



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE
XXVIII CICLO DEL DOTTORATO DI RICERCA IN
BIOLOGIA AMBIENTALE

La borsa di dottorato è stata cofinanziata dalla Società Cementizillo S.p.A.

EMISSIONI E ASSORBIMENTO DI COMPOSTI
ORGANICI IN MATRICI AMBIENTALI

Settore scientifico-disciplinare: CHIM/12 – Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

DOTTORANDA
DOTT.SSA ARIANNA TOLLOI

COORDINATORE
Prof.ssa Serena Fonda Umani

SUPERVISORE DI TESI
Prof. Pierluigi Barbieri

CORRELATORE DI TESI
Dr.ssa Sabina Licen

ANNO ACCADEMICO 2014 / 2015

RIASSUNTO

Questo studio si è focalizzato sulla valutazione delle emissioni di aerosol e composti organici volatili, sia antropogenici che biogenici, e delle dinamiche evolutive che determinano la composizione atmosferica di *background* in area giuliana. Sono state inoltre identificate le condizioni di campionamento e le matrici vegetali più idonee per il biomonitoraggio di microinquinanti semivolatili quali gli idrocarburi policiclici aromatici.

In primo luogo è stata svolta una caratterizzazione dell'aerosol in un sito rurale del Carso triestino definendo le concentrazioni di macrocostituenti (ioni inorganici, carbonio organico ed elementare) e componenti minori, indici di combustione di biomasse (levoglucosano e Idrocarburi Policiclici Aromatici) o derivanti da fonti biogeniche (alcani dispari). È stata evidenziata una componente biogenica di particolato primario tipicamente legata al periodo vegetativo delle piante mentre la componente antropica è risultata limitata al periodo invernale.

Si è proceduto ad analizzare gli IPA nei licheni utilizzati in uno studio di biomonitoraggio, svolto dal gruppo di ricerca in lichenologia del Dipartimento di Scienze della Vita dell'ateneo giuliano, mediante trapianti di *Pseudevernia furfuracea* alle pendici delle pre-Alpi Carniche, che ha analogamente evidenziato concentrazioni di IPA significative solo nella stagione fredda e invece trascurabili nel periodo estivo sia per l'assenza della sorgente riscaldamento, sia considerando la maggior degradazione associata a condizioni atmosferiche più ossidanti.

In collaborazione con il Dipartimento di Agricoltura e Scienze Ambientali dell'Università di Udine è inoltre stato verificato l'accumulo invernale di IPA su piante per il verde pubblico (*Elaeagnus x ebbingei*, *Ilex aquifolium*, *Laurus nobilis*, *Ligustrum japonicum*, *Photinia x fraserii* e *Viburnum lucidum*) trapiantate in due siti della città di Udine. Si è potuto osservare in particolare un accumulo degli IPA più pesanti (più significativi dal punto di vista tossicologico) ed identificare *Elaeagnus x ebbingei* come specie più adatta all'impiego in studi di bioaccumulo il quale risulta correlato alla densità stomatica delle foglie.

Essendo noto che le piante emettono in atmosfera considerevoli quantità di sostanze organiche volatili (BVOC) che possono reagire in atmosfera dando origine a componenti biogeniche secondarie dell'aerosol (BSOA) e non risultando disponibili in letteratura altri studi simili sull'area carsica, sono stati approntati dei metodi analitici atti alla valutazione dei flussi emissivi

di BVOC e metodi atti all'individuazione di derivati ossidati degli stessi nel particolato atmosferico.

Utilizzando la tecnica *branch enclosure* sono state studiate le emissioni stagionali e circadiane di specie vegetali autoctone (*Cotinus coggygria*, *Quercus pubescens*, *Pinus nigra*, *Fraxinus ornus*). Tra i composti identificati risulta rilevante l'isoprene, emesso essenzialmente da *Quercus pubescens* nelle ore centrali della giornata. Tenuto conto di parametri specie-specifici, quali il *Leaf Area Index* e la copertura del territorio, sono stati stimati i flussi emissivi per l'associazione *Aristolochio luteae-Quercetum pubescentis*, caratteristica del Carso costiero. I valori ottenuti per la scala locale possono così essere confrontati con stime computazionali ottenute per aree di maggiori dimensioni implementando un modello specifico per le emissioni naturali.

Fra le specie organiche secondarie riscontrate su campioni estivi del PM₁₀ raccolto presso un sito rurale carsico si annoverano l'acido ossalico, che può derivare dall'isoprene, e l'acido pinonico, derivante dal pinene. In collaborazione con l'Università di Aarhus (DK) sono anche stati analizzati composti secondari nitrossisolforati per i quali si è riscontrata una differenza significativa rispetto alle concentrazioni diurne e notturne indicando l'importanza dei processi di ossidazione fotochimica che coinvolgono specie radicaliche azotate dovute all'evoluzione *long-range* di emissioni antropiche quali NO_x.

INDICE

PREMESSA	1
BIBLIOGRAFIA.....	5
PARTE PRIMA: CARATTERIZZAZIONE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'ARIA IN UN SITO RURALE IN AREA CARSICA	7
1.1 PREMESSA	8
1.2 INTRODUZIONE	10
1.2.1 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO	10
1.2.1.1 Sorgenti e formazione del particolato atmosferico.....	11
1.2.1.2 Composizione chimica del PM	12
1.2.2 PROCESSI DI COMBUSTIONE.....	15
1.2.2.1 Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici.....	15
1.2.2.2 Gli idrocarburi alifatici lineari.....	16
1.2.2.3 I composti organici volatili	17
1.2.2.4 Marker di combustione di biomasse	18
1.2.3 RUOLO DEL PARTICOLATO NEGLI ECOSISTEMI TERRESTRI.....	22
1.2.3.1 Alterazioni antropiche	23
1.3 CASO DI STUDIO	26
1.4 CARATTERIZZAZIONE DEL PM ₁₀ : I MACRO-COSTITUENTI	29
1.4.1 CONCENTRAZIONE DEL PM ₁₀ NEI DUE SITI	30
1.4.2 IONI INORGANICI, CARBONIO ORGANICO ED ELEMENTARE.....	32
1.4.3 ULTERIORI INDAGINI SUI MACROCOSTITUENTI.....	35
1.4.3.1 Analisi dei metalli mediante ICP-AES.....	35
1.4.3.2 Analisi mineralogica mediante XRD.....	37
1.5 I MICRO-INQUINANTI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO	38
1.5.1 GLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI	39
1.5.2 GLI IDROCARBURI ALIFATICI LINEARI.....	41
1.5.3 METODI PASSIVI PER LA VALUTAZIONE DELL'IMPATTO ANTROPICO: IL BIOMONITORAGGIO.....	43
1.5.3.1 Biomonitoraggio mediante trapianti di lichene Pseudevernia furfuracea.....	44

1.5.3.2 Progetto MIPAAF: Monitoraggio del bioaccumulo di IPA su siepi adibite a verde pubblico	47
1.5.3.3 Confronto fra metodi passivi di biomonitoraggio e metodi di campionamento attivo	49
1.6 COMPOSTI ORGANICI VOLATILI NELL'ARIA AMBIENTE	51
1.6.1 QUANTIFICAZIONE DI BENZENE E TOLUENE NELL'ARIA AMBIENTE.....	51
1.6.2 ALTRI VOC INDIVIDUATI NELL'ARIA AMBIENTE	54
.....	54
1.7 I <i>MARKER</i> DI COMBUSTIONE DI BIOMASSE	55
1.7.1 IL LEVOGLUCOSANO	55
1.7.2 IL POTASSIO.....	56
1.8 CONCLUSIONI	58
1.9 BIBLIOGRAFIA	60
PARTE SECONDA: COMPOSTI ORGANICI VOLATILI DALLA VEGETAZIONE CARSICA.....	65
2.1 PREMESSA	66
2.2 INTRODUZIONE	67
2.2.1 I COMPOSTI ORGANICI VOLATILI BIOGENICI	67
2.2.2 VIE SINTETICHE DEI BVOC PIÙ IMPORTANTI	68
2.2.3 RUOLO DEI BVOC NELLE PIANTE.....	71
2.2.3.1 Funzioni dell'isoprene e piante emettitrici	71
2.2.3.2 Funzioni dei monoterpeni e piante emettitrici.....	72
2.2.3.3 Funzioni dei sesquiterpeni e piante emettitrici	73
2.2.3.4 Funzioni dei composti ossigenati e piante emettitrici	73
2.2.3.5 Specie stoccanti e non stoccanti	74
2.2.4 RUOLO DEI BVOC NELL'ATMOSFERA	75
2.2.5 TECNICHE DI MISURAZIONE DELLE EMISSIONI VEGETALI	78
2.2.5.1 Sistemi di misurazione sperimentali	78
2.2.5.2 Sistemi computazionali per lo sviluppo di modelli dei flussi emissivi.....	80
2.2.5.3 Model Of Emission Of Gases And Aerosols From Nature	81
2.2.5.4 Alcuni esempi di output	82
2.3 CASO DI STUDIO	84
2.4 FITOSOCIOLOGIA DEI SITI DI MONITORAGGIO	85
2.5 RILEVAMENTO FITOSOCIOLOGICO PRESSO BGG : PRIME VALUTAZIONI SULLE EMISSIONI DI BVOC.....	87
2.6 MISURE SPERIMENTALI DELLE EMISSIONI BIOGENICHE DALLA VEGETAZIONE CARSICA.....	89

2.6.1	PROGETTAZIONE DEL SISTEMA CAMPIONAMENTO.....	89
2.6.1.1	Adattamento della tecnica <i>branch enclosure</i>	89
2.6.1.2	Analisi gascromatografica dei BVOC campionati	91
2.6.1.3	Valutazione dei parametri microclimatici e fisiologici	92
2.6.2	CAMPAGNA 2014: VERIFICA DEL SISTEMA DI MONITORAGGIO E PRIMI RISULTATI	93
2.6.2.1	Prime evidenze sperimentali sulle emissioni di BVOC	94
2.6.2.2	Osservazioni	97
2.6.3	OTTIMIZZAZIONE DEL SISTEMA DI CAMPIONAMENTO	98
2.6.3.1	Valutazione dell’impatto del sistema di campionamento sulle condizioni microambientali dell’enclosure e fisiologiche del branch	98
2.6.3.2	Valutazione dell’impatto dell’enclosure sulle emissioni di BVOC dal branch	100
2.6.3.3	Osservazioni	104
2.6.4	CAMPAGNE DI MONITORAGGIO 2015.....	105
2.6.4.1	Valutazione quantitativa dei flussi emissivi dai branch	106
2.6.4.2	Alcune considerazioni sulle emissioni di OVOC	107
2.6.4.3	Valutazione dei flussi emissivi di isoprene	108
2.6.4.4	Valutazione della superficie fogliare specifica per CC e QP.....	110
2.6.5	ALTRE SPECIE CAMPIONATE	111
2.6.5.1	<i>Carpinus orientalis</i>	112
2.6.5.2	<i>Ailantus spp.</i>	112
2.6.5.3	<i>Robinia pseudoacacia</i>	112
2.7	CONCLUSIONI	113
2.8	BIBLIOGRAFIA	114
PARTE TERZA: DAI BVOC AI BSOA		121
3.1	PREMESSA	122
3.2	CASO DI STUDIO	124
3.3	ACIDI BICARBOSSILICI ED ALTRE SPECIE OSSIGENATE NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO.....	125
3.3.1	INTRODUZIONE	125
3.3.1.1	I DCA antropogenici primari.....	125
3.3.1.2	I DCA antropogenici secondari.....	126
3.3.1.3	I DCA biogenici secondari.....	127
3.3.1.4	Rapporti diagnostici	131
3.3.2	FASE SPERIMENTALE.....	132

3.3.3	RISULTATI OTTENUTI.....	133
3.3.3.1	OA primari antropogenici.....	133
3.3.3.2	OA secondari antropogenici e biogenici	134
3.3.3.3	OA secondari biogenici.....	137
3.3.3.4	Analisi statistica dei dati: PCA	138
3.4	CAMPAGNA DI MONITORAGGIO GIORNO/NOTTE SU ALCUNI BSOA: REATTIVITÀ FOTOCHIMICA CIRCADIANA.....	140
3.4.1	INTRODUZIONE	140
3.4.1.1	Specie ossidanti in atmosfera	141
3.4.1.2	Meccanismi proposti per la formazione di OS e NOS	143
3.4.2	FASE SPERIMENTALE.....	146
3.4.3	RISULTATI E DISCUSSIONE	147
3.4.3.1	Le condizioni meteorologiche	147
3.4.3.2	PM10, ioni e contenuto di carbonio	148
3.4.3.3	Acidi carbossilici, organosolfati e nitrossiorganosolfati.....	150
3.5	L'ACIDO METANSOLFONICO: IL CONTRIBUTO MARINO	155
3.5.1	INTRODUZIONE	155
3.5.2	FASE SPERIMENTALE.....	156
3.5.3	RISULTATI E DISCUSSIONE	156
3.6	CONCLUSIONI	158
3.7	BIBLIOGRAFIA	159
	CONCLUSIONI.....	159
	ABBREVIAZIONI	159
	MATERIALI E METODI	181
	TABELLE DATI	197
	RINGRAZIAMENTI	

PREMESSA

Il comparto atmosferico svolge importanti funzioni ecosistemiche. Esso è sede di interazioni tra biota e clima, le cui alterazioni (es. produzione di ozono, particolato atmosferico secondario, nuclei di condensazione delle nubi, alterazione dell'albedo), possono avere ripercussioni socio-economiche per la specie umana. L'atmosfera, bene comune e risorsa aperta (Baird e Cann, 2013), fornisce pertanto servizi ecosistemici da tutelare (Cooter *et al.*, 2013), come aria salubre per gli organismi viventi e regolazione del clima.

Si può ricordare come il comparto atmosferico sia:

- accettore di emissioni di sostanze antropogeniche e biogeniche, raccolte in basi di dati come CHIEF dell'*United States Environmental Protection Agency* (USEPA) o EMEP dell'*European Environmental Agency* (EEA) ;
- via di trasporto (advettivo) - per specie chimiche allo stato gassoso o condensato - tra aree anche distanti; il trasporto atmosferico di inquinanti su lunga distanza è stato oggetto di convenzioni internazionali (UNECE, 1979);
- sito di trasformazioni chimico-fisiche per varie specie chimiche (Seinfeld e Pandis, 2006); es. reazioni tra BVOC e NO_x e formazione di ozono troposferico;
- sorgente secondaria per deposizioni su superfici solide, liquide e biotiche, di nutrienti e specie tossiche per organismi vegetali e/o animali.

La composizione atmosferica e i processi che si verificano al suo interno hanno funzioni di regolazione climatica (IPCC, 2013), alterazioni della stessa possono quindi avere effetti di portata anche globale.

Ai fini della tutela della salute umana, vengono spesso monitorati nell'aria ambiente parametri come ossidi di azoto, ozono troposferico e particolato atmosferico; una particolare rilevanza ha il particolato, i cui aspetti sanitari sono stati valutati dalla WHO nella "*Review of evidence on health aspects of air pollution*", con finanziamenti dell'EU (WHO-Europe, 2013), indicando effetti respiratori, cardiovascolari, sul diabete e sul sistema neurologico. Per avere contezza dell'entità dei fenomeni di inquinamento in aree abitate, risulta utile conoscere i livelli ambientali delle specie chimiche costituenti l'aerosol in zone meno contaminate (siti di *background*, urbani, rurali o remoti). Gruppi di ricerca e istituzioni hanno proceduto in molte aree del pianeta ad una caratterizzazione estesa del particolato (Fuzzi *et al.*, 2015), in termini di composizione chimica e distribuzione dimensionale dello stesso, con identificazione delle sorgenti principali nonché della

variabilità spaziale e temporale dell'aerosol atmosferico, ma le informazioni sono lungi dall'essere esaustive. In molti casi non risultano disponibili dati sperimentali di *background*, neppure sulla presenza di macro-traccianti, quali ioni inorganici maggiori e frazione carboniosa organica ed elementare.

Il particolato atmosferico ha sorgenti antropogeniche ma anche naturali, tra queste, accanto allo spolvero di suoli e terreni, allo spray marino e alle eruzioni vulcaniche, possono giocare un ruolo le emissioni biogeniche primarie (ovvero pollini, spore, ma anche specie chimiche non volatili, rilasciate in forma solida dai vegetali - Winiwarter *et al.*, 2009). Non solo, ma in atmosfera si possono anche formare aerosol secondari (Scott *et al.* 2014) a seguito di reazioni ossidative di precursori in forma gassosa fra cui i composti organici volatili (VOC - *Volatile Organic Compounds*). Una parte rilevante di questi VOC è di origine biogenica (da cui BVOC) ovvero emessa dagli organismi viventi, in maniera significativa dalla vegetazione e dai microorganismi (Kesselmeier e Staudt, 1999). I prodotti di ossidazione dei BVOC vengono definiti BSOA (*Biogenic Secondary Organic Aerosol*). L'isoprene (Shallcross e Monk, 2000) risulta essere il BVOC più rilevante per quantità e, assieme ad altri costituenti dell'aerosol biogenico, ha un ruolo nella formazione di nuclei di condensazione delle nubi (*Cloud Condensation Nuclei* - CCN).

Una caratterizzazione estesa di specie e processi dinamici, che contribuiscono alla formazione e rimozione dell'aerosol, è argomento di ricerca, anche allo scopo di valutare le concentrazioni e la composizione del particolato atmosferico ambientale e gli effetti sui cambiamenti climatici. Sono stati impostati modelli anche su scala globale (Guenther *et al.*, 1995), che mancano però attualmente di una base di dati sperimentali per procedere a validazione o correzione delle simulazioni modellistiche. Il sistema risulta complesso, vengono considerati effetti dei cambiamenti climatici sulle emissioni di isoprene e sui livelli di ozono troposferico; viene evidenziata l'incertezza sui fattori emissivi della vegetazione anche per quel che riguarda l'isoprene (Sanderson *et al.*, 2003). Le funzioni di connessione tra il biota e l'atmosfera (Laothawornkitkul *et al.*, 2009) in cui sono coinvolti i BVOC sono articolate e vengono riportate graficamente in figura 1.

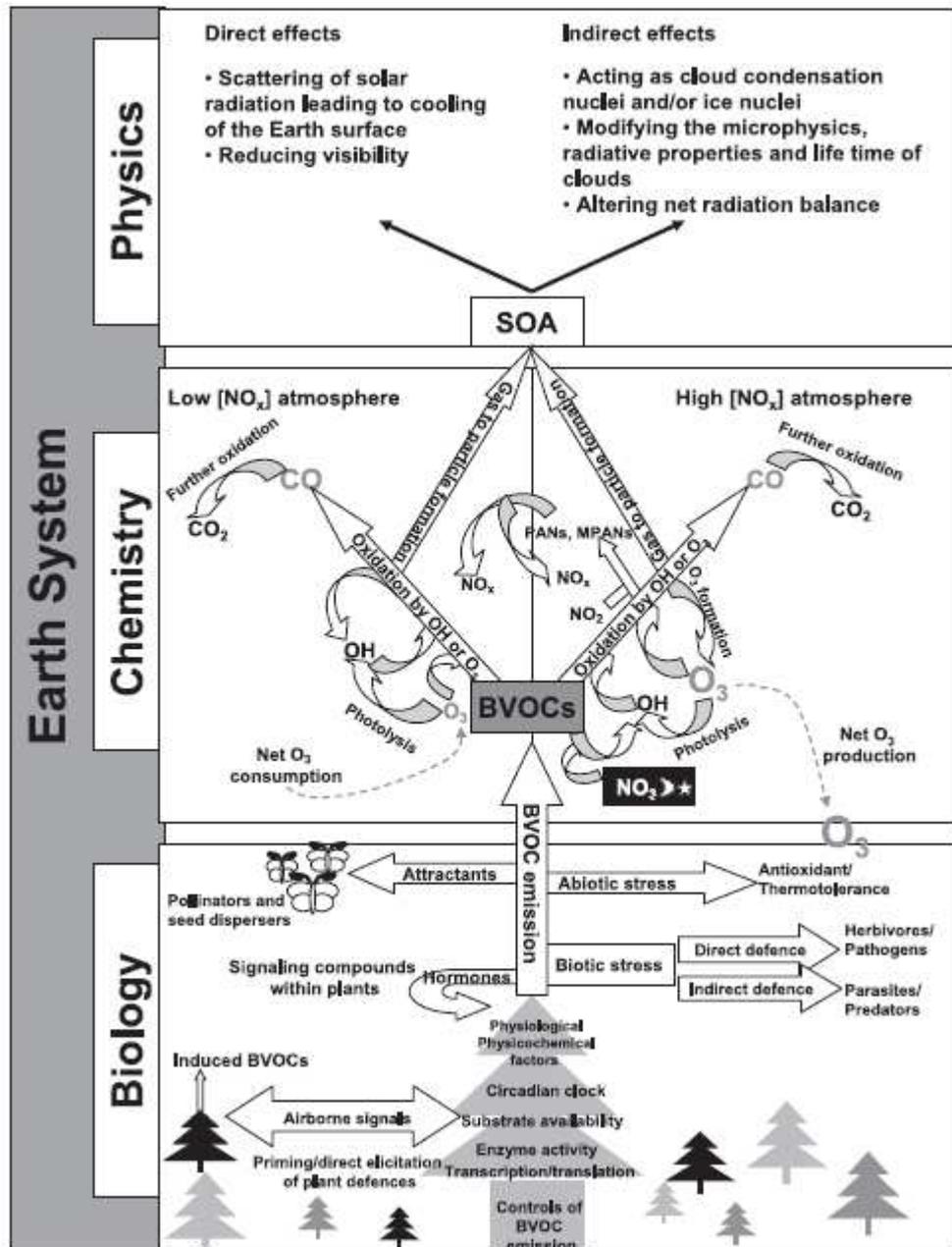


Figura 1: Schema che riassume l'attuale comprensione dei ruoli dei composti organici volatili biogenici (BVOC) che esercitano il loro ruolo su componenti biologiche, chimiche e fisiche del sistema Terra, costituendo un collegamento tra la biosfera e la atmosfera (Laothawornkitkul *et al.*, 2009).

In questa Tesi si presenta, nella prima parte, una serie di studi condotti per una caratterizzazione estesa del particolato atmosferico e di composti gassosi in un sito rurale del Friuli Venezia Giulia, ed in particolare in area carsica triestina, in paragone con situazioni rilevate in area urbana-industriale; verrà qui evidenziato il contributo della combustione di biomasse al particolato di *background* e stagionalità rilevabili per vari parametri composizionali. In riferimento alla contaminazione da idrocarburi policiclici aromatici, si riportano anche due studi di biomonitoraggio condotti mediante l'impiego di licheni nella zona pedemontana pordenonese¹ e di piante da arredo urbano nella città di Udine, rispettivamente in collaborazione con biologi dell'Università degli Studi di Trieste e con agronomi dell'Università degli Studi di Udine.

Si illustrerà, nella seconda parte, la messa a punto e i risultati di indagini sul campo di un approccio sperimentale alla misura di emissioni di BVOC da vegetazione con metodo di *branch enclosure*, e focalizzazione su specie autoctone come *Quercus pubescens* e *Cotinus coggygia*, accanto ad altre.

Nella parte terza, infine, si esamineranno i risultati ottenuti sulla presenza di specie ossidate prodotte da reazioni che avvengono in atmosfera, riferibili, in parte, ad emissioni biogeniche, terrestri e marine. Si riferirà anche di uno studio effettuato in collaborazione con l'Università di Aarhus (DK), che descrive dinamiche giornaliere dell'aerosol con primi dati sulla presenza di composti organosolforati e nitro-organosolforati in area carsica.

¹ Lo studio lichenologico nella pianificazione iniziale delle attività avrebbe dovuto costituire parte preponderante del lavoro di tesi, ma non ha ricevuto il supporto finanziario originariamente previsto ed è stato ridimensionato e complementato dagli studi riportati sulle interazioni tra organismi vegetali e atmosfera.

BIBLIOGRAFIA

Baird, C., Cann, M., **2013**. "Chimica Ambientale". *Zanichelli*, 3° Ed. italiana.

Cooter, E. J., Rea, A., Bruins, R., Schwede, D., Dennis, R., **2013**. "The role of the atmosphere in the provision of ecosystem services". *Science of the Total Environment*, 448, 197–208.

EEA, **2013**. "Air pollutant guidebook". <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013>.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., **1995**. "A global model of natural volatile organic compound emissions". *Journal of Geophysical Research*, 100, 8873-8892.

IPCC, **2013**. "Climate Change 2013: The Physical Science Basis".

Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, K., Denier van der Gon, ., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J. G., Spracklen, D. V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., Gilardoni, S., **2015**. "Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs". *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–8299.

Kesselmeier, J., Staudt, M., **1999**. "Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology". *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33,23–88.

Laothawornkitkul, J., Taylor, J. E., Paul, N. D., Hewitt, C. N., **2009**. "Biogenic volatile organic compounds in the Earth system". *New Phytologist*, 183, 27–51.

Sanderson, M.G., Jones, C. D., Collins, W. J., Johnson, C. E., Derwent, R. G., **2003**. "Effect of Climate Change on Isoprene Emissions and Surface Ozone Levels". *Geophysical Research Letters*, 30, 1936.

Scott, C. E., Rap, A., Spracklen, D.V., Forster, P. M., Carslaw, K. S., Mann, G. W., Pringle, K. J., Kivekäs, N., Kulmala, M., Lihavainen, H., Tunved, P., **2014**. "The direct and indirect radiative effects of biogenic secondary organic aerosol". *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 447-470.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. H., **2006**. "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change". *2nd Edition*.

Shallcross, D.E., Monks, P.S., **2000**. "New Directions: A role for isoprene in biosphere-climate-chemistry feedbacks". *Atmospheric Environment*, 34, 1659-1660.

UNECE, "The 1979 Geneva Convention on Long-range Transboundary Air Pollution". http://www.unece.org/env/lrtap/lrtap_h1.html.

US EPA, "Clearing House for Inventories of Emission Factors (CHIEF)". <http://www3.epa.gov/ttn/chief/index.html>.

WHO - Regional Office for Europe, **2013**. "Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project Technical Report".

Winiwarter, W., Bauer, H., Caseiro, A., Puxbaum, H., **2009**. "Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe". *Atmospheric Environment*, 43, Issue 7, 1403-1409.

PARTE PRIMA

**CARATTERIZZAZIONE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'ARIA IN UN
SITO RURALE IN AREA CARSICA**

1.1 PREMESSA

Come già discusso, il *focus* della presente ricerca è stato quello di valutare la qualità dell'aria, non tanto nelle aree fortemente impattate dalla presenza antropica, dove l'interesse risulta prevalentemente di ordine sanitario o riferibile a costi diretti per la società umana (si pensi alle misure che le industrie devono adottare per controllare ed abbattere le emissioni inquinanti, alle restrizioni al traffico, alle spese mediche che la sanità pubblica si trova a coprire a fronte dell'aumento della vita media non in salute) quanto, piuttosto, in zone rurali limitrofe ai centri urbani, così da caratterizzare il quadro ambientale (il *background*) in cui il complesso urbano si innesta e, per contro, verificare come e quanto la pressione antropica possa contaminare ecosistemi prossimi. Lo studio di questi sistemi può risultare utile per una miglior valutazione dei servizi che gli ecosistemi forniscono (Cooter *et al.*, 2013) in termini di salubrità dell'aria e generazione di composti che hanno un ruolo nella regolazione del clima.

La direttiva 2015/1480/CE dà espresse disposizioni relativamente ai metodi di riferimento, alla convalida dei dati e all'ubicazione dei punti di campionamento per la valutazione della qualità dell'aria ambiente in termini di esposizione potenziale - mediata spazialmente e temporalmente - a inquinanti atmosferici definiti nocivi. Alle agenzie regionali (ARPA) viene demandato il compito di strutturare, secondo norma, la rete di monitoraggio dell'aria tramite la quale monitorare i principali inquinanti atmosferici quali biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, il particolato atmosferico misurato come PM₁₀ e PM_{2,5}, il piombo, il benzene, il monossido di carbonio, l'ozono, per i quali la direttiva pone valori limite e valori-obiettivo (Direttiva 2008/50/CE, relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa). Pur non indicando limiti definiti, altre direttive indicano la necessità di raccolta di dati sulla presenza nel particolato di arsenico, cadmio, mercurio, nickel, e idrocarburi policiclici aromatici (2004/107/CE) e di anioni (cloruri, nitrati, solfati) e cationi (sodio, potassio, magnesio, calcio e ammonio), carbonio organico ed elementare (2008/50/CE), allo scopo di migliori valutazioni sulla salubrità ambientale e per valutare il contributo di diverse sorgenti inquinanti.

Fra gli inquinanti sopracitati si evidenzia come il *particolato atmosferico*, nel 2013, sia stato classificato dalla IARC (*International Agency for Research on Cancer*) come cancerogeno del gruppo 1, cioè sicuramente cancerogeno per l'uomo. È, infatti, ormai noto (IARC, 2015) che le particelle più sottili (submicroniche), infiltrandosi in profondità nell'apparato respiratorio financo ad entrare nel circolo sanguigno, determinino di per sé un'infiammazione a livello cellulare che può dare origine a forme tumorali. Risulta tuttavia interessante valutare la composizione del particolato atmosferico la cui origine ed evoluzione in atmosfera possono

determinarne l'effettiva tossicità. È anche vero che la composizione del particolato atmosferico può dare informazioni utili per l'identificazione e la valutazione del contributo dalle sorgenti rilevanti di inquinamento, nel cosiddetto *source apportionment*.

Il particolato ha anche un importante ruolo nelle alterazioni climatiche, con effetti che dipendono dalla composizione, dal colore dell'aerosol e dai processi di formazione (Andreae *et al.*, 1997) ed invecchiamento dello stesso. Le interazioni tra aerosol e cambiamenti climatici sono oggetto di studi ed approfondimenti attuali (Fuzzi *et al.*, 2015).

1.2 INTRODUZIONE

1.2.1 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Il particolato atmosferico (PM, *particulate matter*) è una miscela eterogenea di sostanze solide e liquide, aero-disperse nell'atmosfera (aerosol). Durante la sua permanenza nei vari strati dell'atmosfera, il particolato può reagire con i gas presenti nell'aria subendo svariate modificazioni (Marconi, 2003). Dato l'elevato numero di possibili fonti generatrici di PM, queste particelle non hanno forma e composizione ben definita, inoltre è notevole la loro variabilità di composizione in funzione della presenza di fonti di inquinamento antropico, il periodo in cui viene effettuato il campionamento e la variabilità delle condizioni meteorologiche. Definire una classificazione univoca accettata a livello globale, risulta essere ancora prematuro vista la presenza in letteratura di diverse classificazioni utilizzate per svariati scopi. Tuttavia il denominatore comune delle differenti classificazioni prevede la distinzione del PM in classi dimensionali aventi come parametro di riferimento il diametro aerodinamico equivalente (d_{ae}). Tale grandezza permette di uniformare il comportamento aerodinamico delle particelle, che viene sfruttato per caratterizzare vari dispositivi di campionamento (UNI EN 12341: 2015) e misura.

La definizione formale è la seguente: si definisce d_{ae} il diametro di una particella sferica con una densità di 1 g/cm^3 (acqua), che sotto l'azione della forza di gravità e in calma d'aria e nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa, raggiunge la stessa velocità finale della particella considerata (stessa velocità di sedimentazione).

Come anticipato esistono altri metodi (es. diametro di mobilità, diametro ottico) per classificare il PM, il diametro aerodinamico equivalente, quindi, è uno dei tanti modi esistenti per misurare la dimensione delle particelle caratterizzanti il particolato atmosferico. Questo metodo standardizzato è il più diffuso e globalmente accettato per applicazioni teoriche, tecniche e per le misurazioni.

Esistono sostanzialmente tre frazioni importanti ai fini analitici di PM:

- particolato grossolano
- PM_{10}
- $PM_{2,5}$

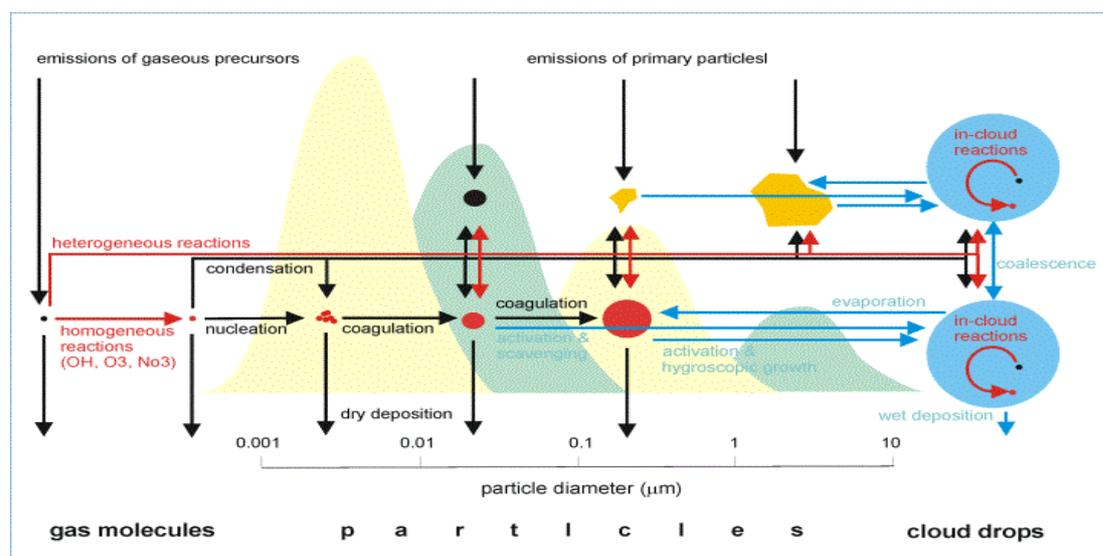
Il particolato grossolano comprende la frazione di particelle con diametro aerodinamico equivalente maggiore di 10 μm . Date le dimensioni, queste hanno velocità di sedimentazione brevi, quindi bassa persistenza in atmosfera, ne consegue un interesse di indagine al fine della valutazione della qualità dell'aria limitato ad aree molto prossime alle sorgenti. Il PM_{10} , invece, equivale alla frazione di particolato atmosferico campionato da un sistema per cui le particelle con d_{ae} pari a 10 μm vengono recuperate con un'efficienza del 50% (UNI EN 12341: 2015). Il $\text{PM}_{2,5}$, invece, equivale alla frazione di particolato atmosferico campionato da un sistema per cui le particelle con d_{ae} pari a 2.5 μm vengono recuperate con un'efficienza del 50%.

Per l'ultima frazione di PM citata (che spesso costituisce più del 60% del PM_{10}) la composizione è di notevole interesse, in quanto tale materiale, è caratterizzato da lunghi tempi di permanenza in atmosfera (bassa velocità di sedimentazione) e raggiunge nell'uomo le vie aeree più profonde.

1.2.1.1 Sorgenti e formazione del particolato atmosferico

Il PM può originarsi per immissione diretta in atmosfera di polveri o fumi a seguito di processi sia naturali, ad esempio le eruzioni vulcaniche, gli incendi boschivi la disgregazione della materia organica, l'erosione dei suoli, lo spray marino, la dispersione di pollini e spore, che antropici fra cui le attività industriali e costruttive, il traffico veicolare e il riscaldamento domestico.

Tuttavia il processo principale di formazione delle particelle fini dell'aerosol atmosferico è la nucleazione. Grazie ad essa si originano particelle di dimensioni maggiori per reazione di ossidazione in atmosfera di particelle più piccole o addirittura da precursori gassosi (NO_x , SO_2 e composti organici volatili, anche biogenici, di cui si tratterà più avanti in questa Tesi). Alcuni studi hanno messo in evidenza come l'acido solforico, derivante dall' SO_2 , sia la principale specie che funge da iniziatore del processo di nucleazione, aggregandosi con l'acqua prima e con l'ammoniaca poi, così da formare *cluster*, che a loro volta favoriscono la formazione delle particelle più grandi (Raes *et al.*, 2000). Le particelle derivanti dalla nucleazione possono quindi condensare e produrre particelle di dimensioni maggiori. La condensazione inizia quando l'equilibrio si sposta verso la fase aerosol e coinvolge principalmente le particelle con diametro compreso tra 0.1 μm e 1 μm . Esiste un ulteriore processo che porta all'accrescimento delle particelle costituenti il PM. Tale processo prende il nome di coagulazione e coinvolge sia particelle solide che liquide, le quali interagiscono con quelle prodotte dalla nucleazione. Il risultato porta ad un accrescimento ulteriore delle loro dimensioni. Nell'immagine sottostante (figura 1.1) viene rappresentata la formazione di PM in atmosfera.



Raes et al., *Atm. Env.*, 2000

Figura 1.1: Schema riassuntivo della formazione di PM in atmosfera.

Una volta formatosi, il particolato atmosferico tende naturalmente a ri-depositarsi al suolo mediante due meccanismi di deposizione, quella secca e quella umida (Hemond *et al.*, 2000). La *deposizione secca* si caratterizza per il trasferimento diretto sulla superficie terrestre e procede senza l'intervento delle precipitazioni. La *deposizione umida*, al contrario, comprende tutti i processi che comportano il trasferimento sulla superficie terrestre in forma acquosa (come pioggia, neve o nebbia). Inoltre, la deposizione del particolato sul suolo è fortemente condizionata dal vento. Appare quindi evidente come il monitoraggio delle condizioni meteorologiche al campionamento sia importante, in quanto queste incidono fortemente sulla concentrazione del particolato stesso.

1.2.1.2 Composizione chimica del PM

Gli elementi chimici principali che si ritrovano nel particolato sono zolfo, azoto, carbonio elementare ed organico e metalli (Calvo *et al.*, 2013; Seinfeld e Pandis, 2006).

I composti contenenti *zolfo* sono, per la maggior parte, di natura secondaria e derivanti dall'ossidazione di precursori gassosi, principalmente SO_2 di origine antropiche e DMS (dimetil solfuro) di origine naturale, in H_2SO_4 sia in fase liquida che gassosa. La velocità di ossidazione del biossido di zolfo è direttamente collegata all'intensità della radiazione solare. L'acido solforico gassoso, quindi, condensa velocemente in gocce contribuendo al fenomeno delle piogge acide.

Come i solfati anche i *composti azotati*, NO_3^- e NH_4^+ tra i più comuni, sono sostanzialmente di origine secondaria. I precursori gassosi NO , NO_2 , N_2O e NH_3 vengono ossidati in atmosfera, sia durante il giorno che durante la notte, dando come prodotto principale l'acido nitrico (HNO_3). L'acido nitrico reagisce con l'ammoniaca presente in atmosfera formando nitrato d'ammonio che, essendo instabile, riforma acido nitrico (con una temperatura oltre i 20°C). L'acido nitrico può reagire anche con sodio e calcio, qualora siano presenti in elevate concentrazioni, formando i rispettivi nitrati.

La *componente carboniosa* è anch'essa una frazione molto significativa del PM e può essere classificata in 3 gruppi:

- i carbonati (i più comuni sono CaCO_3 e MgCO_3) di origine terrigena e per i quali solo recentemente si sta cercando di mettere a punto protocolli, basati su analisi ottiche e termiche, per la loro identificazione e quantificazione;
- il carbonio elementare (EC) derivato da processi di combustione. Il carbonio elementare ha la capacità di assorbire molto efficacemente la radiazione per cui gioca un ruolo importante nel prevenire lo scioglimento dei ghiacciai. La sua pericolosità è dovuta all'eventuale legame chimico con composti tossici, quali gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), e alle dimensioni submicrometriche che permettono una facile penetrazione nell'apparato respiratorio;
- il carbonio organico (OC) può essere di origine sia primaria che secondaria, sia naturale che antropica. Più del 90% dell'OC è costituito da aerosol organico secondario (*secondary organic aerosol*, o SOA). Come descritto da Hallquist *et al.* (2009), quest'ultimo deriva da ossidazioni successive di composti organici volatili (VOCs) da parte di ozono O_3 , e radicali OH , NO_3 (Figura 1.2). I SOA che ne derivano contengono uno o più gruppi funzionali ossigenati, ovvero i gruppi aldeidico, chetonico, alcolico, carbossilico, nitrato, nitrato perossiacilico e idroperossido (Carlton *et al.*, 2009).

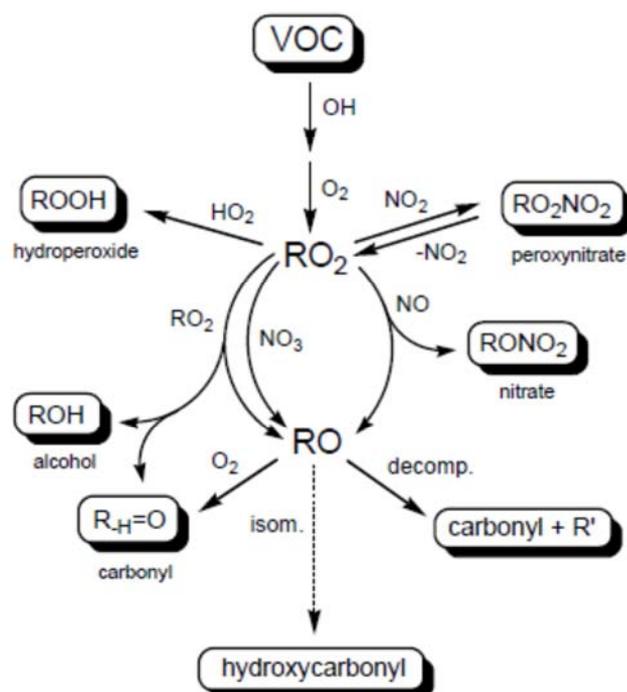


Figura 1.2: Schema della formazione di SOA di prima generazione per ossidazione di un VOC generico da parte di un ossidrile. Da Hallquist *et al.*, 2009.

I VOC citati possono avere diversa origine: gli antropogenici contano tra gli altri il benzene, il toluene, l'acetone, il cloruro di metilene, i clorofluorocarburi e la formaldeide; tra i VOC biogenici (BVOC), la cui sorgente principale è la vegetazione, ci sono isoprene (C_5H_8), monoterpeni ($C_{10}H_x$) e sesquiterpene; il dimetil-solfuro già citato ha origine principalmente dal fitoplancton marino. Alcune classi di VOC manifestano una elevata tendenza a formare SOA in considerazione della loro reattività, tra di esse si ritrovano i composti ciclici quali cicloalcani, idrocarburi aromatici (IPA) e terpeni (Hallquist *et al.*, 2009).

Per quanto riguarda i *metalli*, anche questi possono essere sia naturali che antropogenici. Sono soggetto di numerosi studi a causa degli effetti nocivi sulla salute umana e tra questi ci sono ferro, alluminio, piombo, cadmio, rame, arsenico, ma anche sodio, cloro e bromo.

In figura 1.3 viene rappresentata la composizione media del PM urbano e rurale (Ministero dell'Ambiente, 2014); appare evidente la variabilità della composizione del PM in funzione del sito di campionamento ed inoltre si nota l'apporto significativo del carbonio organico nel sito urbano rispetto a quello rurale che può essere spiegato considerando il maggior contributo antropico legato ai processi di combustione come le attività industriali, il traffico veicolare e il riscaldamento domestico.

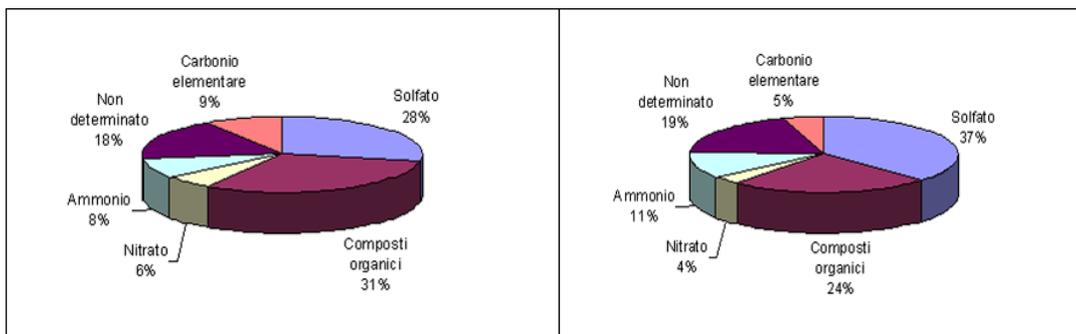


Figura 1.3: Composizione media del PM₁₀ in un sito urbano (immagine a sinistra), ed in un sito rurale (immagine a destra) Fonte: <http://www.minambiente.it/pagina/gli-inquinanti>

1.2.2 PROCESSI DI COMBUSTIONE

Una fonte significativa di particolato è costituita dai processi di combustione, che determinano l'immissione in atmosfera di diverse specie organiche sia aerosoliche sia volatili che possono essere diverse a seconda del tipo di combustione in atto; in base alla caratterizzazione del PM è quindi possibile risalire alle fonti emissive.

1.2.2.1 Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici

Per idrocarburi policiclici aromatici si intende quella famiglia di composti costituiti da una serie di anelli aromatici condensati tra loro. Essi si formano in gran parte a seguito della combustione incompleta sia da sorgenti naturali (incendi boschivi o eruzioni vulcaniche) che da sorgenti antropiche (riscaldamento domestico, processi industriali, trasporto urbano).

Negli esseri viventi i derivati metabolici degli IPA possono interagire con il DNA generando quindi mutazioni genetiche ed aumento di carcinogenesi (WHO-IARC, 2010).

Gli idrocarburi policiclici aromatici si possono suddividere in tre gruppi a seconda del numero di anelli da cui sono composti, fattore che ne determina la loro volatilità. Gli IPA che presentano fino a tre anelli condensati, infatti, risultano essere particolarmente volatili; al contrario gli IPA con un elevato numero di anelli (maggiore o uguale a sei) si trovano in condizioni ambientali quasi esclusivamente condensati nel particolato. I composti che presentano un numero di anelli intermedio (quattro e cinque), invece risultano avere caratteristiche fisiche intermedie tra le due classi sopra elencate: essi risultano essere composti semivolatili e si ripartiscono sia nella fase vapore che nella fase solida del PM (Kyte *et al.*, 2013).

Per quanto concerne le variazioni stagionali, sono stati effettuati diversi studi che hanno portato a confermare come durante la stagione invernale siano più presenti sulla superficie di campionamento idrocarburi policiclici aromatici a basso numero di anelli; questo fenomeno è dovuto all'irraggiamento solare che facilita il desorbimento dei composti più volatili e la loro fotodegradazione.

Altri studi inoltre (Abinet *et al.* 2008; Barrado *et al.* 2013) hanno evidenziato come le concentrazioni di IPA in zone rurali in inverno siano di tre o quattro volte superiori rispetto alle concentrazioni rilevate durante i mesi più caldi, questo a causa della combustione mirata al riscaldamento durante la stagione fredda, fonte principale di tali composti.

Durante la permanenza degli IPA nell'atmosfera essi subiscono degradazione in quanto sono fotolabili; studi sperimentali hanno portato all'identificazione di rapporti tra alcuni di essi (Tobiszewski *et al.*, 2012) che sono stati messi in relazione all'invecchiamento del particolato (tempo di permanenza in atmosfera) ed all'origine dell'emissione. Il rapporto diagnostico più robusto risulta il rapporto $[BeP/(BeP+BaP)]$ che rendiconta l'invecchiamento del particolato in quanto il BeP è meno fotolabile del BaP.

1.2.2.2 Gli idrocarburi alifatici lineari

Gli idrocarburi alifatici ed in particolare i n-alcani sono una classe di composti organici costituiti da catene lineari di atomi di carbonio di formula C_nH_{2n+2} . Alcani che si differenziano tra loro per un gruppo CH_2 costituiscono una serie omologa.

Gli idrocarburi alifatici presenti nel particolato atmosferico possono originare da due principali fonti: antropogenica e biogenica.

Le emissioni da fonti antropogeniche sono dovute all'incompleta combustione di combustibili fossili e biomassa mentre le emissioni da fonti naturali trovano origine dal rilascio di queste sostanze da parte delle piante.

Lo studio delle serie omologhe di n-alcani nel particolato atmosferico aiuta a capire i contributi di queste due fonti.

Gli idrocarburi alifatici a più basso peso molecolare indicati come LMW (*Lower Molecular Weight*) sono i composti con numero di carboni inferiore a 23 e derivano principalmente dall'incompleta combustione di combustibili fossili.

Gli HMW (*Higher Molecular Weight*) sono gli alcani con numero di carboni dispari e superiore a 25 e derivano in particolar modo dalle cere vegetali (Xie *et al.*, 2009).

Un parametro utilizzato per determinare quale tra le fonti sia preponderante è il CPI (*Carbon Preference Index*) definito come il rapporto tra la somma delle concentrazioni degli alcani contenenti un numero di carboni dispari e la somma delle concentrazioni degli alcani contenenti un numero di carboni pari (Kotianová *et al.*, 2008):

$$CPI = \frac{\sum C_{dispari}}{\sum C_{pari}}$$

E' stato trovato che emissioni da combustione generano una distribuzione di termini pari e dispari in cui non si notano prevalenze tra le due classi, ottenendo un $CPI \approx 1$, mentre emissioni da parte di piante contengono una prevalenza di termini dispari perciò il CPI risulta essere maggiore di 1 (Pietrogrande *et al.*, 2010).

1.2.2.3 I composti organici volatili

I composti organici volatili, o VOC (*Volatile Organic Compounds*), sono un'ampia classe di composti che vengono emessi nell'atmosfera sia da fonti antropogeniche che biogeniche.

Queste sostanze hanno caratteristiche chimiche e fisiche diverse ma sono accomunate da alta volatilità (alta tensione di vapore), basse masse molecolari e bassa solubilità in acqua. Per definizione essi sono quei composti con pressione di vapore, alla temperatura di 20 °C, compresa fra 0,13 e 101,3 KPa (Harrison e Hester, 1995).

Comunemente, nei siti urbanizzati a forte impatto antropico, si monitorano le concentrazioni dei cosiddetti BTEX (acronimo per Benzene, Toluene, Etilbenzene e tre isomeri dello Xilene (orto-xilene, meta-xilene e para-xilene)).

I BTEX vengono emessi principalmente dai derivati del petrolio ma localmente possono essere rilevanti anche altre fonti (es. combustione di biomasse, distillazione del carbone). È stato riscontrato che il contributo da traffico veicolare determina un rapporto 1 a 3 fra la concentrazione di benzene e toluene data dalla composizione delle benzine (Caselli *et al.*, 2010); quindi la presenza di fonti diverse dal traffico veicolare (come appunto la combustione di biomasse o la distillazione del carbone) può essere rendicontata da un incremento delle concentrazioni di benzene (Aries *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008a). È anche stato riscontrato che il benzene è degradato più velocemente del toluene in atmosfera per cui è anche possibile individuare fenomeni di invecchiamento dell'immissione inquinante (Gelencser *et al.*, 1997).

Relativamente alle specie volatili biogeniche, di cui si discuterà ampiamente nella Parte Seconda di questo documento, va detto che esse, sulla terra ferma, sono determinate principalmente dall'attività biologica delle specie vegetali le quali sono in grado di emettere, a diversi scopi, quantità di BVOC maggiori di quelle dei VOC antropogenici (Plewka *et al.*, 2006). Le specie volatili principalmente emesse sono l'isoprene e i monoterpeni.

1.2.2.4 Marker di combustione di biomasse

La Direttiva Europea 2009/28/CE, ripresa da tutta la legislazione ad essa riferente, definisce la biomassa come "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani. In letteratura tuttavia, si fa riferimento alla combustione di biomasse relativamente a matrici di origine legnosa; legno, pellet e cippato sono infatti le principali fonti di riscaldamento domestico (e talvolta anche industriale) da biomasse che si stanno affermando specialmente negli ultimi tempi. Secondo un recente rapporto della Associazione Italiana Energie Agroforestali in una proiezione sui futuri sistemi di riscaldamento, le biomasse ricopriranno il 54% del totale. Sempre dallo stesso rapporto emerge anche che il consumo di combustibili legnosi in Italia vede la legna da ardere al 79%, pellet al 9% e cippato per la rimanente parte.

Si può quindi concludere che le biomasse a matrice legnosa sono quelle più diffuse. Da quanto detto si evince come lo studio della combustione della cellulosa risulta imprescindibile al fine di comprendere quali siano i prodotti generati dalla reazione e quindi di individuarne i possibili traccianti.

Data la complessità della matrice legnosa, esistono diversi studi che negli anni, hanno permesso una completa comprensione della reazione di pirolisi, mettendo in evidenza anche le molteplici variabili a cui la stessa è soggetta.

Il levoglucosano

Il levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranosio) è uno zucchero anidro (temperatura di ebollizione 384°C, densità 1.688 g·cm⁻³) che già dagli anni '30 era stato identificato come il principale prodotto ottenuto durante il riscaldamento ad alta temperatura della cellulosa in assenza di aria.

Esso è caratterizzato da un anello a sei termini con due ossigeni a ponte e tre gruppi ossidrilici variamente distribuiti sull'anello. Il precursore naturale di questa molecola è la cellulosa, uno dei

più importanti polisaccaridi naturali abbondante nella matrice legnosa. Nella cellulosa il monomero è il glucosio, il quale con legame 1,4-glicosidico è unito alle altre unità che costituiscono il polimero. Durante il processo di pirolisi di quest'ultima, vengono emesse diverse sostanze tra le quali troviamo il levoglucosano, esso infatti deriva da una molecola di glucosio espulsa nella fase di depolimerizzazione e condensata in posizione 1-6.

Numerosi studi sul processo di pirolisi della cellulosa hanno tentato di spiegare il suo meccanismo di degradazione, che può essere riassunto in tre fasi (Priskorz *et al.* 1991):

- un meccanismo che opera a bassa temperatura (fino a 200°C) in cui si ha la formazione di legami C-O-C intermolecolari con conseguente ramificazione laterale della catena polimerica della cellulosa;
- un processo di *unzipping* (depolimerizzazione) molecolare con formazione di levoglucosano, che avviene a medie temperature (250 - 300°C);
- una serie di reazioni radicaliche di decomposizione della catena polimerica, con conseguente rilascio di gas (char) ad alte temperature oltre 400°C.
-

Questi studi non hanno tenuto conto di alcuna azione catalitica dovuta a metalli alcalini.

A tali reazioni, che avvengono in fase liquida, seguono poi i vari prodotti di pirolisi che coinvolgono le molecole ottenute dalle reazioni primarie di decomposizione della cellulosa (come il levoglucosano). Nello schema riassuntivo sottostante si evidenziano le possibili reazioni in funzione della temperatura (figura 1.4):

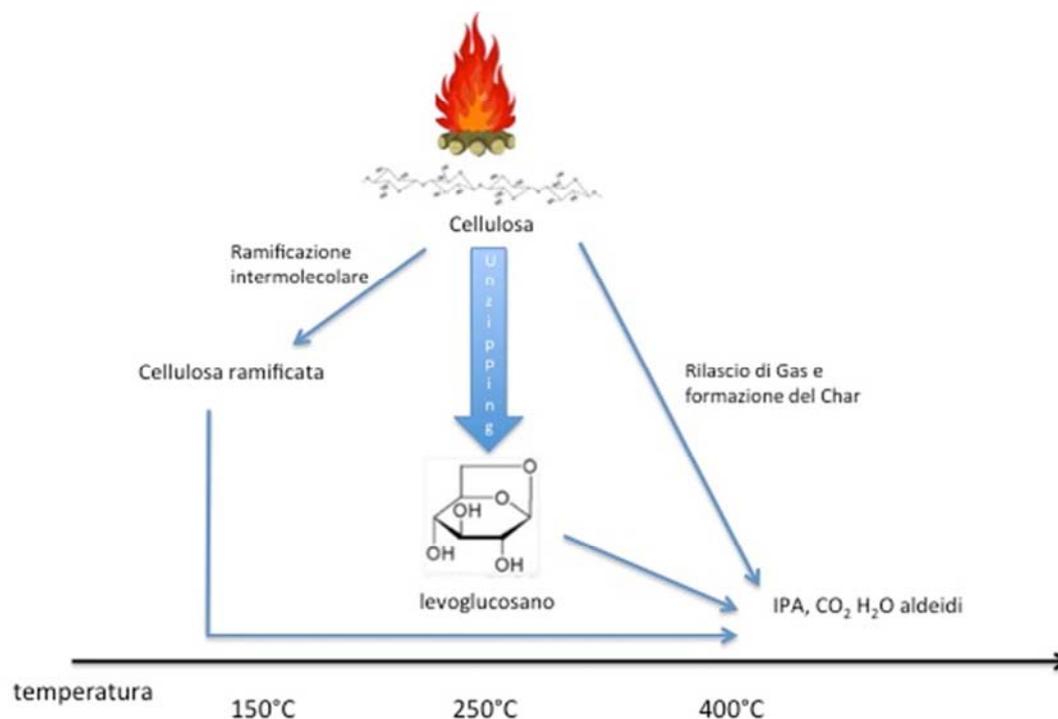


Figura 1.4: prodotti di combustione della cellulosa in funzione della temperatura.

Data la notevole variabilità di composizione della legna, i meccanismi che spiegano la formazione del levoglucosano sono indicativi, infatti si osserva anche la formazione di *tar* (residui carboniosi solidi) e ceneri.

Si può concludere quindi che efficienza di combustione, temperatura di combustione ed altri fattori influenzano notevolmente la produzione di levoglucosano e quindi ne condizionano la sua concentrazione, rendendolo un *marker* affidabile per l'identificazione di combustione di biomasse (univocamente prodotto dalla pirolisi) ma non certo per la quantificazione delle stesse.

Una volta prodotto quindi, il levoglucosano si disperde in atmosfera ove si è riscontrata una buona stabilità agli agenti ossidanti e agli acidi, confermandolo un buon tracciante (Fraser *et al.* 2000; Simoneit *et al.* 1999; Lai *et al.* 2014).

Per la sua determinazione strumentale possono essere utilizzate essenzialmente due tecniche analitiche: la gascromatografia con rilevatore massa (GC-MS) e la cromatografia liquida ad alte prestazioni con rilevatore amperometrico pulsato (HPLC-PAD). In questo lavoro di Tesi per la sua quantificazione si è utilizzata unicamente la tecnica GC-MS.

Il Potassio

Per una valutazione più esaustiva circa il contributo da combustione di biomasse nel particolato atmosferico vi è un altro parametro strettamente correlato con la concentrazione di levoglucosano, ovvero lo ione potassio. Tale elemento è contenuto in abbondanza nei suoli sia di origine vulcanica che alluvionale sotto forma di vari sali inorganici. Tuttavia il potassio è anche il catione più abbondante delle cellule vegetali (con una concentrazione citoplasmatica di 80-200 mM) dove ha l'importante funzione di osmoregolatore operando, tra l'altro, anche nei movimenti fogliari e nell'apertura stomatica (Rascio, 2012). Esso si trova dunque in larga parte nei tessuti lignei; nella comune legna da ardere il potassio è presente allo 0.1-0.8 % della massa secca e quindi, durante la combustione di biomassa legnosa, il potassio viene emesso come *marker* inorganico sotto forma di ione (K^+).

A differenza dei *marker* organici che sono specifici della combustione di biomasse, il K^+ presente nell'ambiente può avere ulteriori origini, come ad esempio materiale biologico, polvere del suolo o fuochi d'artificio. Tali fonti, quindi, devono essere tenute in considerazione nella valutazione della quantificazione di questo elemento. Per queste ragioni lo ione potassio non è considerato tracciante specifico della combustione di biomasse, bensì come ulteriore *marker* da tenere in considerazione per la valutazione dei contributi al PM di questa fonte emissiva.

Secondo Andreae *et al.* (1983), il rapporto diagnostico tra ione potassio e ione calcio fornisce un'indicazione sulla quantità di ione potassio di origine diversa da quella proveniente da spray marino e di origine crostale.

1.2.3 RUOLO DEL PARTICOLATO NEGLI ECOSISTEMI TERRESTRI

Carbonio, azoto e zolfo sono elementi essenziali per tutti gli organismi, per questo motivo sono stati e risultano tutt'ora essere oggetto di numerosi studi. Proprio per questo si conoscono le varie tappe dei loro cicli biogeochimici e, data l'importanza del loro funzionamento, si cerca di prevedere eventuali alterazioni dovute all'immissione di eccessive quantità di sostanze interferenti con gli stessi (Lee, 1998).

Il carbonio è l'elemento più abbondante nella materia organica per cui ad esso sono legati tutti gli altri cicli biogeochimici. Il pool di riserva predominante è la litosfera (rocce), sebbene atmosfera e idrosfera siano i più dinamici, e il pool di scambio è costituito da tutti gli organismi viventi. Nella litosfera il carbonio si rende disponibile grazie a processi abiotici quali dissoluzione e dilavamento delle rocce. Nell'ecosistema terrestre il carbonio dell'atmosfera (CO_2) viene fissato dagli organismi fotosintetici e quindi passa agli organismi eterotrofi lungo la catena alimentare. Gran parte del carbonio torna in atmosfera con la respirazione, ma viene anche incorporato nella litosfera dopo la decomposizione della materia organica morta.

L'azoto è necessario agli organismi viventi per la formazione di composti organici vitali quali amminoacidi e acidi nucleici. Le piante sono in grado di assumere azoto solo in forma di nitriti, nitrati e sali d'ammonio disciolti nell'acqua. Dalle piante l'azoto passa agli animali attraverso la catena alimentare. Il ciclo dell'azoto ha come pool di riserva l'atmosfera, costituita per il 78% di azoto molecolare (N_2). Questa forma di azoto riesce ad essere direttamente assimilata solo da alcuni batteri, detti appunto azoto fissatori, che lo trasformano in ammoniaca (NH_3). Una piccola parte di azoto fissato proviene dall'azione dei fulmini che, grazie alla loro alta energia, ossidano l'azoto gassoso in ossidi di azoto NO_x i quali possono esser trasferiti a terra tramite le precipitazioni formando anche acido nitrico (HNO_3) (Seinfeld e Pandis, 2006). Nel terreno, un'ulteriore fonte di ammoniaca deriva dalla decomposizione di materia organica morta grazie al processo di ammonificazione condotto da batteri e funghi. Le molecole di ammoniaca e i sali d'ammonio derivati vengono ossidati da batteri nitrificatori in nitriti (NO_2^-) e nitrati (NO_3^-) assimilabili dalle piante. I nitrati vengono in parte denitrificati da alcuni batteri liberando N_2 che torna in atmosfera.

Come l'azoto, anche lo zolfo è un costituente fondamentale degli amminoacidi e delle tiomolecole (ad esempio il coenzima-A). Il compartimento di riserva dello zolfo è la litosfera e in particolare il gesso e la pirite da cui si liberano solfati (SO_4^{2-}) per l'azione demolitrice di batteri anaerobi. Sorgenti più importanti sono le eruzioni vulcaniche e gli incendi che rilasciano rispettivamente H_2S e SO_2 . In atmosfera, per ossidazione fotochimica, si forma SO_3 che nelle

gocce di pioggia forma acido solforico che si dissocia in ioni solfato (SO_4^-) che è la forma di zolfo che viene assimilata da piante e batteri nel terreno. Lo zolfo della materia organica morta viene trasformato in SO_4^- da batteri aerobi e H_2S da batteri anaerobi (Purves *et al.*, 2005).

Tali elementi, quindi, sono normalmente presenti nell'atmosfera e fanno parte, in diverse forme, del particolato atmosferico. I loro cicli, tuttavia, funzionano fin tanto che le loro concentrazioni sono compatibili con la successione di reazioni che governano le varie tappe.

1.2.3.1 Alterazioni antropiche

L'immissione eccessiva di composti azotati e solforati da parte delle attività antropiche può provocare un accumulo e un loro diverso destino che sfocia in problemi attuali quali l'eutrofizzazione degli ecosistemi e il riscaldamento globale.

Le combustioni (di combustibili fossili e non) sono sorgenti importanti che generano gli ossidi (es. NO , NO_2 , SO_2). Questi gas, che possono essere trasportati per lunghe distanze dalla sorgente in atmosfera, possono essere ossidati e solubilizzati in goccioline di vapore acqueo, trasformandosi in ioni, e diventano parte di particelle e precipitazioni rendendole acide, le quali arrivano su suolo e vegetazione come deposizioni secche (polveri) o umide (pioggia, neve, nebbia). In più, data la loro facilità di lisciviazione causano danni anche a laghi, fiumi e al mare.

L'accumulo di azoto negli ecosistemi terrestri provoca una molteplicità di conseguenze, ad esempio la sostituzione di specie, sia vegetali che animali, con altre invasive, avvantaggiate da elevate concentrazioni di N nel terreno che può portare alla cosiddetta "saturazione di azoto" (Lovett *et al.*, 2009). Quest'ultima consiste nelle limitazioni alle funzioni biologiche causate da concentrazioni elevate di azoto: troppo azoto aumenta la mobilità dei nitrati nel terreno e quindi la perdita degli stessi e l'aumento di acidità di acqua e suolo che comporta la perdita di cationi essenziali (calcio e magnesio ad esempio) e un'eccessiva disponibilità di alluminio (con ben noti effetti tossici) come descritto in Figura 1.5. A livello fisiologico, nelle piante si riscontra uno squilibrio nei rapporti tra elementi, specialmente $\text{Ca}:\text{Al}$ e $\text{Mg}:\text{N}$, che porta alla riduzione della fotosintesi, dell'efficienza dell'uso di N fotosintetico e della crescita, nonché ad un aumento della mortalità degli alberi (Vitousek *et al.*, 1997).

Lo zolfo cade al suolo soprattutto in forma di deposizione umida causando il fenomeno delle piogge acide le quali danneggiano direttamente il tessuto fogliare e acidificano il terreno con conseguenze analoghe a quelle dell'accumulo di azoto (Lovett *et al.*, 2009).

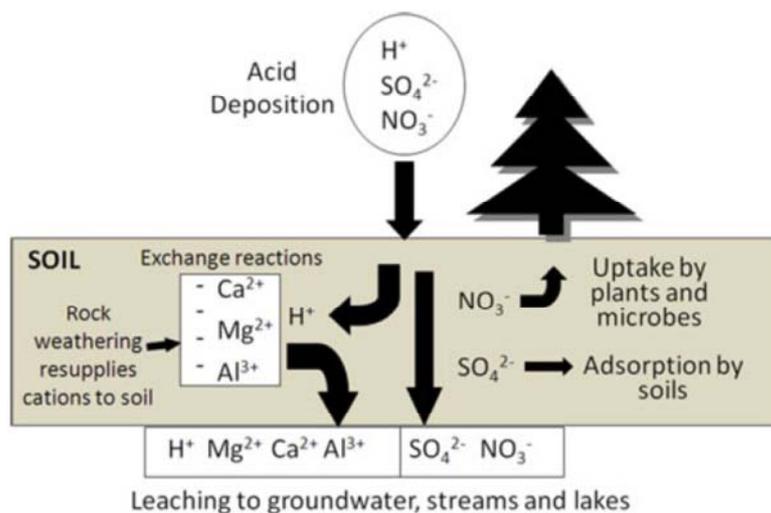


Figura 1.5: Schema della deposizione acida al suolo. I fattori biologici, il suolo e la geologia del terreno partecipano a determinare gli effetti degli acidi nel suolo. Da Lovett *et al.*, 2009.

Inoltre, la formazione di ozono dovuta alle reazioni fotochimiche con composti carboniosi (idrocarburi) è legata all'elevata concentrazione di NO_x in atmosfera, come verrà approfondito nella Parte Seconda dell'elaborato.

Le sorgenti antropiche generano composti organici, che possono essere persistenti (ad esempio diossine, PCB e DDT), e che per la loro scarsa volatilità si possono ritrovare nel particolato atmosferico, andando a costituire parte del carbonio organico antropogenico. Il carbonio organico (*Organic Carbon*, OC) antropogenico interagisce fortemente con il ciclo del carbonio e dei nutrienti, anche se, per la sua variabilità composizionale, non si conoscono ancora i dettagli di come avviene (Teng *et al.*, 2012): parte del OC antropogenico degradandosi rilascia CO_2 in atmosfera (incrementando il riscaldamento globale) mentre la quota persistente, cadendo a terra, può essere anche assimilata da piante e animali entrando nella catena alimentare, con possibili criticità nel caso l'OC contenga composti persistenti, bioaccumulabili e tossici.

Un altro elemento di attenzione riguarda gli effetti sul clima del particolato emesso da fonti antropiche, per il quale viene indicato un *low LOSU* (*Level Of Scientific Understanding*) nella relazione del 2007 dell'*International Panel on Climate Changes* (IPCC). Tra le particelle emesse da combustioni domestiche in apparati tradizionali, quelle carboniose (contenenti *black carbon*) contribuiscono al *global warming*, quelle saline/inorganiche incrementano l'*albedo* e la riflessione della radiazione solare. Il particolato ha inoltre effetti sulla formazione delle nubi in

quanto può fungere da nucleo di condensazione per le gocce d'acqua (Stanhill and Cohen, 2001). Letteratura relativamente recente illustra la prospettiva di alterare la composizione del particolato, operando però nella stratosfera, per correggere alterazioni del clima (Rasch *et al.*, 2008a; Rasch *et al.*, 2008b; Kravitz *et al.*, 2013), con ripercussioni anche sull'attività fotosintetica planetaria (Xia *et al.*, 2016).

1.3 CASO DI STUDIO

Lo studio della caratterizzazione della composizione dell'aria e della valutazione dell'impatto antropico su un'area rurale del Carso triestino, ha richiesto innanzitutto l'individuazione di un sito idoneo. A seguito di una ricognizione preliminare di varie stazioni forestali, è risultato essere idoneo un sito a Borgo Grotta Gigante, frazione del comune di Sgonico (TS). Il punto di prelievo in cui sono stati svolti per più di due anni consecutivi campionamenti di composti organici volatili (VOC) e particolato atmosferico (PM₁₀) è collocato più precisamente nella parte epigea del comprensorio della Grotta Gigante, nelle vicinanze dell'ingresso della grotta, in un'area verde di circa 1000 m² caratterizzata da boscaglia carsica. Tale sito (45° 42' 35.10" N, 13° 45' 53.60" E, 270 m s.l.m.) dista dalla città di Trieste 10 km in linea d'aria e può quindi essere inteso come Stazione di *background* rurale così come definita dalla letteratura scientifica (Putaud *et al.*, 2004) e dalla norma (D.lgs 155/2010) (v. figura 1.6).

Questo luogo, scelto in quanto non direttamente esposto ad attività antropiche né fisse, come impianti industriali, né mobili, come traffico veicolare pesante, presenta anche notevoli vantaggi logistici fra cui la disponibilità di corrente elettrica necessaria per i campionamenti, la facilità di raggiungimento anche mediante mezzi pubblici ed infine, la presenza nello stesso comprensorio speleologico di una stazione meteorologica, attiva dal 1967, facente parte della rete meteorologica regionale del Friuli Venezia Giulia e gestita dall'Istituto di Scienze Marine del Consiglio Nazionale delle Ricerche che, gentilmente, ha fornito i dati su temperatura, direzione e velocità del vento, umidità, quantità di pioggia caduta, pressione atmosferica e intensità della radiazione solare (v. figura 1.7).

I sistemi usati per raccogliere settimanalmente campioni di PM₁₀ e di VOC sono stati rispettivamente il campionamento attivo (filtrazione forzata dell'aria) e quello passivo (esposizione di cartucce adsorbenti del tipo Radiello®), implementati per un periodo più limitato anche in un sito urbano peri-industriale della città di Trieste allo scopo di verificare differenze sito-specifiche. Quest'ultimo punto di campionamento (45°37'15.506" N, 13°47'03.72" E, 8 m s.l.m.) è localizzato infatti nell'abitato del rione di Servola, nelle strette vicinanze di un impianto siderurgico (v. figura 1.8).

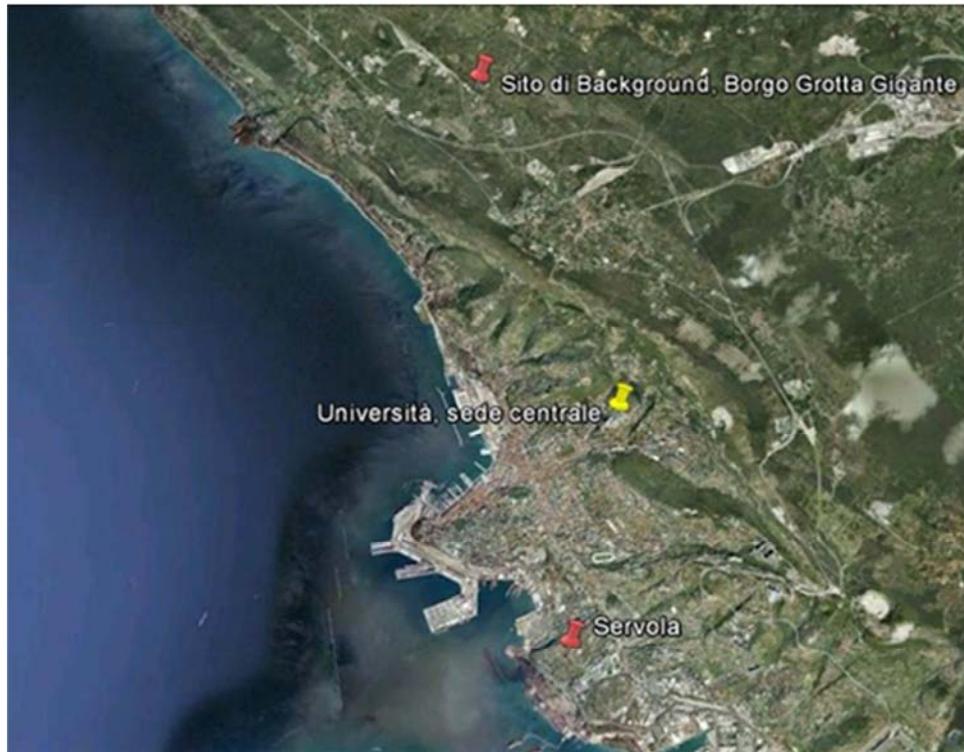


Figura 1.6: localizzazione del sito di *background* di Borgo Grotta Gigante e del sito urbano peri-industriale nell'abitato di Servola (Fonte: Google Earth)



Figura 1.7: Comprensorio della Grotta Gigante con l'antistante stazione meteo del CNR



Figura 1.8: Sito di campionamento urbano limitrofo all'impianto siderurgico

Questa parte dello studio è stata sviluppata in tre unità principali:

- la prima è stata inerente alla caratterizzazione delle principali componenti del PM;
- la seconda ha riguardato il monitoraggio delle concentrazioni in atmosfera di specie organiche volatili e semivolatili generate da attività antropiche di vario genere (vengono qui inclusi anche studi effettuati mediante biomonitoraggio in altri siti antropizzati della Regione Friuli Venezia Giulia);
- la terza ha incluso indagini espressamente rivolte alla valutazione del contributo al particolato del cosiddetto *biomass burning*.

1.4 CARATTERIZZAZIONE DEL PM₁₀: I MACRO-COSTITUENTI

Non risulta disponibile ad oggi una caratterizzazione estesa della composizione del particolato atmosferico nella regione Friuli Venezia Giulia, e ancor meno in area carsica, con eccezione dei risultati di :

- due campagne mensili condotte rispettivamente a febbraio e luglio 2006 a Trieste in un sito di traffico urbano e in un sito costiero sottovento ad un impianto siderurgico, nell'ambito del progetto SITECOS (Bolzacchini *et al.*, 2007);
- una campagna bimensile condotta a inizio 2011 nei siti di Udine, via Cairoli e Tarvisio nell'ambito del progetto iMonitraf.

Per contribuire a colmare questa lacuna, si è pianificata e realizzata una campagna di campionamento nel sito rurale di Borgo Grotta Gigante (TS).

I campioni di particolato atmosferico, al fine di ottenere informazioni su macrocostituenti e microcostituenti ed in base a considerazioni logistiche di accessibilità al sito nell'ambito di una campagna plurimensile, sono stati raccolti mediante un campionatore attivo ad alto volume Echo HiVol TCR Tecora munito di testa di campionamento per PM₁₀ Digitel GmbH e filtri di quarzo preconizionati (v. sezione "Materiali e metodi" – pag. 182 per maggiori specifiche strumentali). I campionamenti sono stati della durata di 96 ore l'uno (coprendo quattro giorni di una settimana), con flusso di 500 L/min (in totale circa 2800 m³). In questo modo le quantità di PM accumulate sui filtri risultavano sufficienti per poter permettere diversi tipi di analisi per ogni campione ottenuto. La modalità di campionamento del particolato è adeguata per composti poco volatili, mentre può portare ad artefatti positivi e negativi per assorbimento e rilascio di composti volatili (es. con formazione di solfati e perdita di nitrati, cloruri, ammonio, ecc.); la letteratura (Tsai e Perng, 1998) indica che il quantitativo massimo netto di artefatto non supera il 15% della massa del PM₁₀.

I campionamenti presso BGG si sono svolti settimanalmente da maggio 2012 a dicembre 2014, con qualche interruzione determinata da problematiche strumentali. I campionamenti presso Servola sono stati effettuati per un intervallo temporale più limitato ma comunque tale da evidenziare eventuali variazioni stagionali del PM. Per ambo i siti sono stati anche registrati i valori meteorologici mediati sulle 96 ore di campionamento tratti dalle locali stazioni meteorologiche.

1.4.1 CONCENTRAZIONE DEL PM₁₀ NEI DUE SITI

La primissima valutazione eseguita sui campioni acquisiti è stata la quantificazione della concentrazione di PM₁₀ per via gravimetrica (bilancia analitica Gibertini, incertezza: 0,0001 g). Sono stati confrontati i dati ottenuti dai campionamenti svolti fra gennaio 2013 e gennaio 2014 per ambo i siti indagati.

Come si osserva in tabella 1.1 e come prevedibile, le concentrazioni di PM₁₀ sono risultate maggiori presso il sito urbano di Servola dove, comunque, la concentrazione media annua si è attestata al di sotto del limite di legge (40 µg/m³). Si sono invece registrati quattro sforamenti al limite giornaliero (50 µg/m³) tenuto presente che i campioni sono stati raccolti su 96 invece che su 24 ore come la norma prevede. Si osserva anche una maggior variabilità delle concentrazioni di polveri in ambito urbano, non necessariamente legata alla stagionalità. Al contrario, nel sito rurale le maggiori concentrazioni di PM₁₀ si riscontrano in inverno dando prime indicazioni sulla possibilità che la principale sorgente emissiva in loco sia il riscaldamento domestico. Le concentrazioni minori, in ambo i siti, si sono riscontrate, invece, durante primavera ed autunno, quando cioè le precipitazioni sono state più abbondanti e determinanti per l'abbattimento delle polveri aerodisperse. (v. figure 1.9 e 1.10).

Tabella 1.1: concentrazione del PM₁₀ nei due siti di campionamento, divisi per stagioni dell'anno 2013 (v. sezione "Tabelle dati" – tabelle D1 e D2).

Campionamenti eseguiti in	BGG				Servola			
	Numerosità	media	d.s.	d.s.%	Numerosità	media	d.s.	d.s.%
Inverno	(n = 15)	19,0	8,2	43%	(n = 12)	29,6	19,8	67%
Primavera	(n = 12)	11,9	5,1	43%	(n = 12)	28,1	15,0	53%
Estate	(n = 13)	15,0	4,3	29%	(n = 15)	33,1	12,9	39%
Autunno	(n = 10)	12,1	4,9	40%	(n = 7)	15,7	4,5	29%
Totale	(n = 50)	14,7	6,6	45%	(n = 46)	28,2	15,2	54%

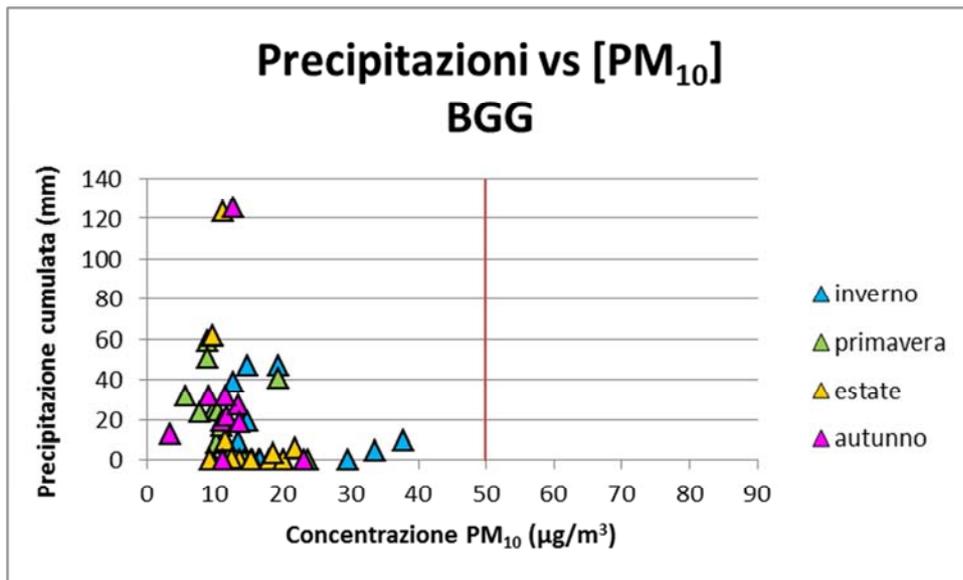


Figura 1.9: concentrazione di PM₁₀ contro precipitazione cumulata nel periodo di campionamento a BGG.

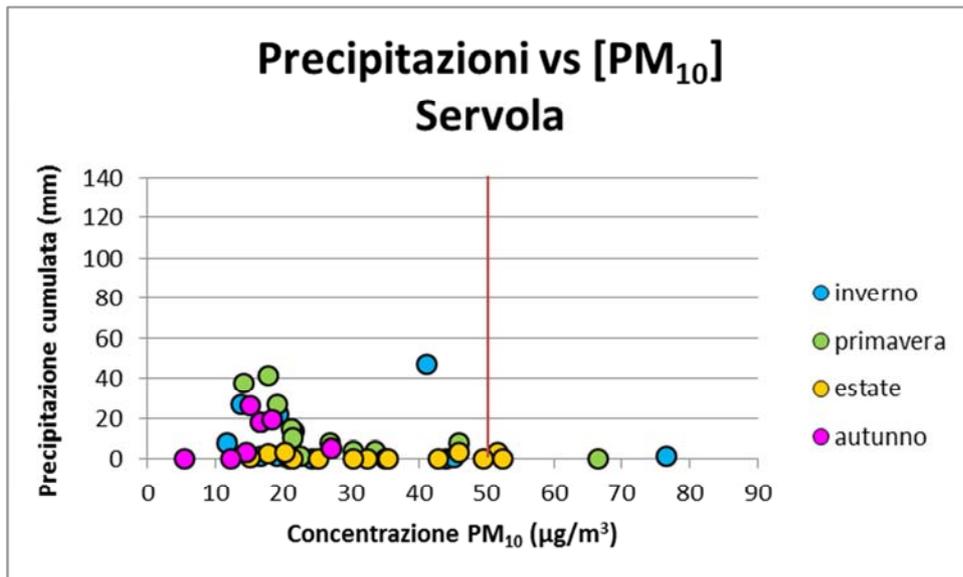


Figura 1.10: concentrazione di PM₁₀ contro precipitazione cumulata nel periodo di campionamento a Servola.

1.4.2 IONI INORGANICI, CARBONIO ORGANICO ED ELEMENTARE

La determinazione dei macrocostituenti del particolato atmosferico è avvenuta in collaborazione con il Dr. Andrea Piazzalunga (già Università degli Studi di Milano “Bicocca” e “Statale”), nelle modalità riportate nella sezione “Materiali e metodi” – pag. 184. Sono state svolte su alcuni campioni le determinazioni delle concentrazioni di ioni inorganici idrosolubili (anioni e cationi) e di carbonio organico ed elementare (EC/OC), rispettivamente mediante l’ausilio di tecniche cromatografiche e termo-ottiche (v. sezione “Materiali e Metodi” – pag. 184). I dati ottenuti sono riportati nella sezione “Tabelle dati” (tabella D8) e vengono riassunti sotto forma di concentrazione espressa come $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (v. tabella 1.2) e come percentuale in massa rispetto al peso del particolato da cui sono stati estratti (v. tabella 1.3).

Tabella 1.2: macrocostituenti del PM_{10} presso BGG in estate ed inverno. Si comparano i risultati con i dati ottenuti dall’analisi di un campione raccolto a Servola.

Conc. analiti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BGG estate (n = 9)			BGG inverno (n = 2)			Servola inverno
	media	d.s.	d.s.%	Media	d.s.	d.s.%	
PM_{10}	14,5	4,7	33%	14,5	2,7	18%	19,08
Na^+	0,35	0,17	49%	0,18	0,01	6%	0,23
K^+	0,08	0,03	40%	0,14	0,01	7%	0,23
Mg^{2+}	0,04	0,02	49%	0,01	0,00	2%	0,01
Ca^{2+}	0,31	0,16	50%	0,09	0,03	31%	0,20
NH_4^+	0,67	0,42	63%	0,90	0,21	23%	1,32
Cl^-	0,02	0,01	59%	0,04	0,03	70%	0,00
NO_3^-	0,39	0,24	62%	0,41	0,35	86%	0,00
$\text{SO}_4^{=}$	2,43	1,24	51%	2,50	1,15	46%	0,09
OC	2,50	0,55	22%	3,68	0,76	21%	5,68
EC	0,47	0,20	43%	0,55	0,05	9%	0,50

Nella tabella 1.3 si mettono in evidenza i contributi al PM_{10} dovuti agli ioni inorganici primari e secondari, nonché al carbonio totale. Si riscontra uno scarso contributo da parte degli ioni primari terrigeni e/o derivanti dallo spray marino; un contributo significativo è dato dalla componente carboniosa che aumenta nel periodo invernale indicando come possibile fonte emissiva il riscaldamento domestico (Vecchi *et al.*, 2004).

Risulta non trascurabile la porzione di PM non determinata (n.d.) che può essere ascritta alla presenza di ossidi metallici, carbonati e silicati scarsamente idrosolubili derivanti dalla risospensione del materiale crostale. Va inoltre segnalato che la quantificazione del carbonio organico non equivale all’identificazione di tutte le specie organiche, per le quali il contributo

ponderale alla massa del PM è dato anche da atomi di H, O, N e S; si sono riscontrati in letteratura dei coefficienti tali da convertire le concentrazioni di OC in concentrazioni di materia organica (OM) che dovrebbero ovviare alla sottostima cui si incorre (ad es. Amodio *et al.* (2009) propongono l'equivalenza $OM=1,4 OC$).

Tabella 1.3: percentuali in massa dei macrocostituenti analizzati rispetto al PM_{10} campionato.

% _{m/m} sul PM_{10}		BGG estate	BGG inverno	Servola inverno
Ioni inorganici primari	Na^+	2,4%	1,3%	1,2%
	K^+	0,6%	1,0%	1,2%
	Mg^{2+}	0,3%	0,0%	0,1%
	Ca^{2+}	2,2%	0,6%	1,0%
	Cl^-	0,2%	0,3%	0,0%
	Somma	5,6%	3,2%	3,5%
Ioni Inorganici secondari	NH_4^+	4,6%	6,2%	6,9%
	NO_3^-	2,7%	2,8%	0,0%
	$SO_4^{=}$	16,8%	17,2%	0,4%
	Somma	24,2%	26,2%	7,4%
Carbonio totale	OC	17,3%	25,3%	29,8%
	EC	3,3%	3,8%	2,6%
	Somma	20,5%	29,1%	32,4%
Non determinato		49,7%	41,5%	56,7%

I dati rilevati forniscono indicazioni significative per caratterizzare chimicamente il PM_{10} rispetto a valori rilevati in siti rurali europei (Putaud *et al.*, 2004) nonché relativamente alle tipicità italiane note, riportate dalla comunità scientifica (es. Bolzacchini *et al.*, 2007; Perrino *et al.*, 2014).

Uno studio che ha considerato, accanto ad altri, i siti rurali di Chaumont (CH), Monagrega (E) e Illmiz (A) (Putaud *et al.*, 2004), ha mostrato valori medi annuali di PM_{10} variabili tra i 10 ed i 25 $\mu g/m^3$, una relativa abbondanza media di solfati rispetto ai nitrati, presenti nell'ordine di qualche unità di $\mu g/m^3$; lo studio PRIN-MIUR SITECOS (Bolzacchini *et al.*, 2007) - cui ha partecipato l'unità di ricerca - nel 2006 ha evidenziato per quel che riguarda gli ioni maggiori comportamento diverso tra la situazione padana e quella costiera, ad esempio pugliese; i campioni padani fanno rilevare una prevalenza di nitrato in inverno rispetto al solfato, che per contro diviene lo ione maggiore d'estate; non si rileva una tale stagionalità in campioni pugliesi, ad ogni modo la prevalenza è sempre del solfato. La media riscontrata nel sito di via Svevo a Trieste per campioni giornalieri nel febbraio 2006 è stata di 3,0 $\mu g/m^3$ sia per lo ione solfato che per il nitrato, mentre nel luglio 2006 il solfato ha avuto concentrazioni di 4,4 $\mu g/m^3$ mentre il

nitrito è risultato essere di $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le concentrazioni medie rilevate per solfati e nitrati a BGG sono rispettivamente $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in estate e $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in inverno. Nel sito rurale non si evince quindi una stagionalità di queste componenti ioniche maggiori, in analogia con quanto ritrovato per le realtà costiere dello studio SITECOS. Eventuali approfondimenti dovranno implementare *denuder* per catturare prodotti volatili, come l'acido nitrico. Per quanto riguarda i macro-parametri carbonio organico e carbonio elementare, è stata recentemente pubblicata una *review* (Sandrini *et al.* 2014) sui valori di OC/EC rilevati in Italia, che divide l'Italia in un'area continentale (nordica-padana) ed un'area peninsulare; non compaiono dati per la regione Friuli Venezia Giulia né per il Veneto. Viene in particolare considerato il rapporto OC/EC. Questo rapporto è meno sensibile alle forzanti atmosferiche delle concentrazioni di OC e EC, ed è quindi più rappresentativo di diversi tipi di sorgente. (OC= $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC= $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) Nel sito di BGG il rapporto OC/EC è 5 in estate e 7 in inverno, stagione in cui si sono rilevati i maggiori valori per ambo i macro-parametri. Le concentrazioni medie rilevate in BGG (OC= $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC= $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in estate e OC= $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC= $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in inverno) sono comparabili a quelle dei siti rurali padani di Oasi le Bine (OC= $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC= $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e San Pietro Capofiume (OC= $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC= $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), con minori quantitativi di EC e maggiori quantitativi di OC di quelle dei siti rurali peninsulari. Ciò che emerge per BGG è una situazione del *background* rurale simile alla situazione italiana "costiera" per quanto riguarda la composizione ionica, e simile alla situazione "continentale" italiana per quel che riguarda la quota carboniosa.

1.4.3 ULTERIORI INDAGINI SUI MACROSTITUENTI

Indagini finalizzate ad identificare ulteriori caratteristiche composizionali del PM₁₀ sono state svolte mediante le tecniche ICP-AES e XRD, rispettivamente in collaborazione con i Proff. Gianpiero Adami (Dip. di Scienze Chimiche e Farmaceutiche - DSCF) e Francesco Princivalle (Dip. di Matematica e Geoscienze - DMG), dell'Università degli Studi di Trieste.

Sono stati analizzati campioni rappresentativi di concentrazioni medie di particolato PM₁₀ dei due siti studiati, in estate ed inverno.

1.4.3.1 Analisi dei metalli mediante ICP-AES

Le analisi dei metalli hanno richiesto la mineralizzazione dei campioni in soluzione concentrata di acido nitrico e la successiva diluizione dell'estratto a volume noto (20 mL). Le analisi sono quindi state svolte mediante ICP ottico presso il DSCF e le quantificazioni, mediante rette di taratura, sono state effettuate per gli analiti riportati in tabella 1.4 (maggiori specifiche analitiche nella sezione "Materiali e metodi" – pag. 186).

Tabella 1.4: concentrazione dei metalli indagati mediante tecnica ICP-AES (massimi evidenziati in corsivo).

Conc.	BGG estate	BGG inverno	Servola estate	Servola inverno
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	28/06/13	01/03/13	25/06/13	28/02/13
Na	0,39	0,45	0,45	0,52
K	0,07	0,17	0,17	0,42
Mg	0,05	0,04	0,10	0,06
Ca	0,25	0,31	1,39	0,51
Fe	0,12	0,10	0,79	0,62
Al	0,04	0,04	0,09	0,14
Zn	0,02	0,02	0,03	0,03
Cu ($\cdot 10^2$)	0,95	0,34	0,65	3,27
Ni ($\cdot 10^2$)	0,34	0,23	0,59	10,70
Pb ($\cdot 10^2$)	0,32	0,35	1,68	1,18
Mn ($\cdot 10^2$)	0,30	0,34	1,03	0,64
Cr ($\cdot 10^2$)	0,27	0,12	0,18	0,20
V ($\cdot 10^2$)	0,15	0,00	0,00	0,45
PM ₁₀	9,20	15,50	17,90	24,30

Come si può meglio apprezzare in figura 1.11, presso il sito di BGG si osserva la presenza di metalli, in quantità pressoché costanti nei campioni raccolti in estate ed inverno, che si deduce abbiano prevalentemente origine terrigena; Cu, Cr e V hanno concentrazioni maggiori nel PM estivo, mentre si ha una maggiore concentrazione di potassio nel periodo invernale (cfr. paragrafo 1.7). Preso come riferimento il pattern di *background* rilevato in BGG, si osserva come,

nel contesto urbano peri-industriale, si abbiano arricchimenti per quanto concerne il ferro, a cui sono associate anche maggiori quantità di altri metalli di transizione (Pb, Mn), che possono essere ascritti alla locale attività siderurgica ma anche al traffico stradale e marittimo. Risulta anche sostanzialmente più alta la concentrazione di calcio, riconducibile alla produzione di loppa come sottoprodotto della produzione della ghisa. La più alta concentrazione per questi due elementi nel periodo estivo è riconducibile al regime delle brezze marine (ARPA-FVG, 2014). Anche presso il sito urbano nel periodo invernale si osserva una maggiore concentrazione del potassio (riferibile alla combustione di biomasse per riscaldamento) così come di vanadio, rame e nichel, associabili a emissioni da impiego di combustibili fossili (carbone, gasoli) per riscaldamento, industria siderurgica, trazione anche navale (Barwise *et al.* 1990; Wang *et al.* 2008; Moldanova *et al.* 2009).

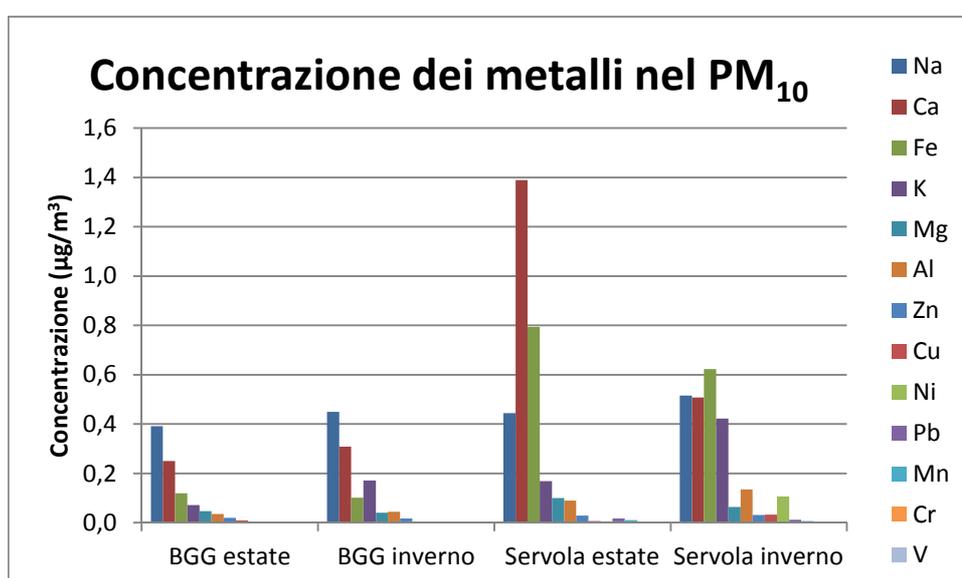


Figura 1.11: concentrazione dei metalli nei filtri raccolti a Borgo Grotta Gigante (BGG) e Servola in estate ed inverno. I metalli sono disposti nell'ordine decrescente identificato in BGG estate per evidenziare arricchimenti negli altri casi.

Come si può osservare dalla tabella 1.5 delle percentuali in massa rispetto al peso del PM₁₀ dei campioni analizzati, le quantità dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi sono pressoché in linea con quelle già rilevate mediante cromatografia ionica (v. paragrafo 1.4.2) sebbene l'analisi ICP-AES consenta la dissoluzione, per attacco acido, delle specie meno idrosolubili. I metalli di transizione, nel loro insieme, spiegano soltanto una percentuale non superiore al 5% del peso totale del PM₁₀ (maggiore nel sito urbano, come già descritto), indi per cui risulta necessario un diverso tipo di indagine per poter caratterizzare ulteriormente il particolato raccolto.

Tabella 1.5: percentuali in massa dei metalli rispetto alla massa del PM₁₀ campionato.

% m/m sul PM ₁₀	BGG estate	BGG inverno	Servola estate	Servola inverno
Na	4%	3%	2%	2%
K	1%	1%	1%	2%
Mg	1%	0%	1%	0%
Ca	3%	2%	8%	2%
altri metalli	2%	1%	5%	4%

1.4.3.2 Analisi mineralogica mediante XRD

L'analisi mineralogica è stata svolta sulle polveri raccolte a BGG su filtri estivi (filtro 22) ed invernali (filtro 32) e a Servola su un filtro invernale (filtro 33) mediante diffrazione ai raggi X (XRD, mod. Siemens D 500) presso il Laboratorio di Mineralogia dell'Università di Trieste (DMG). Dalla lettura dei diffrattogrammi (v. figura 1.12) non sono evidenti picchi riferibili a fasi minerali; i picchi che compaiono a valori del parametro 2theta di 38.5, 44.5 e 77.7 sono del portacampioni e la gobba tra 15 e 30 è dovuta al materiale con cui è fatto il filtro. Quest'ultimo è infatti costituito da fibra di quarzo, necessaria d'altro canto per le determinazioni termo-ottiche del materiale carbonioso, e risulta quindi preclusa la possibilità di determinare silicati.

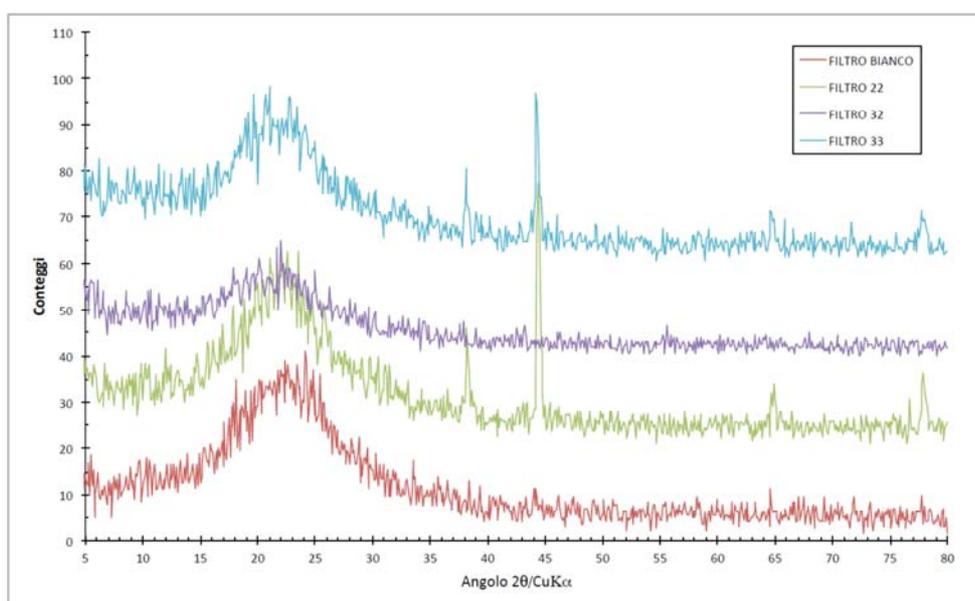


Figura 1.12: diffrattogrammi sovrapposti relativi, rispettivamente, ad un filtro bianco (linea rossa), un filtro campionato a BGG nel periodo estivo (linea verde), uno campionato a BGG nel periodo invernale (linea viola) ed uno campionato a Servola nel periodo invernale (linea azzurra).

1.5 I MICRO-INQUINANTI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Le specie chimiche considerate in prima istanza per avere indicazioni sulla rilevanza del contributo antropico al PM₁₀ sono state gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e gli idrocarburi alifatici lineari o n-alcani.

Le analisi sono state svolte su 46 campioni, raccolti in ambo i siti fra gennaio e luglio 2013, implementando una metodica di preparazione ed analisi integrata al fine di effettuare simultaneamente le determinazioni delle due classi di composti nell'ottica dell'economia globale del metodo. L'estrazione degli analiti dai campioni è stata infatti eseguita mediante sonicazioni successive di aliquote di solventi a polarità diversa (n-esano / diclorometano) per garantire l'estrazione di ambedue le classi di composti. Le analisi degli estratti opportunamente concentrati sono state svolte mediante tecnica gascromatografica accoppiata alla spettrometria di massa (v. sezione "Materiali e metodi" – pag. 187 per ulteriori specifiche tecniche).

Sono stati analizzati i congeneri aromatici a 3 anelli (Phe e Ant), a 4 anelli (Fth, Pyr, BaA e Chr), a 5 anelli (BbF, BkF, BeP, BaP, Per e DahA) ed a 6 anelli (Ind e BghiP) e i congeneri alifatici dal C18 al C34.

Dalle quantificazioni eseguite sui campioni analizzati (riportate per esteso nella sezione "Tabelle dati" – tabelle D4, D5, D6 e D7) si è innanzitutto verificato come gli analiti considerati siano presenti in atmosfera in concentrazioni sub-ng/m³ e come, nel loro insieme, contribuiscano per meno dell'un per mille al peso totale del PM₁₀ (v. tabella 1.6).

Tabella 1.6: dati relativi alle concentrazioni della somma di IPA e n-alcani, presenti in campioni di PM₁₀ raccolti a BGG e Servola in inverno, primavera ed estate 2013. Il dato indicato con un asterisco indica che è stato eliminato un *outlier* per il quale si sono riscontrate concentrazioni di n-alcani 10 volte maggiori alla media a fronte di un CPI di 1,1 che suggeriscono un evento accidentale di inquinamento da idrocarburi non meglio specificato.

Sito	Stagione (numerosità)	Σ [IPA]				Σ [n-alcani]			
		media	d.s.	d.s.%	% _{m/m} PM ₁₀	media	d.s.	d.s.%	% _{m/m} PM ₁₀
BGG	inverno (6)	4,18	1,62	39%	0,03%	* 3,47	0,16	5%	0,02%
	primavera (12)	0,97	1,20	124%	0,01%	4,06	1,43	35%	0,04%
	estate (5)	0,17	0,05	26%	0,00%	6,24	1,87	30%	0,05%
Servola	inverno (6)	6,64	1,37	21%	0,03%	6,91	1,85	27%	0,03%
	primavera (12)	5,27	3,03	58%	0,02%	6,94	1,92	28%	0,03%
	estate (5)	3,99	1,55	39%	0,01%	5,95	1,39	23%	0,02%

1.5.1 GLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

Relativamente alle concentrazioni di IPA si evidenzia innanzitutto che non si sono riscontrati in nessun caso sforamenti al valore obiettivo annuale definito dal D.Lgs. 155/2010 rispetto alle concentrazioni di benzo(a)pirene (1 ng/m^3). Il valore massimo è stato riscontrato a Servola in data 06/04/13 ($0,81 \text{ ng/m}^3$).

I dati ottenuti sono meglio rappresentati nel grafico in figura 1.13 dove si osserva che le maggiori concentrazioni sussistono presso il sito urbano e denotano un minor decremento dal periodo invernale a quello estivo; infatti, la concentrazione di IPA nel sito urbano risulta 1,6, 5,5 e 23 volte maggiore che nel sito rurale rispettivamente in inverno, in primavera ed in estate.

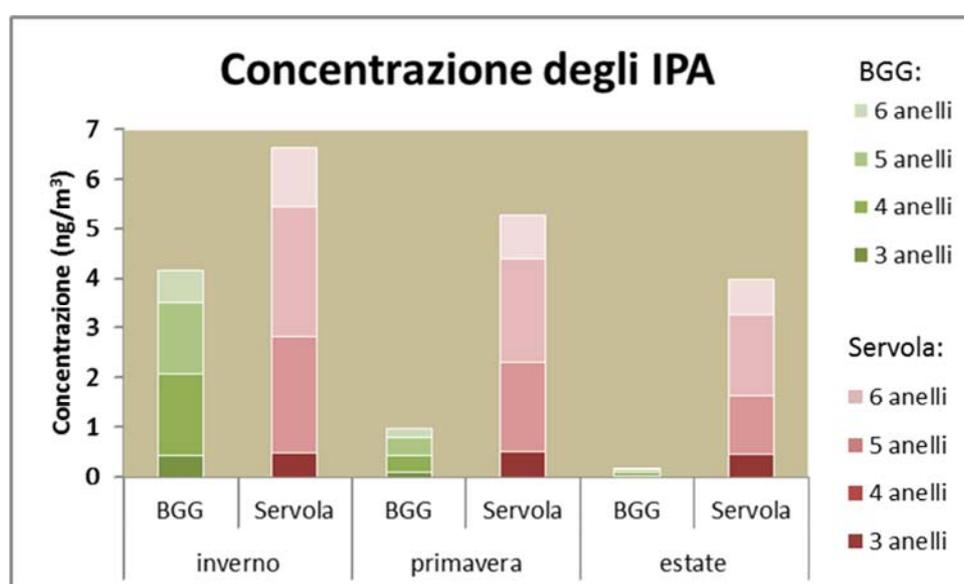


Figura 1.13: variazione stagionale nei due siti delle concentrazioni di IPA suddivisi fra congeneri a 3, 4, 5, e 6 anelli.

Dal medesimo grafico e dalla tabella 1.7 si può osservare come le percentuali dei congeneri a 3, 4, 5, e 6 anelli non varino sensibilmente nelle tre stagioni considerate.

Nella tabella 1.7 viene anche riportato un rapporto diagnostico dell'invecchiamento del particolato emesso, ovvero il rapporto $[\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})]$.

Data la maggior stabilità in atmosfera del benzo(e)pirene rispetto al benzo(a)pirene, un rapporto maggiore a 0,5 indica un invecchiamento del particolato associato a tali inquinanti. Fenomeni che possono determinare valori elevati di questo parametro sono il trasporto a lungo raggio soprattutto se associato a condizioni atmosferiche ossidanti tipiche del periodo estivo. I dati medi stagionali nei due siti indicano chiaramente che il sito rurale è influenzato da sorgenti

attive di IPA soltanto nel periodo invernale mentre il sito urbano peri-industriale è sottoposto ad una costante pressione da parte di tali inquinanti. Si può quindi ipotizzare che nel sito rurale la fonte principale di IPA sia il riscaldamento domestico mentre nel sito urbano le fonti sono plurime e non legate alla stagionalità.

Tabella 1.7: percentuale degli IPA a 3, 4, 5 e 6 anelli rispetto alle medie delle concentrazioni somma di IPA e rapporto diagnostico $[BeP/(BeP+BaP)]$.

Sito	Stagione	$\Sigma [IPA]$ (ng/m ³)	3 anelli	4 anelli	5 anelli	6 anelli	$\frac{BeP}{BeP + BaP}$
BGG	inverno	4,18	10%	39%	34%	16%	0,52
	primavera	0,97	10%	36%	35%	19%	0,59
	estate	0,17	11%	38%	33%	17%	0,77
Servola	inverno	6,64	7%	35%	40%	18%	0,52
	primavera	5,27	10%	34%	40%	17%	0,55
	estate	3,99	11%	30%	41%	18%	0,52

Questa evidenza sperimentale viene meglio illustrata nella figura 1.14 in cui il rapporto diagnostico viene confrontato con l'irraggiamento solare misurato dalle stazioni meteorologiche prese come riferimento nei due siti. Risulta chiara la separazione dei campioni estivi (o tardo primaverili) del sito rurale rispetto al resto dei campioni.

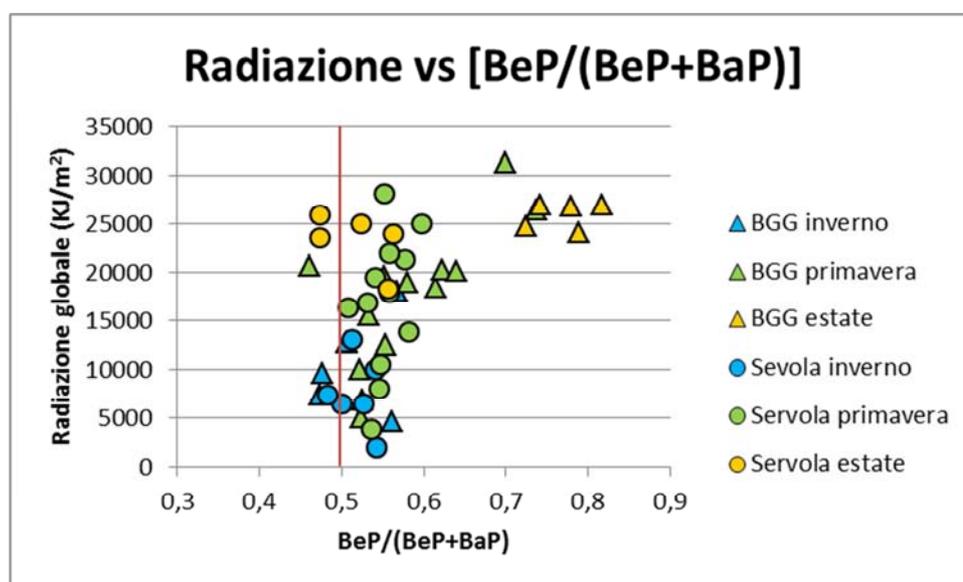


Figura 1.14: correlazione fra radiazione solare e $[BeP/(BeP+BaP)]$.

Non sono stati presi in considerazione altri rapporti diagnostici a causa della loro varia interpretazione riscontrata in letteratura.

1.5.2 GLI IDROCARBURI ALIFATICI LINEARI

Come precedentemente indicato in tabella 1.6 e meglio illustrato in figura 1.15, si osserva che le concentrazioni invernali di idrocarburi alifatici lineari, o n-alcani, sono due volte maggiori a Servola rispetto a BGG e restano pressoché costanti durante le tre stagioni indagate. Al contrario, si osserva un incremento presso il sito rurale nel periodo estivo, fino all'equivalenza delle concentrazioni nei due siti.

I n-alcani possono essere originati sia da processi antropici, come ad esempio processi di combustione, che da fonti biogeniche; nella fattispecie, l'abrasione delle cuticole fogliari può determinare la dispersione in atmosfera di particelle cerose costituite da alcani lineari a lunga catena che, in base alla biosintesi svolta dalle specie vegetali, sono caratterizzati da un numero sempre dispari di atomi di carbonio (Alves *et al.*, 2012). Un'informazione molto interessante è quindi quella ottenuta dal calcolo del *Carbon Preference Index* (CPI):

$$\text{CPI} = \frac{\sum \text{alcani dispari}}{\sum \text{alcani pari}}$$

Valori di CPI maggiori di 6 indicano un contributo nettamente biogenico, per una prevalenza dei congeneri dispari nelle biosintesi; valori attorno all'unità indicano una distribuzione casuale di congeneri pari e dispari e quindi identificano il PM come antropogenico.

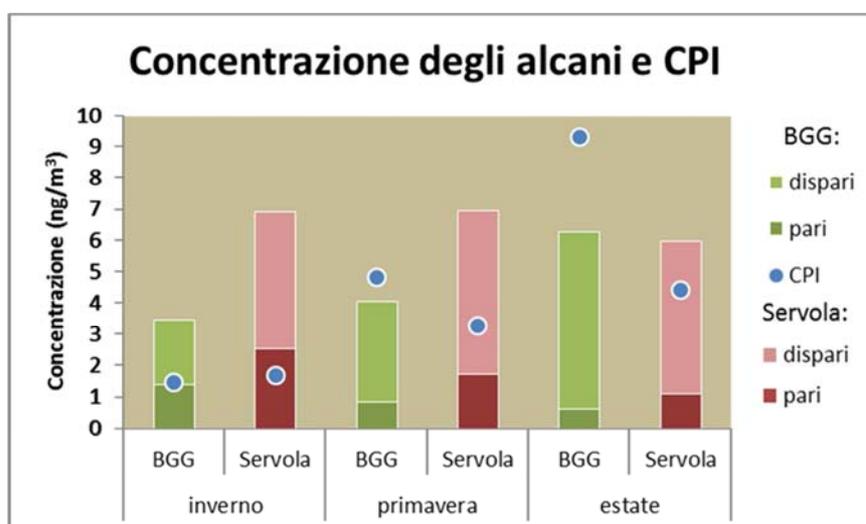


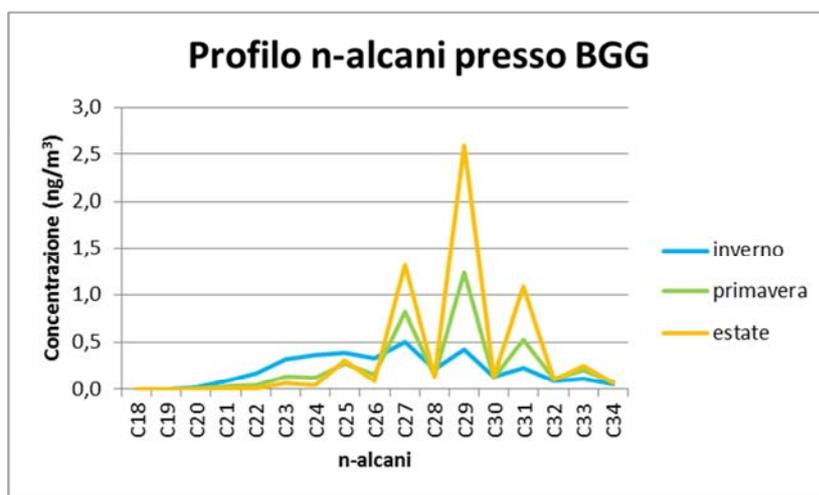
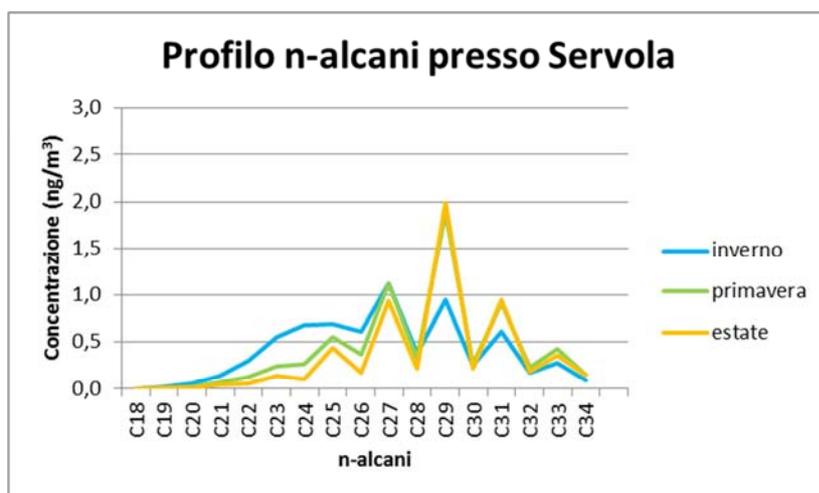
Figura 1.15: Concentrazioni di alcani a numero pari e dispari di atomi di carbonio nei siti di BGG e Servola (in ng/m³) e *Carbon Preference Index* (grandezza adimensionale).

Come si evince dalla figura 1.15 e dalla tabella 1.8, i maggiori CPI si riscontrano nel periodo estivo presso il sito rurale, mentre i valori più bassi risultano in ambo i siti nel periodo invernale.

Tabella 1.8: valori medi riscontrati per il CPI nei due siti, divisi per le stagioni indagate.

CPI	BGG (n = 23)			Servola (n = 23)		
	media	d.s.	d.s.%	media	d.s.	d.s.%
inverno	1,48	0,28	19%	1,68	0,24	14%
primavera	4,80	2,39	50%	3,25	1,11	34%
estate	9,32	2,76	30%	4,42	0,85	19%

La distribuzione degli alcani pari e dispari viene messa in evidenza nelle figure 1.16 e 1.17, dove si può apprezzare il profilo tipicamente invernale che presenta una spalla fra C20 e C26 (linea blu) ed un profilo tipicamente estivo dove risulta marcata la preponderanza dei congeneri C27, C29 e C31 (linea gialla); la stagione primaverile evidenzia un profilo transitorio (linea verde) a conferma del quale risulta anche una maggior varianza dei dati raccolti (v. tabella 1.6).

**Figura 1.16:** pattern dei n-alcani presso BGG nelle tre stagioni indagate.**Figura 1.17:** pattern dei n-alcani presso Servola nelle tre stagioni indagate.

1.5.3 METODI PASSIVI PER LA VALUTAZIONE DELL'IMPATTO ANTROPICO:

IL BIOMONITORAGGIO

La variabilità stagionale e sito-specifica degli IPA aerodispersi - per i quali si sono evidenziate significative differenze tra il sito di *background* e quello urbano-industriale e che comprendono composti con riconosciuta azione cancerogena come il benzo(a)pirene - è stata anche studiata impiegando sistemi di biomonitoraggio, andando ad esaminare due diversi contesti della Regione Friuli Venezia Giulia:

- un contesto caratterizzato da diversi utilizzi del territorio in zona pedemontana nel pordenonese (Kodnik *et al.*, 2015);
- un contesto urbano con siti diversamente trafficati nella città di Udine (Fellet, inviato per la pubblicazione).

Si riporta di seguito una ricapitolazione di elementi notevoli del lavoro pubblicato sul biomonitoraggio con licheni (Kodnik *et al.*, 2015) e di quello inoltrato per la pubblicazione (Fellet *et al.*, *submitted*) sull'uso di piante per il verde urbano.

1.5.3.1 Biomonitoraggio mediante trapianti di lichene *Pseudevernia furfuracea*

Fra gennaio ed agosto 2012 è stato svolto un campionamento per la valutazione del bioaccumulo di IPA su licheni della specie *Pseudevernia furfuracea* prelevati in un'area remota delle Alpi Carniche e trapiantati presso diversi punti di monitoraggio in un'area della pedemontana pordenonese variamente impattata da diverse attività antropiche. L'area monitorata (circa 40 km²) comprende zone boschive, agricole, industriali ed urbane e presenta, come fonti principali di inquinamento antropico, un cementificio isolato (produzione di clinker da 556000 tonnellate nell'anno 2012 - M. Vincenzetto, comunicazione personale), un'ampia zona industriale che ospita due acciaierie, diversi stabilimenti per la manifattura di coltelli ed un impianto per la produzione di pesticidi e i centri abitati distribuiti lungo la SS "464 – Spilimbergo" impattati dal traffico veicolare e, nel periodo invernale, dal riscaldamento domestico. Come si osserva in figura 1.18, sono stati disposti 37 punti di campionamento a distanza di 700 m l'uno dall'altro dei quali 21 corrispondono a strato agricolo, 10 a strato urbano, 5 a strato industriale e 4 a strato forestale, in base alla classificazione data dal modello *Corine Land Cover* (2006).

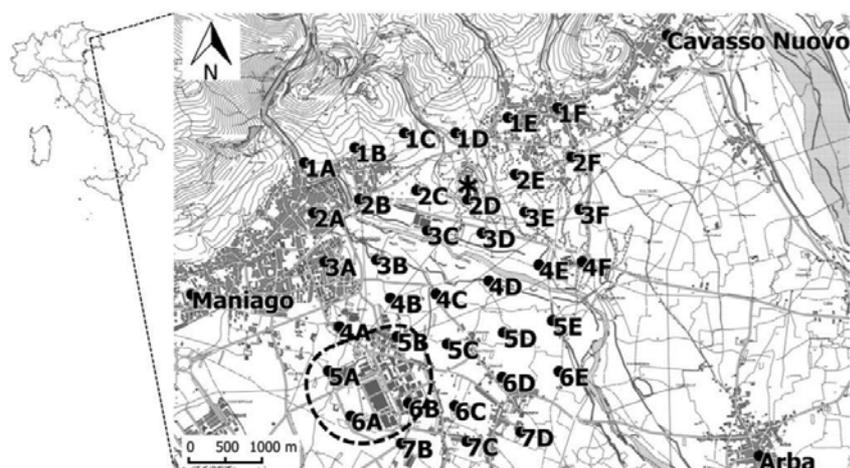


Figura 1.18: l'area di studio con la collocazione dei 37 punti di campionamento. Il cementificio è indicato da un asterisco, la zona industriale è inscritta nella circonferenza tratteggiata; i centri urbani sono, in senso orario, Cavasso Nuovo, Arba e Maniago.

I periodi di esposizione sono stati quello invernale (febbraio – aprile) e quello estivo (giugno – agosto). Dopo la fase di campionamento i licheni sono stati raccolti e trasportati presso il laboratorio di Chimica Ambientale del Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università di Trieste, per essere sottoposti ad estrazione con solvente ed analisi GC-MS degli IPA recuperati (Kodnik *et al.*, 2015). I risultati sono riassunti in tabella 1.9.

Si sono raggruppati gli IPA in base al numero di anelli aromatici condensati (4 anelli = (Fth, Pyr, BaA, Chr); 5 anelli = (BbF, BkF, DahA, BaP) 6 anelli = (Ind, BghiP)).

Tabella 1.9: statistiche delle concentrazioni di IPA nei diversi siti di campionamento, nelle due stagioni.
(Kodnik *et al.*, 2015)

Periodo esposizione		Inverno				Estate			
Sito	[IPA] (ng/g)	4 anelli	5 anelli	6 anelli	Totale	4 anelli	5 anelli	6 anelli	Totale
Remoto (bianco)	media	156,9	14,9	1,8	173,5	87,1	7,5	0,9	95,5
	d.s.	44,2	6,8	1,3	45,2	16,1	4,8	0,6	18,5
Agricolo (n= 20 20)	media	586,6	23,8	7,5	617,9	81,1	3,6	1,1	85,7
	d.s.	190,2	7,1	5,1	190,8	47,3	2,4	0,9	47,2
Forestale (n= 4 4)	media	314,6	32,5	23,6	370,6	57,9	3,5	0,7	62,1
	d.s.	84,6	9,3	24,0	85,0	8,2	3,4	0,0	7,4
Industriale (n= 5 4)	media	702,9	21,7	4,8	729,3	139,0	11,4	0,7	151,0
	d.s.	146,5	7,7	1,9	154,1	69,3	9,3	0,0	61,8
Urbano (n= 10 9)	media	1015,4	31,8	8,0	1055,2	99,3	6,1	1,8	107,2
	d.s.	268,2	21,6	4,5	270,4	21,0	4,9	2,2	18,5

Sui licheni esposti si ha un incremento medio sulla somma degli IPA, rispetto ai campioni di controllo (bianchi), del 300% in inverno e solo del 6% in estate (in questa stagione la differenza fra licheni esposti e di controllo non è risultata sempre statisticamente significativa). Si osserva, dunque, un'importante differenza stagionale (riduzione media dell'85% da inverno a estate) attribuibile a diversi fattori tutti riconducibili, in ultima analisi, alla climatologia: infatti, nel periodo estivo si ha una maggior altezza dello strato di rimescolamento dell'aria e conseguente diluizione di tutte le specie aerodisperse (Schäfer *et al.*, 2006), un maggior irraggiamento solare tale da determinare condizioni atmosferiche più ossidanti e quindi una maggior fotodegradazione delle specie chimiche (Chu *et al.*, 2010; Shakya, 2010) e una temperatura media atmosferica più elevata che, oltre ad aumentare la volatilizzazione di specie semivolatili (come gli IPA), determina l'interruzione del contributo antropico legato al riscaldamento domestico.

Questo contributo è infatti evidente dal momento che nel periodo invernale le maggiori concentrazioni di IPA sussistono presso i punti di campionamento urbano mentre nel periodo estivo essi sono limitati alla zona limitrofa al cementificio; le zone forestale ed agricola risultano sempre le meno impattate (v. figura 1.19 ottenuta mediante il software Surfer (Win32) 6.04 (Golden Software Inc.)).

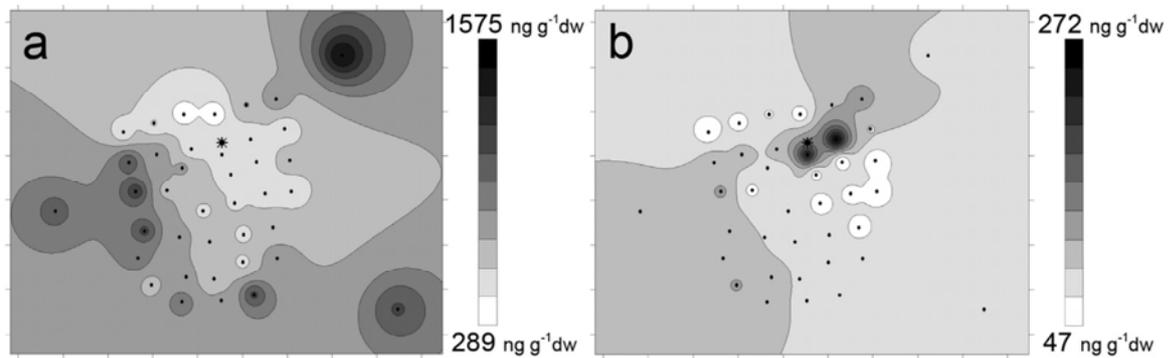


Figura 1.19: interpolazione spaziale per le concentrazioni di IPA totali nell'area studiata (cfr. figura 1.18) durante il periodo invernale (a) ed estivo (b).

Analizzando, infine, i dati riscontrati per i licheni non esposti, ovvero quelli raccolti nella zona remota ed utilizzati come bianchi, si osserva una riduzione del contenuto totale di IPA del 45%, passando dalla stagione invernale a quella estiva.

Si ha, dunque, evidenza di contributi *long-range*, ancorché mitigati dalla lontananza rispetto alle fonti attive di inquinamento (le concentrazioni riscontrate sono infatti generalmente minori rispetto a quelle misurate sui licheni trapiantati), caratterizzati anch'essi da una variazione stagionale riconducibile a quella osservata nell'area in esame che è il tipico esempio di *mixed land use patchwork* riscontrabile su vaste zone del nord-Italia.

1.5.3.2 Progetto MIPAAF: Monitoraggio del bioaccumulo di IPA su siepi adibite a verde pubblico

Un ulteriore studio sulla messa a punto di metodi di monitoraggio per Idrocarburi Policiclici Aromatici aerodispersi, nella regione Friuli Venezia Giulia, è stato condotto impiegando piante per il verde pubblico nella città di Udine.

Questo lavoro è parte di un progetto finanziato dal Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali. Nell'inverno 2010-2011 e nell'inverno 2011-2012 sono stati svolti degli studi di bioaccumulo di IPA su siepi sempreverdi da vivaio trapiantate nell'autunno 2009 presso due siti di campionamento posti nel tessuto urbano della città di Udine. Uno è localizzato in un parco pubblico (CAIR) e l'altro si trova in un piazzale molto trafficato (POSO) (v. figura 1.20). Le specie scelte per il biomonitoraggio sono state *Elaeagnus x ebbingei*, *Ilex aquifolium*, *Laurus nobilis*, *Ligustrum japonicum*, *Photinia x fraserii* e *Viburnum lucidum*, comunemente utilizzate come verde pubblico a semplice scopo ornamentale ma anche con funzione di barriera verde.



Figura 1.20: i due punti di campionamento in Udine. A sinistra il sito più trafficato (POSO), a destra il sito dislocato in un giardino pubblico (CAIR).

Oltre alla determinazione delle concentrazioni di IPA svolte secondo le specifiche riportate in (Tesi Mattiето, 2012; Fellet *et al.*, *submitted*), sono stati anche valutati alcuni parametri istologici e citologici mediante microscopia a trasmissione elettronica (TEM), fra cui si riporta la misurazione dello spessore cuticolare e della densità stomatica delle foglie, nonché parametri biochimici necessari a calcolare l'indice di tolleranza all'inquinamento atmosferico (APTI), fra cui si annoverano il pH, il contenuto totale di clorofilla, il contenuto di acido ascorbico ed idrico delle foglie (Tesi Mattiето, 2012; Fellet *et al.*, *submitted*). L'intento dello studio era, infatti, quello di individuare quali, fra le specie prescelte, fossero le più resistenti all'ambiente urbano e, simultaneamente, le più idonee a fungere da barriera verde.

Dai risultati analitici ottenuti (Tesi Mattiето, 2012; Fellet *et al.*, *submitted*) si è osservato un accumulo di IPA maggiore nel sito POSO e un arricchimento nel tempo delle concentrazioni dei congeneri più pesanti (v. figura 1.21).

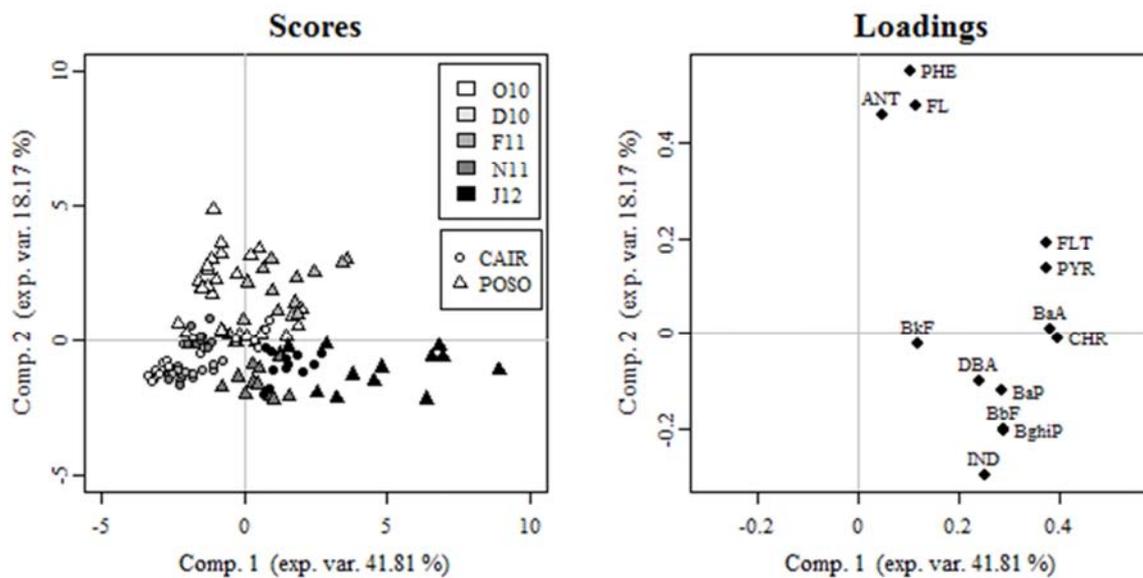


Figura 1.21: scores e loadings della prima contro la seconda componente principale che spiegano insieme circa il 60% della varianza totale dei dati analizzati statisticamente in ambiente R.

Si è osservata una correlazione positiva fra accumulo di IPA pesanti e densità stomatica ($R^2 = 0,75$ in POSO e $0,56$ in CAIR) mentre non si sono osservate correlazioni fra accumulo di IPA e spessore cuticolare. La specie risultata maggiormente in grado di assorbire gli IPA è stata *Elaeagnus x ebbingei* (885 ± 25 stomi per cm^2) mentre la peggiore è risultata *Viburnum lucidum* (112 ± 4 stomi per cm^2).

L'APTI (*Air Pollution Tolerance Index*) è risultato migliore per le specie *Elaeagnus x ebbingei* e *Photinia x fraserii* sebbene non sia mai stato osservato l'innesco dei sistemi di autodifesa delle foglie che avrebbero portato al significativo incremento delle concentrazioni fogliari di acido ascorbico, (un antiossidante naturale biosintetizzato dalle cellule vegetali per arginare eventuali fenomeni di stress ossidativo).

1.5.3.3 Confronto fra metodi passivi di biomonitoraggio e metodi di campionamento attivo

Un confronto tra le valutazioni conseguite della contaminazione da IPA ottenuto con metodi diversi non è immediato. Da ambedue gli studi di biomonitoraggio – condotti in siti diversi della stessa regione - è emersa la preponderanza delle concentrazioni di IPA a quattro anelli su tutti gli altri congeneri (vengono esclusi dal confronto i congeneri a due e tre anelli in quanto non analizzati in tutti gli studi²). Ciò si discosta dalle evidenze riscontrate a seguito dei campionamenti attivi effettuati con campionatore ad alto volume (come ad es. a BGG). Si osservano per i congeneri a 4 anelli infatti percentuali che vanno dal 96% per i licheni, al 79% per le foglie, al 43% per il campionamento attivo (v. figura 1.22).

Si tratta di tre contesti ambientali diversi (pedemontana pordenonese, centro urbano udinese, sito periurbano-industriale triestino), condizionati per quel che riguarda la contaminazione da IPA probabilmente in maniera preponderante rispettivamente da riscaldamento, traffico e industria.

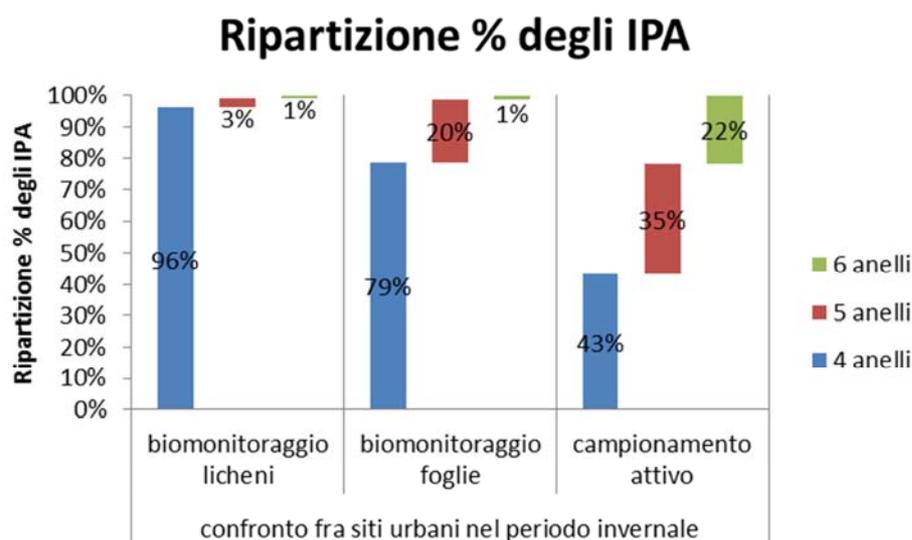


Figura 1.22: ripartizione percentuale dei congeneri a diverso numero di anelli sulla somma degli IPA misurati tramite biomonitoraggio con licheni, biomonitoraggio con foglie e campionamento attivo, rispettivamente presso siti urbani della Pedemontana pordenonese, di Udine e Trieste in periodo invernale.

² Nello studio MIPAAF il congenere preponderante è risultato essere il fenantrene il quale risultava costituire da solo più del 50% della somma degli IPA.

Le diversità della distribuzione dei congeneri può anche risentire dei seguenti fenomeni:

- un effetto “*stripping*” dei congeneri più leggeri durante il campionamento attivo (specie se ad alto volume). L’impiego di una matrice adsorbente (es. PUF) a valle della superficie filtrante nel campionatore potrebbe essere impiegato per catturare i composti semivolatili che dovessero essere rilasciati dal filtro e valutare l’entità delle sottostime;
- una maggior difficoltà estrattiva degli IPA più pesanti su matrici biologiche rispetto a matrici abiotiche. Metodi estrattivi spinti (estrazione Soxhlet prolungata, estrazione con solvente in pressione ASE) per recuperarli co-estrarrebbero pigmenti ed altri composti aumentando il rumore e complicando identificazione e quantificazione di analiti in traccia;
- dinamiche di evaporazione/ricondensazione poco controllabili per i lunghi periodi di campionamento richiesti dai campionamenti passivi sia biologici che non.

Gli studi ad oggi possono essere impiegati per valutazioni complementari, ciascuna dotata di consistenza interna.

1.6 COMPOSTI ORGANICI VOLATILI NELL'ARIA AMBIENTE

In concomitanza ai campionamenti attivi di PM₁₀, sono stati anche raccolti campioni settimanali di composti organici volatili mediante l'ausilio di un sistema passivo del tipo Radiello®. Il principio su cui si basano questi campionatori è la diffusione radiale degli analiti attraverso una superficie cilindrica di materiale poroso contenente una matrice carboniosa adsorbente la quale viene analizzata per via gascromatografica al termine dell'esposizione (maggiori dettagli nella sezione "Materiali e metodi" – pag. 192). Tale sistema di campionamento è molto vantaggioso in quanto non richiede disponibilità di corrente elettrica, occupa uno spazio molto ridotto e quindi, in definitiva, può essere posizionato sul territorio con facilità. In più, il modello analizzabile tramite termodesorbimento associato all'analisi gascromatografica, a differenza del modello studiato per il desorbimento chimico dei VOC adsorbiti, è riutilizzabile varie volte previo condizionamento termico.

1.6.1 QUANTIFICAZIONE DI BENZENE E TOLUENE NELL'ARIA AMBIENTE

In tabella 1.10 vengono riportate le concentrazioni ambientali di benzene e toluene riscontrate fra gennaio 2013 e gennaio 2014 presso il sito rurale e quello urbano. Gli altri composti monoaromatici, etilbenzene e xileni, pur essendo stati determinati, non vengono riportati per semplificare la trattazione.

Tabella 1.10: statistiche delle concentrazioni di benzene e toluene nei due siti divise per stagioni.
(v. sezione "Tabelle dati" – tabella D9)

Sito	Stagione (numerosità)	Benzene			Toluene			Toluene Benzene
		media	d.s.	d.s.%	media	d.s.	d.s.%	
BGG	inverno (n = 9)	1,43	0,86	60%	0,58	0,46	78%	0,4
	primavera (n = 12)	0,44	0,42	95%	0,19	0,09	46%	0,4
	estate (n = 15)	0,13	0,04	30%	0,25	0,10	40%	1,9
	autunno (n = 10)	0,70	0,74	105%	0,51	0,64	126%	0,7
Servola	inverno (n = 16)	2,55	1,68	66%	3,39	4,03	119%	1,3
	primavera (n = 10)	2,74	1,66	61%	2,75	0,84	31%	1,0
	estate (n = 10)	1,38	0,58	42%	2,94	0,69	23%	2,1
	autunno (n = 9)	3,86	3,83	99%	7,23	6,18	86%	1,9

Come si può apprezzare meglio dalla figura 1.23, le concentrazioni di tali inquinanti presso il sito urbano sono sempre maggiori passando, per il benzene, da una concentrazione doppia rispetto al sito rurale nel periodo invernale ad una 10 volte maggiore nel periodo estivo. Le fonti più probabili di benzene sono sia la combustione di biomasse che, limitatamente alla zona urbana

peri-industriale, l'attività della cokeria dell'impianto siderurgico. Le concentrazioni di toluene, sempre maggiori nel sito urbano, indicano una rilevanza del traffico automobilistico quale fonte emissiva, in quanto il toluene è un antidetonante delle benzine che viene additivato in proporzione variabile ma sempre superiore al benzene. Alcuni studi (Gelencsér *et al.*, 1997; Licen *et al.*, 2016) propongono un rapporto 3:1 fra toluene e benzene ambientali come indice di emissioni da traffico veicolare. Va inoltre specificato che il toluene è più stabile del benzene e quindi, una volta immesso in atmosfera, si degrada più lentamente del benzene determinando una sproporzione fra i due analiti soprattutto in condizioni più ossidanti tipiche del periodo estivo (Słomińska *et al.*, 2014).

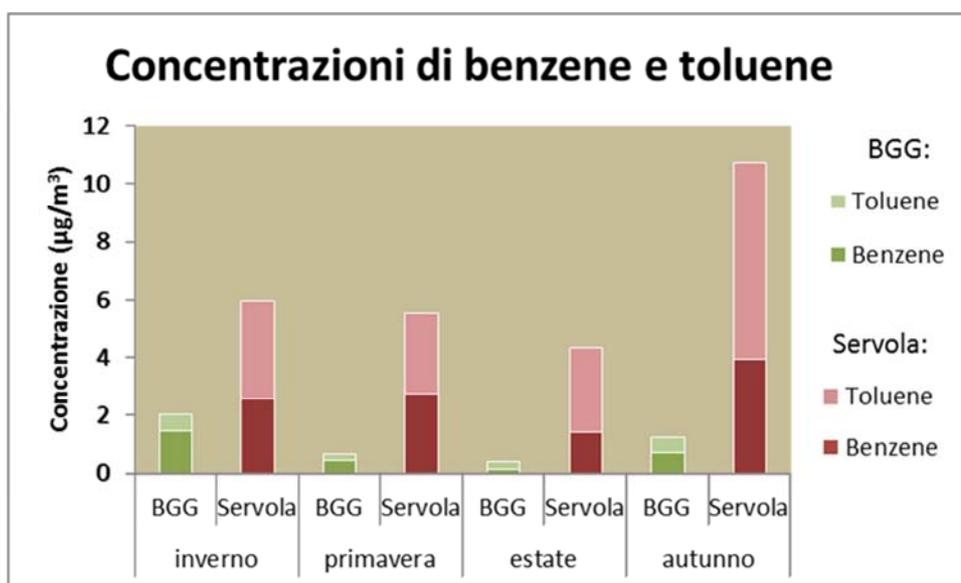


Figura 1.23: concentrazioni medie di benzene e toluene nei due siti divise per stagioni,.

È stato calcolato il rapporto toluene su benzene (T/B) per tutti i campionamenti effettuati e sono stati realizzati dei grafici di T/B contro la temperatura media registrata in concomitanza di ogni campionamento in modo da rilevare eventuali variazioni sito-stagionali. Dalle figure 1.24 e 1.25 si osserva come presso il sito di BGG si abbia una predominanza nel periodo più freddo del benzene sul toluene; il rapporto fra i due si inverte nel periodo estivo, tardo primaverile ed inizio autunnale. Alcune incongruenze relativamente ai dati estivi più spostati verso l'unità possono essere spiegate evidenziando che, nel periodo estivo, le concentrazioni dei due analiti in zona rurale sono inferiori a un decimo del limite di legge e molto vicine al limite di rivelabilità strumentale e quindi avere maggiore incertezza che si propaga nel rapporto diagnostico. Più complicata appare la situazione urbana dove si osservano valori per lo più compresi fra 1 e 3 in tutte le stagioni; ciò potrebbe indicare la somma di più contributi fra cui quello della

combustione di biomasse e del contributo della ferriera, che aumentano la concentrazione di benzene, e quello del traffico veicolare che sposta il rapporto B/T verso valori più consueti in ambiente urbano. I valori oltre 3 sono anche qui legati alle maggiori temperature del periodo estivo o tardo primaverile.

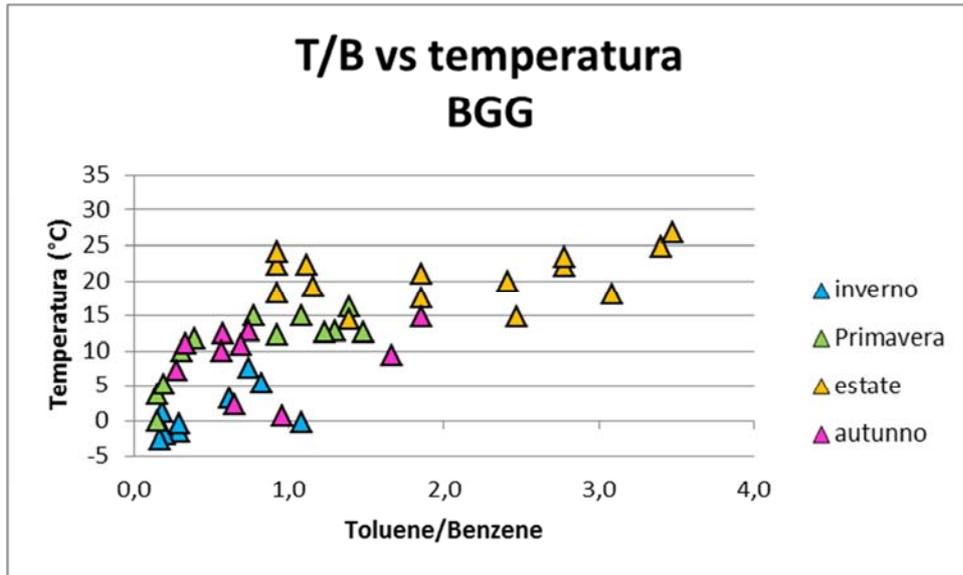


Figura 1.24: correlazione fra temperatura e rapporto T/B presso BGG.

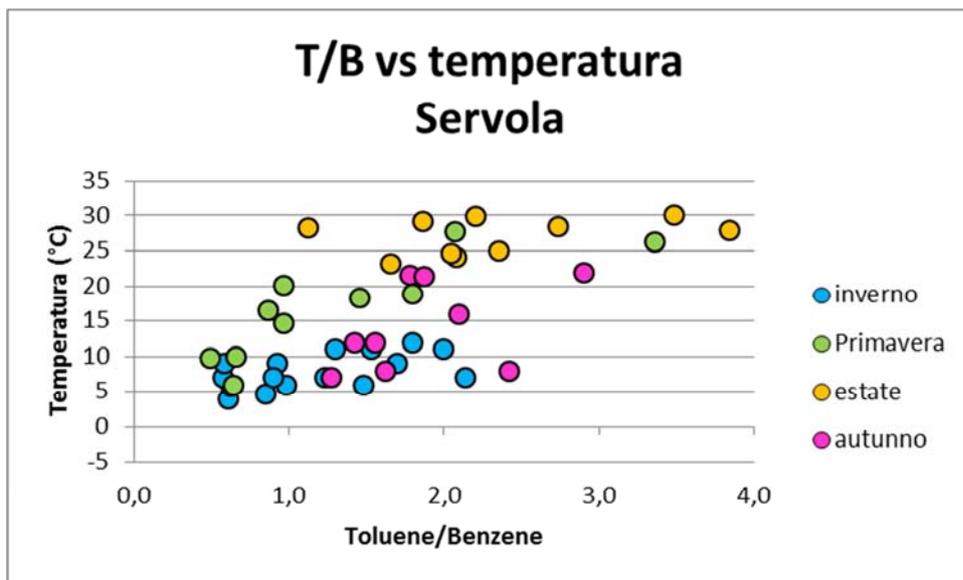


Figura 1.25: correlazione fra temperatura e rapporto T/B presso Servola.

1.6.2 ALTRI VOC INDIVIDUATI NELL'ARIA AMBIENTE

L'utilizzo del sistema di campionamento passivo dei VOC in aria ambiente, ha anche consentito la simultanea quantificazione di specie volatili diverse dai BTEX; si sono infatti riscontrate in aria ambiente specie anche biogeniche quali, fra tutte, isoprene (fortemente emesso dalla specie *Quercus pubescens*, diffusa nell'area carsica), α -pinene e limonene (terpeni tipicamente prodotti ed emessi da diverse specie vegetali fra cui *Pinus nigra* e *Cotinus coggygria*, anch'esse largamente diffuse sul territorio carsico) le cui concentrazioni medie stagionali sono riportate in tabella 1.11.

Tabella 1.11: statistiche delle concentrazioni di BVOC riscontrate mediante campionamento passivo presso BGG.
(v. sezione "Tabelle dati" – tabella D9)

BGG ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	isoprene		α -pinene		limonene	
Stagione (n° camp.)	media	d.s.	Media	d.s.	media	d.s.
inverno (9)	0,02	0,03	< LOD	-	0,01	0,01
primavera (12)	0,05	0,05	0,13	0,30	0,04	0,08
estate (14)	0,91	0,77	0,47	0,42	0,05	0,05
autunno (11)	0,03	0,03	0,09	0,12	0,03	0,06

Nella figura 1.26 si osserva come, presso il sito rurale di BGG, la presenza invernale di benzene e toluene lasci il posto nei periodi più caldi alle specie biogeniche sopracitate.

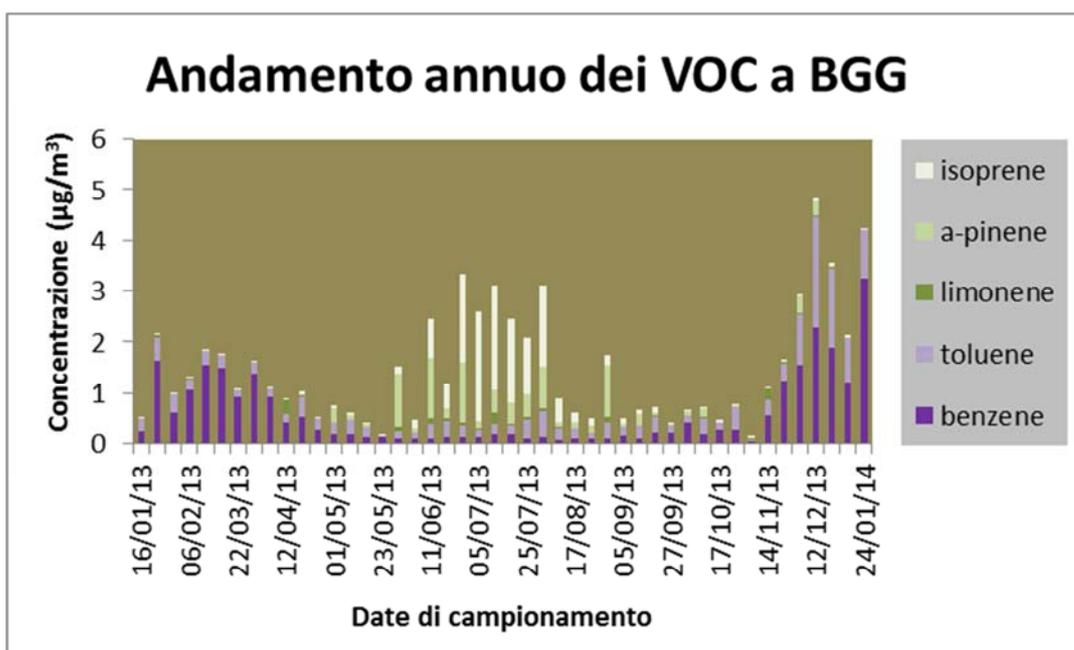


Figura 1.26: variazione stagionale del contributo in aria ambiente di AVOC (benzene e toluene) e BVOC (isoprene, α -pinene e limonene) presso BGG.

1.7 I MARKER DI COMBUSTIONE DI BIOMASSE

Come già premesso in introduzione (paragrafo 1.2.2.4), la presenza nel PM di levoglucosano, combinata ad un arricchimento del potassio, è un chiaro indice di processi di combustione di biomasse in atto (cosiddetto *biomass burning*), meglio interpretabile rispetto ai vari rapporti diagnostici relativi agli IPA riscontrabili in letteratura che spesso sono generici e/o contraddittori. Infatti il levoglucosano deriva essenzialmente dalla pirolisi della cellulosa.

1.7.1 IL LEVOGLUCOSANO

Per svolgere le analisi del levoglucosano ci si è avvalsi ancora una volta della tecnica gascromatografica accoppiata alla spettrometria di massa. In questo caso però, dovendo estrarre dai campioni di PM un analita con una polarità decisamente più marcata dei precedenti (IPA e n-alcani), è stato necessario utilizzare come solvente una miscela 1:1 di acqua e metanolo. Non solo, ma la tecnica analitica impiegata, ha richiesto l'aggiunta di un ulteriore passaggio preparativo del campione analitico ovvero la derivatizzazione; essa consiste nella silanizzazione dei gruppi ossidrilici del levoglucosano e serve a rendere la molecola apolare; ciò determina sia una maggior volatilità della specie chimica derivatizzata (in quanto vengono meno i legami idrogeno), caratteristica indispensabile per le analisi gascromatografiche, che una miglior affinità per la colonna capillare impiegata, anch'essa apolare, e quindi una miglior efficienza di separazione (maggiori dettagli nella sezione "Materiali e metodi" – pag. 190).

Sono state verificate le concentrazioni di LG nel sito rurale di BGG ed in quello urbano di Servola.

In tabella 1.12 sono riportate le concentrazioni medie rilevate nei due periodi nei due siti; come si può notare, nel periodo invernale le concentrazioni di LG sono tali da andare a costituire fin oltre l'1% del peso totale del PM campionato. Ciò spiegherebbe le maggiori concentrazioni di carbonio organico nella stagione fredda (cfr. paragrafo 1.4.2), soprattutto se si considera che il levoglucosano viene emesso durante i processi di combustione di biomassa.

Tabella 1.12: statistiche delle concentrazioni di PM₁₀ e levoglucosano nei due siti, in estate ed inverno, e contributo percentuale in massa del levoglucosano sul PM₁₀ (v. sezione "Tabelle dati" – tabella D10).

Sito	Stagione	PM ₁₀ (µg/m ³)			Levoglucosano (ng/m ³)			% _{m/m} di LG sul PM ₁₀
		media	d.s.	d.s.%	media	d.s.	d.s.%	
BGG	estate (n = 13)	15,4	8,7	56%	8,5	8,2	96%	0,1%
	inverno (n = 6)	23,1	11,9	51%	247,3	110,9	45%	1,1%
Servola	estate (n = 2)	47,8	2,6	5%	5,9	6,8	115%	0,0%
	inverno (n = 2)	44,7	0,8	2%	597,8	70,0	12%	1,3%

1.7.2 IL POTASSIO

Le analisi dello ione potassio, come gli altri cationi idrosolubili, sono state svolte mediante la già citata cromatografia ionica (v. sezione “Materiali e metodi” – pag. 184) sugli stessi campioni per i quali è stato determinato il levoglucosano. I risultati ottenuti sono riassunti in tabella 1.13. Come si può osservare, le maggiori concentrazioni e la maggior varianza si riscontrano nel periodo invernale in ambo i siti.

Tabella 1.13: statistiche delle concentrazioni di potassio e calcio nel PM₁₀ e rapporto diagnostico dei due (K/Ca).
(v. sezione “Tabelle dati” – tabella D10)

Sito	Stagione	Potassio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Calcio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Rapporto K/Ca
		media	d.s.	d.s.%	media	d.s.	d.s.%	
BGG	estate (n = 13)	0,07	0,04	57%	0,37	0,24	64%	0,2
	inverno (n = 6)	0,37	0,28	75%	0,08	0,05	64%	4,6
Servola	estate (n = 2)	0,26	0,00	1%	2,45	0,32	13%	0,1
	inverno (n = 2)	1,12	0,02	2%	0,86	0,01	2%	1,3

Nella figura 1.27 si osserva una buona correlazione ($R^2 = 0,8776$) fra LG e potassio, limitatamente ai campioni invernali (colore azzurro). I campioni estivi (colore giallo), per i quali le concentrazioni di LG sono significativamente inferiori a quelle invernali, denotano una certa variabilità delle concentrazioni di potassio dovute alla variabilità della quantità di PM campionato; in periodi più ventosi o più siccitosi, le concentrazioni di polveri aerodisperse sono tendenzialmente maggiori (cfr. paragrafo 1.4.1).

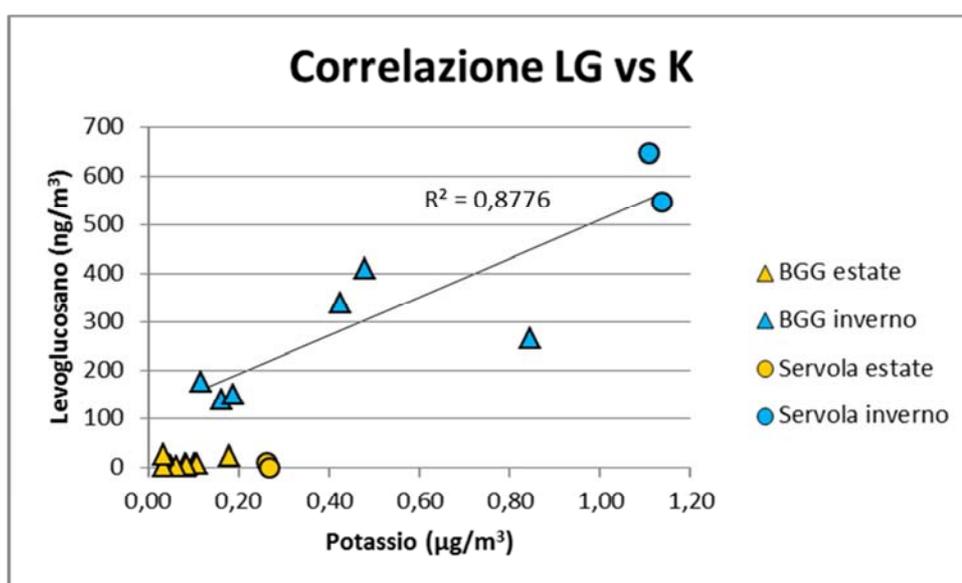


Figura 1.27: correlazione fra concentrazioni di LG e potassio.

Per contenere questa variabilità è preferibile contemplare il rapporto K/Ca che rende espressamente il fattore di arricchimento invernale del potassio sulla concentrazione di calcio che è espressamente terrigeno e quindi maggiormente uniforme durante l'intero arco annuale (Andreae *et al.*, 1983). Tale ragionamento, nel presente caso di studio, è valido soltanto per i campioni raccolti presso il sito rurale in quanto nel sito urbano si ha evidenza di immissioni industriali di calcio (produzione della loppa nell'impianto siderurgico – v. paragrafo 1.4.3.1). Nella figura 1.28 viene evidenziata un'ottima correlazione ($R^2 = 0,9605$) fra LG e K/Ca relativa a tutto l'insieme di dati raccolti a BGG, sia invernali che estivi.

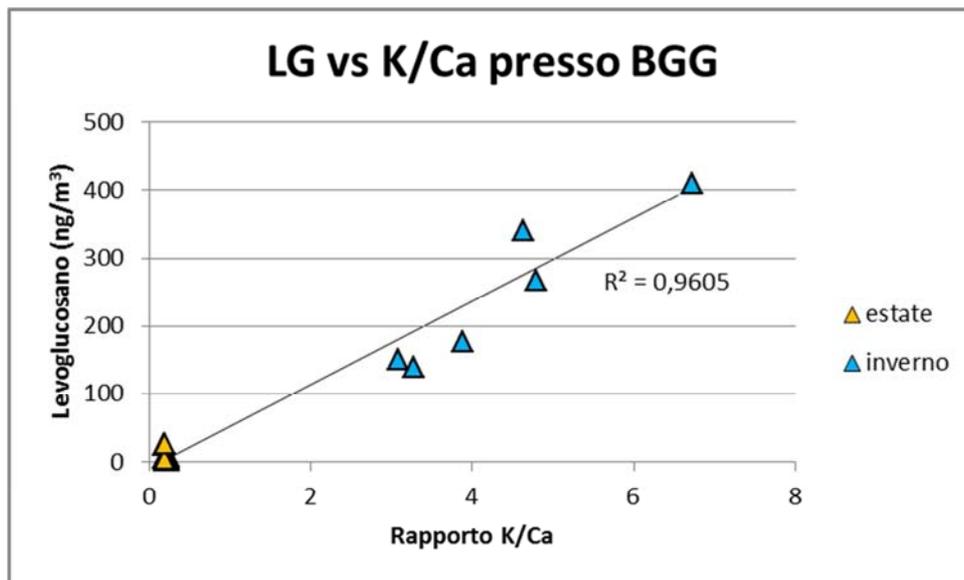


Figura 1.28: correlazione fra concentrazioni di LG e rapporto diagnostico potassio/calcio.

1.8 CONCLUSIONI

Vengono di seguito riassunte le principali evidenze sperimentali ottenute da diverse tipologie di analisi sui campioni di PM₁₀ e di VOC che danno evidenza di diverse sorgenti emissive nel sito rurale di Borgo Grotta Gigante ed in quello urbano di Servola nelle stagioni estiva ed invernale.

Come atteso, il sito urbano/peri-industriale è quello più fortemente impattato dall'attività antropica soprattutto nel periodo invernale. Si sono riscontrate infatti le maggiori concentrazioni di PM, di IPA, di n-alcani, di benzene e toluene nonché fattori di arricchimento relativamente a diversi metalli pesanti fra cui emerge il ferro. Al contrario, per il sito rurale nel periodo estivo, si osserva il minor impatto antropico rispetto alla casistica considerata, fatta salva la concentrazione media di n-alcani che risulta elevata per il contributo biogenico dato dal *debreezing* fogliare (cfr. CPI). Qui si osservano blandi contributi *long-range* rispetto ad inquinanti quali IPA e VOC antropogenici; infatti, a fronte delle più basse concentrazioni osservate, si riscontrano i maggiori valori rispetto ai rapporti diagnostici [BeP/(BeP+BaP)] e [T/B] sintomatici dell'avvenuta degradazione nello spazio e nel tempo, in condizioni meteorologiche favorevoli, delle immissioni atmosferiche antropiche.

Relativamente alle considerazioni sul *biomass burning*, si evince dai dati raccolti, che esso è rendicontato dalle maggiori concentrazioni di IPA (e basso rapporto [BeP/(BeP+BaP)] \approx 0,5), di benzene (anche rispetto al toluene – cfr. [T/B] < 2) e di LG (concentrazioni vicine al $\mu\text{g}/\text{m}^3$), unitamente all'incremento delle concentrazioni di potassio, meglio evidenziato dal fattore di arricchimento K/Ca che aumenta di un ordine di grandezza nel periodo invernale (a BGG passa da 0,2 - valore estivo - a 4,6 - valore invernale -).

Vi è evidenza sperimentale di come il sito urbano sia soggetto a diverse fonti antropiche fra cui si annoverano il traffico stradale e il locale impianto siderurgico a cui si somma, nel periodo invernale, la combustione di legna da ardere per il riscaldamento domestico. L'insieme di tutte queste fonti determina una difficile individuazione di quale di esse sia la determinante. Risulta invece ben più chiara la situazione presso il sito rurale, dove si può individuare come fonte di inquinamento locale soltanto la combustione di biomasse limitata alla stagione fredda; l'impatto *long-range* ascrivibile all'agglomerato urbano di Trieste e alla grande viabilità (E 70) sono scarsi in quanto mitigati dalla degradazione che gli inquinanti subiscono in atmosfera.

Si evidenzia, altresì, la preponderanza dell'impatto biogenico nel periodo vegetativo presso il sito rurale, dove si riscontrano aerosol primari biogenici (cfr. n-alcani e CPI) e composti organici volatili biogenici fra cui isoprene e α -pinene.

Queste evidenze sperimentali confortano la scelta di svolgere a BGG ulteriori studi più espressamente rivolti alla comprensione dell'impatto biogenico delle specie vegetali autoctone del Carso triestino, al netto del contributo antropico.

1.9 BIBLIOGRAFIA

Abinet, A., Loez-Garzandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.-L., **2008**. "Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys". *Atmos. Environ.*, 42, 42-56.

AIEL, Progetto fuoco, **2012**.

Alves, C., Vicente, A., Pio, C., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Prevot, A. S. H., Minguillón, M. C., Querol, X., Hillamo, R., Spindler, G., Swietlicki, E., **2012**. "Organic compounds in aerosols from selected European sites - Biogenic versus anthropogenic sources". *Atmos. Environ.*, 59, 243-255.

Amodio, M., Caselli, M., de Gennaro, G., Tutino, M., **2009**. "Particulate PAH_s in two urban areas of Southern Italy: impact of the sources, meteorological and *background* conditions on air quality". *Environ. Res.*, 109, 812-820.

Andreae, M. O., **1983**, "Reports, Soot Carbon and excess Fine Potassium: Long Range Transport of combustion-Derived Aerosols". *Science*, 220, 1148-1151.

Andreae, M. O., Crutzen, P. J., **1997**. "Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry". *Science*, 276, 1052-1058.

Aries, E., Ciaparra, D., Schofield, M. J., Andreson, D. R., Schofield, N., Fisher, R., **2007**. "Fugitive and Stationary Source Emissions from Coke Plants and Impact on the Local Ambient Air Quality". *The Year-book of the Coke Oven Managers Association*, UK, 136-197.

ARPA-FVG, Dipartimento Provinciale di Trieste, Centro Regionale di Modellistica Ambientale, **2014**. "Qualità dell'aria della città di Trieste - anno 2013".

Barrado, A. I., Garcia, S., Castrillejo, Y., Barrado, E., **2013**. "Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM₁₀-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors". *Atmos. Environ.*, 67, 385-393.

Barwise, A. J., G., **1990**, "Role of nickel and vanadium in petroleum classification". *Energy Fuels*, 4, 647-652.

Bolzacchini, E., Ferrero, L., Lo Porto, C., Perrone, M. G., de Gennaro, G., Bruno, P., Caselli, P., Dambruoso, R., *et al.*, **2007**. "Concentration and the chemical characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} in all the Italy territory". *European Aerosol Conference 2007, Salzburg*, Abstract T13A235.

Calvo, A. I., alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R., **2013**. "Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues". *Atmos. Res.*, 120-121, 1-28.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., Kroll, J., **2009**. "A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene". *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4987-5005.

Caselli, M., de Gennaro, G., Marzocca, A., Trizio, L., Tutino, M., **2010**. "Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy)".

Chemosphere, 81, 306-311.

Chu, S. N., Sands, S., Tomasik, M. R., Lee, P. S., McNeill, V. F., **2010**. "Ozone Oxidation of Surface-Adsorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Role of PAH-Surface Interaction". *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15968-15975.

Cooter, A. R., Bruins, R., Schwede, Dennis, R., **2013**. "The role of the atmosphere in the provision of ecosystem services". *Science Total Environ.*, 448, 197-208.

Fellet, G., Pošćić, F., Licen, S., Marchiol, L., Musetti, R., Tolloi, A., Barbieri, P., Zerbi, G.; "PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: a field experiment". *Submitted to Atmospheric Pollution Research*.

Fraser, M. P., Lakshmann, K., **2000**. "Using Levoglucosan as a molecular Marker for the Long-Range transport of biomass combustion aerosols". *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4560-4564.

Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., *et al.*, **2015**. "Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs". *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217-8299.

Gelencsér, A., Siszler, K., Hlavay, J., **1997**. "Toluene-Benzene Concentration Ratio as a Tool for Characterizing the Distance from Vehicular Emission Sources". *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2869-2872.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldestein, A. H., Hamilton, J. F., *et al.*, **2009**. "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues". *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236.

Harrison, R. M., Hester, R. E., **1995**. "Volatile Organic compounds in the Atmosphere". ISBN: 978-0-85404-215-9

Hemond, H. F., Fechner, E. F., **2000**. "Chemical Fate and Transport in the Environment". *Academic Press*, San Diego.

IARC, **2013**. "Working Group on the evaluation of carcinogenic risk to humans (Outdoor Air Pollution)". *IARC Monographs*, 109.

IPCC: Climate Change, **2007**. "The Physical Science Basis". Contribution of Working group I for the Fourth Assessment Report of the IPCC, ISBN 978 0521 88009-1.

Kodnik, D., Candotto Carniel, F., Licen, S., Tolloi, A., Barbieri, P., Tretiach, P., **2015**. "Seasonal variations of PAHs content and distribution patterns in a mixed land use area: A case study in NE Italy with the transplanted lichen *Pseudevernia furfuracea*". *Atmospheric Environment*, 113, 255-263.

Kotianová, P., Puxbaum, H., Bauer, H., caseiro, A., Marr, I. L., Cik, G., **2008**. "Temporal patterns of n-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna". *Atmospheric Environment*, 42,

2993-3005.

Kravitz, B., Robock, A., Forster, P. M., Lawrence, M. G., Schimdt, H., **2013**. "An overview of the Geoengineering Model Intercomparison Project (GeoMIP)". *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 13103-13107.

Kyte, I. J., Harrison, R. M., Lammel, G., **2013**. "Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons - a review". *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9333-9391.

Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., He, H., **2014**. "Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions". *Atmos. Environ.*, 91, 32-39.

Lee, A. J., **1998**. "Unintentional experiments with terrestrial ecosystems: ecological effects of sulphur and nitro pollutants". *J. Ecol.*, 86, 1-12.

Licen, S., Tolloi, A., Briguglio, S. C., Piazzalunga, A., Adami, G., Barbieri, P., **2016**. "Small scale spatial gradients of outdoor and indoor benzene in proximity of an integrated steel plant". *Science of the Total Environment*, 553C, 524-531.

Liu, Y., Shao, M., Fu, L. L., Lu, S. H., Chang, C. C., Wang, J. L., et al., **2008a**. "Volatile organic compound (VOC) measurement in the Pearl River Delta (PRD) region, China". *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1531-1545.

Lovett, G. M., Tear, T. H., Evers, D. C., Findlay, S. E. G., Cosby, B. J., Dunscomb, J. K., Driscoll, C. T., Weathers, K. C., **2009**. "Effects of air pollution on ecosystem and biological diversity in the Eastern United States", *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1162, 99-135.

Marconi, A., **2003**. "Materiale particolato aerodisperso: definizioni, effetti sanitari, misura e sintesi delle indagini ambientali effettuate a Roma". *Ann. Ist. Super. Sanità*, 39, 329-342.

Mattietto, L., **A. A. 2011-2012**. "Assorbimento di idrocarburi policiclici aromatici in elementi del verde urbano". Tesi magistrale in Scienze e Tecnologie per l'ambiente e il territorio.

Ministero dell'ambiente: <http://www.minambiente.it/pagina/gli-inquinanti>.

Moldanova, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccineto, A., Focsa, C., **2009**. "Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine". *Atmos. Environ.*, 43, 2632-2641.

Perrino, C., Catrambone, M., Dalla Torre, S., Rantica, E., Sargolini, T., Canepari, S., **2014**. "Seasonal variations in the chemical composition of particulate matter: a case study in the Po valley. Part I: macro-components and mass closure". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 3999-4009.

Piazzalunga, A., Anzano, M., Collina, E., Lasagni, M., Lollobrigida, F., Pannocchia, A., Fermo, P., Pitea, D., **2013**. "Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy". *J. Aerosol Sci.*, 56, 30-40.

Pietrogrande, M. C., Mercuriali, M., Perrone, M. G., Ferrero, L., Sangiorgi, G., Bolzacchini, E., **2010**. "Distribution of *n*-alkanes in the Northern Italy Aerosols: Data Handling of GC/MS Signals for

Homologous Series Characterization". *Environmental Science & Technology*, 44, 4232-4240.

Plewka, A., Gnauk, T., Bruggemann, E., Herrmann, H., **2006**. "Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany". *Atmospheric Environment*, 40, S103-S115.

Priskorz, J., Radlein, D., Scott, D., Czernik, S., **1991**. "Pretreatment of wood and cellulose for production of sugarspy fast pyrolysis". *J. Anal. App. Pyr.*, 16, 127-142.

Progetto iMonitraf: www.imonitraf.org.

Purves, K. W., Orians, H. G., Sadava, D., Heller, C. H., **2005**. "Biologia: l'ecologia e la biogeografia". *5th Ed. Zanichelli*, 1302-1305.

Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Bruggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., *et al.*, **2004**. "A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and *background* sites in Europe". *Atmos. Environ.*, 38, 2579-2595.

Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H., Adams, P., **2000**. "Formation and cycling of aerosols in the global troposphere". *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240.

Rascio, N., Carfagna, S., Esposito, S., La Rocca, N., Lo Gullo, M. A., Trost, P., Vona, V. "Elementi di Fisiologia Vegetale". *Edises*, ISBN: 978-88-7959-710-4.

Rash, P. J., Crutzen, P. J., Coleman, D. B., **2008b**. "Exploring the geoengineering of climate using stratospheric sulfate aerosols: The role of particle size". *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02809.

Rash, P. J., Tilmes, S., Turco, R. P., Robock, A., Oman, L., Chen, C. C., Stenchikov, G. L., Garcia, R. R., **2008a**. "An overview of geoengineering of climate using stratospheric sulphate aerosols". *Philos Transact A Math. Phys. Eng. Sci.*, 366, 4007-4037.

Sandrini, S., Fuzzi, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Bonasoni, P., Cavalli, F., Bove, M. C., Calvello, M., Cappelletti, D., Colombi, C., *et al.*, **2014**. " Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across Italy". *Atmos. Environ.*, 99, 587-598.

Schafer, K., Eneis, S., Hoffmann, H., Janh, C., **2006**. "Influence of mixing layer height upon air pollution in urban and sub-urban areas". *Meteorologische Zeitschrift*, 15, 647-658.

Seinfeld, J., Pandis, S. N., **2006**. "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change". 2nd Edition Wiley, ISBN 978-0-471-72018-8.

Shakya, K. M., Griffin, R. J., **2010**. "Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8134-8139.

Simoneit, B. R. T., Shauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R., **1999**. "Levoglucosan, a tracer for Cellulose in biomass burning and atmospheric particles". *Atmos. Environ.*, 33, 173-182.

- Słomińska, M., Konieczka, P., Namieśnik, J., **2014**. "The Fate of BTEX Compounds in Ambient Air". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44:5, 455-472.
- Stanhill, G., Cohen, S., **2001**. "Global dimming: a review of the evidence for a widespread and significant reduction in global radiation with discussion of its probable causes and possible agricultural consequences". *Agricultural and Forest Meteorology*, 107, 255-278.
- Teng, Y., Xu, Z., Luo, Y., **2012**. "How do persistent organic pollutant be coupled with biogeochemical cycles of carbon and nutrients in terrestrial ecosystem under global climate change?". *J. Soils Sediments*, 12, 411-419.
- Tobiszewski, M., Namiesnik, J., **2012**. "PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources". *Environmental Pollution*, 162, 110-119.
- Tsai, C.-J., Perng, S.-N., **1998**. "Artifacts of ionic species for hi-vol PM₁₀ and PM₁₀ dichotomous samplers". *Atmos. Environ.*, 32, 1605-1613.
- UNI EN 12341:2015 "Aria ambiente - Metodo Gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM₁₀ o PM_{2,5}.
- Vecchi, R., Marcazzan, G., Valli, G., Cerianu, M., **2004**. " The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM₁ and PM_{2,5} concentration and composition in the urban area of Milan (Italy)". *Atmos. Environ.*, 38, 4437-4446.
- Vitousek, P.M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., Schlesinger, W. H., Tilman, D. G., **1997**. "Human Alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences". *Ecol. Appl.*, 7, 737-750.
- Wang, j., Yamada, O., Nakazato, T., Zhang, Z.-G., Suzuki, Y., Sakanishi, K., **2008**. "statistical analysis of the concentration of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence". *Fuel*, 87, 2211-2222.
- WHO-IARC, **2010**. "Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures". IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMAN, 92.
- Xia, L., Robock, A., Tilmes, S., Neely, I. R. R., **2016**. "Stratospheric sulfate geoengineering could enhance the terrestrial photosynthesis rate". *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1479-1489.
- Xie, M., Wang, G., Hu, S., Han, Q., Xu, Y., Gao, Z., **2009**. "Aliphatic alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM₁₀ aerosols from Baoji, China: Implication for coal burning". *Atmospheric Research*, 93, 840-848.

PARTE SECONDA

COMPOSTI ORGANICI VOLATILI DALLA VEGETAZIONE CARSICA

2.1 PREMESSA

Un'ampia parte del lavoro sviluppato nell'arco del triennio si è focalizzata sulla valutazione delle emissioni di composti organici volatili dalla vegetazione del Carso triestino. L'interesse rispetto a tali analiti si spiega considerando che i flussi annuali su scala globale dei composti organici volatili di origine biogenica sono anche 11 volte maggiori rispetto a quelli di origine antropica (Plewka *et al.*, 2006) e derivano principalmente dalla presenza di piante sulla terra ferma e dall'attività algale negli oceani. La presenza di tali composti in atmosfera non è fine a sé stessa, infatti, i composti organici volatili, unitamente ad elevate concentrazioni di ossidi di azoto e forte irraggiamento solare, possono dare origine all'ozono troposferico tipico della stagione estiva (Calfapietra *et al.*, 2013). Non da ultimo, questi composti, reagendo in atmosfera con le specie ossidanti, possono evolvere verso specie chimiche meno volatili, che più spesso si riscontrano nel particolato atmosferico e per questo più facilmente precipitano al suolo sotto forma di deposizioni secche od umide, incidendo in tal senso nei cicli biogeochimici dei macroelementi (C, N, O, S) (Lee, 1998). Non solo, ma la presenza di composti organici ossigenati, come ad es. gli acidi carbossilici, può influenzare le proprietà chimico-fisiche del PM che, nella fattispecie, può risultare più acido ed igroscopico; ciò può determinare fenomeni di foschie e nebbie su scala locale ma può anche avere influenze sul clima su scala globale (Laothawornkitkul *et al.*, 2009). Una trattazione più ampia di quest'ultimo argomento verrà discussa nella Parte Terza del presente elaborato.

2.2 INTRODUZIONE

2.2.1 I COMPOSTI ORGANICI VOLATILI BIOGENICI

Le emissioni di VOC biogenici superano di circa 11 volte quelle antropogeniche (Plewka *et al.*, 2006). Tra la vegetazione sono gli alberi, sia conifere che piante decidue, ad emettere la maggiore quantità di tali composti, tra i quali sono preponderanti isoprene e monoterpeni, seguono sesquiterpeni e composti organici ossigenati fra cui alcoli, aldeidi, chetoni, acidi carbossilici ed esteri (Geervliet *et al.* 1997). L'isoprene è il BVOC maggiormente emesso dalle specie vegetali, con una produzione annua pari alla metà del totale dei BVOC emessi (1150 Tg-C/anno secondo Guenther *et al.*, 1995) e comparabile all'emissione totale di metano prodotto da tutte le sorgenti (Guenther *et al.*, 2006; Sharkey *et al.*, 2008). Per valutare le emissioni di isoprene su scala globale sono stati creati diversi modelli, l'ultimo tra i quali è MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). Guenther *et al.* (2006) hanno stimato non solo l'emissione totale globale di isoprene, che è di circa 600 Tg all'anno, ma anche il contributo delle diverse tipologie di vegetazione in diverse aree della terra come descritto in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Fattore di emissione globale (ϵ , mg isoprene $m^{-2} h^{-1}$), area ($10^6 km^2$) e contributi percentuali annuali, sia globali che regionali, dei principali tipi di vegetazione (Guenther *et al.*, 2006).

		Broadleaf Evergreen and Decid. Trees	Needle Evergreen Trees	Needle Deciduous Trees	Shrubs	Crops	Grass and other
Global ϵ :	Average	12.6	2.0	0.7	10.7	0.09	0.5
	Range	0.1 to 30	0.01–13	0.01–2	0.1 to 30	0.01 to 1	0.004 to 1.2
Global land area		13.4 to 38.5	8.6 to 20.0	1.3 to 3.9	15.6 to 24.4	8 to 36.5	17.2 to 38.6
Isoprene Emission	Tropical	45%	<0.01%	<0.01%	28%	0.3%	0.6%
	Temperate	4.8%	0.3%	<0.01%	4.5%	<0.01%	0.3%
	Mediterranean	0.2%	0.1%	<0.01%	1.5%	<0.01%	<0.01%
	Boreal/Tundra	0.3%	0.4%	<0.01%	1.0%	<0.01%	0.2%
	Arid lands	0.3%	0.1%	<0.01%	11%	<0.01%	0.2%
	Global	51%	1.1%	<0.01%	46%	0.3%	1.4%

2.2.2 VIE SINTETICHE DEI BVOC PIÙ IMPORTANTI

Una trattazione in merito alle vie biosintetiche dei BVOC è ampiamente descritta nelle Tesi di Ermano (2014) e Ghirardello (2013), da cui si riporta un breve sunto.

La via biosintetica basilare per terpenoidi biosintetizzati è generalmente trattata in tre fasi:

- 1) formazione dell'unità base C₅ contenente 5 atomi di carbonio;
- 2) condensazione di due o tre unità C₅ per formare catene C₁₀, C₁₅ o C₂₀ di prenildifosfato;
- 3) conversione del risultante prenildifosfato (DMAPP) (dimetilallildifosfato).

La formazione dell'unità base C₅, isopentildifosfato e del dimetilallildifosfato procede attraverso due vie sintetiche alternative:

- la nota via del mevalonato a partire dall'Acetil-CoA;
- la via sintetica del metileritritolo fosfato a partire da piruvato e gliceraldeide-3-fosfato.

Si è pensato che la via sintetica del metileritritolo fosfato, localizzata nei plastidi, fornisca IPP (Isopentildifosfato) e DMAPP (Dimetilallildifosfato) per la biosintesi di emiterpeni, monoterpeni, e diterpeni, mentre la via sintetica del mevalonato citosol-localizzata, fornisca le unità C₅ per la biosintesi di sesquiterpeni (Dudareva *et al.*, 2004).

Nella seconda fase della biosintesi dei terpeni, IPP e DMAPP condensano per formare geranil difosfato (GPP), farnesil difosfato (FPP), e geranilgeranil difosfato, che sono rispettivamente i precursori di monoterpeni, sesquiterpeni e diterpeni. Queste reazioni sono catalizzate da preniltrasferasi a catena corta (Koyama e Ogura, 1999; Liang *et al.*, 2002).

L'FPP è sintetizzato da una larga famiglia di preniltrasferasi omodimeriche chiamate FPP sintetasi. Tuttavia, la situazione riguardante la formazione del GPP è più complessa.

La terza fase della biosintesi dei terpeni volatili coinvolge la conversione di vari prenil difosfati, DMAPP (C₅), GPP (C₁₀), FPP(C₁₅) e geranilgeranil difosfato (C₂₀) che portano rispettivamente alla formazione di emiterpeni (e.g. isoprene e 2-metil-e-buten-2-olo), monoterpeni, sesquiterpeni e diterpeni. Queste reazioni sono effettuate da una grande famiglia di enzimi note come terpene-sintetasi (Cane, 1999); (Wise e Croteau, 1999), producendo le catene rappresentative di ogni tipo di scheletro. Una delle proprietà meglio note di questi enzimi è la loro tendenza nel fare prodotti multipli a partire da un singolo substrato. Molti terpeni volatili sono prodotti diretti delle terpeni

sintetasi, ma altri, detti terpenoidi, sono formati attraverso la trasformazione dei prodotti diretti tramite ossidazione, deidrogenazione, acilazione o altri tipi di reazione (Dudareva *et al.*, 2004).

Nella figura 2.1 viene proposta la schematizzazione delle possibili vie metaboliche che conducono alla produzione di BVOC da parte delle piante.

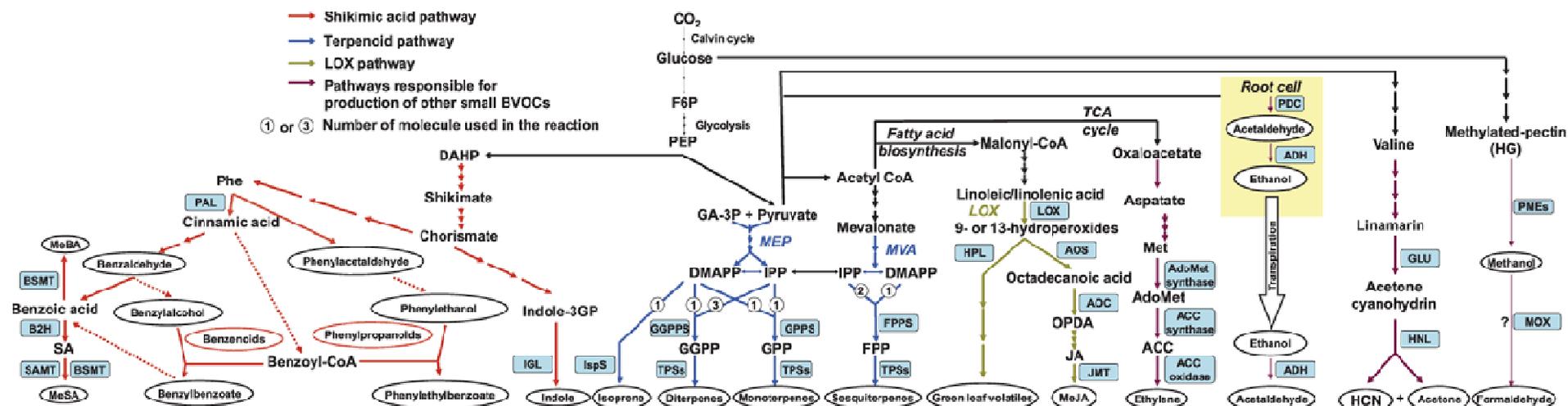


Figura 2.1 Descrizione semplificata delle vie metaboliche della biosintesi di BVOC in foglie, fiori e radici. I composti volatili sono cerchiati, mentre gli enzimi sono all'interno dei riquadri. Da Laothawornkitkul *et al.*, 2009. ACC, 1-aminociclopropano-1-acido carbossilico; ADH, alcool deidrogenasi; AdoMet, S-adenosil-L-metionina; ALDH, aldeide deidrogenasi; AOC, allene ossido ciclastasi; AOS, allene ossido sintetasi; B2H, acido benzoico-2-idrossilasi; BSMT, S-adenosil-L-metionina: acido benzoico/acido salicilico carbossil metil transferasi; CoA, coenzima-A; DAHP, 3-deossi-D-arabino-epuloso-3-fosfato; DMAPP, dimetilallil difosfato; FPP, farnesil difosfato; FPPS, FPP sintasi; F6P, fruttosio-6-fosfato; GA3P, gliceraldeide-3-fosfato; GGPP, geranilgeranil difosfato; GGPPS, GGPP sintasi; GLU, β -glucosidasi; GPP, geranil difosfato; GPPS, GPP sintasi; HCN, cianuro di idrogeno; HG, acido omogalatturonico; HNL, idrossinitrile liasi; HPL, idroperossido liasi degli acidi grassi; IGL, indolo-3-GP liasi; indolo-3-GP, indolo-3-glicerol fosfato; IPP, isopentil difosfato; IspS, isoprene sintasi; JA, acido iasmonico; JMT, acido iasmonico carbossil metiltransferasi; LOX, lipossigenasi; MeBA, metil benzoato; MeJa, metil iasmonato; MEP, 2-C-metil-D-eritritol 4-fosfato; MeSA, salicilato di metile; Met, metionina; MOX, metanolo ossidasi; MVA, mevalonato; OPDA, 12-osso-acido fitodienoico; PAL, fenilalanina ammonio-liasi; PDC, piruvato decarbossilasi; PEP, fosfoenolpiruvato; Phe, fenilalanina; PMEs, metilesterasi pectinica localizzata nella parete; SA, acido salicilico; SAMT, S-adenosil-L-metionina: acido salicilico carbossil metiltransferasi; TCA, acido citrico; TPSs, terpene sintasi.

2.2.3 RUOLO DEI BVOC NELLE PIANTE

La funzione dei BVOC nella riproduzione delle piante è ben nota. I fiori sono in grado di rilasciare essenze costituite da diverse abbondanze relative di molti e diversi composti volatili in modo da attrarre specifici impollinatori, i quali, quindi, sono in grado di distinguere le singole specie di piante. Esiste anche l'ipotesi sul ruolo dell'emissione di isoprene per alcuni fiori come vantaggio, dal punto di vista competitivo, per attrarre gli impollinatori. Anche i frutti producono diversi mix di BVOC in relazione al loro stato di maturazione in modo da indirizzare, per così dire, gli animali verso i frutti maturi e permettergli di disperdere semi maturi.

Alcuni BVOC vengono rilasciati da fiori, foglie e radici come protezione dai patogeni grazie alle loro attività antimicrobiche e antifungine, oltre che dagli erbivori per le loro proprietà deterrenti, repellenti o addirittura tossiche. Si parla di interazione tritrofica in riferimento al legame che sussiste fra attacco di specie fitofaghe, risposta della pianta con emissione di BVOC che fungono da segnale per i competitori dei fitofagi (Dicke *et al.* 1990, Lewis *et al.*, 1997; Thaler, 1993; Cortesero *et al.*, 2000; Hunter, 2001). Il danneggiamento meccanico erbivoro-indotto determina una risposta immediata, che termina nell'arco di poche ore, da parte delle piante attaccate che producono specie volatili come il (Z)-3-esen-1-olo e il suo estere acetico, derivanti dalla via degli ottadecanoidi (Turlings *et al.*, 1998; Kessler e Baldwin, 2001; Dudareva *et al.*, 2006). La risposta vegetale con produzione terpenica risulta invece più lenta, infatti, richiede almeno 4 ore per svilupparsi a seguito del danno (Turlings *et al.*, 1998).

I composti volatili sono una difesa anche contro alcuni stress ambientali (Laothawornkitkul *et al.*, 2009): isoprene e monoterpeni proteggono l'apparato fotosintetico da episodi momentanei di alte temperature e aiutano a prevenire la caduta dell'efficienza fotosintetica proteggendo i fosfolipidi di membrana dei tilacoidali e mantenendo l'integrità delle proteine. Inoltre gli isoprenoidi fungono da antiossidanti nelle foglie, in particolare contro lo stress ossidativo da parte di ozono atmosferico e ossigeno singoletto prodotto durante la fotosintesi. Si suppone che gli isoprenoidi riescano anche ad interferire con i segnali molecolari prodotti dagli ossidanti e che indurrebbero la morte cellulare (Laothawornkitkul *et al.*, 2009).

2.2.3.1 Funzioni dell'isoprene e piante emettitrici

È stato dimostrato che l'isoprene può aiutare la pianta nella protezione da episodi di repentini incrementi di temperatura (Singsaas *et al.*, 1997). L'emissione di isoprene è comune tra gli alberi con foglie larghe che possono ricevere calore dalla luce solare a differenza di piante erbacee che

per mantenere le foglie “fresche” utilizzano grandi quantità di acqua. Generalmente quindi le piante tolleranti all'ombra non emettono isoprene, indicando quindi la correlazione tra emissione di isoprene all'adattamento delle piante alla luce solare.

2.2.3.2 Funzioni dei monoterpeni e piante emettitrici

I monoterpeni sono idrocarburi costituiti da 10 atomi di carbonio prodotti dal DMAPP e dal suo isomero isopentil-pirofosfato.

La biosintesi dei monoterpeni e altri composti quali i carotenoidi e gli steroidi può essere considerata come l'addizione successiva di catene ramificate, ognuna consistente in 5 atomi di carbonio. I monoterpeni sono sintetizzati mediante la condensazione testa-coda del DMAPP e IPP a formare geranyl pirofosfato (Ruzika, 1953).

La presenza o assenza dei monoterpeni nei tessuti delle piante sembra variare al livello delle famiglie: ad esempio famiglie come le *Pinaceae* o le *Lamiaceae* presentano il più elevato livello di monoterpeni in tutti i membri della relativa famiglia mentre altre famiglie come le *Fagaceae* non hanno livelli significativi nell'emissione di monoterpeni (Fuentes *et al.*, 2000).

In contrasto alla stretta dipendenza della luce per l'emissione dell'isoprene, le emissioni di monoterpeni sono luce indipendenti anche se alcune specie, quali le querce, mostrano un'emissione luce dipendente per i monoterpeni; mentre le foglie giovani nelle conifere mostrano emissioni dei monoterpeni che sono sia luce che temperatura dipendenti (Seufert *et al.* 1995).

La pressione di vapore di particolari monoterpeni dipende sia dalla volatilità che dalla loro concentrazione nel fogliame e recenti studi hanno dimostrato che la concentrazione (dei monoterpeni) all'interno dei tessuti della pianta influenza la relativa emissione in accordo con la legge di Henry. Per questo motivo l'emissione di monoterpeni cresce linearmente con la loro concentrazione (Lerdau *et al.* 1994a; Lerdau *et al.* 1995).

A differenza dell'isoprene, nella maggioranza delle piante i monoterpeni sono stoccati in strutture specializzate che variano secondo la tassonomia della pianta. Tra queste strutture sono inclusi ad esempio i peli ghiandolari nelle mente o i canali resinosi nei pini aghiformi appartenenti alla famiglia *Pinus*. Altre strutture in cui vengono stoccati i monoterpeni sono i dotti ghiandolari, come nelle foglie delle famiglie *Citrus* e *Rutaceae*. Cavità di stoccaggio sono invece presenti nelle foglie di Eucalipto. Alcune famiglie in cui la produzione di monoterpeni è

particolarmente rilevante sono *Pinaceae*, *Lamiaceae*, *Burseraceae* e *Rutaceae*. Si nota inoltre che le foreste temperate decidue emettono scarse quantità di monoterpeni (Fuentes *et al.*, 2000).

2.2.3.3 Funzioni dei sesquiterpeni e piante emettitrici

La biosintesi di questi composti può essere prevista come addizione di un'altra unità di isoprene ai monoterpeni. La condensazione del DMAPP e dell'IPP per formare geranil pirofosfato è un passaggio chiave nella formazione dei sesquiterpeni. L'emissione di sesquiterpeni si presenta in molte piante che emettono altri isoprenoidi ma sono difficilmente rilevati per i limiti delle procedure di campionamento o analisi. I metodi per la quantificazione dei flussi sono in genere più lenti dei tassi di reazione; in aggiunta i sesquiterpeni hanno una pressione di vapore relativamente bassa (rispetto agli stri BVOC) e un'elevata reattività con l'ozono (Fuentes *et al.*, 2000).

2.2.3.4 Funzioni dei composti ossigenati e piante emettitrici

In aggiunta all'isoprene e ai monoterpeni, parecchi composti organici volatili sono emessi dalle piante. (Fuentes *et al.*, 2000).

Tutte le piante emettono, ad esempio, metanolo quando le loro foglie sono in espansione (Nemecek-Marshall *et al.*, 1995). È stato suggerito che il metanolo sia prodotto durante l'espansione delle pareti cellulari, e in tale processo, si ha la demetilazione della pectina (MacDonald e Fall, 1993a).

Due composti a basso peso molecolare emessi dalle piante in risposta a ferite, e, di cui è stata studiata la biosintesi, sono il metiljasmonato (metil-3-oxo-2-(2-pentil)-ciclopentanoacetato) e l'etilene (Farmer e Ryan, 1990). Questi due prodotti sono noti per indurre reazioni difensive all'interno delle piante che li producono, ed è stato suggerito che possono anche avere funzioni di segnalatori per altre piante (Farmer e Ryan, 1990).

Altre classi di composti che si formano in seguito a danno subito dalle piante sono gli alcoli fogliari e le aldeidi fogliari (Hatanaka, 1993; Lerdau *et al.*, 1997; Fall, 1999).

Il cis-3-esenolo è un alcol fogliare prodotto dal metabolismo dell'acido linoleico, un acido grasso comune nelle membrane (Fall, 1999). L'esenolo e i composti relativi che danno l'odore caratteristico alle foglie possono aiutare nella protezione delle piante ferite da attacchi patogeni (Fuentes *et al.*, 2000).

Un ulteriore importante composto volatile organico ossigenato risulta essere il metil chavicol (1-metossi-4-(2-propenil) benzene) che fornisce protezione da attacchi da parte di erbivori (Salom e Hobson, 1995).

Risulta inoltre importante il metil butenolo (2-metil-3-buten-olo) che risulta emesso direttamente dal fogliame (Guenther *et al.*, 1996; Harley *et al.*, 1998): questo risulta essere estremamente reattivo con OH radicale (Rudich *et al.*, 1995).

Altre classi di composti, di cui si ha evidenza di produzione e emissione da parte delle piante, sono gli acidi carbossilici (Lerdau *et al.* 1997; Talbot *et al.*, 1988a; Talbot *et al.*, 1998b).

2.2.3.5 Specie stoccanti e non stoccanti

I VOC sono prodotti in tutte le strutture delle piante e in tutti i compartimenti cellulari, il che è rilevante nelle emissioni dei VOC a causa della differente influenza sui processi diffusivi. Tuttavia, per molti VOC, eccetto che per l'isoprene e alcuni monoterpeni, i coefficienti diffusivi attraverso la membrana cellulare, le pareti cellulari, gli spazi aerei fogliari, le cuticole e gli stomi, non sono ancora noti.

Inoltre, un'addizionale complessità nei fattori che controllano le emissioni dei VOC deriva dal fatto che una volta prodotti questi possono essere accumulati o meno in strutture specializzate in dipendenza del composto e della specie (Penuelas e Lluís, 1999).

Ad esempio, i terpeni sono stoccati nei tricomi ghiandolari delle mente o nei dotti resinosi dei pini, e la loro concentrazione varia tra l'1% e il 3% di massa secca, ma in alcuni casi può raggiungere il 15-20% di concentrazione in massa secca (Farmer e Ryan, 1990; Langenheim, 1994; Penuelas *et al.*, 1995; Shulaev *et al.*, 1997). La quantità di composto immagazzinato può inoltre dipendere più dai tratti genetici della specie che dalle condizioni ambientali alteranti il bilancio fonte-scomparsa di carbonio (Penuelas e Estiarte, 1998).

L'accumulo o l'assenza di stoccaggio oltre che influenzare la concentrazione e la pressione di vapore, influenza in modo considerevole la resistenza diffusiva della specie VOC considerata. La resistenza dipende primariamente dall'anatomia della foglia: la resistenza è grande nei "magazzini interni" come i dotti resinosi rispetto alle strutture esterne come i tricomi ghiandolari.

2.2.4 RUOLO DEI BVOC NELL'ATMOSFERA

La presenza dei composti volatili (sia antropogenici che biogenici) risulta molto importante soprattutto in aree urbane e periurbane dove si riscontrano anche alti livelli di NO_x (v. figura 2.2). In presenza di forte irraggiamento solare, le reazioni fotochimiche fra VOC e NO_x possono determinare la formazione dell'ozono troposferico, PAN, aldeidi e chetoni, H_2O_2 e aerosol organico secondario - del quale si tratterà nella Parte Terza del presente documento - (Fensenfeld *et al.*, 1992; Fuentes *et al.*, 2000; Calfapietra *et al.*, 2013). Le condizioni ottimali per la formazione di ozono sussistono quando il rapporto VOC/ NO_x è compreso fra 4 e 15, mentre viene limitato dalla bassa concentrazione di NO_x (VOC/ $\text{NO}_x > 15$) o di VOC (VOC/ $\text{NO}_x < 4$). Per questo motivo spesso le concentrazioni ottimali si riscontrano nelle zone periurbane (Derwent, 1996; Fynlaison e Pitts, 1999) dove, agli NO_x e agli AVOC provenienti dalla città si associano i BVOC dalla natura.

Relativamente ai BVOC, va detto che l'isoprene presenta un maggior potenziale di formazione dell'ozono rispetto ai monoterpeni (Carter, 1994) e per questo Benjamin e Winer (1998) hanno prodotto un modello che stima quali piante siano potenzialmente maggiori produttori di ozono in base alla capacità specie-specifica di emettere isoprene ed altri terpeni; da ciò si può stilare una lista di specie vegetali utilizzabili come verde pubblico senza rischio di incrementare significativamente le concentrazioni di ozono in atmosfera urbana. Specie fortemente emettitrici di BVOC sono ad esempio *Platanus x acerifolia* (isoprene), *Quercus ilex* (terpeni), *Quercus pubescens* (isoprene), *Robinia pseudoacacia* (isoprene), (Chaparro e Terradas, 2009; Steinbrecher *et al.*, 2009).

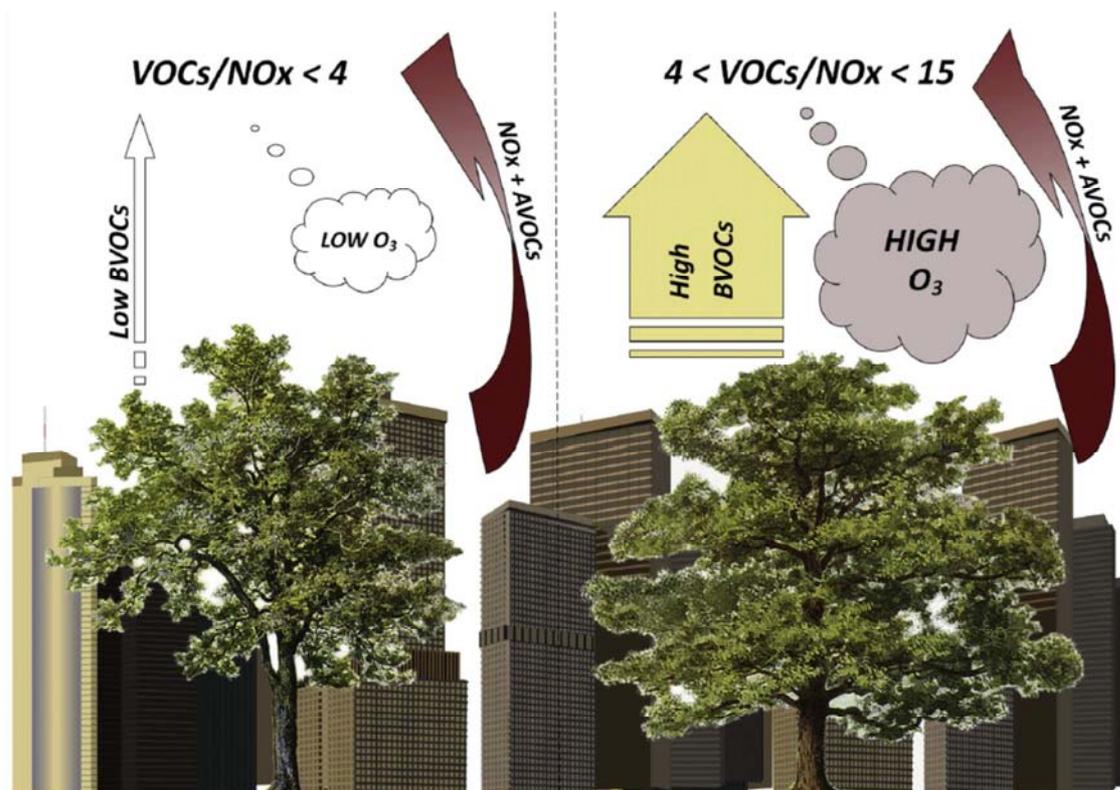


Figura 2.2: Effetto delle emissioni di BVOC dalla vegetazione urbana sulla formazione di O_3 . Dato che nelle città la formazione di O_3 è VOC-limitata ($NO_x > AVOC$), l'utilizzo di piante a verde pubblico debolmente emittitrici può contribuire a mantenere bassa la concentrazione di O_3 . Viceversa piante fortemente emittitrici incrementano le concentrazioni di VOC e quindi il rapporto VOC/NO_x passa all'optimum per la produzione di O_3 (Calfapietra *et al.*, 2013).

Va d'altro canto tenuto in considerazione che le specie vegetali con scarsa capacità emissiva sono anche quelle meno resistenti all'ambiente urbano (Loreto *et al.*, 2004; Calfapietra *et al.*, 2009). Recenti esperimenti hanno dimostrato che l'*uptake* di ozono nei mesofilli può causare l'ossidazione delle cellule e un danno all'apparato fotosintetizzatore con conseguenze negative sulla crescita delle piante (Fares *et al.*, 2006; Ashmore, 2005; Wittig *et al.*, 2009). La produzione di isoprene, per le specie in grado di sintetizzarlo, determina un beneficio per la pianta attraverso meccanismi non ancora chiariti (Vickers *et al.*, 2009b).

La comunità scientifica si è recentemente indirizzata verso lo studio dei flussi di ozono attraverso gli stomi delle foglie, dimostrando l'importanza dell'ozono nella fisiologia vegetale (Matyssek *et al.*, 2007; UNECE, 2001). L'ozono passa nei tessuti fogliari in base al gradiente di concentrazione: l'ozono è sempre più concentrato all'esterno a causa del fatto che nei tessuti fogliari esso viene rapidamente convertito ad altre specie ossidanti (i ROS) che innescano meccanismi di detossificazione catabolici (Dizengremel *et al.*, 2012). In quest'ottica si possono quindi intendere le specie vegetali come *consumatori di ozono troposferico*. Inoltre l'ozono può essere rimosso

dall'atmosfera tramite flussi non stomatici ed in particolare per deposizione su varie superfici, tra cui le superfici fogliari (Altimir *et al.*, 2006).

Nowak *et al.* (2000) hanno stimato che la rimozione di ozono troposferico ad opera delle piante ne supera la produzione durante il periodo notturno, quando non sussistono emissioni di isoprene (che è luce e temperatura dipendente) e le concentrazioni di NO_x sono tendenzialmente minori. Fares *et al.* (2010b) hanno invece dimostrato una significativa riduzione non-stomatica dell'ozono riconducibile alla reazione fra O₃ e isoprenoidi a livello di chioma.

Secondo Calfapietra *et al.* (2013) l'*uptake* di ozono da parte delle piante è maggiore rispetto alla produzione in condizioni che non limitano la fisiologia vegetale mentre, in condizioni di siccità, l'*uptake* di ozono viene notevolmente ridotto a causa della ridotta conduttanza stomatica necessaria per le piante a ridurre l'evapotraspirazione (Rascio *et al.*, 2012).

2.2.5 TECNICHE DI MISURAZIONE DELLE EMISSIONI VEGETALI

A fronte dell'interesse da parte della comunità scientifica rispetto alle dinamiche emissive che coinvolgono la biosfera, con particolare interesse per le specie vegetali, sono stati sviluppati nel tempo diversi sistemi per la determinazione dei flussi emissivi dei BVOC.

Essi consistono in metodi di misurazione sperimentale su piccola scala e metodi computazionali atti a produrre modelli emissivi su scala regionale/globale.

2.2.5.1 Sistemi di misurazione sperimentali

In dipendenza della scala di misurazione, le tecniche per la misura dei flussi possono variare da *enclosure* di piante intere o parti di esse a sistemi di controllo degli scambi gassosi a livello ambientale (*chioma/canopy*). Esistono inoltre metodiche micrometeorologiche che permettono di ottenere le emissioni per l'ecosistema vegetale (Fuentes *et al.*, 2000). La scelta dell'appropriata tecnica dipende dal campo di studio poiché sono molteplici gli aspetti di indagine relativi all'emissione dei BVOC. Le tecniche di *enclosure* a livello di foglia e ramo sono particolarmente indicate per la valutazione di flussi su scala locale. L'*enclosure* dell'intera pianta viene principalmente utilizzato per studiare le dinamiche che condizionano le emissioni dei BVOC. Le tecniche micro-meteorologiche sono appropriate per dare una valutazione dei flussi a livello regionale per lo studio delle interazioni dei BVOC in atmosfera. Di seguito verrà dato dettaglio sulle tecniche di *enclosure*.

I sistemi di *enclosure* consentono di isolare dall'ambiente esterno piccole porzioni vegetali come foglie o rami (da cui *branch enclosure*) ed effettuare un campionamento dei VOC prodotti dalla matrice vegetale selezionata.

I campionamenti per la determinazione dei flussi BVOC possono essere distinti in due tipologie. A seconda che l'*enclosure* possa essere sottoposta a un flusso continuo di aria o esserne in assenza, il campionamento viene denominato statico o dinamico. In ambo i casi le porzioni vegetali vengono racchiuse all'interno di contenitori, che possono essere di vario materiale come metallo, vetro e materiali polimerici fluorurati (Hewitt *et al.*, 2011).

La scelta del materiale da utilizzare si basa sui seguenti punti:

- 1) il materiale deve risultare inerte nei confronti dei composti volatili di cui si vuole effettuare la quantificazione;
- 2) il materiale non deve emettere esso stesso composti volatili;
- 3) il materiale deve minimizzare le perdite di gas durante l'analisi;

- 4) il materiale deve lasciare trasparire la radiazione fotosinteticamente attiva (radiazione compresa nell'intervallo di lunghezza d'onda tra i 400 e 700 nm);
- 5) il materiale deve essere in grado di interferire il meno possibile con le condizioni ambientali naturali di crescita della porzione campionata.

Le *enclosure* più usate e diffuse risultano a base di Tedlar® (polivinilfluoruro) o di Teflon® (Politetrafluoroetilene) o Nalophan® (Polietilene teraftalato).

L'aria all'interno dell'*enclosure* viene campionata ed analizzata utilizzando tecniche in situ (Hills e Zimmerman, 1990) o utilizzando materiali adsorbenti in grado di trattenere le specie aerodisperse che vengono analizzate in un secondo momento per via cromatografica (Helming D., 1999).

Nelle analisi a spazio di testa statico l'umidità e la temperatura possono crescere alterandone le condizioni naturali di crescita (Fuentes *et al.*, 2000) mentre le analisi a spazio di testa dinamico minimizzano queste problematiche in quanto prevedono un flusso continuo di aria attraverso il contenitore.

Per le tecniche a spazio di testa dinamico, un approccio comune comporta la chiusura delle foglie o dei rami, la cui area fogliare (A) è nota, dentro un contenitore in cui passa continuamente l'aria dell'atmosfera al flusso desiderato (f). Il flusso emissivo di BVOC (F) è determinato misurando la concentrazione dei BVOC in entrata (C_{in}) e in uscita (C_{out}) dal sistema secondo la seguente equazione:

$$F = (C_{out} - C_{in}) \cdot \frac{f}{A}$$

2.2.5.2 Sistemi computazionali per lo sviluppo di modelli dei flussi emissivi

Negli ultimi anni l'attività di ricerca in merito alle emissioni di BVOC si è orientata verso lo sviluppo di modelli computazionali in grado di fornire stime su scale relativamente ampie, regionali o continentali, integrando informazioni su fisiologia vegetale, condizioni meteorologiche e biodiversità (Guenther *et al.*, 1996).

La stima dei flussi generati da questi ecosistemi terrestri è necessaria per studi quantitativi dei sistemi terrestri e per valutazioni della qualità dell'aria e del clima.

Per le valutazioni di emissioni di VOC da vegetali sono disponibili alcuni modelli, tra cui: MEGAN (Guenther *et al.*, 1996), NEMO e BEM (Poupkou *et al.*, 2010).

Gli algoritmi generalmente includono le seguenti variabili:

- LAI (*Leaf Area Index*),
- PFTs (*Plant Functional Types*),
- MET (Meteo)

Il LAI è definito come l'area totale di tessuto fotosintetizzante per unità di superficie di terreno (Watson, 1947) che per le latifoglie corrisponde alla pagina inferiore delle foglie su cui sono distribuite le aperture stomatiche. Essendo il LAI un rapporto di aree, da un punto di vista strettamente matematico, è da considerarsi come un parametro adimensionale. In realtà, dato che il rapporto è tra superficie fogliare e superficie del suolo, da un punto di vista fisico, le due unità di misura non si annullano. Quindi il LAI è più correttamente espresso in metri quadrati di fogliame su metro quadro di suolo (m^2/m^2). L'indice di area fogliare dipende da alcuni fattori quali: la composizione specifica, la fase di sviluppo del bosco, le condizioni del sito in cui si misura il parametro ed il metodo tramite il quale viene misurato. Il LAI è estremamente variabile, in primavera ed in autunno può cambiare anche giorno per giorno, e seguendo la dinamica di sviluppo del bosco cambia di anno in anno. In boschi maturi varia in risposta alla variabilità climatica, in seguito ad annate secche o umide, in presenza di gelate tardive e precoci e altri fattori che esercitano la loro variabilità nel corso degli anni.

Il PFT è un fattore associato alla biodiversità di un determinato ecosistema. Questo fattore tiene conto quindi della distribuzione delle tipologie vegetali di un determinato territorio a cui sono associate le tipologie emissive (speciazione chimica e intensità emissiva). Esso è stato classificato da Guenther *et al.* (2012) in 7 tipi funzionali:

- *Broadleaf Trees*
- *Crop*
- *Deciduous Needleleaf Trees*
- *Evergreen Needleleaf Trees*
- *Grass*
- *Needleleaf Trees*
- *Shrubs*
- *Herbaceous*

Come si evince dalla lista, questi gruppi sono molto generici in quanto utilizzabili per simulazioni a livello globale. Lo stesso autore rinvia ad una indagine vegetazionale più dettagliata qualora si intenda procedere con simulazioni a livello locale.

Infine i dati meteo (MET) sono integrati nel modello per adattare i fattori emissivi standard³, calcolati dal modello in base ai LAI e ai PFT selezionati e alla situazione climatica di un determinato territorio in un determinato momento.

2.2.5.3 Model Of Emission Of Gases And Aerosols From Nature

Il più noto fra i modelli utilizzati per quantificare l'emissione di BVOC dalla biosfera terrestre è MEGAN (*Model Of Emission Of Gases And Aerosols From Nature*). Esso è progettato per effettuare modellizzazioni sia a livello globale che locale con circa 1Km² di risoluzione spaziale. Gli input che governano il calcolo delle emissioni di BVOC includono variabili biologiche, chimiche e fisiche ottenute da altri modelli, da osservazioni satellitari e/o terrestri e producono come output la stima dei flussi emissivi di BVOC (F_i), gas e aerosol dall'ecosistema terrestre nella soprastante atmosfera ad una specifica locazione spaziale e temporale (v. figura 2.3).

³ Temperatura ambientale (303 K), PAR (1000 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$), angolo di incidenza solare (60°), temperatura fogliare (297 K), umidità del suolo (0.3 m^3/m^3) e composizione percentuale del fogliame (80% foglie mature, 10% in crescita, 10% senescenti).

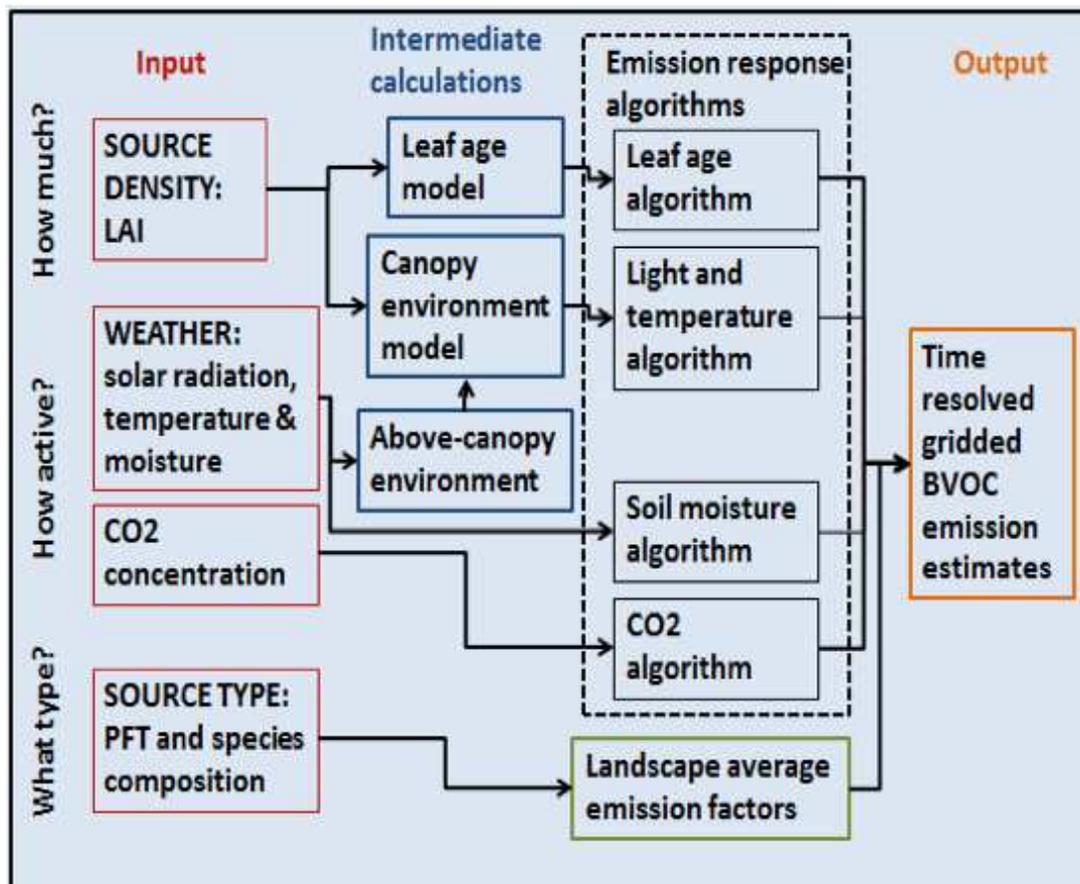


Figura 2.3: Schema a blocchi esemplificativo dell'architettura del software Immagine tratta da Guenther *et al.* (2012).

L'algoritmo del modello si serve dell'equazione:
$$F_i = \gamma_i \sum \varepsilon_{i,j} \cdot \chi_j$$

dove

- $\varepsilon_{i,j}$ è il fattore emissivo per determinate condizioni standard per *i-esima* specie per il *j-esimo* tipo di vegetazione (e quindi include i fattori LAI e PFT);
- χ_j rappresenta la copertura areale per il *j-esimo* tipo di vegetazione nella cella della griglia considerata (e quindi include il fattore PFT);
- γ_i è un fattore che tiene conto delle deviazioni dalle condizioni standard (in riferimento alle condizioni meteo-stagionali).

2.2.5.4 Alcuni esempi di output

Nelle immagini che seguono vengono riportati alcuni esempi (tratti da Steinbrecher *et al.* (2009)) di come possono essere espressi gli output delle modellizzazioni. Nella figura 2.4 sono riportati i

flussi emissivi espressi in $\text{kg}/(\text{km}^2\text{mese})$ calcolati su tutta Europa in luglio 2000. Si osserva che nell'area compresa fra Friuli Venezia Giulia e Slovenia le emissioni sono molto intense e corrispondono a valori nell'intorno dei $1200 \text{ kg}/(\text{km}^2\text{mese})$ cioè circa $500 \text{ ng}/(\text{m}^2\text{s})$. Nella figura 2.5 è riportato l'output relativo alla variazione annuale dei flussi emissivi di vari BVOC, fra cui prevalgono isoprene, monoterpeni e OVOC, dove si osserva un andamento a campana che vede il suo massimo durante il mese di luglio.

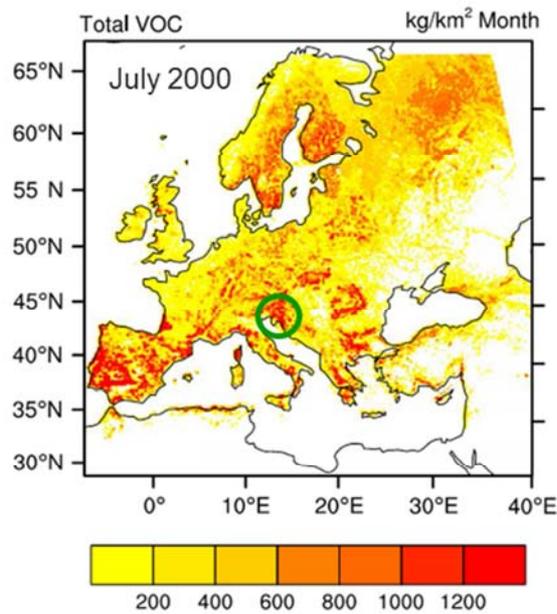


Figura 2.4: emissione di VOC totali in Europa nel luglio 2000.

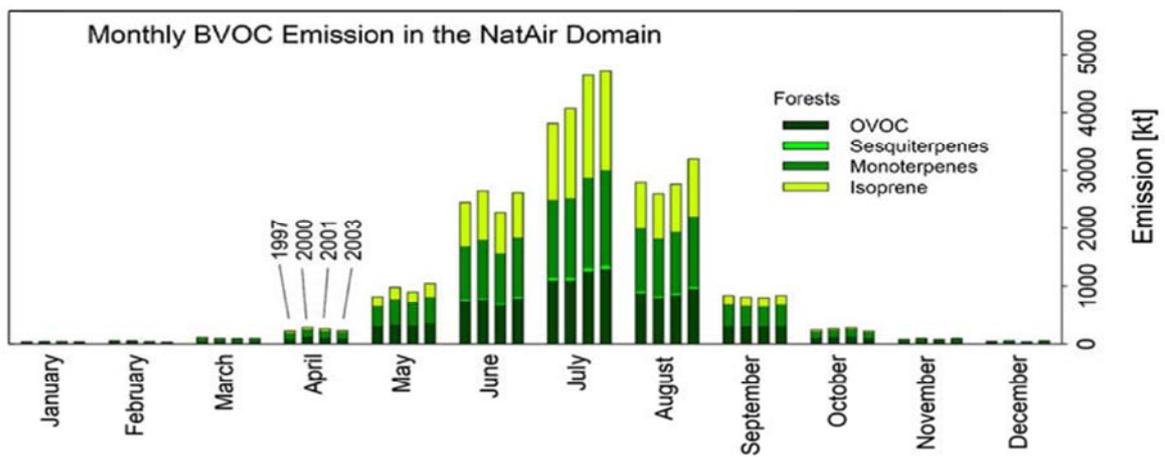


Figura 2.5: variazione annua delle emissioni di BVOC.

2.3 CASO DI STUDIO

Durante il triennio 2013-2015 è stato svolto uno studio sperimentale delle emissioni di BVOC dalla flora carsica, condotto principalmente presso il sito rurale di Borgo Grotta Gigante (BGG) in un'area caratterizzata da boscaglia carsica. Lo sviluppo di questo studio ha richiesto un *iter* triennale articolato in più stadi:

1° ANNO

- valutazione della biodiversità locale
- valutazione delle emissioni specie-specifiche mediante consultazione di banche dati
- scelta delle specie più rappresentative e/o emissive della flora locale

2° ANNO

- valutazione delle tecniche di campionamento disponibili riscontrate in letteratura
- scelta della tecnica *branch enclosure* ed adattamento alle peculiarità logistiche
- campagna di monitoraggio conoscitiva sulle specie più rappresentative (valutazione delle emissioni in due momenti diversi della giornata - alba e ore centrali -) e contemporanea valutazione dello stato idrico delle piante esaminate
- prime valutazioni sulle emissioni di isoprene e terpeni

3° ANNO

- affinamento della scelta delle specie vegetali da monitorare
- miglioramento della metodica di campionamento
- individuazione di un sito di confronto (monte Valerio) sempre facente parte del Carso triestino ma dislocato in una zona periurbana (città di Trieste) e contraddistinto da un tipo di suolo diverso da BGG
- individuazione dei BVOC più interessanti rispetto alla variabilità inter-specie e circadiana
- monitoraggio dei flussi emissivi durante l'intero periodo vegetativo (isoprene)

che verranno discussi nei prossimi paragrafi.

2.4 FITOSOCIOLOGIA DEI SITI DI MONITORAGGIO

Il sito per il campionamento rurale di Borgo Grotta Gigante (BGG), frazione del comune di Sgonico (TS) è localizzato nelle vicinanze dell'ingresso all'omonima grotta (45° 42' 35.10" N, 13° 45' 53.60" E, 270 m s.l.m.), risulta pianeggiante ed evidenzia notevoli affioramenti di rocce calcaree che ricoprono circa il 50% della superficie.

Proprio in base alla tipologia edafica e all'evoluzione storica dell'uso del territorio⁴, qui la vegetazione è costituita da boscaglia carsica o meglio dall'associazione classificata originariamente come *Ostryo - Quercetum pubescentis* (Horvat, 1959) Trinajstić 1974 e più recentemente rinominata come *Aristolochio luteae-Quercetum pubescentis* (Horvat 1959) Poldini, 2008. L'Ostrio querceto a roverella si sviluppa infatti a partire dalla landa carsica, seguendo la serie dinamica edafoxerofila della roverella, su suoli umocarbonati in lenta evoluzione verso suoli bruni calcarei, ricchi di scheletro grossolano e a reazione neutra o basica. Rappresenta la vegetazione dominante edafoxerofila dell'altopiano carsico.

Come illustrato dal Prof. Livio Poldini (1989), in tale tipologia di associazione le specie caratteristiche sono, innanzitutto, *Ostrya carpinifolia*, il carpino nero, *Fraxinus ornus*, l'orniello o albero della manna, e *Quercus pubescens*, la roverella. Occasionalmente, nello strato arboreo si trova anche il pino nero, *Pinus nigra var. austriaca*, specie che deriva dagli storici rimboschimenti artificiali dell'altipiano carsico. Tra gli arbusti con una maggiore presenza si ritrovano *Cotinus coggygria* comunemente conosciuto come sommaco o scotano, *Coronilla emerus*, la cornetta dondolina, *Rubus ulmifolius*, il rovo. Le specie erbacee contano *Teucrium chamaedrys* il camedrio comune, *Sesleria autumnalis*, *Asparagus acutifolius*, l'asparago selvatico, *Lonicera etrusca*, il caprifoglio, *Clematis vitalba*, la vite bianca, *Silene italica*, *Viola alba* e *Inula spiraeifolia* (Poldini, 1989).

Gli ostrio-querceti puri o con pino nero occupano nelle province di Trieste e Gorizia 5891 ettari, pari al 30,2% della superficie forestale ponendosi in tal modo alla testa di tutte le altre cenosi per estensione ed importanza paesaggistica.

⁴ La landa carsica è il tipico pascolo dei suoli carbonatici superficiali che si sviluppa in tutta l'area carsica; è un habitat secondario derivante da antichi disboscamenti e successivo pascolo prolungato, generalmente ovino e caprino. Molto diffusa fino agli anni cinquanta del secolo scorso, a causa dei successivi cambiamenti socio-economici, la landa carsica è oggi in forte regressione per un consistente fenomeno di incespugliamento e rimboschimento naturale.

Il sito di campionamento periurbano localizzato sul monte Valerio (MV), nelle vicinanze del comprensorio universitario (45° 39' 30.02" N, 13° 47' 35.00" E, 156 m s.l.m.) dista solo 6 km in linea d'aria dal sito di BGG ma è caratterizzato da un litotipo marnoso arenaceo: il *flysch*. Questa diversità edafica ha implicato una serie dinamica diversa che ha condotto allo sviluppo dell'associazione mesoxerica *Seslerio autumnalis – Quercetum pubescentis* Zupančič 1999, anche nominata *Ostryo-Quercetum pubescentis* (Horvat 1959) Trinajstić 1974 *hieracietosum racemosi* (Poldini 1982), che, per l'appunto, si sviluppa sul *flysch* eocenico i cui suoli, leggermente acidificati e ricchi di argille e limo, sono caratterizzati da una maggiore capacità idrica e quindi da una maggiore freschezza. Si localizza su esposizioni prevalentemente meridionali.

In base a recenti mappature molto dettagliate (comunicazione personale - Prof. A. Altobelli) dell'intera area carsica (Comin, 2015) si è riscontrato che l'area di Borgo Grotta Gigante è costituita da un mosaico di arbusteti policormici a *Cotinus c.* prevalente (*Frangulo rupestris – Cotinetum coggygiae* (Poldini, Vidali, Zanatta, 2002) e di ostrio-querceti xerofili del Carso (*Aristolchio luteae – Quercetum pubescentis* (Horvat 1959) Poldini 2008), mentre l'area del monte Valerio (quantomeno il versante esposto a sud-est) è prevalentemente costituita da ostrio-querceti a maggior mesofilia (*Ostryo-Quercetum pubescentis hieracietosum racemosi* ((Horvat 1959) Poldini 2008).

2.5 RILEVAMENTO FITOSOCIOLOGICO PRESSO BGG : PRIME VALUTAZIONI SULLE EMISSIONI DI BVOC

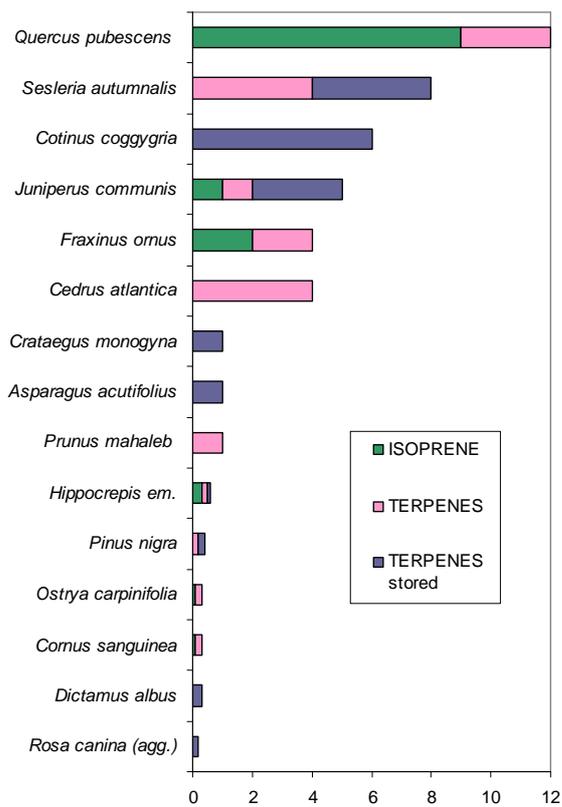
Un rilevamento fitosociologico presso BGG è stato svolto nell'estate 2013 in collaborazione con la Dr.ssa K. Zanatta (già facente parte del gruppo di ricerca di ecologia del DSV, Università degli Studi di Trieste). Questo studio ha permesso di identificare con grande dettaglio la composizione vegetale di un appezzamento di terreno di circa 1000 m² collocato in prossimità dell'imbocco alla grotta e caratterizzato da un'elevata conservazione della biodiversità. Sono state infatti riscontrate 36 specie vegetali di cui 9 arboree, 11 arbustive e 16 erbacee; rispettivamente, le più frequenti sono risultate essere *Quercus pubescens* (copertura: 3 su scala Braun-Blanquet), *Cotinus coggygria* (copertura: 3 su scala Braun-Blanquet) e *Sesleria autumnalis* (copertura: 4 su scala Braun-Blanquet). Si consulti la sezione "Tabelle dati" (tabella D11) per un maggior dettaglio di informazione.

In base a questo rilevamento e consultando una banca-dati contenente tutte le caratteristiche emissive specie-specifiche riscontrate in letteratura (gentilmente fornita dal Dr. F. Loreto del CNR di Firenze), è stato possibile mettere in evidenza le specie più influenti, per copertura e/o per intensità emissiva, sul computo totale dei flussi emissivi di BVOC dall'*habitat* in argomento. Allo stesso tempo è anche stato possibile identificare, in prima approssimazione, quali potessero essere i composti volatili maggiormente emessi dallo stesso *habitat* su cui quindi focalizzare le successive ricerche (v. sezione "Tabelle dati" – tabella D12).

Da tutte queste osservazioni, è emerso che le specie più emissive sono *Quercus pubescens*, che è un forte emettitore di isoprene, *Sesleria autumnalis*, che predomina per la sua ampia diffusione più che per la sua effettiva capacità emissiva, *Cotinus coggygria*, che è sicuramente interessante per la sua diffusione sul territorio carsico oltre che per la sua capacità di stoccaggio di terpeni nei tessuti, *Juniperus communis*, anch'esso una specie prevalentemente stoccante, e *Fraxinus ornus*, che risulta emettere modeste quantità sia di isoprene che di vari terpeni (v. figura 2.6 - sinistra). I BVOC da andare a ricercare di preferenza sono risultati essere innanzitutto l'isoprene, quindi l' α -pinene, il limonene, il *p*-cimene e l'eucaliptolo (o 1,8-cineolo) (v. figura 2.6 - destra).

In base a quanto sopra citato, in base ad osservazioni su più larga scala (data cioè la frequenza di talune specie anche in altre associazioni floristiche del Carso) e, non ultimo, in base ai vincoli economici e tecnologici, si è scelto, in un primo momento, di tenere in considerazione *Quercus pubescens*, *Cotinus coggygria*, *Fraxinus ornus* e *Pinus nigra*.

Potenziali emissivi corretti per la copertura riferiti alle singole specie individuate:



Abbondanza stimata di BVOC sulla base dei potenziali emissivi e della biodiversità presente nel sito:

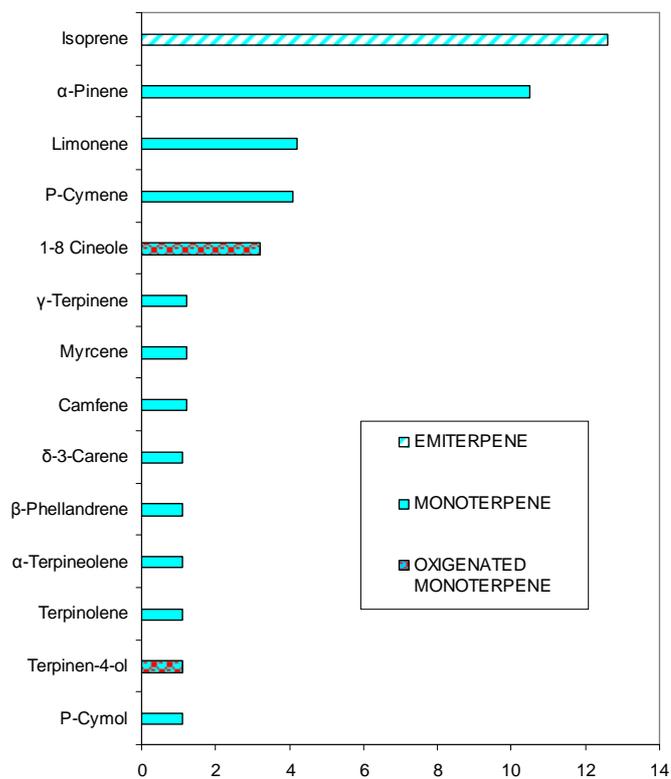


Figura 2.6: modelli per la valutazione delle specie vegetali più presenti ed emissive (grafico di sinistra) e delle specie chimiche maggiormente emesse dalla biodiversità locale (grafico di destra).

2.6 MISURE SPERIMENTALI DELLE EMISSIONI BIOGENICHE DALLA VEGETAZIONE CARSICA

Una volta determinate le specie vegetali più interessanti dal punto di vista delle emissioni biogeniche in base ai dati di letteratura e al rilevamento fitosociologico descritti nel paragrafo precedente, si è proceduto alla progettazione di un'indagine conoscitiva, su campo, atta a dare prime informazioni in merito ai flussi emissivi delle specie selezionate, tenendo anche in considerazione lo stato idrico delle piante campionate e le condizioni microclimatiche.

È stato quindi necessario innanzitutto selezionare un metodo di campionamento valido e pratico da utilizzare anche in zone non agevolmente raggiungibili e non servite da corrente elettrica.

Di seguito viene riportata una descrizione della tecnica di campionamento impiegata, ascrivibile alla tecnica "*branch enclosure*" e adattata alle necessità logistiche del caso di studio.

2.6.1 PROGETTAZIONE DEL SISTEMA CAMPIONAMENTO

2.6.1.1 Adattamento della tecnica *branch enclosure*

Fra tutte le possibilità tecniche individuate in letteratura (v. paragrafo 2.2.5) per il campionamento dei BVOC emessi dalle piante, è stata scelta la tecnica "*branch enclosure*". L'intrappolamento e la separazione dall'ambiente esterno dei rami delle piante è stato eseguito utilizzando sacche di Nalophan®, un materiale polimerico cristallino (PET) che non rilascia né assorbe VOC, leggero e resistente e, non da ultimo, più economico di altri materiali analoghi. Il Nalophan® viene generalmente commercializzato in forma tubolare appiattita in bobine da 1 km; le sacche di Nalophan® generalmente vengono confezionate tagliando segmenti della lunghezza desiderata dalla bobina che vengono chiusi alle estremità con semplici fascette di plastica. Una sacca della lunghezza di 45 cm riempita d'aria (o altro fluido) presenta un diametro di 15 cm e una capacità di otto litri.

Si è scelto di utilizzare il campionamento a spazio di testa dinamico non solamente per limitare, per quanto possibile, l'incremento di temperatura e umidità all'interno della sacca ma soprattutto perché in questo modo è possibile campionare, in continuo, il volume d'aria necessario a determinare una quantità di volatili superiore al limite di rivelabilità strumentale.

Generalmente, per svolgere un campionamento dinamico, la sacca contenente il *branch* presenta un flusso entrante di aria (solitamente filtrata) garantito da un compressore o una bombola, che mantiene sempre piena la sacca, evitando che si accartocci sul *branch*

danneggiando quindi il fogliame, e, al contempo, determina un equivalente flusso in uscita laddove viene posizionata una cartuccia adsorbente in grado di trattenere i BVOC.

Nel presente caso di studio, per ovviare all'implementazione di bombole o compressori e rendere quindi l'intero sistema più maneggevole e funzionale, le sacche di Nalophan® (volume di 8 litri) sono state dotate di un esoscheletro metallico a molla per mantenerle in tensione durante tutta la durata del campionamento.

La sacca presentava ambedue le estremità aperte:

- l'apertura in entrata veniva fissata con delle fascette alla base del ramo scelto per il campionamento, su cui veniva precedentemente arrotolata una striscia di fibra ai carboni attivi (20 x 5 cm) la quale, a sua volta, garantiva al contempo sia il libero flusso dell'aria che la purificazione della stessa da eventuali volatili esogeni interferenti;
- l'apertura in uscita veniva invece collegata per mezzo di un tubo in teflon a una fiala impaccata con materiale adsorbente (Tenax®TA) a sua volta collegata ad una pompa aspirante (GilAirPLUS® Gilian®), situata a valle dell'intero sistema di campionamento che garantiva un flusso costante e programmabile, impostato a 4 L/min in fase di pre-campionamento e a 200 mL/min per il campionamento vero e proprio.

Uno schema rappresentativo del sistema di campionamento è riportato in figura 2.7.

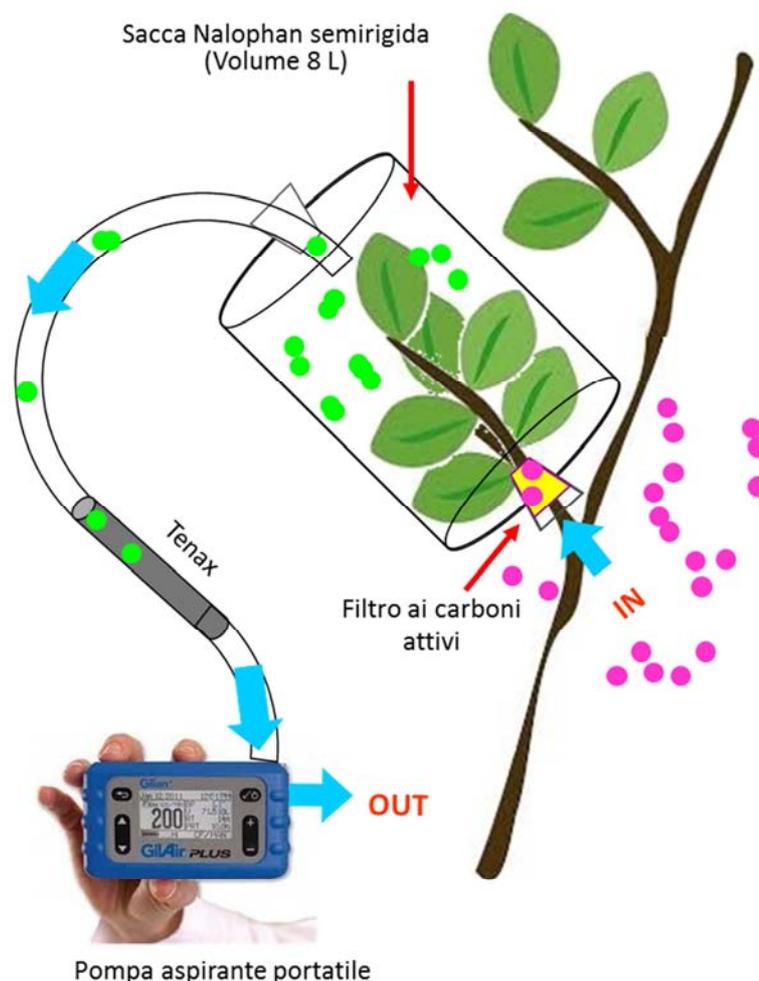


Figura 2.7: schema di funzionamento del sistema di campionamento progettato.

2.6.1.2 Analisi gascromatografica dei BVOC campionati

Una volta eseguito il campionamento, la cartuccia veniva chiusa e riposta in un contenitore refrigerato fino al momento delle analisi di laboratorio necessarie per il riconoscimento e la quantificazione dei BVOC campionati.

Le suddette analisi consistono nella separazione gascromatografica delle specie chimiche raccolte sui Tenax svolta mediante un gascromatografo Agilent 6890 accoppiato ad un detector a spettrometria di massa Agilent 5973 utile per l'identificazione e l'eventuale quantificazione dei segnali cromatografici. L'unità di termodesorbimento (mod. UNITY1 della Markes) posta in testa al gascromatografo è la parte dello strumento in cui vengono alloggiati i Tenax dai quali i BVOC vengono termodesorbiti e quindi trasportati, mediante il gas *carrier*, lungo la colonna gascromatografica per l'analisi vera e propria. Ogni analisi richiede circa 45 minuti e consente di effettuare, nel corso stesso dell'analisi, il condizionamento termico, ovvero la pulizia, del Tenax in lavoro che quindi è successivamente riutilizzabile per un nuovo campionamento. (v. sezione "Materiali e metodi" – pag. 192 per maggiori specifiche tecniche).

2.6.1.3 Valutazione dei parametri microclimatici e fisiologici

Per la determinazione dei fattori di deviazione in caso di temperatura e/o luce-temperatura dipendenza durante il campionamento sono stati misurati parametri sia ambientali che fisiologici delle piante. Sono state infatti misurate la temperatura e l'umidità relativa, sia dentro che fuori la sacca, mediante un termoigrometro (Environment Meter PCE-EM882 della PCE Group). Per la misurazione della temperatura della foglia è stato usato un termometro infrarosso IR200K. Per la determinazione della PAR, sia dentro che fuori la sacca, è stato usato un radiometro (Quantum Photo Radiometer Thermometer HD 9021). È stata anche valutata la concentrazione totale di VOC fuori e dentro della sacca mediante un contatore a fotoionizzazione (PID) della Tiger®.

È stata valutata inoltre la conduttanza stomatica (g_L) mediante porometro portatile Portable porometer SC1 della Decagon Devices. Tale parametro fisiologico dà indicazioni in merito all'apertura stomatica delle foglie e, se misurato prima e dopo il campionamento, può fornire indicazione qualitative su situazioni di stress provocate dall'*enclosure*.

Per misurare il potenziale dell'acqua (Ψ o PSI) degli esemplari indagati, sono state raccolte alcune foglie per ognuno di essi; le foglie venivano ad una ad una avvolte in pellicola per alimenti, conservate all'interno di una sacca a tenuta ermetica contenente carta bibula inumidita e così poste in un contenitore refrigerato fino al momento dell'analisi in laboratorio da svolgersi entro tre ore dal campionamento. Lo strumento utilizzato per misurare il potenziale dell'acqua è una camera a pressione (modello 1505D; PMS Instrument Company, Albany, OR, USA).

Al termine di ogni campionamento, i rami venivano staccati dalla pianta al fine di poterne misurare la superficie fogliare totale e la corrispondente massa secca. Ciò si rende necessario volendo calcolare i flussi emissivi che sono per l'appunto misurati come nanogrammi di BVOC per superficie fogliare al secondo ($\text{ng}/(\text{m}^2\text{s})$), ovvero come nanogrammi per massa secca al secondo ($\text{ng}/(\text{g}\cdot\text{s})$) (dettagli di calcolo nel paragrafo 2.6.4.1). Le misurazioni delle aree fogliari sono state svolte mediante scansione delle foglie e successiva analisi delle immagini digitalizzate con il software ImageJ. La massa secca fogliare è stata determinata pesando le foglie di ogni *branch* a seguito di essiccamento in stufa a 75°C per 48 ore.

2.6.2 CAMPAGNA 2014: VERIFICA DEL SISTEMA DI MONITORAGGIO E PRIMI RISULTATI

Nell'estate 2014 è stata pianificata e svolta, in collaborazione con la Dott.ssa T. Savi (facente parte del Gruppo di Ricerca di Fisiologia Vegetale del DSV, Università degli Studi di Trieste), una prima campagna di monitoraggio delle emissioni di BVOC da parte delle quattro specie vegetali preselezionate (*Cotinus coggygria* (CC), *Fraxinus ornus* (FO), *Pinus nigra* (PN), *Quercus pubescens* (QP)) utilizzando il sistema di monitoraggio studiato *ad hoc* nei mesi antecedenti ed effettuando i campionamenti all'alba (fra le 6:00 e le 8:00) e nelle ore centrali della giornata (fra le 13:00 e le 15:00) così da verificare la variazione circadiana dei flussi emissivi.

Il sistema di campionamento utilizzato durante la campagna 2014 era leggermente diverso da quello descritto nel paragrafo precedente, il quale è il risultato dell'ottimizzazione del primo prototipo. In particolare la sacca non era inizialmente sorretta da un esoscheletro metallico a molla ma da una reticella di plastica collocata internamente. Inoltre il sistema iniziale non prevedeva la possibilità di misurare temperatura, umidità e PAR in sacca, né prevedeva la misurazione in continuo di VOC totali mediante PID.

La campagna si è svolta esclusivamente presso il sito rurale di Borgo Grotta Gigante nelle giornate del 07/08/2014, 08/08/2014, 11/08/2014 (secondo lo schema riportato in tabella 2.2), in un periodo caratterizzato da stabilità meteoclimatica, come si evince dalla scarsa varianza dei dati microclimatici raccolti (v. tabella 2.3). La deviazione standard percentuale del 40% relativa alla radiazione fotosinteticamente attiva (PAR) del mattino è attribuibile al fatto che le fasi di campionamento si sono svolte durante il sorgere del sole.

Tabella 2.2: distribuzione dei campionamenti delle specie vegetali nelle tre giornate. Nella colonna "Periodo" le sigle **m** e **p** indicano rispettivamente i campionamenti svolti all'alba e quelli svolti nelle ore centrali della giornata.

Data di campionamento	Periodo	Specie (n°repliche)				
		CC	FO	PN	QP	
07/08/2014	m	3	-	-	3	
	p	1	-	3	1	
08/08/2014	m	-	2	3	-	
	p	2	2	-	2	
11/08/2014	m	1	1	-	1	
	p	1	1	-	1	
Totale	→	8	6	6	8	28

Tabella 2.3: dati meteorologici rilevati presso BGG mediati sui tre giorni di campionamento (v. sezione “Tabelle dati” – tabella D15).

Periodo → Parametri	mattino			pomeriggio		
	media	d.s.	d.s.%	media	d.s.	d.s.%
TA (°C)	18,1	0,8	4%	28,5	1,3	5%
RH%	74,7	3,0	4%	46,9	2,7	6%
PAR ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$)	53,0	21,2	40%	1381,8	196,8	14%

2.6.2.1 Prime evidenze sperimentali sulle emissioni di BVOC

Come si evince dalla tabella 2.4 (maggiore dettaglio nella sezione “Tabelle dati” – tabelle D13 e D14) lo studio dei 28 cromatogrammi ottenuti dall’analisi dei Tenax campionati durante la campagna 2014 ha evidenziato la presenza di 20 composti tra cui l’isoprene, 11 terpeni, 5 idrocarburi alifatici e 3 composti ossigenati (in tabella 2.4A sono riportati gli analiti per i quali, disponendo delle relative rette di calibrazione, sono state possibili le quantificazioni e quindi le determinazioni dei flussi emissivi da ogni *branch* ($\text{ng}/(\text{m}^2\text{s})$ – cfr. paragrafo 2.6.4.1), mentre in tabella 2.4B sono riportati gli analiti individuati nei cromatogrammi per i quali le aree cromatografiche sono state normalizzate per la superficie fogliare di ogni *branch* campionato.

Per le specie *Cotinus coggygia* e *Pinus nigra* si sono evidenziati i cromatogrammi più ricchi soprattutto di specie terpeniche fra cui prevalgono l’ α -pinene e il limonene senza distinzioni significative fra i due momenti della giornata (celle a sfondo lilla).

Durante i campionamenti pomeridiani si osserva da parte di *Fraxinus ornus*, *Cotinus coggygia* e *Quercus pubescens* l’emissione di alcuni VOC non terpenici fra cui il dodecene, il butanolo, il *cis*-3-esen-1-olo e il corrispettivo acetato (*cis*-3-esen-1-olo acetato) (celle a sfondo rosa) che sono composti emessi dalle piante a seguito di stress meccanico.

Risulta infine particolarmente significativa l’emissione di isoprene da parte di *Quercus pubescens* nelle ore centrali della giornata (celle a sfondo verde).

Emerge dunque che queste ultime due classi di composti sono strettamente dipendenti dal periodo del giorno in cui i campionamenti sono stati svolti. Nelle ore centrali della giornata si riscontrano i valori massimi di temperatura, radiazione solare e, per contro, una riduzione dell’umidità relativa atmosferica che determinano, non solo un aumento delle emissioni di isoprene e di composti organici volatili non terpenici ma anche un aumento della conduttanza fogliare ed una riduzione del potenziale dell’acqua come si evince dalla tabella 2.5.

Tabella 2.4: A) statistiche relative ai flussi emissivi (ng/(m²s)); **B)** statistiche relative alle aree cromatografiche normalizzate per superficie fogliare per le quattro specie vegetali.

A Specie →	mattino								pomeriggio							
	PN (n = 3)		CC (n = 4)		FO (n = 3)		QP (n = 4)		PN (n = 3)		CC (n = 4)		FO (n = 3)		QP (n = 4)	
Analita:	media	d.s.														
isoprene	0	0	0	0	0	0	4	4	4	2	2	2	1	1	848	128
α-pinene	306	96	55	59	2	1	4	2	254	162	34	28	2	3	2	2
camphene	22	5	1	2	0	0	0	0	15	11	1	1	0	0	0	0
myrcene	13	5	5	6	<LOD	-	<LOD	-	17	12	13	11	<LOD	-	0	1
β-pinene	31	14	4	5	<LOD	-	0	0	46	39	8	7	0	0	0	0
3-carene	<LOD	-	0	0	<LOD	-	0	0	<LOD	-	1	1	1	1	0	0
limonene	18	4	58	59	0	0	0	0	31	19	76	87	0	1	4	8
eucaliptolo	4	1	2	2	<LOD	-	<LOD	-	9	7	5	5	<LOD	-	<LOD	-

B Specie →	mattino								pomeriggio							
	PN (n = 3)		CC (n = 4)		FO (n = 3)		QP (n = 4)		PN (n = 3)		CC (n = 4)		FO (n = 3)		QP (n = 4)	
α-phellandrene	811	277	233	251	0	0	0	0	3237	2951	309	402	0	0	0	0
γ-terpinene	622	208	98	115	0	0	0	0	1051	955	36	73	0	0	0	0
terpinolene	948	419	135	125	0	0	0	0	712	710	1800	2681	0	0	0	0
terpene1 (n.d.)	211	185	336	327	0	0	0	0	1373	626	4268	6049	0	0	0	0
decano	0	0	0	0	3	5	0	0	0	0	0	0	434	601	144	148
undecano	211	189	97	71	115	102	57	42	0	0	294	226	605	847	202	207
dodecano	0	0	20	41	0	0	0	0	0	0	234	159	501	697	156	185
decene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	378	513	179	198
dodecene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2074	1687	3465	4602	1441	1539
butanolo	0	0	150	300	20	34	0	0	0	0	197	366	1151	1758	0	0
esenolo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	365	327	2447	4093	158	187
esenilacetato	0	0	0	0	58	14	0	0	0	0	0	0	12027	19720	635	575

Tabella 2.5: statistica dei dati relativi ai parametri fisiologici rilevati durante i campionamenti (v. sezione "Tabelle dati" – tabella D15).

	Specie →	PN		CC		FO		QP	
Periodo:	parametro:	media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.
mattino	gLi (mmol/(m ² s))	118,8	4,0	129,0	30,6	95,0	49,1	121,9	34,0
	gLf (mmol/(m ² s))	109,4	22,4	123,3	10,8	91,8	4,0	90,8	35,6
	-PSI (Mpa)	0,608	0,023	0,575	0,000	0,555	0,042	0,633	0,128
pomeriggio	gLi (mmol/(m ² s))	141,3	72,0	635,2	197,2	355,9	17,5	525,8	187,0
	gLf (mmol/(m ² s))	111,8	78,8	626,2	242,5	311,8	98,4	494,3	265,9
	-PSI (Mpa)	1,525	0,000	1,822	0,053	2,745	0,071	2,013	0,113

L'effetto dello stress prodotto dal campionamento è stato valutato in base alla variazione dell'apertura stomatica delle foglie dei *branch* presi in esame misurando la conduttanza fogliare al vapor d'acqua prima e dopo il campionamento. Come si osserva in figura 2.8, non sussiste differenza significativa fra le misurazioni effettuate prima e dopo il campionamento, nemmeno nelle ore pomeridiane, quando il forte irraggiamento solare può determinare un notevole incremento termico dato dall'"effetto serra" all'interno della sacca. Ad ogni modo, a seguito di questa prima indagine conoscitiva, si è scelto di monitorare anche le condizionazioni microclimatiche "*in-branch*". Dalla stessa tabella si può anche osservare il significativo incremento di gL nella fase pomeridiana che sussiste per tutte le latifoglie ed invece non si apprezza per il pino nero.

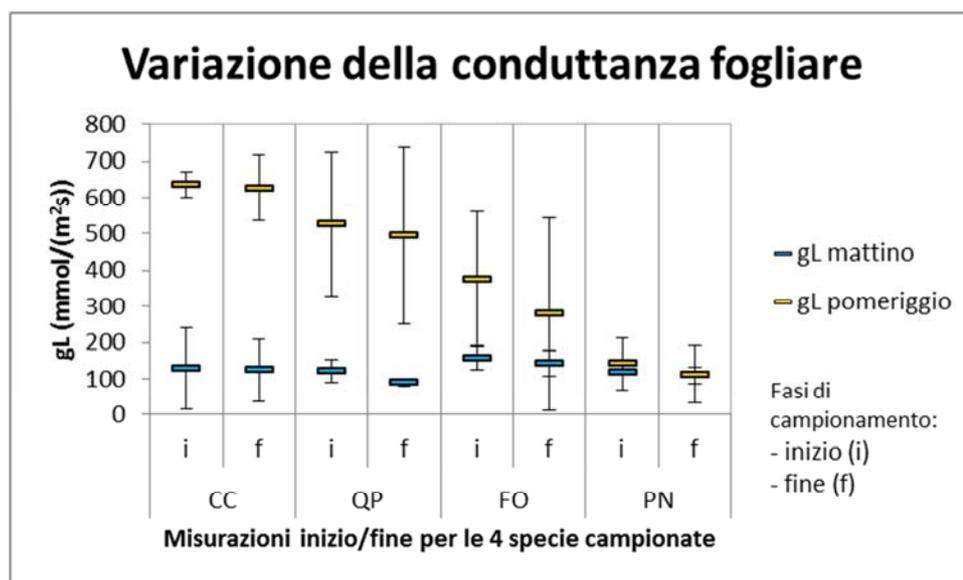


Figura 2.8: variazione della conduttanza fogliare al vapore d'acqua per le 4 specie campionate al mattino e al pomeriggio.

2.6.2.2 Osservazioni

Dopo la prima campagna di monitoraggio, svolta appositamente per validare la procedura di campionamento e avere prime evidenze sperimentali sulle emissioni da parte delle specie vegetali scelte nello specifico ecosistema, si è potuto osservare quanto segue:

- la specie *Quercus pubescens* è l'unica, fra le quattro selezionate, a dimostrare forti emissioni di isoprene all'aumentare di temperatura e radiazione solare ed è quindi stata confermata come soggetto da monitorare nelle campagne successive;
- la specie *Pinus nigra* dimostra emissione di terpeni non attiva ma dovuta alla volatilizzazione degli stessi dalla resina secreta dai tessuti vegetali. Ciò significa che, ad ogni modo, tale specie produce delle emissioni la cui intensità non è però monitorabile con la tecnica a disposizione e non risulta interessante ai fini della comprensione dei flussi emissivi circadiani ;
- la specie *Cotinus coggygria* evidenzia da una lato le stesse problematiche riscontrate per *Pinus nigra*. Tuttavia sussistono per CC emissioni di specie volatili non terpeniche durante le ore centrali della giornata dovute allo stress termico e a quello meccanico che hanno portato a programmare anche per CC ulteriori campagne di monitoraggio;
- la specie *Fraxinus ornus* non risulta una specie fortemente emissiva, per la quale, come nel caso di QP e CC, si evidenziano emissioni di composti organici volatili non terpenici nelle ore più calde della giornata che possono essere ascritti alla concomitanza dei fattori temperatura e stress meccanico (dato dal sistema di campionamento);
- si evidenzia la necessità di modificare la struttura portante della sacca e l'importanza di maneggiare con estrema cura i *branch* scelti per i campionamenti al fine di non danneggiare il fogliame ed inficiare il responso analitico;
- si è deciso di monitorare i parametri ambientali (temperatura, umidità e PAR) anche all'interno della sacca per rendicontare esattamente la condizione cui è sottoposto il *branch* in esame e di focalizzare le indagini su QP e CC.

2.6.3 OTTIMIZZAZIONE DEL SISTEMA DI CAMPIONAMENTO

Dalle osservazioni fatte in merito alla valutazione della bontà del sistema di campionamento, è emersa la necessità di produrre un sistema meno invasivo, costituito non più da una sacca sorretta da una reticella interna ma da una molla metallica adesa alla superficie esterna del Nalophan®. Questa variazione, resa disponibile per i campionamenti effettuati nell'anno 2015, ha tra l'altro determinato una miglior maneggevolezza del sistema ed una maggiore trasparenza dell'involucro isolante (v. figura 2.9).



Figura 2.9: sistema di campionamento *branch-enclosure* utilizzato nel 2014 (a sinistra) e successivamente modificato (a destra); in alto dettaglio dell'interno della sacca, munito di sonde per la misurazione dei parametri microambientali.

2.6.3.1 Valutazione dell'impatto del sistema di campionamento sulle condizioni microambientali dell'*enclosure* e fisiologiche del *branch*

Come si può osservare in figura 2.9, la sacca è stata dotata di sonde per la misurazione dei parametri microclimatici al suo interno (temperatura, umidità e PAR). Si è riscontrato un aumento considerevole di temperatura e umidità in sacca, rispetto alla temperatura ambientale, durante le ore centrali della giornata. La PAR risulta diminuita presumibilmente a causa dell'assorbimento della radiazione da parte del materiale polimerico e all'eventuale condensazione del vapore acqueo sullo stesso (v. tabella 2.6).

Tabella 2.6: statistica dei dati relativi a temperatura, umidità e PAR dentro e fuori dalla sacca di campionamento.

periodo →	mattino				pomeriggio			
parametri:	media	d.s.	Δ	scarto %	media	d.s.	Δ	scarto %
T _{amb} (°C)	16	1,80	-1	-2%	25	0,54	9	37%
T _s (°C)	15	2,53			34	3,56		
RH _{amb} (%)	65	9,58	19	29%	39	1,68	26	66%
RH _s (%)	84	4,05			65	7,24		
PAR _{amb} (μmol/(m ² s))	71	28,72	-38	-54%	1345	38,73	-126	-9%
PAR _s (μmol/(m ² s))	33	14,50			1219	277,42		

Per valutare l'eventuale stress indotto dall'*enclosure* sono stati registrati i valori di temperatura fogliare e conduttanza fogliare prima e dopo il campionamento. Questi parametri sono stati analizzati statisticamente applicando il *paired*-test di Mann-Whitney in ambiente R. A fronte di un incremento significativo della temperatura fogliare ($p\text{-value}_{\text{mattina}} = 0,0089$ e $p\text{-value}_{\text{pomeriggio}} = 0,0163$) non si osserva un aumento statisticamente significativo della conduttanza fogliare ($p\text{-value}_{\text{mattina}} = 0,8753$ e $p\text{-value}_{\text{pomeriggio}} = 0,1602$), quindi sembra che l'*enclosure* non provochi uno stress fisiologico significativo alle piante durante l'intervallo di campionamento (10 min).

Durante i campionamenti sono state anche misurate le concentrazioni di VOC totali mediante PID. Come si evince dal grafico in figura 2.10, i dati ottenuti sono risultati ben correlati con le quantità di isoprene emesse da QP (che come si vedrà determina la porzione più consistente delle emissioni) misurate per via gascromatografica e in questo caso espresse come concentrazione (ppm) in sacca (v. sezione "Tabelle dati" – tabella D18). Il PID risulta quindi indicato e rapido qualora l'interesse analitico sia volto non alla caratterizzazione speciativa dei BVOC emessi ma solo alla loro quantificazione totale.

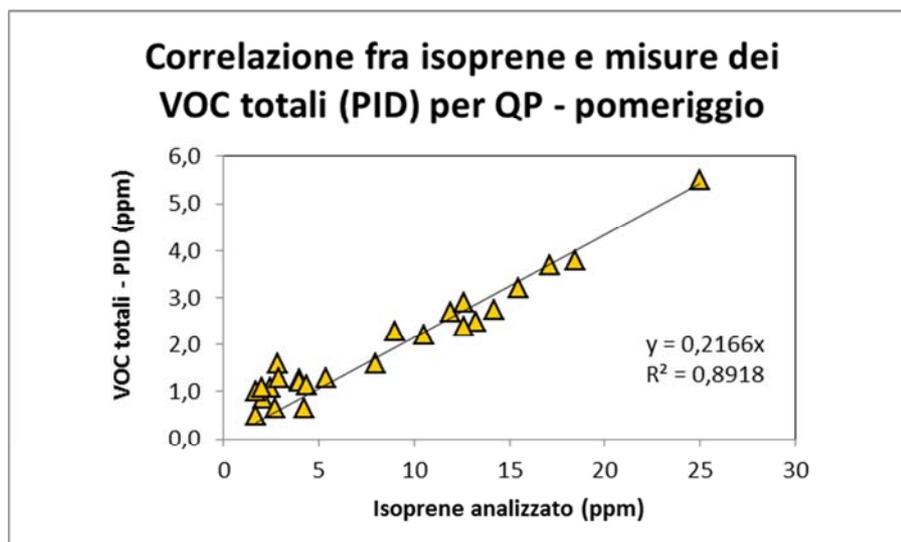


Figura 2.10: correlazione fra concentrazione di isoprene campionato mediante Tenax (espresso in ppm) e concentrazioni di VOC totali misurate mediante PID (esprese in ppm). Per aumentare la casistica, i dati riguardano i campionamenti effettuati su QP nelle ore pomeridiane durante tutte le cinque campagne di monitoraggio 2015.

2.6.3.2 Valutazione dell’impatto dell’*enclosure* sulle emissioni di BVOC dal *branch*

Per valutare il miglioramento dato dall’eliminazione della reticella di plastica all’interno della sacca è stata effettuata un’analisi multivariata dei primi dati raccolti nel 2015. Si tratta di 22 campioni raccolti durante la prima campagna 2015 (maggio), che costituisce parte di un monitoraggio esteso a tutto il periodo vegetativo 2015 (maggio – settembre), focalizzato sulla valutazione dei flussi circadiani delle emissioni delle specie CC e QP (mattino e pomeriggio) presso BGG e MV che verrà discusso nel paragrafo 2.6.4.

L’analisi estesa dei cromatogrammi ha determinato l’individuazione di 28 diverse specie chimiche (23 riconosciute con buon *matching* dalla libreria NIST08 in dotazione allo strumento, le altre identificate solo per classe chimica di appartenenza), le cui aree cromatografiche sono state normalizzate per la superficie fogliare del corrispettivo *branch* (v. sezione “Tabelle dati” – tabelle D16 e D17).

I dati raccolti sono stati sottoposti ad elaborazione statistica in ambiente R. In primo luogo è stato utilizzato il test di Mann-Whitney per stabilire quali dei 28 analiti fossero significativamente diversi ($p < 0,01$) discriminando rispetto a sito (BGG e MV), periodo (mattina e pomeriggio) e specie vegetale (CC e QP). Posto che non si sono riscontrate differenze significative fra i due siti di campionamento, le altre discriminanti hanno prodotto i dati riportati in tabella 2.7. Come già riscontrato dalle analisi del 2014, si osservano anche qui differenze significative rispetto ad isoprene ed alcuni terpeni; si riscontrano differenze significative anche

per alcune specie ossigenate, sia alifatiche che aromatiche. La discussione in merito alla variazione di tali emissioni viene rimandata alla trattazione della PCA.

Tabella 2.7: scelta delle variabili significative in base a valutazione del *p-value* calcolato con il *paired-test* di Mann-Whitney e alla frequenza di casi riscontrata per ogni variabile (N = numerosità dei dati).

Paired-test (Mann-Whitney)			Discriminante (<i>p-value</i> < 0,01)				Analiti scelti per PCA
			periodo (m/p)		specie (CC/QP)		
Parametro:	sigla	N	CC	QP	m	p	
Temperatura sacca	Ts	22	0,008	0,008			x
RH% sacca	RHs	22	0,008	0,008			x
PAR sacca	PARs	22	0,004	0,004			x
VOC tot	PIDs	22		0,010		0,009	x
Conduttanza fogliare	GLf	22	0,004	0,004			x
Temperatura foglia	TLf	22	0,008	0,007			x
Potenziale acqua (ass.)	PSI	22	0,007	0,008	0,004		x
isoprene	iso	22		0,004	0,002	0,008	x
α -fellandrene	t1	16					
α -pinene	t2	22					
terpene1	t3	11			0,003	0,007	x
limonene	t4	22			0,002	0,008	x
terpene2	t5	8					
terpene3	t6	13				0,007	x
p-cimene	t7	10			0,003		x
terpene4	t8	9					
terpene5	t9	6					
1-butanolo	ol1	22					
3-esen-1-olo	ol2	20	0,008			0,008	x
3-esen-1-olo acetato	ac1	22	0,004			0,008	x
3-esen-1-olo butanoato	ac2	5	0,004			0,007	
pentanale	al1	22		0,009			x
3-esenale	al2	22					
esanale	al3	22					
nonanale	al4	22					
decanale	al5	22	0,004				x
acetone	k1	22					
6-metil-5-epten-2-one	k2	20					
stirene	ar1	12					
fenolo	ar2	15					
benzaldeide	ar3	17					
benzenacetaldeide	ar4	6			0,010		
acetofenone	ar5	19					
benzofenone	ar6	3					
acido benzoico	ar7	21					

L'analisi delle componenti principali è stata svolta su 22 casi e 16 variabili fra cui i 9 composti chimici preselezionati fra gli iniziali 28 e 7 parametri microclimatici e fisiologici. È emerso che la prima e la seconda componente spiegano circa il 70% della varianza e di queste vengono prodotti i grafici degli *scores* e dei *loadings* riportati nelle figure 2.11 e 2.12.

Nel grafico degli *scores* si osservano distintamente i *cluster* relativi ai campionamenti mattutini (indicatori azzurri) e quelli pomeridiani (indicatori gialli), i primi si trovano nel terzo quadrante in corrispondenza del loading "RHs" (l'umidità relativa è infatti sempre statisticamente maggiore al mattino) e i secondi si trovano nella parte positiva della prima componente in corrispondenza degli altri parametri ambientali e fisiologici. Si osserva inoltre una distinzione fra i campioni pomeridiani di CC (cerchi) e QP (triangoli), i primi denotano una maggior tendenza verso i loadings degli OVOC "a15", "o12" e "ac1" mentre i secondi sono maggiormente orientati verso il loading "isoprene". In ultimo si osservano alcuni *outlier* relativi a CC che tendono verso i terpeni, collocati nel secondo quadrante; essi corrispondono ai casi in cui le foglie sono state danneggiate fino alla fuoriuscita della resina. Questa evidenza spiega anche la collocazione nel piano cartesiano del loading "PID" per il quale ci si attendeva una traiettoria confrontabile con l'isoprene, vista la forte correlazione già osservata fra i due parametri ($R^2 = 0.89$).

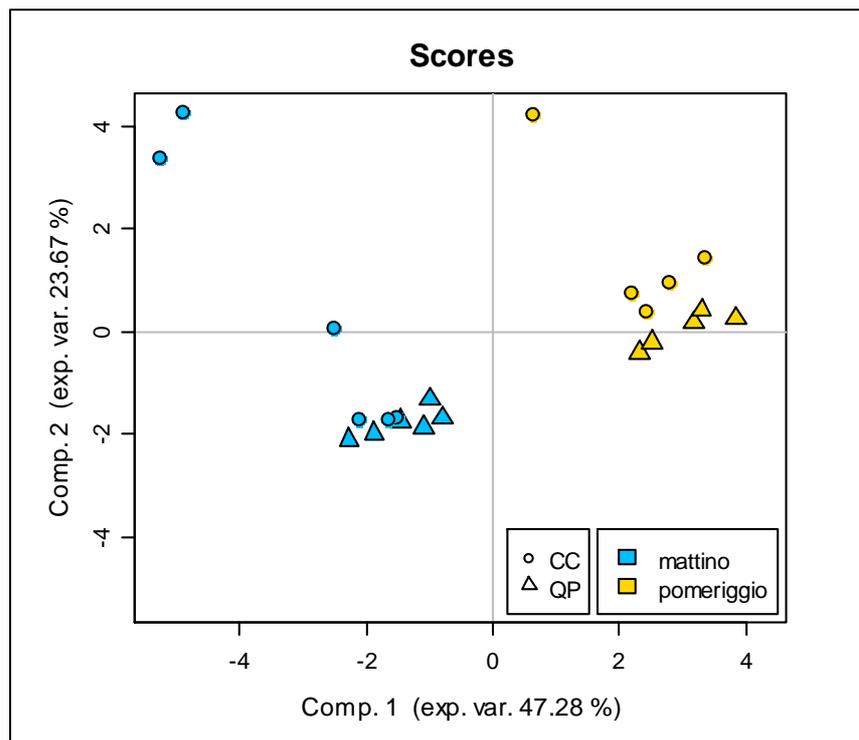


Figura 2.11: grafico degli scores della prima e seconda componente.

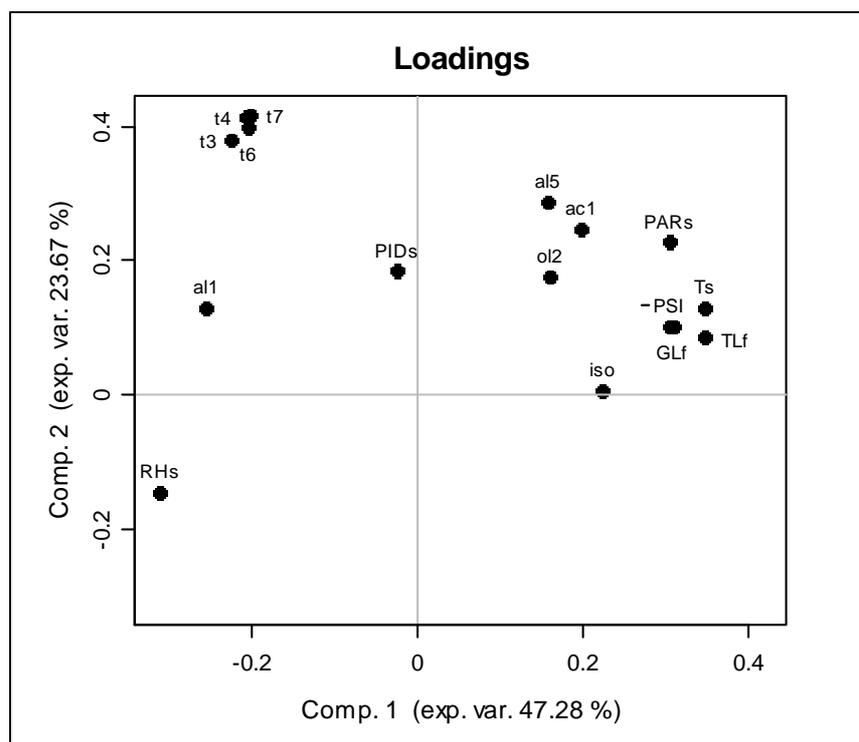


Figura 2.12: grafico dei loadings della prima e della seconda componente.

2.6.3.3 Osservazioni

In base a tutte le osservazioni fatte, si ritiene che il sistema di campionamento progettato sia utilizzabile ai fini della ricerca sulle emissioni biogeniche. Va tenuta presente l'importanza di operare con estrema perizia sui campioni vegetali selezionati per il campionamento e l'utilità del monitoraggio dei parametri microclimatici interni all'*enclosure*, date le evidenze riscontrate in merito alle variazioni non sempre trascurabili di temperatura e PAR che possono indurre risposte fisiologiche *in-branch* le quali possono a loro volta determinare un'alterazione delle emissioni di BVOC (ad es. l'isoprene è T, PAR dipendente, Guenter *et al.*, 2006).

In base alla PCA e all'attenta analisi dei dati originali relativi alle 9 specie volatili identificate come significative, si è scelto di svolgere studi ulteriori, anche di natura quantitativa, principalmente rispetto all'isoprene, per le importanti quantità prodotte da *Quercus pubescens*. Un certo interesse si è riposto anche verso le specie ossigenate (OVOC) 3-esen-1-olo e 3-esen-1-olo acetato, che rendicontano invece la risposta fisiologica delle piante alle condizioni di stress meccanico cui possono essere sottoposte anche naturalmente (es. erbivori o parassiti).

Relativamente ai terpeni, si è optato di non raccogliere ulteriori evidenze sperimentali in merito alla fisiologia del *Cotinus coggygia*; infatti, esso è risultato a tutti gli effetti una specie vegetale stoccante la cui risposta fisiologia alle variazioni ambientali si esprime in termini di emissioni di OVOC così come altre latifoglie (es. *Fraxinus ornus* come riscontrato nella campagna 2014). Questa evidenza non sottintende che l'*habitat* indagato non produca flussi emissivi terpenici, documentati anche mediante campionamenti passivi come riportato nella Parte Prima di questo lavoro. Si auspicano ulteriori studi sull'emissione di BVOC per caratterizzare estesamente la biodiversità locale con il metodo messo a punto in questo lavoro. L'evaporazione delle specie volatili della resina delle aghifoglie può in parte già rendicontare la presenza di terpeni aerodispersi, data la presenza non trascurabile di *Pinus nigra* nella macchia carsica. In ultimo, si tenga presente che anche in natura si possono verificare condizioni di stress meccanico tali da determinare il danneggiamento del fogliame, come ad esempio il vento e la presenza di erbivori o parassiti che possono intaccare l'integrità delle piante.

2.6.4 CAMPAGNE DI MONITORAGGIO 2015

A fronte di quanto evidenziato finora, si è scelto di procedere allo studio dei flussi emissivi circadiani prodotti dall'habitat carsico durante l'intero periodo vegetativo 2015. Per la precisione si è scelto di monitorare le emissioni di isoprene da parte di QP in quanto precedentemente identificato come principale fonte di isoprene nell'area carsica vegetata a querceti. In più si è parallelamente svolto il monitoraggio del CC per una maggior comprensione delle emissioni di tale specie vegetale, altrettanto diffusa nell'area carsica. Va riportato che non è sempre stato possibile individuare giornate di campionamento ottimali, infatti, nei mesi di maggio giugno e luglio le condizioni meteo sono state caratterizzate da alta pressione e assenza di piogge anche nei giorni precedenti al campionamento invece nelle sessioni di agosto e settembre si sono riscontrati piovachi nei giorni adiacenti e comunque un'alternanza di sole e nubi che, come si vedrà, ha influenzato i campionamenti.

Nella tabella 2.8 viene schematizzato il piano di monitoraggio seguito che ha previsto le analisi chimiche e fisiologiche di 104 campioni. In appendice sono riportati i dati ambientali e fisiologici degli esemplari campionati nonché le quantificazioni di isoprene, 3-esen-1-olo e 3-esen-1-olo acetato. Queste ultime verranno discusse qui di seguito.

Tabella 2.8: Schema riassuntivo delle campagne 2015.

Campagna (mese)	Data di campionamento	Periodo		Specie (n°repliche)	
		Luogo	↓	CC	QP
1 (maggio)	12/05/2015	BGG	m	3	3
			p	2	2
	13/05/2015	MV	m	3	3
			p	3	3
2 (giugno)	08/06/2015	BGG	m	3	3
			p	2	2
	09/06/2015	MV	m	2	2
			p	2	2
3 (luglio)	14/07/2015	BGG	m	3	3
			p	3	3
	15/07/2015	MV	m	3	3
			p	3	3
4 (agosto)	06/08/2015	BGG	m	3	3
			p	3	3
	07/08/2015	MV	m	3	3
			p	3	3
5 (settembre)	03/09/2015	BGG	m	2	2
			p	2	2
	02/09/2015	MV	m	2	2
			p	2	2

2.6.4.1 Valutazione quantitativa dei flussi emissivi dai *branch*

Per poter calcolare il flusso emissivo (F_s) di ogni *branch* campionato (dove la *s* in pedice fa riferimento ad una determinata specie vegetale – in questo caso QP e CC) è necessario conoscere:

- la quantità assoluta di analita campionato (per questo sono state utilizzate le rette di calibrazione preparate a partire da 5 standard a concentrazione nota e crescente; la registrazione delle rispettive aree ha consentito di produrre rette di regressione in cui interpolare le aree dei campioni incogniti ed ottenerne la quantità espressa in ng);
- la portata della pompa aspirante a 200 mL/min;
- il volume d'aria campionato (sempre un litro);
- la superficie fogliare del *branch* campionato (misurata mediante scansione delle foglie e analisi delle immagini digitalizzate).

F_s si calcola infatti mediante la seguente formula che serve a determinare i nanogrammi di VOC emessi ogni secondo da un metro quadrato di superficie fogliare (ng/(m²s)):

$$F_s = \frac{\text{quantità di composto (ng)} \cdot \text{portata pompa (L/s)}}{V \text{ aria campionata (1L)} \cdot \text{superficie fogliare (m}^2\text{)}}$$

I flussi emissivi così calcolati per ognuno dei tre analiti, riportati nella sezione “Tabelle dati” – tabella D18, sono stati in primo luogo trattati statisticamente in ambiente R per determinare eventuali differenze significative fra specie (CC e QP), sito (BGG e MV) e periodo di campionamento (m e p); sono stati calcolati i *p-value* (v. tabella 2.9) mediante il test di Mann-Whitney eseguito per campioni accoppiati. Si notano differenze significative fra specie e periodo relativamente all'isoprene, come atteso, ma anche relativamente al 3-esen-1-olo acetato. L'emissione di 3-enen-1-olo non è distinguibile per specie ma risulta significativamente diversa fra i due momenti della giornata. Non sussistono invece differenze significative tali da discriminare i due siti di campionamento.

Tabella 2.9: *p-value* calcolati per le tre specie chimiche indagate, distinguendo per specie, sito e periodo.

<i>p-value</i>	specie	sito	periodo
iso	5,7E-06	0,126	1,2E-07
ol2	0,543	0,526	2,2E-06
ac1	9,2E-04	0,274	2,3E-06

In base a queste evidenze, sono stati calcolati i flussi emissivi mediati sull'intero periodo di campionamento che vengono riportati in tabella 2.10. Come si vede, i flussi emissivi sono risultati essere dell'ordine dei $\text{ng}/(\text{m}^2_{\text{foglia}\cdot\text{s}}$) nelle prime ore del giorno e delle centinaia di $\text{ng}/(\text{m}^2_{\text{foglia}\cdot\text{s}}$) nelle ore centrali per quanto riguarda le emissioni di isoprene da QP, mentre per gli altri due analiti le emissioni risultano modeste. Si deduce quindi che le emissioni di isoprene da QP sono quelle determinanti per il bilancio totale del flusso di BVOC emesso dall'intero ecosistema indagato.

Tabella 2.10: flussi emissivi medi di BVOC indagati distinti per specie e periodo.

periodo	specie	statistica	ol2	ac1	iso
mattino	CC	media	0,01	0,48	0,15
		d.s.	0,03	1,06	0,55
		n	27	27	27
	QP	media	0,02	0,04	7,97
		d.s.	0,05	0,07	7,48
		n	27	27	27
pomeriggio	CC	media	0,94	8,14	0,26
		d.s.	2,01	14,17	0,28
		n	22	22	22
	QP	media	0,88	1,98	505,14
		d.s.	1,49	3,70	337,76
		n	22	22	25

2.6.4.2 Alcune considerazioni sulle emissioni di OVOC

Come noto, alcune specie chimiche vengono emesse dalle piante a seguito di stress meccanico (Geervliet *et al.*, 1997; Turlings *et al.*, 1998; Kessel e Baldwin, 2001). Tale fenomeno si evidenzia molto bene dai dati raccolti in tabella 2.11 dove vengono confrontati i flussi emissivi di 3-esen-1-olo e 3-esen-1-olo acetato ottenuti nel 2014 e nel 2015. Si osserva infatti una riduzione di un ordine di grandezza che è conseguenza diretta del miglioramento apportato al sistema di campionamento ed alla procedura operativa. Oltre a questo, si osserva che le concentrazioni maggiori risultano nelle ore centrali della giornata e ciò può essere spiegato considerando l'aumento della volatilità dei VOC all'aumentare della temperatura. Infine si osserva che *Cotinus coggygria* presenta flussi significativamente maggiori rispetto a *Quercus pubescens*; ciò può essere spiegato considerando che le foglie di CC sono più tenere rispetto a QP e quindi più facilmente danneggiabili.

Tabella 2.11: confronto fra i flussi emissivi di OVOC individuati nel 2014 e nel 2015.

campagna del →		2014 (n = 4 per cluster)				2015 (n = cfr. tab.MMM)			
Periodo ↓	Specie ↓	ol2		ac1		ol2		ac1	
		media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.
mattino	CC	0,01	0,01	0,95	1,06	0,01	0,03	0,48	1,06
	QP	0,01	0,02	0,09	0,07	0,02	0,05	0,04	0,07
pomeriggio	CC	22,29	18,92	45,54	36,31	0,94	2,01	8,14	14,17
	QP	8,91	7,13	21,30	19,75	0,88	1,49	1,98	3,70

2.6.4.3 Valutazione dei flussi emissivi di isoprene

Come già evidenziato, le emissioni di isoprene sono state ricondotte in massima parte a *Quercus pubescens* mentre sono risultate trascurabili quelle di *Cotinus coggygria*. Le sue emissioni equivalgono infatti ad appena il 2% rispetto alle emissioni all'alba di QP e si riducono allo 0,1% rispetto alle emissioni pomeridiane di QP dato l'aumento del flusso emissivo di isoprene nelle ore centrali della giornata di quasi due ordini di grandezza. Per questo motivo si è scelto di elaborare solo i dati relativi a *Quercus pubescens* per la determinazione dei flussi di isoprene dall'habitat (F_H).

Per poter determinare F_H è necessario conoscere F_s ed altri parametri che sono:

- il *leaf area index* (LAI_s) cioè la superficie specifica caratteristica per ogni specie vegetale. Essa è espressa come m^2 di superficie fogliare su m^2 di superficie di suolo. La sua determinazione sperimentale è alquanto laboriosa ma esistono dati di letteratura che indicano il LAI di QP pari a $4,5 m^2_{\text{foglia}}/m^2_{\text{suolo}}$ (Bréda, 2003);
- la copertura specie-specifica (C_s) all'interno dell'habitat studiato, che nel presente caso di studio è stata determinata per QP a seguito di rilevamenti su campo ed è risultata pari al 40% presso BGG e al 50% presso Monte Valerio in base alla scala Braun-Blanquet.

In generale, per l' i -esima specie chimica emessa (nel qual caso l'isoprene), F_H^i si calcola mediante la seguente formula:

$$F_H^i = \sum_{s=1}^n (F_s \cdot LAI_s \cdot C_s)$$

dove, come si può osservare è possibile sommare il contributo di tutte le n -specie emissive (che nel presente caso di studio sono limitate al solo contributo di QP).

I flussi emissivi di isoprene prodotti dagli habitat indagati sono riportati in tabella 2.12 ed espressi graficamente nelle figure 2.13 e 2.14 dove gli istogrammi mostrano rispettivamente l'andamento mattutino e pomeridiano nei due siti, durante i cinque mesi di campionamento.

Tabella 2.12: flussi emissivi di isoprene ($\text{ng}/(\text{m}^2\text{s})$) stimati per gli habitat di BGG e MV (F_H) a partire dai flussi emissivi per superficie fogliare (F_s) distinti per mese e periodo di campionamento.
(v. sezione "Tabelle dati" – tabella D18)

[Anno] mese	periodo →	mattino				pomeriggio			
	Sito ↓	F_s		F_H		F_s		F_H	
		media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.
[2015]:									
maggio	BGG	4,2	2,8	7,5	5,1	92,7	10,7	166,8	19,2
	MV	10,7	8,2	24,1	18,4	115,7	22,7	260,3	51,1
giugno	BGG	4,5	4,5	8,0	8,1	653,7	42,3	1176,7	76,1
	MV	10,7	6,9	24,1	15,6	662,4	199,1	1490,3	448,0
luglio	BGG	9,6	5,9	17,2	10,6	899,3	207,8	1618,7	374,1
	MV	11,2	9,7	25,2	21,8	865,5	181,8	1947,3	408,9
agosto	BGG	5,1	3,0	9,2	5,5	464,6	251,5	836,3	452,7
	MV	13,4	16,8	30,2	37,9	247,8	69,2	557,6	155,6
settembre	BGG	24,1	15,6	24,1	15,6	426,0	456,7	766,8	822,1
	MV	24,1	15,6	24,1	15,6	590,1	472,5	1327,8	1063,1
[2014]:									
agosto	BGG	4,4	4,2	7,9	7,5	848,3	127,7	1527,0	229,8

Da essi si osserva:

- una differenza significativa fra i due momenti della giornata (già ampiamente discussa);
- valori tendenzialmente sempre maggiori presso il sito periurbano sebbene la deviazione standard considerevole renda questi dati statisticamente non distinguibili (valutazione svolta anche mediante *paired-test* di Mann-Whitney); ad ogni modo questa evidenza è riconducibile alla maggior presenza di QP presso MV (50% contro 40%);
- una fase incrementale dei flussi emissivi durante i primi tre mesi di campionamento ed una successiva decrescita in linea con i dati di letteratura (Steinbrecher *et al.*, 2009);
- un dato anomalo riscontrato per agosto 2015, soprattutto nelle fasi pomeridiane, che può essere dovuto alla variabilità meteo-climatica riscontrata durante il periodo di campionamento; se si osserva però il dato relativo al flusso emissivo di isoprene misurato nell'agosto 2014 (barra rosa) esso è esattamente in linea con il *trend* atteso;
- in generale valori confrontabili con altri dati riscontrati in letteratura (Seufert, 1995).

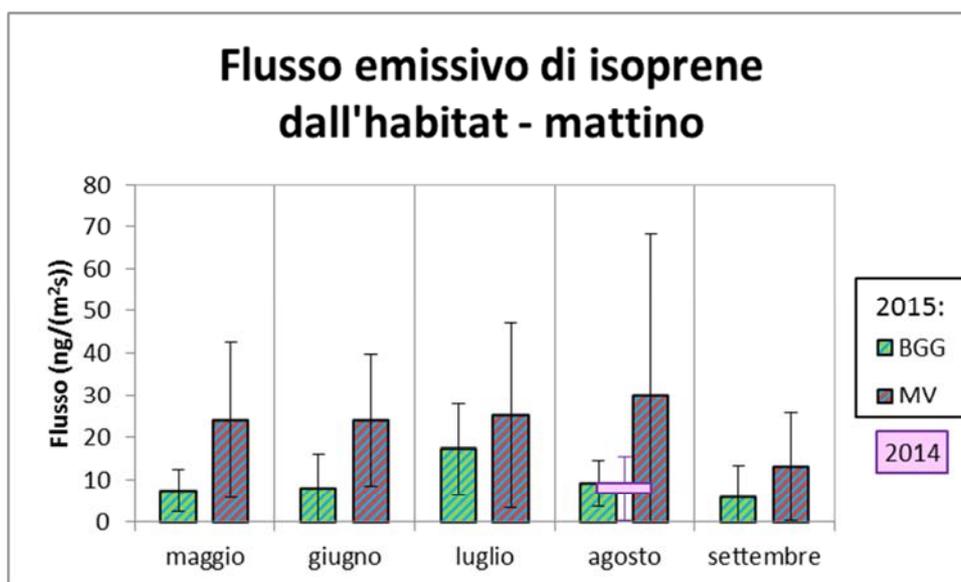


Figura 2.13: flusso emissivo di isoprene prodotto dagli habitat di BGG e MV (dati 2015 e 2014) all'alba.

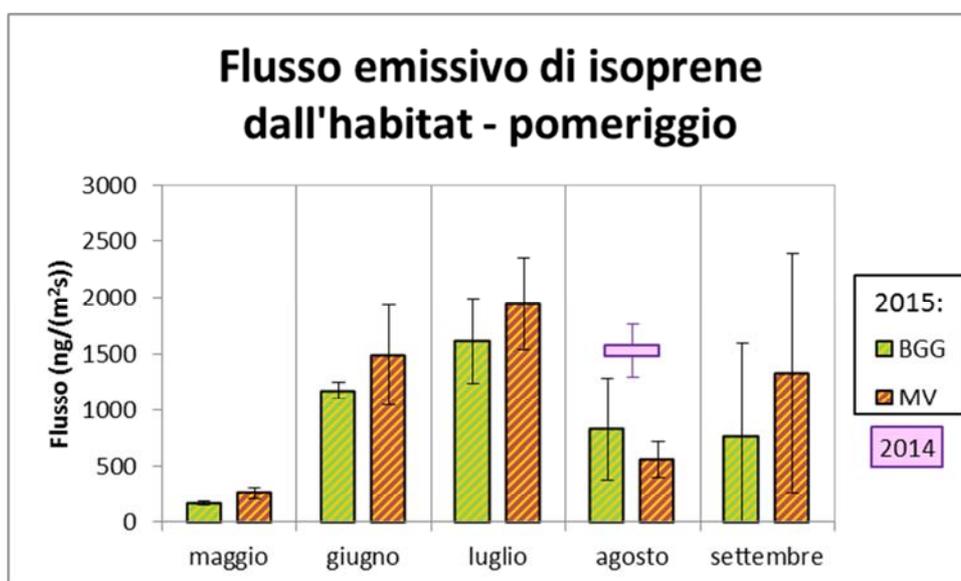


Figura 2.14: flusso emissivo di isoprene prodotto dagli habitat di BGG e MV (dati 2015 e 2014) al pomeriggio.

2.6.4.4 Valutazione della superficie fogliare specifica per CC e QP

A seguito dell'alto numero di dati raccolti nel 2015 per le specie vegetali CC e QP, con particolare riferimento alla valutazione delle superfici e masse secche fogliari (v. sezione "Tabelle dati" - tabella D20), è stato possibile calcolare il valore medio delle superfici fogliari specifiche che vengono proposte come pari a $121 \pm 44 \text{ cm}^2/\text{g}$ per CC e $114 \pm 25 \text{ cm}^2/\text{g}$ per QP (le masse fogliari specifiche risultano invece rispettivamente pari a $96 \pm 47 \text{ g}/\text{m}^2$ e $94 \pm 31 \text{ g}/\text{m}^2$).

2.6.5 ALTRE SPECIE CAMPIONATE

Durante le campagne di monitoraggio 2015 sono stati anche svolti, con finalità esplorative, alcuni campionamenti, esclusivamente diurni, su altre specie autoctone (*Carpinus orientalis*) nonché su specie vegetali infestanti quali *Robinia pseudoacacia* e *Ailantus spp.*; per quest'ultimo sono stati svolti campionamenti su esemplari di età diverse in quanto vi è evidenza sperimentale della particolare odorosità degli esemplari più giovani (Nardini A. e Altobelli A. – comunicazione personale).

I campionamenti sono stati effettuati nei giorni 11 e 12 agosto 2015 durante i quali si sono registrate temperature medie diurne di 35°C, umidità del 30% e PAR di 1100 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$.

Anche in questo caso, oltre ai campioni di BVOC, sono stati raccolti tutti i parametri microclimatici e fisiologici delle piante esaminate riportati nella tabella 2.13.

Tabella 2.13: parametri ambientali e fisiologici rilevati durante i campionamenti di *Carpinus orientalis*, *Ailantus spp.* e *Robinia pseudoacacia*.

Parametri:	<i>Carpinus orientalis</i>	<i>Ailantus</i> adulto	<i>Ailantus</i> giovane	<i>Robinia pseudoac.</i>
Ts (°C)	40	45	41	43
RHs (%)	42	89	77	45
PARs ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$)	500	920	910	950
PIDs (ppm)	0,6	0,5	0,5	1,3
gLi ($\text{mmol}/(\text{m}^2\text{s})$)	28	793	1037	35
TII (°C)	35	32	30	34
gLf ($\text{mmol}/(\text{m}^2\text{s})$)	27	766	1424	37
TIf (°C)	36	40	31	36
-PSI (MPa)	4,9	2,4	2,1	3,0

2.6.5.1 *Carpinus orientalis*

Tale specie vegetale risulta molto diffusa all'interno della biodiversità riscontrata sul monte Valerio e si trova preferenzialmente nel sottobosco (da cui la minor PAR registrata). Si osserva una bassa conduttanza fogliare ed un elevato potenziale dell'acqua riconducibili a carenza idrica. Per *Carpinus orientalis* non si evidenziano emissioni considerevoli di BVOC.

2.6.5.2 *Ailantus spp.*

Tale specie vegetale dimostra un'elevata conduttanza fogliare e un minor potenziale dell'acqua. Non si evidenziano emissioni di BVOC considerevoli né differenze fra esemplare adulto e giovane. La mancanza di riscontri rispetto all'effettiva odorosità di tale specie vegetale può essere spiegata in più modi:

- le specie volatili odorigene possono avere caratteristiche chimiche tali da non essere trattenute dal sistema di captazione dei VOC e/o possono avere una volatilità tale da non essere individuate col metodo gascromatografico messo a punto;
- le specie volatili odorigene possono degradarsi per reazione col sistema di campionamento e/o analisi. Questo è tipicamente il caso dei composti solforati (notoriamente molto odorigeni) che tendono a reagire con le superfici metalliche e richiedono dunque appositi sistemi di analisi non impiegati nel presente caso di studio;
- le specie volatili odorigene possono avere una soglia di percezione olfattiva molto bassa, cioè la concentrazione che serve per produrre uno stimolo sensoriale è molto bassa (dell'ordine dei ppt), tale da rimanere al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

2.6.5.3 *Robinia pseudoacacia*

Tale specie vegetale, ritenuta ancora alloctona "invasiva" nella maggior parte delle regioni italiane, risultata essere un forte emettitore di isoprene, così come riscontrato in letteratura (Chaparro e Terradas, 2009). I flussi emissivi prodotti da RP sono confrontabili con quelli di QP (in ambo i casi dell'ordine dei $400 \text{ ng}/(\text{m}^2_{\text{foglia}}\text{s})$ nel mese di agosto) e quindi risultano determinanti nel computo totale dei flussi emissivi rispetto ad un habitat in cui la sua copertura è significativa; è questo il caso di molte zone in cui l'intervento dell'uomo, diretto (piantumazione) o indiretto (scavi, riporto di suolo), ha determinato nel tempo uno squilibrio ecosistemico e, attraverso complesse dinamiche di competizione o predazione, la perdita della biodiversità locale a favore delle specie più resistenti ed infestanti fra cui appunto la robinia (IUCN, 2000; Scalera, 2006).

2.7 CONCLUSIONI

In questa parte della tesi si è presentata una procedura che impiega una *branch enclosure*, efficace e di impiego relativamente agevole, per caratterizzare le emissioni di composti organici volatili dalla vegetazione, con controllo di parametri fito-fisiologici. Si sono raccolti dati sulle emissioni da piante significative per la vegetazione del Carso Triestino, focalizzando infine le indagini sull'isoprene, che viene prodotto in quantità importanti da *Quercus pubescens* ma anche da *Robinia pseudoacacia*. Essendo stata rilevata la copertura di specie vegetali per aree carsiche con diversa composizione dei suoli (a calcare e a *flysch*) e copertura vegetale è stato quindi possibile produrre stime per le emissioni di isoprene dall'habitat considerato, per condizioni mattutine e pomeridiane, apprezzando un'evoluzione mensile, correlata a variabili meteorologiche. Questi dati sperimentali verranno confrontati con stime modellistiche generate dal modello computazionale NEMO, che si attende siano disponibili in tempi brevi.⁵ Il metodo di indagine proposto, che consente di determinare BVOC precursori dell'ozono troposferico, potrà essere impiegato anche nella selezione di essenze debolmente emettitrici da impiegare nella piantumazione di verde pubblico, al fine di minimizzare la formazione di specie gassose e solide indesiderate.

⁵ Le stime computazionali sono attese nell'arco di marzo 2016, nell'ambito di una collaborazione con lo *spin off* dell'Università degli Studi di Genova PM-TEN.

2.8 BIBLIOGRAFIA

Altimir, N., Kolari, P., Tuovinen, J. P., Vesala, T., Back, J., Suni, T., Kulmala, M., Hari, P., **2006**. "Foliage surface ozone deposition: a role for surface moisture?". *Biogeosciences*, 3, 1-20.

Ashmore, M. R., **2005**. "Assessing the future global impacts of ozone on vegetation". *Plant, Cell and Environment*, 28, 949-964.

Benjamin, M. T., Winer, A. M., **1998**. "Estimating the ozone - forming potential of urban trees and shrubs". *Atmospheric Environment*, 32, 53-68.

Bréda, N. J. J., **2003**. "Ground-based measurements of leaf area index: a review of methods, instruments and current controversies". *J. Experimental Botany*, 54, 2403-2417.

Calfapietra, C., Fares, S., Loreto, F., **2009**. "Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone". *Environmental Pollution* 157, 1478-1486.

Calfapietra, C., Fares, S., Manes, F., Morani, A., Sgrigna, G., Loreto, F., **2013**. "Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environmental Pollution*, 183, 71-80.

Cane, D. E., **1999**. "Sesquiterpene biosynthesis: cyclization mechanism". In *Comprehensive Natural Products: Isoprenoids Including Carotenoids and Steroids*. Pergamon Press, Oxford, 2, 155-200.

Carter, W. P. L., **1994**. "Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds". *Journal of Air Waste Management Association*, 44, 881-899.

Chaparro, L., Terradas, J., **2009**. "Ecological Services of Urban Forest in Barcelona". *Report Commissioned for: Ajuntament de Barcelona*.

Chenet, T., **A. A. 2011-2012**. "Alcani alifatici ed idrocarburi policiclici aromatici nel particolato atmosferico in un sito di background della provincia di Trieste". Tesi triennale in chimica, UNITS.

Cortesero, A. M., stapel, J. O., Lewis, W. J., **2000**. "Understanding and manipulating plant attributes to enhance biological control". *Biological Control*, 17, 35-49.

Derwent, R. G., **1996**. "EPAQS Recommendations - Can They Be Implemented?. In: *Proceedings of the 63rd National Society for Clean Air*, Environmental Protection Conference and Exhibition National Society for Clean Air, Brighton.

Dicke, M., Sabelis, M. W., Takabayashi, J., Bruin, J., Posthumus, M. A., **1990**. "Plant strategies of manipulating predator-prey interactions through allelochemical: prospects for application in pest control". *J. Chem. Ecol.*, 16, 3091-3118.

Dizengremel, P., Vaultier, M. N., Le Thiec, D., Cabanè. M., Bagard, M., Gérard, D., Gérard, J., Dghim, A. A., Richet, N., Afif, D., Pireaux, J. C., Hasenfrantz-Sauder, M. P., Jolivet, Y., **2012**. "Phosphoenolpyruvate is at the crossroads of leaf metabolic responses to ozone stress". 195(3), 512-517.

Dudareva, N., Negre, F., Nagegowda, D. A., Orlova, I., **2006**. "Plant volatiles: recent advances and

future perspectives". *Crit. Rev. Plant. Sci.*, 25, 417-440.

Dudareva, N., Pichersky, E., Gershenzon, J., **2004**. "Biochemistry of Plant Volatiles" *Plant. Physiol.*, 135, 1893-1902.

Ermano, M., **A. A. 2013-2014**. "Metodi di valutazione di composti biogenici volatili dalla vegetazione". Tesi triennale in Chimica, UNITS.

Fall, R., **1999**. "Biogenic emissions of volatile compounds from higher plants, Reactive hydrocarbons in the atmosphere". C. N. Hewitt, Ed., *Academic Press.*, 41-94.

Fares, S., Barta, C., Ederli, L., Ferranti, F., Pasqualini, S., Reale, L., Brilli, F., Tricoli, D., Loreto, F., **2006**. "Impact of high ozone on isoprene emission and some anatomical and physiological parameters of developing *Populus alba* leaves directly or indirectly exposed to the pollutant". *Physiologia Plantarum*, 128, 456-465.

Fares, S., McKay, M., Holzinger, R., Goldstein, A. H., **2010b**. "Ozone fluxes in a *Pinus ponderosa* ecosystem are dominated by non-stomatal processes: evidence from long-term continuous measurement". *Agricultural and Forest Meteorology*, 150, 420-431.

Farmer, E. E., Ryan, C.A., **1990**. "Interplant communication: airborne methyl jasmonate induces synthesis of proteinase inhibitors in plant leaves". *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 87, 7713-7716.

Farmer, E.E., Ryan, C.A., **1990**. "Interplant communication: airborne methyl jasmonate induces synthesis of proteinase inhibitors in plant leaves". *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 87, 7713-7716.

Fensenfeld, F., Calvert, J., Goldan, P., Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Lamb, B., Liu, S., Trainer, M., Westberg, H., Zimmermann, P., **1992**. "Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry". *Global Biogeochemical Cycles*, 6, 389-430.

Finlayson, B. J., Pitts, Jr., J. N., **1999**. "Chemistry of the Lower and Upper Atmosphere, Theory Experiments and Applications". *Academic Press*, San Diego, USA.

Fuentes, J.D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T.D., Stockwell, W., **2000**. "Biogenic Hydrocarbons in the atmospheric boundary Layer: a Review". *Bulletin of American Meteorological Society*, 81, 1537-1570.

Geervliet, J. B. F., Posthumus, M. A., Vet, L. E. M., Dicke, M., **1997**. "Comparative analysis of headspace volatiles from different caterpillar-infested or uninfested food plants of *Pieris* species". *J. Chem. Ecology*, 23, 2935-2954.

Ghirardello, G., **A. A. 2011-2012**. "Composti volatili e composizione del particolato atmosferico in un sito del Carso Triestino". Tesi magistrale in Biologia Ambientale.

Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., Wang, X., **2012**. "The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions". *Geosci. Model Dev.*, 5, 1471-1492.

Guenther, A. B., Karl, T., Harley P., Wiedinmyer, C., Palmer, P., Geron, C., **2006**. "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)". *Atmos.Chem. Phys.*, 6, 3181-3210.

Guenther, A. B., Zimmerman, P., Klinger, L., Greenberg, J., Ennis, C., Davis, K., Pollok, W., Westberg, H., Allwine, G., Geron, C., **1996**. "Estimates of regional natural organic compound fluxes from enclosure and ambient measurements". *J. Geophys. Res.*, 101, 1345-1359.

Harley, D.T., Swanson, S., Graham, L. E., Sharkey, T.D., **1999**. "Evolutionary significance of isoprene emission from mosses". *Amer. J. Bot.*, 31, 157-166.

Hatanaka, A., **1993**. "The Biogenesis of green odor by green leaves". *Phytochemistry*, 34, 1201-1218.

Helming, D., **1999**. "Air analysis by gas chromatography: a review". *J. Chromatog.*, 843, 129-146.

Hewitt, C. N., Karl, T., Langford, B., Owen, S. M., Possell, M., **2011**. "Quantification of VOC emissions rates from the biosphere". *Trends in Analytical Chemistry*, 30(7), 937-944.

Hills, A.J., Zimmerman, P., **1990**. "Isoprene measurement by ozone-induced chemiluminescence". *Anal. Chem.*, 62, 1055-1060.

Hunter, M. D., **2001**. "Effects of elevated atmospheric carbon dioxide on insect-plant interaction". *Agricultural and Forest Entomology*, 3, 153-159.

Isidorov, V., **1994**. "Volatile Emission of Plants: Composition, Emission Rate, and Ecological Significance". *Alga, St. Petersburg University Press*, 178.

IUCN, **2000**. "IUCN Guidelines for the prevention of biodiversity loss due to biological invasion". Approvato dal Consiglio dell'IUCN (Febbraio 2000).

Kessler, A., Baldwin, I. T., **2001**. "Defensive function of herbivore-induced plant volatile emissions in nature". *Science*, 291, 2141-2144.

Koyama, T., Ogura, K., **1999**. "Isopentenyl diphosphate isomerase and phenyltransferase". In *Comprehensive Natural Products: Isoprenoids Including Carotenoids and Steroids. Pergamon Press, Oxford*, 2, 69-96.

Langenheim, J.H., **1994**. "Higher plant terpenoids: A phyto-centric overview of their ecological roles". *J. Chem. Ecol.*, 20, 1223-1280.

Laohawornkitkul, J., Taylor, E. J., Paul, D. N., Hewitt, N. C., **2009**. "Biogenic volatile organic compounds in the Earth System". *New Phytologist*. 183, 27-51.

Lee, A. J., **1998**. "Unintentional experiments with terrestrial ecosystems: ecological effects of sulphur and nitro-pollutants". *J. Ecol.*, 86, 1-12.

Lerdau, M., Guenther, A., Monson, R., **1997**. "Plant production and emission of volatile organic compounds". *BioScience*, 47, 373-383.

- Lerdau, M., Litvak, M., Monson, R., **1994a**. "Plant chemical defense: monoterpene and the growth-differentiation balance hypothesis". *Trends Ecol. Evol.*, 9, 58-61.
- Lerdau, M., Matson, P., Fall, R., Monson, R., **1995**. "Ecological controls over monoterpene emission from Douglas". *Ecology*, 76, 2640-2647.
- Lewis, W. J., van lenteren, J. C., Phatak, S. C., Tumlinson, J. H. III, **1997**. "A total system approach to sustainable pest management". *Proceedings of National Academy of science USA*, 94, 12243-12248.
- Liang, P. H., Ko, T. P., Wang, A. H. J., **2002**. "Structure, mechanism and function of prenyltransferase". *Eur. J. Biochem.*, 209, 3339-3354.
- Loreto, F., Pinelli, P., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., **2004**. "¹³C labelling reveals chloroplastic and extra-chloroplastic pools of dimethylallyl pyrophosphate and their contribution to isoprene formation". *Plant Physiology* 135, 1903-1907.
- MacDonald, R. C., Fall, R., **1993a**. "Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere". *Atmos. Environ.*, 27, 1709-1713.
- Matyssek, R., Bytnerowicz, A., Karlsson, P. E., Paoletti, E., Sanz, M., Schaub, M., Wieser, G., **2007**. "Promoting the O₃ flux concept for european forest trees". *Environmental Pollution*, 146, 587-607.
- Nemecek-Marshall, M., MacDonald, R.C., Franzen, J.J., Wojciechowski, C.L., Fall, R., **1995**. "Methanol emission from leaves. Enzymatic detection of gas-phase methanol and relation of methanol fluxes to stomatal conductance and leaf development". *Plant Physiol.*, 108, 1359-1368.
- Nowak, D. J., Civerolo, K. L., Rao, S. T., Sistla, S., Luley, C. J., Crane, D. E., **2000**. "A modeling study of the impact of urban trees ozone". *Atmospheric Environment*, 34, 1601-1613.
- Penuelas, J., Estiarte, M., **1998**. "Can elevated CO₂ affect secondary metabolism and ecosystem function?". *Trends Ecol. Evol.*, 13, 20-24.
- Penuelas, J., Lluissà, J., **1999**. "Seasonal emission of monoterpenes by the Mediterranean *Quercus ilex* in field conditions. Relations with photosynthetic rates, temperature and volatility". *Physiol. Plant.*, 105, 641-647.
- Penuelas, J. Lluissà, J., Estiarte, M., **1995**. "Terpenoids: a plant language". *Trends Ecol. Evol.*, 10, 289.
- Plewka, A., Gnauk, T., Bruggemann, E., Herrmann, H., **2006**. "Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany". *Atmos. Environ.*, 40, S103-S115.
- Poldini, L., **1989**. "La vegetazione del Carso isontino e triestino". *Ed. Lint*, 318, Trieste.
- Poldini, L., Vidali, M., Zanatta, K., **2002**. "La classe *Rhamno-Prumeteain* Friuli Venezia Giulia e territori limitrofi". *Fitosociologia*, 39, 29-56.
- Poupkou, A., Giannaros, T., Markakis, K., Kioutsoukis, I., Curci, G., Melas, D., Zerefos, C., **2010**. "A model for European Biogenic Volatile Organic Compound emissions: Software development and

first validation". *Environmental Modelling & Software*, 25, 1845–1856.

Rascio, N., Carfagna, S., Esposito, S., La Rocca, N., Lo Gullo, M. A., Trost, P., Vona, V. "Elementi di Fisiologia Vegetale". *Edises*, ISBN: 978-88-7959-710-4.

Rudich, Y., Talukdar, R., Burkholder, J. B., Ravinshankara, A. R., **1995**. "Reaction of methylbutenol with hydroxyl radical: Mechanism and atmospheric implications". *J. Phys. Chem.*, 99, 188-194.

Ruzika, L., **1953**. "Isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds". *Experientia*, 9, 357-367.

Salom, S., Hobson, K., **1995**. "Application of Semiochemicals for management of Bark Beetle infestation – Proceedings of a Conference". *USDA Forest Service, General Tech. Rep.*, INT-GTR-318, 59.

Scalera, R., **2006**. "Alcune problematiche di gestione delle specie selvatiche". In Picchi, S., Scalera, R., Zaghi, D., 2006 - Il bilancio di LIFE Natura in Italia - Indicazioni e prospettive per il futuro. Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio - Direzione Generale Protezione della Natura, Roma.

Seufert, G., Kotzias, D., Spartà, C., Versino, B., **1995**. "Volatiles organics in Mediterranean shrubs and their potential role in a changing environment". *Global change and Mediterranean-type ecosystem*, Moreno, J., and Oechel, W., Eds. Springer-Verlag, 343-370.

Seufert G., Bartzis J., Bomboi T., Ciccioli P., Cieslik S., Dlugi R., Foster P., Hewitt C.N., Kesselmeier J., Kotzias D., Lenz R., Manes F., Perez Pastor R., Steinbrecher R., Torres L., Valentini R., Versino B., **1997**. "An overview of the Castelporziano experiments". *Atmospheric Environment*, 31, Supp. 1, 5–17

Sharkey, T. D., Wiberley, A. E., Donohue, A. R., **2008**. "Isoprene emission from plants: why and how". *Ann. Bot. Lond.*, 101, 5-18.

Shulaev, V., Silverman, P., Raskin, I., **1997**. "Airborne signalling by methyl salicylate in plant pathogen resistance". *Nature*, 385, 718-721.

Singsaas, E. L., Lerdau, M. T., Winter, K., Sharkey, T.D., **1997**. "Isoprene increases thermotolerance of isoprene emitting species". *Plant Physiol.*, 115, 1413-1420.

Steinbrecher, R., Smiatek, G., Koble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R., Curci, G., **2009**. "Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries". *Atmospheric Environment*, 43, 1380-1391.

Talbot, R., Andreae, M., Berresheim, H., Jacob, D., Beecher, K., **1998a**. "Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia 2. Wet season". *J. Geophys. Res.*, 95, 799-811.

Talbot, R., Beecher, K., Cofer, W., **1998b**. "Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site". *J. Geophys. Res.*, 93, 1638-1652.

Thaler, N. S., Shelton, A. M., **1993**. "Jasmonate-inducible plant defence cause increased parasitism

of herbivores". *Nature*, 399, 686-688.

Turlings, T. C. J., Lengwiler, U. B., Bernasconi, M. L., Wechsler, D., **1998**. "Timing of induced volatile emissions in maize seedlings". *Planta*, 207, 146-152.

UNECE, **2011**. "Manual on Methodologies and Criteria for Modelling and Mapping Critical Loads & Levels and Air Pollution Effects, Risks and Trends". In: *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*. [Http://www.icpmapping.org](http://www.icpmapping.org).

Vickers, C. E., Gershenzon, J., Lerdau, M. T., Loreto, F., **2009b**. "A unified mechanism of action for volatile isoprenoids in plant abiotic stress". *Nature Chemical Biology*, 5, 283-291.

Watson, D. J., **1947**. "Comparative Physiological Studies on the Growth of Field Crops: I. Variation in Net Assimilation Rate and Leaf Area Between Species and Varieties, and within and between Years". *Annals of Botany*, 11, 41-76.

Wise, M. L., Croteau, R., **1999**. "Monoterpene biosynthesis". In *Comprehensive Natural Products: Isoprenoids Including Carotenoids and Steroids*. *Pergamon Press, Oxford*, 2, 97-153.

Wittig, V. E., Ainsworth, E. A., Naidu, S. L., Karnoski, D. F., Long, S. P., **2009**. "Quantifying the impact of current and future tropospheric ozone on tree biomass, growth, physiology and biochemistry: a quantitative meta-analysis". *Global Change Biology*, 15, 396-424.

PARTE TERZA

DAI BVOC AI BSOA

3.1 PREMESSA

Oltre alla valutazione di composti organici nel PM stabiliti per legge (Parte Prima dell'elaborato) alla luce della significatività delle emissioni di BVOC (Parte Seconda dell'elaborato) si è proceduto ad una ricerca di composti secondari che possano essere ricondotti a precursori biogenici (BSOA).

In questa parte verrà discusso il contributo biogenico al particolato atmosferico secondario che si riscontra soprattutto nel periodo estivo, quando cioè le condizioni climatiche sono tali da consentire l'attività biogenica (periodo vegetativo delle piante nelle zone temperate) e favorire l'ossidazione dei precursori volatili emessi dalla natura.

A fronte di quanto già visto nei capitoli precedenti e a fronte di quanto riportato in letteratura (Guenter *et al.*, 2006; Simpson *et al.*, 1999), le specie vegetali sono infatti la fonte preponderante di VOC nel periodo estivo mentre nel periodo invernale le emissioni di VOC sono ascrivibili a diverse attività antropiche quali il traffico veicolare, il riscaldamento domestico e gli impianti industriali; Lenhart e Friedrich (1995) hanno riscontrato un contributo antropico più che doppio nel periodo invernale rispetto a quello estivo relativamente alle emissioni di VOC in diversi Paesi europei. Nel sito di BGG sono stati individuati elevati flussi emissivi di isoprene (*Quercus pubescens*) ma anche di α -pinene (cfr. *Pinus nigra*- resina- e *Cotinus coggygria* – rottura foglie-) durante il periodo estivo. In questo periodo le condizioni atmosferiche maggiormente ossidanti sono state già evidenziate nelle pagine precedenti osservando presso il sito rurale un rapporto diagnostico [BeP/(BeP+BaP)] maggiore di 0,5 che indica invecchiamento del PM emesso.

Gli aerosol organici secondari (SOA) si formano per ossidazione in atmosfera dei precursori volatili (VOC) sia biogenici che antropogenici (Donahue *et al.* 2006; Kroll and Seinfeld, 2008; Jimenez *et al.*, 2006; Hallquist *et al.*, 2009). Secondo diversi studi (Goldstein and Galbally, 2007; Heald *et al.*, 2010; Spracklen *et al.*, 2011) la produzione dei SOA biogenici (BSOA) è molto più considerevole di quella dei SOA antropogenici (ASOA). Ad esempio Hallquist *et al.* (2009) hanno stimato una produzione annua di BSOA pari a 88 TgC contro i 10 TgC antropogenici per i quali è comunque associata una elevata incertezza. Altri studi suggeriscono, infatti, una sottostima nelle determinazioni delle concentrazioni di ASOA (De Gouw and Jimenez, 2009), altri ancora indicano una preponderanza degli ASOA in determinate regioni (Aiken *et al.*, 2009; Fushimi *et al.*, 2011). Ad ogni modo si ritiene che una larga parte degli aerosol organici secondari derivino dalla

condensazione di VOC biogenici su particelle preesistenti di origine antropica (Carlton *et al.*, 2010).

Gli aerosol organici secondari (SOA) costituiscono una parte significativa degli aerosol organici (10-40% secondo Volkamer *et al.*, 2006) e risultano molto più polari ed igroscopici degli aerosol primari. Le specie secondarie, polari ed idrosolubili, incorporandosi al PM primario (solitamente *soot*) ne determinano un mutamento dell'igroscopicità, della forma, della densità e delle proprietà ottiche (*light scattering*), tutti fattori connessi direttamente od indirettamente con le variazioni climatiche (Xue *et al.*, 2009a, 2009b). Gli aerosol organici secondari, infatti, possono fungere da CCN (*cloud condensation nuclei*) determinando la formazione delle nubi (Gierlus *et al.*, 2012; Myriokefalitakis *et al.*, 2011) e possono aumentare l'assorbimento della radiazione solare ed il riscaldamento globale (Ruiz-Jimenez *et al.*, 2012; Gierlus *et al.*, 2012). Va detto che, in generale, l'aumento delle proprietà igroscopiche del particolato è associato a specie ioniche inorganiche come il solfato d'ammonio e il cloruro di sodio la cui igroscopicità è ben nota (Chow *et al.*, 1994; Gysel *et al.*, 2004; Saxena *et al.*, 1995; Tang; 1976). Per contro, le proprietà igroscopiche della materia organica non sono state ancora del tutto acclerate in quanto la conoscenza della frazione idrosolubile organica dell'aerosol rimane ad oggi limitata. Ad ogni modo l'interazione dei composti organici polari con altre specie chimiche costituenti il PM determina l'igroscopicità complessiva dell'aerosol. Oltre agli effetti globali sul clima i SOA possono implicare anche la variazione delle condizioni ambientali su scala locale andando a determinare la formazione di foschie e nebbie con conseguente riduzione della visibilità (Ram *et al.*, 2010). L'esposizione dell'uomo a queste condizioni ambientali ha peraltro anche un'importanza sanitaria in quanto le specie organiche polari possono fungere da tensioattivi e favorire l'assorbimento di specie chimiche tossiche nei tessuti del tratto respiratorio (Latif e Peter, 2004).

3.2 CASO DI STUDIO

L'indagine dei BSOA nel particolato atmosferico è stata svolta prevalentemente su campioni di PM_{10} raccolti presso il sito rurale di BGG, verificato che durante il periodo vegetativo, e cioè durante la stagione calda, il contributo antropico locale alla qualità dell'aria è risultato trascurabile.

Si tratta delle prime evidenze sperimentali sulla presenza di BSOA nel PM rurale in area giuliana che in questo elaborato vengono riportate in tre studi:

- studio sulla presenza di acidi bicarbossilici ed altri composti ossigenati presso il sito rurale nel periodo estivo e confronto con i dati raccolti nel periodo invernale e presso un sito urbano (Servola);
- studio sull'alternanza delle concentrazioni diurne e notturne di acidi organici, organosolfati e nitrossiorganosolfati;
- prime evidenze sul contributo marino all'aerosol organico in provincia di Trieste;

che verranno argomentati nei seguenti paragrafi.

3.3 ACIDI BICARBOSSILICI ED ALTRE SPECIE OSSIGENATE NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

3.3.1 INTRODUZIONE

Gli acidi bicarbossilici (DCA) costituiscono una classe molto importante di SOA (Mkoma e Kawamura, 2013) per il loro notevole contributo al particolato organico atmosferico idrosolubile (Kawamura e Sakaguchi, 1999) e per la loro ubiquità, essendo presenti nelle precipitazioni (Sempère e Kawamura, 1996), nell'acqua delle nubi (Na *et al.*, 2007) e nella nebbia (Kawamura *et al.*, 1985). I DCA possono essere costituenti primari dell'aerosol, in quanto direttamente emessi in atmosfera come tali, tipicamente da processi di combustione di combustibile fossile (Kawamura e Kaplan, 1987) o di biomasse (Graham *et al.*, 2002; Kundu *et al.*, 2010a,b; Legrand e de Angelis, 1996; Legrand *et al.*, 2007; Narukawa *et al.*, 1999), dalla cottura dei cibi (Schareu *et al.*, 2002) e da fonti naturali marine (Rinaldi *et al.*, 2011). Comunque la fonte principale di questi composti è l'ossidazione fotochimica che avviene in atmosfera a carico di vari precursori organici volatili, sia antropogenici che biogenici, (Kawamura e Sakaguchi, 1999, Kawamura e Gagosian, 1987; Stephanou, 1992; Kawamura *et al.*, 2004; Myriokefalitakis *et al.*, 2011) in fase gassosa o, più spesso, nella fase acquosa dell'aerosol (Carlton *et al.*, 2007, 2009; Ervens *et al.*, 2008, 2011; Sorooshian *et al.*, 2006). Anche i BVOC, come isoprene e monoterpeni, sono stati recentemente presi in considerazione come precursori di DCA e composti correlati (Bikkina *et al.*, 2014; Glasius *et al.*, 2000; Myriokefalitakis *et al.*, 2011; Nguyen *et al.*, 2010). È anche noto che le attività antropiche possono favorire la produzione di BSOA attraverso differenti meccanismi, tra cui l'incorporazione dei BVOC in aerosol organici antropogenici preesistenti e quindi l'incremento delle rese di reazione dei BVOC con specie chimiche antropogeniche quali NO_x, ma anche mediante la formazione e l'accrescimento di nuove particelle per lo più determinata dalla presenza di acido solforico derivante a sua volta dall'SO₂ (Aiken *et al.*, 2009; Carlton *et al.*, 2010; Szidat *et al.*, 2006, 2009; Hoyle *et al.*, 2011; Kulmala *et al.*, 2004a).

3.3.1.1 I DCA antropogenici primari

Nell'atmosfera urbana e rurale, i DCA originano da varie fonti antropiche. Alcuni studi indicano i DCA dal C2 al C10 come derivanti dai gas di scarico degli autoveicoli contenenti prevalentemente acido metilmaleico seguito da acido succinico e maleico (Kawamura e Kaplan, 1987). Inoltre, la cottura della carne contribuisce all'emissione preponderante di acido adipico seguito dagli altri congeneri dal C4 al C8 (Rogge *et al.*, 1993). La pirolisi delle biomasse può, a sua volta, contribuire all'emissione dei DCA dal C2 al C10, degli acidi bicarbossilici insaturi, degli acidi ω-ossocarbossilici e degli α-dicarbonili (Kawamura *et al.*, 2013a). Alcuni studi indicano, infatti,

elevate concentrazioni di DCA nel periodo invernale, proprio in relazione all'utilizzo della combustione di biomasse per il riscaldamento domestico (Ram *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2013). Ho *et al.* (2007) riportano concentrazioni di DCA da combustione di biomasse molto più elevate di quelle prodotte dalla combustione di combustibili fossili. Questo tipo di fonte pare determinare una distribuzione molecolare $C_2 > C_4 > C_3$ e un basso rapporto C_3/C_4 (0,2-1,5) riscontrati nel PM campionato in aree fortemente impattate da *biomass burning* (Kawamura *et al.*, 2013a; Kundu *et al.*, 2010b) o soggette ad incendi boschivi (Narukawa *et al.*, 1999).

3.3.1.2 I DCA antropogenici secondari

I DCA possono anche formarsi in atmosfera a seguito di reazioni fotochimiche. Grosjean *et al.* (1978) documentarono la presenza di diacidi alifatici (C_3 - C_9) nell'aerosol campionato durante episodi di smog fotochimico tant'è che vari studi successivi hanno riportato concentrazioni più elevate di questi composti nel periodo estivo, ed in particolar modo nel periodo diurno, nelle aree fortemente urbanizzate (Kawamura e Ikushima, 1993; Kawamura e Yasui, 2005). Sempre Grosjean *et al.* (1978) effettuarono studi in *smog chambers* tramite cui osservarono che gli acidi bicarbossilici possono effettivamente derivare dall'ossidazione di olefine cicliche (es. cicloesene), originate principalmente dalla combustione di combustibile fossile o di biomasse, ad opera di specie ossidanti come l'ozono e i radicali NO_2 ed OH. Queste evidenze sono state riscontrate anche in studi successivi dove, allo stesso modo, sono stati individuati acidi bicarbossilici alifatici e specie correlate (Kalberer *et al.*, 2000; Hatakeyama *et al.*, 1985; Hamilton *et al.*, 2006) dimostrando l'importanza della presenza di ozono per la formazione di DCA in atmosfera.

Esperimenti di laboratorio (Dumdei *et al.*, 1988; Bierbach *et al.*, 1994; Kleindienst *et al.*, 1999) hanno dimostrato che la fotochimica del toluene (tipicamente emesso dai gas di scarico degli autoveicoli) determina la formazione preponderante di cis-butendiale la quale a sua volta può ossidarsi ad acido maleico che può isomerizzare ad acido fumarico, l'isomero più stabile; in base al rapporto fra questi due è possibile stabilire l'invecchiamento del PM e quindi dare indicazioni sulla distanza della fonte emissiva (fumarico/maleico = 0,9 - sorgente vicina; fumarico/malonico = 1,5 - sorgente lontana o condizioni atmosferiche fortemente ossidanti).

Anche l'acido ossalico e malonico (C_2 e C_3) possono derivare dall'ossidazione in atmosfera delle emissioni degli autoveicoli e sono prodotti in particolare dalla fotolisi dell'acido succinico (C_4) presente nei gas di scarico degli automezzi (Kawamura *et al.*, 1996a; Yang *et al.*, 2008b). Altri studi indicano che il C_3 viene anch'esso riscontrato nei gas di scarico ma si decompone termicamente a differenza dell'acido succinico (Kawamura e Ikushima, 1993).

In atmosfera l'acido adipico (C6) e ftalico (Ph) risultano principalmente originati dall'ossidazione di olefine cicliche (Hatakeyama *et al.*, 1985) e idrocarburi policiclici aromatici (Kawamura e Ikushima, 1993; Li *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2006a, 2007) rispettivamente.

3.3.1.3 I DCA biogenici secondari

I SOA di origine biogenica derivano essenzialmente da due diversi processi: da un lato si ha l'ossidazione dei BVOC (in particolare isoprene (C5), terpeni (C10) ed emiterpeni (C15)) e dall'altro si ha la degradazione di acidi carbossilici insaturi a lunga catena (Kawamura e Gagosian, 1987) che costituiscono l'aerosol primario biogenico assieme agli alcani dispari ed altri costituenti delle cuticole fogliari (Domínguez *et al.*, 2011).

L'isoprene è il BVOC non metanico più abbondante nella troposfera, emesso principalmente dalle piante terrestri sui continenti e dalla superficie degli oceani (Seinfeld *et al.*, 2001). Esso risulta facilmente ossidabile in fase gassosa determinando la formazione di diversi composti carbonilici semivolatili idrosolubili fra cui si riportano il gliossale, il metilgliossale e la glicoladeide (Dommen *et al.*, 2006; Jonsson *et al.*, 2006). Successivamente, attraverso meccanismi di reazione catalizzati dall'ambiente acido, che avvengono in fase eterogenea sulla superficie delle particelle liquide di aerosol, queste specie possono ulteriormente reagire fino a determinare la formazione di SOA, fra cui si riportano l'acido gliossalico, l'acido piruvico, il 2-metiltreitolo e il 2-metileritrolo (Claeys *et al.*, 2004; Edney *et al.*, 2005) i quali, a loro volta, possono eventualmente determinare la formazione di acido ossalico (Carlton *et al.*, 2009). Uno schema di queste reazioni è riportato in figura 3.1.

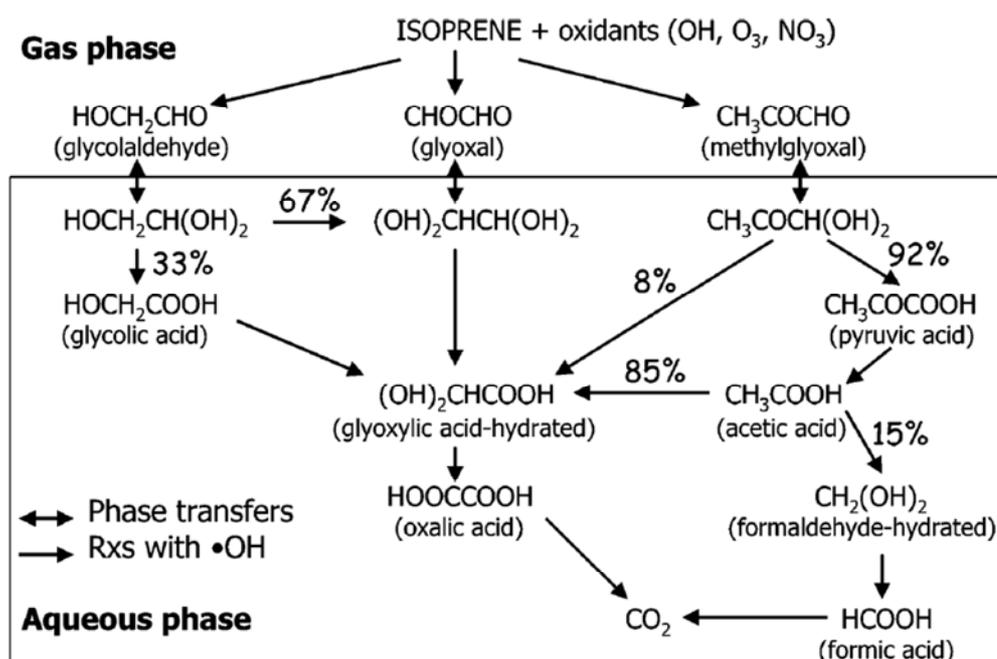


Figura 3.1: Chimica dell'isoprene all'interno delle nubi per la formazione di acidi organici igroscopici: acido glicolico, acido gliossilico, acido piruvico, acido ossalico (Lim *et al.*, 2005).

In base ad uno studio condotto da Lim *et al.* (2005), l'emissione biogenica di isoprene, stimata attorno ai 500 Tg-C annui, contribuisce alla formazione di 1,6 Tg-C annui di BSOA (di cui 0,022 Tg-C di acido ossalico) su un totale di BSOA calcolato fra gli 8 e i 40 Tg-C/anno. Da uno studio condotto da Feng *et al.* (2013) risulta che in estate le concentrazioni atmosferiche di alcuni derivati isoprenici (2-metiltetrolti e C5-alchentrioli che sono considerati dei marker dell'ossidazione dell'isoprene) sono state calcolate essere in media pari a 58,6 ng/m³, risultando dieci volte maggiori rispetto alle altre stagioni, in accordo con la dipendenza delle emissioni di isoprene e dell'ossidazione fotochimica con la temperatura ambientale.

Per stabilire se l'origine dell'acido ossalico sia attribuibile all'ossidazione dell'isoprene o meno, sono stati proposti diversi rapporti diagnostici che tengono conto del rapporto fra C2 e vari intermedi ossidati dell'isoprene fra cui il metilgliossale (MeGly), gliossale (Gly), acido gliossilico (ω C2) e acido piruvico (Pyr) ((Carlton *et al.*, 2006, 2009; Ervens *et al.*, 2004). Rapporti elevati di C2/ ω C2, C2/Pyr, C2/MeGly e C2/Gly si riscontrano più facilmente negli aerosol marini, soprattutto estivi, piuttosto che in quelli continentali, il che suggerisce una maggior produzione di isoprene dalle masse oceaniche e una maggior foto-ossidazione in atmosfera marina.

Allo stesso modo anche i terpeni e gli emiterpeni vengono ossidati tramite meccanismo di addizione ai doppi legami con formazione di prodotti contenenti due o più gruppi polari (Hallquist *et al.*, 2009). Molti autori si sono focalizzati sullo studio del meccanismo di reazione

dei terpeni con i radicali ossidrilici ($\text{OH}\cdot$), nitrato ($\text{NO}_3\cdot$) e con l'ozono (O_3) per la formazione di acidi organici (ad es. l'acido pinonico e pinico) che sono considerati i prodotti di ossidazione di prima generazione (Hoffmann *et al.*, 1997; Yu *et al.*, 1999; Calogirou *et al.*, 1999; Glasius *et al.*, 2000; Larsen *et al.*, 2001; Librando and Tringali, 2005; Surratt *et al.*, 2008b; Yasmeen *et al.*, 2012). Questi prodotti vengono a loro volta ossidati, ad esempio l'acido pinonico viene ossidato dal radicale ossidrilico ad acido 3metil-1,2,3-butantricarbossilico (MBTCA) (Szmigielski *et al.*, 2007; Müller *et al.*, 2012). Un altro esempio è la fotossidazione e ozonolisi dell' α -pinene ad acido terpenilico e ad acetato dell'acido diaterpenilico (DTAA) (Claeys *et al.*, 2009).

Nella figura 3.2 viene schematizzato l'insieme delle possibili vie di ossidazione dell' α -pinene che conducono a varie specie chimiche ossidate fra cui si ricordano l'acido *cis*-pinonico e l'acido pinico.

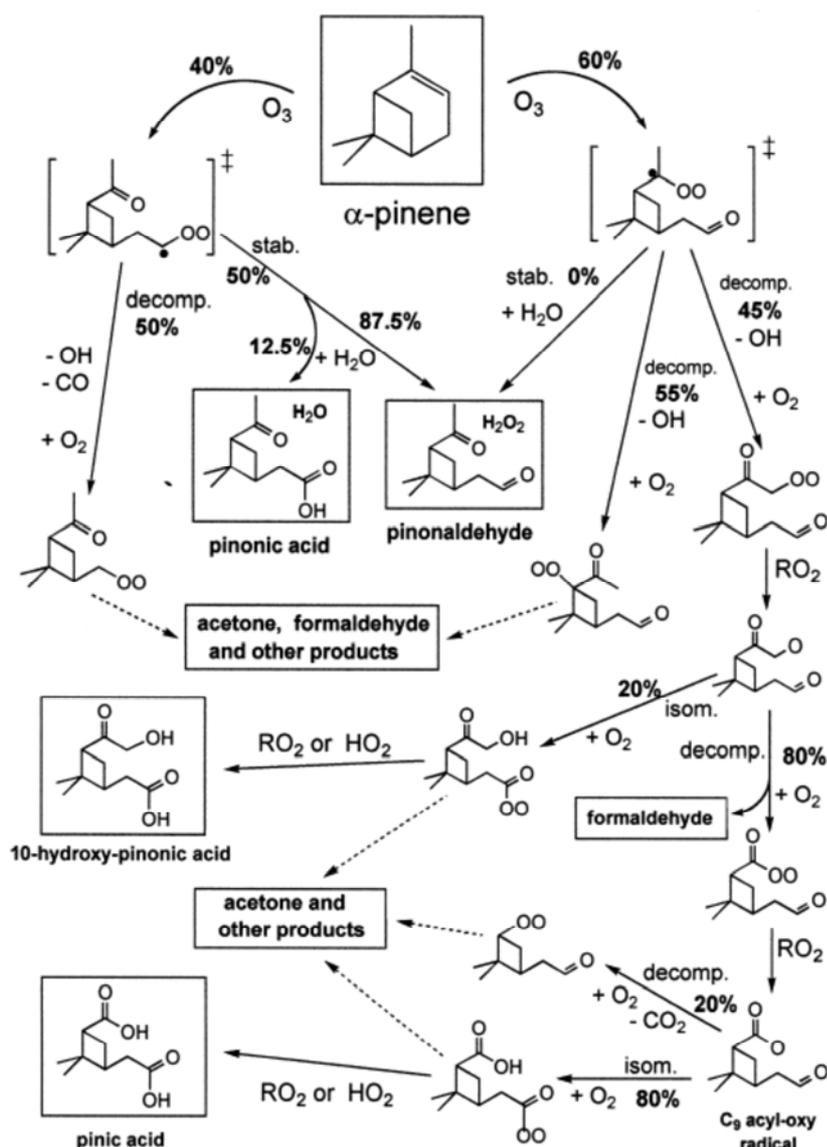


Figura 3.2: Schema delle possibili vie che conducono ad una serie di prodotti dell'ozonolisi di α -pinene. Le linee spezzate indicano percorsi multistep avviati dalla reazione del perossiradicale. (Jenkin *et al.*, 2000).

Recentemente sono stati individuati diversi composti ossigenati considerati *marker* dell'ossidazione dei BVOC precursori. Ad esempio l'acido 3-idrossiglutarico, l'acido 3-idrossi-4,4-dimetilglutarico e l'acido 3-metil-1,2,3-tricarbossilico derivano dall' α -pinene (Offernberg *et al.*, 2007; Kourtchev *et al.*, 2008a; Szmigielski *et al.*, 2007) mentre l'acido β -cariofillinico deriva dall'ossidazione del β -cariofillene (un emiterpene) secondo alcuni studi di Jaoui *et al.* (2007) e Kleindiest *et al.* (2007).

I BSOA possono anche derivare da processi di degradazione fotochimica di specie biogeniche primarie a maggior peso molecolare. È noto che l'acido azelaico (C9) deriva dall'ossidazione in atmosfera di acidi grassi insaturi aventi un doppio legame in posizione 9, in particolare l'acido oleico (C18:1) (Kawamura e Gagosian, 1987). Alcuni studi condotti in *smog chamber* (Yang *et al.*,

2008b; Enami *et al.*, 2015), hanno evidenziato che l'acido azelaico può a sua volta degradarsi ulteriormente, tramite ossidazioni con radicale ossidrile sulla superficie di aerosol acquosi, formando l'acido succinico (C4) e glutarico (C5). Diversi autori (Cheng *et al.*, 2013; Kroll e Seinfeld, 2008; Meng *et al.*, 2013) indicano che l'ossidazione multi-step di specie ad alto peso molecolare nella fase aerosolica può portare fino alla formazione di acido ossalico.

3.3.1.4 Rapporti diagnostici

Nonostante le informazioni fin qui riportate suggeriscano molteplici e variegati fonti di acidi bicarbossilici e di composti ad essi correlati, se ne possono comunque identificare alcuni maggiormente prodotti da fonti antropiche primarie, altri da fonti secondarie ed altri ancora da fonti biogeniche. A fronte di ciò sono stati identificati dei rapporti diagnostici tali da poter ipotizzare la più probabile fonte di aerosol in un determinato contesto spazio-temporale (Kawamura e Bikkina, 2016).

In primo luogo vengono trattati i rapporti diagnostici C2/C4 e C3/C4 in cui sono implicati l'acido succinico (C4 primario da traffico veicolare) e i suoi prodotti di fotolisi (acido ossalico e malonico). In generale, un elevato rapporto C2/C4 si osserva in siti remoti o comunque non fortemente urbanizzati dove viceversa esso risulta inferiore all'unità. Tale osservazione prescinde da contributi di combustione di biomasse dove si osservano alte concentrazioni di acido ossalico; d'altro canto si deve anche considerare l'eventuale contributo biogenico di acido ossalico nel periodo estivo (Carlton e Turpin, 2005). Ugualmente, bassi rapporti C3/C4 (0,35) indicano emissioni veicolari mentre valori maggiori (1,6) indicano la tipica proporzionalità che si riscontra nell'aerosol atmosferico (Kawamura e Ikushima, 1993).

Anche i rapporti diagnostici C6/C9 e Ph/C9 possono essere impiegati per discriminare il contributo delle sorgenti antropiche e biogeniche. Infatti, in atmosfera l'acido adipico (C6) e ftalico (Ph), antropogenici secondari, si contrappongono alla presenza di acido azelaico (C9) proposto come biogenico secondario. A fronte di ciò, alti valori di questi rapporti diagnostici saranno sintomatici di un contributo antropico al particolato atmosferico.

3.3.2 FASE SPERIMENTALE

Per queste indagini sperimentali sono stati analizzati 9 campioni di PM₁₀ (96 ore di campionamento a 500 L/min) (v. sezione “Materiali e metodi” - pag. 182) raccolti presso il sito rurale di BGG nel periodo estivo ed altri campioni di PM₁₀ raccolti a BGG nel periodo invernale (5 campioni) e nel sito urbano/peri-industriale di Servola in ambo le stagioni (5 + 5 campioni). Fra più di 100 campioni raccolti, sono stati selezionati, per quanto possibile, quelli che esibivano concentrazioni di particolato prossime alle medie stagionali.

Sono state valutate le concentrazioni degli acidi bicarbossilici (dal C2 al C9 escluso il C8⁶) e di altri composti organici ossigenati (acido malonico, maleico, isoftalico⁷ e pinonico, pinandiolo e levoglucosano) che sono stati estratti dai campioni mediante sonicazione con una soluzione 1:1 di metanolo e acqua MilliQ, derivatizzati e quindi analizzati tramite GC-MS (per ulteriori specifiche analitiche v. sezione “Materiali e metodi” - pag. 190).

Le specie chimiche indagate sono state scelte in quanto spesso riportate in letteratura quali composti secondari dell'ossidazione di BVOC ma anche di VOC di origine antropica; alcune di esse inoltre vengono utilizzate per calcolare specifici rapporti diagnostici tali da rendicontare la prevalenza del contributo biogenico su quello antropico, e viceversa, oppure la sussistenza di condizioni atmosferiche particolarmente ossidanti tipiche del periodo estivo. In ultima analisi, anche questo studio si è incentrato sulla caratterizzazione del particolato e della identificazione di significative differenze fra sito urbano e rurale, nei periodi vegetativo e non, sempre nell'ottica di identificazione sorgenti.

⁶ Mediante la strumentazione analitica utilizzata non è stato possibile separare l'acido suberico dal levoglucosano il quale dava interferenze non trascurabili al segnale del C8, soprattutto nei campioni invernali dove la presenza di LG risulta preponderante; questi composti possono esser separati con elettroforesi capillare (Adler, 2014) o con HPLC-ESI-qTOF (Kristensen e Glasius, 2011).

⁷ È stato analizzato l'acido isoftalico al posto dell'isomero più frequentemente indagato (l'acido ftalico) per indisponibilità di materiale di riferimento. Si riscontra comunque in letteratura che entrambi derivano da ossidazione di composti aromatici antropogenici sebbene l'isoftalico denoti un contributo antropico meno netto (Samy et al., 2010) e concentrazioni generalmente minori (Kitanovski et al., 2011).

3.3.3 RISULTATI OTTENUTI

In tabella 3.1 vengono riportati i valori medi riscontrati nei due siti, in estate ed inverno, relativamente ai 13 analiti indagati. Generalmente le concentrazioni riscontrate sono confrontabili con quelle individuate in letteratura (Laongsri ed Harrison, 2013) relativamente a studi condotti in Europa (sempre nell'ordine delle decine di ng/m^3 , preso come riferimento l'acido ossalico) mentre sono circa un ordine di grandezza inferiori rispetto alle concentrazioni riscontrate in Cina e India.

Tabella 3.1: statistiche dei dati ottenuti dalle analisi dei composti ossigenati (v. sezione "Tabelle dati" – tabella D21 per maggiori dettagli).

Conc. (ng/m^3)	Sigla composto	BGG estate		BGG inverno		Servola estate		Servola inverno	
		media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.
PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10	15,5	4,3	29,6	7,7	41,8	6,4	50,1	15
ossalico	C2	13,8	4,3	42,9	27,6	11,3	1,6	65,2	16,6
malonico	C3	10,3	3,2	8,7	3,0	9,0	1,8	14,1	3,7
succinico	C4	5,7	2,0	17,5	5,1	9,9	4,9	26,5	12,3
glutarico	C5	3,1	1,6	13,0	4,9	4,9	3,2	23,5	10,7
adipico	C6	6,9	2,2	11,0	2,7	14,1	9,4	28,7	12,0
pimelico	C7	4,3	2,3	3,8	2,7	5,3	4,0	12,1	11,4
azelaico	C9	7,4	2,7	4,7	1,3	8,5	3,6	19,0	9,2
maleico	enC4	0,1	0,1	1,3	0,2	0,1	0,1	1,0	0,9
malico	olC4	17,1	11,3	3,3	1,9	6,1	5,3	2,7	1,0
isofталico	iPh	4,1	1,6	2,9	1,4	3,2	2,7	13,9	5,9
pinandiolo	2olP	3,2	1,4	1,1	0,3	1,0	0,3	n.d.	-
pinonico	acP	7,3	2,4	n.d.	-	4,8	1,0	n.d.	-
levoglucosano	LG	8,3	5,5	318,5	237,7	7,3	7,0	438,0	204,2
somma DCA (C2-C9)		51,5	7,3	101,7	28,9	63,1	12,6	189,0	30,2
somma (escluso LG)		83,3	13,9	110,3	29,0	78,4	13,9	206,6	30,8
somma totale		91,6	14,9	428,9	239,4	85,7	15,6	644,6	206,5

3.3.3.1 OA primari antropogenici

Come si osserva, le maggiori concentrazioni dell'insieme delle specie analizzate si riscontrano nel periodo invernale anche al netto del levoglucosano. Questa risulta essere una prima evidenza correlabile al contributo dato dal *biomass burning* alle concentrazioni di specie organiche ossigenate nell'aerosol che, in questo caso, possono essere considerate antropogeniche primarie. Si deve ad ogni modo tener presente la riduzione dello strato di rimescolamento dell'aria tipico del periodo invernale che implica una minor diluizione degli analiti.

Un ulteriore riscontro dell'impatto antropico da combustione di biomasse nel periodo invernale – alla luce di quanto riportato nell'introduzione al capitolo - è la distribuzione delle concentrazioni $C2 > C4 > C3$ e un basso rapporto $C3/C4$ come meglio evidenziato in tabella 3.2.

Tabella 3.2: concentrazioni invernali medie di acido ossalico, malonico e succinico e rapporti diagnostici medi nei due siti.

Conc. (ng/m ³)	BGG inverno	Servola inverno
C2	42,9	65,2
C4	17,5	26,5
C3	8,7	14,1
C3/C4	0,5	0,5

Si evidenzia infine una correlazione fra C2 ed LG nei campioni invernali, che non si riscontra in quelli estivi (v. figura 3.3), indicando che la combustione di biomasse determina importanti emissioni di acido ossalico.

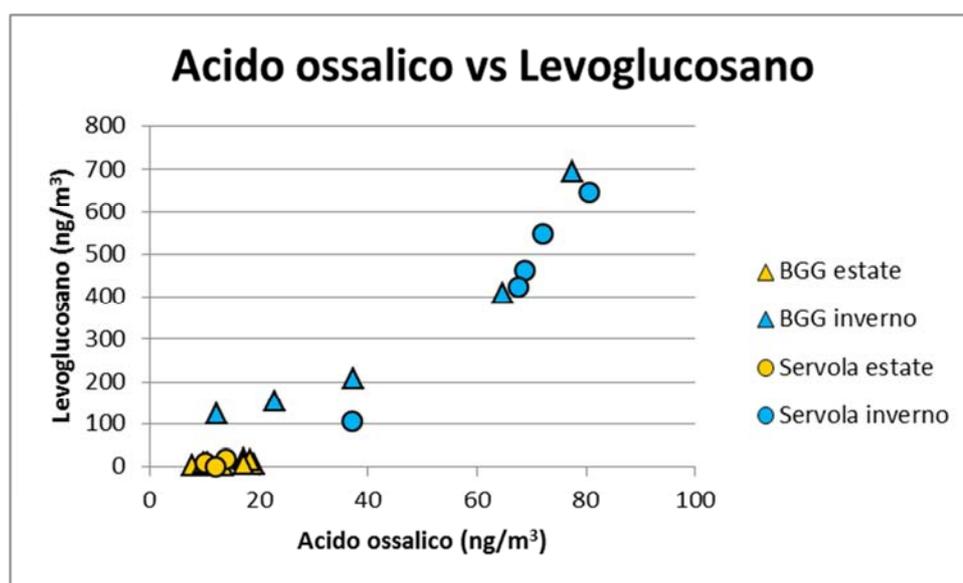


Figura 3.3: correlazione fra le concentrazioni di LG e acido ossalico nei due siti nelle due stagioni.

3.3.3.2 OA secondari antropogenici e biogenici

Nel periodo estivo si osserva invece un maggior contributo da parte di specie chimiche secondarie, sia biogeniche che antropogeniche, giustificate dal maggior irraggiamento solare e quindi dalla maggior reattività fotochimica, senza trascurare la presenza di fonti attive di BVOC, quali le piante nel loro periodo vegetativo.

Nella tabella 3.3 si riportano valori dei **rapporti diagnostici** C2/C4, C3/C4 e C6/C9 che verranno di seguito argomentati.

Tabella 3.3: rapporti diagnostici medi calcolati per BGG e Servola nelle due stagioni indagate.

Rapporti diagnostici	BGG		Servola	
	estate	inverno	estate	inverno
C2/C4	2,4	2,4	1,1	2,5
C3/C4	1,8	0,5	0,9	0,5
C6/C9	0,9	2,4	1,6	1,5

Il **rapporto C2/C4** maggiore a due nel periodo invernale in ambo i siti indica, come già spiegato in precedenza, un importante contributo da parte della combustione di biomasse. In estate si osserva invece un basso rapporto C2/C4 nel sito urbano, indicando la rilevanza come sorgente della combustione interna dei motori e la scarsa degradazione fotolitica del C4 a C2,. Presso il sito rurale invece il rapporto C2/C4 resta confrontabile a quello invernale sebbene non sussista la fonte *biomass burning*; in questa stagione è quindi preponderante il contributo fotochimico di acido ossalico che può risultare sia dal trasporto *long-range* (invecchiamento fotochimico delle emissioni cittadine) che dall'ossidazione dell'isoprene tipicamente emesso da specie vegetali molto diffuse nella macchia carsica, quale, su tutte, il *Quercus pubescens* (come descritto nella Parte Seconda di questa Tesi).

Analogamente, il **rapporto C3/C4** in estate è maggiore all'unità presso BGG mentre negli altri casi questo rapporto è più basso. Ciò si spiega nuovamente ipotizzando che il C3 venga emesso come primario da combustione di biomasse in inverno e, invece, derivi da fotolisi del C4 (gas di scarico degli autoveicoli) nel periodo estivo. Dato che presso il sito urbano il rapporto diagnostico è ancora inferiore ad uno anche in estate, è plausibile ipotizzare, per quel sito, un significativo contributo estivo di C4 di emissioni autoveicolari o industriali.

Il **rapporto C6/C9** risulta inferiore all'unità nel periodo estivo soltanto presso BGG indicando un contributo biogenico che invece nel sito urbano, se presente, è trascurabile rispetto al contributo antropico di olefine cicliche, precursori del C6, tipicamente legate al traffico veicolare.

Anche l'**acido isoftalico**, quantomeno presso BGG, risulta essere un prodotto di reazione fotochimica vista la sua maggior concentrazione estiva. Questa ipotesi non sussiste invece

presso il sito urbano dove le maggiori concentrazioni invernali non sono spiegabili a fronte delle evidenze fin qui riportate. Maggiori studi dovranno essere svolti in associazione alla valutazione dell'acido ftalico, che risulta essere più fortemente correlato alla fotochimica dei VOC antropogenici (Samy *et al.* 2010).

Viene di seguito discussa la presenza nel PM di **acido malico e maleico** i cui dati sono confrontati con altri riscontrati in letteratura (v. tabella 3.4).

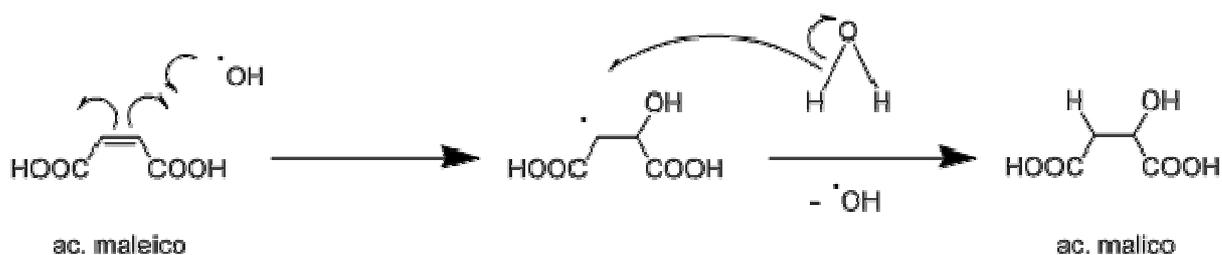
Tabella 3.4: confronto fra concentrazioni degli acidi succinico, maleico e malico individuati nel presente caso di studio e da Röhrl (2002).

Conc. (ng/m ³)	Röhrl e Lammel			BGG			Servola		
	estate	inverno	E/I	estate	inverno	E/I	estate	inverno	E/I
Succinico	28	7,2	3,9	5,7	17,5	0,3	9,9	26,5	0,4
Maleico	4,9	1,1	4,4	0,1	1,3	0,1	1,0	1,0	0,1
Malico	64	4,4	15	17,1	3,3	5,2	6,1	2,7	2,2

Come riportato da Röhrl e Lammel (2002), l'acido maleico, che è uno dei principali prodotti della foto-ossidazione del toluene (tipico VOC emesso dagli autoveicoli), nel tempo evolve al suo isomero più stabile, l'acido fumarico. Gli autori non argomentano invece la genesi dell'acido malico. Dall'attenta analisi dei dati prodotti da Röhrl e Lammel si osserva però che, a fronte di un incremento estivo di circa quattro volte degli acidi succinico, maleico e fumarico, si contrappone un incremento ben più consistente dell'acido malico (circa 15 volte).

Nel presente caso di studio si osserva addirittura un andamento inverso dell'acido malico e maleico: il malico risulta 5 volte maggiore a BGG e 3 volte maggiore a Servola in estate rispetto che in inverno; il maleico risulta invece ben 13 e 10 volte maggiore in inverno rispetto che in estate. Premesso che l'acido maleico è anch'esso ragionevolmente correlato al *biomass burning* (da cui le maggiori concentrazioni invernali), va sottolineato che esso in estate risulta in concentrazioni molto basse (0,1 ng/m³) soprattutto rispetto all'acido malico (rapporto malico/maleico = 118 a BGG e 45 a Servola).

Visti questi riscontri sperimentali su campioni ambientali e vista la struttura chimica dell'acido maleico, si propone la reazione, catalizzata dal radicale ossidrilico, di addizione di acqua al doppio legame in posizione 3-4 (oltretutto fortemente attivato dai gruppi carbossilici adiacenti) secondo il meccanismo riportato di seguito:

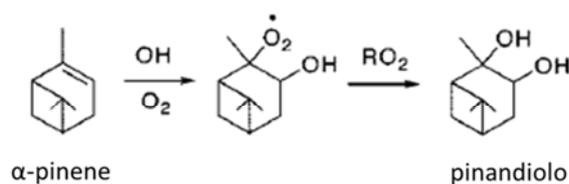


Si propone inoltre il rapporto malico/maleico come parametro per la determinazione del grado di invecchiamento foto-ossidativo del particolato atmosferico. In inverno il contributo del traffico veicolare determina infatti un rapporto pari a 4 (Röhrl e Lammel, 2002), il contributo invernale dato dal *biomass burning* implica un fattore 2,6 (media fra BGG e Servola) mentre nel periodo estivo, data la maggior foto-ossidazione, il rapporto è variabile fra 10 e 100 spostandosi dalle aree urbane a quelle rurali. Ulteriori approfondimenti potranno essere condotti in esperimenti di *smog chamber*.

3.3.3.3 OA secondari biogenici

Giungendo ai composti prettamente biogenici, quali l'acido pinonico e il pinandiolo, si osserva la loro netta prevalenza nel periodo estivo soprattutto nel sito rurale.

Va detto che il pinandiolo non è un BSOA comunemente ricercato nel PM e, al meglio delle nostre conoscenze questo è il primo caso in cui viene discussa la sua presenza nel particolato ambientale. Ad ogni modo la sua formazione è stata riscontrata in esperimenti condotti in *smog chamber* e il meccanismo di reazione proposto da Surratt (2008b) è il seguente:



3.3.3.4 Analisi statistica dei dati: PCA

Per una interpretazione globale della distribuzione dei vari analiti indagati, rispetto alle variabili spazio-temporali, è stata svolta l'analisi delle componenti principali (PCA) in ambiente R. La prima componente spiega quasi il 60% della varianza e la seconda determina un incremento della varianza cumulata di un ulteriore 15%.

Gli *scores* e i *loadings* della prima e della seconda componente vengono riportati nelle figure 3.4 e 3.5. Come si può osservare, la prima componente spiega le quantità assolute, infatti, i campioni che si trovano nella parte positiva della prima componente sono quelli con le maggiori quantità di PM, e corrispondono a quelli raccolti nel sito urbano. I campioni invernali sono ben distinti da quelli estivi lungo la bisettrice che passa dal terzo al primo quadrante (linea azzurra); infatti fra i *loadings* del primo quadrante si trovano, su tutti, il levoglucosano e l'acido ossalico, riconosciuti come strettamente connessi al *biomass burning*, mentre i *loadings* del terzo quadrante sono l'acido pinonico, il pinandiolo e l'acido malico, determinati dalla foto-ossidazione di BVOC ed AVOC e quindi tipicamente legati al periodo estivo. Risultano invece difficilmente interpretabili i *loadings* distribuiti nel quarto quadrante che hanno comunque un'influenza notevole sugli *scores* relativi al sito urbano; fra questi si evidenzia la presenza dell'acido isoftalico che, in questo caso, potrebbe essere generato, non solo dalla foto-ossidazione delle emissioni veicolari o dalla combustione di biomasse, quanto anche dalle attività industriali locali.

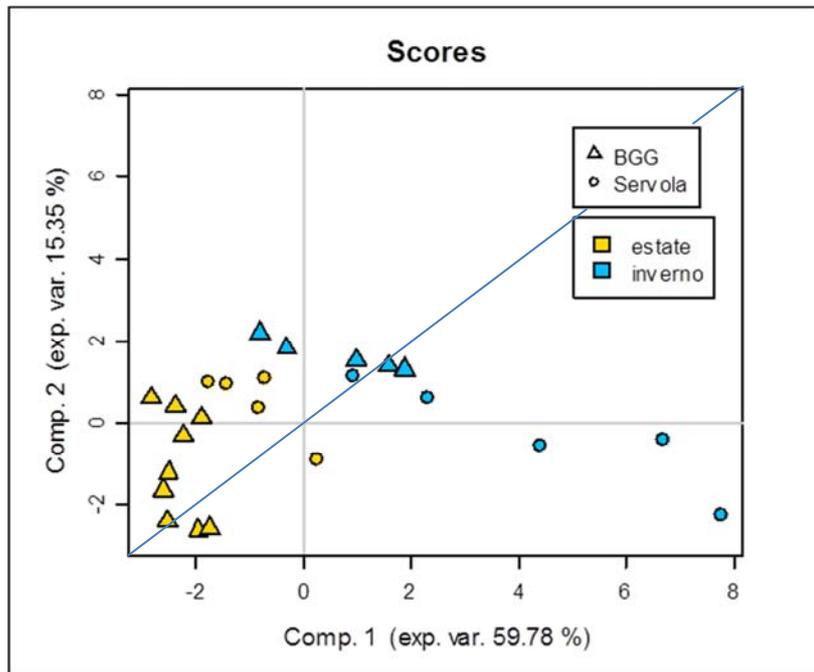


Figura 3.4: grafico degli *scores* rispetto alla prima e alla seconda componente.

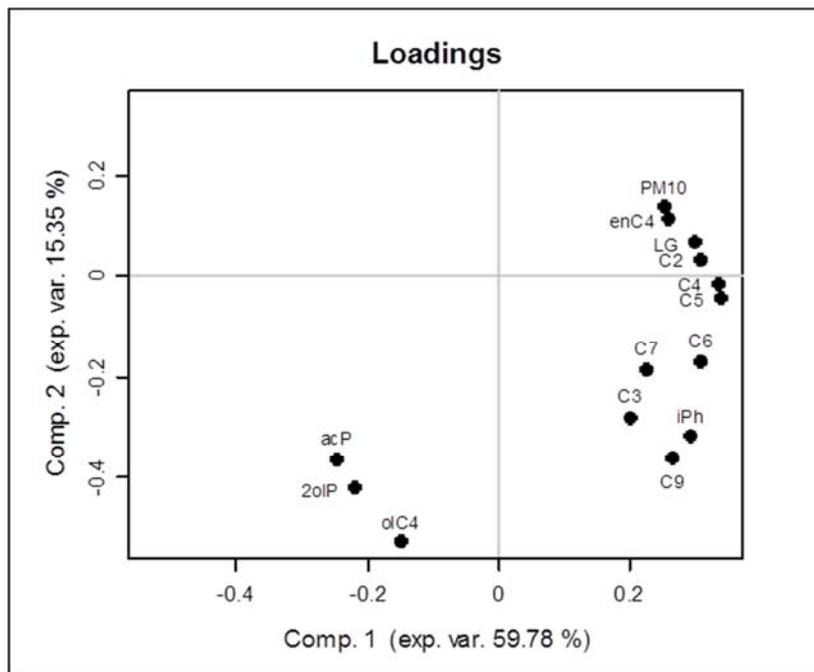


Figura 3.5: grafico dei *loadings* rispetto alla prima e alla seconda componente.

3.4 CAMPAGNA DI MONITORAGGIO GIORNO/NOTTE SU ALCUNI BSOA: REATTIVITÀ FOTOCHIMICA CIRCADIANA

Accanto agli studi volti ad una caratterizzazione di situazioni stagionali è stato condotto uno studio focalizzato su variazioni circadiane per alcuni BSOA (Tesi Ghirardello, 2013; Tesi Berro, 2012), di cui si riporta un approfondimento di analisi dei dati.

3.4.1 INTRODUZIONE

Come già argomentato nel capitolo precedente, nel corso degli anni sono state identificate molte classi di precursori organici volatili dei SOA fra cui i VOC ciclici, come le ciclo-olefine, i composti aromatici e i terpeni. Si annovera ad esempio la formazione di acido adipico a partire dal cicloesene, di acido benzoico e ftalico a partire dal benzene, di taluni acidi bicarbossilici (C7, C8, C9) a partire da acidi grassi insaturi e di una vasta classe di derivati ossigenati dei BVOC fra cui i 2-metiltetroli e i C5-alchetrioli dall'isoprene, l'acido pinonico, pinico e terfenilico dall' α/β -pinene.

Recentemente è stata studiata la formazione degli organosolfati (OS) e dei nitrossiorganosolfati (NOS), sia mediante studi di laboratorio (Surratt *et al.*, 2007a, 2008b; Iinuma *et al.*, 2007b) che su campioni ambientali (Gomez-Gonzalez *et al.*, 2008, 2012; Kristensen and Glasius, 2011; Worton *et al.*, 2011), i quali risultano essere SOA prodotti dall'ossidazione di BVOC, come isoprene, α -pinene, β -pinene e limonene in presenza di particelle acide contenenti solfati e, nel caso dei NOS, dalla compresenza di ossidi di azoto e delle specie radicaliche che ne derivano. Ancora una volta si evidenzia l'importanza del contributo antropico alla formazione di BSOA dai BVOC; Tolocka e Turpin (2012) hanno stimato un contributo pari al 5-10% sul totale della massa organica da parte degli OS, Surratt *et al.* (2008b) addirittura hanno indicato un contributo del 30% sulla massa aerosolica totale. I NOS risultano invece presenti in minor concentrazione nell'atmosfera; infatti, uno studio condotto da Nguyen (2014) riporta che le concentrazioni medie di NOS ($3 \pm 1 \text{ ng/m}^3$ presso un sito rurale) sono circa un ordine di grandezza inferiori a quelle degli OS ($47 \pm 31 \text{ ng/m}^3$ presso il medesimo sito).

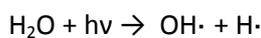
I composti organosolfati e nitrossiorganosolfati sono stati anche ritrovati ai Poli, indicando la loro funzione di CCN e la loro implicazione rispetto alle dinamiche climatiche (Hallquist *et al.*, 2009; IPCC, 2007).

3.4.1.1 Specie ossidanti in atmosfera

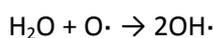
Come già spiegato, l'attività antropica, e quindi l'immissione in atmosfera di gas ossidanti come SO₂ ed NO_x, e la foto-induzione naturale di specie radicaliche, sono determinanti per generare in atmosfera le condizioni necessarie alla formazione di OS e NOS.

Di seguito vengono illustrati i meccanismi di formazione delle specie coinvolte nell'ossidazione dei VOC aerodispersi (Seinfeld e Pandis, 2006).

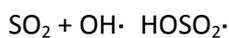
Innanzitutto la via principale di formazione del radicale ossidrile è la reazione di fotolisi del vapore acqueo che avviene durante il giorno:



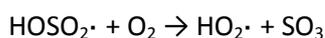
Un'altra reazione molto importante che porta alla formazione di OH· è la fotolisi dell'ozono atmosferico e successiva reazione col vapore acqueo:



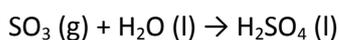
L'SO₂ emessa nell'atmosfera subisce delle trasformazioni a causa di fenomeni di ossidazione da parte di agenti ossidanti come ad esempio il radicale idrossile (OH·).



Questo intermedio, avendo un elettrone spaiato è altamente reattivo e reagisce ulteriormente con l'ossigeno atmosferico per formare anidride solforica e idroperossi-radicale:



L'anidride solforica formata reagisce quindi con l'umidità atmosferica per formare acido solforico:

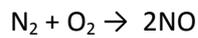


In fase liquida l'acido solforico formato si trova come anione solfato e determina l'acidità dell'aerosol.

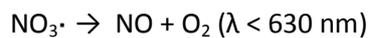
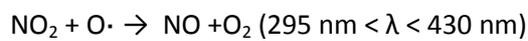
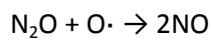
Un ulteriore ossidante è costituito dal radicale nitrato. Per quanto riguarda la chimica degli ossidi di azoto è importante specificare che essa è molto ampia e di difficile caratterizzazione. Nonostante ciò, si può definire un certo ciclo degli ossidi di azoto chiamati genericamente NO_x.

Essi hanno origine sia da fonti naturali come ad esempio i fulmini e i processi biologici dei microrganismi, sia da fonti antropogeniche come le emissioni degli autoveicoli e in generale le combustioni. I due principali ossidi di azoto sono l'NO e l'NO₂.

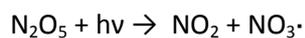
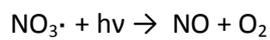
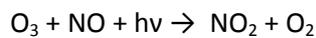
L'NO deriva da reazioni di combustione ad alta temperatura, tipicamente la combustione interna dei motori ma anche i fulmini, le quali consentono la reazione tra azoto e ossigeno molecolare:



Esistono anche altri tipi di reazioni di formazione da altri precursori come NO₃[·], NO₂, N₂O, che tramite fotolisi danno NO e O₂:



La reazione di formazione di NO₂ avviene attraverso molte vie, le quali però prevedono tutte la presenza di radiazione elettromagnetica:

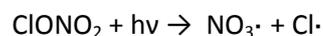
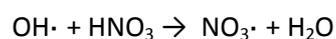
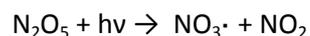
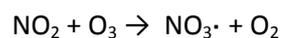


Gli ossidi di azoto formati reagiscono poi negli strati più alti dell'atmosfera con altri agenti ossidanti per dare acidi inorganici (ad es. HNO₃), i quali a loro volta decompongono per dare radicali. Se consideriamo la decomposizione dell'acido nitrico attraverso la reazione con radicale ossidrile, si trova che esso si trasforma in acqua e radicale NO₃[·].

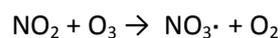
Il radicale NO₃[·] è un forte agente ossidante la cui formazione viene limitata dalla presenza di ozono e NO_x in atmosfera, sia durante il periodo diurno, sia durante quello notturno.

Di seguito vengono riportate le reazioni che portano alla formazione di radicale NO₃[·] di giorno e di notte.

GIORNO



NOTTE

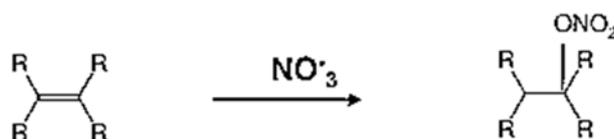


Come è evidente, di giorno esistono molte più vie di formazione per il radicale $\text{NO}_3\cdot$ rispetto alla notte, però durante il giorno il prodotto appena formato fotolizza rapidamente ad NO_x , cosa che di notte non avviene.

Proprio per questo la concentrazione di radicale $\text{NO}_3\cdot$ durante la notte è più alta che durante il giorno.

La reattività di $\text{NO}_3\cdot$ è simile a quella di $\text{OH}\cdot$, che però è presente solo durante il giorno.

Esso reagisce addizionandosi a doppi legami ed estraendo atomi di idrogeno su alcani e composti aromatici. Ad esempio reagisce con i terpeni per dare nitrocomposti:



3.4.1.2 Meccanismi proposti per la formazione di OS e NOS

In figura 3.6 viene riportato lo schema proposto da Surratt *et al.* (2008b) per la formazione di due OS isomeri di massa 250 una derivanti dalla foto-ossidazione dell' α -pinene in *smog chamber* innescata dal radicale OH su centri di nucleazione acidi (per acido solforico). Ugualmente Inuma *et al.* (Inuma *et al.*, 2007) riscontrarono gli isomeri 250 del β -pinene a seguito di un equivalente esperimento e riscontrarono gli stessi isomeri nell'aerosol campionato in una foresta bavarese dominata da abete rosso.

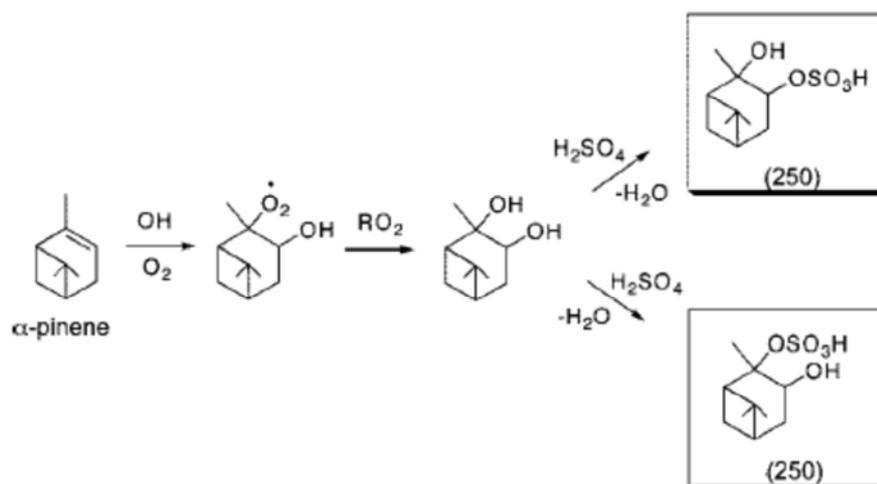


Figura 3.6: reazione di foto-ossidazione radicalica dell' α -pinene in *smog chamber* con formazione di isomeri organosolfati (Surratt *et al.*, 2008b).

Come già citato, la formazione dei NOS richiede, come per gli OS, la presenza di nuclei di condensazione acidi per acido solforico ma, al contempo, la presenza di NO_x (Lee *et al.*, 2006) e non consiste necessariamente in una reazione foto-indotta in quanto può verificarsi anche al buio in presenza del radicale nitrato (NO_3) che è un prodotto di reazione in assenza di radiazione solare fra NO_2 ed O_3 (Nguyen *et al.*, 2014).

In figura 3.7 vengono riportati due possibili meccanismi di ossidazione dell' α -pinene che portano alla formazione di uno dei principali isomeri del NOS m/z 294, comunemente riscontrato anche in aerosol ambientali.

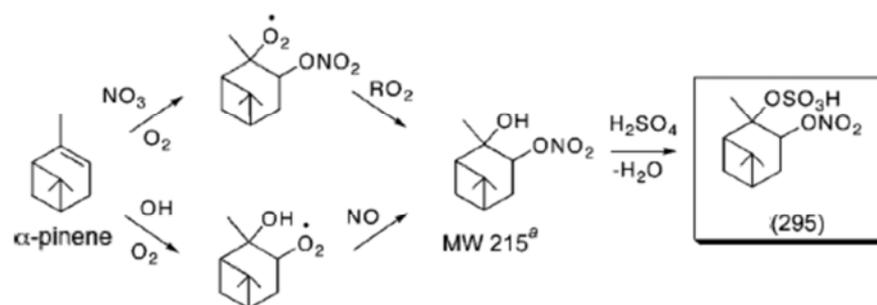


Figura 3.7: reazioni di foto-ossidazione radicalica e ossidazione radicalica al buio dell' α -pinene in *smog chamber* con formazione di uno degli isomeri nitrossiorganosolfato (Surratt *et al.*, 2008b).

Ugualmente, in figura 3.8 vengono proposti due possibili meccanismi di ossidazione dell'isoprene che portano alla formazione di uno degli isomeri del NOS m/z 306.

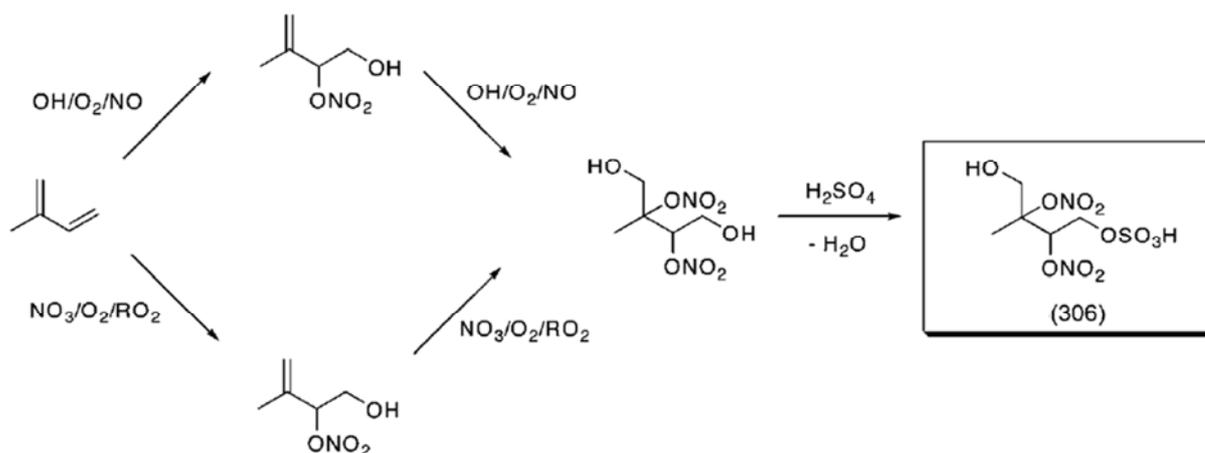


Figura 3.8: reazioni di foto-ossidazione radicalica e ossidazione radicalica al buio dell'isoprene in *smog chamber* con formazione di uno degli isomeri nitrossiorganosolfato (Surratt *et al.*, 2008b).

Si osserva che per ambo i NOS (294 e 306) sono proposti sia il meccanismo di foto-ossidazione, in presenza quindi di $\text{OH}\cdot$ associato ad O_2 ed NO , che il meccanismo di ossidazione al buio che vede la partecipazione della specie radicalica $\text{NO}_3\cdot$ unitamente ad O_2 e $\text{RO}_2\cdot$. In entrambi i casi la reazione avviene su nuclei di condensazione acidi per acido solforico.

In un recente studio Nguyen *et al.* (2014) hanno evidenziato la significativa preponderanza del NOS m/z 297 (precursore = limonene) nel periodo notturno, indicando che, almeno per questo congenere, il meccanismo preferenziale di formazione del NOS è quello via $\text{NO}_3\cdot$ al buio, confermando quanto già riscontrato da Inuma *et al.* (2007).

3.4.2 FASE SPERIMENTALE

Durante una campagna di monitoraggio condotta presso BGG nel giugno del 2012 sono stati raccolti campioni di PM₁₀ diurno e notturno; i filtri usati per il campionamento (in totale 14) venivano sostituiti alle 8:00 ed alle 20:00 per un'esposizione di 12 ore cadauno ad un flusso di 500 L/min (v. sezione "Materiali e metodi" - pag. 182); in laboratorio i filtri venivano posti in essiccatore per poter essere quindi pesati, quartati e conservati in congelatore per essere inviati ai laboratori in cui si sono svolte le diverse analisi.

Le analisi dei BSOA sono state svolte grazie alla collaborazione con la Prof.ssa Marianne Glasius del Dipartimento di Chimica di Aarhus (DK). Nel laboratorio danese sono state possibili le identificazioni di diversi composti organici ossigenati, solforati e nitrosolforati mediante l'ausilio di strumentazione analitica evoluta (HPLC-ESI-qTOF-MS); gli estratti acquosi ottenuti per sonicazione di tre quarti di ogni filtro sono stati ridotti a piccolo volume per consentire la concentrazione degli analiti di interesse i quali sono stati identificati mediante cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa con rivelatore a tempo di volo (Kristensen e Glasius, 2011).

I dati ottenuti sono stati confrontati con le analisi di ioni inorganici ed EC/OC svolte sui quarti restanti dei medesimi campioni in collaborazione col Dr. Andrea Piazzalunga (già Università di Milano Statale e Milano Bicocca), (v. sezione "Materiali e metodi" - pag. 184).

Sono anche stati raccolti i dati meteorologici orari registrati dalla locale stazione meteo del CNR.

3.4.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.4.3.1 Le condizioni meteorologiche

In tabella 3.5 vengono innanzitutto riassunti i dati meteo riscontrati durante la campagna, mediati sulle 12 ore di campionamento. Si osserva che la settimana di campionamento è stata caratterizzata da stabilità atmosferica tranne che per un evento temporalesco riscontrato dal tardo pomeriggio del terzo giorno fino alle prime ore del quarto giorno.

Tabella 3.5: condizioni meteorologiche mediate sulle 12 ore di campionamento durante la settimana di monitoraggio.

giorno	periodo	pioggia (mm)	TA (°C)	RH%	direzione vento (°)	velocità vento (km/h)	PA (mm-Hg)	rad. solare (kJ/m ²)
1	N	0,0	22,9	57,5	79,2	3,9	985,6	269,6
1	D	0,0	26,8	45,6	77,3	5,1	987,2	2101,3
2	N	0,0	22,1	53,4	79,8	3,5	987,3	271,7
2	D	0,0	28,6	37,4	190,8	2,5	984,1	2326,9
3	N	0,0	19,6	67,6	96,4	2,5	981,1	217,3
3	D	0,3	26,8	52,6	201,9	2,8	979,1	1834,8
4	N	0,2	18,4	73,6	80,6	4,7	983,1	251,4
4	D	0,0	26,5	36,3	154,9	2,8	985,3	2185,6
5	N	0,0	18,6	61,3	88,3	2,6	987,0	271,6
5	D	0,0	26,6	42,3	223,6	2,5	986,5	2412,0
6	N	0,0	18,4	72,9	103,7	2,4	984,4	260,7
6	D	0,0	27,9	32,3	233,8	2,5	983,1	2304,0
7	N	0,0	19,0	64,1	108,3	2,4	982,7	250,1
7	D	0,0	29,8	37,1	232,4	2,0	982,7	2257,8

Dal calcolo del *p-value* effettuato mediante test di Wilcoxon - Mann Whitney (*paired*) in ambiente R, si possono osservare differenze significative fra il periodo di campionamento (giorno/notte) rispetto a vari parametri meteorologici: temperatura ed irraggiamento sono maggiori durante il giorno (rispettivamente $p = 0,016$ e $p = 0,016$) mentre l'umidità relativa è maggiore di notte ($p = 0,016$); è interessante osservare come anche la direzione del vento risulti significativamente diversa fra ore diurne e notturne ($p = 0,031$) indicando che il sito rurale è soggetto al fenomeno delle brezze marine data la sua vicinanza alla costa.

3.4.3.2 PM₁₀, ioni e contenuto di carbonio

In tabella 3.6 vengono riassunti i dati ottenuti dalle misure gravimetriche del PM₁₀ raccolto e dalle successive analisi di ioni, EC ed OC. Si osserva che i valori massimi sono risultati, per 6 analiti su 13, nel campionamento del giorno 3 (3D – dati evidenziati in grassetto) al termine del quale è iniziato il temporale. Al contrario, i valori minimi, per 8 analiti su 13, sono stati riscontrati nel campione raccolto al termine dell'evento temporalesco (4N – dati evidenziati in corsivo). L'effetto *wet scavenging* risulta quindi ben evidente.

Tabella 3.6: concentrazioni medie diurne e notturne per PM₁₀, ioni, carbonio organico ed elementare (v. sezione "Tabelle dati" - tabella D20).

Conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	media tot	d.s.	min	max	media D	d.s.	media N	d.s.
PM ₁₀	17,88	4,69	11,02	29,65	18,73	6,00	17,03	3,17
OC	3,79	0,89	2,48	4,96	3,60	0,99	3,97	0,81
EC	0,36	0,22	0,00	0,82	0,29	0,13	0,44	0,28
Na ⁺	0,96	0,11	0,78	1,20	0,97	0,13	0,95	0,09
NH ₄ ⁺	0,42	0,28	0,01	1,08	0,55	0,31	0,30	0,21
K ⁺	0,05	0,02	0,02	0,08	0,05	0,01	0,06	0,02
Mg ²⁺	0,06	0,01	0,05	0,09	0,07	0,01	0,06	0,01
Ca ²⁺	0,46	0,10	0,26	0,65	0,52	0,08	0,41	0,08
Cl ⁻	0,09	0,15	0,00	0,61	0,13	0,21	0,05	0,03
NO ₂ ⁻	0,50	0,25	0,00	0,99	0,52	0,22	0,48	0,30
NO ₃ ⁻	0,79	0,43	0,20	1,70	1,06	0,44	0,53	0,19
SO ₄ ⁼	2,13	1,01	0,50	4,55	2,51	1,10	1,75	0,82
C2O ₄ ⁼	0,24	0,11	0,00	0,49	0,27	0,12	0,22	0,11

I dati vengono meglio visualizzati in figura 3.9 relativa alle concentrazioni cumulate degli analiti indagati. Si osserva il crollo delle concentrazioni fra il giorno 3 e la notte 4, la preponderanza di alcuni analiti (in particolare OC e SO₄⁼, come già riportato nella parte prima) nel determinare la massa del PM₁₀ (indicato con la linea blu) e la porzione di PM₁₀ non determinato (che corrisponde al *gap* fra la linea del PM₁₀ e la somma delle aree sottostanti) che si attesta anche qui nell'intorno del 50% così come precedentemente osservato (parte prima).

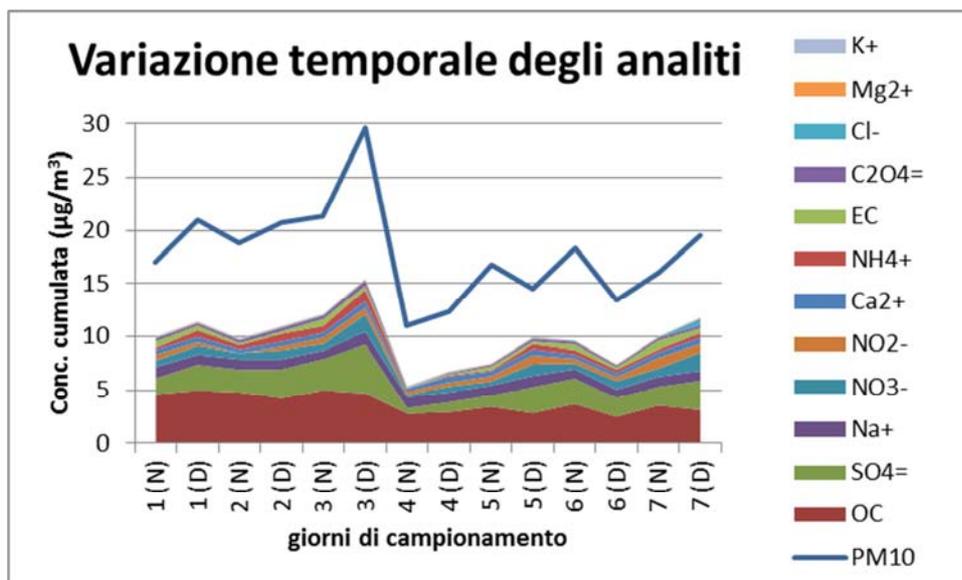


Figura 3.9: variazione temporale del PM₁₀ e delle concentrazioni cumulate dei suoi macrocostituenti.

Fra tutti gli analiti riportati in tabella 3.6, quelli statisticamente diversi fra giorno e notte sono risultati essere lo ione Ca²⁺ (0,034), lo ione NH₄⁺ (0,031) e lo ione NO₃⁻ (p = 0,016) che appaiono significativamente più concentrati nel periodo diurno. Dalla matrice di correlazione riportata in tabella 3.7 si osserva che queste tre specie sono ben correlate fra loro indicando gli ioni Ca²⁺ e NH₄⁺ come controioni del nitrato (oltre che delle altre specie anioniche come il solfato e l'ossalato).

Tabella 3.7: matrice di correlazione fra PM₁₀, ioni, carbonio organico ed elementare.

	PM ₁₀	OC	EC	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
OC	0,73											
EC	0,35	0,40										
Na ⁺	0,34	0,17	-0,13									
NH ₄ ⁺	0,89	0,56	0,20	0,27								
K ⁺	0,17	0,46	-0,24	0,61	0,03							
Mg ²⁺	0,70	0,52	0,03	0,70	0,63	0,34						
Ca ²⁺	0,54	0,14	0,27	0,31	0,58	-0,32	0,60					
Cl ⁻	0,06	-0,22	0,06	0,01	0,02	-0,26	0,11	0,22				
NO ₂ ⁻	0,05	-0,25	0,60	0,18	0,08	-0,38	0,03	0,55	0,34			
NO ₃ ⁻	0,59	0,05	0,18	0,36	0,68	-0,26	0,64	0,73	0,59	0,48		
SO ₄ ⁼	0,90	0,51	0,30	0,28	0,97	-0,04	0,61	0,61	0,15	0,20	0,76	
C ₂ O ₄ ⁼	0,92	0,65	0,46	0,30	0,89	-0,03	0,64	0,60	0,08	0,22	0,68	0,93

3.4.3.3 Acidi carbossilici, organosolfati e nitrossiorganosolfati

Di seguito vengono riportate tutte le specie organiche individuate mediante analisi HPLC-ESI-qTOF-MS con i rispettivi precursori proposti; si osserva che fra gli acidi carbossilici riscontrati (tabella 3.8) vi è la concomitante presenza di SOA sia biogenici che antropogenici mentre invece per OS e NOS (tabella 3.9) le fonti risultano espressamente biogeniche (in particolare isoprene e α/β -pinene).

Tabella 3.8 elenco degli acidi bicarbossilici individuati e relativo precursore proposto.

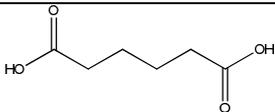
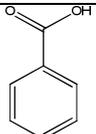
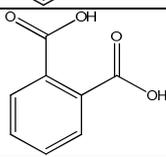
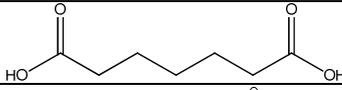
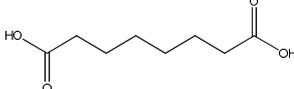
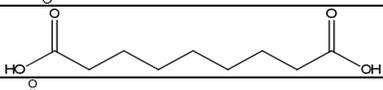
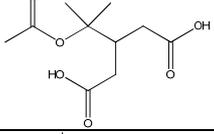
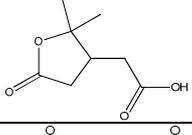
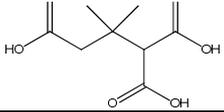
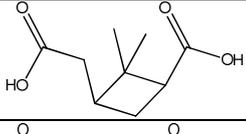
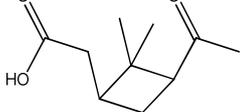
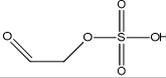
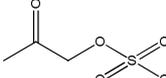
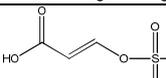
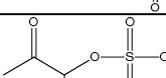
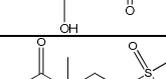
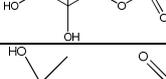
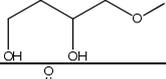
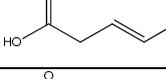
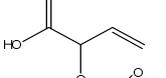
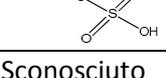
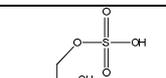
Composto	MW (g/mol)	Formula molecolare	Struttura	Precursore
Acido Adipico	146.058	C ₆ H ₁₀ O ₄		Olefine cicliche
Acido Benzoico	122.037	C ₇ H ₆ O ₂		Idrocarburi aromatici
Acido Ftalico	166.027	C ₈ H ₆ O ₄		Idrocarburi aromatici
Acido Pimelico	160.074	C ₇ H ₁₂ O ₄		Acidi grassi
Acido Suberico	174.089	C ₈ H ₁₄ O ₄		Acidi grassi
Acido Azelaico	188.105	C ₉ H ₁₆ O ₄		Acidi grassi
Acido Diaterpenilico (DTAA)	232.095	C ₁₀ H ₁₆ O ₆		α -pinene
Acido Terpenilico	172.074	C ₈ H ₁₂ O ₄		α -pinene
acido 3metil-1,2,3-butantricarbossilico (MBTCA)	204.063	C ₈ H ₁₂ O ₆		α/β -pinene
Acido Pinico	186.091	C ₉ H ₁₄ O ₄		α/β -pinene
Acido Pinonico	184.110	C ₁₀ H ₁₆ O ₃		α/β -pinene

Tabella 3.9: elenco degli acidi bicarbossilici individuati e relativo precursore proposto.

Composto	MW (g/mol)	Formula molecolare	Struttura	Precursore
OS 140	139.978	C ₂ H ₄ O ₅ S		Isoprene
OS 154	153.994	C ₃ H ₆ O ₅ S		Isoprene
OS 168	167.973	C ₃ H ₄ O ₆ S		Isoprene
OS 170	169.989	C ₃ H ₆ O ₆ S		Isoprene
OS 200	199.999	C ₄ H ₈ O ₇ S		Isoprene
OS 216	216.030	C ₅ H ₁₂ O ₇ S		Isoprene
OS 182_1	181.989	C ₄ H ₆ O ₆ S		α-pinene
OS 182_2	181.989	C ₄ H ₆ O ₆ S		α-pinene
OS 238	238.104	C ₈ H ₁₄ O ₆ S	Sconosciuto	α-pinene
OS 250	250.088	C ₁₀ H ₁₈ O ₅ S		β-pinene
OS 280	280.062	C ₁₀ H ₁₆ O ₇ S		α/β-pinene
OS 196	196.041	C ₆ H ₁₂ O ₅ S		Sconosciuto
OS 208	208.004	Sconosciuto	Sconosciuto	Sconosciuto
OS 210	210.096	C ₆ H ₁₀ O ₆ S	Sconosciuto	Sconosciuto
NOS OS 295	295.073	C ₁₀ H ₁₇ O ₇ NS		α/β-pinene

La lista di specie riscontrate in area carsica tramite il presente lavoro è stata confrontata con quella prodotta dal gruppo di ricerca della Prof.ssa Glasius (Nguyen *et al.*, 2014) ottenuta

dall'analisi di campioni raccolti fra maggio e giugno 2011 in una zona rurale ed una urbana della Danimarca. È emersa una corrispondenza relativamente all'identificazione degli acidi carbossilici ad esclusione dell'acido idrossipinonico individuato solo da Nguyen; quindi in ambo i casi si sono riscontrate tre specie derivanti da VOC antropogenici, 3 specie da acidi grassi (biogenici) e 5 (6 nel caso di Nguyen) da BVOC (α - e/o β - pinene).

Per gli OS la situazione è più articolata:

- nel presente lavoro sono stati identificati 14 congeneri di cui 6 derivanti dall'isoprene e 5 da α - e/o β - pinene mentre per tre composti l'origine è sconosciuta;
- Nguyen ha identificato 19 OS di cui 8 derivanti dall'isoprene, 4 da α - e/o β - pinene, due dal limonene, uno dall' α -terpinene mentre per tre composti l'origine è sconosciuta;
- Risultano in ambo i lavori i composti OS 154, OS 200, OS 216, OS 250 e OS 280 dei quali i primi tre derivano dall'isoprene e gli altri due da α - e/o β - pinene.

Si riassume che, in generale, circa il 44% dei composti ritrovati deriva dall'isoprene e il 38% dai terpeni (rimane ancora una percentuale di composti non attribuiti).

Relativamente ai NOS, nel presente caso di studio è stato individuato soltanto il congenere a m/z 295, derivante da α/β -pinene e compreso nei 9 NOS terpene-derivati individuati da Nguyen.

In tabella 3.10 vengono riportate le somme mediate delle concentrazioni riscontrate per le tre classi di analiti studiate. Si osservano concentrazioni confrontabili per gli acidi e gli OS, dell'ordine dei 40 ng/m³; queste concentrazioni sono paragonabili con le concentrazioni riscontrate da Nguyen, nel cui studio si riportano valori nell'intorno dei 20 ng/m³ per gli acidi e dei 50 ng/m³ per gli OS. Relativamente ai NOS va detto che nel presente caso di studio è stato individuato un unico congenere che, da solo, presenta una concentrazione media di circa 4 ng/m³, di un ordine di grandezza maggiore alla concentrazione individuata da Nguyen per la medesima specie (NOS 295). Ad ogni modo in entrambi i casi la quantità totale di NOS risulta di un ordine di grandezza inferiore a quella di acidi ed OS.

Tabella 3.10: statistiche dei dati relativi alle concentrazioni di acidi, OS e NOS diurne e notturne (v. sezione "Tabelle dati" - tabella D22).

BSOA (ng/m³):	media tot	d.s.	media D	d.s.	media N	d.s.
Acidi	40,64	12,00	37,00	3,56	44,29	16,38
Oganosolfati	41,93	16,86	44,57	12,69	39,29	20,94
NOS (m/z 295)	4,29	3,56	1,43	0,53	7,14	2,85

L'andamento delle concentrazioni degli analiti nell'arco della settimana di campionamento viene ben rappresentato in figura 3.10. Anche per questi analiti si riscontra l'effetto *wet scavenging* precedentemente discusso. I SOA antropogenici (tonalità rosa/marrone) costituiscono circa un quarto della massa degli acidi e determinano un contributo pressoché costante alla totalità delle specie indagate; ciò suggerisce che la fonte di AVOC sia a sua volta pressoché costante. Per i BSOA (acidi, OS e NOS rispettivamente in verde, viola e azzurro) si osserva invece una maggior alternanza delle concentrazioni suggerendo una discontinuità delle emissioni di precursori.

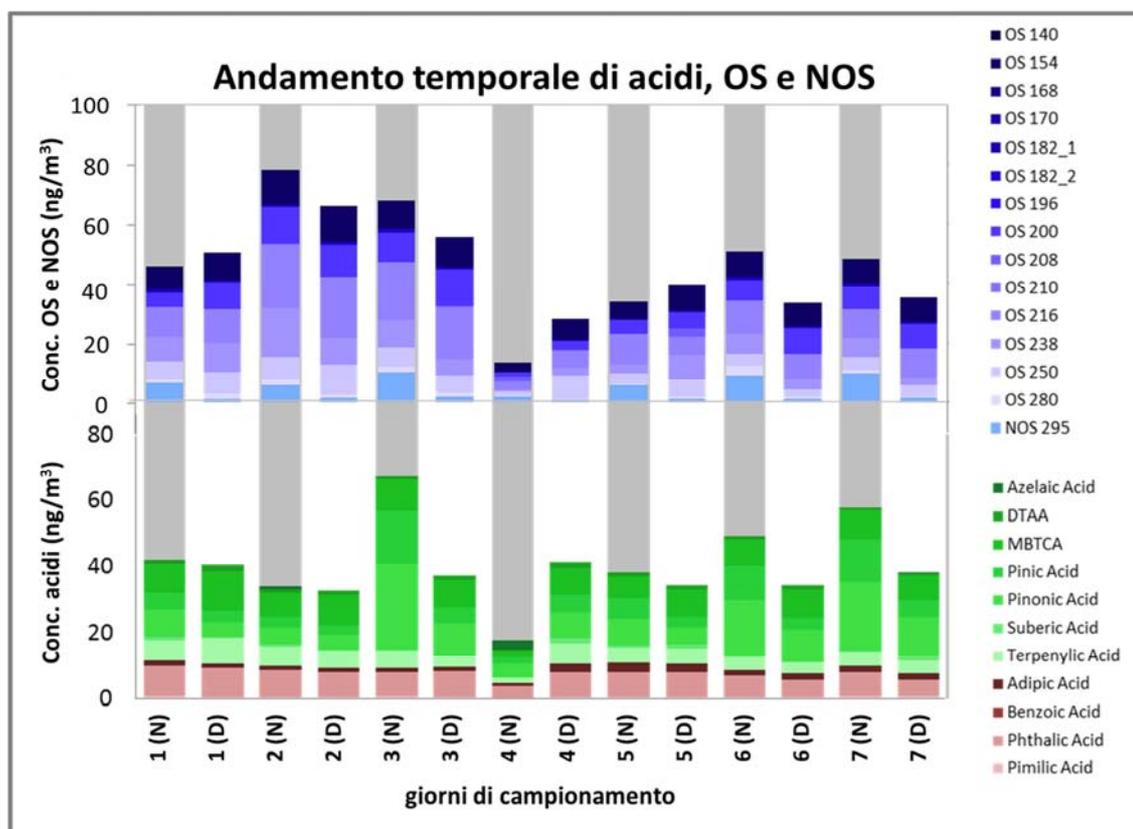


Figura 3.10: andamento temporale di acidi, OS e NOS durante la settimana di monitoraggio.

Per fare delle ipotesi sui meccanismi di reazione che hanno determinato con più probabilità la formazione di questi BSOA, sono stati calcolati i rispettivi *p-value* distinguendo per il periodo di campionamento; l'unica evidenza statistica si è riscontrata per il NOS ($p = 0,022$) la cui concentrazione notturna è significativamente maggiore di quella diurna.

Dalle osservazioni fatte sull'andamento circadiano di ioni e BSOA è in definitiva emerso che lo ione nitrato e il NOS 295 sono gli unici a denotare differenze significative fra giorno e notte manifestando un andamento temporale anticorrelato come rappresentato nella figura 3.11.

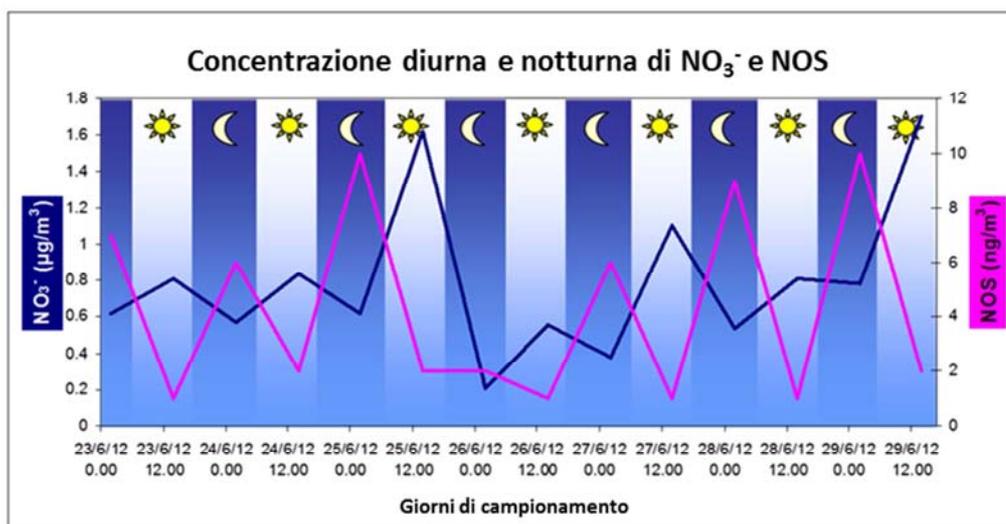


Figura 3.11: andamento delle concentrazioni di nitrati e NOS durante la settimana di monitoraggio.

Risulta chiara l'importanza e la complessità della chimica dell'azoto in atmosfera. Per giustificare le evidenze sperimentali individuate è stata presa in considerazione, come chiave di lettura, la chimica del radicale nitrato per cui viene suggerito un meccanismo di reazione a due vie, una diurna ed una notturna, che portano rispettivamente alla formazione di nitrati e di NOS (v. figura 3.12). È noto, infatti che l' $\text{NO}_3\cdot$ può formarsi sia di giorno che di notte ma, mentre di giorno viene rapidamente fotolizzato determinando la formazione di acido nitrico (che nell'aerosol si trova in forma ionica), in assenza di radiazione solare esso perdura in atmosfera determinando il meccanismo di ossidazione al buio dei BVOC così come proposto da Surratt (2008).

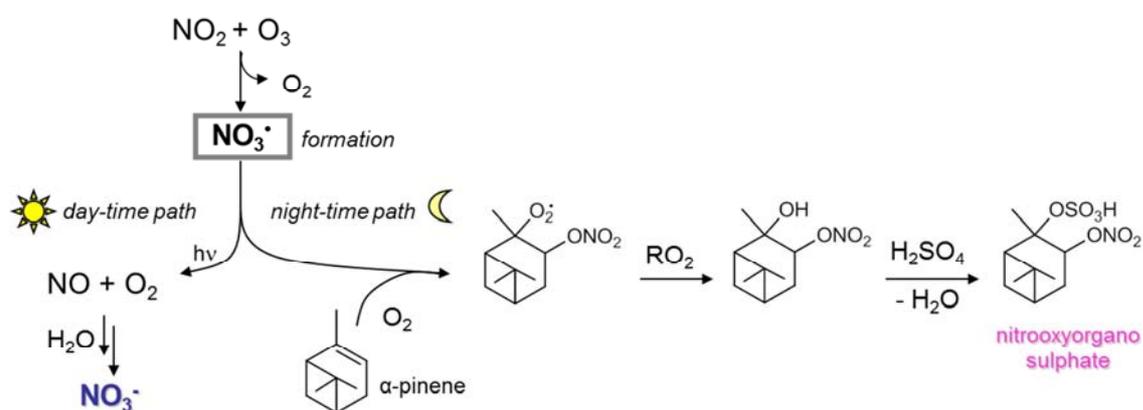


Figura 3.12: meccanismo di formazione radicalica fotoindotta dei nitrati e meccanismo radicalico al buio di formazione dei NOS. Si osserva il diverso destino del radicale nitrato.

3.5 L'ACIDO METANSOLFONICO: IL CONTRIBUTO MARINO

3.5.1 INTRODUZIONE

In atmosfera, l'acido metansolfonico (MSA) è un importante intermedio della decomposizione del dimetilsolfuro (DMS) (Decesari *et al.*, 2011; Paglione *et al.*, 2014b). IL DMS è principalmente prodotto nei mari dal fitoplancton (es. Dinophyceae e Prymnsiophyceae) attraverso tre processi biologici: l'attività metabolica, il pascolo e la senescenza, con gli ultimi due processi che sono probabilmente le maggiori fonti di DMS (Vairavamurthy *et al.*, 1985; Turner *et al.*, 1988; Nguyen *et al.*, 1988; Keller *et al.*, 1989; Belviso *et al.*, 1990; Burgermeister *et al.*, 1990; Gibson *et al.*, 1990).

Il DMS viene quindi rilasciato nell'atmosfera (Andreae e Raemdonck, 1983; Bates *et al.*, 1987) in notevoli quantità; Moller (1984) stimò flussi emissivi pari a circa 30 Tg-S annui di DMS dagli oceani contro i circa 10 Tg-S annui emessi dalle terre emerse che sono quantità considerevoli se si confrontano con i 126 Tg-S annui derivanti dalle emissioni antropogeniche di SO₂ (Dignon e Hameed, 1989). Charlson *et al.* (1987) suggerirono che le emissioni di DMS determinano la concentrazione del cosiddetto *NNS (non-sea-salt)-sulphate aerosol* che risulta anch'esso essere un CCN in atmosfera influenzando quindi la formazione delle nubi ed, in ultima analisi, il clima globale.

Il DMS è decomposto dai radicali OH ed NO₃ (Plane, 1989) producendo SO₂ ed MSA (Hatakeyama *et al.*, 1983; Niki *et al.*, 1983; Grosjean, 1984; Hynes *et al.*, 1986). Studi in *smog chamber* (Jensen *et al.*, 1991) hanno evidenziato che, in generale, la presenza di elevate concentrazioni di NO_x determina una minor produzione di SO₂ e, per contro, maggiori concentrazioni di MSA con un rapporto MSA:SO₂ pari a 3. Queste proporzioni sono state individuate anche in monitoraggi su campo da Mihalopoulos *et al.* (1992) che riscontrarono valori di MSA più elevati in zone maggiormente inquinate. Per questo motivo, ma anche in relazione ai maggiori flussi di precursore e alle condizioni atmosferiche più ossidanti, le concentrazioni di MSA sono risultate essere più elevate nel periodo estivo in zone costiere antropizzate piuttosto che in mare aperto. Anche studi più recenti (Kawamura e Bikkina, 2016) hanno riscontrato maggiori concentrazioni di MSA durante campagne di monitoraggio in mare svolte nel periodo estate/autunno rispetto a quelle effettuate nel periodo inverno/primavera.

3.5.2 FASE SPERIMENTALE

Alcuni campioni di PM₁₀, raccolti presso il sito rurale di BGG nell'estate 2012 e nell'inverno 2013, mediante campionamenti della durata di 96 ore a 500 L/min (v. sezione "Materiali e metodi" - pag. 182), sono stati analizzati in collaborazione col Dr. Piazzalunga, per determinare le concentrazioni di MSA. Le analisi sono state svolte su punzoni di filtro mediante cromatografia ionica, in base alle specifiche analitiche riportate nella sezione "Materiali e metodi" - pag. 184.

3.5.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

In base ai dati ottenuti (v. tabella 3.11) si osserva una netta differenza fra i dati raccolti nei due periodi (esclusivamente presso il sito rurale che dista solo tre chilometri in linea d'aria dal Mar Adriatico) confermando le indicazioni bibliografiche sopra riportate.

Tabella 3.11: concentrazioni di MSA misurate su una selezione di campioni raccolti presso BGG.

stagione	data	MSA (ng/m ³)	T media (°C)
estate	30/05/12	47,28	19,5
estate	06/06/12	48,65	18,8
estate	13/06/12	39,27	18,7
estate	05/07/12	52,50	23,4
estate	12/07/12	38,15	22,9
estate	19/07/12	30,44	22,6
estate	26/07/12	35,16	25,1
estate	02/08/12	51,35	26,3
inverno	08/01/13	5,83	2,9
inverno	17/01/13	6,56	1,5
inverno	24/01/13	8,17	4,4

L'andamento stagionale di temperatura ed MSA è meglio rappresentato in figura 3.13.

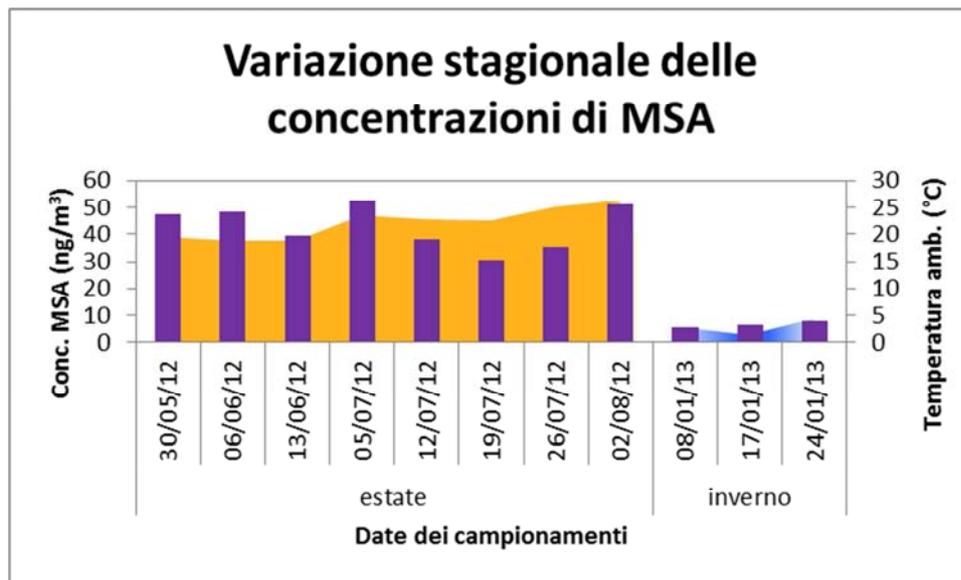


Figura 3.13: variazione stagionale delle concentrazioni atmosferiche di MSA.

I dati riscontrati trovano ulteriore conferma dal confronto con i dati riportati da Wolf *et al.* (2015) che hanno svolto uno studio sulla composizione dell'aerosol durante l'estate 2012 presso diversi punti di campionamento localizzati nella valle del Po a diversa distanza dalla costa; dalle loro analisi sono risultate concentrazioni di MSA, a circa 3 km dalla costa, nell'intorno dei 50 ng/m³ ($\pm 10\%$) così come nel presente caso di studio le concentrazioni sono risultate in media pari a 43 ng/m³ ($\pm 20\%$).

3.6 CONCLUSIONI

Le attività riportate in questa Terza Parte dello studio hanno fornito i primi dati sulla presenza di acidi bicarbossilici ed altri composti ossigenati presso il sito rurale di BGG, nell'area carsica della Venezia Giulia, con confronti con una situazione urbana a Servola (Trieste). La razionalizzazione delle informazioni raccolte sulla base della letteratura scientifica e l'impiego di rapporti diagnostici conferma variazioni stagionali della composizione del particolato riferibili a emissioni biogeniche e combustione di biomasse; altre sorgenti antropiche sono associate alla presenza di composti rilevati significativamente nel sito urbano. Il rapporto tra gli acidi malico e maleico è proposto come indicatore dell'invecchiamento fotochimico del particolato atmosferico; un'analisi delle componenti principali identifica acido pinonico, pinandiolo, e acido malico come caratterizzanti particolato estivo con componente biogenica, mentre levoglucosano, acido ossalico, acido maleico e concentrazione di PM_{10} sono caratteristicamente associati in campioni invernali.

Sono stati anche prodotti i primi dati su dinamiche intragiornaliere di composti organosolfati (OS) e nitro-organosolfati (NOS), con una campagna settimanale estiva in cui sono stati raccolti campioni diurni e notturni di PM_{10} , correlandoli a macro-costituenti dell'aerosol come gli ioni inorganici. Si è osservata in particolare l'anticorrelazione tra nitrati e NOS, questi ultimi relativamente più concentrati nelle ore notturne. L'area rurale presenta le condizioni per la formazione di BSOA caratterizzato da composti polari, con emissioni biogeniche significative e aerosol acidi contenenti solfati; la presenza di NO_x consente anche la generazione di nitrossi-derivati, per cui si identifica un meccanismo che coinvolge il radicale nitrato.

Un ulteriore contributo biogenico secondario alla composizione dell'aerosol è costituito dall'acido metansolfonico, riconducibile alla decomposizione del dimetilsolfuro prodotto da metabolismo, senescenza e decomposizione del fitoplancton marino. Il contributo è significativo nella stagione estiva e comparabile con livelli identificati in area padana prossima al mare, attestandosi a una quarantina di nanogrammi di MSA su metro cubo.

3.7 BIBLIOGRAFIA

Adler, H., surén, H., **2014**. "Study on Dicarboxylic Acids in Aerosol Samples with Capillary Electrophoresis". *J. Anal. Methods Chem.*, 2014: 498168.

Aiken, A. C., Salcedo, D., Cubison, M. J., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S., Sueper, D., Kimmel, J. R., Worsnop, D. R., Trimborn A., *et al.*, **2009**. "mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) - Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment". *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6633-6653.

Andreae, M. O., Raemdonck, H., **1983**. "Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view". *Science*, 221, 744-747.

Bates, T. S., Cline, J. D., Gammon, R. H., Kelly-Hansen, S. R., **1987**. "Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere". *J. Geophys. Res.*, 92, 2930-2938.

Belviso, S., Kim, S.-K., Rassoulzadegan, F., Krajka, B., Nguyen, B. C., Mihalopoulos, N., Buat-Menard, P., **1990**. "production of dimethylsulfonium propionate (DMSP) and dimethylsulfide (DMS) by a microbial food web". *Limnol. Oceanogr.*, 35, 1810-1821.

Berro, A., **A. A. 2011-2012**. "Caratterizzazione di composti secondari, inorganici e organici di origine biogenica nel particolato atmosferico campionato in un sito di background della provincia di Trieste". Tesi triennale in Chimica.

Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K. H., Wiesen; E., **1994**. "Atmospheric chemistry carbonyls: Butenedial, 4-oxo-2-pentenal, 3-hexene-2,5-dione, maleic anhydride, 3H-furan-2-one, and 5-methyl-3Hfuran-2-one". *Environ. Sci. Technol.*, 28, 715-729.

Bikkina, S., Kawamura, K., Miyazaki, Y., Fu, P., **2014**. "High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: implication for secondary OA formation from isoprene". *Geophys. Res. Lett.*, 41, 3649-3657.

Burgermeister, S., Zimmermann, R. L., Georgii, H.-W., Bingermer, H. G., Kirst, G. O., Janssen, M., Ernst, W., **1990**. " On the biogenic origin of dimethylsulfide: relation between chlorophyll, ATP, organismic DMSP, phytoplankton species, and DMS distribution in Atlantic surface water and atmosphere". *J. Geophys. Res.*, 95, 20,607-20,615.

Calogirou, A., Larsen, B. R., Kotzias, D., **1999**. "Gas-phase terpene oxidation products: a review". *Atmos. Environ.*, 33, 1423-1439.

Carlton, A. G., Pinder, R. W., Bhave, P. V., Pouliot, G. A., **2010**. "To What Extent Can Biogenic SOA be Controlled?". *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3376-3380.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Lim, H.-J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., **2006**. "Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA). Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds". *Geophys. Res. Lett.*, 33, L06822.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H.-J., Ervens, B., **2007**. "Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments". *Atmos. Environ.*, 41, 7588-7602.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., Kroll, J., **2009**. "A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene". *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4987-5005.

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

Cheng, C., Wang, G., Zhou, B., Meng, J., Li, J., Cao, J., *et al.*, **2013**. "Comparison of dicarboxylic acids and related compounds in aerosol samples collected in Xi'an, China during haze and clean periods". *Atmos. Environ.*, 81, 443-449.

Chow, J. C., Watson, J. G., Fujita, E. M., Lu, Z., Lawson, D. R., Ashbaugh, L. L., **1994**. "Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study". *Atmos. Environ.*, 28, 2061-2080.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., **2004**. "Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene". *Science*, 303, 1173-1176.

Claeys, M., Iinuma, Y., Szmigielski, R., Surratt, J. D., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Boge, O., Sierau, B., Gomez-Gonzales, Y., Vermeylen, R., Van der Veken, P., Shahgholi, M., Chan, A. W. H., Herrmann, H., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W., **2009**. "Terpenylic Acid and Related Compounds from the Oxidation of alpha-Pinene: Implications for New Particle Formation and Growth above Forests". *Environ. Sci. Technol.*, 43, 6976-6982.

De Gouw, J., Jimenez, J. L., **2009**. "Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere". *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7614-7618.

Decesari, S., Finessi, E., Rinaldi, M., Paglione, M., Fuzzi, S., Stephanou, E. G., Tziaras, T., Spyros, A., Ceburnis, D., O'Dowd, C. D., Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Allan, J., Coe, H., Facchini, M. C., **2011**. "Primary and secondary marine organic aerosols over the North Atlantic Ocean during the MAP experiment". *J. Geophys. Res.*, 116, 1-21.

Dignon, J., Hameed, S., **1989**. "Global emission of nitrogen and sulfur oxides from 1860 to 1980". *J. APCA*, 39, 180-186.

Dominguez, E., Heredia-Guerrero, J. A., Heredia, A., **2011**. "The biophysical design of plant cuticles: an overview". *New Phytologist*, 189, 938-949.

Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M. R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A. S. H., Verheggen, B., Baltensperger, U., **2006**. "Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO_x photooxidation". *Geophys. Res. Lett.*, 33, L13805.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., Pandis, S. N., **2006**. "Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics". *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2635-2643.

Dumdei, B. E., Kenny, D. V., Shepson, P. B., Kleindienst, T. E., Nero, C. M., Culpitt, L. T., Claxton,

I. D., **1988**. "MS/MS analysis of the products of toluene photooxidation and measurement of their mutagenic activity". *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1493-1498.

Edney, E.O, Kleindiest, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenber, J. H., Wang, W., Claeys, M., **2005**. "Formaion of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO(X)/SO(2)/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States". *Atmospheric Environment*, 39, 5281-5289.

Enami, S., Hoffmann, M. R., Colussi, A. J., **2015**. "Stepwise oxidation of aqueous dicarboxylic acids by gas-phase OH radicals". *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 527-534.

Ervens, B., Feingold, G., Frost, G. J., Kreidenweis, S. M., **2004**. "A modelind study of aqueous production of dicarboxylic acids. 1. Chemical pathways and speciated organic mass production". *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109, D15206.

Ervens, B., Turpin, B. J., Weber, R. J., **2011**. " Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies". *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069-11102.

Ervens, B.,Carlton, A.G., Turpin, B.J., Altieri, K.E., Kreidenweis, S.M., Feingold, G., **2008**. " Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products". *Geophys. Res. Lett.* , 35, GL031828.

Feng, J., Li, M., Zhang, P., Gong, S., Zhong, M., Wu, M., Zheng, M., Chen, C., Wang, H., Lou, S., **2013**. "Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shangai with organic tracers". *Atmos. Environ.*, 79, 614-622.

Fushimi, A., Wagai, R., Uchida, M., hasegawa, S., Takahashi, K., Kondo, M., Hirabayashi, M., Morino, Y., Shibata, Y., Ohara, T., Kobayashi, S., Tanabe, K., **2011**. "Radiocarbon (C-14) Diurnal Variation in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer". *Environ. Sci. Technol.*, 45, 6784-6792.

Ghirardello, G., **A. A. 2011-2012**. "Composti volatili e composizione del particolato atmosferico in un sito del Carso triestino". Tesi magistrale in Biologia Ambientale.

Gibson, J. A. E., Garrick, R. C., Burton, H. R., McTaggart, A., **1990**. "Dimethylsulfide and the alga *Phaeocystis pouchetii* in antarctic coastal waters". *Marine Biology*, 104, 339-346.

Gierlus, K. M., laskina, O., abernathy, T. L., Grassian, V. H., **2012**. "Laboratory study of the effect of oxalic acid on the cloud condensation nuclei activity of mineral dust aerosol". *Atmos. Environ.*, 46, 125-130.

Glasius, M., lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N. R., Hjorth, J.,Kotzias, D., Larsen, B. R., **2000**. " Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone". *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1001-1010.

Goldestain, A. H., Galbally, I. E., **2007**. "Known and unexplored organic consituents in the

Earth's atmosphere". *Environ. Sci. Technol.* 34, 1001-1010.

Gomez-Gonzalez, Y., Surratt, J. D., Cuyckens, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Kleindiest, T. E., Edney, E. O., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Maenhaut, W., Claeys, M., **2008**. "Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry". *J. Mass. Spectrom.*, 43, 371-382.

Gomez-Gonzalez, Y., Wang, W., Vermeylen, R., Chi, X., Neiryneck, J., Janssens, I. A., Maenhaut, W., Claeys, M., **2012**. "Chemical characterisation of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol". *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 125-138.

Graham, B., Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Robert, G. C., Decesari, S., Facchini, M. C., Artaxo, P., Maenhaut, W. P. K., Andreae, M. O., **2002**. "Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 1. Characterization by NMR and GC-MS". *J. Geophys. Res.*, 107 (D20), 8047.

Grosjean, D., **1984**. "Photooxidation of methyl sulfide, ethylsulfide, and methanethiol". *Environ. Sci. Technol.*, 18, 460-468.

Grosjean, D., Vancauwenberghe, K., Schmid, J. P., Kelley, P. E., Pitts, J. N., **1978**. "Identification of C3-c10 aliphatic dicarboxylic-acids in airborne particulate matter". *Environ. Sci. Technol.*, 12, 313-317.

Guenther, A., Karl, T., Harley P., Wiedinmyer, C., Palmer, P., Geron, C., **2006**. "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)". *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210.

Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., Galamos, I., Kiss, G., **2004**. "Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol". *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 35-50.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldestein, A. H., Hamilton, J. F., *et al.*, **2009**. "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues". *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236.

Hamilton, J., Lewis, A., Reynolds, J., Carpenter, L., Lubben, A., **2006**. "Investigating the composition of organic aerosol resulting from cyclohexene ozonolysis: low molecular weight and heterogeneous reaction products". *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4973-4984.

Hatakeyama, S., Tanonaka, T., Weng, J. H., Bandow, H., Takagi, H., Akimoto, H., **1985**. "Ozone cyclohexene reaction in air - quantitative-analysis of particulate products and the reaction-mechanism". *Environ. Sci. Technol.*, 19, 935-942.

Hatakeyama, S., Okuda, M., Akimoto, H., **1982**. "Formation of sulfur dioxide and methanesulfonic acid in the photooxidation of dimethyl sulfide in the air". *Geophys. Res. Lett.*,

9, 583-586.

Heald, C. L., Kroll, J. H., Jimenez, J. L., Docherty, K. S., DeCarlo, P. F., Aiken, A. C., Chen, Q., Martin, S. T., Farmer, D. K., artaxo, P., **2010**. "A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere". *Geophys. Res. Lett.*, **37**, L08803.

Ho, K., Cao, J., Lee, S., Kawamura, K., Zhang, R., Chow, J. C., Watson, J. G., **2007**. "Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and dicarbonyls in the urban atmosphere of China". *J. Geophys. Res. Atmos.*, **112**, D22S27.

Hoffman, T., Odum, J. R., Browman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., **1997**. "Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons". *J. Atmos. Chem.*, **26**, 189-222.

Hoyle, C. R., Boy, m., Donahue, N. M., Fry J. L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A. G., Huffhartz, K., Petters, M. D., Petaja, T., Rosenoern, T., Sullivan, A. P., **2011**. "A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol". *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 321-343.

Hynes, A. J., Wine, P. H., Semmes, D. H., **1986**. " Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides". *J. Phys. Chem.*, **90**,4148-4156.

Iinuma, Y., Muller, C., Berndt, T., Boge, O., Gnauk, T., Hermann, H., **2007a**. " Evidence for the existence of organic sulfates from beta-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol". *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6678-6683.

Iinuma, Y., Muller, C., Boge, O., Gnauk, T., Hermann, H., **2007b**. "The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions". *Atmos. Environ.*, **41**, 5571-5583.

IPCC: Climate Change, **2007**. " Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC", ISBN 978 0521 88009-1.

Jaoui, M., Iewandowski, M., Kleindiest, T. E., Offenber, j. H., Edney, E. O., **2007**. "beta-caryophyllinic acid: an atmospheric tracer for beta-caryophyllene secondary organic aerosol". *Geophysical Research Letters*, **34**, L05816.

Jenkin, M. E., Shallcross, D. E., Harvey, N. J., **2000**, "Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis of *a*- and *b*-pinene". *Atmos. Environ.*, **34**, 2837-2850.

Jensen, N. R., Hjorth, J., Lohse, C., Skov, H., Restelli, G., **1991**. "Product and mechanism of the reaction between NO₃, and dimethylsulfide in air". *Atmospheric Environment*, **25A**, 1897-1904.

Jimenez, J.L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., *et al.*, **2009**. "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere". *Science*, **326**, 1525-1529.

Jonsson, A., Hallquist, M., Ljungstrom, E., **2006**. "Impact of Humidity on the Ozone Initiated

Oxidation of Limonene, D³-Carene, and α -Pinene". *Environ. Sci. Technol.*, 40, 188-194.

Kalberer, M., Yu, J., Cocker, D., Flagan, R., Seinfeld, J. H., **2000**. "Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system". *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4894-4901.

Kawamura K., Kobayashi, M., Tsubonuma, N., Mochida, M., Watanabe, T., Lee, M., **2004**. "Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: seasonal variations of water-soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition". In: Hill, R. J., Ieventhal, J., Aizenshtat, Z., Baedecker, M. J., Claypool, G., Eganhouse, R., Goldhaber, M., Peters, K., (Eds.). "Geochemical Investigation In Earth And Space Science. A Tribute to Isaac R., kaplan The Geochemical Society". *Publication Series No. 9. Elsevier*, 243-265.

Kawamura, K., Bikkina, S., **2016**. "A review of dicarboxylic acids and relates compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation". *Atmos. Res.*, 170, 140-160.

Kawamura, K., Gagosian, R. B., **1987**. "Implication of w-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids". *Nature*, 325, 330-332.

Kawamura, k., Ikushima, K., **1993**. "Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere". *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227-2235.

Kawamura, K., Kaplan, I. R., **1987**. "Motor exhaust emission as a primary source of dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air". *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105-110.

Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, I. A., **1996a**. "Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations". *Atmos. Environ.*, 30, 1709-1722.

Kawamura, K., Sakaguchi, F., **1999**. "Molecular distribution of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics". *J. Geophys. Res.*, 104, 3501-3509.

Kawamura, K., Steinberg, S., kaplan I., **1985**. "Capillary GC determination of short-chain dicarboxylic acids in rain, fog, and mist". *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 19, 175-188.

Kawamura, K., Tachibana, E., Okuzawa, K., Aggarwal, S., Kanaya, Y., Wang, Z., **2013a**. "High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the Arctic Ocean during late summer". *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8285-8302.

Kawamura, K., Yasui, O., **2005**. "Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere". *Atmos. Environ.*, 39, 1945-1960.

keller, M. D., Bellows, W. K., Guillard, R. L., **1989**. "Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton". In *Biogenic Sulfur in the Environment*(edited by Saltzman E. S. and Cooper W. J.), 167-182.

Kitanovski, Z., Grgic, I., Veber, M., **2011**. "Characterization of carboxylic acids in atmospheric aerosols using hydrophilic interaction liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 1218, 4417-4425.

Kleindienst, T. E., Smith, D. F., Li, W., Edney, E. O., Driscoll, D. J., Speer, R. E., Weathers, W. S., **1999**. "Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol". *Atmos. Environ.*, 33, 3669-3681.

Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Lewis, C. W., Bhave, P. V., Edney, E. O., **2007**. "Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location". *Atmospheric Environment*, 41, 8288-8300.

Kourtchev, I., Ruuskanen, T. M., Keronen, P., Sogacheva, I., Dal Maso, M., Reissell, A., Chi, X., Vermeylen, R., Kulmala, M., Maenhaut, W., Claeys, M., **2008a**. "Determination of isoprene and α -/b-pinene oxidation products in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland: diel variations and possible link with particle formation events". *Plant Biology*, 10, 138-149.

Kristensen, K., Glasius, M., **2011**. "Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring". *Atmos. Environ.*, 45, 4546-4556.

Kroll, J. H., Seinfeld, J.H., **2008**. "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere". *Atmos. Environ.*, 42, 3593-3264.

Kulmala, M., Laakso, I., Lehtinen, K. E. J., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Horrak, U., vanaja, M., Tammet, H., **2004a**. "Initial steps of aerosol growth". *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2553-2560.

Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T. W., Hoffer, A., Andreae, M. O., **2010a**. "Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondonia, Brazil". *J. Aerosol Sci.*, 41, 118-133.

Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T. W., Hoffer, A., Andreae, M. O., **2010b**. "Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in biomass burning aerosols. Implications for photochemical production and degradation in smoke layers". *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2209-2225.

Laongsri, B., Harrison, R. M., **2013**. "Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites". *Atmospheric Environment*, 71, 319-326.

Larsen, B. R., Di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N. R., Hjorth, J., **2001**. "Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products". *J. Atmos. Chem.*, 38, 231-276.

Latif, M. T., Peter, B., **2004**. "Surfactants in Atmospheric Aerosols". *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6501-6506.

Lee, S. C., Cao, J. J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., Chow, J. C., **2006**. "Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong". *Atmos. Environ.*, 40, 3030-3040.

Legrand, M., de Angelis, M., **1996**. "Light carboxylic acids in Greenland ice: a record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone". *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101, 4129-4145.

Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C. A., Hammer, S., Gelencser, A., Kasper-Gielb, A., Laj, P., **2007**. "Origin of C2-C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect". *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D23s07.

Lenhart, L., Friedrich, R., **1995**. "European emission data with high temporal and spatial resolution". *Water Air Soil Poll.*, 85, 1897-1902.

Li, J., Wang, G., Zhou, B., Cheng, C., Cao, J., Shen, Z., *et al.*, **2012**. "Airborne particulate organics at the summit (2060 m. a.s.l.) of Mt. Hua in central China during winter: implications for biofuel and coal combustion". *Atmos. Res.*, 106, 108-119.

Librando, V., Tringali, G., **2005**. "Atmospheric fate of OH initiated oxidation of terpenes. Reaction mechanism of alpha-pinene degradation and secondary organic aerosol formation". *J. Environ. Manage.*, 75, 275-282.

Lim, H.-J., Carlton, A. G., Turpin, B. J., **2005**. "Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations". *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4441-4446.

Meng, J., Wang, G., Li, J., Cheng, C., Cao, J., **2013**. "Atmospheric oxalic acid and related secondary organic aerosols in Qinghai Lake, a continental background site in Tibet Plateau". *Atmos. Environ.*, 79, 582-589.

Mihalopoulos, N., Nguyen, B. C., Boissard, C., Campin, J. M., Putaud, J. P., Belviso, S., Barnes, I., Becker, K. H., **1992**. "Field study of dimethylsulfide oxidation in the boundary layer: variation of dimethylsulfide, methanesulfonic acid, sulfur dioxide, non-sea-salt sulfate and aiten nuclei at a coastal site". *J. Atmos. Chem.*, 14, 459-477.

Mkoma, S. L., Kawamura, K., **2013**. "Molecular composition of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls and fatty acids in atmospheric aerosols from Tanzania, East Africa during wet and dry seasons". *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2235-2251.

Moller, D., **1984**. "On the global natural sulphur emission". *Atmospheric Environment*, 18, 29-39.

Muller, L., Reining, M.-C., Naumann, K. H., Saathoff, H., Mentel, T. F., Donahue, N. M., Hoffmann, T., **2012**. "Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid - a mass spectrometric study of SOA aging". *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1483-1496.

Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Nenes, A., Kawamura, K., *et al.*,

2011. "Includ oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study". *Atmos.Chem. Phys.*, 11, 5761-5782.

Na, K., Song, C., Switzer, C., Cocker, D. R., **2007.** "Effect of ammonia on secondary organic aerosol formation from α -pinene ozonolysis in dry and humid conditions". *Environ. Sci. Tech.*, 41, 6096-6102.

Nakurawa, M., Kawamura, K., Takeuchi, N., Nakajima, T., **1999.** "Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires". *Geophys. Res.Lett.*, 26, 3101-3104.

Nguyen, B. C., Belviso, S., Mihalopoulos, N., Gostan, J., Nival, P., **1988.** "Dimethyl sulfide production during natural phytoplankton blooms". *Mar. Chem.*, 24, 133-141.

Nguyen, T. B., Bateman, A. P., Bones, D. L., Nizkorodov, S. A., Laskin, J., Laskin, A., **2010.** "High-resolution mass spectrometry analysis of secondary organic aerosols generated by ozonolysis of isoprene". *Atmos. Environ.*, 44, 1032-1042.

Nguyen, T. B., Christensen, m. K., Cozzi, F., Zare, A., Hansen, A. M. k., Kristensen, K., Tulinius, T. E., madsen, H. H., Christensen, j. H., Brandt, J., Massling, A., Nojgaard, J. K., Glasius, M., **2014.** "Understanding the anthropogenic influence on formation of biogenic secondary organic aerosols in Denmark via analysis of organosulfates and related oxidation product". *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8961-8981.

Niki, H., Maker, P. D., Savege, C. M., Breitenbach, L. P., **1983.** "An FTIR study of mechanism for the reaction $\text{HO} + \text{CH}_3\text{SCH}_3$ ". *Int. J. Chem. Kinet.*, 15, 647-654.

Offenberg, J. H., Lewis, C. W., Lewandowski, M., Jaoui, M., Kleindiest, T. E., Edney, E. O., **2007.** "Contributions of toluene and α -pinene to SOA formed in an irradiated toluene/ α -pinene/ NO_x /air mixture: comparison of results using C-14 content and SOA organic tracer methods". *Environmental Science & Technology*, 41, 3972-3976.

Paglione, M., Saarikoski, S., Carbone, S., Hillamo, R., Facchini, M. C., Finessi, E., Giulianelli, L., Carbone, C., Fuzzi, S., Moretti, F., Tavaglioni, E., Swietlicki, E., Stenstrom, K. E., Prévot, A. S. H., Massoli, P., Canaragatna, M., Worsnop, D., Decesari, S., **2014b.** "Primary and secondary biomass burning aerosols determined by proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy during the 2008 EUCAARI campaign in the Po Valley (Italy)". *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5089-5110.

Pankow, J. F., Seinfeld, J. H., Asher, W. E., Erkkas, G. B., **2001.** "Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the α -pinene/, beta-pinene/, sabinene/, delta3-carene/, and cyclohexane/ozone system". *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1164-1172.

Plane, J. M. C., **1989.** "Gas-phase atmospheric oxidation of biogenic sulfur compounds: a review". In *Biogenic Sulfur in the Environment*, 167-182.

Ram, K., Sarin, M. M., Hedge, P., **2010.** "Long-term record of aerosol optical properties and chemical composition from a highaltitude site (Manora Peak) in Central Himalaya". *Atmos.*

Chem. Phys., 10, 11791-11803.

Rinaldi, M., Decesari, S., Carbone, C., Finessi, E., Fuzzi, S., Ceburnis, D., O'Dowd, C. D., Sciare, J., Burrows, J. P., Vrekoussis, M., Ervens, B., Tsigaridis, K., Facchini, M. C., **2011**. "Evidence of a natural marine source of oxalic acid and a possible link to glyoxal". *Geophys. Res. Atmos.*, 116.

Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., **1993**. "Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation". *Atmos. Environ.*, 27, 1309-1330.

Rohl, A., Lammel, G., **2002**. " Determination of malic acid and other C4 dicarboxylic acids in atmospheric aerosol samples". *Chemosphere*, 46, 1195-1199.

Ruis-Jimenez, J., Parshintsev, J., Laitinen, T., Hartonen, K., Petaja, T., Kulmala, M., Riekkola; M. L., **2012**. "Influence of the sampling site, the season of the year, the particle size and the number of nucleation events on the chemical composition of atmospheric ultrafine and total suspended particles". *Atmospheric Environment*, 49, 60-68.

Samy, S., Lynn, R., Mazzoleni, M., Mishra, S., Zielinska, B., Hallar, G. A., **2010**. "Water-soluble organic compounds at a mountai-top site in Colorado, USA". *Atmos. Environ.*, 44, 1663-1671.

Saxena, P., Hildemann, L. M., McHurry, P. H., Seinfeld, J. H., **1995**. "Organics alter hydroscopis behavior of atmospheric particles". *J. GeoPhys. Res.*, 100, 18755-18770.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., **2002**. "Mesaurement of emission from air pollution sources. 4. C₁-C₂₇ organic compounds from cooking with seed oils". *Environ. Sci. Technol.*, 36, 567-575.

Seinfeld, J., Pandis; S. N., **2006**. "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change". 2nd Edition Wiley, ISBN 978-0-471-72018-8.

Sempère, R., kawamura, K., **1996**. "Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from Western Pacific". 30, 1609-1619.

Simpson, D., Winiwarter, W., Borjesson, G., Cinderby, S., Ferreiro, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M. A. K., Owen, S., Pierce, T.E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrason, L., Oquist M. G., **1999**. "Inventorying emissions from nature in Europe". *J.Geophys. Res.*, 104, 8113-8152.

Sorooshian, A., Varutbagkul, V., Brechtel, F. j., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S. M., Holloway, J. S., Atlas, E. L., Buzorius, G., Jonsson, H., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., **2006**. "Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004". *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111, D22.

Spracklen, D. V., Jimenez, J. L., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Evans, M. J., Mann, G. W., Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Allan, J., Coe, H., McFiggans, G., Rap, A., Forster, P., **2011**. "Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget". *Atmos. Chem. Phys.*,

11, 12109-12136.

Stephanou, E. G., **1992**. "α,ω-Dicarboxylic acid salts and α,ω-dicarboxylic acids - photooxidation products of unsaturated fatty acids present in marine aerosols and marine aerosols and marine sediments". *Naturwissenschaften*, 79, 128-131.

Surratt, J. D., Gomez-Gonzalez, Y., Chan, A. W. H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindiest, T. E., Edney, E. O., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., **2008b**. "Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol". *J. Phys. Chem. A*, 112, 8345-8378.

Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kleindiest, T. E., Edney, E. O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N. I., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., **2007a**. "Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol". *Environ. Sci. Technol.*, 41, 517-527.

Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H. A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Gielb, A., Baltensperger, U., **2006**. "Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ¹⁴C". *Journal of Geophysical Research*, 111, D07206.

Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.-A., Hallquist, M., Shannigrahi, A. S., Yttri, K. E., Dye, C., Simpson, D., **2009**. "Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Goteborg, Sweden". *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1521-1535.

Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gomez-Gonzales, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindiest, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Edney, E., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W., Claeys, M., **2007**. "3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol". *Geophys. Res. Lett.*, 34, L24811.

Tang, I. N., **1976**. "Phase transformation and growth of aerosol particles composed of mixed salts". *J. Aerosol Sci.*, 7, 361-371.

Tolocka, M. P., Turpin, B., **2012**. "Contribution of Organosulfur Compounds to Organic Aerosol Mass". *Environ. Sci. Technol.*, 46, 7978-7983.

Turner, S. M., Maline, G., Liss, P. S., **1988**. "The seasonal variation of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nearshore waters". *Limnol. Oceanogr.*, 33, 364-375.

Vairavamurthy A., Andreae, M. O., Iverson, R. L., **1985**. "Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations". *Limnol. Oceanogr.*, 30, 59-70.

Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R., Molina, M. J., **2006**. "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected". *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17811.

Wang, G., Kawamura, K., Lee, S., Ho, K., Cao, J., **2006a**. "Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities". *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4619-

4625.

Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Niu, H., Dai, Z., **2007**. "Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China". *Atmos. Environ.*, 41, 407-416.

Wolf, R., El Haddad, I., Crippa, M., Decesari, S., Slowik, J. G., Poulain, L., Gilardoni, S., Rinaldi, M., Carbone, S., Canonaco, F., Huang, R.-J., Baltensperger, U., Prévot, A. S. H., 2015. "Marine and urban influences on summertime PM_{2.5} aerosol in the Po basin using mobile measurements". *Atmos. Environ.*, 120, 447-454.

Worton, D. R., Goldstein, A. H., Farmer, D. K., Docherty, K. S., Jimenez, J. L., Gilman, J. B., Kuster, W. C., de Gouw, J., Williams, B. J., Kreisberg, N. M., Hering, S. V., Benish, G., McKay, M., Krinstensen, K., Glasius, M., Surratt, J. D., Seinfeld, J. H., 2011. "Origins and composition of fine atmospheric carbonaceous aerosol in the Sierra Nevada Mountains, California". *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10219-10241.

Xue, H., Khalizov, A. F., Wang, L., Zheng, J., Zhang, R., **2009a**. "Effects of coating of dicarboxylic acids on the mass-mobility relationship of soot particles". *Environ. Sci Technol.*, 43, 2787-2792.

Xue, H., Khalizov, A. F., Wang, L., Zheng, J., Zhang, R., **2009b**. "Effects of dicarboxylic acid coating on the optical properties of soot". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 7869-7875.

Yang, L., Yu, L. E., Ray, M. B., **2008b**. "Potential photooxidation pathway of dicarboxylic acids in atmospheric droplets". *Am. J. Environ. Sci.*, 4, 462-466.

Yasmeen, F., Vermeylen, R., Maurin, N., Perraudin, E., Doussin, J. F., Claeys, M., **2012**. "Characterisation of tracers for aging of alpha-pinene secondary organic aerosol using liquid mass spectrometry". *Environ. Chem.*, 9, 236-246.

Yu, J. Z., Cocker, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., **1999**. "Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate product". *J. Atmos. Chem.*, 34, 207-258.

CONCLUSIONI

Il lavoro di Tesi di dottorato presentato⁸, si è articolato in varie attività l'un l'altra complementari, volte a sviluppare la conoscenza sulla composizione del comparto atmosferico in Friuli Venezia Giulia e più specificamente nel Carso triestino. Al meglio delle conoscenze disponibili, non risultano pubblicati studi sulla composizione speciativa dell'aria ambiente in quest'area, se non per i monitoraggi di parametri inquinanti nelle modalità previste per legge, con attenzione alle zone urbanizzate o in riferimento a sorgenti d'inquinamento definite. In particolare non risultava disponibile una caratterizzazione estesa del particolato aerodisperso, né dei suoi precursori, in siti rurali, volta a definire la composizione dell'aerosol di *background* e a valutare la rilevanza di diverse tipologie di sorgente. Questo genere di informazione è utile per una migliore comprensione di fenomeni di inquinamento urbani ed industriali e per seguire fenomeni su più larga scala, come il trasporto *long range* e alterazioni composizionali stagionali, regionali o d'area. Si è quindi identificata una stazione di campionamento presso Borgo Grotta Gigante (TS), che si affianca a siti già monitorati dal gruppo di ricerca nell'area urbana ed industriale di Trieste, e si è proceduto alla messa a punto di metodi di indagine su alcune classi di composti presenti in fase gassosa e nell'aerosol. Si sono così potute raccogliere prime informazioni in merito alla natura del particolato nell'area carsica, ottenendo dati sui cosiddetti macrotraccianti (specie ioniche secondarie e carbonio organico ed elementare), utili per valutare la quota di particolato secondario formatosi da precursori gassosi, sulle componenti elementari ma specialmente sui prodotti da combustioni imperfette e da componenti di origine biogenica.

Si sono raccolti campioni di particolato aerodisperso (PM₁₀) e di composti organici volatili (VOC) in aria ambiente presso il sito rurale di BGG e il sito urbano/industriale di Servola (un rione della città di Trieste). Si sono, inoltre, valutati flussi emissivi di VOC biogenici (BVOC) da singole piante e da habitat presenti in area carsica; a questo fine si sono effettuate determinazioni di area fogliare specifica e rilievi fitosociologici in prossimità del sito rurale di Borgo Grotta Gigante e di un'area periurbana della città di Trieste (Monte Valerio).

⁸ La ricerca è stata inizialmente progettata per affrontare una tematica specifica di valutazione impatti da sorgente antropica (CementiZillo, cofinanziatore della borsa di dottorato), ed è poi evoluta in ricerca di iniziativa, supportata da risorse interne e collaborazioni del gruppo di ricerca.

Si è fatto esteso impiego di tecniche gas-cromatografiche con rivelatore spettrometrico di massa quadrupolare (GC-MS), per la caratterizzazione delle molecole organiche semivolatili e volatili, sia specie idrocarburiche poco polari che specie ossigenate a maggior polarità, a seguito di derivatizzazione degli estratti dalle matrici ambientali.

Si è messo a punto un metodo GC-MS per la determinazione simultanea, nel PM_{10} , di idrocarburi lineari, impiegati per determinare il parametro *Carbon Preference Index* (CPI), che identifica la presenza di contributi biogenici primari generati da cere e cuticole vegetali, e di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) generati da combustioni incomplete tipicamente legate al traffico veicolare (sorgenti mobili), alle attività industriali e/o al riscaldamento domestico (con particolare riferimento alla combustione di biomasse).

Si è messo a punto un metodo GC-MS, associato alla derivatizzazione degli estratti con agente silanizzante, volto a determinare le concentrazioni nel PM_{10} del levoglucosano, un anidro-zucchero tracciante di combustione di biomasse ligno-cellulosiche. La derivatizzazione ha consentito anche la determinazione di prodotti ossigenati, tra cui alcuni acidi bicarbossilici che possono aver origine sia antropogenica che biogenica.

Lo studio della contaminazione ambientale da IPA è stato articolato anche in analisi dei policiclici bioaccumulati sul lichene *Pseudevernia furfuracea* e arbusti impiegati nel verde pubblico (*Elaeagnus x ebbingei* (Ela), *Ilex aquifolium* (Iaq), *Laurus nobilis* (Lno), *Ligustrum japonicum* (Lja), *Photinia x fraserii* (Pho) e *Viburnum lucidum* (Vib)), per le quali è stata effettuata una messa a punto di metodi estrattivi dalle matrici biologiche.

Impiegando sistemi di campionamento passivo a simmetria radiale e conseguente analisi effettuata con metodo di desorbimento termico accoppiato a tecniche gascromatografiche (TD-GC-MS), sono stati monitorati, in aria ambiente, composti organici volatili antropogenici (AVOC) monoaromatici, come benzene e toluene, accanto a isoprene e terpeni, di origine biogenica (BVOC).

È stato sviluppato un dispositivo di campionamento, pratico ed efficace, del tipo *branch enclosure*, per la valutazione delle emissioni di composti organici volatili dalle piante. La procedura di campionamento ha previsto la raccolta dei BVOC su supporto adsorbente e analisi TD-GC-MS, con determinazione di isoprene, terpeni ed altre specie volatili ossigenate, ed il concomitante rilevamento di parametri ambientali (temperatura, radiazione fotosinteticamente

attiva (PAR) e umidità dell'aria) e fisiologici delle piante campionate (conduttanza fogliare e potenziale dell'acqua) sia dentro che fuori dall'*enclosure*.

Informazioni utili sono state ottenute su campioni di PM raccolti a BGG, grazie a collaborazioni con gruppi di ricerca dell'Università di Milano Statale e Bicocca (Dr. Andrea Piazzalunga - anioni, carbonio organico ed elementare), dell'Università di Trieste (Prof. Gianpiero Adami – analisi atomica ICP-AES) e dell'Università di Aarhus (DK) (Prof. Marianne Glasius – analisi di BSOA con HPLC-ESI-qTOF-MS).

Dai 50 campioni di PM₁₀ raccolti presso BGG, è risultata una concentrazione media giornaliera invernale (60 giorni) pari a 19 µg/m³ ed estiva di 15 µg/m³ (52 giorni).

Le evidenze analitiche raccolte sulla composizione del PM₁₀ mostrano che la concentrazione dei solfati risulta sempre maggiore di quella dei nitrati, senza mostrare una maggior concentrazione di nitrati invernali, come avviene generalmente nei siti padani; in questo senso questo sito rurale presenta analogie con siti presenti nel meridione italiano e in aree costiere. Per contro i valori rilevati per il carbonio organico risultano simili a quelli della cosiddetta Italia continentale, piuttosto che a quelli dell'Italia peninsulare.

Nel periodo invernale si sono riscontrate maggiori concentrazioni di IPA (media su 24 giornate pari a 4,2 ng/m³ vs 0,2 ng/m³ estivi) associate alla significativa presenza di LG (conc. invernale = 247,3 ng/m³, conc. estiva = 8,5 ng/m³), acido ossalico (conc. invernale = 42,9 ng/m³, conc. estiva = 13,8 ng/m³) e potassio (conc. invernale = 0,37 µg/m³, conc. estiva = 0,07 µg/m³), indicando un'evidente rilevanza della combustione di biomasse, riscontrata sia nel sito rurale che in quello urbano.

Nella stagione estiva, invece, esaminando gli alcani lineari risulta una prevalenza dei congeneri a numero dispari di atomi di carbonio, evidenziata da valori del CPI pari 9,3 (contro un valore medio invernale di 1,5), che indica un contributo biogenico primario da residui di cere e cuticole vegetali. Gli IPA presenti sono caratterizzati da un rapporto tra benzo[e]pirene e (benzo[e]pirene + benzo[a]pirene) relativamente elevato (circa 0,8) che indica un particolato "invecchiato". Sono stati rilevati vari acidi bicarbossilici (tra cui a. ossalico, a. malico, a. maleico) riferibili tanto a origine biogenica che antropogenica, a seguito di degradazione ossidativa a partire da composti ciclici o lineari (es. a. ossalico prodotto dalla ossidazione dell'isoprene). Si propone l'utilizzo del rapporto diagnostico acido malico/acido maleico per la determinazione dell'invecchiamento fotochimico di precursori antropogenici. L'individuazione di prodotti dell'ossidazione dell'α-

pinene, come il pinandiolo (precedentemente rilevato soltanto in esperimenti in *smog chamber*) e l'acido pinonico ha rendicontato la presenza di aerosol organico secondario biogenico (BSOA). Ulteriori composti biogenici secondari sono stati studiati in una campagna intensiva con campionamenti di 12 ore (giorno/notte) protratta per una settimana. E' stata evidenziata la presenza di composti organici con gruppi funzionali solforati data dalla compresenza di precursori volatili (biogenici e non) e solfati inorganici nel PM (che catalizzano le reazioni di ossidazione dei VOC). Si è inoltre evidenziata una anticorrelazione tra la concentrazione di un composto nitro-organosolfato derivato dall' α -pinene (maggiori concentrazioni notturne) e la concentrazione di nitrati (maggiori concentrazioni diurne) che risultano dipendere delle dinamiche circadiane delle specie radicaliche dell'azoto in atmosfera. Un ulteriore costituente del PM₁₀, sicuramente riferibile ad attività biologica, è l'acido metansolfonico (MSA), rilevato nei campioni estivi e riferibile all'ossidazione del dimetilsolfuro, noto prodotto del metabolismo del fitoplancton marino. Le evidenze raccolte sulla composizione dell'aerosol qualificano il sito di BGG come adeguato a effettuare studi sulle componenti organiche biogeniche secondarie.

L'esame dei composti organici volatili corrobora questa evidenza, mostrando valori di toluene e benzene antropogenici relativamente bassi nel periodo estivo (rispettivamente 0,25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 0,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vs 0,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 1,43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ invernali) e rapporti tra toluene e benzene inferiori a due, che indicano l'assenza di un contributo da traffico prossimo. Il rapporto T/B ha valori minimi in inverno (0,4 vs 1,9 estivo), dando conto della presenza di una sorgente di benzene, che viene identificata con la combustione di biomasse, già evidente dall'esame della composizione dell'aerosol. Nei campionatori passivi per composti volatili si rileva in estate una presenza non trascurabile di composti biogenici come isoprene, α -pinene e limonene.

Al fine di stimare la rilevanza delle emissioni biogeniche, anche come precursori dell'ozono troposferico e di particolato secondario, è stato impostato uno studio sulle valutazioni dei flussi emissivi dalla vegetazione carsica. Per questo nel 2013 sono stati effettuati dei rilevamenti fitosociologici a cui sono seguite valutazioni bibliografiche sul potenziale emissivo delle specie vegetali individuate presso BGG, ascrivibili all'associazione *Aristolochio luteae-Quercetum pubescentis*. Sono state individuate quattro specie vegetali, fra cui *Cotinus coggygria*, *Fraxinus ornus*, *Pinus nigra* e *Quercus pubescens* che nel 2014, sono state oggetto di prime valutazioni sperimentali sui flussi emissivi. Infine, a seguito delle evidenze riscontrate, nel 2015 si è svolto un monitoraggio esteso all'intero periodo vegetativo per le specie *Quercus pubescens* e *Cotinus coggygria*. Con la strumentazione e le procedure sviluppate sono stati campionati e analizzati isoprene, monoterpeni e composti organici ossigenati considerando esemplari presenti a BGG e

nel sito di Monte Valerio. Si è avuta cura nel minimizzare le alterazioni delle condizioni naturali in cui i BVOC vengono emessi dalle foglie, preservando al meglio l'integrità delle stesse, in particolare per le "specie stoccanti" i terpeni, e controllando i parametri ambientali e fisiologici fuori e dentro l'*enclosure*. Da queste osservazioni la conduttanza fogliare non è risultata significativamente alterata nei 10 minuti di durata del campionamento. I maggiori flussi emissivi si sono riscontrati nelle ore centrali della giornata per l'isoprene (PAR e T dipendente), di cui la specie maggiormente emettitrice è *Quercus pubescens*; anche la specie alloctona *Robinia pseudoacacia* concorre ad alimentare il carico di questo BVOC in aria ambiente. In base alla valutazione della copertura vegetale delle aree indagate, è stato possibile stimare le emissioni di isoprene dall'habitat, che risultano avere, nell'arco del periodo indagato, un andamento gaussiano con un massimo di quasi 2000 ng/m²s nel mese di luglio. I flussi calcolati sulla base dei dati sperimentati rilevati per la piccola area considerata potranno venir confrontati con stime prodotte in laboratori partner⁹ grazie a modelli computazionali sulle emissioni naturali di gas e aerosol che si riferiscono ad aree di maggiori dimensioni, validandole o indicando necessità di affinamenti.

A seguito di questa prima raccolta di dati sull'aerosol in area carsica e sulle componenti biogeniche rilevabili nell'aria ambiente come gas e nel particolato, i metodi messi a punto potranno essere impiegati per generare serie storiche su BVOC e BSOA di maggiore estensione, così come per studi di approfondimento sulla fisiologia vegetale che coinvolge composti organici volatili, anche correlati a cambiamenti climatici. I metodi di *branch enclosure* e analisi GC-MS si prestano anche all'identificazione di piante da impiegare nel verde pubblico e per eventuali rimboschimenti, che non generino significative quantità di precursori di ozono e particolato atmosferico.

⁹ PM-TEN s.r.l., spin-off dell'Università degli Studi di Genova

ABBREVIAZIONI

Abbreviazione	Spiegazione
2oIP	Pinandiolo
ac1	3-esen-1-olo acetato
ac2	3-esenilbutanoato
acP	Acido pinonico
al1	Pentanale
al2	3-esenale
al3	Esanale
al4	Nonanale
al5	Decanale
Ant	Antracene
APTI	Air Pollution Tolerance Index
ar1	Stirene
ar2	Fenolo
ar3	Benzaldeide
ar4	Benzenacetaldeide
ar5	Acetofenone
ar6	Benzofenone
ar7	Acido benzoico
ARPA	Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
ASOA	Anthropogenic Secondary Organic Compounds
AVOC	Anthropogenic Volatile Organic Compound
BaA	Benzo(a)antracene
BaP	Benzo(a)pirene
BbF	Benzo(b)fluorantene
BeP	Benzo(e)pirene
BGG	Borgo Grotta Gigante
BghiP	Benzo(ghi)perilene
BkF	Benzo(k)fluorantene
BSOA	Biogenic Secondary Organic Compounds
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes
BVOC	Biogenic Volatile Organic Compounds
C18	Ottadecano
C19	Nonadecano
C2	Acido ossalico
C20	Icosano
C21	Eneicosano
C22	Docosano
C23	Tricosano
C24	Tetracosano
C25	Pentacosano

C26	Esacosano
C27	Eptacosano
C28	Ottacosano
C29	Nonacosano
C3	Acido malonico
C30	Triacotano
C31	Entriacontano
C32	Dotriacontano
C33	Tritriacontano
C34	Tetratriacontano
C4	Acido succinico
C5	Acido glutarico
C6	Acido adipico
C7	Acido pimelico
C9	Acido azelaico
CC	<i>Cotinus coggygria</i>
CCN	Cloud Condensation Nuclei
Chr	Crisene
CNR	Centro Nazionale per le Ricerche
CPI	Carbon Preference Index
Cs	Copertura specie-specifica
d.s.	Deviazione standard
DahA	Dibenzo(ah)antracene
DCA	Dicarboxylic acids
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane
DMAPP	Dimetilalildifosfato
DMG	Dipartimento di Matematica e Geoscienze
DMS	Dimethyl sulfide
DSCF	Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
DSV	Dipartimento di Scienze della Vita
EC	Elemental Carbon
enC4	Acido maleico
FH	Flusso emissivo dall'habitat
FO	<i>Fraxinus ornus</i>
FPP	Farnesil difosfato
Fs	Flusso emissivo specie-specifico
Fth	Fluorantene
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometry
gL	Conduttanza fogliare
GPP	Geranil difosfato
HMW	High Molecular Weight
HPLC-PAD	High-Performance Liquid Chromatography - Pulsed Amperometric Detector
IARC	International Agency on Cancer Research
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
Ind	Indeno(1,2,3-cd)pirene
IPA	Idrocarburi Policiclici Aromatici

iPh	Acido Isoftalico
IPP	Isopentildifosfato
IPPC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISMAR	Istituto delle Scienze Marine
iso	Isoprene
k1	Acetone
k2	6-metil-5-epiten-2-one
LAI	Leaf Area Index
LG	Levoglucoano
LMW	Low Molecular Weight
LOSU	Level of Scientific Understanding
m	Mattino
MEGAN	Model of Emission of Gases and Aerosols
MET	Meteo
MIPAAF	Ministero delle Politiche, Agricole Alimentari e Forestali
MSA	Methane solfonic acid
MV	Monte Valerio
n.d.	Non determinato
NEMO	Natural Emissions Model
NNS	Non Sea Salt
NOS	Nitrossiorganosolfati
OA	Organic aerosol
OC	Organic carbon
ol1	1-Butanolo
ol2	3-esen-1-olo
olC4	Acido malico
OS	Organosolfati
OVOC	Oxygenated Volatile Organic Compounds
p	Pomeriggio
PAN	Peroxyacetyl nitrate
PAR	Photosynthetic Active Radiation
PCA	Principal Component Analysis
PCB	Polychlorinated Biphenyl
Per	Perilene
PFTs	Plant Functional Types
Phe	Fenantrene
PID	Photo-Ionization Detector
PM	Particulate Matter
PN	<i>Pinus Nigra</i>
PSI	Potenziale dell'acqua
Pyr	Pirene
QP	<i>Quercus Pubescens</i>
RH	Umidità
ROS	Reactive Oxygen Species
Ser	Servola
SOA	Secondary Organic Compounds

T	Temperatura
T/B	Rapporto Toluene/Benzene
t1	α -fellandrene
t2	α -pinene
t3	Terpene1
t4	Limonene
t5	Terpene2
t6	Terpene3
t7	p-cimene
t8	Terpene4
t9	Terpene5
TEM	Transmission Electron Microscopy
TL	Temperatura fogliare
tVOC	VOC totali
VOC	Volatile Organic Compounds
WHO	World Health Organization
XRD	X-Ray Diffraction

MATERIALI E METODI

In questo capitolo vengono riportati tutti i metodi ed i materiali utilizzati per i campionamenti e le analisi svolti nelle diverse attività effettuate durante i tre anni di ricerca.

METODO DI CAMPIONAMENTO ATTIVO DEL PM₁₀ ATMOSFERICO

IL CAMPIONATORE ATTIVO ALTO VOLUME

Il campionamento del PM₁₀ è stato effettuato mediante campionatore attivo ad alto volume a portata costante Echo HiVol (TCR Tecora).

Tale apparato è in grado di eseguire campionamenti di aria mediante aspirazione controllata della stessa su un filtro di diametro 150 mm. Lo strumento è composto da una testa di campionamento (Digitel GmbH, figura M1) collegata al campionatore Echo HiVol. La testa di campionamento è a sua volta dotata di impattore inerziale a singolo stadio. L'intero sistema è in grado di selezionare solo le particelle aventi diametro aerodinamico (d_{ae}) inferiore o uguale a 10 μm (ovvero PM₁₀) e convogliarle nella sede in cui viene posto il filtro.

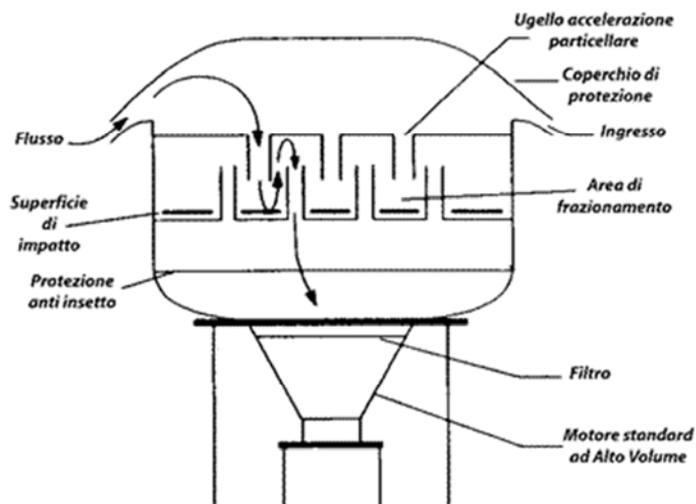


Figura M1: Immagine schematica dell'impattore inerziale Digitel GmbH.

L'aria entra a velocità costante e lungo il percorso impatta con una superficie contenente gel di glicerina (superficie d'impatto), in questo modo il flusso diminuisce la sua velocità lineare. Le particelle colpiscono la superficie in funzione del loro momento ($\text{momento}_{\text{particella}} = m_{\text{particella}} * v_{\text{particella}}$) e solo le particelle aventi d_{ae} pari od inferiore a 10 μm raggiungono il filtro .

Per ogni ciclo di campionamento lo strumento registra il flusso e il volume totale d'aria che è stato campionato, la temperatura e la pressione ambiente. Tali parametri necessari per esprimere la concentrazione di PM₁₀ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ogni campionamento è stato effettuato ad un flusso di 500 L/min per 96 ore. Sono stati utilizzati filtri da 150 mm di diametro in fibra di quarzo (Whatman) perché questo materiale consente

anche di effettuare l'analisi termo-ottiche di carbonio organico ed elementare, al contrario di materiali come vetro o Teflon.

QUANTIFICAZIONE GRAVIMETRICA DEL PM₁₀

Prima del loro utilizzo, i filtri di quarzo sono stati condizionati in muffola a 400°C per cinque ore; una volta riportati a temperatura ambiente sono stati pesati su bilancia analitica Gibertini (sensibilità $\pm 0,0001$ g e portata 2,000 g) ed in seguito posti in essiccatore avvolti in carta alluminio fino al momento dell' utilizzo sul campo. Una volta effettuato il campionamento, i filtri sono stati trasportati in laboratorio avvolti nel proprio contenitore, posti in essiccatore per almeno 24 ore al fine di rimuovere l'umidità accumulata durante l'esposizione e quindi nuovamente pesati su bilancia analitica.

La differenza tra il peso della tara del filtro condizionato e il peso del filtro dopo il campionamento, equivale al peso di particolato atmosferico campionato. Il peso netto del PM₁₀ diviso per il volume d'aria effettivamente campionato (dato fornito dal software del campionatore) fornisce la concentrazione di PM₁₀ espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

ANALISI DEI MACROSTITUENTI DEL PM₁₀

Queste determinazioni (cationi, anioni, carbonio organico e carbonio elementare) sono state svolte su un numero limitato di campioni presso il Dipartimento di Chimica Organica, Metallorganica e Analitica dell'Università degli studi di Milano Statale in collaborazione col Dr. Piazzalunga.

Alcune determinazioni di cationi sono state svolte, con metodica diversa, presso il DSCF dell'Università degli Studi di Trieste.

Analisi degli ioni

Per la determinazione degli ioni idrosolubili presenti nel particolato si è impiegata la cromatografia ionica, che è una tecnica basata sul principio dello scambio ionico tra una resina che ha il ruolo di fase stazionaria e un eluente in cui è contenuto il campione (Sarzanini, Cavalli, 1998). L'analisi è stata svolta su estratti acquosi microfiltrati ottenuti mediante sonicazione di porzioni a peso noto dei filtri campionati.

Nei laboratori dell'ateneo di Milano la procedura estrattiva è stata eseguita su punzoni di filtro da 1 cm², mediante 2 mL di acqua Milli-Q in un bagno ad ultrasuoni per 20 minuti (Branson MTH 2510 ultrasonic bath 42 kHz). La soluzione acquosa ottenuta per ogni campione è stata filtrata mediante filtri microporosi in PTFE (porosità: 0,45 µm) direttamente all'interno di una provetta di plastica e analizzata. È stato usato un cromatografo ionico ICS-1000 Dionex calibrato quotidianamente con soluzioni standard. Per l'analisi degli anioni è stata utilizzata una colonna Ion Pac AS14A (Dionex), usando come eluente 8 mM Na₂CO₃ / 1 mM NaHCO₃ (1 mL/min flow rate). Per l'analisi dei cationi è stata usata una colonna CS12A (Dionex), usando come eluente 20 mM acido metansolfonico (MSA) (1 mL/min flow rate). Sia per i cationi che per gli anioni è stato utilizzato un detector a conduttività CSRS-ULTRA *suppression mode* (Dionex).

Nei laboratori dell'ateneo di Trieste la procedura estrattiva è stata eseguita su porzioni di filtro pesate, mediante 3 sonicazioni consecutive con 15 mL di acqua Milli-Q (sonicatore Sonica® ultrasonic extractor di Soltec). Le tre aliquote, filtrate con filtro microporosi in PTFE (porosità: 0,45 µm), sono state riunite in una provetta di plastica. Il cromatografo ionico utilizzato è un Metrohm Basic Plus 883 con autocampionatore a 30 postazioni, colonna per cationi 6.1006.430 Metrosep A Supp 4-250/4.0 e detector conduttimetrico. Si è utilizzata una soluzione di acido nitrico 5 mM come fase eluente. Le condizioni operative sono state: pressione 10 MPa, flusso 0,9

mL/min e volume iniettato 20 μ L. Per la quantificazione sono state registrate le rette di calibrazione (R^2 sempre maggiori a 0,9998) di soluzioni a concentrazione nota (da 0,01 a 10 ppm) ottenute per diluizione di una soluzione multistandard di Sigma Aldrich 1000 ppm di Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Analisi del carbonio organico ed elementare

La tecnica utilizzata per tali analisi è la trasmittanza termo-ottica (TOT); essa consente di caratterizzare le diverse frazioni di carbonio da polveri solide mediante trattamento termico di un campione ed in particolare consente di discriminare fra carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC), che, decomponendo a temperature diverse, sviluppano gas analizzabili mediante detector a ionizzazione di fiamma (FID).

L'analisi è stata condotta su porzioni dei filtri campionati (punzoni da 1 cm^2) lavati con acqua deionizzata, per rimuovere i composti solubili che interferirebbero con la determinazione del carbonio elementare, e posti in stufa ad essiccare. Ogni campione così preparato è stato posto all'interno della fornace per essere sottoposto a due diversi *step* termici. Nel primo il campione viene riscaldato in atmosfera inerte, nel secondo stadio in atmosfera ossidante. I tempi di riscaldamento, le rampe di temperatura e la percentuale di gas ossidante per l'analisi sono basate sulla metodica NIOSH2 (*National Institute for Occupational Safety and Health*) sviluppata nei laboratori Sunset (Maenhau, Claves, 2007).

Il campione viene inserito all'interno della fornace e riscaldato in atmosfera inerte di elio.

La temperatura viene portata fino a 870°C. A questa temperatura, data l'atmosfera inerte, solo il carbonio organico e quello carbonatico possono evolvere ai prodotti ed essere prima ossidati completamente a CO_2 mediante catalisi eterogenea (catalizzatore a base di MnO_2) e quindi ridotti a CH_4 che viene analizzato da un detector a ionizzazione di fiamma (FID) generando un segnale proporzionale alla quantità di OC iniziale.

Quando il segnale torna a zero la combustione di OC è terminata, quindi si diminuisce la temperatura della fornace e si introduce una miscela 90:10 di elio ed ossigeno per ottenere un'atmosfera ossidante e si riporta la temperatura nuovamente a 870°C. I prodotti della combustione vengono nuovamente ossidati a CO_2 e poi convertiti a metano per la determinazione mediante FID.

ANALISI DEI METALLI NEL PM₁₀

Queste determinazioni sono state svolte su un numero limitato di campioni presso il DSCF dell'Università degli Studi di Trieste in collaborazione col Prof. Adami e il Dr. Crosera.

La preparazione dei campioni ha previsto una fase di mineralizzazione effettuata sonicando i quarti di filtro in una soluzione 6M di HNO₃ ultrapuro per analisi di metalli in tracce (Sigma).

Gli estratti così ottenuti sono stati filtrati mediante filtri microporosi di GHP (porosità: 0,45 µm) della Pall Corporation innestati su siringhe di plastica da 20 mL e quindi portati a volume noto in matracci di plastica tarati (20 mL).

Le analisi sono state effettuate mediante la spettrometria di emissione atomica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES) utilizzando lo strumento Spectroflame Modula E optical plasma interface (OPI) instrument (SPECTRO).

Le concentrazioni degli analiti sono state calcolate confrontando i segnali di risposta dei campioni analizzati con rette di calibrazione ottenute a seguito dell'analisi di soluzioni standard ottenute per diluizione (concentrazioni da 1 a 10 mg/L) della soluzione multistandard Spectrascan® (Teknolab A/S).

Nella tabella M1 viene riportato l'elenco dei metalli analizzati con rispettivi lunghezza d'onda di riferimento e *Limit of Detection*.

Tabella M1: lista degli analiti della soluzione multistandard e rispettivo LOD strumentale.

Analita	lunghezza d'onda	LOD (mg/L)
Na	589,592	0,01
Mg	285,213	0,01
Ca	317,933	0,01
K	766,491	0,01
Al	396,152	0,02
Cu	324,754	0,01
Zn	213,856	0,02
V	292,464	0,05
Sb	206,836	0,05
Mo	202,031	0,02
Pb	220,353	0,05
Cr	267,716	0,01
Mn	257,610	0,02
Cd	228,802	0,01
Fe	259,940	0,02
Ni	231,604	0,02

ANALISI DEI MICROINQUINANTI DEL PM₁₀

Queste analisi hanno permesso la determinazione simultanea di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e n-alcani (v. Tesi Chenet, 2013) su una selezione di campioni. Il metodo analitico utilizzato si avvale della tecnica gascromatografica accoppiata alla spettrometria da massa (GC-MS).

Preparazione del campione

L'analisi è stata eseguita su porzioni (quarti) di filtro precedentemente pesati e addizionati con un'aliquota nota di IPA deuterati (soluzione IPA-D Wellington L429-IS), necessari per calcolare eventuali perdite di analiti avvenute durante l'intero *iter* preparativo/analitico. L'estrazione degli analiti dai campioni è stata effettuata mediante un bagno ad ultrasuoni (Sonica di Soltec). Sono state effettuate tre sonicazioni consecutive, della durata di 10 minuti ciascuna, utilizzando in sequenza 20 mL di n-esano Pestanal® (Sigma Aldrich), 20 mL di miscela n-esano/diclorometano 1:1 e 20 mL di diclorometano Pestanal® (di Sigma Aldrich). Ogni estratto è stato ridotto a piccolo volume (circa 1 mL) mediante evaporazione a pressione ridotta (bagno a 40°C) e la soluzione risultante è stata trasferita in una fiala ambrata da 2 mL. È stata aggiunta un'aliquota nota di soluzione standard di Pirene deuterato (Aldrich 490695) quale standard interno. Il Pirene deuterato non è presente nella soluzione di IPA deuterati aggiunta prima dell'estrazione.

Analisi del campione mediante tecnica GC-MS

Le analisi dei campioni sono state eseguite utilizzando un gascromatografo GC Agilent 6890 dotato di autocampionatore Gerstel MPS2 e accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent 5973 Inert. È stata utilizzata una colonna capillare Agilent DB-5ms UI (Diametro: 0,25 mm, Lunghezza: 30 m, Spessore del film: 0,25 µm, Fase stazionaria non polare: polimero di *Phenyl Arylene* equivalente a [(5%-Phenyl)-methylpolysiloxane]). L'iniezione di 1 µl di campione è stata effettuata in modalità *pulsed splitless* a 300°C (*pulse pressure* 20 psi; *pulse time* 0,2 min; *purge flow* 60 ml/min) usando elio come gas *carrier* (flusso 1,2 mL/min).

Il programma delle temperature utilizzato è riportato in tabella M2.

Tabella M2: programma delle temperature per le analisi GC-MS di IPA e n-alcani.

T iniziale (°C)	Rate (°C/min)	T finale (°C)	Hold time (min)
55	25,00	200	0,00
200	8,00	280	0,00
280	10,00	320	2,00
320	25,00	325	7,60

Come rilevatore è stato utilizzato uno spettrometro di massa; l'intervallo di masse analizzato va da 35 a 450 amu, lo strumento permette simultaneamente l'analisi in *total ion current* (TIC), utile per verificare l'insieme delle specie chimiche estratte comprese quelle non espressamente indagate, e in *single ion monitoring* (SIM); in quest'ultima modalità la sensibilità strumentale è migliorata dal fatto che vengono registrati soltanto i segnali relativi agli ioni caratteristici degli analiti indagati. Nella tabella M3 sono riportati i tempi di ritenzione, gli ioni quantificatori (*target ion* t.i.) e qualificatori (q.i.1 eq.i.2) delle masse rilevate.

La quantificazione degli IPA, degli IPA deuterati e degli alcani è stata possibile a seguito della preparazione delle rette di calibrazione di tutti gli analiti considerati, a partire da soluzioni a concentrazione nota delle rispettive soluzioni multistandard. Le soluzioni diluite, preparate in triplicato per ogni concentrazione, sono state le seguenti:

- IPA-EPA 610 della Sigma-Aldrich: [10, 50, 100, 500, 1000] ng/mL
- IPA-D Wellington L429-IS: [30, 60, 90] ng/mL
- n-alcani TRPH Florida: [50, 100, 200, 500, 1000] ng/mL

Le rette di calibrazione mostravano tutte valori di R^2 superiori a 0,998.

Tabella M3: lista degli analiti indagati con rispettivi ioni identificativi.

composto	sigla	formula bruta	m.w.	n°di anelli arom.	Ioni per SIM		
					t.i.	q.i.1	q.i.2
ottadecano	C18	C18H38	254,56	\	57	57	71
<i>fenantrene-D10</i>	<i>Phen-D10</i>	<i>C14D10</i>	188,29	3	188	187	189
fenantrene	Phen	C14H10	178,23	3	178	176	152
antracene	Ant	C14H10	178,23	3	178	176	152
nonadecano	C19	C19H40	268,59	\	57	57	71
icosano	C20	C20H42	282,62	\	57	57	71
<i>fluorantene-D10</i>	<i>Fth-D10</i>	<i>C16D10</i>	212,31	4	212	106	211
eneicosano	C21	C21H44	296,65	\	57	57	71
fluorantene	Fth	C16H10	202,25	4	202	200	101
<i>pirene-D (IS)</i>	<i>Pyr-D10</i>	<i>C16D10</i>	212,31	4	212	106	211
pirene	Pyr	C16H10	202,25	4	202	200	101
docosano	C22	C22H46	310,68	\	57	57	71
tricosano	C23	C23H48	324,71	\	57	57	71
tetracosano	C24	C24H50	338,74	\	57	57	71
<i>benzo(a)antracene-D12</i>	<i>BaA-D12</i>	<i>C18D12</i>	240,36	4	240	120	236
benzo(a)antracene	BaA	C18H12	228,29	4	228	226	113
crisene	Chr	C18H12	228,29	4	228	226	113
pentacosano	C25	C25H52	352,77	\	57	57	71
esacosano	C26	C26H54	366,8	\	57	57	71
eptacosano	C27	C27H56	380,83	\	57	57	71
<i>benzo(b)fluorantene-D12</i>	<i>BbF-D12</i>	<i>C20D12</i>	264,38	5	264	132	263
benzo(b)fluorantene	BbF	C20H12	252,31	5	252	253	126
ottacosano	C28	C28H58	394,86	\	57	57	71
benzo(k)fluorantene	BkF	C20H12	252,31	5	252	253	126
benzo(e)pirene	BeP	C20H12	252,31	5	252	253	126
<i>benzo(a)pirene-D12</i>	<i>BaP-D12</i>	<i>C20D12</i>	264,38	5	264	132	263
benzo(a)pirene	BaP	C20H12	252,31	5	252	253	126
nonacosano	C29	C29H60	408,89	\	57	57	71
perilene	Per	C20H12	252,31	5	252	253	126
triacontano	C30	C30H62	422,92	\	57	57	71
entriacontano	C31	C31H64	436,95	\	57	57	71
dotriacontano	C32	C32H66	450,98	\	57	57	71
<i>indeno(123-cd)pirene-D12</i>	<i>Ind-D12</i>	<i>C22D12</i>	288,40	6	288	289	\
indeno(123-cd)pirene	Ind	C22H12	276,33	6	276	138	\
dibenzo(ah)antracene	DahA	C22H14	278,35	5	278	139	\
<i>benzo(ghi)perilene-D12</i>	<i>BghiP-D12</i>	<i>C22D12</i>	288,40	6	288	289	\
benzo(ghi)perilene	BghiP	C22H12	276,33	6	276	138	\
tritriacontano	C33	C33H68	465,01	\	57	57	71
tetratriacontano	C34	C34H70	479,04	\	57	57	71

ANALISI DI SPECIE OSSIGENATE NEL PM₁₀

Queste analisi hanno permesso la determinazione di specie ossigenate fra cui il levoglucosano, trattato nella Parte Prima di questa Tesi, e i BSOA, trattati invece nella Parte Terza. Dettagli sull'ottimizzazione di queste analisi sono presenti nelle Tesi di Sinatra (2014) e Furlanetto (2015).

Il metodo analitico utilizzato si avvale della tecnica gascromatografica accoppiata alla spettrometria da massa (GC-MS).

Preparazione del campione

L'estrazione degli analiti da porzioni a massa nota dei filtri campionati è stata svolta mediante un bagno ad ultrasuoni (Sonica di Soltec). Sono state effettuate tre sonicazioni consecutive, della durata di 15 minuti ciascuna, utilizzando tre aliquote da 10 mL di una miscela 1:1 di acqua Milli-Q e metanolo Pestanal® (di Sigma Aldrich). Gli estratti sono stati filtrati su filtro microporoso in PTFE (porosità: 0,45 µm) e riuniti. La soluzione risultante è stata ridotta in volume mediante evaporazione a pressione ridotta (bagno a 60°C). Il concentrato è stato trasferito in una fiala ambrata da 2 mL e qui portato a secco mediante un blando flusso di azoto al fine di eliminare tutte le tracce di solvente. A questo punto è stato possibile effettuare la derivatizzazione degli analiti estratti, introducendo nella fiala 100 µL di soluzione derivatizzante BSTFA + TMCS 1% (Sigma Aldrich), 50 µL di piridina quale catalizzatore della reazione e 100 µL di soluzione standard di pirene deuterato (20 µg/ml - Aldrich 490695) quale standard interno. La miscela di reazione è stata portata a volume (2 mL) con cicloesano, chiusa ermeticamente con l'apposito tappo munito di setto di gomma teflonata e lasciata reagire per i primi 30 minuti a temperatura ambiente e quindi per 4 ore a -18°C.

Analisi del campione mediante tecnica GC-MS

Le analisi dei campioni così preparati sono state effettuate utilizzando un gascromatografo GC Agilent 6890 dotato di autocampionatore Gerstel MPS2 e accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent 5973 Inert. È stata utilizzata una colonna capillare Agilent DB-5ms UI (Diametro: 0,25 mm, Lunghezza: 30 m, Spessore del film: 0,25 µm, Fase stazionaria non polare: polimero di *Phenyl Arylene* equivalente a [(5%-Phenyl)-methylpolysiloxane]). L'iniezione di 1 µL di campione è stata effettuata in modalità *pulsed splitless* a 300°C (*pulse pressure* 20 psi; *pulse time* 0,2 min; *purge flow* 60 ml/min) usando elio come gas *carrier* (flusso 1,2 mL/min).

Il programma delle temperature utilizzato è riportato in tabella M4.

Tabella M4: programma delle temperature per l'analisi GC-MS dei composti ossigenati.

T iniziale (°C)	Rate (°C/min)	T finale (°C)	Hold time (min)
55	10,00	150	1,00
150	15,00	300	0,00

Come rilevatore è stato utilizzato uno spettrometro di massa; l'intervallo di masse analizzato va da 35 a 450 amu, lo strumento permette simultaneamente l'analisi in *total ion current* (TIC), utile per verificare l'insieme delle specie chimiche estratte comprese quelle non espressamente indagate, e in *single ion monitoring* (SIM); in quest'ultima modalità la sensibilità strumentale è migliorata dal fatto che vengono registrati soltanto i segnali relativi agli ioni caratteristici degli analiti indagati. Nella tabella M5 sono riportati i tempi di ritenzione, gli ioni quantificatori (*target ion* t.i.) e qualificatori (q.i.1, q.i.2 e q.i.3) delle masse rilevate.

Tabella M5: lista dei composti analizzati con rispettivi ioni identificativi.

Composto (purezza%)	Ioni per SIM			
	t.i.	q.i.1	q.i.2	q.i.3
Acido ossalico (97)	190	219	133	175
Acido malonico (>99)	233	133	248	109
Acido maleico (>99)	245	115	133	215
Acido succinico (99)	247	129	172	133
Acido glutarico (>99)	261	158	204	129
Pinandiolo (98)	111	126	198	93
Acido malico (>99)	233	245	335	133
Acido adipico (99)	111	275	172	141
Acido pinonico (>99)	171	83	98	117
Acido pimelico (>98)	155	289	125	173
Levoglucoano(98)	204	217	333	191
Acido isoftalico(98)	295	221	279	310
Acido azelaico (95)	317	201	129	117
Pirene-D (IS)	212	106	211	-

Per la quantificazione degli analiti, non disponendo di una soluzione multistandard commerciale, ne è stata preparata una in laboratorio sciogliendo in metanolo (Pestanal® di Sigma Aldrich) quantità pesate esattamente (Bilancia Gibertini, 0,0001 g) di tutti gli analiti riportati in tabella M5 (escluso il pirene-D). Le soluzioni usate per la calibrazione sono state ottenute per diluizioni successive della soluzione madre. Queste soluzioni avevano un *range* di concentrazioni compreso fra 0,1 e i 200 µg/mL diversificato per i singoli analiti sulla base delle concentrazioni attese in riferimento a dati ambientali di letteratura (Pietrogrande et al. 2012).

ANALISI DEI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI

Queste analisi hanno permesso la determinazione sia di VOC aerodispersi (Parte Prima della presente Tesi) che di BVOC emessi dagli esemplari vegetali indagati mediante la tecnica di *branch enclosure* (Parte Seconda della presente Tesi). Sebbene la tecnica di cattura dei composti volatili sia stata diversa nei due casi (campionamento rispettivamente passivo, tramite Radiello®, ed attivo, tramite Tenax®TA), le analisi delle matrici esposte sono avvenute tramite il medesimo metodo analitico (TD-GC-MS).

Campionamento passivo: il Radiello

I VOC sono stati campionati mediante Radiello®, un campionatore passivo di geometria cilindrica che consente il campionamento di gas o vapori di sostanze disperse in aria, in grado di operare senza ricorrere all'utilizzo di aspirazione forzata. Il principio su cui si basano i campionatori passivi è la diffusione. I campionatori sono dotati di un corpo diffusivo in policarbonato in cui viene inserita la cartuccia adsorbente (figura M2). Gli analiti ricercati, attraverso la diffusione, penetrano all'interno del campionatore passivo e vengono adsorbiti sulla cartuccia. L'adsorbimento è reversibile, quindi i VOC possono essere analizzati in laboratorio tramite TD-GC-MS.

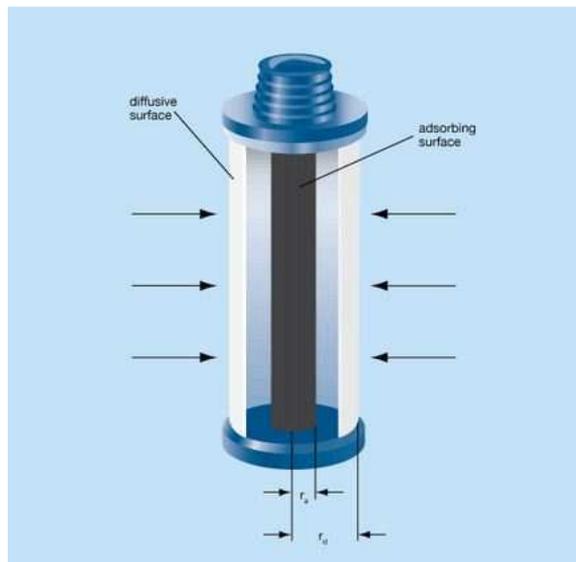


Figura M2: Schema campionatore passivo tipo radiello®.

Per ottenere i dati di concentrazione media ambientale degli analiti nel periodo di campionamento è necessario conoscere la temperatura media durante il periodo di esposizione e la durata dell'esposizione in minuti.

Innanzitutto bisogna calcolare, per ogni analita la portata di campionamento reale utilizzando i dati di portata tabulati (registrati sperimentalmente a 25°C e 1013 hPa, forniti dalla ditta produttrice (v. Manuale Radiello®) mediante la formula semiempirica:

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{1.5}$$

Dove Q_K è la portata alla temperatura in K e Q_{298} è il valore di portata alla temperatura di riferimento 298 K.

Quindi, conoscendo la quantità di analita contenuta nel Radiello®, ottenuta tramite analisi in TD-GC-MS e il tempo di esposizione del campionatore, si trova la concentrazione media ambientale dell'analita utilizzando la formula:

$$C [\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] = \frac{m [\mu\text{g}]}{Q [\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}] \cdot t [\text{min}]} \cdot 1.000.000$$

dove C corrisponde alla concentrazione media del periodo di esposizione espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, m la massa dell'analita espressa in μg , Q corrisponde alla portata di campionamento e t corrisponde al tempo di esposizione.

Il Radiello® utilizzato per la presente indagine è costituito da un tubo di acciaio da 4.8 mm di diametro in rete di acciaio inossidabile con maglia di $3 \times 8 \mu\text{m}$, riempito con 350 ± 10 mg di carbone grafitato (Carbograph 4) 35-50 mesh. Di norma i campionatori sono stati esposti per sette giorni consecutivi.

Campionamento attivo: il Tenax®TA

I BVOC sono stati campionati mediante campionamento attivo su cartucce riempite con Tenax®TA (mesh 60-80). Questo materiale è una resina porosa polimerica a base di ossido di 2,6-difenil-p-fenilene. Le cartucce utilizzate sono tubi di acciaio inox del diametro di 8 mm e di lunghezza pari a 7 cm riempiti con 250 mg di resina (v. Tenax®TA).

La pompa utilizzata è una GilAirPLUS® Gilian®, che funziona a batterie ricaricabili, risulta molto compatta (dimensioni 11x5,5x6 cm) e può essere impostata in un ampio intervallo di flussi (da 20 a 5000 mL/min). Grazie a ciò è stato possibile svolgere campionamenti rapidi ed efficaci. Infatti, impostando per i primi 2 minuti il flusso a 4 L/min si garantiva il totale ricambio dell'aria inizialmente presente nella sacca; durante questo periodo la sacca era direttamente connessa alla pompa. Subito dopo questa fase di condizionamento dell'*enclosure*, veniva interposta fra

sacca e pompa una cartuccia adsorbente ed impostato un flusso più blando (200 mL/min) mantenuto per 5 minuti così da campionare esattamente un litro d'aria.

Analisi mediante tecnica TD-GC-MS

La TD-GC-MS è una tecnica cromatografica che prevede l'utilizzo di un termodesorbitore per introdurre il campione nel gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa che funge da detector.

Per le analisi dei VOC e dei BVOC è stato impiegato un GC Agilent 6890 interfacciato allo spettrometro di massa Agilent 5973 e dotato di un'unità di termodesorbimento UNITY della Markes che costituisce l'*inlet* del GC. La colonna utilizzata per le analisi è una colonna capillare Agilent 122-1564 DB-VRX (lunghezza 60 m, diametro nominale 250 µm, *film thickness* 1,4 µm).

Prima dell'esposizione, le cartucce Radiello® sono state condizionate mantenendole sotto flusso di azoto a 320°C per 20 min mentre quelle di Tenax®TA a 280°C per 5 min. Poi sono state conservate chiuse in un contenitore di vetro fino al momento dell'uso.

Una volta effettuato il campionamento, il contenuto della matrice viene desorbito e rifocalizzato su una trappola di arricchimento (riempita con adsorbenti solidi disposti in ordine di forza crescente) mantenuta ad una temperatura di -10°C grazie ad un sistema di Peltier.

Al termine del desorbimento la trappola viene riscaldata e gli analiti trasferiti alla colonna capillare con un flusso di He come *carrier* a 1,3 mL/min. Tramite i settaggi delle elettrovalvole, si opera in modalità split, iniettando così solo circa lo 0,7 % del campione iniziale.

Nella tabella M6 vengono presentati i settaggi del termodesorbitore utilizzati.

Tabella M6: programmi del termodesorbitore.

<ul style="list-style-type: none"> - Mode type: standard desorption - Pre-Desorption: <ul style="list-style-type: none"> Pre purge time: 1.0 min Trap NOT in line Split on: 20.0 mL/min - Tube/Sample desorption: <ul style="list-style-type: none"> 5.0 min at 275°C Trap in line Split on: 50.0 mL/min 	<ul style="list-style-type: none"> - Trap Settings: <ul style="list-style-type: none"> Pre-tripe fire purge: 1.0 min Split on: 20.0 mL/min Trap Low: -10°C Trap High: 300°C – hold: 3.0 min Split on: 50.0 mL/min - Flow path temperature: 120°C - Split ratios: <ul style="list-style-type: none"> inlet 3.5:1 outlet 39.5:1 total 138.1:1
---	--

L'eluizione degli analiti all'interno della colonna viene effettuata, utilizzando un programma di temperatura: da 35°C a 190°C a 12°C/min (*hold time* 2 min) e da 190°C a 225°C a 6°C/min (*hold time* 1 min).

Lo spettrometro di massa viene utilizzato in modalità TIC (*Total Ion Current*) e monitora le masse da 35,0 amu a 260,0 amu.

Per i VOC la calibrazione è stata effettuata utilizzando un set di calibrazione per BTEX in termodesorbimento (cod.407, Fondazione Maugeri, Padova). Esso si compone di 9 cartucce suddivise in tre gruppi da tre caricate con BTEX a simulare esposizioni di 7 giorni (10080 minuti a 25°C). I LOD (*Limit of Detection*) per ogni analita sono riportati in tabella M7.

Tabella M7: LOD dei BTEX monitorati mediante campionamento passivo.

Analita	LOD (ng/m ³)
B	0,4
T	0,4
E	0,6
m,p-X	1,2
o-X	0,8

Le soluzioni di calibrazione dei BVOC sono state ottenute per opportune diluizioni di una soluzione madre (1 mg/mL) preparata diluendo gli standard puri (Sigma Aldrich) in metanolo.

Una aliquota nota di ogni soluzione multi-standard è stata depositata su una cartuccia di Tenax®TA e analizzata. Il *range* di quantità di analita caricato sulla matrice è stato 0,05-10 µg.

Le concentrazioni degli analiti sono state ottenute considerando le aree dello ione più abbondante per ogni specie chimica. Nella tabella M8 vengono riportati gli ioni e i LOD per ogni analita.

Tabella M8: lista dei terpeni indagati con rispettivi ioni identificativi e LOD (ng).

Analita	Ione	LOD (ng)
isoprene	67	0,12
α-pinene	93	0,23
canfene	93	0,19
mircene	93	0,21
β-pinene	93	0,11
carene	93	0,13
limonene	68	0,71
eucaliptolo	93	0,23
3-esen-1-olo	67	0,27
3-esen-1-olo acetato	67	0,24

Bibliografia

Chenet, T., A. A. 2011-2012. "Alcani alifatici ed idrocarburi policiclici aromatici nel particolato atmosferico in un sito di background della provincia di Trieste". Tesi triennale in Chimica, UNITS.

Furlanetto, F., A. A. 2014-2015. "Studi sperimentali e valutazioni sulla genesi di composti organici ossigenati nel particolato atmosferico in un sito a basso impatto antropico". Tesi triennale in Chimica, UNITS.

Maenhaut, W., Claeys, M., 2007. "Characterisation and sources of carbonaceous atmospheric aerosol". In: Scientific support plan for a sustainable development policy (SPSD II), Belgian Science Policy, Bruxelles, Belgium.

Manuale radiello® http://www.radiello.com/italiano/cov_chim_it.htm

Pietrogrande, M. C., Bacco, D., Rossi, M., 2013. "Chemical characterization of polar organic markers in aerosols in a local area around Bologna, Italy". *Atmos. Environ.*, 75, 279-286.

Sarzanini, C., Cavalli, S., UTET 1998. "Cromatografia ionica. Teoria e applicazioni". ISBN-13: 9788877505156.

Sinatra, A., A. A. 2013-2014. "Indagine sui *markers* della combustione di biomasse nel particolato atmosferico del Carso triestino". Tesi triennale in Chimica, UNITS.

Tenax®TA <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>

Tabelle dati

CONCENTRAZIONE DEL PM₁₀ E PARAMETRI METEOROLOGICI

Tabella D1: concentrazione di PM₁₀ campionato in BGG e parametri meteorologici tratti dal sito OSMER (località: Borgo Grotta Gigante) - <http://www.osmer.fvg.it/> -

luogo	data	PM ₁₀	prec. cum.	T min	T media	T max	RH% media	vento medio	vento max	rad globale
		µg/m ³	mm	°C	°C	°C	%	Km/h	Km/h	hJ/m ²
BGG	17/01/13	12,6	39,0	-0,7	2,9	6,5	82	13	44	3754
BGG	24/01/13	16,4	0,2	-1,6	1,5	5,3	67	18	61	7448
BGG	31/01/13	19,4	47,2	2,8	5,8	8,8	84	10	46	4631
BGG	07/02/13	9,6	0,0	-2,1	0,9	4,6	66	10	33	9613
BGG	14/02/13	16,7	0,0	1,1	3,9	7,8	69	17	53	12846
BGG	21/02/13	14,2	21,8	-2,1	0,3	3,3	79	19	60	6840
BGG	01/03/13	15,5	0,0	0,5	5,9	12,7	59	12	38	17983
BGG	22/03/13	14,8	19,4	-0,2	3,4	7,3	68	17	54	10012
BGG	29/03/13	9,0	59,5	5,5	6,9	9,8	90	14	50	5009
BGG	05/04/13	9,9	25,0	4,7	7,5	11,1	71	15	53	15573
BGG	12/04/13	10,3	8,3	7,0	13,3	19,2	71	9	32	19651
BGG	16/04/13	23,8	0,0	9,3	16,3	22,8	56	8	23	22052
BGG	22/04/13	12,1	2,1	6,8	13,2	19,1	70	8	24	22846
BGG	03/05/13	19,4	40,6	12,7	17,0	21,6	81	11	33	20699
BGG	10/05/13	7,8	23,9	11,0	15,2	20,2	80	9	34	18397
BGG	17/05/13	10,4	24,5	10,7	14,8	19,1	80	9	30	18951
BGG	24/05/13	8,8	51,1	7,9	11,3	15,5	83	11	42	20320
BGG	31/05/13	5,6	31,7	9,9	14,1	18,7	82	7	26	20091
BGG	07/06/13	11,0	16,5	12,7	18,3	24,2	79	8	31	26480
BGG	14/06/13	14,4	0,0	15,6	22,7	28,8	69	8	19	31287
BGG	21/06/13	9,2	0,2	16,8	22,2	27,1	67	10	34	26944
BGG	28/06/13	9,2	0,0	12,5	18,6	23,5	57	10	29	24758
BGG	05/07/13	18,3	0,3	20,2	24,9	30,6	52	16	50	24097
BGG	12/07/13	18,1	0,0	17,6	23,3	29,3	54	10	34	27017
BGG	19/07/13	20,1	3,0	18,0	25,4	32,5	49	11	34	26849
BGG	26/07/13	18,5	6,0	19,4	26,4	34,0	59	10	33	26254
BGG	02/08/13	21,9	0,0	18,9	27,1	35,2	51	5	24	27751
BGG	09/08/13	13,6	0,0	19,2	24,8	31,4	48	11	44	22306
BGG	17/08/13	15,3	9,8	15,8	22,7	29,2	50	12	37	23117
BGG	23/08/13	11,5	123,2	16,2	20,5	26,0	72	8	41	19334
BGG	30/08/13	11,2	1,0	13,2	19,8	26,3	62	10	31	23694
BGG	06/09/13	12,5	61,5	16,0	21,4	27,4	73	9	25	19993
BGG	13/09/13	9,6	12,7	11,1	16,8	22,5	80	8	25	17502
BGG	20/09/13	11,2	0,1	10,8	16,6	22,9	70	9	28	17631
BGG	27/09/13	9,1	31,6	13,2	15,9	19,2	89	12	36	5880
BGG	04/10/13	11,1	19,0	9,6	12,2	15,1	76	12	41	7191
BGG	11/10/13	11,7	21,5	6,6	12,0	17,7	90	8	30	9706
BGG	18/10/13	13,4	27,7	10,6	14,2	18,3	91	6	29	8263
BGG	25/10/13	23,1	0,4	15,0	16,5	18,8	98	7	22	5785
BGG	01/11/13	12,7	125,1	10,2	13,6	16,9	93	2	10	4919
BGG	08/11/13	11,6	32,1	10,9	13,3	15,4	82	3	15	3859
BGG	15/11/13	13,7	18,5	7,5	9,7	13,0	74	4	12	6995
BGG	22/11/13	3,4	13,0	4,5	7,0	9,4	71	4	14	5578
BGG	06/12/13	29,6	0,0	1,5	5,2	10,3	76	2	6	5300
BGG	13/12/13	20,1	0,0	-1,3	3,2	10,9	81	2	6	6415

luogo	data	PM ₁₀	prec. cum.	T min	T media	T max	RH% media	vento medio	vento max	rad globale
		µg/m ³	mm	°C	°C	°C	%	Km/h	Km/h	hJ/m ²
BGG	20/12/13	33,6	4,7	6,2	7,9	9,6	98	2	5	1870
BGG	10/01/14	37,9	9,7	6,4	7,8	9,6	98	3	13	1817
BGG	17/01/14	14,7	47,1	7,9	10,8	13,1	94	11	39	2367
BGG	24/01/14	13,4	9,0	1,3	3,9	7,9	77	13	43	4835

Tabella D2: concentrazione di PM₁₀ campionato in Servola e parametri meteorologici tratti dal sito OSMER (località: molo fratelli Bandiera) - <http://www.osmer.fvg.it/> -

luogo	data	PM ₁₀	prec. cum.	T min	T media	T max	RH	vento medio	vento max	SR
		µg/m ³	mm	°C	°C	°C	%	Km/h	Km/h	hJ/m ²
Ser	23/01/13	19,1	1,5	2,0	4,4	6,8	56	32	90	6458
Ser	30/01/13	41,2	46,9	6,1	7,7	9,5	93	10	40	1952
Ser	07/02/13	16,7	1,4	2,5	4,3	6,1	51	19	49	7414
Ser	14/02/13	21,0	0,0	5,3	7,1	9,5	53	21	66	9996
Ser	22/02/13	21,6	13,5	2,3	4,8	7,3	68	25	76	6499
Ser	28/02/13	24,3	0,0	6,5	8,7	11,8	59	13	45	12992
Ser	15/03/13	19,3	21,6	4,1	6,7	9,5	57	19	53	8789
Ser	22/03/13	16,7	18,2	4,3	6,9	9,4	61	36	78	8026
Ser	29/03/13	17,8	41,1	7,3	9,0	12,2	84	20	63	3803
Ser	05/04/13	19,2	26,6	7,9	9,7	12,0	65	22	67	16382
Ser	12/04/13	22,5	1,6	11,8	14,9	18,6	73	8	27	16927
Ser	19/04/13	30,4	4,0	15,0	17,3	20,5	65	13	40	10600
Ser	26/04/13	33,7	4,0	15,0	17,3	20,5	65	13	40	10600
Ser	03/05/13	21,3	14,8	16,7	19,2	21,6	73	16	43	17944
Ser	10/05/13	21,4	10,4	14,3	17,3	20,4	65	14	46	19435
Ser	27/05/13	26,9	7,8	14,5	17,2	19,3	66	14	38	21985
Ser	30/05/13	14,2	37,7	12,6	15,0	17,7	76	10	42	13894
Ser	10/06/13	45,9	7,7	17,7	20,9	24,0	64	8	31	25059
Ser	18/06/13	66,6	0,0	24,7	27,2	29,3	65	7	19	28156
Ser	25/06/13	17,9	2,6	16,6	19,6	22,7	51	19	61	18335
Ser	02/07/13	35,0	0,4	21,3	24,7	27,7	57	10	32	23948
Ser	10/07/13	35,4	0,3	22,3	24,9	28,1	58	15	57	23562
Ser	16/07/13	43,0	0,1	23,3	25,8	29,3	53	11	38	25944
Ser	23/07/13	51,6	3,0	24,1	26,6	29,6	63	6	22	24969
Ser	31/07/13	52,5	0,0	24,9	27,4	30,0	58	9	24	26422
Ser	07/08/13	49,6	0,0	26,1	28,3	30,9	59	13	43	19327
Ser	20/08/13	45,9	3,1	20,6	23,5	27,0	53	27	69	18224
Ser	27/08/13	20,7	1,6	19,3	21,7	24,0	69	9	38	17153
Ser	29/08/13	25,3	0,0	19,7	22,5	25,2	57	11	41	19822
Ser	30/08/13	32,4	0,0	20,2	23,0	26,5	49	11	34	19592
Ser	31/08/13	21,4	0,1	19,9	23,0	26,4	56	12	40	18489
Ser	04/09/13	30,4	0,0	21,6	23,7	25,8	66	7	24	20236
Ser	12/09/13	20,3	3,3	16,9	20,0	22,9	62	12	36	13829
Ser	18/09/13	15,2	0,5	16,9	20,1	23,2	58	11	35	14549
Ser	25/09/13	27,1	5,4	19,9	21,6	23,4	71	9	24	9636
Ser	02/10/13	14,6	3,2	11,6	14,4	17,3	57	24	57	11508

luogo	data	PM ₁₀	prec. cum.	T min	T media	T max	RH	vento medio	vento max	SR
		µg/m ³	mm	°C	°C	°C	%	Km/h	Km/h	hJ/m ²
Ser	09/10/13	16,8	17,6	14,6	17,0	19,9	73	11	49	5151
Ser	08/11/13	15,2	26,1	13,3	16,0	18,0	70	24	65	2949
Ser	16/11/13	18,3	19,2	11,5	13,5	15,7	67	21	57	5327
Ser	23/11/13	5,5	0,3	7,5	9,8	12,5	50	29	79	5458
Ser	30/11/13	12,3	0,4	7,3	8,9	10,8	55	43	119	5391
Ser	07/12/13	44,1	0,0	7,5	9,6	12,1	66	6	30	4035
Ser	17/12/13	45,2	0,9	6,2	8,9	12,0	73	4	15	4423
Ser	27/12/13	11,7	8,0	9,1	11,3	13,0	73	22	70	3013
Ser	10/01/14	76,6	1,4	8,5	9,4	10,2	97	5	15	1803
Ser	31/01/14	13,9	27,1	7,4	10,5	12,3	75	28	70	1917

CONCENTRAZIONE DI IPA, n-ALCANI E RAPPORTI DIAGNOSTICI

Tabella D3: specie chimiche indagate per le due classi con relativa sigla di riconoscimento.

classe	composto	sigla	classe	composto	sigla
IPA	Fenantrene	Phe	n-alcane	ottadecano	C18
IPA	Antracene	Ant	n-alcane	nonadecano	C19
IPA	Fluorantene	Fth	n-alcane	icosano	C20
IPA	Pirene	Pyr	n-alcane	eneicosano	C21
IPA	Benzo(a)Antracene	BaA	n-alcane	docosano	C22
IPA	Crisene	Chr	n-alcane	tricosano	C23
IPA	Benzo(b)Fluorantene	BbF	n-alcane	tetracosano	C24
IPA	Benzo(k)Fluorantene	BkF	n-alcane	pentacosano	C25
IPA	Benzo(e)Pirene	BeP	n-alcane	esacosano	C26
IPA	Benzo(a)Pirene	BaP	n-alcane	eptacosano	C27
IPA	Perilene	Per	n-alcane	ottacosano	C28
IPA	Indeno(1,2,3-cd)Pirene	Ind	n-alcane	nonacosano	C29
IPA	Dibenzo(ah)Antracene	DahA	n-alcane	triacontano	C30
IPA	Benzo(ghi)Perilene	BghiP	n-alcane	entriacontano	C31
			n-alcane	dotriacontano	C32
			n-alcane	tritriacontano	C33
			n-alcane	tetratriacontano	C34
-			-	<i>carbon preference index</i>	CPI

Tabella D4: concentrazione di IPA (ng/m³) riscontrate presso BGG fra il 2013 e il 2014. Viene anche calcolato il rapporto diagnostico BeP / (BeP+BaP).

luogo	data	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BeP	BaP	Per	Ind	DahA	BghiP	somma	BeP (BeP+BaP)
BGG	24/01/13	0,88	0,06	1,28	0,85	0,41	0,37	0,98	0,21	0,38	0,42	0,08	0,59	0,08	0,39	6,97	0,5
BGG	31/01/13	0,09	0,01	0,28	0,25	0,16	0,14	0,53	0,12	0,25	0,20	0,05	0,37	0,04	0,24	2,73	0,6
BGG	07/02/13	0,26	0,03	0,59	0,51	0,30	0,24	0,64	0,16	0,27	0,30	0,06	0,43	0,05	0,28	4,12	0,5
BGG	14/02/13	0,53	0,04	0,77	0,55	0,25	0,27	0,63	0,17	0,27	0,26	0,05	0,21	0,06	0,27	4,34	0,5
BGG	21/02/13	0,53	0,04	0,72	0,54	0,24	0,29	0,66	0,15	0,28	0,25	0,06	0,43	0,06	0,27	4,51	0,5
BGG	01/03/13	0,14	0,01	0,31	0,26	0,12	0,17	0,41	0,10	0,19	0,14	0,04	0,30	0,03	0,19	2,41	0,6
BGG	22/03/13	0,43	0,04	0,62	0,50	0,21	0,25	0,59	0,13	0,26	0,24	0,06	0,40	0,05	0,26	4,05	0,5
BGG	29/03/13	0,16	0,02	0,25	0,21	0,11	0,11	0,30	0,08	0,15	0,13	0,03	0,24	0,03	0,14	1,96	0,5
BGG	05/04/13	0,18	0,01	0,28	0,23	0,19	0,11	0,26	0,07	0,13	0,11	0,03	0,21	0,02	0,12	1,93	0,5
BGG	12/04/13	0,07	0,01	0,12	0,12	0,07	0,07	0,25	0,05	0,14	0,12	0,03	0,24	0,02	0,17	1,49	0,6
BGG	19/04/13	0,07	0,00	0,11	0,09	0,04	0,05	0,13	0,03	0,07	0,05	0,01	0,11	0,01	0,07	0,84	0,6
BGG	03/05/13	0,02	<LOD	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,20	0,5
BGG	10/05/13	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,18	0,6
BGG	17/05/13	0,02	0,00	0,04	0,03	0,02	0,01	0,04	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	0,00	0,02	0,29	0,6
BGG	24/05/13	0,02	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,22	0,6
BGG	31/05/13	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,20	0,6
BGG	07/06/13	0,01	<LOD	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	<LOD	0,01	<LOD	0,01	0,10	0,7
BGG	14/06/13	0,02	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	<LOD	0,01	0,00	0,01	0,14	0,7
BGG	21/06/13	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	<LOD	0,01	0,00	0,01	0,12	0,7
BGG	28/06/13	0,02	<LOD	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,15	0,7
BGG	05/07/13	0,02	0,00	0,04	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,23	0,8
BGG	12/07/13	0,02	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	<LOD	0,02	0,00	0,01	0,16	0,8
BGG	19/07/13	0,02	0,00	0,05	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,21	0,8

Tabella D5: concentrazione di IPA (ng/m³) riscontrate presso Servola fra il 2013 e il 2014. Viene anche calcolato il rapporto diagnostico BeP / (BeP+BaP).

luogo	data	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BeP	BaP	Per	Ind	DahA	BghiP	somma	<u>BeP</u> (BeP+BaP)
Ser	24/01/13	0,92	0,08	1,56	1,09	0,61	0,55	1,38	0,34	0,54	0,54	0,13	0,80	0,11	0,59	9,23	0,5
Ser	30/01/13	0,16	0,03	0,45	0,40	0,44	0,39	1,36	0,33	0,60	0,51	0,15	0,84	0,12	0,67	6,45	0,5
Ser	07/02/13	0,33	0,05	0,81	0,74	0,61	0,48	1,23	0,29	0,50	0,54	0,13	0,33	0,11	0,55	6,71	0,5
Ser	14/02/13	0,55	0,05	0,85	0,62	0,34	0,41	0,94	0,22	0,40	0,34	0,08	0,59	0,09	0,39	5,86	0,5
Ser	22/02/13	0,44	0,05	0,69	0,56	0,41	0,43	1,08	0,30	0,49	0,44	0,12	0,71	0,11	0,50	6,32	0,5
Ser	28/02/13	0,21	0,05	0,50	0,43	0,36	0,38	0,95	0,25	0,42	0,40	0,12	0,60	0,10	0,47	5,25	0,5
Ser	22/03/13	0,39	0,04	0,67	0,53	0,26	0,29	0,72	0,18	0,35	0,29	0,08	0,49	0,07	0,32	4,70	0,5
Ser	29/03/13	0,32	0,05	0,66	0,52	0,33	0,29	0,89	0,21	0,43	0,37	0,15	0,59	0,12	0,43	5,35	0,5
Ser	06/04/13	0,73	0,18	1,75	1,19	1,05	0,83	1,80	0,59	0,84	0,81	0,30	0,94	0,31	0,75	12,06	0,5
Ser	12/04/13	0,25	0,04	0,45	0,32	0,26	0,21	0,56	0,15	0,29	0,26	0,08	0,41	0,09	0,27	3,62	0,5
Ser	19/04/13	0,55	0,13	1,05	0,73	0,77	0,57	1,56	0,44	0,77	0,64	0,24	0,91	0,28	0,67	9,31	0,5
Ser	03/05/13	0,42	0,06	0,40	0,26	0,16	0,11	0,32	0,09	0,21	0,16	0,05	0,22	0,05	0,16	2,67	0,6
Ser	11/05/13	0,64	0,08	0,55	0,33	0,21	0,15	0,39	0,11	0,23	0,19	0,05	0,23	0,05	0,16	3,38	0,5
Ser	18/05/13	0,41	0,07	0,52	0,31	0,30	0,22	0,83	0,25	0,45	0,33	0,11	0,44	0,10	0,28	4,63	0,6
Ser	27/05/13	0,36	0,05	0,37	0,23	0,15	0,10	0,34	0,10	0,21	0,17	0,05	0,21	0,04	0,16	2,54	0,6
Ser	30/05/13	0,11	0,01	0,23	0,17	0,13	0,09	0,35	0,10	0,21	0,15	0,05	0,23	0,04	0,16	2,02	0,6
Ser	10/06/13	0,61	0,08	0,81	0,54	0,52	0,37	1,31	0,36	0,84	0,56	0,20	0,79	0,20	0,70	7,88	0,6
Ser	18/06/13	0,54	0,06	0,67	0,44	0,31	0,21	0,65	0,18	0,47	0,38	0,12	0,51	0,11	0,41	5,07	0,6
Ser	25/06/13	0,20	0,03	0,23	0,16	0,11	0,07	0,23	0,06	0,17	0,13	0,04	0,16	0,03	0,12	1,73	0,6
Ser	02/07/13	0,31	0,04	0,37	0,26	0,18	0,12	0,41	0,11	0,31	0,24	0,07	0,30	0,07	0,26	3,04	0,6
Ser	10/07/13	0,33	0,04	0,46	0,32	0,33	0,24	0,66	0,21	0,47	0,52	0,13	0,51	0,14	0,39	4,75	0,5
Ser	16/07/13	0,63	0,10	0,64	0,43	0,36	0,23	0,69	0,20	0,44	0,49	0,16	0,50	0,12	0,39	5,38	0,5
Ser	23/07/13	0,47	0,07	0,55	0,38	0,35	0,22	0,71	0,23	0,43	0,39	0,15	0,56	0,14	0,40	5,07	0,5

Tabella D6: concentrazione di n-alcani (ng/m³) riscontrate presso BGG fra il 2013 e il 2014. Viene anche calcolato il rapporto diagnostico CPI.

luogo	data	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	somma	CPI
BGG	24/01/13	0,06	0,17	0,28	0,41	0,38	0,39	0,30	0,47	0,20	0,35	0,11	0,19	0,05	0,06	0,02	3,48	1,43	3,48	1,4
BGG	31/01/13	<LOD	<LOD	0,06	0,16	0,26	0,31	0,24	0,45	0,14	0,40	0,09	0,25	0,06	0,10	0,04	2,60	1,92	2,60	1,9
BGG	07/02/13	<LOD	<LOD	0,11	0,21	0,21	0,18	0,13	0,23	0,09	0,16	0,04	0,06	0,02	0,02	0,01	1,56	<LOD	1,56	1,5
BGG	14/02/13	<LOD	<LOD	0,28	0,53	0,63	0,66	0,59	0,75	0,38	0,58	0,26	0,34	0,20	0,19	0,14	5,71	1,26	5,71	1,3
BGG	21/02/13	<LOD	0,34	0,72	1,38	1,98	3,02	3,93	5,95	5,01	6,00	4,23	3,50	2,48	1,83	0,93	41,44	1,14	41,44	1,1
BGG	01/03/13	<LOD	<LOD	0,14	0,28	0,36	0,43	0,38	0,62	0,25	0,63	0,17	0,29	0,12	0,17	0,07	3,99	1,64	3,99	1,6
BGG	22/03/13	<LOD	0,15	0,28	0,50	0,47	0,60	0,41	1,36	0,28	1,57	0,16	0,59	0,11	0,19	0,06	6,78	2,75	6,78	2,7
BGG	29/03/13	<LOD	<LOD	0,10	0,22	0,29	0,33	0,27	0,48	0,21	0,41	0,14	0,25	0,09	0,13	0,04	3,00	1,60	3,00	1,6
BGG	05/04/13	<LOD	<LOD	0,11	0,24	0,30	0,38	0,32	0,47	0,20	0,44	0,13	0,25	0,10	0,13	0,07	3,17	1,59	3,17	1,6
BGG	12/04/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,10	0,09	0,28	0,19	0,60	0,18	1,17	0,13	0,55	0,09	0,27	0,05	3,75	3,96	3,75	4,0
BGG	19/04/13	<LOD	0,08	0,05	0,22	0,12	0,42	0,31	0,95	0,33	1,49	0,22	0,60	0,16	0,31	0,10	5,40	3,13	5,40	3,1
BGG	03/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,07	<LOD	0,17	0,06	1,58	0,09	1,40	0,10	0,58	0,10	0,23	0,09	4,51	8,70	4,51	8,7
BGG	10/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,05	0,03	0,14	0,04	0,60	0,05	0,74	0,09	0,33	0,11	0,16	0,12	2,47	4,62	2,47	4,6
BGG	17/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,18	0,06	0,94	0,09	2,12	0,11	0,83	0,11	0,26	0,08	4,88	8,56	4,88	8,6
BGG	24/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,08	0,08	0,26	0,13	1,01	0,14	1,86	0,16	0,81	0,13	0,24	0,08	5,00	5,92	5,00	5,9
BGG	31/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,11	0,03	0,37	0,03	0,48	0,07	0,25	0,08	0,11	0,07	1,67	4,38	1,67	4,4
BGG	07/06/13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,17	0,06	0,59	0,07	1,23	0,11	0,54	0,11	0,20	0,08	3,25	6,01	3,25	6,0
BGG	14/06/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,06	0,05	0,20	0,08	0,86	0,16	1,98	0,15	0,82	0,13	0,24	0,08	4,82	6,40	4,82	6,4
BGG	21/06/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	0,23	0,09	1,47	0,18	2,83	0,15	1,04	0,11	0,26	0,07	6,52	9,26	6,52	9,3
BGG	28/06/13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,24	0,09	0,69	0,13	1,27	0,12	0,60	0,10	0,19	0,07	3,61	5,50	3,61	5,5
BGG	05/07/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,08	0,05	0,38	0,09	2,04	0,15	3,91	0,14	1,54	0,11	0,31	0,07	8,88	13,30	8,88	13,3
BGG	12/07/13	<LOD	<LOD	0,02	0,09	0,06	0,42	0,09	1,22	0,11	2,41	0,13	1,12	0,10	0,26	0,07	6,14	9,36	6,14	9,4
BGG	19/07/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,06	0,05	0,29	0,10	1,16	0,13	2,55	0,13	1,13	0,10	0,26	0,07	6,06	9,20	6,06	9,2

Tabella D7: concentrazione di n-alcani (ng/m³) riscontrate presso Servola fra il 2013 e il 2014. Viene anche calcolato il rapporto diagnostico CPI.

luogo	data	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	somma	CPI
Ser	24/01/13	0,09	0,21	0,39	0,61	0,62	0,65	0,54	0,90	0,35	0,73	0,22	0,51	0,13	0,18	0,06	6,25	1,57	6,25	1,6
Ser	30/01/13	<LOD	0,05	0,18	0,58	0,93	1,08	0,84	1,40	0,51	1,44	0,33	1,09	0,22	0,44	0,11	9,23	1,95	9,23	1,9
Ser	07/02/13	0,04	0,12	0,32	0,52	0,51	0,37	0,29	0,51	0,20	0,32	0,12	0,22	0,08	0,10	0,05	3,80	1,35	3,80	1,3
Ser	14/02/13	<LOD	0,15	0,31	0,54	0,66	0,67	0,65	1,09	0,43	0,86	0,29	0,45	0,19	0,23	0,11	6,70	1,50	6,70	1,5
Ser	22/02/13	<LOD	0,20	0,38	0,65	0,75	0,70	0,65	1,50	0,39	1,28	0,28	0,65	0,19	0,31	0,10	8,12	1,88	8,12	1,9
Ser	28/02/13	<LOD	0,09	0,21	0,43	0,61	0,67	0,67	1,33	0,39	1,04	0,30	0,77	0,24	0,39	0,14	7,34	1,84	7,34	1,8
Ser	22/03/13	<LOD	0,14	0,29	0,40	0,45	0,53	0,45	1,04	0,36	1,57	0,29	1,05	0,29	0,54	0,18	7,71	2,20	7,71	2,2
Ser	29/03/13	<LOD	0,07	0,14	0,30	0,51	0,64	0,61	0,94	0,37	0,76	0,27	0,60	0,21	0,31	0,11	5,88	1,62	5,88	1,6
Ser	06/04/13	<LOD	0,09	0,19	0,38	0,50	0,59	0,49	0,80	0,30	1,01	0,22	0,55	0,16	0,27	0,10	5,71	1,85	5,71	1,8
Ser	12/04/13	<LOD	0,09	0,13	0,27	0,30	0,61	0,60	1,23	0,53	2,22	0,38	1,34	0,29	0,67	0,15	8,85	2,69	8,85	2,7
Ser	19/04/13	<LOD	0,15	0,21	0,46	0,37	0,78	0,62	1,55	0,55	2,87	0,39	1,36	0,30	0,63	0,17	10,46	2,95	10,46	3,0
Ser	03/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,15	0,11	0,41	0,19	1,51	0,25	2,54	0,25	1,02	0,25	0,60	0,16	7,52	4,97	7,52	5,0
Ser	11/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,14	0,14	0,52	0,18	0,85	0,16	1,09	0,15	0,48	0,16	0,32	0,12	4,40	3,55	4,40	3,5
Ser	18/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,17	0,16	0,39	0,27	1,23	0,24	2,61	0,22	0,98	0,20	0,37	0,13	7,09	4,49	7,09	4,5
Ser	27/05/13	<LOD	<LOD	0,10	0,22	0,23	0,72	0,30	1,43	0,24	2,94	0,26	1,20	0,24	0,44	0,15	8,58	4,56	8,58	4,6
Ser	30/05/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,12	0,11	0,34	0,18	0,63	0,18	0,93	0,18	0,56	0,17	0,26	0,11	3,86	2,95	3,86	3,0
Ser	10/06/13	<LOD	<LOD	0,10	0,20	0,19	0,73	0,35	1,42	0,47	2,01	0,36	0,85	0,27	0,38	0,15	7,55	2,98	7,55	3,0
Ser	18/06/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,09	0,06	0,32	0,12	0,78	0,20	2,01	0,24	1,01	0,20	0,31	0,18	5,62	4,26	5,62	4,3
Ser	25/06/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,09	0,08	0,35	0,13	0,89	0,15	1,61	0,15	0,66	0,13	0,27	0,10	4,66	5,14	4,66	5,1
Ser	02/07/13	<LOD	<LOD	<LOD	0,12	0,10	0,36	0,15	0,76	0,21	1,70	0,21	0,84	0,18	0,31	0,18	5,18	3,85	5,18	3,8
Ser	10/07/13	<LOD	0,06	0,08	0,18	0,14	0,55	0,22	1,20	0,26	2,51	0,24	1,15	0,18	0,39	0,12	7,30	4,84	7,30	4,8
Ser	16/07/13	<LOD	0,07	0,07	0,16	0,09	0,51	0,18	1,12	0,26	2,70	0,26	1,32	0,21	0,45	0,17	7,61	5,06	7,61	5,1
Ser	23/07/13	<LOD	0,04	0,05	0,13	0,08	0,39	0,16	0,72	0,24	1,43	0,26	0,78	0,21	0,33	0,17	5,01	3,22	5,01	3,2

CONCENTRAZIONE DI IONI, CARBONIO ORGANICO ED ELEMENTARE

Tabella D8: concentrazione di PM₁₀, ioni inorganici, carbonio organico ed elementare (espressi in µg/m³) determinati su una selezione di campioni raccolti presso BGG (estate e inverno) e su un campione invernale presso Servola (in collaborazione col Dr. Piazzalunga).

camp. N.	luogo	stagione	PM ₁₀	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	OC	EC
1	BGG	estate	8,7	0,15	0,46	0,06	0,01	0,09	0,02	0,30	1,24	1,57	0,24
2	BGG	estate	15,9	0,11	1,23	0,06	0,02	0,20	0,04	0,76	2,86	2,51	0,33
3	BGG	estate	10,5	0,25	0,42	0,07	0,03	0,21	0,05	0,34	1,64	2,42	0,32
4	BGG	estate	12,0	0,39	0,44	0,07	0,04	0,18	0,02	0,84	1,51	2,37	0,32
5	BGG	estate	21,2	0,48	1,06	0,16	0,05	0,34	0,01	0,19	4,38	3,06	0,69
6	BGG	estate	12,0	0,66	0,15	0,07	0,07	0,37	0,02	0,33	1,85	2,02	0,41
7	BGG	estate	10,8	0,39	0,24	0,06	0,04	0,38	0,01	0,22	1,24	2,24	0,44
8	BGG	estate	21,1	0,30	1,26	0,11	0,04	0,45	0,02	0,17	4,28	3,27	0,78
9	BGG	estate	17,8	0,40	0,77	0,10	0,06	0,59	0,02	0,39	2,88	3,04	0,72
10	BGG	inverno	12,6	0,19	0,75	0,15	0,01	0,07	0,06	0,66	1,69	3,14	0,51
11	BGG	inverno	16,4	0,17	1,05	0,14	0,01	0,11	0,02	0,16	3,31	4,21	0,59
12	Ser	inverno	19,1	0,23	1,32	0,23	0,01	0,20	0,00	0,00	0,09	5,68	0,50

CONCENTRAZIONI DI VOC E RAPPORTI DIAGNOSTICI (CAMPIONAMENTO PASSIVO)

Tabella D9: concentrazioni espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di benzene, toluene, isoprene, α -pinene e limonene campionati mediante esposizione di campionatori passivi (Radiello) fra il 2013 e il 2014 presso BGG e Servola (per quest'ultimo sito sono disponibili solo i dati di benzene e toluene). Viene anche riportata la temperatura media registrata durante i campionamenti.

luogo	camp. N.	anno	mese	Tm (°C)	benzene	toluene	T/B	isoprene	α -pinene	limonene
BGG	1	2013	1	0	0,23	0,25	1,1	0,01	< LOD	0,01
BGG	2	2013	1	-1	1,62	0,48	0,3	0,01	< LOD	0,04
BGG	3	2013	2	3	0,61	0,37	0,6	0,01	< LOD	0,01
BGG	4	2013	2	-2	1,06	0,22	0,2	< LOD	< LOD	< LOD
BGG	5	2013	2	1	1,55	0,29	0,2	0,01	< LOD	< LOD
BGG	6	2013	2	-3	1,48	0,26	0,2	< LOD	< LOD	< LOD
BGG	7	2013	3	0	0,93	0,14	0,2	0,03	< LOD	< LOD
BGG	8	2013	4	4	1,39	0,21	0,2	0,01	< LOD	< LOD
BGG	9	2013	4	5	0,91	0,18	0,2	0,01	< LOD	< LOD
BGG	10	2013	4	12	0,42	0,17	0,4	0,01	< LOD	0,27
BGG	11	2013	4	15	0,52	0,40	0,8	0,04	0,02	0,04
BGG	12	2013	4	12	0,26	0,24	0,9	0,03	< LOD	< LOD
BGG	13	2013	4	15	0,19	0,21	1,1	0,06	0,28	0,01
BGG	14	2013	4	13	0,19	0,28	1,5	0,07	0,07	0,02
BGG	15	2013	4	13	0,14	0,19	1,3	0,04	0,04	< LOD
BGG	16	2013	4	10	0,13	0,04	0,3	0,02	< LOD	< LOD
BGG	17	2013	6	13	0,11	0,14	1,2	0,14	1,06	0,07
BGG	18	2013	6	16	0,09	0,12	1,4	0,16	0,07	0,01
BGG	19	2013	6	22	0,11	0,29	2,8	0,77	1,19	0,09
BGG	20	2013	6	20	0,13	0,31	2,4	0,46	0,20	0,06
BGG	21	2013	7	18	0,12	0,23	1,9	1,74	1,19	0,05
BGG	22	2013	7	22	0,14	0,13	0,9	2,13	0,14	0,03
BGG	23	2013	7	22	0,19	0,21	1,1	2,04	0,46	0,21
BGG	24	2013	7	24	0,18	0,17	0,9	1,63	0,44	0,04
BGG	25	2013	7	25	0,11	0,36	3,4	1,11	0,47	0,05
BGG	26	2013	8	27	0,14	0,50	3,5	1,59	0,84	0,05
BGG	27	2013	8	23	0,08	0,23	2,8	0,50	0,07	0,03
BGG	28	2013	8	21	0,10	0,19	1,9	0,20	0,10	0,01
BGG	29	2013	8	18	0,11	0,10	0,9	0,14	0,12	0,02
BGG	30	2013	9	18	0,10	0,32	3,1	0,22	1,02	0,09
BGG	31	2013	9	19	0,15	0,17	1,2	0,10	0,07	0,01
BGG	32	2013	9	15	0,10	0,25	2,5	0,07	0,23	0,02
BGG	33	2013	9	14	0,23	0,31	1,4	0,09	0,08	< LOD
BGG	34	2013	9	13	0,21	0,15	0,7	0,03	0,01	< LOD
BGG	35	2013	10	11	0,41	0,14	0,3	0,01	0,07	< LOD
BGG	36	2013	10	9	0,19	0,31	1,7	0,02	0,17	0,01
BGG	37	2013	10	12	0,26	0,15	0,6	0,05	0,01	< LOD
BGG	38	2013	10	15	0,26	0,48	1,9	< LOD	< LOD	< LOD

luogo	camp. N.	anno	mese	Tm (°C)	benzene	toluene	T/B	isoprene	α-pinene	limonene
BGG	39	2013	11	11	0,05	0,03	0,7	n.d.	n.d.	n.d.
BGG	40	2013	11	10	0,56	0,32	0,6	0,02	< LOD	0,22
BGG	41	2013	11	7	1,24	0,34	0,3	0,01	0,03	0,01
BGG	42	2013	12	2	1,54	1,01	0,7	0,02	0,35	0,02
BGG	43	2013	12	1	2,28	2,17	1,0	0,05	0,27	0,05
BGG	44	2014	1	5	1,89	1,55	0,8	0,08	0,02	0,02
BGG	45	2014	1	7	1,19	0,89	0,7	0,06	< LOD	< LOD
BGG	46	2014	1	0	3,25	0,95	0,3	0,02	0,01	< LOD
Ser	1	2013	1	6	2,31	3,42	1,5	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	2	2013	1	6	2,76	2,70	1,0	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	3	2013	1	5	2,98	2,53	0,8	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	4	2013	2	7	1,86	2,29	1,2	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	5	2013	2	4	1,72	1,05	0,6	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	6	2013	2	6	1,60	1,00	0,6	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	7	2013	2	7	1,97	1,13	0,6	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	8	2013	3	9	1,91	1,77	0,9	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	9	2013	3	9	3,13	1,82	0,6	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	10	2013	3	6	2,59	1,66	0,6	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	11	2013	4	10	2,45	1,61	0,7	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	12	2013	4	10	6,43	3,17	0,5	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	13	2013	4	15	4,44	4,29	1,0	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	14	2013	4	17	3,48	3,01	0,9	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	15	2013	5	18	1,92	2,80	1,5	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	16	2013	5	19	1,22	2,19	1,8	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	17	2013	5	20	2,26	2,18	1,0	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	18	2013	6	26	0,96	3,22	3,4	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	19	2013	6	28	1,63	3,37	2,1	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	20	2013	7	23	1,36	2,25	1,7	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	21	2013	7	28	0,85	3,28	3,8	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	22	2013	7	28	2,70	3,04	1,1	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	23	2013	7	29	1,78	3,32	1,9	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	24	2013	7	30	1,10	3,85	3,5	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	25	2013	8	30	1,83	4,04	2,2	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	26	2013	8	28	0,96	2,63	2,7	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	27	2013	8	25	0,95	2,24	2,4	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	28	2013	9	24	1,30	2,70	2,1	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	29	2013	9	25	0,99	2,02	2,0	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	30	2013	9	22	1,17	3,43	2,9	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	31	2013	10	21	1,14	2,02	1,8	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	32	2013	10	21	0,65	1,22	1,9	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	33	2013	10	16	1,70	3,62	2,1	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	34	2013	11	12	12,48	17,82	1,4	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	35	2013	11	12	3,47	5,39	1,6	n.d.	n.d.	n.d.

luogo	camp. N.	anno	mese	Tm (°C)	benzene	toluene	T/B	isoprene	α-pinene	limonene
Ser	36	2013	11	7	3,96	5,05	1,3	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	37	2013	12	8	3,44	5,57	1,6	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	38	2013	12	8	7,14	17,31	2,4	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	39	2013	12	7	8,32	17,80	2,1	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	40	2014	1	11	3,69	5,65	1,5	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	41	2014	1	12	1,30	2,34	1,8	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	42	2014	1	11	2,30	2,99	1,3	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	43	2014	1	9	2,30	3,91	1,7	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	44	2014	1	11	1,30	2,60	2,0	n.d.	n.d.	n.d.
Ser	45	2014	1	7	1,40	1,26	0,9	n.d.	n.d.	n.d.

CONCENTRAZIONE DI LEVOGLUCOSANO, POTASSIO, CALCIO E RAPPORTI DIAGNOSTICI

Tabella D10: concentrazioni di PM₁₀ (µg/m³), levoglucosano (LG - ng/m³), potassio e calcio (µg/m³) e rapporto diagnostico potassio/calcio per campioni estivi ed invernali raccolti presso BGG e Servola.

camp. N.	luogo	stagione	PM ₁₀	LG	Potassio	Calcio	K/Ca
1	BGG	estate	18,3	8,65	0,08	0,36	0,23
2	BGG	estate	18,1	7,88	0,10	0,47	0,22
3	BGG	estate	20,2	7,03	0,11	0,46	0,23
4	BGG	estate	18,5	1,90	0,08	0,46	0,18
5	BGG	estate	10,7	6,44	0,05	0,21	0,23
6	BGG	estate	18,7	6,00	0,08	0,49	0,17
7	BGG	estate	8,5	9,83	0,04	0,20	0,20
8	BGG	estate	11,0	2,33	0,05	0,27	0,18
9	BGG	estate	8,7	2,08	0,04	0,17	0,23
10	BGG	estate	39,7	24,45	0,18	1,03	0,17
11	BGG	estate	13,4	3,12	0,06	0,31	0,20
12	BGG	estate	7,5	3,71	0,03	0,19	0,18
13	BGG	estate	7,5	27,47	0,03	0,17	0,19
14	BGG	inverno	33,6	266,28	0,84	0,18	4,79
15	BGG	inverno	37,9	339,61	0,42	0,09	4,63
16	BGG	inverno	13,4	139,58	0,16	0,05	3,28
17	BGG	inverno	12,6	177,21	0,12	0,03	3,88
18	BGG	inverno	11,6	150,21	0,19	0,06	3,08
19	BGG	inverno	29,6	410,66	0,48	0,07	6,73
20	Ser	estate	45,9	10,70	0,26	2,68	0,10
21	Ser	estate	49,6	1,10	0,27	2,23	0,12
22	Ser	estate	47,8	5,90	0,26	2,45	0,11
23	Ser	inverno	44,1	647,29	1,11	0,85	1,31
24	Ser	inverno	45,2	548,30	1,14	0,87	1,31
25	Ser	inverno	44,7	597,79	1,12	0,86	1,31

RICONOSCIMENTO FITOSOCIOLOGICO PRESSO BGG

Tabella D11: specie riscontrate presso BGG a seguito del rilevamento fitosociologico svolto nel 2013 in collaborazione con la Dr.ssa Zanatta. Per "TIPO" si intende la tipologia vegetale: A = specie arborea, B = specie arbustiva, C = specie erbacea. La copertura è stata stimata in base alla scala Braun-Blanquet: r = raro, + = <0,1%, 1 = <5%, 2 = <25%, 3 = 25% - 50%, 4 = 50% - 75%, 5 = >75%. La capacità emissiva è indicata con L (*large emitter*), I (*intermediate emitter*) e S (*small emitter*). * specie non autoctona, in un secondo momento eliminata dall'habitat.

N.	TIPO	Specie	Famiglia	Copertura	Specie emettrice di		Specie terpenostoccante
					Isoprene	Terpeni	
1	A	<i>Quercus pubescens</i>	Fagaceae	3	L	S	
2	A	<i>Fraxinus ornus</i>	Oleaceae	2	S	S	
3	A	<i>Cedrus atlantica*</i>	Pinaceae	2		I	
4	A	<i>Prunus mahaleb</i>	Rosaceae	1		S	
5	A	<i>Cornus sanguinea</i>	Rosaceae	+	S	I	
6	A	<i>Ostrya carpinifolia</i>	Betulaceae	+	S	I	
7	A	<i>Pinus nigra</i>	Pinaceae	+		I	I
8	A	<i>Pyrus communis</i>	Rosaceae	+			S
9	A	<i>Tilia platyphyllos</i>	Tiliaceae	+	S		S
10	B	<i>Cotinus coggygria</i>	Anacardiaceae	3			I
11	B	<i>Asparagus acutifolius</i>	Asparagaceae	1			S
12	B	<i>Crataegus monogyna</i>	Rosaceae	1			S
13	B	<i>Juniperus communis</i>	Cupressaceae	1	S	S	L
14	B	<i>Frangula rupestris</i>	Rhamnaceae	+		S	S
15	B	<i>Hedera helix</i>	Hederaceae	+		S	S
16	B	<i>Hippocrepis emerus/emeroides</i>	Fabaceae	+	L	I	S
17	B	<i>Prunus spinosa</i>	Rosaceae	+		S	S
18	B	<i>Rosa canina (agg.)</i>	Rosaceae	+			I
19	B	<i>Rubus ulmifolius</i>	Rosaceae	+			S
20	B	<i>Asparagus tenuifolius</i>	Asparagaceae	r			S
21	C	<i>Sesleria autumnalis</i>	Poaceae	4		S	S
22	C	<i>Betonica serotina</i>	Lamiaceae	+	n.p.	n.p.	n.p.
23	C	<i>Bromopsis erecta</i>	Poaceae	+	n.p.	n.p.	n.p.
24	C	<i>Dictamnus albus</i>	Rutaceae	+			L
25	C	<i>Teucrium chamaedrys</i>	Lamiaceae	+			S
26	C	<i>Vincetoxicum hirundinaria</i>	Apocynaceae	+	n.p.	n.p.	n.p.
27	C	<i>Allium sp.</i>	Liliaceae	r			S
28	C	<i>Colchicus autumnalis</i>	Liliaceae	r	n.p.	n.p.	n.p.
29	C	<i>Euphorbia nicaeensis</i>	Euphorbiaceae	r		I	S
30	C	<i>Galium laevigatum</i>	Rubiaceae	r		S	S
31	C	<i>Geranium sanguineum</i>	Geraniaceae	r			S
32	C	<i>Melittis melissophyllum</i>	Lamiaceae	r	n.p.	n.p.	n.p.
33	C	<i>Peucedanum oreoselinum</i>	Umbelliferae	r			S
34	C	<i>Polygonatum odoratum</i>	Asparagaceae	r	n.p.	n.p.	n.p.
35	C	<i>Salvia pratensis</i>	Lamiaceae	r			
36	C	<i>Viola hirta</i>	Violaceae	r	S	S	

RICERCA IN DATA-BASE DEI BVOC EMESSI DALLE SPECIE VEGETALI RICONTRATE

Tabella D12: specie chimiche emesse dalle specie vegetali riscontrate a BGG. I dati sono stati tratti da data-base gentilmente concessi dal Dr. Loreto. Fra le classi di composti si trovano un emiterpene (l'isoprene), 52 monoterpeni e 19 sesquiterpeni, più alcune altre specie chimiche. La dicitura "tipo" indica se l'n-esimo composto è emesso (E) o stoccato (S). La frequenza indica quante, fra le 36 specie vegetali riscontrate, emettono la n-esima specie chimica.

Specie chimica	classe	tipo	freq.
Isoprene	Emiterp.	E	6
Eucaliptolo	Monoterp.	E	4
α -Pinene	Monoterp.	E	4
Canfene	Monoterp.	E	1
Cimene	Monoterp.	E	1
Mircene	Monoterp.	E	1
Sabinene	Monoterp.	E	1
δ -3-Carene	Monoterp.	E	1
α -Pinene	Monoterp.	S	5
Limonene	Monoterp.	S	4
Canfene	Monoterp.	S	3
Carvacolo	Monoterp.	S	3
Linalool	Monoterp.	S	3
Mircene	Monoterp.	S	3
P-Cimene	Monoterp.	S	3
γ -Terpinene	Monoterp.	S	3
Cineolo	Monoterp.	S	2
P-Cimolo	Monoterp.	S	2
Terpinen-4-olo	Monoterp.	S	2
Terpinolene	Monoterp.	S	2
α -Terpineolene	Monoterp.	S	2
β -Fellandrene	Monoterp.	S	2
β -Pinene	Monoterp.	S	2
δ -3-Carene	Monoterp.	S	2
(E)- β -Ocimene	Monoterp.	S	1
Eucaliptolo	Monoterp.	S	1
Allo-Ocimene	Monoterp.	S	1
Anetolo	Monoterp.	S	1
Borneolo	Monoterp.	S	1
Canfora	Monoterp.	S	1
Citrale	Monoterp.	S	1
Citronellale	Monoterp.	S	1
Citronello	Monoterp.	S	1
Dipentene	Monoterp.	S	1
Geraniolo	Monoterp.	S	1
Mentolo	Monoterp.	S	1
Mentone	Monoterp.	S	1
Mirtenolo	Monoterp.	S	1

Specie chimica	classe	tipo	freq.
Nerale	Monoterp.	S	1
P-Cimen-8-olo	Monoterp.	S	1
Pinene	Monoterp.	S	1
Sabinene	Monoterp.	S	1
Terpineolo	Monoterp.	S	1
Timolo	Monoterp.	S	1
<i>Trans</i> -Verbenolo	Monoterp.	S	1
α -Fellandrene	Monoterp.	S	1
α -Terpinene	Monoterp.	S	1
α -Terpineolo	Monoterp.	S	1
α -Terpinil acetato	Monoterp.	S	1
α -Tujene	Monoterp.	S	1
β -Fenchene	Monoterp.	S	1
β -Ocimene	Monoterp.	S	1
δ -Limonene	Monoterp.	S	1
Aromadendrene	Sesquiterp.	S	1
Cadinene	Sesquiterp.	S	1
Cariofillene	Sesquiterp.	S	1
Cedrene	Sesquiterp.	S	1
Farnesolo	Sesquiterp.	S	1
Germacrene	Sesquiterp.	S	1
Germacrene B	Sesquiterp.	S	1
Germacrene D	Sesquiterp.	S	1
Humulene	Sesquiterp.	S	1
Santene	Sesquiterp.	S	1
α -Humulene	Sesquiterp.	S	1
α -Murolene	Sesquiterp.	S	1
α -Selinene	Sesquiterp.	S	1
β -Cariofillene	Sesquiterp.	S	2
β -Elemene	Sesquiterp.	S	1
β -Selinene	Sesquiterp.	S	1
γ -Cadinene	Sesquiterp.	S	1
γ -Elemene	Sesquiterp.	S	1
γ -Murolene	Sesquiterp.	S	1
Azulene	-	S	1
Estragolo	-	S	1
O-Cresolo	-	S	2
P-Creosolo	-	S	2
Altri	-	S	5

CAMPAGNE DI MONITORAGGIO SU CAMPO (2014 – 2015)

Vengono date alcune informazioni preliminari sulle abbreviazioni usate nelle prossime tabelle.

Chiave di lettura dei codici campione (nell'esempio il codice 1BmC2):

1BmC2	1 = CAMPAGNA 0 = agosto 2014 1 = maggio 2015 2 = giugno 2015 3 = luglio 2015 4 = agosto 2015 5 = settembre 2015	B = LUOGO B = BGG M = MV m = PERIODO m = mattino p = pomeriggio	C = SPECIE C = CC Q = QP F = FO P = PN 2 = ESEMPLARE (1, 2, 3, 4)
--------------	--	--	---

Parametri ambientali e fisiologici misurati durante i campionamenti con le relative sigle e unità di misura:

parametro	sigla	unità di misura
temperatura ambiente	Tamb	°C
umidità ambiente	RHamb	%
PAR ambiente	PARamb	$\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
VOC totali ambiente	tVOCamb	ppm
temperatura in sacca	Ts	°C
umidità in sacca	RHs	%
PAR in sacca	PARs	$\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
VOC totali in sacca	tVOCs	ppm
temperatura fogliare inizio	TLi	°C
temperatura fogliare fine	TLf	°C
conduttanza fogliare inizio	gLi	$\text{mmol}/(\text{m}^2\text{s})$
conduttanza fogliare fine	gLf	$\text{mmol}/(\text{m}^2\text{s})$
potenziale dell'acqua	-PSI	MPa

Tabella D13: flussi emissivi calcolati per le specie chimiche quantificate nel 2014 riscontrate per i *branch* campionati ad agosto 2014. I flussi emissivi sono espressi in ng/(m²_{foglia}s). -v. legenda in alto-

codice	isoprene	α-pinene	canfene	mircene	β-pinene	3-carene	limonene	eucaliptolo
OBmC1	<LOD	13,05	<LOD	<LOD	1,17	<LOD	<LOD	<LOD
OBmC2	0,83	132,47	3,96	11,42	10,70	<LOD	122,24	5,24
OBmC3	0,65	67,99	1,74	10,00	4,90	0,42	93,31	3,17
OBmC4	<LOD	6,36	0,17	<LOD	0,21	<LOD	18,18	0,55
OBmF1	0,19	1,44	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
OBmF2	0,79	1,59	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,34	<LOD
OBmF3	<LOD	4,08	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
OBmP1	0,20	407,31	24,59	18,14	47,26	<LOD	22,05	5,85
OBmP2	0,34	216,10	16,15	8,67	19,98	<LOD	13,99	3,10
OBmP3	0,12	294,58	24,3	10,91	26,73	<LOD	17,66	3,56
OBmQ1	1,83	7,52	0,22	<LOD	0,69	0,04	0,19	<LOD
OBmQ2	2,45	2,87	0,13	<LOD	0,33	<LOD	<LOD	<LOD
OBmQ3	10,61	2,59	<LOD	<LOD	0,36	<LOD	0,12	<LOD
OBmQ4	2,71	3,02	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
OBpC1	0,95	11,82	0,33	2,32	1,35	0,09	27,59	1,12
OBpC2	4,03	55,41	1,61	29,13	12,86	3,07	201,89	13,30
OBpC3	1,72	8,15	0,31	8,89	3,01	0,90	64,48	2,56
OBpC4	0,43	59,73	1,19	11,13	14,46	<LOD	8,89	4,19
OBpF1	2,58	6,36	<LOD	<LOD	<LOD	2,05	1,24	<LOD
OBpF2	0,26	0,40	<LOD	<LOD	0,20	0,19	<LOD	<LOD
OBpF3	0,55	0,61	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
OBpP1	6,48	106,66	3,63	5,82	7,07	<LOD	13,62	2,11
OBpP2	2,01	227,10	13,91	16,81	45,33	<LOD	29,34	8,76
OBpP3	2,46	428,04	26,04	29,11	85,28	<LOD	51,33	16,52
OBpQ1	950,24	5,57	0,16	1,49	0,79	<LOD	15,50	<LOD
OBpQ2	964,59	0,84	<LOD	<LOD	<LOD	0,62	0,26	<LOD
OBpQ3	763,50	0,68	<LOD	<LOD	<LOD	0,42	<LOD	<LOD
OBpQ4	714,94	1,54	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

codice	α -felandrene	γ -terpinene	terpinolene	terpene1 (n.d.)	decano	undecano	dodecano	decene	dodecene	butanolo	3-esenolo	esen-1-olo acetato
0BpQ1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0BpQ2	0	0	0	0	3012	4410	3601	3817	30554	0	2674	4118
0BpQ3	0	0	0	0	2364	3054	2658	3156	24521	0	3650	13572
0BpQ4	0	0	0	0	374	604	0	178	2566	0	0	7697

Tabella D15: parametri ambientali di BGG e parametri fisiologici degli esemplari campionati rilevati durante la campagna di monitoraggio 2014. –v. legenda in alto-

codice	gLi	gLf	-PSI	Tamb	RHamb	PARamb
OBmC1	121,8	n.d.	0,575	17,4	78,9	63,9
OBmC2	162,6	115,6	0,575	17,4	78,9	63,9
OBmC3	102,7	130,9	0,575	17,4	78,9	63,9
OBmC4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OBmF1	129,7	94,6	0,525	18,7	70,5	42,2
OBmF2	60,2	89	0,585	18,7	70,5	42,2
OBmF3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OBmP1	115,6	128,8	0,595	18,7	70,5	42,2
OBmP2	117,6	84,9	0,595	18,7	70,5	42,2
OBmP3	123,3	114,6	0,635	18,7	70,5	42,2
OBmQ1	155,7	131,6	0,6	17,4	78,9	63,9
OBmQ2	87,7	65,9	0,775	17,4	78,9	63,9
OBmQ3	122,2	74,8	0,525	17,4	78,9	63,9
OBmQ4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OBpC1	407,65	411	1,76	27,3	51,1	1370,2
OBpC2	756,9	889	1,855	29,6	42,8	1393,4
OBpC3	741	578,5	1,85	29,6	42,8	1393,4
OBpC4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OBpF1	368,3	242,2	2,695	29,6	42,8	1393,4
OBpF2	343,5	381,3	2,795	29,6	42,8	1393,4
OBpF3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OBpP1	220,3	199,5	n.d.	27,3	51,1	1370,2
OBpP2	124,3	89	1,525	27,3	51,1	1370,2
OBpP3	79,4	47	1,525	27,3	51,1	1370,2
OBpQ1	741,2	551,5	2,025	27,3	51,1	1370,2
OBpQ2	431,5	204,5	2,12	29,6	42,8	1393,4
OBpQ3	404,75	726,9	1,895	29,6	42,8	1393,4
OBpQ4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella D16: aree cromatografiche degli analiti identificati nei campioni di CC della prima campagna 2015 normalizzate per superficie fogliare dei rispettivi *branch* (cm²). –v. legenda in alto-

codici analiti	1BmC1	1BmC2	1BmC3	1BpC1	1BpC2	1MmC1	1MmC2	1MmC3	1MpC1	1MpC2	1MpC3
k1	184907	55149	67570	23720	74149	18446	38587	52020	37564	16916	37332
iso	8576	3345	8679	5951	54917	7204	8667	8715	28602	18341	58662
ol1	46462	29448	50601	75862	85438	11286	13039	15828	76060	32497	38050
al1	27443	16873	16094	7908	17763	5404	10841	10618	10359	5410	9252
al2	17899	2991	57622	8708	141086	4317	16037	12610	120190	34384	10534
al3	21795	9994	12730	11073	21100	3789	6229	6710	14965	8234	11234
ol2	0	5053	38632	105296	288458	12434	14051	0	794217	570867	213254
ar1	0	5303	0	0	0	0	16784	0	0	15022	38586
t1	0	0	0	0	265433	9911	479685	56702	23427	21149	268194
t2	1738155	28076	591700	20062	1387193	196161	1869027	178563	137552	120626	1928941
ar2	80437	11206	40645	0	0	13365	182750	47655	0	29460	154390
ar3	63150	15790	0	14875	0	4830	102739	42731	11391	18615	52494
k2	280669	38694	0	33830	0	28167	217717	88604	61726	48312	144081
ac1	7960	6729	32275	322272	424177	13206	14498	5843	504059	385703	363787
t3	1990684	18929	2545539	143501	980780	360004	1129386	114674	42152	44091	130236
t4	9081696	102408	9229661	771222	6495072	992800	3210322	401497	186538	99829	494071
ar4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
t5	137260	0	159360	0	129785	7367	187888	28563	0	0	75056
ar5	178218	20893	123505	21549	59057	36604	358964	70712	21434	18246	58002
t6	944663	7172	1517644	68277	558325	36122	265388	49053	26701	12224	111791
al4	96404	38296	118628	85482	165662	29380	57931	44718	84728	42280	70970
t7	669620	9639	624759	140320	405156	53258	217835	49633	0	24873	74120
ar6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
t8	399388	0	506797	27242	206882	104891	285232	0	0	122756	0
t9	356536	0	521991	0	155188	94456	250440	0	0	0	22173
ar7	654079	75769	0	131542	76610	95909	117534	305458	82226	73429	40756
ac2	0	0	0	27281	37981	0	0	0	139517	108487	49630
al5	65867	53894	66796	72538	213089	39838	47722	59512	137471	82119	117102

Tabella D17: aree cromatografiche degli analiti identificati nei campioni di QP della prima campagna 2015 normalizzate per superficie fogliare dei rispettivi *branch* (cm²). –v. legenda in alto-

codici analiti	1BmQ1	1BmQ2	1BmQ3	1BpQ1	1BpQ2	1MmQ1	1MmQ2	1MmQ3	1MpQ1	1MpQ2	1MpQ3
k1	65846	110148	45807	14259	30953	29558	35974	57597	18752	22206	37543
iso	33985	15670	77088	1995590	1667242	38792	88204	21780	1907665	1485399	2309452
ol1	29734	25518	33653	28269	38542	12461	21705	32086	44721	46680	47824
al1	11951	19784	18216	3007	5930	8521	10364	17775	5351	7028	9247
al2	14269	16631	6349	3265	10109	19185	34502	8777	9714	6025	10068
al3	7579	10024	11702	4837	10641	8845	10799	20561	17158	23356	22444
ol2	4066	11164	7790	9859	42491	9823	40752	15660	27016	34580	53103
ar1	27112	7301	41828	6332	48925	45034	0	46149	6552	0	0
t1	8630	0	7117	0	16238	33786	17941	18220	2277	8311	7965
t2	185549	39215	99215	17343	118211	106266	92527	86672	17781	30419	44596
ar2	374276	49580	44236	0	84816	112485	19635	45904	0	0	0
ar3	162622	34728	83316	21761	45960	61234	10620	76466	0	0	0
k2	28438	24104	41307	20910	41705	55945	66492	95190	33016	51265	65017
ac1	7348	12522	10667	6384	129739	11094	27271	7436	35192	81657	77992
t3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
t4	91123	27801	41416	26316	57057	43774	36233	46516	24170	32130	46194
ar4	18912	10577	51888	0	10465	7783	0	40489	0	0	0
t5	0	0	0	0	0	11754	0	0	0	0	0
ar5	675082	60706	87782	26539	53142	63177	15130	112165	0	0	0
t6	0	0	0	0	0	14727	15195	0	0	0	0
al4	28495	14340	63838	41569	52191	42736	42876	169913	63213	75806	69775
t7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ar6	0	0	708239	0	0	0	0	0	106831	0	22918
t8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104775	136637
t9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ar7	100884	282730	46185	33832	74200	105451	126116	39271	54356	132837	99443
ac2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
al5	34705	19036	61876	27384	78087	62115	57939	119918	81115	111585	130779

Tabella D18: valori relativi ai flussi emissivi calcolati per la superficie fogliare (F_s) che sono espressi in $\text{ng}/(\text{m}^2_{\text{foglia}}\text{s})$ relativamente 3-esen-1-olo (ol2), 3-esen-1-olo acetato (ac1) e isoprene. Per l'isoprene è stata anche valutata la concentrazione in sacca (ppm) finalizzata al confronto con i dati del PID; inoltre, in base al LAI di QP e alla sua presenza (C_{QP}) nei due siti di campionamento, è stato anche calcolato il flusso di isoprene dall'habitat (F_H^{iso}) espresso in $\text{ng}/(\text{m}^2_{\text{suolo}}\text{s})$. -v. legenda in alto-

codice	F_s - ol2	E_s - ac1	F_s - iso	codice	F_s - ol2	F_s - ac1	F_s - iso	iso (ppm)	LAI _{QP}	C_{QP}	F_H^{iso}
1BmC1	<LOD	<LOD	<LOD	1BmQ1	<LOD	<LOD	3,62	0,15	4,5	0,4	6,52
1BmC2	<LOD	<LOD	<LOD	1BmQ2	<LOD	0,04	1,65	0,10	4,5	0,4	2,97
1BmC3	0,04	0,10	<LOD	1BmQ3	<LOD	0,04	7,21	0,25	4,5	0,4	12,98
1BpC1	0,12	4,36	<LOD	1BpQ1	<LOD	0,22	85,13	2,84	4,5	0,4	153,24
1BpC2	0,31	7,49	0,12	1BpQ2	0,05	2,36	100,21	2,07	4,5	0,4	180,38
1MmC1	<LOD	<LOD	<LOD	1MmQ1	<LOD	0,04	4,28	0,13	4,5	0,5	9,62
1MmC2	<LOD	0,05	<LOD	1MmQ2	0,05	0,08	7,94	0,28	4,5	0,5	17,86
1MmC3	<LOD	0,06	<LOD	1MmQ3	<LOD	<LOD	19,89	0,46	4,5	0,5	44,75
1MpC1	0,53	5,97	0,06	1MpQ1	0,04	0,92	100,46	2,44	4,5	0,5	226,02
1MpC2	0,37	4,28	0,04	1MpQ2	0,04	1,89	104,80	1,69	4,5	0,5	235,79
1MpC3	0,21	4,66	0,12	1MpQ3	0,07	1,9	141,80	2,01	4,5	0,5	319,04
2BmC1	<LOD	<LOD	0,06	2BmQ1	<LOD	<LOD	0,08	0,00	4,5	0,4	0,15
2BmC2	<LOD	<LOD	<LOD	2BmQ2	0,07	0,19	4,20	0,09	4,5	0,4	7,56
2BmC3	<LOD	<LOD	<LOD	2BmQ3	<LOD	<LOD	9,07	0,21	4,5	0,4	16,33
2BpC1	0,22	2,69	0,49	2BpQ1	0,14	0,67	623,84	11,93	4,5	0,4	1122,91
2BpC2	0,18	1,30	0,39	2BpQ2	0,43	0,33	683,64	17,09	4,5	0,4	1230,55
2MmC1	<LOD	<LOD	<LOD	2MmQ1	<LOD	<LOD	5,79	0,08	4,5	0,5	13,04
2MmC2	<LOD	<LOD	<LOD	2MmQ2	0,08	0,29	15,61	0,28	4,5	0,5	35,11
2MpC1	2,56	13,32	0,06	2MpQ1	0,24	1,55	803,15	13,24	4,5	0,5	1807,09
2MpC2	0,08	3,33	0,09	2MpQ2	0,31	1,56	521,56	7,98	4,5	0,5	1173,52
3BmC1	<LOD	<LOD	<LOD	3BmQ1	0,21	<LOD	3,51	0,04	4,5	0,4	6,32
3BmC2	<LOD	<LOD	<LOD	3BmQ2	<LOD	<LOD	15,31	0,23	4,5	0,4	27,56
3BmC3	<LOD	<LOD	<LOD	3BmQ3	0,11	<LOD	9,88	0,15	4,5	0,4	17,79
3BpC1	<LOD	1,90	0,05	3BpQ1	1,17	3,3	1131,00	18,48	4,5	0,4	2035,79

codice	F _s - ol2	E _s - ac1	F _s - iso
3BpC2	0,95	3,66	0,16
3BpC3	<LOD	0,44	0,19
3MmC1	<LOD	0,06	0,07
3MmC2	<LOD	0,05	<LOD
3MmC3	<LOD	0,21	0,36
3MpC1	n.d.	n.d.	n.d.
3MpC2	n.d.	n.d.	n.d.
3MpC3	n.d.	n.d.	n.d.
4BmC1	<LOD	<LOD	<LOD
4BmC2	<LOD	0,12	<LOD
4BmC3	<LOD	0,09	0,11
4BpC1	<LOD	1,10	0,45
4BpC2	0,27	5,22	0,43
4BpC3	<LOD	0,39	0,44
4MmC1	<LOD	<LOD	<LOD
4MmC2	<LOD	<LOD	<LOD
4MmC3	<LOD	0,11	<LOD
4MpC1	<LOD	0,3	0,10
4MpC2	<LOD	0,13	0,66
4MpC3	<LOD	0,81	0,54
5BmC1	<LOD	<LOD	0,35
5BmC2	<LOD	0,11	2,86
5BpC1	0,14	3,07	0,45
5BpC2	0,35	2,84	0,31
5MmC1	<LOD	<LOD	<LOD
5MmC2	<LOD	<LOD	<LOD

codice	F _s - ol2	F _s - ac1	F _s - iso	iso (ppm)	LAI _{QP}	C _{QP}	F _H ^{iso}
3BpQ2	3,06	1,24	729,35	10,51	4,5	0,4	1312,83
3BpQ3	0,96	0,62	837,53	8,99	4,5	0,4	1507,55
3MmQ1	<LOD	<LOD	5,51	0,06	4,5	0,5	12,40
3MmQ2	<LOD	<LOD	5,68	0,12	4,5	0,5	12,79
3MmQ3	<LOD	<LOD	22,35	0,37	4,5	0,5	50,30
3MpQ1	n.d.	n.d.	656,55	14,23	4,5	0,5	1477,24
3MpQ2	n.d.	n.d.	987,07	12,60	4,5	0,5	2220,91
3MpQ3	n.d.	n.d.	952,83	12,62	4,5	0,5	2143,86
4BmQ1	<LOD	<LOD	1,59	0,03	4,5	0,4	2,86
4BmQ2	<LOD	<LOD	6,57	0,10	4,5	0,4	11,83
4BmQ3	<LOD	0,04	7,13	0,11	4,5	0,4	12,83
4BpQ1	0,11	0,04	261,65	5,34	4,5	0,4	470,97
4BpQ2	0,09	0,51	386,20	4,00	4,5	0,4	695,16
4BpQ3	0,93	0,39	745,98	25,02	4,5	0,4	1342,77
4MmQ1	<LOD	0,07	1,76	0,03	4,5	0,5	3,97
4MmQ2	<LOD	<LOD	5,78	0,07	4,5	0,5	13,01
4MmQ3	<LOD	0,08	32,74	0,44	4,5	0,5	73,66
4MpQ1	<LOD	<LOD	267,44	3,98	4,5	0,5	601,74
4MpQ2	<LOD	0,04	305,09	4,35	4,5	0,5	686,45
4MpQ3	0,52	0,05	171,00	2,87	4,5	0,5	384,74
5BmQ1	<LOD	<LOD	0,25	0,00	4,5	0,4	0,44
5BmQ2	<LOD	<LOD	6,15	0,02	4,5	0,4	11,06
5BpQ1	2,63	17,65	748,95	4,20	4,5	0,4	1348,11
5BpQ2	2,31	3,57	103,06	1,66	4,5	0,4	185,50
5MmQ1	<LOD	0,07	1,81	0,03	4,5	0,5	4,07
5MmQ2	<LOD	<LOD	9,85	0,14	4,5	0,5	22,16

codice	F _s - ol2	E _s - ac1	F _s - iso
5MpC1	<LOD	2,14	0,23
5MpC2	2,34	19,55	1,20
0BmC1	<LOD	0,3	<LOD
0BmC2	<LOD	2,37	0,83
0BmC3	<LOD	1,10	0,65
0BmC4	<LOD	<LOD	<LOD
0BpC1	1,01	0,88	0,95
0BpC2	47,07	89,61	4,03
0BpC3	21,40	42,78	1,72
0BpC4	19,69	48,90	0,43

codice	F _s - ol2	F _s - ac1	F _s - iso	iso (ppm)	LAI _{QP}	C _{QP}	F _H ^{ISO}
5MpQ1	6,18	4,09	924,25	15,50	4,5	0,5	2079,57
5MpQ2	<LOD	0,66	256,03	2,70	4,5	0,5	576,08
0BmQ1	<LOD	0,16	1,83	n.d.	4,5	0,4	3,29
0BmQ2	<LOD	<LOD	2,45	n.d.	4,5	0,4	4,41
0BmQ3	<LOD	0,12	10,61	n.d.	4,5	0,4	19,09
0BmQ4	<LOD	0,07	2,71	n.d.	4,5	0,4	4,88
0BpQ1	1,75	0,70	950,24	n.d.	4,5	0,4	1710,43
0BpQ2	13,33	12,33	964,59	n.d.	4,5	0,4	1736,27
0BpQ3	16,52	46,77	763,50	n.d.	4,5	0,4	1374,30
0BpQ4	4,05	25,39	714,94	n.d.	4,5	0,4	1286,89

Tabella D19: parametri ambientali monitorati all'esterno e all'interno della sacca e parametri fisiologici degli esemplari campionati rilevati durante le cinque campagne di monitoraggio 2015.
 -v. legenda in alto-

codice	Tamb	RHamb	PARamb	tVOCamb	Ts	RHs	PARs	tVOCs	TLi	Tlf	gLi	gLf	-PSI
1BmC1	14	75	44	0,6	11	86	10	1,2	12	11	216	212	0,7
1BmC2	14	75	44	0,6	13	85	18	1,0	13	15	155	178	0,7
1BmC3	14	75	44	0,6	14	87	42	1,4	13	14	197	169	0,9
1BmQ1	14	75	44	0,6	15	88	25	0,9	14	14	145	170	1,0
1BmQ2	14	75	44	0,6	14	89	17	0,6	14	14	224	185	1,0
1BmQ3	14	75	44	0,6	15	90	40	0,5	14	17	270	386	1,2
1BpC1	24	37	1300	0,5	39	55	1692	0,7	23	28	377	605	1,5
1BpC2	24	37	1300	0,5	27	69	1637	0,6	20	21	250	445	1,7
1BpQ1	24	37	1300	0,5	34	68	1205	1,6	21	24	439	714	1,5
1BpQ2	24	37	1300	0,5	31	65	1192	0,9	20	27	486	439	2,0
1MmC1	18	56	99	0,6	16	76	25	0,6	14	16	153	155	0,7
1MmC2	18	56	99	0,6	15	81	38	1,1	14	16	180	135	0,9
1MmC3	18	56	99	0,6	16	81	53	0,6	16	17	174	163	0,6
1MmQ1	18	56	99	0,6	16	80	30	0,6	16	18	189	157	1,1
1MmQ2	18	56	99	0,6	18	85	42	0,6	16	18	281	332	1,4
1MmQ3	18	56	99	0,6	21	85	56	0,4	16	18	309	348	1,0
1MpC1	25	41	1375	0,5	38	63	1270	0,6	27	31	507	349	1,6
1MpC2	25	41	1375	0,5	33	74	1040	0,6	27	24	498	620	1,6
1MpC3	25	41	1375	0,5	34	74	1100	0,6	24	28	617	681	1,4
1MpQ1	25	41	1375	0,5	37	52	1300	1,1	25	31	820	736	2,2
1MpQ2	25	41	1375	0,5	34	61	850	1,0	24	29	522	713	2,3
1MpQ3	25	41	1375	0,5	37	67	900	1,1	25	26	664	649	2,7
2BmC1	22	66	66	0,4	20	82	44	0,6	19	19	53	102	1,1
2BmC2	22	66	67	0,5	22	81	37	0,7	21	21	57	105	1,2
2BmC3	22	66	67	0,5	23	74	28	0,7	22	21	58	102	1,5

codice	Tamb	RHamb	PARamb	tVOCamb	Ts	RHs	PARs	tVOCs	TLi	TLf	gLi	gLf	-PSI
2BmQ1	22	66	67	0,5	21	79	28	0,8	21	21	112	107	1,2
2BmQ2	22	66	67	0,5	23	78	38	0,7	21	22	91	131	1,3
2BmQ3	22	66	67	0,5	24	77	36	0,8	23	23	85	86	1,4
2BpC1	34	37	1540	0,6	48	60	1453	0,7	34	41	229	78	2,1
2BpC2	34	37	1540	0,6	57	45	1113	1,4	40	43	133	279	2,7
2BpQ1	34	37	1540	0,6	45	52	1443	2,7	38	43	169	240	2,6
2BpQ2	34	37	1540	0,6	53	53	1116	5,4	36	36	229	583	2,2
2MmC1	22	69	73	0,5	22	79	33	0,7	23	22	161	91	1,6
2MmC2	22	69	73	0,5	22	79	17	0,7	22	22	110	166	1,3
2MmQ1	22	69	73	0,5	22	81	30	0,7	21	22	164	108	1,2
2MmQ2	22	69	73	0,5	23	80	52	0,6	21	22	191	133	1,1
2MpC1	29	55	1615	0,5	49	48	1500	0,5	37	39	252	266	2,9
2MpC2	29	55	1615	0,5	38	57	1240	0,7	30	38	166	116	2,9
2MpQ1	29	55	1615	0,5	40	59	1330	2,5	26	29	358	690	2,5
2MpQ2	29	55	1615	0,5	33	69	1290	1,6	27	31	405	777	2,5
3BmC1	24	77	42	0,5	20	87	19	0,7	19	20	120	119	2,0
3BmC2	24	77	42	0,5	21	85	23	1,7	19	20	124	133	1,8
3BmC3	24	77	42	0,5	22	86	23	0,9	20	22	151	106	1,9
3BmQ1	24	77	42	0,5	20	82	20	0,7	19	20	156	1015	1,8
3BmQ2	24	77	42	0,5	21	86	35	0,8	20	21	215	202	1,0
3BmQ3	24	77	42	0,5	23	84	48	0,7	21	22	150	106	1,2
3BpC1	34	35	1650	0,5	39	49	1491	0,6	36	36	154	75	3,0
3BpC2	34	35	1650	0,5	42	36	1180	0,8	34	35	266	118	2,9
3BpC3	34	35	1650	0,5	45	51	1027	0,6	39	40	44	63	2,7
3BpQ1	34	35	1650	0,5	46	54	1510	2,1	35	37	115	126	3,0
3BpQ2	34	35	1650	0,5	53	49	1507	2,2	38	39	91	103	3,0
3BpQ3	34	35	1650	0,5	48	43	1456	2,3	31	39	174	138	3,1

codice	Tamb	RHamb	PARamb	tVOCamb	Ts	RHs	PARs	tVOCs	TLi	TLf	gLi	gLf	-PSI
3MmC1	26	70	53	0,6	24	79	20	0,7	22	22	92	80	2,5
3MmC2	26	70	53	0,6	25	85	17	0,5	23	24	154	223	2,9
3MmC3	26	70	53	0,6	26	77	24	0,7	24	24	92	68	3,0
3MmQ1	26	70	53	0,6	24	80	19	0,7	23	23	80	103	2,0
3MmQ2	26	70	53	0,6	26	79	23	0,6	24	25	92	111	2,5
3MmQ3	26	70	53	0,6	28	77	23	0,5	25	26	132	102	2,4
3MpC1	35	40	1700	0,5	51	38	1504	0,4	32	46	44	43	3,7
3MpC2	35	40	1700	0,5	46	52	1489	0,7	30	39	30	40	3,5
3MpC3	35	40	1700	0,5	48	42	1273	0,6	43	43	14	34	3,7
3MpQ1	35	40	1700	0,5	51	41	1498	2,7	37	40	103	99	3,0
3MpQ2	35	40	1700	0,5	46	51	1491	2,9	32	39	94	11	3,5
3MpQ3	35	40	1700	0,5	43	57	1180	2,4	34	36	174	214	3,1
4BmC1	24	81	45	0,6	23	87	14	1,2	21	23	83	66	1,4
4BmC2	24	81	45	0,6	23	90	31	0,5	22	22	112	134	1,4
4BmC3	24	81	45	0,6	25	88	39	0,4	22	24	105	84	1,4
4BmQ1	24	81	45	0,6	23	89	18	0,7	22	23	89	104	2,4
4BmQ2	24	81	45	0,6	24	89	16	0,4	22	24	104	84	2,2
4BmQ3	24	81	45	0,6	25	88	40	0,4	25	24	156	168	2,1
4BpC1	37	46	1454	0,6	45	62	1274	0,4	39	41	76	170	2,4
4BpC2	37	46	1454	0,6	47	54	1270	0,4	40	42	146	250	2,4
4BpC3	37	46	1454	0,6	51	41	911	0,8	41	40	111	50	2,5
4BpQ1	37	46	1454	0,6	53	50	1303	1,3	41	42	181	293	3,2
4BpQ2	37	46	1454	0,6	51	54	1214	1,3	39	45	20	184	3,8
4BpQ3	37	46	1454	0,6	43	72	900	5,5	39	44	276	336	3,1
4MmC1	28	72	88	0,5	27	77	22	0,5	26	26	58	70	1,8
4MmC2	28	72	88	0,5	27	80	16	0,4	26	26	56	58	2,3
4MmC3	28	72	88	0,5	28	81	31	0,3	26	27	105	71	2,4

codice	Tamb	RHamb	PARamb	tVOCamb	Ts	RHs	PARs	tVOCs	TLi	TLf	gLi	gLf	-PSI
4MmQ1	28	72	88	0,5	27	76	18	0,5	26	26	87	74	2,9
4MmQ2	28	72	88	0,5	28	76	29	0,4	26	27	78	66	3,0
4MmQ3	28	72	88	0,5	28	79	75	0,4	26	27	107	107	2,9
4MpC1	38	35	855	0,5	47	50	1	0,3	38	42	75	44	2,9
4MpC2	38	35	855	0,5	48	40	817	0,6	44	51	50	39	3,1
4MpC3	38	35	855	0,5	51	59	1138	0,5	27	41	124	39	3,4
4MpQ1	38	35	855	0,5	52	47	1240	1,2	41	44	64	291	3,1
4MpQ2	38	35	855	0,5	50	55	1234	1,2	41	42	164	475	3,6
4MpQ3	38	35	855	0,5	55	51	1182	1,3	43	43	74	521	3,3
5BmC1	19	84	24	0,4	19	89	5	0,4	20	19	194	57	0,7
5BmC2	19	84	24	0,4	20	90	20	0,3	21	20	188	280	0,7
5BmQ1	19	84	24	0,4	19	87	6	0,4	20	20	136	62	0,4
5BmQ2	19	84	24	0,4	20	90	27	0,3	19	20	148	163	0,6
5BpC1	27	73	772	0,4	36	62	830	0,3	27	29	563	677	2,3
5BpC2	27	73	772	0,4	28	75	204	0,4	22	26	423	487	2,7
5BpQ1	27	73	772	0,4	34	66	580	0,7	24	30	460	348	3,2
5BpQ2	27	73	772	0,4	28	84	265	0,5	24	27	390	395	3,1
5MmC1	22	82	59	0,5	21	87	12	0,5	20	21	150	207	0,4
5MmC2	22	82	59	0,5	21	88	25	0,4	20	23	219	129	0,5
5MmQ1	22	82	59	0,5	22	89	9	0,5	22	22	156	187	0,6
5MmQ2	22	82	59	0,5	23	90	30	0,4	20	23	193	241	0,6
5MpC1	26	67	955	0,5	39	68	1050	0,3	28	33	584	643	2,1
5MpC2	26	67	955	0,5	35	82	116	0,6	33	29	578	630	2,8
5MpQ1	26	67	955	0,5	42	59	1200	3,2	29	36	635	638	2,7
5MpQ2	26	67	955	0,5	32	84	230	0,7	27	31	470	562	3,2

Tabella D20: aree e masse secche fogliari e computo delle aree e masse specifiche per CC e QP (dati 2015).
 -v. legenda in alto-

codice	M secca (g)	Area (cm ²)	Area Spec. (cm ² /g)	M spec. (g/m ²)	codice	M secca (g)	Area (cm ²)	Area Spec. (cm ² /g)	M spec. (g/m ²)
1BmC1	2,1742	394,346	181,38	55,13	1BmQ1	4,1789	692,704	165,76	60,33
1BmC2	1,8278	453,370	248,04	40,32	1BmQ2	5,8746	993,700	169,15	59,12
1BmC3	1,9365	409,393	211,41	47,30	1BmQ3	4,1983	579,010	137,92	72,51
1BpC1	3,2105	604,369	188,25	53,12	1BpQ1	6,5607	1110,447	169,26	59,08
1BpC2	1,1184	229,952	205,61	48,64	1BpQ2	4,7929	690,169	144,00	69,45
1MmC1	4,3807	638,246	145,69	68,64	1MmQ1	4,8305	511,703	105,93	94,40
1MmC2	5,0462	627,163	124,28	80,46	1MmQ2	4,4500	591,615	132,95	75,22
1MmC3	2,5979	506,471	194,95	51,29	1MmQ3	3,0028	387,322	128,99	77,53
1MpC1	4,5130	534,016	118,33	84,51	1MpQ1	6,8502	807,990	117,95	84,78
1MpC2	5,6585	814,445	143,93	69,48	1MpQ2	4,7605	536,474	112,69	88,74
1MpC3	3,8917	611,789	157,20	63,61	1MpQ3	4,3762	472,065	107,87	92,70
2BmC1	5,8289	645,518	110,74	90,30	2BmQ1	3,0510	407,718	133,63	74,83
2BmC2	3,1878	472,638	148,26	67,45	2BmQ2	5,1580	748,946	145,20	68,87
2BmC3	2,7188	366,707	134,88	74,14	2BmQ3	5,8065	785,869	135,34	73,89
2BpC1	4,7951	473,784	98,81	101,21	2BpQ1	4,6753	637,475	136,35	73,34
2BpC2	3,8392	473,209	123,26	81,13	2BpQ2	7,1668	833,412	116,29	85,99
2MmC1	4,9279	558,604	113,36	88,22	2MmQ1	5,1192	483,760	94,50	105,82
2MmC2	2,9022	640,677	220,76	45,30	2MmQ2	5,4605	597,549	109,43	91,38
2MpC1	4,0162	483,031	120,27	83,15	2MpQ1	4,8631	549,691	113,03	88,47
2MpC2	3,5599	428,146	120,27	83,15	2MpQ2	4,5113	509,928	113,03	88,47
3BmC1	3,6900	412,462	111,78	89,46	3BmQ1	2,9745	386,006	129,77	77,06
3BmC2	3,6793	448,268	121,84	82,08	3BmQ2	4,1054	502,608	122,43	81,68
3BmC3	3,1541	508,689	161,28	62,00	3BmQ3	3,8537	489,643	127,06	78,70
3BpC1	4,0680	338,083	83,11	120,33	3BpQ1	4,8257	544,756	112,89	88,58
3BpC2	2,7298	304,346	111,49	89,69	3BpQ2	4,6780	480,501	102,72	97,36
3BpC3	4,7583	461,978	97,09	103,00	3BpQ3	3,2040	357,677	111,63	89,58
3MmC1	5,5949	634,285	113,37	88,21	3MmQ1	3,6405	390,443	107,25	93,24
3MmC2	4,5770	471,241	102,96	97,13	3MmQ2	5,7258	693,436	121,11	82,57
3MmC3	3,0322	411,713	135,78	73,65	3MmQ3	4,9042	549,787	112,11	89,20
3MpC1	4,3855	437,487	99,76	100,24	3MpQ1	6,5490	722,300	110,29	90,67
3MpC2	3,0367	282,550	93,05	107,47	3MpQ2	5,1508	425,402	82,59	121,08
3MpC3	4,8787	589,834	120,90	82,71	3MpQ3	4,7504	441,582	92,96	107,58
4BmC1	4,7394	464,830	98,08	101,96	4BmQ1	4,9240	607,971	123,47	80,99
4BmC2	4,7848	423,244	88,46	113,05	4BmQ2	4,2707	483,602	113,24	88,31
4BmC3	7,2985	671,611	92,02	108,67	4BmQ3	4,5174	493,213	109,18	91,59
4BpC1	6,4237	493,506	76,83	130,16	4BpQ1	6,1699	680,556	110,30	90,66
4BpC2	5,9924	608,056	101,47	98,55	4BpQ2	3,4493	345,490	100,16	99,84
4BpC3	3,6279	346,462	95,50	104,71	4BpQ3	10,6073	1117,860	105,39	94,89
4MmC1	2,9290	283,348	96,74	103,37	4MmQ1	4,7840	526,856	110,13	90,80

codice	M secca (g)	Area (cm ²)	Area Spec. (cm ² /g)	M spec. (g/m ²)
4MmC2	4,3636	517,871	118,68	84,26
4MmC3	3,4082	449,712	131,95	75,79
4MpC1	4,6833	437,150	93,34	107,13
4MpC2	3,8838	482,898	124,34	80,43
4MpC3	4,1121	479,454	116,60	85,77
5BmC1	3,5926	162,293	45,17	221,37
5BmC2	5,1123	203,436	39,79	251,30
5BpC1	4,9520	175,872	35,52	281,57
5BpC2	3,2225	164,613	51,08	195,76
5MmC1	3,7897	360,154	95,03	105,22
5MmC2	3,5431	404,667	114,21	87,56
5MpC1	3,6281	357,940	98,66	101,36
5MpC2	5,0227	550,063	109,52	91,31

codice	M secca (g)	Area (cm ²)	Area Spec. (cm ² /g)	M spec. (g/m ²)
4MmQ2	3,2283	422,889	130,99	76,34
4MmQ3	4,1448	443,273	106,95	93,50
4MpQ1	4,6473	496,375	106,81	93,62
4MpQ2	5,5432	475,504	85,78	116,58
4MpQ3	5,6191	559,035	99,49	100,51
5BmQ1	3,5820	180,449	50,38	198,50
5BmQ2	2,8330	116,434	41,10	243,31
5BpQ1	3,2102	186,850	58,21	171,81
5BpQ2	5,1234	538,385	105,08	95,16
5MmQ1	4,7535	603,644	126,99	78,75
5MmQ2	4,1794	466,769	111,68	89,54
5MpQ1	5,7752	558,880	96,77	103,34
5MpQ2	3,7053	350,907	94,70	105,59

Tabella D21: concentrazione del PM₁₀ (µg/m³) e delle specie chimiche ossigenate (ng/m³) riscontrate in estate ed inverno presso il sito di BGG e Servola.

camp. N.	luogo	stagione	PM ₁₀	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C9	enC4	olC4	iPh	2oIP	acP	LG
1	BGG	estate	18,3	18,99	12,63	4,98	1,32	4,94	1,98	4,95	<LOD	8,23	3,62	2,63	6,96	4,94
2	BGG	estate	18,1	17,23	11,53	7,23	4,34	9,38	5,79	10,85	0,36	33,99	5,79	4,70	5,42	17,36
3	BGG	estate	20,1	18,34	15,82	9,76	5,39	8,78	6,06	9,72	<LOD	27,13	4,71	4,38	6,73	16,83
4	BGG	estate	18,5	10,58	7,23	6,05	4,84	9,05	6,05	10,58	0,30	22,67	6,65	5,74	9,37	8,16
5	BGG	estate	15,3	7,75	12,81	4,56	0,94	3,44	1,25	3,50	<LOD	6,88	1,56	1,56	5,38	2,81
6	BGG	estate	10,7	10,39	9,33	5,70	1,98	6,04	5,26	6,88	0,12	29,39	5,20	2,66	7,68	6,44
7	BGG	estate	18,7	17,28	10,21	4,50	3,66	7,84	2,95	7,11	<LOD	2,72	3,63	2,58	5,79	6,00
8	BGG	estate	8,5	9,92	5,78	2,48	1,73	4,55	1,60	4,46	0,16	9,67	2,14	1,66	5,92	9,83
9	BGG	estate	11,0	13,37	7,61	5,88	3,81	8,08	7,53	8,72	0,23	13,18	3,88	2,65	12,66	2,33
10	BGG	inverno	20,1	77,62	11,64	20,51	15,82	8,12	2,60	4,06	1,17	5,27	3,77	1,20	<LOD	693,99
11	BGG	inverno	33,6	22,80	8,43	11,87	8,43	9,49	2,81	3,31	1,25	1,56	1,87	1,56	<LOD	153,97
12	BGG	inverno	37,9	37,29	11,20	19,82	10,92	12,93	3,16	5,45	1,72	2,59	2,87	1,15	<LOD	208,83
13	BGG	inverno	21,6	12,31	4,31	12,46	9,65	9,95	1,95	3,93	1,12	1,67	<LOD	0,89	<LOD	125,21
14	BGG	inverno	29,6	64,72	7,82	23,03	20,09	14,75	8,66	6,64	1,22	5,38	4,76	0,67	<LOD	410,66
15	Ser	estate	35,0	10,59	7,27	5,78	2,89	12,97	1,19	6,38	<LOD	4,59	<LOD	1,06	5,24	2,08
16	Ser	estate	35,4	13,88	7,06	17,88	10,09	29,41	8,94	14,42	0,29	14,51	7,21	1,31	5,36	17,88
17	Ser	estate	43,0	10,31	9,57	6,87	3,93	8,14	2,94	5,23	<LOD	5,23	1,96	1,31	3,60	4,58
18	Ser	estate	45,9	10,01	9,78	7,84	5,66	14,82	3,15	8,70	0,23	5,95	4,69	0,97	5,89	10,70
19	Ser	estate	49,6	11,94	11,35	11,29	2,12	4,94	10,29	8,00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4,10	1,20
20	Ser	inverno	39,3	36,97	10,48	15,39	14,49	15,99	1,50	11,20	0,30	1,20	7,20	<LOD	<LOD	106,56
21	Ser	inverno	45,1	68,68	12,48	13,52	11,96	18,98	7,28	11,64	0,26	2,34	10,92	<LOD	<LOD	464,38
22	Ser	inverno	76,6	67,56	12,66	40,75	31,80	32,41	31,49	16,98	2,16	3,70	14,20	<LOD	<LOD	423,55
23	Ser	inverno	44,1	80,52	20,25	37,07	36,55	46,18	9,86	33,59	1,91	3,29	23,03	<LOD	<LOD	647,29
24	Ser	inverno	45,2	72,18	14,44	25,63	22,81	29,73	10,17	21,66	0,42	2,83	14,38	<LOD	<LOD	548,30

Tabella D22: dati relativi alla campagna di monitoraggio inerente allo studio sulle variazioni circadiane di diverse specie chimiche aerodisperse fra cui PM₁₀, ioni, carbonio organico ed elementare, espressi in ug/m³ (in collaborazione col Dr. Piazzalunga), e acidi, organosolfati (OS) e nitrossiorganosolfati (NOS) espressi in ng/m³ (in collaborazione con la Prof.ssa Glasius).
N e D indicano i campionamenti notturni e diurni dei sette giorni di monitoraggio.

Giorno →	1 (N)	1 (D)	2 (N)	2 (D)	3 (N)	3 (D)	4 (N)	4 (D)	5 (N)	5 (D)	6 (N)	6 (D)	7 (N)	7 (D)
PM ₁₀	17,0	21,0	18,8	20,7	21,3	29,6	11,0	12,3	16,8	14,5	18,4	13,4	16,0	19,5
OC	4,60	4,95	4,78	4,23	4,96	4,68	2,80	2,92	3,43	2,83	3,69	2,48	3,55	3,12
EC	0,58	0,43	0,18	0,22	0,63	0,37	0,00	0,09	0,34	0,24	0,52	0,22	0,82	0,43
Na ⁺	1,07	0,94	0,98	0,96	0,79	1,20	1,04	0,92	0,94	1,07	0,89	0,78	0,96	0,95
NH ₄ ⁺	0,21	0,61	0,41	0,73	0,63	1,08	0,01	0,13	0,10	0,49	0,44	0,33	0,28	0,46
K ⁺	0,06	0,06	0,07	0,05	0,05	0,07	0,08	0,04	0,05	0,04	0,04	0,02	0,05	0,03
Mg ²⁺	0,07	0,08	0,07	0,06	0,05	0,09	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,07
Ca ²⁺	0,42	0,51	0,33	0,46	0,48	0,65	0,26	0,55	0,46	0,55	0,39	0,38	0,49	0,55
Cl ⁻	0,08	0,04	0,05	0,07	0,06	0,03	0,08	0,07	0,00	0,08	0,05	0,02	0,04	0,61
NO ₂ ⁻	0,55	0,34	0,00	0,34	0,58	0,60	0,34	0,38	0,49	0,82	0,43	0,37	0,99	0,80
NO ₃ ⁻	0,62	0,81	0,57	0,84	0,62	1,62	0,20	0,56	0,37	1,10	0,53	0,81	0,78	1,70
SO ₄ ⁼	1,50	2,41	2,12	2,69	2,93	4,55	0,50	0,93	1,05	2,44	2,37	1,78	1,75	2,74
C ₂ O ₄ ⁼	0,27	0,24	0,27	0,32	0,33	0,49	0,00	0,12	0,18	0,24	0,25	0,18	0,24	0,29
acidi	43	41	34	33	68	37	18	42	39	34	50	34	58	38
OS	39	49	73	64	58	53	12	27	28	38	42	48	23	33
NOS	7	1	6	2	10	2	2	1	6	1	9	1	10	2

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che mi sono stati vicini durante questa esperienza di Dottorato.

In primo luogo ringrazio il mio tutor Prof. Pierluigi Barbieri per il supporto datomi in questi tre anni di lavoro. Ringrazio la mia correlatrice Dr.ssa Sabina Licen e la Dott.ssa Sara Briguglio, che sono state indispensabili colleghe e amiche generose, senza cui non so proprio come avrei fatto. Davvero grazie di cuore.

Ringrazio i colleghi Dr. Sergio Cozzutto, Dott. Gianpiero Barbieri e Ing. Anna Fabbris, di ARCO Solutions s.r.l. - Spin-off dell'Università degli Studi di Trieste, per la disponibilità tecnico-scientifica.

Ringrazio la Società Cementizillo S.p.A. per aver cofinanziato la borsa di Dottorato. Ringrazio il Prof. Tretiach per aver individuato il sopraccitato finanziatore e per avermi resa partecipe dello studio di biomonitoraggio mediante licheni condotto dalla Dott.ssa, e collega, Danijela Kodnik.

Ringrazio il Prof. Luca Marchiol e il Dr. Guido Fellet per avermi resa partecipe dello studio sul biomonitoraggio mediante piante adibite a verde pubblico.

In ordine temporale di intervento, ringrazio per aver collaborato alla riuscita di questo lavoro nei rispettivi ambiti scientifici:

- *la Prof.ssa Marianne Glasius, la Dr.ssa Marie Christensen e il Dr. Federico Cozzi per la collaborazione in merito alle analisi con HPLC-qTOF-MS;*
- *il Dr. Andrea Piazzalunga per le analisi di ioni e carbonio nel particolato atmosferico;*
- *Il Dr. Renato Colucci dell'ISMAR-CNR per i dati meteorologici;*
- *il Prof. Gianpiero Adami e il Dr. Matteo Crosera per l'analisi dei metalli;*
- *il Prof. Francesco Princivalle per l'analisi mineralogica sul particolato atmosferico;*
- *il Prof. Em. Livio Poldini, il Prof. Alfredo Altobelli e la Dr.ssa Katia Zanatta per i rilievi fitosociologici in area carsica;*
- *il Prof. Andrea Nardini e la Dott.ssa, e collega, Tadeja Savi per l'importante contributo scientifico, logistico e strumentale relativamente agli studi sulla fisiologia vegetale;*
- *il Dr. Paolo Brotto per la collaborazione in atto riguardo agli studi modellistici.*

Ringrazio la Società Alpina delle Giulie – Sezione di Trieste del C.A.I. per aver concesso l'installazione del sito di campionamento presso la Grotta Gigante. In particolare, ringrazio per la pazienza i gestori della Grotta Gigante che in questi tre anni mi hanno simpaticamente definita “donna delle polveri”. Un ringraziamento, purtroppo, postumo va al Dr. Thomas De Marchi (24.10.1980 – 23.07.2015), grande amante della Natura e persona davvero squisita.

Ringrazio gli abitanti di Borgo Grotta Gigante che si sono prestati ad un sondaggio sulla tipologia di riscaldamento domestico utilizzata.

Ringrazio i servolani, in particolare la Sig.ra Danila, la Sig.ra Alda e il Sig. Ettore per la disponibilità e la simpatia.

Ricordo con piacere tutti i tesisti di cui sono stata correlatrice, che hanno contribuito, un pezzetto ciascuno, alla produzione di questo elaborato e che sono: Dott. Andrea Berro, Dott.ssa Tatiana Chenet, Dott.ssa Giulia Ghirardello, Dott. Gianluca Calessio, Dott. Davide Dal Cin, Dott. Andrea Sinatra, Dott. Marco Ermano e Dott. Federico Furlanetto. Un ricordo affettuoso va anche agli altri miei ex-tesisti, Dott. Donato De Caprio e Dott. Elija Muzic, e alla Dott.ssa Alexa Lorenzon (di cui, a onore del vero, non sono stata correlatrice). Faccio un in bocca al lupo ai miei attuali tesisti, in procinto di laurearsi, Dott. Tommaso Bertolini, Davide Mozzon e Federico Bianco.

Ringrazio tutti i miei colleghi e amici del DSCF per la compagnia e per il conforto nei momenti di difficoltà.

Rivolgo un caro pensiero anche ai miei colleghi di Dottorato in Biologia Ambientale.

Ringrazio tutti i miei amici extra-universitari per i momenti di svago e di sfogo fra cui in particolare Roberto, Martina, Virginia, Giulia, Federica, Flavia, Alessia, Elisa e Dania.

Ringrazio le mie squadre di pallavolo e tutti i loro componenti (allenatori, dirigenti, compagne di squadra, bimbi e genitori) per aver pazientato in questo ultimo periodo.

Ultimi, ma non ultimi, ringrazio i miei genitori e mio fratello per il loro grande supporto e l'affetto incondizionato.

E come non concludere menzionando l'indistruttibile, insostituibile Punto blu.