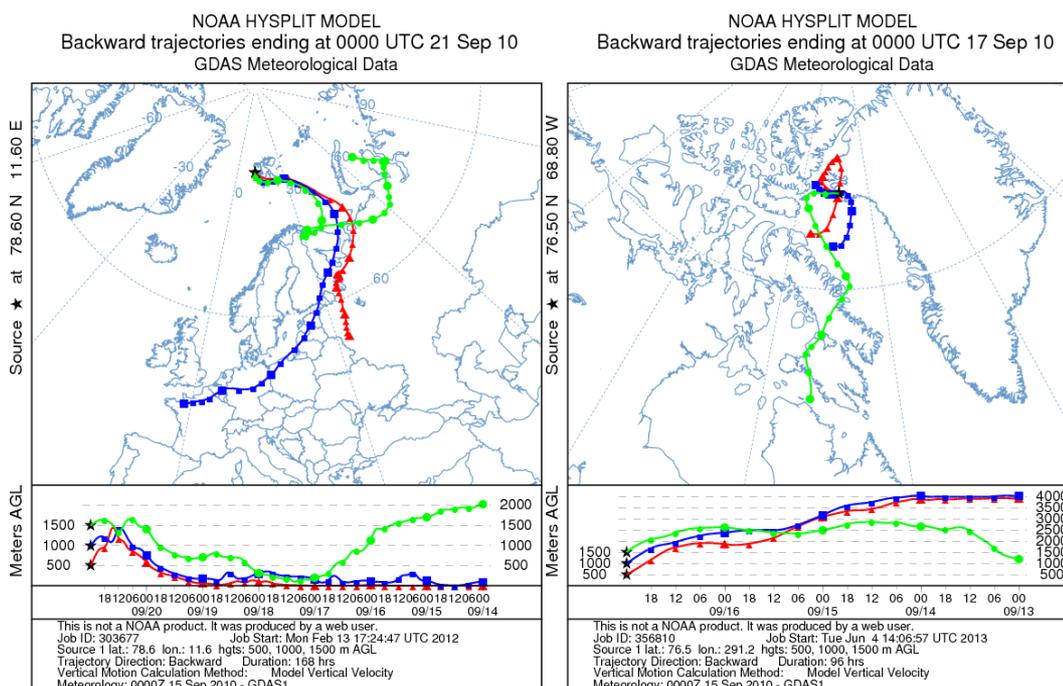
**Tabella 3.6** Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 75 percentile (ng/m<sup>3</sup>) nel sito di Thule.

DATA	THULE	
	Eventi nssCa <sup>2+</sup> oltre il 90 percentile (ng/m <sup>3</sup> )	% nssCa <sup>2+</sup> / Ca <sup>2+</sup> totale
27/03/10	59.93	<u>99.44</u>
04/04/10	70.93	<u>89.08</u>
10/04/10	54.00	<u>97.45</u>
16/04/10	159.43	<u>82.63</u>
18/04/10	58.67	<u>73.42</u>
26/04/10	84.21	<u>94.15</u>
28/04/10	79.74	<u>99.76</u>
08/05/10	80.78	<u>99.82</u>
01/07/10	62.29	<u>94.74</u>
03/07/10	58.43	<u>86.77</u>
05/07/10	71.86	<u>95.08</u>
17/09/10	177.69	<u>95.47</u>
19/09/10	152.42	<u>99.18</u>
05/10/10	53.55	<u>58.80</u>

**Tabella 3.7** Eventi nssCa<sup>2+</sup> oltre il 90 percentile (ng/m<sup>3</sup>) nel sito di Thule.

Come evidenziato dal calcolo del contributo nssCa<sup>2+</sup>, anche l'analisi delle retro traiettorie, figura 3.6, conferma che Ca<sup>2+</sup>, nei siti di Ny-A e soprattutto di Thule, è indice di fenomeni di trasporto di polveri minerali, mentre la sorgente marina primaria rappresenta un contributo minoritario o al massimo comparabile con quello crostale. Le retro-traiettorie sono state calcolate con le stesse modalità riportate nel paragrafo 3.2. Dalla figura 3.6 relativa al sito di Ny-A (21 settembre 2010) si osserva che la traiettoria rossa e quella blu, alle diverse altezze, seguono indicativamente lo stesso andamento: le masse d'aria viaggiano a basse quote (prevalentemente sui 500 m) "strusciando" letteralmente sul continente Europeo, mentre la massa d'aria rappresentata dalla traiettoria verde per i primi 4 giorni viaggia ad una altezza di 2000 m passando sopra il margine continentale della Russia per poi scendere tra i 500 e i 1000 m di quota negli ultimi 4 giorni toccando la parte continentale della Groenlandia per poi ricongiungersi con le altre masse d'aria ed arrivare, nel giorno

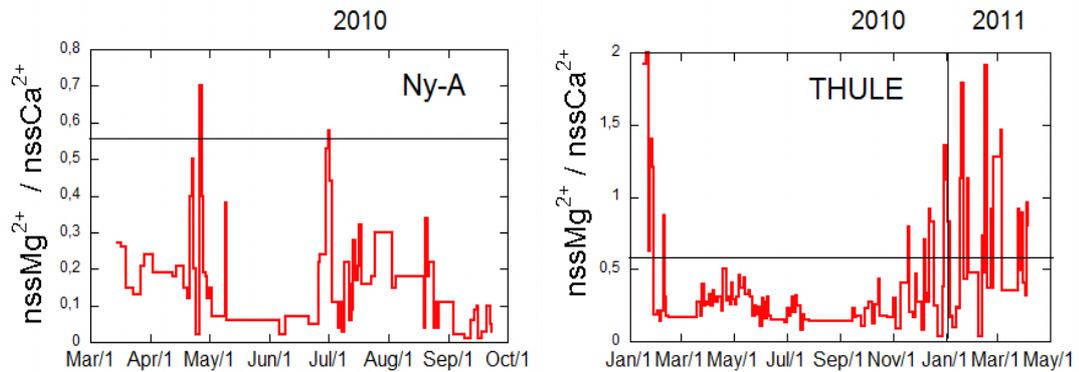
del campionamento, al sito di Ny-A cariche di polvere crostale. Anche per Thule (17 settembre 2010) la traiettoria rossa e quella blu, alle diverse altezze, seguono indicativamente lo stesso andamento: le masse d'aria viaggiano sulla Groenlandia ad alte quote (all'incirca 4000 m) nei primi 3 giorni per poi scendere fino al sito in esame, mentre la traiettoria verde indica masse d'aria che rimangono a quote di circa 1000 m, che passano sopra il nord America e l'isola di Baffin prima di raggiungere Thule.



**Figura 3.6** Retro-traiettorie delle masse d'arie che hanno interessato i siti di Ny-A e Thule nei giorni di massima concentrazione dello ione  $\text{Ca}^{2+}$ .

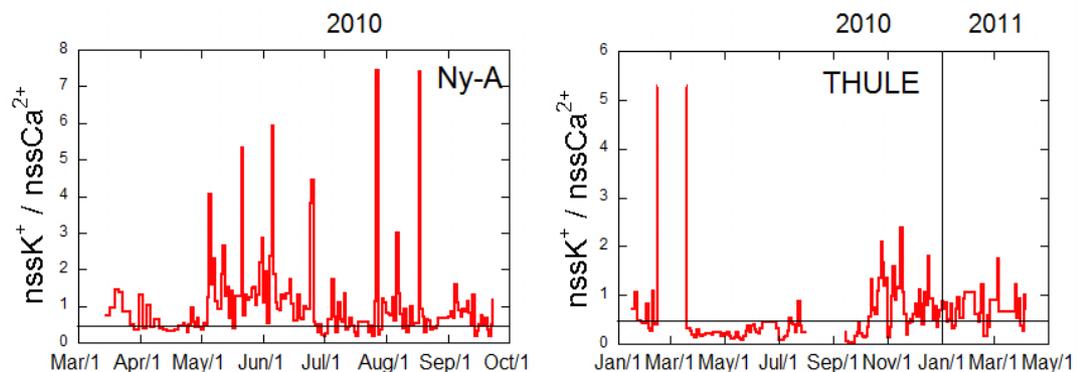
Nella trattazione della sorgente marina primaria, era già stato evidenziato il prevalente contributo marino del magnesio. Il  $\text{nssMg}^{2+}$  presenta una media di 2.58  $\text{ng/m}^3$  (cioè il 15% del magnesio totale) per Ny-A e di 10.07  $\text{ng/m}^3$  per Thule (cioè il 26% del magnesio totale). Graficando i valori di  $\text{nssMg}^{2+}$  e  $\text{nssCa}^{2+}$  (Figura 3.7) si osserva che il loro rapporto è, in entrambi i siti, al di sotto di 0.569 w/w che è il valore del rapporto crostale dei due ioni. Poiché la componente non sea salt di un certo elemento può essere prodotta sia dalla sorgente crostale che da sorgenti antropiche, tale risultato indica che il magnesio non è arricchito significativamente da input antropici, rispetto a  $\text{Ca}^{2+}$ , marker di riferimento per la componente crostale. Nel confronto dei rapporti sperimentali con il rapporto medio della crosta terrestre, occorre tuttavia considerare che il rapporto crostale che prendiamo come riferimento

è valido per il contenuto di  $Mg^{2+}$  totale e di  $Ca^{2+}$  totale nella crosta terrestre mentre  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  determinati in questo lavoro di tesi si riferiscono alla loro frazione solubile, che non necessariamente segue lo stesso rapporto del contenuto totale.



**Figura 3.7** Andamento temporale del rapporto  $nssMg^{2+}/nssCa^{2+}$  nei due siti di campionamento. La retta si riferisce al valore del rapporto crostale dei due ioni, cioè 0.569.

Analogamente per il potassio, figura 3.8, possiamo confrontare i valori di  $nssK^+$  con quelli di  $nssCa^{2+}$ . In questo caso osserviamo che molto spesso, sia a Thule che a Ny-alesund, il rapporto è di gran lunga superiore al valore medio del rapporto crostale (0.463 w/w), in particolare nel 60% degli eventi a Thule e il 26% degli eventi per Ny-A. Ciò indica un contributo antropico importante per il potassio. Tale componente, infatti, può essere prodotto da processi di “biomass burning”, letteralmente incendio di biomassa a seguito di incendi programmati (come quelli mirati alla bonifica di campi o all’eliminazione di sterpaglie) o incendi dolosi o accidentali a carico di materiale biologico.



**Figura 3.8** Andamento temporale del rapporto  $nssK^+/nssCa^{2+}$  nei due siti di campionamento. La retta si riferisce al valore del rapporto crostale dei due ioni, cioè 0.463 w/w.

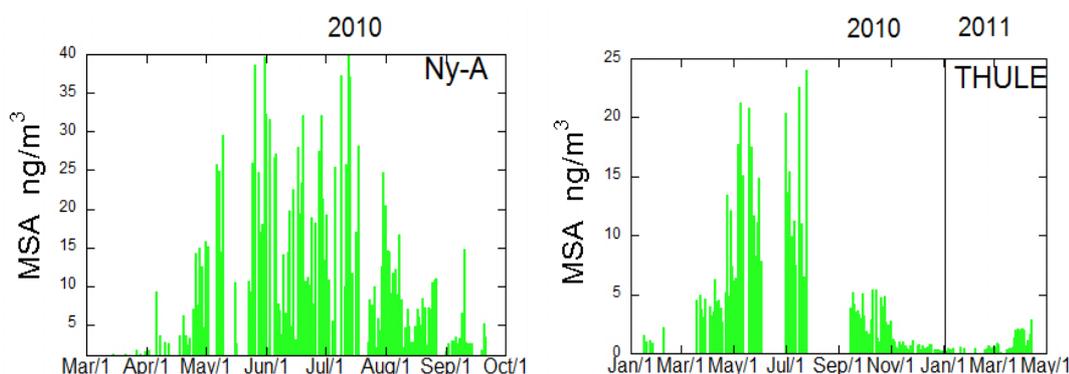
Una volta evidenziata l'origine antropica del  $\text{nssK}^+$  resta da capire se essa sia di tipo locale o di long range (trasporto a lunga distanza) (vedi paragrafo 3.5). Per il sito di NyA sono noti due incendi che sicuramente hanno contribuito in modo determinante all'elevata concentrazione di  $\text{nssK}^+$  misurata (come si vede dalla figura 3.8). Si tratta, in particolare del 26/06/10, giorno dedicato alla Festa di mid-summer, ricorrenza molto sentita dalla popolazione locale festeggiata con falò e grigliate sulla costa, e il 5/05/10 data in cui fu eseguita una esercitazione antincendio bruciando alcuni rifiuti presenti nell'area. Possiamo, pertanto, concludere affermando che lo ione  $\text{Ca}^{2+}$  ha una derivazione crostale dominante in entrambi i siti, in particolare Thule, mentre lo ione  $\text{K}^+$  ha sia una componente crostale che una componente antropica, presumibilmente, di long range a parte i due eventi particolari segnalati poco sopra.

### **3.4 Sorgente marina secondaria, composti ossidati dello zolfo, sorgente biogenica e antropica**

La sorgente di aerosol detta marina secondaria è costituita dall'aerosol che si forma dall'ossidazione del dimetilsolfuro (DMS) emesso dal fitoplancton. La produzione oceanica di DMS è il prodotto di una serie di processi abiotici e biotici che coinvolge quasi tutte le specie della catena alimentare (Simò 2001). Studi recenti hanno dimostrato che ogni anno sono immessi dagli oceani nell'atmosfera quasi 30 Tg di zolfo sotto forma di DMS (Lana et al 2011 ). In artide, fitoplancton e alghe che crescono sulla crosta del ghiaccio marino, contribuiscono alla formazione di dimetilsolfoniopropionato (DMSP), precursore del DMS (Levasseur et al., 1994; Leck and Persson, 1996; Gosselin et al., 1997). Una parte del DMS diffonde direttamente dalla superficie oceanica nell'atmosfera oppure viene sollevato dall'azione delle onde. Una volta nell'atmosfera, il DMS viene ossidato a solfato e metansolfonato (MSA) passando attraverso la formazione di SO<sub>2</sub> tramite reazioni fotochimiche in fase omogenea (gas) o eterogenea (aerosol). L'MSA che si forma in fase omogenea può condensarsi sulle particelle di aerosol atmosferico o andare incontro a trasformazioni gas-particella e può dar luogo alla formazione dei nuclei di condensazione delle nubi (CCN). L'anidride solforosa, invece, può reagire con particelle presenti nell'aerosol, oppure ossidarsi ulteriormente fino ad acido solforico, che può o condensarsi su particelle preesistenti o nucleare nuove particelle (Kulmala et al., 2007). Quando i composti dello zolfo ossidato vanno ad accrescere le dimensioni delle particelle su cui condensano ne accrescono l'igroscopicità rendendole più attive per la formazione dei CCN (Petters and Kreidenweis, 2007).

I prodotti dell'ossidazione del DMS possono condensare sulle particelle di spray marino localmente prodotte (Hawkins and Russell, 2010; Russell et al., 2010) o su particelle, contenenti composti organici insolubili e solubili, formate dalla rottura delle bolle che si formano sulla superficie oceanica ("bubble bursting") sia localmente sia trasportate da medio elevate distanze (Leck et al., 2002; Leck and Bigg, 2005; Bigg and Leck, 2008; Ceburnis et al., 2008; Facchini et al., 2008; Hawkins and Russell, 2010; O'Dowd et al., 2004). E' stato ipotizzato che queste nuove particelle formate dall'ossidazione del DMS possano causare importanti impatti climatici modificando la riflessione delle nuvole (CLAW Charlson et al.

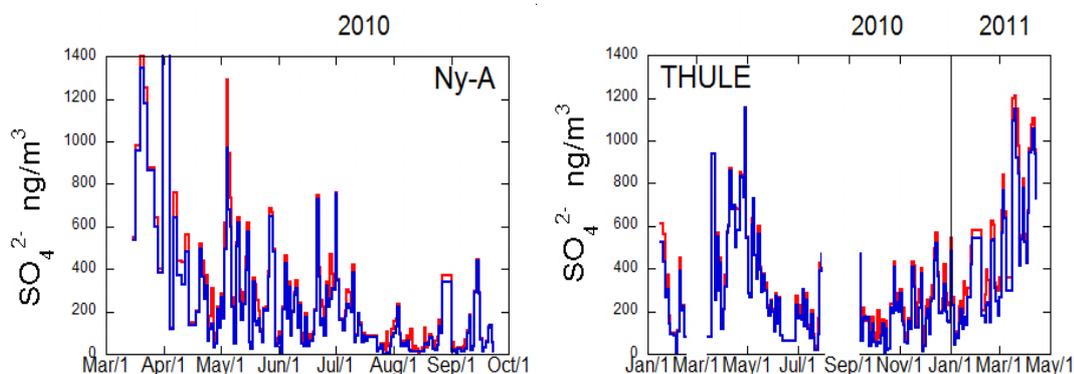
1987), ma ci sono state poche prove a conferma dell'effetto di feedback ipotizzato da questa teoria (Quinn and Bates, 2011). Oltre ad essere implicato in questi aspetti correlati alle relazioni aerosol-clima, l'MSA è un marker per le fonti biogeniche oceaniche di aerosol e la variabilità dei valori di concentrazione di MSA riflette l'intensità di tali fonti. Negli ultimi 10 anni si è assistito ad una diminuzione dell'estensione del ghiaccio marino (Serreze et al., 2007) e tale diminuzione è stata messa in relazione con l'aumento della produttività primaria (quantificato in un 22% annuo) attribuito ad una maggiore durata della stagione di crescita del fitoplancton (Arrigo et al., 2008). Secondo alcuni studi (Gabric et al., 2005), l'aumento della produzione del DMS è imputabile al ritiro del ghiaccio marino e ad un conseguente aumento dell'attività primaria. Inoltre, le analisi sugli isotopi stabili dello zolfo nell'aerosol ad Alert (Norman et al., 2005), suggeriscono che la sorgente biogenica di zolfo sia accresciuta del 14% rispetto al contributo antropogenico dal 1993 al 2003. L'MSA si può considerare il marker univoco dell'attività biogenica marina in quanto è esclusivamente prodotto dalla foto-ossidazione del DMS.



**Figura 3.9** Andamento stagionale della concentrazione di MSA nei due siti di campionamento.

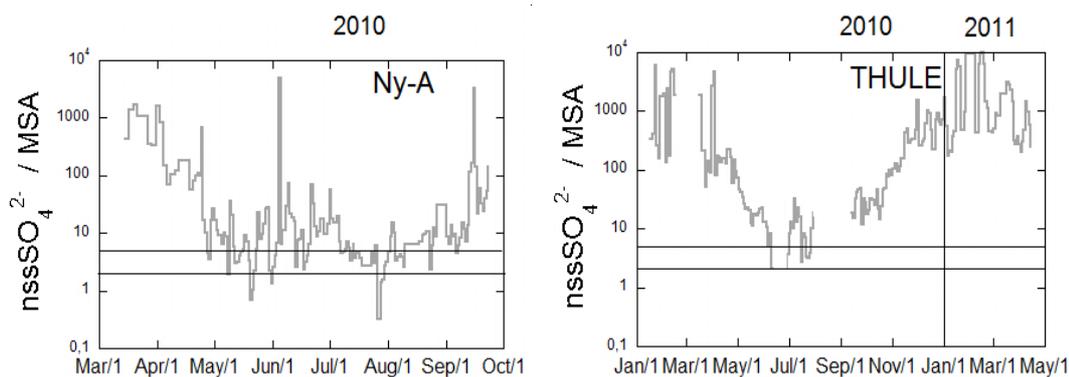
Nella figura 3.9 è riportato l'andamento stagionale di MSA. Dai grafici si può chiaramente individuare un trend stagionale caratterizzato da valori di concentrazione massimi di MSA nei mesi estivi, in cui si assiste al boom fitoplanctonico, mentre l'attività biogenica marina è praticamente assente nella rimanente parte dell'anno. In accordo con questa stagionalità dell'attività biogenica marina, dall'analisi dei dati abbiamo ricavato che la media delle concentrazioni di MSA a NyA in estate ha un valore di 23.95 ng/m<sup>3</sup>.

La media delle concentrazioni di MSA a Thule in estate ha valore di  $18.5 \text{ ng/m}^3$ , mentre in inverno  $1.52 \text{ ng/m}^3$  che evidenzia, infatti, un notevole aumento di concentrazione di MSA in primavera ed estate e un abbattimento dei valori di concentrazione in autunno ed inverno.



**Figura 3.10** Andamento stagionale della concentrazione della concentrazione di Solfati e nssSolfati. In rosso sono riportati i Solfati totali, mentre i blu i nssSolfati.

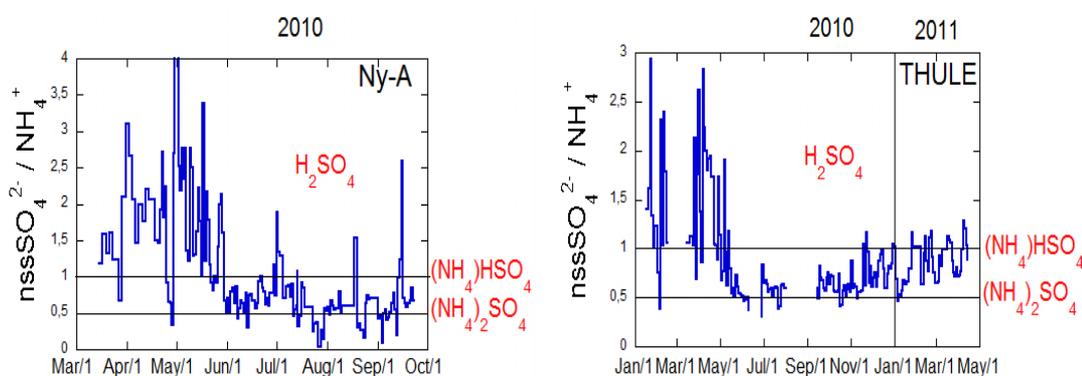
Come già discusso precedentemente, è possibile risalire alla concentrazione dei solfati di origine marina ( $\text{ssSO}_4^{2-}$ ) usando il sodio come marker della sorgente marina primaria e sottraendo i  $\text{ssSO}_4^{2-}$  dai solfati totali si ottengono i solfati di origine non marina primaria detti non sea salt solfati ( $\text{nssSO}_4^{2-}$ ). In figura 3.10, dove è riportato l'andamento temporale dei solfati totali (linea rossa) e  $\text{nssSO}_4^{2-}$  (linea blu), si osserva che il contributo dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  ai  $\text{SO}_4^{2-}$  totali è largamente dominante in tutti i campioni, rappresentando mediamente il 92% a Ny-A e l'89% a Thule. A differenza dell'MSA i  $\text{nssSO}_4^{2-}$  non presentano il caratteristico massimo estivo dovuto alla sorgente biogenica, ma i valori massimi sono presenti in primavera, quando i processi di trasporto dalle medie latitudini sono più efficienti. Allo scopo di evidenziare la sorgente antropica dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  in figura 3.11 è riportato l'andamento temporale del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MSA}$  in funzione del tempo nei due siti di campionamento, dove l'MSA è scelto come marker univoco della sorgente biogenica.



**Figura 3.11** Andamento stagionale del rapporto nssSolfati/MSA nei due siti di campionamento. Le due rette delimitano l'intervallo caratteristico (2-5) del rapporto di ripartizione  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MSA}$  per le aree polari artiche.

Il rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MS}$  è molto alto in inverno e primavera, stagioni in cui l'attività biogenica è bassa o assente e quindi i valori di MSA sono i più bassi di tutto il periodo. Gli elevati valori di  $\text{nssSO}_4^{2-}$  (e quindi del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MSA}$ ) evidenziano la sorgente non biogenica dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$ . L'origine antropica dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  negli aerosol polari è dovuta a trasporti a lungo raggio dalle aree continentali industrializzate, tali processi di trasporto avvengono prevalentemente in primavera e sono determinati dall'instaurarsi di processi di circolazione atmosferica che favoriscono il movimento delle masse d'aria dalle aree continentali verso l'artico. Questo fenomeno è stato osservato per la prima volta negli anni '50 ed è noto come *Hartic Haze* (Greenaway, K.R. 1950). In estate il valore del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MSA}$  assume valori minimi simili nei due siti di campionamento, il valore medio di concentrazione di questo rapporto in estate a Ny-A è circa  $19 \text{ ng/m}^3$ , mentre a Thule  $17 \text{ ng/m}^3$ . Poiché in estate la sorgente antropica da trasporto a lungo raggio può essere considerata trascurabile, si può ipotizzare che il rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MSA}$  calcolato in questa stagione sia rappresentativo del rapporto di ripartizione MSA -  $\text{SO}_4^{2-}$  derivanti dall'ossidazione del DMS di origine biogenica. Nei dati si osserva una notevole variabilità del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-} / \text{MSA}$ , anche in estate, dovuta al fatto che il cammino di reazione da DMS a MSA e  $\text{SO}_4^{2-}$  dipende dalla latitudine delle aree oceaniche, dalla sorgente e, in particolare, dalla capacità ossidante dell'atmosfera e dalla temperatura. Inoltre non tutto il particolato è sottoposto ai medesimi meccanismi di trasporto in atmosfera e agli stessi tempi di residenza, rendendo la valutazione del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-} / \text{MSA}$ , caratteristico dell'ossidazione

del DMS, ancora più complicata. Si può comunque considerare che un rapporto fra 2 e 5 sia caratteristico del rapporto di ripartizione  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MSA}$  per le aree polari artiche. Valori dello stesso ordine di grandezza sono stati anche determinati per l'Antartide dall'analisi di campioni di neve superficiale e da trincea (Becagli S. et al., 2005). Per quanto riguarda la speciazione dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , questi possono trovarsi nell'aerosol come acido o accompagnati da un contro ione, tipicamente l'ammonio. L'ammonio è prodotto, quasi esclusivamente, da attività biogenica marina e dal metabolismo di specie animali superiori nelle zone costiere, e pertanto presenta una distribuzione stagionale simile all'MSA.



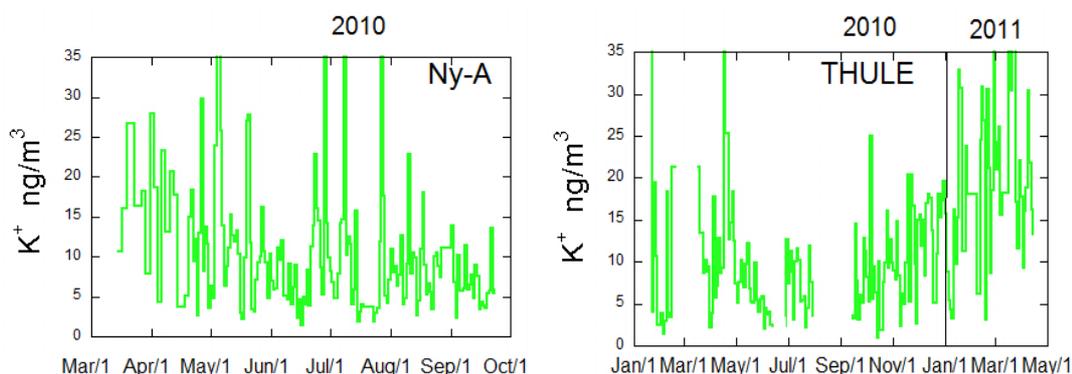
**Figura 3.12** Andamento temporale del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$  nei due siti di campionamento.

Graficando la concentrazione del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$  in moli (figura 3.12) e considerando che a un rapporto di 0.5 corrisponde  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , ad 1 corrisponde  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  e ad un rapporto superiore, esclusivamente,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , si osserva che, in primavera la specie prevalente è l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , al contrario in estate prevalgono il solfato d'ammonio e l'idrogenosolfato d'ammonio. Quindi in inverno e primavera quando i solfati sono prevalentemente di origine antropica prevale la specie acida, al contrario in estate prevalgono le specie neutralizzate dall' $\text{NH}_3$ .

### 3.5 Sorgente biomass burning

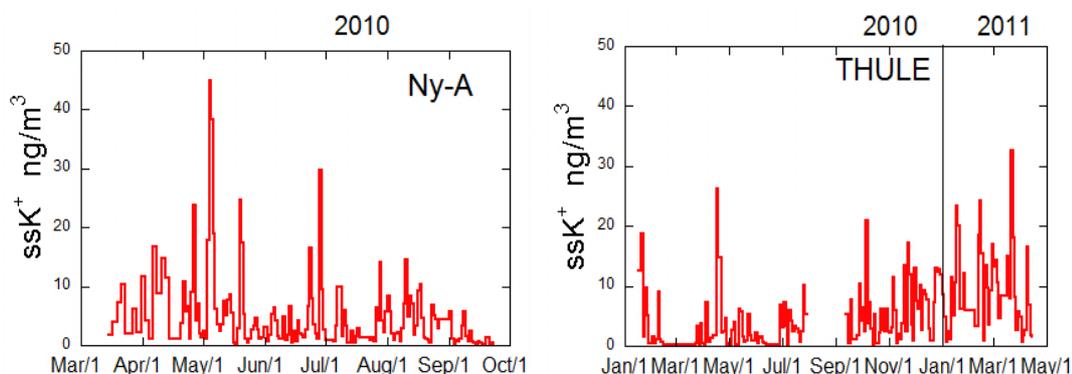
Il termine “biomass burning”, letteralmente incendio di biomassa, serve per identificare all’interno del particolato atmosferico, quelle componenti che derivano da incendi programmati (come quelli per bonificare alcuni campi o per eliminare stoppie e sterpaglie) o incendi dolosi o accidentali a carico di materiale biologico. Durante gli incendi vengono emesse grandi quantità di particolato atmosferico ed in particolare composti del carbonio organico ed elementare. La stima del contributo del particolato atmosferico derivante dalla sorgente biomass burning ha una grande rilevanza per gli studi dei modelli climatici, poiché il carbonio elementare (EC detto anche black carbon BC se determinato attraverso le proprietà ottiche dell’aerosol) è considerato uno dei più importanti fattori che determinano le variazioni climatiche in atto, poiché, in particolare nelle regioni artiche, è stato dimostrato che può far decrescere l’albedo della neve (Hansen and Nazarenko, 2004). Le foreste boreali, che sono la maggior sorgente di biomassa, coprono all’incirca 16 milioni di km<sup>2</sup> quadrati, tra Nord Europa, Nord Asia e Nord America ed in totale rappresentano il 14.5 % del territorio. L’aerosol generato dall’incendio di biomassa nelle regioni boreali può avere un impatto significativo sulla forzatura radiativa diretta sia localmente, che nelle regioni Artiche nelle quali l’aerosol può arrivare mediante trasporto a lungo raggio. Gli effetti radiativi diretti degli aerosol sono acuitizzati, alle latitudini polari, dal lungo periodo di luce e dalla possibilità di permeare in profondità i vari strati dell’aerosol. E’ stato stimato che, in media, il contributo nell’aerosol di BC da incendio di biomassa, nelle regioni Russe, è nettamente superiore al contributo antropico annuale (Generoso et al 2007). Poiché tra il giugno e l’ottobre di ogni anno, nell’emisfero sud, e da dicembre ad aprile, nell’emisfero nord, avvengono un gran numero di incendi, lo studio degli effetti di questi gas sugli aerosol merita un approfondimento mirato. Fra gli ioni analizzati il K<sup>+</sup> costituisce un marker della sorgente biomass burning. Il potassio, oltre alla sorgente biomass burning ha anche altre sorgenti: marina primaria e crostale. Il contributo della sorgente marina può essere calcolato sulla base del contenuto del ssNa<sup>+</sup> e del rapporto medio K<sup>+</sup>/ Na<sup>+</sup> nell’acqua di mare: 0.038 w/w (vedi paragrafo 3.2). Per differenza dalla concentrazione totale di K<sup>+</sup> si determina il valore di nssK<sup>+</sup> che ci consente già di separare dal valore totale il contributo della sorgente marina. Il nssK<sup>+</sup> contribuisce

mediamente per il 60% sia a Thule che a NyAlesund, rispetto al totale. Il valore medio relativo all'intero periodo di campionamento è di  $7.10 \text{ ng/m}^3$  e di  $5.89 \text{ ng/m}^3$ , sempre rispettivamente per Thule e NyAlesund. Nella sola primavera il suo contributo è del 76% e del 57% rispettivamente a Thule e NyAlesund con valori medi di  $6.71 \text{ ng/m}^3$  e di  $5.70 \text{ ng/m}^3$ . Nella figura 3.13 è riportato l'andamento temporale del  $\text{K}^+$  totale e si può evidenziare, in entrambi i siti, in primavera, una crescita dei valori di concentrazione del potassio più marcata a Thule che a NyAlesund.

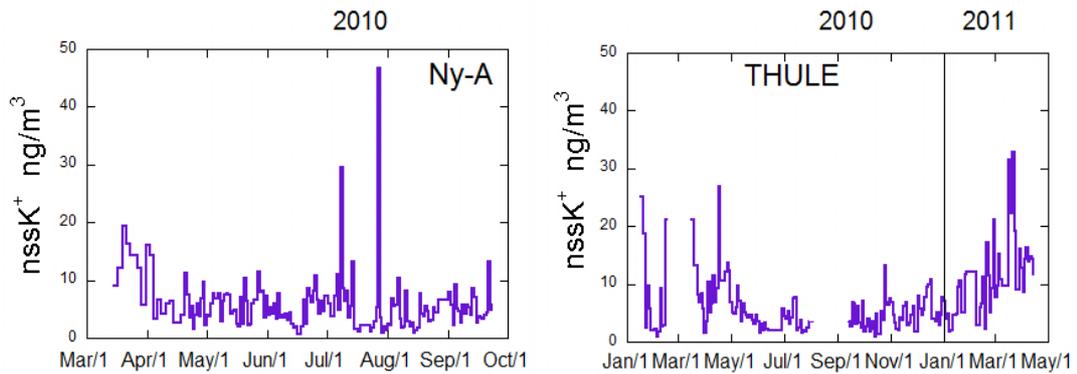


**Figura 3.13** Andamento temporale dello ione  $\text{K}^+$  nei due siti di campionamento.

Se andiamo ad analizzarne le frazioni sea salt e non sea salt (figura 3.14 e 3.15) si nota che in primavera in entrambi i siti la frazione  $\text{nssK}^+$  prevale rispetto a quella dei  $\text{ssK}^+$ . Infatti, se da metà marzo a metà aprile prevalgono i  $\text{nssK}^+$ , al contrario in estate si ha una prevalenza di potassio di origine marina con picchi molto marcati.

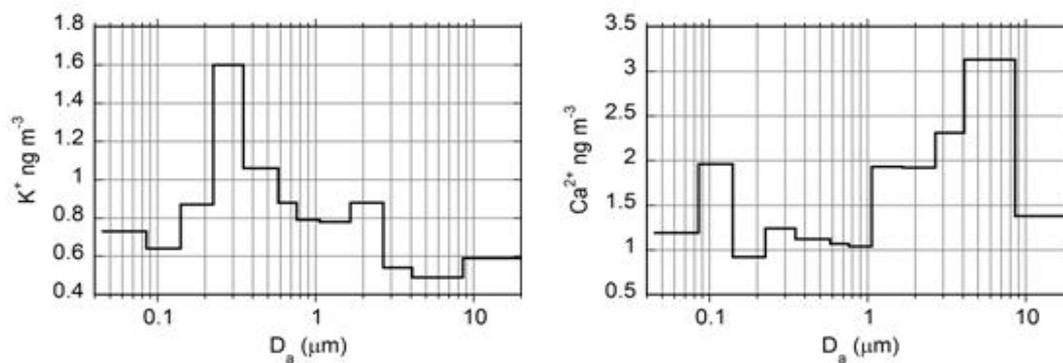


**Figura 3.14** Andamento temporale della concentrazione dei  $\text{nssK}^+$  nei due siti di campionamento.

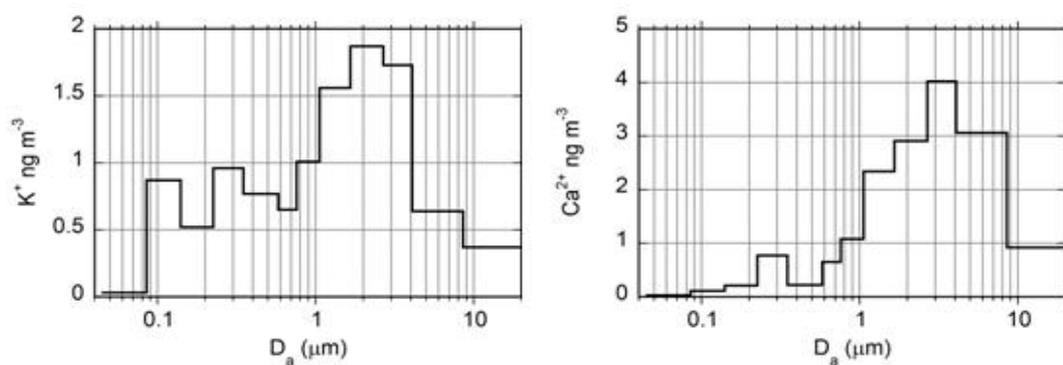


**Figura 3.15** Andamento temporale della concentrazione dei  $\text{ssK}^+$  nei due siti di campionamento.

Dai dati di concentrazione di  $\text{nssK}^+$  nel  $\text{PM}_{10}$  non è però possibile distinguere la sorgente crostale dalla sorgente biomass burning. Per poter evidenziare le due sorgenti sono necessari dati di distribuzione dimensionale. Nelle figure 3.16 e 3.17 sono riportate le distribuzioni dimensionali del  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ottenute con l'impatto Dekati 12 stadi utilizzato durante la campagna a Ny Alesund, per due diversi eventi. Nel campionamento effettuato in primavera (22-25 marzo 2010) si osserva che il  $\text{K}^+$  presenta un massimo di concentrazione nella frazione  $0.225\text{-}0.350\ \mu\text{m}$  ed il  $\text{Ca}^{2+}$  nella frazione  $4.08\text{-}8.57\ \mu\text{m}$ . I due ioni presentano, quindi, in questo campionamento una sorgente diversa: biomass burning il  $\text{K}^+$  e crostale il  $\text{Ca}^{2+}$ . Infatti, nei processi di combustione, a causa delle temperature elevate si formano particelle di aerosol di dimensioni sub-micrometriche ed il potassio in questo caso deriva da questa sorgente. L'aerosol crostale che si forma per azione del vento nelle zone aride o comunque deglacciate è invece distribuito nella frazione micrometrica ed il  $\text{Ca}^{2+}$  riflette la distribuzione dimensionale di questo tipo di aerosol. Al contrario nell'altro campionamento (26-30 marzo 2010), il  $\text{K}^+$  mostra un largo modo nella frazione micrometrica con concentrazioni massime nell'intervallo  $1.66\text{-}2.68\ \mu\text{m}$ . Lo stesso modo è presente anche nella distribuzione dimensionale del calcio anche se il massimo di concentrazione è leggermente spostato verso le frazioni più grosse ( $2.68\text{-}4.08\ \mu\text{m}$ ). In questo caso quindi entrambi gli ioni hanno origine crostale.



**Figura 3.16** Distribuzione dimensionale dello ione  $K^+$  nel periodo di campionamento dal 22 al 25 Marzo 2010 effettuato a Ny-Alesund.



**Figura 3.17** Distribuzione dimensionale dello ione  $K^+$  nel periodo di campionamento dal 26 al 30 Marzo 2010 effettuato a Ny-Alesund.

## 4 CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi si inserisce nell'ambito dello studio della composizione chimica della bassa troposfera nelle aree polari, che risultano le più sensibili alle variazioni climatiche in atto. Al fine di ottenere affidabili modelli predittivi delle future variazioni climatiche, occorre una migliore comprensione delle relazioni causa - effetto esistenti tra gli elementi di forcing climatico ed i meccanismi di feedback naturali. Mentre appare essere oramai acquisita una buona conoscenza dei processi radiativi dei gas serra, una larga incertezza accompagna la comprensione del ruolo esercitato dagli aerosol atmosferici generati da sorgenti naturali e antropiche sul clima. A tale scopo, particolare importanza è rivestita dallo studio del contenuto degli andamenti stagionali e di rapporti caratteristici dei componenti dell'aerosol atmosferico, in quanto permette di valutare le principali sorgenti e i fenomeni di trasporto atmosferico che lo caratterizzano. Nell'ambito di questa tesi sono stati analizzati campioni di aerosol atmosferico raccolti in due siti polari artici: Thule (281.2° E 76.5°N) Groenlandia e Ny-A (11.6° E, 78.6° N) Isole Svalbard, durante il 2010/2011. La campagna di campionamento a Ny-Alesund è stata effettuata, quasi interamente con luce totale (15 marzo 2010 - 23 settembre), mentre il campionamento a Thule comprende sia mesi di luce che mesi di buio (17 gennaio 2010 al 14 aprile 2011). Mediante cromatografia ionica sono stati determinati i principali cationi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), anioni inorganici ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ed organici (acidi carbonici a corta catena ed acido metansolfonico). Attraverso marker specifici sono state identificate e valutate le sorgenti di aerosol dominanti nei due siti nei diversi periodi. L'utilizzo del sodio come marker univoco del sale marino ("sea salt") ha permesso di valutare l'intensità di questa sorgente nei due siti, rivelando valori particolarmente elevati a Thule, durante l'inverno, dovuti molto probabilmente ad un intensificarsi dei processi di trasporto. Analizzando il contributo marino del  $\text{Cl}^-$  e il rapporto  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ , è stato osservato che questo componente è quasi completamente di origine marina in entrambi i siti, ed è stato evidenziato il fenomeno della "chloride depletion". Tale impoverimento di cloruro rispetto alla composizione media dell'acqua di mare è dovuto alla perdita di cloruro durante il trasporto dello spray marino al sito di campionamento a causa della reazione acido-

base tra NaCl e l'acidità atmosferica (principalmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) che porta alla formazione di HCl, altamente volatile. In entrambi i siti il rapporto Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> risulta, infatti, generalmente inferiore al rapporto tipico dell'acqua di mare. Dai valori di ssMg<sup>2+</sup> (sea salt Mg<sup>2+</sup>) e da quelli del rapporto Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (generalmente vicino al rapporto tipico dell'acqua di mare per Ny-Alesund, mentre a Thule i valori del rapporto sono spesso maggiori del valore teorico) si evidenzia un arricchimento rispetto alla sorgente marina primaria che risulta più frequente in primavera-estate in entrambi i siti. Il Mg<sup>2+</sup> ha, quindi, un'origine marina primaria sicuramente dominante a Ny-a, mentre a Thule il contributo crostale è significativo e comparabile con la sorgente marina primaria in molti campioni. Sempre per quanto riguarda la sorgente marina primaria, non è stato possibile identificare, mediante il calcolo del rapporto estimated ssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / ssNa<sup>+</sup>, nelle aree rappresentate dai siti di campionamento possibili contributi della sorgente "frost flowers", relativa al trasporto di cristalli di sale marino formati sulla superficie del sea ice. Per quanto riguarda il contributo crostale, il componente di riferimento considerato è stato non sea- salt Ca<sup>2+</sup> (nssCa<sup>2+</sup>) che ha mostrato la chiara derivazione crostale dello ione Ca<sup>2+</sup> per Thule, con percentuali elevatissime di nssCa<sup>2+</sup> rispetto al Ca<sup>2+</sup> totale, in entrambi i siti, mentre a Ny-A la componente marina di questo ione risulta maggiore. Per quanto riguarda i composti dello zolfo, il loro studio è molto importante per le implicazioni climatiche che essi rivestono dal punto di vista del bilancio radiativo terrestre (attenuazione della radiazione solare incidente da una parte e sorgente dei Cloud Condensation Nuclei (CCN) con conseguente influenza sull'albedo dall'altra). L'attenzione è stata focalizzata su MSA e nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Il primo, marker univoco dell'attività biogenica marina, mostra un trend stagionale caratterizzato da valori di concentrazione massimi nei mesi estivi dovuti al boom fitoplanctonico in questa stagione. Per quanto riguarda i solfati, si osserva che il contributo dei nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ai SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> totali è largamente dominante in tutti i campioni, rappresentando mediamente il 92% a Ny-A e l'89% a Thule. A differenza dell'MSA i nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> non presentano il caratteristico massimo estivo dovuto alla sorgente biogenica, ma i valori massimi sono presenti in primavera, quando i processi di trasporto dalle aeree alle alte medie latitudini sono più efficienti. Il rapporto nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MSA è molto alto in inverno e primavera, stagioni in cui l'attività biogenica è bassa o assente e quindi i valori di MSA sono i più bassi di tutto il periodo. Gli elevati valori di nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (e quindi del rapporto nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MSA) evidenziano la sorgente non biogenica dei nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ancora nell'ambito dei

componenti della sorgente marina secondaria, l'ammonio è prodotto, quasi esclusivamente, da attività biogenica marina e dal metabolismo di specie animali superiori nelle zone costiere, e pertanto presenta una distribuzione stagionale simile all'MSA. Graficando la concentrazione del rapporto  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$  in moli si osserva che, in primavera la specie prevalente è l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , al contrario in estate prevalgono il solfato d'ammonio e l'idrogenosolfato d'ammonio. Quindi in inverno e primavera quando i solfati sono prevalentemente di origine antropica prevale la specie acida, al contrario in estate prevalgono le specie neutralizzate dall' $\text{NH}_3$ . In ultima analisi sono state studiate le potenziali sorgenti del  $\text{K}^+$ , studio particolarmente difficoltoso data la molteplicità di sorgenti: marina, crostale, biomass-burning. Il contributo della sorgente marina può essere calcolato sulla base del contenuto del  $\text{ssNa}^+$  e del rapporto medio  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  nell'acqua di mare: 0.038 w/w. Per differenza dalla concentrazione totale di  $\text{K}^+$  si determina il valore di  $\text{nssK}^+$  che ci consente già di separare dal valore totale il contributo della sorgente marina. Il  $\text{nssK}^+$  contribuisce mediamente per il 60% sia a Thule che a NyAlesund, rispetto al totale. Dall'osservazione dell'andamento temporale di questo ione nei siti di nostro interesse, si può evidenziare in primavera, in entrambi i siti, una crescita, più marcata a Thule che a Ny-Alesund, dei valori di concentrazione del potassio, in particolare la frazione  $\text{nssK}^+$  prevale rispetto a quella dei  $\text{ssK}^+$ , infatti, se da metà marzo a metà aprile prevalgono i  $\text{nssK}^+$ , al contrario in estate si ha una prevalenza di potassio di origine marina con picchi molto marcati. Dai dati di concentrazione di  $\text{nssK}^+$  nel PM10 non è però possibile distinguere la sorgente crostale dalla sorgente biomass burning. Per poter evidenziare le due sorgenti sono necessari dati di distribuzione dimensionale. Osservando le distribuzioni dimensionali del  $\text{K}^+$ , ottenute con l'impatto Dekati 12 stadi utilizzato durante la campagna a Ny Alesund, si osserva che il  $\text{K}^+$  presenta un modo nella frazione sub micrometrica quando deriva dalla sorgente biomass burning e un modo nella frazione micrometrica quando associato ad input crostali.

## **Bibliografia**

Andreae, M., (2007). Aerosols before pollution. *Science* 315, 50-51.

Arrigo, K. R., G. van Dijken, and S. Pabi (2008), Impact of a shrinking Arctic ice cover on marine primary production, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L19603, doi:10.1029/2008GL035028.

Baltensperger, U., et al. (2002), Urban and rural aerosol characterization of summer smog events during the PIPAPO field campaign in Milan, Italy, *J. Geophys. Res.*, 107(D22), 8193, doi:10.1029/2001JD001292.

Barrie, L.A., (1986). Arctic air pollution: an overview of current knowledge. *Atmos. Environ.* 20, 643-663.

Becagli S., M. Proposito, S. Benassai, R. Gragnani, O. Magand, R. Traversi and R. Udisti. Spatial distribution of biogenic sulphur compounds (MSA, nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in the northern Victoria Land - Dome C- Wilkes Land area (East Antarctica). *Ann. Glaciol.*, 2005, Vol. 41, 23-31.

Benassai S., S. Becagli, R. Gragnani, O. Magand, M. Proposito, I. Fattori, R. Traversi and R. Udisti. Sea spray deposition in Antarctic coastal and plateau areas from ITASE traverses. *Ann. Glaciol.*, 2005, Vol. 41, 32-40.

Bond, T. C., and R. W. Bergstrom (2006), Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 27-67, doi:10.1080/02786820500421521.

Bowen, H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements. Elsevier, New York.

Ceburnis, D., C. D. O'Dowd, G. S. Jennings, M. C. Facchini, L. Emblico, S. Decesari, S. Fuzzi, and J. Sakalys (2008), Marine aerosol chemistry gradients: Elucidating primary and secondary processes and fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07804, doi:10.1029/2008GL033462.

Charlson, R., J.E. Lovelock, M.O. Andreae and S.G. Warren. 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326 (6114), 655-661.

Chylek, P., and J. A. Coakley Jr. (1974), Aerosols and climate, *Science*, 183, 75- 77, doi:10.1126/science.183.4120.75.

Dibb, J. E., R. W. Talbot, S. I. Whitlow, M. C. Shipham, J. Winterle, J. McConnell, and R. Bales (1996), Biomass burning signatures in the atmosphere and snow at Summit, Greenland: An event on 5 August 1 994, *Atmos. Environ.*, 30, 553- 561, doi:10.1016/1352-2310(95)00328-2.

Dibb J. E., Sallie I. Whitlow and Matthew Arsenault (2007). Seasonal variations in the soluble ion content of snow at Summit. Greenland: Constraints from three years of daily surface snow samples. *Atmospheric Environment*, 41, 24, 5007-5019.

Drab, A. Gaudichet, J. L. Jaffrezo and J. L. Colin (2002). Mineral particles content in recent snow at Summit (Greenland E.) *Atmospheric Environment*, 36, 34, 5365-5376.

Dusek, U., et al. (2006), Size matters more than chemistry for cloud nucleating ability of aerosol particles, *Science*, 312, 1375 - 1378, doi:10.1126/science.1125261.

Eneroth K., Kjellström E. and Holmén K., (2003). A trajectory climatology for Svalbard; investigating how atmospheric flow patterns influence observed tracer concentrations. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28, 28-32, 1191-1203.

Facchini, M. C., et al. (2008), Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L17814, doi:10.1029/2008GL034210.

Flanner, M. G., C. S. Zender, J. T. Randerson, and P. J. Rasch (2007), Present-day climate forcing and response from black carbon in snow, *J. Geophys. Res.*, 112,D11202, doi:10.1029/2006JD008003.

Flanner, M. G., et al. (2009), Springtime warming and reduced snow cover from carbonaceous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(7), 2481- 2497.

Friedman, B., H. Herich, L. Kammermann, D. S. Gross, A. Arneth, T. Holst, and D. J. Cziczo (2009), Subarctic atmospheric aerosol composition: 1. Ambient aerosol characterization, *J. Geophys. Res.*, 114, D13203, doi:10.1029/2009JD011772.

Gabric, A. J., B. Qu, P. Matrai, and A. C. Hirst (2005), The simulated response of dimethylsulfide production in the Arctic Ocean to global warming, *Tellus, Ser. B*, 57, 391–403, doi:10.1111/j.1600-0889.2005.00163.x.

Gosselin, M., M. Levasseur, P. A. Wheeler, R. A. Horner, and B. C. Booth (1997), New measurements of phytoplankton and ice algal production in the Arctic Ocean, *Deep Sea Res. Part II*, 44, 1623–1644, doi:10.1016/S0967-0645(97)00054-4.

Greenaway, K. R. 1950. Experiences with Arctic flying weather, Royal Meteorological Society Canadian Branch (Nov. 30, 1950), Toronto, Ontario.

Hawkins, L. N., and L. M. Russell (2010), Polysaccharides, proteins, and phytoplankton fragments: Four chemically distinct types of marine primary organic aerosol classified by single particle spectromicroscopy, *Adv. Meteorol.*, 2010, 612132, doi:10.1155/2010/612132.

Hegg, D. A., D. S. Covert, K. K. Crahan, H. H. Jonsson, and Y. Liu (2006), Measurements of aerosol size-resolved hygroscopicity at sub and supermicron sizes, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L21808, doi:10.1029/2006GL026747.

Hegg, D. A., et al. (2009), Source attribution of black carbon in Arctic snow, *Environ. Sci. Technol.*, 43(11), 4016 - 4021, doi:10.1021/es803623f.

Heintzenberg, J. (1980), Particle size distribution and optical properties of Arctic haze, *Tellus*, 32, 251- 260.

Heintzenberg J., C. Leck, W. Birmili and E. K. Bigg (2004). The modal structure of the summer arctic aerosol and its connection to aerosol processes. *Journal of Aerosol Science*, 35, 2, 723-734.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, in Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.

International Polar Year 2007-2008 produced by the ICSU IPY 2007-2008 Planning Group, 2004, International Council for Science, available at <http://www.ipy.org>  
Koch, D., and J. Hansen (2005), Distant origins of Arctic black carbon: A Goddard Institute for Space Studies ModelE experiment, *J. Geophys. Res.*, 110, D04204, doi:10.1029/2004JD005296.

Jaeschke, W., Salkowski, T., Dierssen, J.P., Trumbach, J.V., Kirschke, U., Gunther, A. (1999). Measurements of trace substances in the Arctic troposphere as potential precursors and constituents of Arctic Haze. *Journal of Atmospheric Chemistry* 34, 291-319.

Kulmala, M., et al. (2007), Toward direct measurement of atmospheric nucleation, *Science*, 318, 89–92, doi:10.1126/science.1144124.

Lana, A., et al. (2011), An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 25, GB1004, doi:10.1029/2010GB003850.

Lana, A., T. G. Bell, R. Simó, S. M. Vallina, J. Ballabrera-Poy, A. J. Kettle, J. Dachs, L. Bopp, E. S. Saltzman, J. Stefels, J. E. Johnson, P. S. Liss. 2011. An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 25, GB1004, doi:10.1029/2010GB003850.

Leck, C., and E. K. Bigg (2005a), Biogenic particles in the surface microlayer and overlaying atmosphere in the central Arctic Ocean during summer, *Tellus, Ser. B*, 57, 305–316.

Leck, C., and E. K. Bigg (2005b), Source and evolution of the marine aerosol. A new perspective, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L19803, doi:10.1029/2005GL023651.

Leck, C., and C. Persson (1996), The central Arctic Ocean as a source of dimethyl sulfide: Seasonal variability in relation to biological activity, *Tellus, Ser. B*, 48(2), 156–177, doi:10.1034/j.1600-0889.1996.t01-1-00003.x.

Leck, C., M. Norman, E. K. Bigg, and R. Hillamo (2002), Chemical composition and sources of the high Arctic aerosol relevant for cloud formation, *J. Geophys. Res.*, 107(D12), 4135, doi:10.1029/2001JD001463.

Levasseur, M., M. Gosselin, and S. Michaud (1994), A new source of dimethylsulfide (DMS) for the arctic atmosphere: Ice diatoms, *Mar. Biol.*, 121(2), 381–387, doi:10.1007/BF00346748.

Murphy, D. M., and D. S. Thomson (1997a), Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Negative ion measurements, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6353–6368, doi:10.1029/96JD00859.

Murphy, D. M., and D. S. Thomson (1997b), Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Positive ion measurements, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6341–6352, doi:10.1029/96JD00858.

Norman, A. L., A. Sanusi, D. Toom-Saunty, S. L. Gong, and L. A. Barrie (2005), Arctic biogenic aerosol sulphate using isotope apportionment techniques: 1993–2003, *Eos Trans. AGU*, 86(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A31B-0840.

O'Dowd, C. D., M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon, and J.-P. Putaud (2004), Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431, 676–680, doi:10.1038/nature02959.

Penner, J. E., C. C. Chuang, and K. Grant (1998), Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols, *Clim. Dyn.*, 14, 839 - 851, doi:10.1007/s003820050259.

Petters, M. D., and S. M. Kreidenweis (2007), A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1961–1971, doi:10.5194/acp-7-1961-2007.

Quinn, P. K., et al. (2007), Arctic haze: current trends and knowledge gaps, *Tellus, Ser. B*, 59(1), 99- 114, doi:10.1111/j.1600-0889.2006.00238.x.

Quinn, P. K., and T. S. Bates (2011), The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions, *Nature*, 480, 51–56, doi:10.1038/nature10580.

Randles, C. A., L. M. Russell, and V. Ramaswamy (2004), Hygroscopic and optical properties of organic sea salt aerosol and consequences for climate forcing, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L16108, doi:10.1029/2004GL020628.

Ricard V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, R. E. Hillamo, K. Teinilä, and W. Maenhaut (2002b). Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in northern Finland during the European Arctic Aerosol Study, *J. Geophys. Res.*, 107 (D14), doi:10.1029/2001JD001130.

Ricard V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, R. E. Hillamo, M. Sillanpaa, S. Ruellan, C. Liousse, and H. Cachier (2002a). Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland, *J. Geophys. Res.*, 107 (D11), doi:10.1029/2001JD000952.

Serreze, M. C., M. M. Holland, and J. Stroeve (2007), Perspectives on the Arctic's shrinking sea-ice cover, *Science*, 315(5818), 1533–1536, doi:10.1126/science.1139426.

Shaw (1995). The Arctic haze phenomenon. *Bull. Am. Met. Soc.* 76, 2403- 2413.

Shindell, D., and G. Faluvegi (2009), Climate response to regional radiative forcing during the twentieth century, *Nat. Geosci.*, 2(4), 294 - 300, doi:10.1038/ngeo473.

Simó, R. (2001), Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: Biogeochemical, ecological and evolutionary links, *Trends Ecol. Evol.*, 16(6), 287–294, doi:10.1016/S0169-5347(01)02152-8.

Turner, S. M., and P. S. Liss (1985), Measurements of various sulphur gases in a coastal marine environment, *J. Atmos. Chem.*, 2, 223–232, doi:10.1007/BF00051074.

Soja, A. J., W. R. Cofer, H. H. Shugart, A. I. Sukhinin, P.W. Stackhouse Jr., D. J. McRae, and S. G. Conard (2004), Estimating fire emissions and disparities in boreal Siberia (1998 - 2002), *J. Geophys. Res.*, 109, D14S06, doi:10.1029/2004JD004570.

Stohl, A., et al. (2006), Pan-Arctic enhancements of light absorbing aerosol concentrations due to North American boreal forest fires during summer 2004, *J. Geophys. Res.*, 111, D22214, doi:10.1029/2006JD007216.

Ström J., J. Umegård, K. Tørseth, P. Tunved, H. -C. Hansson, K. Holmén, V. Wismann, A. Herber and G. König-Langlo (2003). One year of particle size distribution and aerosol chemical composition measurements at the Zeppelin Station, Svalbard, March 2000-March 2001. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28, 28-32, 1181-1190.

Teinilä K., R. Hillamo, V.-M. Kerminen and H.J. Beine (2003). Aerosol chemistry during the NICE dark and light campaigns. *Atmospheric Environment* 37 , 563-575.

Teinilä K., R. Hillamo, V.-M. Kerminen and H.J. Beine (2004). Chemistry and modal parameters of major ionic aerosol components during the NICE campaigns at two altitudes. *Atmospheric Environment*, 38, 10, 1481-1490.

Treffeisen R., A. Rinke, M. Fortmann, K. Dethloff, A. Herber and T. Yamanouchi (2005). A case study of the radiative effects of Arctic aerosols in March 2000. *Atmospheric Environment*, 39, 5, 899-911.

Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. Legrand, J.S. Hall and E.W. Wolff. 1998. Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions. *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,961-10,974.

Warneke, C., et al. (2010), An important contribution to springtime Arctic aerosol from biomass burning in Russia, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L01801, doi:10.1029/2009GL041816.