



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Ambientali

Curriculum

Controllo e Risanamento dell'Ambiente

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Tesi di Laurea

Analisi di contaminanti organici in campioni di *firn* provenienti da una carota di ghiaccio prelevata a Dome C, *plateau* antartico: valutazione di un *trend* temporale di distribuzione di composti di origine antropogenica

Relatore

Prof. Rossano Piazza

Correlatrice

Dott.ssa Sarah Pizzini

Laureando

Lorenzo Fedon
828056

Anno Accademico

2018/2019

*“Chissà, chissà domani
su che cosa metteremo le mani...”*

Futura, Lucio Dalla (1980)

*“Esiste nel nostro pianeta
un immenso laboratorio naturale
per lo studio dei grandi problemi del futuro.
Questo laboratorio è l’Antartide,
il continente più affascinante
ed inesplorato della Terra.”*

Felice Ippolito

INDICE

Premessa e obiettivi	5
1 Introduzione.....	7
1.1 Inquadramento dell'area di studio	9
1.1.1 Il continente antartico	9
1.1.2 Dome C.....	15
1.1.2.1 La base Concordia e la presenza umana	16
1.2 Matrice studiata	18
1.2.1 Caratteristiche generali della matrice ghiaccio.....	18
1.2.2 Il ghiaccio come archivio ambientale.....	24
1.2.2.1 La glaciologia antartica	26
1.2.2.2 Metodi di datazione di una carota di ghiaccio	28
1.2.2.2.1 <i>Volcanic Explosivity Index</i> (VEI).....	32
1.3 Classi di analiti indagate	35
1.3.1 Inquinanti organici persistenti (POPs): caratteristiche e proprietà	35
1.3.1.1 Policloro bifenili (PCB)	40
1.3.1.2 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	46
1.3.1.3 Policloro naftaleni (PCN)	49
1.3.1.4 Polibromo difenileteri (PBDE)	51
1.3.1.5 Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e Policloro dibenzofurani (PCDF)	54
1.3.1.6 Pesticidi organoclorurati (OCP) e organofosforici (OPP)	57
1.4 Determinazione di POPs in carote glaciali: lo stato dell'arte.....	62
1.5 Obiettivi del lavoro di tesi	65
2 Materiali e metodi.....	66
2.1 Messa a punto della metodica analitica	68
2.2 Campionamento.....	79
2.3 Trattamento preliminare del campione.....	80
2.3.1 L'utilizzo delle Clean-rooms	80
2.3.2 Sub-campionamento.....	82
2.3.3 Estrazione liquido-liquido	85
2.3.4 Riduzione di volume e pre-concentrazione: TurboVap®II ed evaporatore ad aghi.....	87
2.3.5 Procedura analitica per la determinazione degli analiti di interesse.....	89
2.4 Analisi strumentale	91
2.4.1 HRGC/LRMS con analizzatore a singolo quadrupolo	91
2.4.2 HRGC/HRMS con analizzatore a doppia focalizzazione	93
2.4.3 HRGC/MS-MS con analizzatore a triplo quadrupolo.....	95
2.4.4 Condizioni di analisi	97
2.5 Quantificazione	102
2.6 Qualità del dato.....	104
2.6.1 Accuratezza e precisione	104
2.6.2 Limite di rivelabilità e valutazione dei bianchi.....	112
3 Risultati e discussione	116
3.1 PCB.....	118
3.2 IPA.....	123
3.3 PCN	133

3.4	PBDE.....	136
3.5	PCDD/F.....	139
3.6	OCP e OPP	140
4	Conclusioni	154
5	Bibliografia	156
6	Tesi consultate	169
7	Glossario	170

Premessa e obiettivi

Tutte le specie viventi una volta insediate in un territorio provocano inevitabilmente delle alterazioni e degli squilibri ambientali. Tra queste specie, l'uomo è sicuramente in grado di lasciare con le proprie attività un segno indelebile del proprio passaggio. Queste modificazioni sono comunemente indicate con il termine di *impatto antropico* e sono ben visibili in ogni comparto ambientale.

In particolare, il progresso che la civiltà ha avuto a partire dal XVIII-XIX secolo, con la cosiddetta *età industriale*, e l'uso massiccio di combustibili fossili che ne è derivato, ha introdotto nell'atmosfera una notevole quantità di composti chimici. Queste molecole si trovano associate all'aerosol atmosferico e possono quindi depositarsi al suolo in seguito alle precipitazioni.

In alcune aree del pianeta quali i poli e le zone di alta montagna, le basse temperature fanno sì che le precipitazioni meteorologiche avvengano per lo più sotto forma di neve. La neve, una volta raggiunto il suolo, col tempo si compatta e si trasforma, sotto il proprio peso, in ghiaccio. Tale matrice è in grado di raccogliere al suo interno informazioni relative all'atmosfera al momento in cui la neve si è depositata al suolo, quali la sua composizione in parti. L'analisi dei ghiacci è dunque paragonabile alla lettura di un libro in cui viene raccontata la storia climatica del nostro pianeta, scritta attraverso un linguaggio di tipo chimico.

Le aree polari, in particolare l'Antartide, sono luoghi ideali dove poter condurre studi volti a ricostruire il clima del passato. Le calotte polari rappresentano, infatti, degli straordinari archivi in cui sono registrate molteplici informazioni relative alle variazioni subite dall'atmosfera dal passato sino ai giorni nostri. Tramite lo studio di selezionati composti organici, ritenuti traccianti di attività antropogenica, è quindi possibile valutare la pressione esercitata dall'uomo sull'ambiente, mentre altri tipi di molecole vengono prodotte in modo spontaneo da processi naturali, quali eruzioni vulcaniche di elevata entità, permettendone il riconoscimento e il loro utilizzo come *markers* di tali processi.

Questo lavoro di tesi si pone come obiettivo finale studiare la distribuzione e la diffusione di alcune classi di composti organici, legati a processi di contaminazione antropogenica, in una carota di *firn*/ghiaccio prelevata a Dome C, in Antartide. L'arco temporale coperto da questo archivio climatico è pari a 212 anni (1795-2007) e in tale periodo lo sviluppo della civiltà umana ha lasciato chiari segnali in ogni comparto ambientale del Pianeta.

Il raggiungimento degli obiettivi prefissati è frutto di un percorso in cui è stata sviluppata e applicata una metodica analitica mirata alla determinazione simultanea di contaminanti organici in carote di ghiaccio, la cui principale fonte di innovazione ha permesso l'impiego di volumi ridotti di campione, pari a meno di 0,5 L. L'utilizzo di ridotte quantità è infatti fondamentale per mantenere una buona risoluzione temporale lungo il profilo della carota, requisito ancor più importante in aree, quali il *plateau* Antartico e Dome C, dove il tasso di deposizione annuale della neve è limitato.

La metodica qui sviluppata è stata quindi applicata all'archivio climatico oggetto d'indagine al fine di studiare la distribuzione temporale di alcune classi di analiti, ritenute utili a comprendere quale ruolo abbia giocato la componente antropica nella distribuzione globale di composti organici. Infine, grazie a tale approccio è stato possibile individuare composti organici fruibili come *markers* di processi naturali, quali l'attività vulcanica, con l'intento di discriminare i fenomeni di contaminazione naturale da quelli di origine antropogenica.

1 Introduzione

L'Antartide può essere considerata una riserva naturale consacrata alla pace e alla scienza (Bargagli, 2005). Si tratta di una delle poche, se non l'unica zona della Terra che non sia stata trasformata in maniera irreversibile dalle azioni umane, riscontrabili invece globalmente in diverse matrici ambientali quali aria, suolo, acqua, sedimenti, biota, ghiaccio e neve (Bargagli, 2005; Zavatti, 2008). Malgrado l'isolamento e la quasi totale assenza di insediamenti umani, l'Antartide è influenzata da fonti di inquinamento di natura antropogenica sia di origine locale, sia globale. Data la sua posizione geografica, il continente è un luogo ideale per lo studio dei processi e dei meccanismi di trasporto e dispersione dei contaminanti a livello globale (Bargagli, 2005).

Neve e ghiaccio rappresentano degli efficaci archivi climatici dove vengono registrate le informazioni relative all'atmosfera nel momento in cui la neve è caduta al suolo. La lettura, dal punto di vista chimico, di queste matrici, è di fondamentale importanza nella conduzione di studi retrospettivi che mirino a valutare l'impatto della componente antropica e di processi di tipo naturale sull'ambiente, così come a comprendere come siano variate nel tempo le dinamiche globali di distribuzione dei composti emessi da questi processi (Grannas *et al.*, 2013).

All'interno di tali studi un ruolo di primo piano lo riveste l'analisi di composti organici di chiara impronta antropogenica, considerati quindi *markers* di attività antropica, come i cosiddetti *inquinanti organici persistenti* (POPs, *Persistent Organic Pollutants*). Questi contaminanti raggiungono l'Antartide tramite meccanismi di trasporto atmosferico a lungo raggio (LRAT, *Long-Range Atmospheric Transport*) da aree fortemente antropizzate del Pianeta (Wania e Mackay, 1996), anche se un minimo contributo è fornito da fonti di emissione locali quali le installazioni scientifiche di ricerca, la pesca e il turismo presente lungo le coste e nella Penisola antartica (Bargagli, 2005).

Il controllo delle fonti locali di inquinamento è regolamentato dal Protocollo di Protezione Ambientale presente all'interno del Trattato antartico, mentre il controllo delle fonti non locali e a

lungo raggio risulta assai più complesso (Bargagli, 2005). Inoltre, nonostante la loro importanza nella comprensione dei fenomeni climatici globali, in letteratura sono pochi i dati disponibili riguardanti la determinazione di POPs in carote di ghiaccio e campioni di neve antartici. I motivi di tale limitazione sono legati a molteplici cause quali il fatto che siano monitorati da minor tempo rispetto alla loro controparte inorganica, le basse concentrazioni in cui questi contaminanti sono presenti e le maggiori difficoltà logistiche connesse al loro studio (Fuoco *et al.*, 2009).

1.1 Inquadramento dell'area di studio

1.1.1 Il continente antartico

Il continente antartico ha raggiunto l'attuale posizione geografica circa 30 milioni di anni fa, al completarsi della separazione tra Penisola antartica e Sud America con la conseguente formazione del Passaggio di Drake (Bargagli, 2008; Figura 1.1).

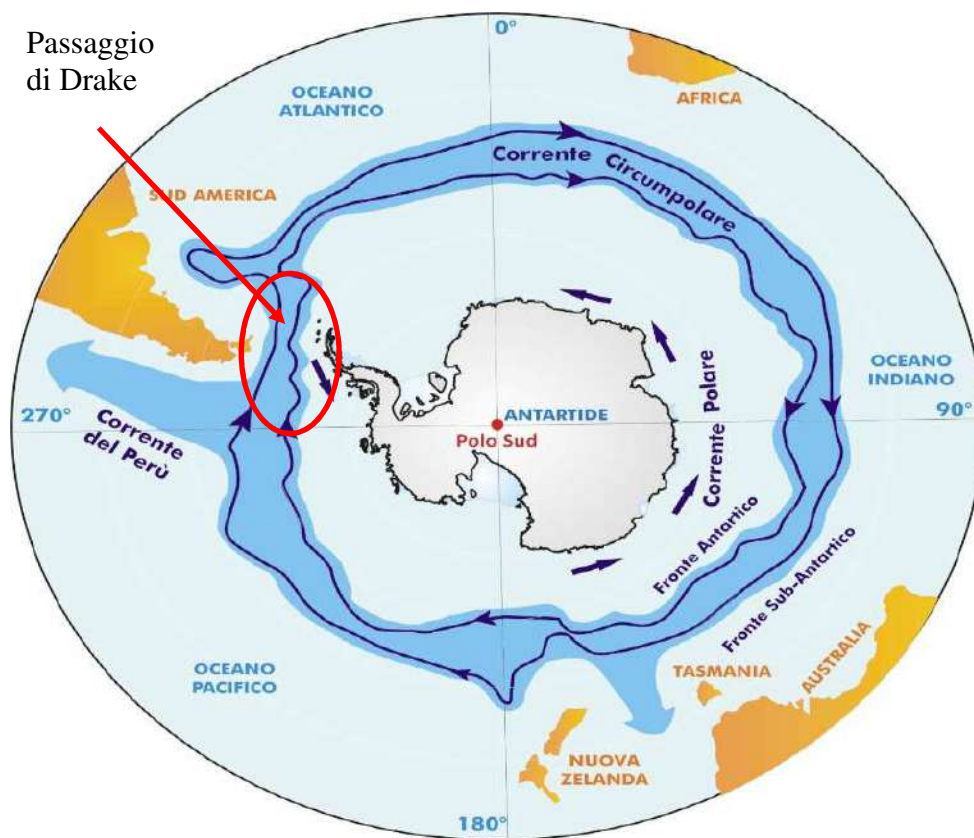


Figura 1.1: Posizione del continente antartico nell'Emisfero australe (fonte: Università degli Studi di Trieste, <http://www.units.it/darwin/antartide.html>).

L'apertura del Passaggio di Drake ha permesso l'instaurarsi della Corrente circumpolare antartica¹, rendendo così il continente estremamente freddo e formando la calotta polare che lo ricopre (Bargagli, 2008).

¹ Questa corrente è formata dai venti che spirano attorno all'Antartide in direzione Est-Ovest. Le sue caratteristiche principali sono la capacità di isolare termicamente il continente, prevenendo così la discesa di correnti calde dalle latitudini più basse, e di regolare gli scambi di calore tra atmosfera e oceano (Bargagli, 2005).

Il termine Antartide deriva dal greco *antarktikós* (ἀνταρκτικός) e significa territorio opposto all'Artide. Si considerano appartenenti a questo continente tutte le terre poste al di sotto dei 60° di latitudine Sud; di queste, circa il 98% è coperto in maniera permanente da ghiaccio, mentre il restante 2% è rappresentato dalle zone costiere deglacciate (R. Bargagli, 2005; Figura 1.2).

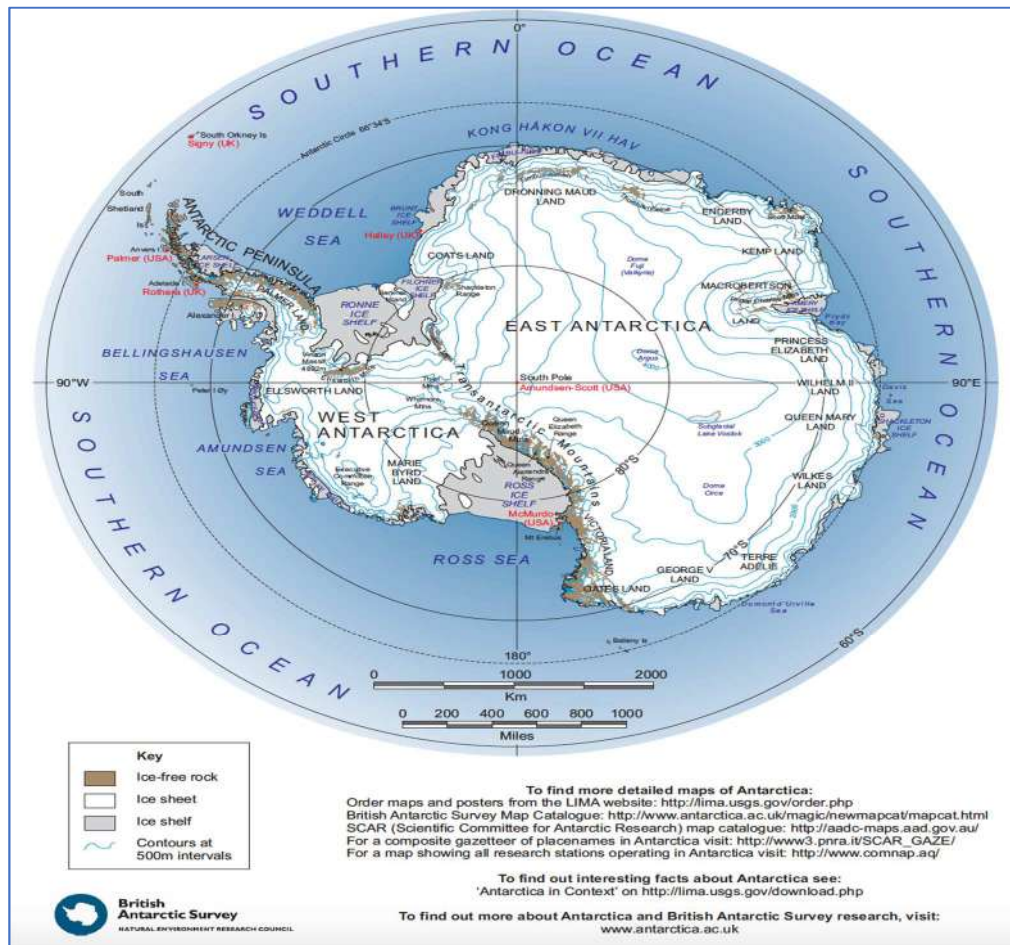


Figura 1.2: Mappa fisica dell'Antartide (fonte: *British Antarctic Survey*).

Geograficamente il continente è diviso in due aree dalla catena dei Monti Transantartici (Figura 1.2). L'Antartide Orientale (*East Antarctica*) risulta dominato da strette valli nelle zone costiere e da ripidi rilievi che crescono fino a formare, nella parte centrale del continente, un altipiano denominato *plateau* antartico. L'Antartide Occidentale (*West Antarctica*) è invece rappresentato dalla porzione di continente che si affaccia sull'Oceano Pacifico e in questa zona

viene solitamente inclusa anche la Penisola antartica. Quest'ultima ha caratteristiche che la diversificano dal resto del continente in quanto presenta condizioni climatiche meno rigide (Sancho *et al.*, 2017). A queste porzioni di territorio si aggiungono le cosiddette isole sub-antartiche racchiuse tra la Convergenza antartica² (posta ad una latitudine di 50° Sud) e il Circolo polare antartico (Convey *et al.*, 2009).

Il clima dell'Antartide è reso unico da diversi fattori, di tipo astronomico e topografico, quali l'elevata radiazione solare incidente, la notevole distanza dal sole durante l'estate australe ed una perdita di calore nella bassa troposfera dovuta principalmente all'altitudine media del continente (2300 m). Questi aspetti si manifestano sul clima antartico rendendo il continente uno dei luoghi più freddi ed inospitali del pianeta (Bargagli, 2005; Zavatti, 2008). L'Antartide, tra le terre emerse, è infatti il continente più freddo, con temperature medie rilevate che variano dai -50°C nelle zone interne, ai -20°C nelle zone costiere (Bargagli, 2008; J.P.F. Fortuin; J.Oerlemans, 1990).

In Figura 1.3 sono riportate le temperature registrate in alcune località antartiche, si nota come le zone costiere siano più temperate rispetto alle aree interne, principalmente a causa dell'effetto mitigante degli oceani.

² Si tratta di una barriera naturale formata dalle acque fredde e dense provenienti da Nord che sprofondano sotto le acque temperate sub-antartiche che si muovono verso Sud. Queste masse d'acqua non sono miscibili tra loro dato che hanno diversa salinità, temperatura e densità. Per queste caratteristiche i venti deviano queste masse d'acqua in due correnti separate e parallele. La Convergenza antartica, quindi, rappresenta una barriera ecologica insormontabile che crea alla sua interfaccia due ecosistemi ben distinti (Bargagli, 2005).

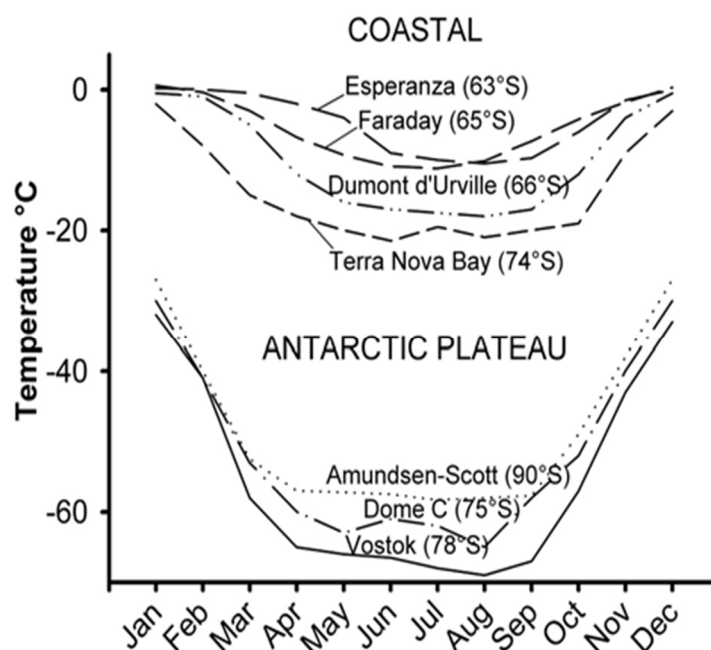


Figura 1.3: Temperatura media mensile in diverse località antartiche poste a differenti latitudine e altitudini (Bargagli, 2005).

Le basse temperature che caratterizzano il continente raffreddano l'aria antartica, di per sé già povera di vapore acqueo e aerosol, influenzando così la presenza di nuvole e di precipitazioni, che avvengono con modalità sito-specifiche dovute alla diversità climatica locale (Barry e Chorley, 2003). Nelle zone costiere le precipitazioni sono associate a nuvole sottili, formate dalla bassa pressione presente e si ipotizza che il loro meccanismo di formazione sia dovuto all'arrivo di masse d'aria fredde spinte dai venti catabatici³ (Bargagli, 2005). Nel *plateau*, invece, le precipitazioni sono dovute alla presenza di molecole d'acqua nell'aria che, a causa delle basse temperature, cristallizzano trasformandosi in neve. Inoltre, si assiste qui al fenomeno del *diamond dust*, un particolare tipo di nube costituita da cristalli di ghiaccio che si forma al suolo in condizioni di cielo limpido o parzialmente coperto.

Classiche piogge si registrano solo nella stagione estiva e limitatamente alla zona coincidente con la Penisola antartica orientale (Bargagli, 2005). Nonostante il continente sia quasi

³ Sono venti di grande intensità che si generano a causa della forte inversione termica presente sulla superficie del continente. Tali venti spirano dalle zone interne verso le zone costiere raggiungendo notevoli velocità (Bargagli, 2005).

totalmente coperto da neve e ghiaccio, esso è assimilato ad un deserto dato che il tasso annuo di precipitazioni è equiparabile a quello del Deserto del Sahara (Bargagli, 2005). In Antartide, infine, è assente una completa stagionalità, in quanto sono presenti solo due stagioni: estate e inverno, caratterizzate rispettivamente dalla presenza e dall'assenza del sole per tutto l'arco della giornata.

Il trasporto atmosferico in Antartide è determinato dai *patterns* di circolazione unici presenti sul continente e negli oceani che lo circondano (Argentini *et al.*, 2005; Grannas *et al.*, 2013; Legrand *et al.*, 2017). I frequenti cicloni che solcano gli oceani antartici hanno un'intensità tale da interrompere il flusso costituito dai venti catabatici, portando molta aria umida e ricca di composti di origine marina nel continente (Stohl e Sodemann, 2010). Per quanto riguarda il trasporto proveniente da altri continenti, Stohl e Sodemann (2010) sottolineano come polveri, ceneri e prodotti da *biomass burning* rinvenuti in Antartide provengano per lo più dal Sud America e, in minima parte, da Australia e Sud Africa. In aggiunta ai fenomeni troposferici sopramenzionati, di origine prevalentemente australe, gli stessi autori hanno evidenziato come il *plateau* antartico, data la sua elevata altitudine, risenta di fenomeni di trasporto che coinvolgono masse d'aria proveniente dalla stratosfera, originatesi nell'Emisfero boreale (Stohl e Sodemann, 2010).

In Antartide sono presenti due ecosistemi, uno terrestre e uno marino. La componente terrestre risulta assai povera in numero di specie e limitata per lo più alle aree costiere deglacciate. Le specie animali che vivono in quest'area posseggono lunghi cicli vitali e bassi tassi di crescita, sviluppandosi solamente durante l'estate australe (Bargagli, 2008). Nella Penisola antartica e nelle isole sub-antartiche il clima più mite permette invece lo sviluppo di organismi e piante nei suoli, mentre le acque interne supportano comunità planctoniche e organismi bentonici (Bargagli, 2008). Al contrario, l'ecosistema marino antartico è florido di specie rispetto a quello terrestre (Aronson *et al.*, 2011; Bargagli, 2008).

Per quanto riguarda la presenza umana e la ricerca in Antartide, l'avvistamento del continente da parte di una spedizione russa nei primi anni dell'Ottocento costituisce uno dei primi

segnali di presenza umana nel continente antartico. Nei decenni successivi l'esplorazione si è limitata alle sole coste, guidata da scopi di tipo economico quali la caccia a foche e balene (Tin *et al.*, 2009; Zavatti, 2008). Le prime spedizioni a carattere puramente scientifico hanno avuto inizio soltanto tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento, tra le quali vanno menzionate le note spedizioni di Roald Amundsen e Robert Falcon Scott che avevano l'obiettivo di raggiungere il Polo Sud (Zavatti, 2008).

Nel luglio del 1957 venne indetto l'anno geofisico internazionale (IGY, *International Geophysical Year*) e in Antartide si assiste all'installazione di molte stazioni scientifiche. Attualmente le basi di ricerca sono circa una quarantina, dislocate in aree costiere e interne, a carattere più o meno temporaneo (Bargagli, 2008; Langway, 2008). Il successo dell'IGY ha posto le basi per la nascita dello SCAR (*Scientific Committee on Antarctic Research*) e del Trattato antartico (il cui testo completo è disponibile al sito <https://www.ats.aq/e/ats.htm>), in cui è stato definito l'assetto politico del continente. Questo strumento legislativo ha imposto ai Paesi firmatari la rinuncia ad ogni rivendicazione di sovranità territoriale, allo sfruttamento economico e all'utilizzo per scopi bellici del territorio antartico, sospendendo, di fatto, ogni tipo di attività militare (*Antarctic Treaty*, 1959).

Oggi giorno la presenza umana in Antartide è limitata al personale scientifico e di supporto presente nelle basi di ricerca, e ad una certa forma di turismo limitata soprattutto alla Penisola antartica (Tin *et al.*, 2009). Nonostante la presenza umana sia limitata, i segnali lasciati da essa sono comunque ben tangibili (Aronson *et al.*, 2011; Bargagli, 2005; Frenot *et al.*, 2005; Hale *et al.*, 2008; Sjöling e Cowan, 2000; Subhavana *et al.*, 2019; Tin *et al.*, 2009). La presenza umana ha indubbiamente introdotto fonti di contaminazione locale di una certa rilevanza e dallo studio dei *patterns* e dei *trends* spaziali e temporali di tale contaminazione è possibile distinguere il contributo locale rispetto a quello prodotto dal LRAT (Bargagli, 2005; 2008; Subhavana *et al.*, 2019).

1.1.2 Dome C

Il sito di Dome C (latitudine 75°06' Sud, longitudine 123°21' Est) si trova nell'Antartide Orientale, ad una quota pari a 3233 m s.l.m., a circa 11000 km dalla costa (Figura 1.4). Situato pressoché sulla sommità del *plateau* Antartico, Dome C, chiamato anche Dome Circe, Dome Charlie o Dome Concordia, non risente dei venti catabatici che spazzano le zone costiere del continente (Stauffer *et al.*, 2004).

In quest'area, lo spessore della calotta glaciale è di circa 3200 m, la temperatura media registrata è pari a -54.5°C, con una media di precipitazioni di 25.0 kg m⁻² y⁻¹, valore che corrisponde ad un accumulo annuo di neve al suolo pari a circa 7.4 cm (Argentini *et al.*, 2005). Queste particolari condizioni rendono l'area di Dome C un laboratorio a cielo aperto in cui compiere studi multi- e inter-disciplinari.

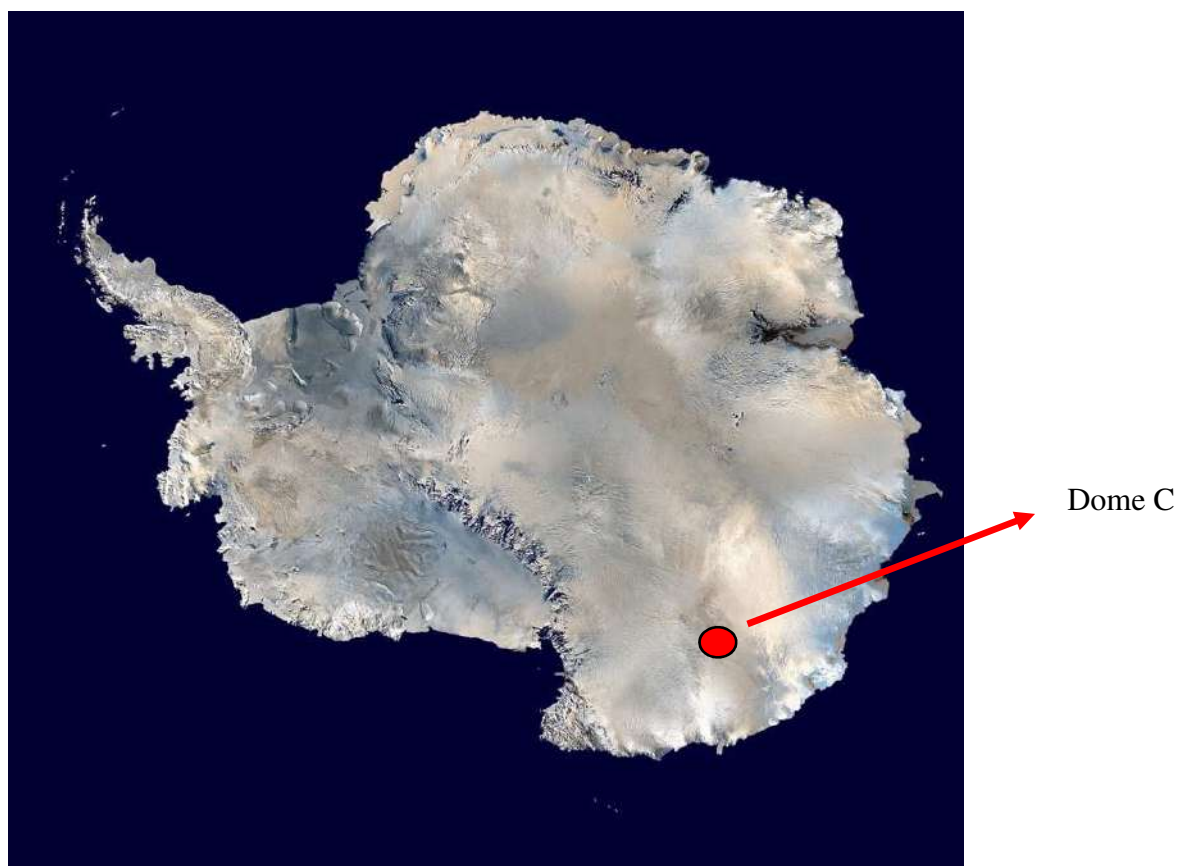


Figura 1.4: La posizione di Dome C nel continente Antartico visto da satellite (fonte: SCAR, *Scientific Committee on Antarctic Research*).

Gli studi effettuati a Dome C riguardano la fisica e la chimica dell'atmosfera, le ricostruzioni paleoclimatiche, la glaciologia come la sismologia, il geomagnetismo e la medicina. Questa località, inoltre, è stata selezionata come sito di perforazione per il progetto EPICA (*European Project for Ice Coring in Antarctica*), nel quale è stata estratta una carota di ghiaccio dalla calotta antartica fino a raggiungere la profondità di -3270.20 m, a soli 5 m di distanza dal substrato roccioso (*bedrock*). Grazie ai campioni di ghiaccio del progetto EPICA è stato possibile ricostruire le variazioni climatiche avvenute nel Pianeta Terra fino a 800'000 anni fa (EPICA, n.d.). Noto alla comunità scientifica sin dagli Anni '60 del Novecento, Dome C è stato oggetto di numerose indagini come testimoniano gli studi effettuati da Jouzel (2013), Delmas *et al.* (1985) e Langway (2008).

1.1.2.1 La base Concordia e la presenza umana

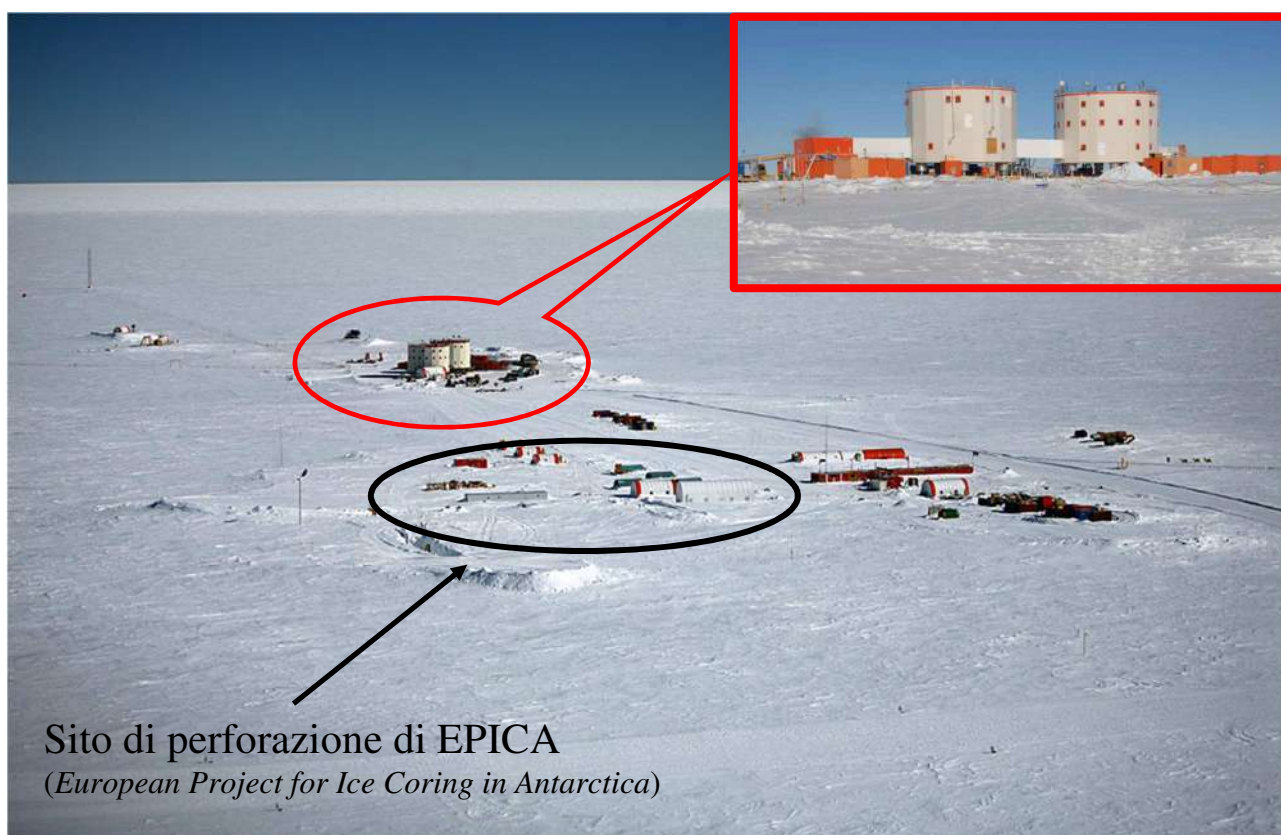


Figura 1.5: Visione dell'area di Dome C e delle infrastrutture nei pressi della base Concordia. Sulla destra dell'immagine uno *zoom* della struttura principale (fonte: ENEA, Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente, e www.newsdaipoli.com).

Presso Dome C ha sede la stazione di ricerca italo-francese Concordia (Figura 1.5), frutto di un accordo di cooperazione stipulato nel 1993 tra l'Istituto Polare Francese Paul Émile Victor (IPEV, *Institut polaire français Paul Émile Victor*) e l'ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente). Nel 1996 si ha la prima vera installazione scientifica, attiva solo durante il periodo estivo, con lo scopo di fornire supporto tecnico-logistico al progetto EPICA. A partire dal 2005, con la conclusione del progetto, la stazione temporanea assume carattere permanente (PNRA, Programma Nazionale di Ricerche in Antartide, 2006).

La base di ricerca Concordia è formata da due edifici cilindrici costruiti in carpenteria metallica e rivestiti da pannelli altamente isolanti, in grado di resistere al freddo estremo e ad un'elevata escursione termica che può raggiungere anche i 100°C (Figura 1.6). A fianco ai due edifici principali prendono posto le strutture che contengono i servizi a supporto della base quali: generatori elettrici, caldaie ed un impianto di smaltimento delle acque reflue (ENEA UTA *et al.*, 2016).



Figura 1.6: Edifici principali della base di ricerca Concordia. In alto a sinistra si può notare lo scheletro metallico di cui è formata la struttura (fonte: ENEA, Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente, e MNA, Museo Nazionale dell'Antartide).

1.2 Matrice studiata

Il presente lavoro di tesi si propone di indagare il profilo di distribuzione di composti organici di varia natura all'interno di una carota di ghiaccio prelevata a Dome C e datata al 1795 (Pizzini *et al.*, 2017a). Nei paragrafi successivi verranno descritte le caratteristiche generali della matrice indagata e verrà riportato un breve *excursus* riguardante la glaciologia antartica e lo stato dell'arte sulle analisi di POPs nelle carote di ghiaccio antartiche.

1.2.1 Caratteristiche generali della matrice ghiaccio

Il ghiaccio è uno dei più antichi minerali conosciuti e in natura si manifesta sotto diverse forme quali brina, chicchi di grandine, *permafrost*, neve, ghiaccioli e cristalli di varie dimensioni e configurazioni (Faria *et al.*, 2014a; Marshak, 2015; Figura 1.7). Associare il ghiaccio ad un minerale appare anomalo, ma analizzandone il processo di formazione si notano molti punti in comune con i processi che concorrono alla formazione di rocce sedimentarie e metamorfiche. Dal punto di vista sedimentario, infatti, il ghiaccio è il prodotto finale del deposito di nevicate successive. Così come una roccia sedimentaria è frutto di un insieme di minerali che si sono depositati nel tempo, allo stesso modo una carota di ghiaccio non è altro che l'insieme di successive nevicate (Fischer, n.d.).



Figura 1.7: Fiocco di neve visto al microscopio (fonte: <https://picswe.net/pics/snowflake-snow-57.html>).

La neve depositandosi al suolo porta con sé, inglobandoli nella struttura del fiocco di neve, diversi composti chimici presenti in atmosfera, sia in forma gassosa, sia in forma particolata adesi o adsorbiti all'aerosol. I vari fiocchi di neve rappresentano quindi, in modo indiretto, una fotografia istantanea che riflette le condizioni fisiche e la composizione chimica presente in atmosfera al momento della loro formazione (Barry e Chorley, 2003; Delmas, 1994; Jouzel, 2013; Legrand e Mayewski, 1997).

In Figura 1.8 viene schematizzato il meccanismo tramite cui i composti presenti in atmosfera si depositano grazie alla neve, che risulta un ideale mezzo di trasferimento per le varie molecole tra atmosfera e superficie, che avviene mediante due meccanismi principali:

1. Deposizione umida (*wet deposition*): meccanismo tramite cui l'aerosol viene depositato al suolo in assenza di precipitazioni atmosferiche (Barry e Chorley, 2003);
2. Deposizione secca (*dry deposition*): tutti i processi di rimozione con i quali i composti chimici giungono al suolo attraverso l'intervento diretto di precipitazioni come pioggia, neve, nebbia e nuvole (Barry e Chorley, 2003).

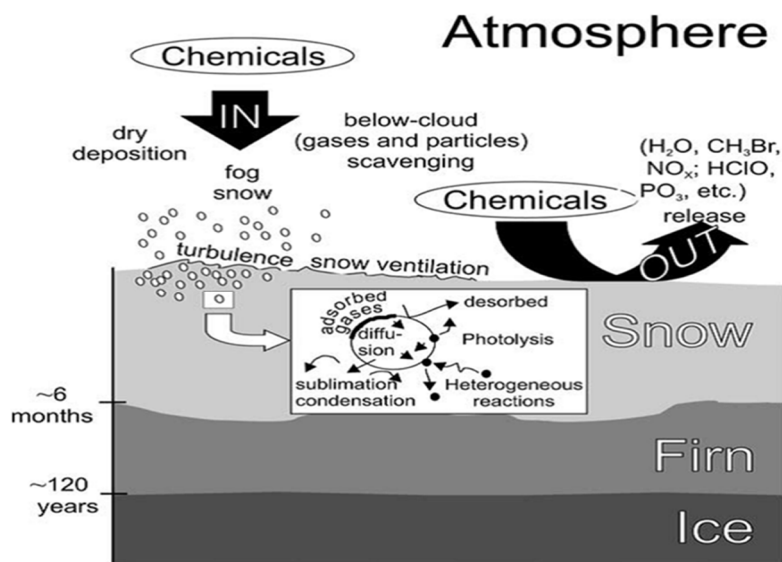


Figura 1.8: Meccanismo di trasferimento e scambio atmosfera-superficie dei composti chimici (Bargagli, 2008).

Dal punto di vista metamorfico gli strati di neve superiori esercitano un notevole peso ed elevata pressione sugli strati inferiori che, di conseguenza, si trasformano in ghiaccio (Barry e Gan, 2011; Marshak, 2015; Singh, V.P.; Singh, P.; Haritashya, 2011). Durante questo processo i fiocchi di neve, ricristallizzando, perdono gran parte dell'aria presente nel loro intorno, originando così nuove strutture. Il passaggio neve-ghiaccio non è immediato, ma avviene attraverso uno stadio di transizione tra questi due materiali noto come *firn*, visivamente assimilabile a zucchero bagnato, durante un processo noto come firnificazione (Faria *et al.*, 2014b, 2014a).

Lo strato di *firn* ha delle marcate caratteristiche che lo differenziano rispetto agli strati superiori di neve e a quelli inferiori di ghiaccio, prima tra tutte la densità. Il *firn* ha, infatti, una densità che varia tra i 400 e gli 830 kg m⁻³, mentre la neve ha una densità compresa tra 50 e 400 kg m⁻³, in funzione del suo grado di compattazione. Il ghiaccio, infine, presenta densità superiori a 830 kg m⁻³ (Cuffey e Paterson, 2010). Il passaggio da *firn* a ghiaccio avviene quando gli spazi tra i cristalli, in cui aria e acqua erano in precedenza libere di circolare, vengono chiusi per effetto della pressione degli strati superiori (Figura 1.9) in un processo fisico noto come *pore close-off* (Barry e Gan, 2011; Cuffey e Paterson, 2010; Dreyfus *et al.*, 2010; Marshak, 2015; Singh, V.P.; Singh, P.; Haritashya, 2011). Da questo momento in poi inizia a formarsi il cosiddetto ghiaccio glaciale (*glacier ice*) e, in seguito alla chiusura dei pori, le bolle d'aria e, conseguentemente, le impurità e i composti chimici presenti in forma gassosa, vengono inglobate all'interno della matrice ghiaccio. La profondità a cui avviene il passaggio da *firn* a ghiaccio non è sempre costante, ma varia in modo sito-specifico (Cuffey e Paterson, 2010; Extier *et al.*, 2018; Herron e Langway, 1980).

È necessario puntualizzare che, in origine, il termine *firn* era impiegato in ambito continentale, riferendosi con esso alla neve che avesse superato l'estate senza trasformarsi in ghiaccio. In seguito l'uso di questo termine è stato esteso anche in ambito polare riferendosi a neve che, in assenza di fenomeni di scioglimento superficiale, risulta alterata (Cuffey e Paterson, 2010).

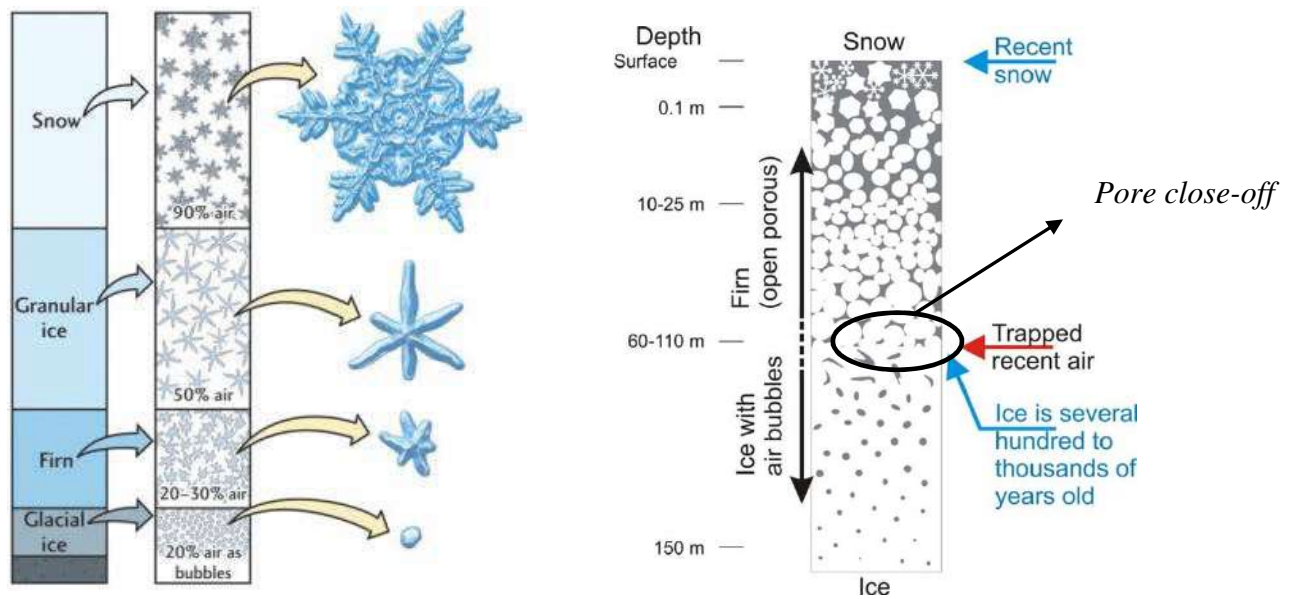


Figura 1.9: Successione degli strati da neve a ghiaccio e zona di *pore close-off*. Si nota come, passando da neve a ghiaccio, la percentuale d'aria diminuisca sensibilmente (fonte: <http://www.iceandclimate.nbi.ku.dk>).

Riassumendo, lungo il profilo di una carota glaciale si possono distinguere tre tipologie di materiali:

1. Neve nello strato superficiale;
2. *Firn* nello strato intermedio;
3. Ghiaccio nello strato inferiore.

La Figura 1.10 mostra quattro sezioni, a diversa profondità, di una carota glaciale. Si nota come, all'aumentare della profondità, i cristalli siano sempre più vicini tra loro.

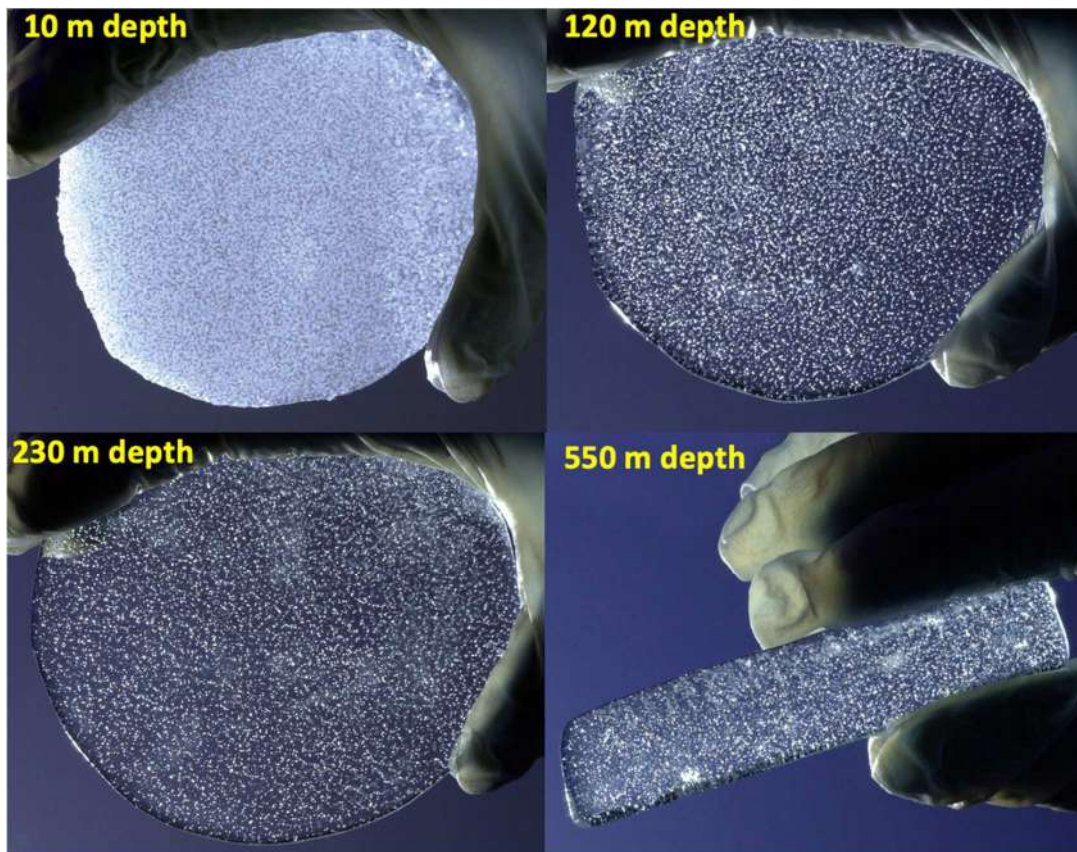


Figura 1.10: Sezioni di ghiaccio a varie profondità. Si nota come, all'aumentare della profondità, le bolle d'aria vengono inglobate nella matrice e non siano più libere di diffondere tra i vari strati (fonte: R. Piazza).

L'accumularsi dei vari strati di neve nel corso degli anni, e la successiva loro trasformazione in ghiaccio, va a costituire un *record* continuo dove sono registrate molteplici informazioni relative all'atmosfera presente al momento della formazione del fiocco di neve. Tra queste le più comuni sono la temperatura, la composizione chimica dell'atmosfera, l'attività vulcanica e solare (Blunier *et al.*, 2007). Il ghiaccio viene studiato tramite l'analisi di *carote* (Figura 1.11): cilindri di varia lunghezza e diametro ottenuti tramite perforazione di ghiacciai o di calotte polari. Le carote di ghiaccio vengono estratte tramite un apposito strumento noto come *carotiere* (Figura 1.12), formato da un corpo cilindrico che presenta, sulla sommità, una testa composta da lame che, entrando in azione, vanno ad incidere la superficie ghiacciata. Col procedere della perforazione il campione viene alloggiato nel corpo cilindrico del carotiere e poi recuperato.



Figura 1.11: Carota di ghiaccio pronta per essere processata (fonte: <http://www.iceandclimate.nbi.ku.dk>).



Figura 1.12: Operatore con carotiere meccanico e particolari di dettaglio (fonte: <http://artico.itd.cnr.it/index.php/carotatore-e-modello-di-carota-di-ghiaccio> e Sciences *et al.*, 2010).

I carotieri per ghiaccio sono simili, dal punto di vista progettuale, a quelli impiegati per i sedimenti e si dividono in due tipologie: ad azione meccanica e ad azione elettromeccanica (Cohen e Zacny, 2009). I primi sono azionati manualmente dall'operatore e vengono solitamente impiegati per ghiacciai continentali, dato che la profondità che possono raggiungere è limitata (Sciences *et al.*, 2010; Figura 1.12). I carotieri ad azione elettromeccanica, invece, vengono impiegati per estrarre carote di ghiaccio superiori ai 30 metri di lunghezza (Schwikowski *et al.*, 2014; Figura 1.13). Impiegando quest'ultima tipologia di carotieri sono state ottenute carote di ghiaccio di notevole lunghezza ed età quali quelle prelevate presso la stazione di ricerca russa Vostok (lunghezza: 3623 m, età: 420'000 anni), e quella relativa al progetto EPICA (Petit *et al.*, 1999; Pol

et al., 2014).



Figura 1.13: Impiego in campo di un carotiere ad azione elettromeccanica (fonte: www.icecores.org).

Nella perforazione di carote di notevole lunghezza (anche alcuni km) è abitudine immettere nel foro dei fluidi (solitamente miscele di acqua/etanolo o acqua/glicole etilenico, idrocarburi non aromatici, prodotti petroliferi e, in passato, anche Freon[®]) al fine di mantenere il foro di perforazione aperto. Giungendo a notevoli profondità, infatti, le pareti di ghiaccio laterali esercitano notevoli pressioni sul foro che, in assenza del fluido, andrebbe incontro a chiusura (Cohen e Zacny, 2009). L'immissione di tali fluidi ha, però, lo svantaggio di contaminare il campione estratto (Giorio *et al.*, 2018).

1.2.2 Il ghiaccio come archivio ambientale

Come accennato precedentemente, una carota di ghiaccio viene considerata un archivio ambientale dato che la sua analisi chimica può essere paragonata alla lettura di un libro, in cui è raccontata la storia climatica del nostro Pianeta (Faria *et al.*, 2014a; Gałuszka *et al.*, 2017). Alla pari del sedimento, il ghiaccio viene considerato una matrice di tipo conservativo. Ciò significa che i contaminanti, una volta intrappolati in esso, non sono più mobili a meno che il ghiaccio non

vada incontro a fenomeni di scioglimento. Selezionando opportuni indicatori e parametri, la sua analisi stratigrafica permette di:

- Effettuare ricostruzioni paleoclimatiche analizzando la composizione dei gas intrappolati nelle bolle d'aria. Dallo studio della variazione di isotopi stabili, quali ossigeno e deuterio, è possibile ricostruire come la temperatura sia variata nel passato (Blunier *et al.*, 2007; Extier *et al.*, 2018);
- Individuare, ove possibile, variazioni stagionali o annuali di alcuni parametri di interesse ambientale (Delmas, 1992; Legrand e Mayewski, 1997);
- Studiare la distribuzione di composti chimici a livello globale e capire come questa sia mutata nel tempo, al fine di definirne un *trend* temporale di distribuzione e accumulo (Legrand *et al.*, 2014);
- Verificare l'effettiva applicazione e bontà di alcune decisioni politiche, quali la Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti, il Trattato antartico e la messa al bando di composti tossici come il piombo dalle benzine (Vallelonga *et al.*, 2005).

In Figura 1.14 viene mostrata la suddivisione della sezione di una carota di ghiaccio in funzione della tipologia di studi da compiere sul campione.

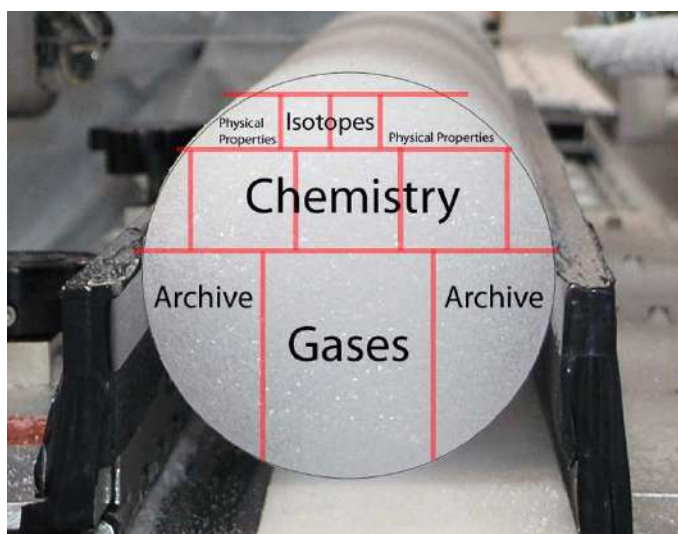


Figura 1.14: Sezione di una carota di ghiaccio e tipologia di informazioni che si possono ricavare da un suo sub-campionamento (fonte: <http://icecores.org/>).

In relazione alla lunghezza del campione estratto, l'analisi di una carota glaciale permette di esplorare un *range* temporale molto esteso, riportando informazioni puntuali relative al luogo dove si è campionato (Singh, V.P.; Singh, P.; Haritashya, 2011). Dato che i composti contenuti nel ghiaccio, per i motivi descritti nei paragrafi precedenti, sono strettamente connessi con la composizione atmosferica, le carote glaciali sono degli archivi ambientali unici in grado non solo di descrivere le variazioni climatiche avvenute nel passato, ma anche di permettere una migliore elaborazione di modelli climatici previsionali per il futuro (Abram *et al.*, 2013; Lewis e Maslin, 2015). Per questo scopo, l'Antartide e, in particolare, il suo *plateau* rappresentano un luogo ideale dove poter estrarre campioni che coprano lunghe serie temporali (Jouzel, 1993; Tison *et al.*, 2015).

Attualmente la comunità scientifica ritiene, in seguito ad indagini e prospezioni geologiche, che il sito di Little Dome C, posto a circa 40 km dalla base italo-francese Concordia, sia idoneo per estrarre carote di ghiaccio databili a 1.6 milioni di anni fa (Parrenin *et al.*, 2017; Young *et al.*, 2017). Tale progetto, denominato *Beyond EPICA Oldest Ice*, vede il *team* di ricerca italiano giocare un ruolo di prim'ordine all'interno di tale ricerca (<https://www.italiantartide.it/beyond-epica-oldest-ice/>).

1.2.2.1 La glaciologia antartica

La glaciologia è la scienza che studia i ghiacciai e la loro dinamica di formazione e di movimento. Si tratta di una scienza interdisciplinare che include le scienze della terra, la chimica, la biologia, l'ecologia, la climatologia e la meteorologia (Barry e Gan, 2011). In ambito antartico la glaciologia trova impiego diretto nell'analisi di carote di ghiaccio con lo scopo di effettuare studi paleoclimatici e studi retrospettivi di contaminazione.

Storicamente il primo carotaggio in Antartide viene fatto risalire al 1949-1952, alla perforazione effettuata durante la spedizione denominata NBSAE (*Norwegian-British-Swedish Antarctic Expedition*) nella Terra della Regina Maud (Antartide Orientale), che ha permesso di ottenere una carota di ghiaccio della lunghezza di circa 100 m.

In seguito all'indizione nel 1957 dell'IGY, sono state svolte numerose perforazioni in tutta la calotta Antartica, come indicato da Langway in *The history of early polar ice cores* (2008). Come sottolineato dall'autore e da Jouzel (2013), sin dal 1950 i progressi in questo campo sono stati notevoli, sia dal punto di vista tecnologico, sia delle informazioni ricavate.

In principio le analisi chimiche, condotte su carote antartiche, si sono focalizzate sullo studio della loro componente inorganica, con il fine di individuare dei *proxies*⁴ da impiegare in studi a carattere paleoclimatico (Cronin, 2009; Ruddiman, 2014). In seguito, grazie al progresso tecnologico, anche la componente organica è stata indagata ma oggi la letteratura riguardante lo studio di composti organici nelle carote glaciali antartiche risulta ancora scarsa se comparata agli studi di carattere inorganico. I motivi di tale lacuna sono da ricercarsi nei grandi volumi di campione richiesti dalle analisi organiche e nei bassi livelli di concentrazione in cui gli analiti organici sono presenti nell'area antartica. Questi due aspetti impongono alla comunità scientifica lo sviluppo di opportune metodologie e di protocolli di analisi che tentino di ovviare a tali criticità.

In Figura 1.15 sono indicate le principali perforazioni effettuate in Antartide a partire dal 1950. Le più note, dal punto di vista scientifico, sono quelle svolte presso la base Vostok e quelle relative al progetto EPICA (siti di Dome C e Terra della Regina Maud; Extier *et al.*, 2018; Jouzel, 2013; Langway, 2008; Petit *et al.*, 1999; Stauffer *et al.*, 2004).

⁴ In paleoclimatologia con il termine *proxy* si fa riferimento alla misura di diversi parametri (di tipo chimico, biologico e fisico) condotte su archivi ambientali, con lo scopo di ricostruire in modo indiretto il clima del passato. Un esempio di *proxy* è rappresentato dalla misura del rapporto di alcuni isotopi stabili quali D/H, ¹⁸O/¹⁶O, utili a ricostruire la temperatura presente nelle epoche passate (Cronin, 2009).

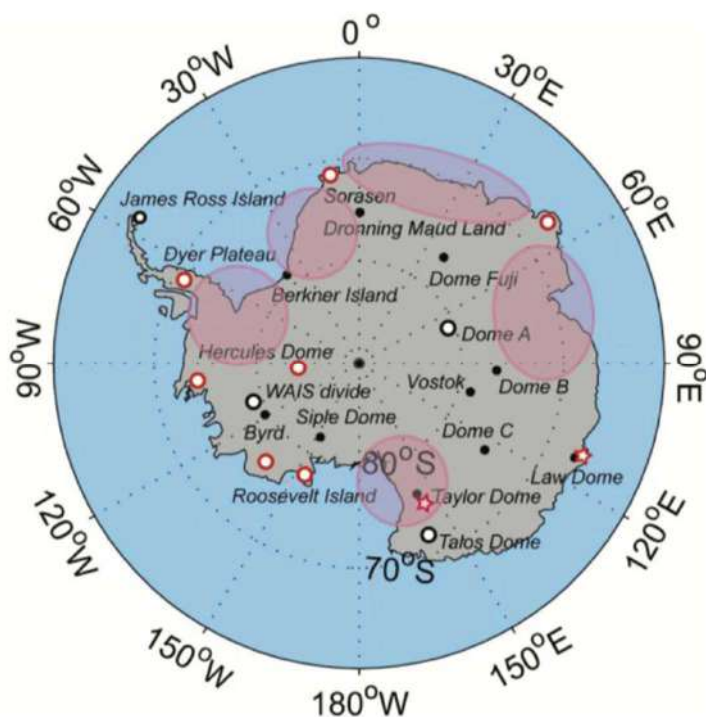


Figura 1.15: Perforazioni effettuate in Antartide a partire dal 1950 (Jouzel, 2013).

1.2.2.2 Metodi di datazione di una carota di ghiaccio

Datate una carota di ghiaccio significa assegnare alla sua lunghezza un preciso intervallo temporale ed una datazione rigorosa ed accurata è necessaria nell'effettuare studi di ambito glaciologico. L'assegnazione di un intervallo temporale ad una carota di ghiaccio avviene sostanzialmente tramite tre diverse tecniche, tutte basate sulla stima del tasso di deposizione annuale della neve.

1. Tecniche stratigrafiche

L'applicazione di metodi stratigrafici consente di valutare la variazione in un breve intervallo temporale, solitamente stagionale o annuale, di alcuni parametri chimico-fisici quali la composizione di alcuni isotopi stabili e la concentrazione di ioni o molecole presenti nelle neve (Kreutz e Koffman, 2013). Le specie chimiche più comunemente impiegate in quest'ambito sono Ca^{2+} , Na^+ , H_2O_2 e specie acide quali NO_3^- , SO_4^{2-} e acido metansolfonico (Legrand e Mayewski, 1997). All'interno dei metodi stratigrafici viene

inclusa anche la stima di alcune proprietà fisiche della neve quali la sua densità (Legrand e Mayewski, 1997). In Figura 1.16 si nota la differenza tra i depositi estivi di neve, di colore chiaro, rispetto a quelli invernali, di colore scuro.

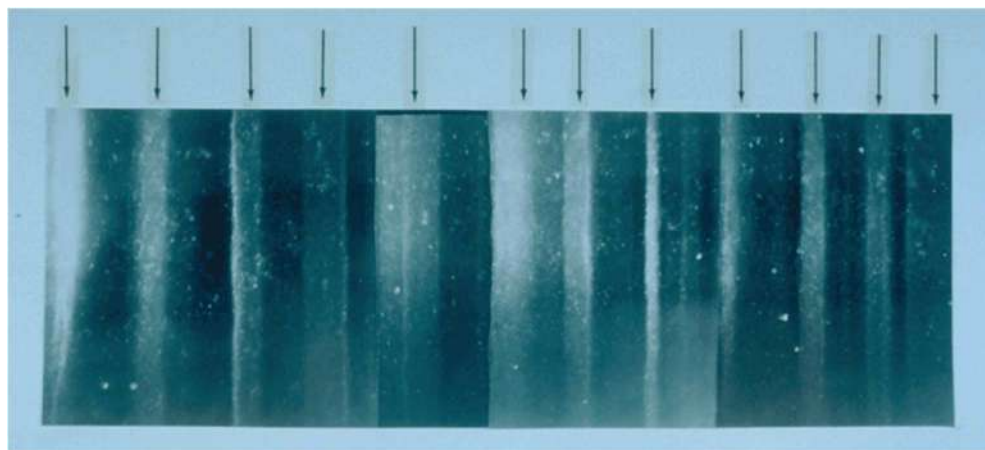


Figura 1.16: Sezione di una carota di ghiaccio. Le frecce fanno riferimento al periodo estivo di deposizione (fonte: <http://www.antarcticglaciers.org/>).

Il vantaggio nell'impiego di queste metodiche risiede nella mancanza di richiesta di particolari precauzioni atte a prevenire la contaminazione del campione. Al contrario, un limite è rappresentato dai processi di diffusione che possono avvenire negli strati superiori della carota, mentre in quelli inferiori il profilo risulta compresso rendendo così le variazioni stagionali difficilmente distinguibili. Ciononostante, nelle aree interne dell'Antartide e in siti caratterizzati da bassi tassi di deposizione della neve (inferiori a $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), le variazioni stagionali non sono comunque apprezzabili (Delmas, 1994; Legrand e Mayewski, 1997).

2. Impiego di *markers* specifici

Questa tipologia di metodiche sfrutta l'utilizzo di traccianti, legati ad eventi atmosferici perturbativi accaduti nel passato e ben documentati, utili come orizzonti diagnostici nel processo di datazione.

I *markers* maggiormente impiegati fanno riferimento a:

- *Eventi vulcanici ad elevata intensità*

Questi fenomeni proiettano in atmosfera una notevole quantità di materiali in forma solida, particolata e gassosa. In seguito alle precipitazioni, i prodotti dell'attività vulcanica si depositano sulla superficie nevosa, creando uno strato con un'impronta chimica singolare rispetto agli strati adiacenti (Abbott e Davies, 2012; Cole-Dai *et al.*, 1997; Delmas *et al.*, 1985; Fuoco *et al.*, 2012; Jones e Bradley, 1992; Legrand e Mayewski, 1997; Legrand e Wagenbach, 1999; Newhall e Self, 1982; Oppenheimer, 2003; Stenni *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 2006; Zielinski, 2000). In Figura 1.17 si può apprezzare visivamente la presenza di un deposito di ceneri vulcaniche all'interno di una carota di ghiaccio.

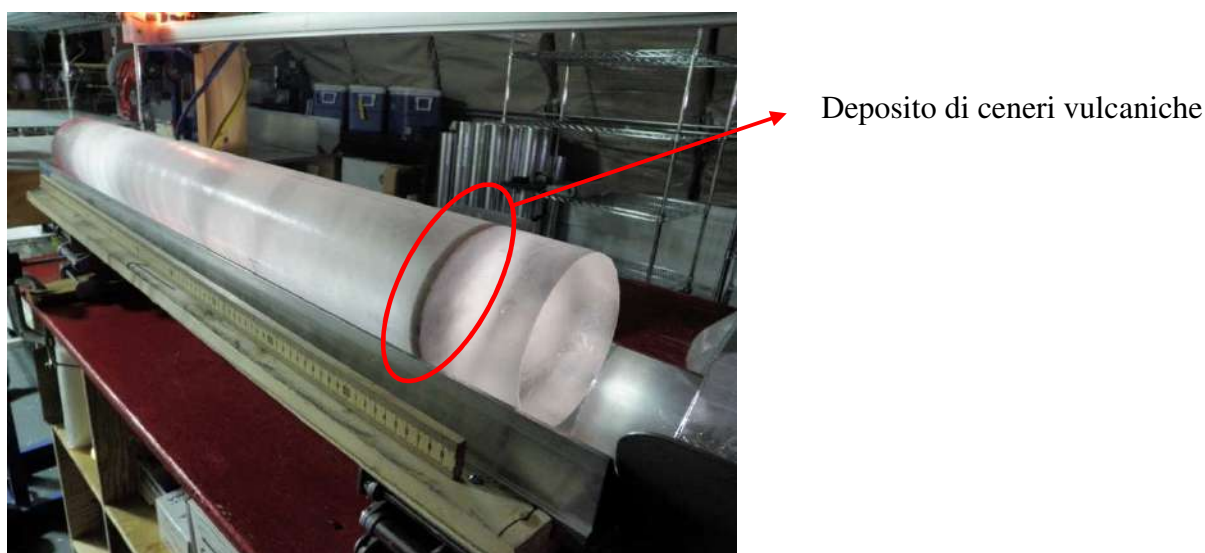


Figura 1.17: Carota di ghiaccio in cui è ben visibile il deposito di ceneri vulcaniche rappresentato dalla banda nera (fonte: <https://icecores.org/about-ice-cores>).

Come accennato, gli eventi vulcanici emettono in atmosfera una gran quantità di composti sia organici, sia inorganici (Aiuppa *et al.*, 2005; Bobrowski *et al.*, 2007a; Stracquadanio *et al.*, 2003; Tassi *et al.*, 2015, 2013). Si stima che l'eruzione del vulcano Tambora, avvenuta nell'isola di Sumbawa in Indonesia nel 1815, abbia prodotto una quantità di zolfo compresa tra i 34 e 114 Tg ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$), lasciando una impronta indelebile nei ghiacci di entrambi i poli (Delmas *et al.*, 1985; Legrand

e Delmas, 1987; Legrand e Wagenbach, 1999). Lo strato di ceneri deposte dall'eruzione del Tambora, noto come *Tambora reference layer*, offre un punto di partenza per poter ricostruire il tasso medio di accumulo della neve negli ultimi 200 anni anche in località, come il *plateau* antartico e l'Antartide Orientale, dove l'accumulo di neve è limitato (Delmas, 1994; Legrand e Delmas, 1987; Legrand e Mayewski, 1997).

- *Radioisotopi*

È possibile determinare nella stratigrafia delle carote glaciali la presenza di radioisotopi collegati a eventi/incidenti nucleari come quelli svolti in alcune isole del Pacifico dopo la Seconda Guerra Mondiale (operazione *Crossroads* nell'Atollo di Bikini del 1946) e il disastro di Černobyl' nel 1986 (Abram *et al.*, 2013; Kreutz e Koffman, 2013; Legrand e Mayewski, 1997; Wolff, 1990).

- *Fenomeni naturali*

Variazioni della concentrazione dell'isotopo 10 del berillio rappresentano un *proxy* di attività solare. Il ^{10}Be , infatti, è prodotto dalle collisioni per spallazione dei raggi cosmici con ossigeno e azoto e la sua concentrazione è legata direttamente all'intensità dei raggi cosmici e, quindi, alla forza solare (Delmas, 1994; Legrand e Mayewski, 1997).

3. Modelli di confronto con altri archivi ambientali

Si tratta di modelli che mettono in relazione età e profondità della carota con altri archivi ambientali e sono applicati nella datazione di carote glaciali di notevole lunghezza (Delmas, 1994; Kreutz e Koffman, 2013; Legrand e Mayewski, 1997).

Riassumendo, le varie metodiche impiegate nella datazione di una carota di ghiaccio dipendono principalmente dal tasso di deposizione della neve presente nel sito indagato. In aree caratterizzate da bassi accumuli ($< 50 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) quali il *plateau* antartico, la datazione che

impiega metodi stratigrafici non risulta accurata e, inoltre, l'azione del vento può alterare lo strato nevoso superficiale. Tuttavia, in alcuni casi è possibile esprimere un tasso d'accumulo medio, calcolato sulla base di due diversi orizzonti diagnostici. Al contrario, dove il tasso d'accumulo risulta maggiore di $100 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ è possibile identificare le singole annualità analizzando diverse specie chimiche quali Ca^{2+} , Na^+ e NH_4^+ . Infine, per siti caratterizzati da abbondanti accumuli ($> 200 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) l'analisi di specie chimiche come H_2O_2 e NO_3^- risulta molto utile ai fini del processo di datazione e del riconoscimento delle variazioni stagionali (Legrand *et al.*, 1999).

1.2.2.2.1 Volcanic Explosivity Index (VEI)

Eventi vulcanici di tipo esplosivo, oltre a produrre lava, emettono una gran varietà di materiali piroclastici noti come *tefra* (Arnalds, 2013). I *tefra* sono distinguibili, in base al diametro del materiale che viene eiettato, in tre diverse categorie:

1. Ceneri: dimensioni minori di 2 mm;
2. Lapilli: dimensioni comprese tra 2 e 64 mm;
3. Bombe vulcaniche: dimensioni maggiori di 64 mm.

Le ceneri, in particolare, creano negli strati inferiori dell'atmosfera uno schermo che impedisce il passaggio dei raggi solari. Questo fenomeno si ripercuote sul sistema climatico terrestre, alterando l'albedo⁵ e provocando delle diminuzioni di temperatura (Chanin, 1993; Oppenheimer, 2003).

A partire dalla metà del XX secolo, la comunità scientifica mondiale si è posta il problema di elaborare una scala che stimasse l'intensità degli eventi vulcanici, così da poterli comparare tra loro. L'idea era quella di creare una scala di misura che avesse la stessa funzione assunta dalla scala Richter nella determinazione della magnitudo di un evento sismico. Nel 1980 Walker

⁵ L'albedo di una superficie è la frazione di radiazione solare incidente che viene riflessa in tutte le direzioni. Indica il potere riflettente di una superficie.

proposte di classificare i vari eventi vulcanici basandosi su cinque parametri (Walker, 1980):

1. Magnitudo: volume di materiale emesso;
2. Intensità: volume di materiale emesso nell'unità di tempo, determinato dall'altezza raggiunta dalla colonna eruttiva;
3. Potenza dispersiva: legata alla colonna eruttiva;
4. Violenza: energia cinetica liberata;
5. Potenza distruttiva: estensione dell'evento.

Partendo dalle considerazioni di Walker, Newhall e Shelf (1982) proposero un indice empirico utile nel comparare eruzioni di diversa tipologia, noto come VEI (*Volcanic Explosivity Index*), che classifica le eruzioni su una scala da 0 a 8 in base ai diversi parametri riportati in Tabella 1.1.

A partire da eventi vulcanici con $VEI > 3$ si hanno iniezioni di ceneri nella troposfera e nella stratosfera. Si stima che eruzioni con $VEI > 6$ siano in grado di agire a livello climatico, raffreddando la temperatura del Pianeta di un valore compreso tra 0.2 e 2.7°C, e che questo calo delle temperature possa perdurare alcuni anni (Sigl *et al.*, 2015; Zielinski, 2000). Diversi studiosi sottolineano come vulcani posti nell'Emisfero australe, ad una latitudine inferiore ai 20° Nord, con eventi di $VEI > 4$, producano materiale piroclastico in grado di giungere in Antartide (Igarashi *et al.*, 2011; Kohno M., Fujii Y., Kusakabe M., 1999).

Tabella 1.1: Descrizione dei parametri su cui si basa l'indice VEI (*Volcanic Explosivity Index*).

VEI	Materiale emesso	Tipologia di eruzione	Altezza della colonna eruttiva	Periodicità	Spessore tefra ¹
0	< 10 ⁴ m ³	Hawaiana	< 100 m	Frequente	Nullo
1	> 10 ⁴ m ³	Stromboliana	100 m - 1 km	Frequente	< 1 cm
2	> 10 ⁶ m ³	Stromboliana Vulcaniana	1 - 5 km	Decine all'anno	< 5 cm
3	> 10 ⁷ m ³	Vulcaniana	3 - 15 km	Varie all'anno	> 5 cm
4	> 0.1 km ³	Sub-Pliniana	> 10 km	Dieci ogni decade	> 10 cm
5	> 1 km ³	Pliniana	> 10 km	Una ogni decade	Circa 0.5 m
6	> 10 km ³	Krakatoiana	> 20 km	Diverse per secolo	Circa 3 m
7	> 100 km ³	Ultra-Pliniana	> 20 km	Diverse per millennio	> 5 m
8	> 1000 km ³	Mega-colossale	> 20 km	Due ogni 100'000 anni	

¹ Calcolato a 16 km dall'area eruttiva.

Va ricordato che la scala VEI non tiene conto della diversa densità dei materiali eruttati, ma li considera in egual modo. Inoltre, sebbene questa scala sia idonea nel classificare la potenza di un'eruzione, essa risulta inadatta per quantificare le emissioni di anidride solforosa e gli impatti atmosferici e climatici derivanti da tale emissione (Miles *et al.*, 2004).

1.3 Classi di analiti indagate

1.3.1 Inquinanti organici persistenti (POPs): caratteristiche e proprietà

Le sostanze definite POPs appartengono a classi di composti organici che, per le loro caratteristiche comuni di tossicità e di resistenza alla degradazione, sono considerate inquinanti per l'ambiente e pericolose per la salute umana (WHO, 2003). La pericolosità di questi composti è data principalmente dalle loro caratteristiche di lipofilità, ossia dalla capacità di solubilizzare nei tessuti grassi degli organismi e di bioaccumulare in essi. I POPs possono quindi entrare facilmente nella catena trofica e biomagnificare lungo i suoi diversi gradi, raggiungendo anche l'uomo ed esercitando su di esso gli effetti tossici che li caratterizzano (Antignac *et al.*, 2016; Croes *et al.*, 2012). Essendo molecole soggette a LRAT, i POPs sono contaminanti ubiquitari poiché tale meccanismo di trasporto è in grado di distribuirli globalmente, raggiungendo anche regioni remote come l'Artico e l'Antartide.

Azioni legislative volte a regolamentare, a livello internazionale, l'emissione e la distribuzione di questi inquinanti sono state adottate nel 1979 con la Convenzione di Ginevra sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero (CLRTAP, *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*). Tale convenzione è stata successivamente ampliata e implementata con otto protocolli, tra cui il Protocollo di Aarhus del 1998 sugli inquinanti organici persistenti, finalizzato all'eliminazione di qualsiasi scarico, emissione o rilascio di POPs. Tale protocollo ha posto l'attenzione su una lista di sedici sostanze prioritarie classificate come pericolose, di cui fanno parte undici pesticidi, due miscele chimiche industriali e tre sottoprodotti/contaminanti. Nel protocollo è prevista la messa al bando della produzione e dell'uso di Aldrin, Clordano, Clordecone, Dieldrin, Endrin, Esabromobifenile, Mirex e Toxafene, mentre per altre sostanze come il Diclorodifeniltricloroetano (DDT, *Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane*), l'Eptacloro, i Policloro bifenili (PCBs, *PolyChlorinated Biphenyls*) e l'Esaclorobenzene (HCB, *HexaChloroBenzene*), l'eliminazione è fissata in tempi successivi. Il protocollo obbliga, inoltre, i

Paesi firmatari a ridurre le emissioni di Policlorodibenzo-p-diossine (PCDDs, *PolyChlorinated Dibenzo-p-Dioxins*) e Policloro dibenzofurani (PCDFs, *PolyChlorinated Dibenzo Furans*), Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA o PAHs, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) ed HCB al di sotto i limiti che li caratterizzavano nel 1990. Infine, vengono riportate le indicazioni su come gestire lo smaltimento dei rifiuti relativi ai prodotti che verranno banditi e sui limiti di emissione riguardanti l'incenerimento di rifiuti pericolosi e provenienti da attività mediche (UNECE, *United Nations Economic Commission for Europe*, 1998).

Successivamente a tali normative, con la Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti del 2001, viene redatto lo strumento legislativo più significativo in materia di POPs, costruito direttamente sulla base del precedente Protocollo di Aarhus. Il documento originario identifica con il nome di *Dirty Dozen* una lista di dodici classi di POPs prioritari che destano maggiore preoccupazione per la salute umana e per l'ambiente e che necessitano di rapidi provvedimenti (UNEP, *United Nations Environment Programme*, 2001). In seguito ad un emendamento del 2009 a questi dodici POPs prioritari sono poi stati aggiunti altri nove composti (Tabella 1.2).

Tabella 1.2: I POPs prioritari (*Persistent Organic Pollutants*) identificati dalla Convenzione di Stoccolma (UNEP, *United Nations Environment Programme*, 2001 e Lohmann *et al.*, 2007).

POPs	Pesticidi	Prodotti chimici industriali	Sottoprodotti
Aldrin*	X		
Clordano*	X		
Clordecone	X		
Dieldrin*	X		
Endrin*	X		
Esabromobifenile		X	
Mirex*	X		
Toxafene*	X		
Diclorodifeniltricloroetano (DDT)*	X		
Eptacloro*	X		
Policloro bifenili (PCB)*		X	
Esaclorobenzene (HCB)*	X	X	X

Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD)*			X
Policloro dibenzofurani (PCDF)*			X
Pentaclorobenzene	X	X	
Tetrabromodifeniletere (Tetra-BDE ¹)		X	
Pentabromodifeniletere (Penta-BDE ¹)		X	
Esabromodifeniletere (Hexa-BDE ¹)		X	
Eptabromodifeniletere (Hepta-BDE ¹)		X	
α-Esaclorocicloesano (HCH ²)	X		X
β-Esaclorocicloesano (HCH ²)	X		X
Lindano (HCH ²)	X		X
Acido perfluoroottansolfonico (PFOS ³)		X	
* Incluso nella lista originaria dei POPs <i>Dirty Dozen</i>			

¹ Tetra-, Penta-, Hexa- e Hepta-Brominated Diphenyl Ether.

² HexaChlorocycloHexane.

³ PerFluoro Octane Sulfonate.

I 151 Paesi che, ad oggi, hanno ratificato la convenzione si impegnano all'eliminazione dei composti prodotti intenzionalmente per scopi commerciali e alla riduzione dei sottoprodotti non intenzionali. La convenzione prevede, inoltre, l'aggiunta di nuove sostanze alla categoria dei POPs nel caso in cui esse presentino le tre caratteristiche PBT necessarie alla loro classificazione:

1. Persistenza in ambiente (*Persistence*);
2. Capacità di bioaccumulare (*Bioaccumulation*);
3. Tossicità (*Toxicity*).

Molto lavoro è stato fatto, ed è attualmente in corso, per definire specifici metodi convenzionali per la valutazione di queste caratteristiche (Muir *et al.*, 2009). Per dare una valutazione sull'efficacia della Convenzione di Stoccolma, infine, è fondamentale uno studio accurato dei dati che provengono dal programma di monitoraggio globale sui POPs (GMP, *Global Monitoring Program*), implementato e in continua evoluzione dall'entrata in vigore della convenzione (Magulova e Priceputu, 2016).

Trasporto a lungo raggio

Un composto chimico viene classificato come appartenente alla classe dei POPs se, oltre alla persistenza e alla capacità di bioaccumulo, è soggetto al LRAT. Una volta immessi nell'ambiente, infatti, questi composti si ripartiscono tra i vari comparti ambientali e si diffondono a livello globale, diventando così ubiquitari (Barry e Chorley, 2003). Al fine di spiegare il comportamento di questi inquinanti sono stati proposti vari modelli, di cui il più accreditato è quello proposto da Wania e Mackay nel 1996 noto come *teoria della distillazione o del frazionamento globale* (Daly e Wania, 2004; Grannas *et al.*, 2013; Wania e Mackay, 1996), presentato in Figura 1.18.

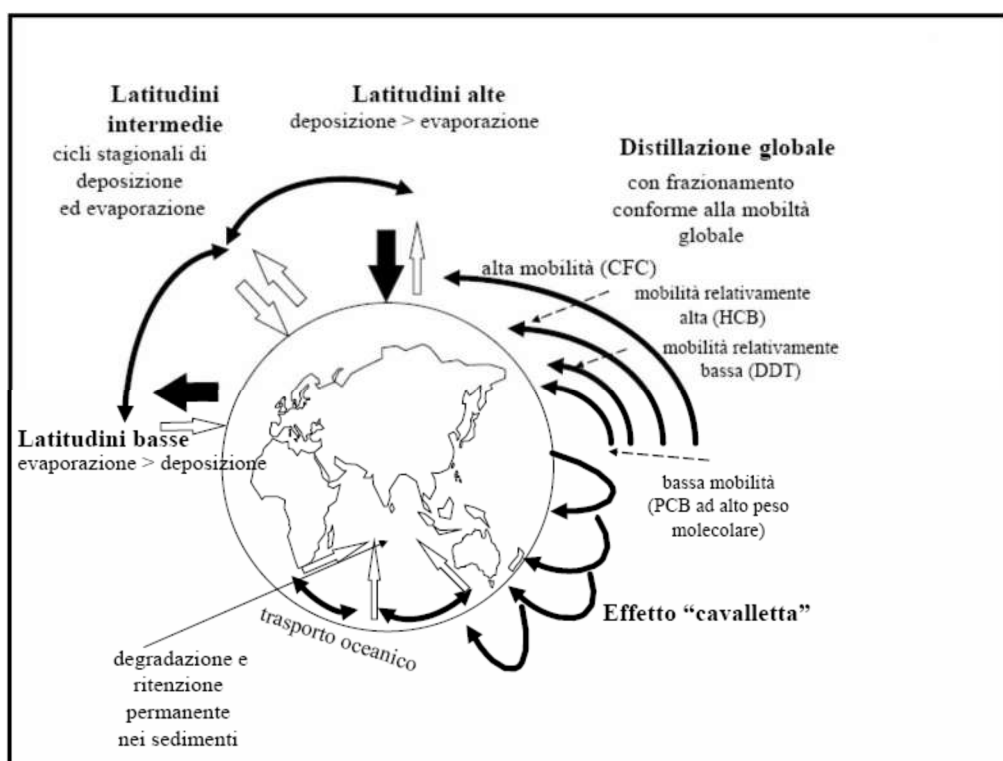


Figura 1.18: Descrizione del Processo di distillazione e frazionamento globale (Wania e Mackay, 1996).

I POPs e i composti organici con comportamento simile hanno caratteristiche chimico-fisiche tali per cui, nelle regioni tropicali e sub-tropicali, la temperatura favorisce la loro evaporazione dalla superficie terrestre ed acquatica. Nelle regioni poste invece a latitudini più

elevate, caratterizzate da temperature inferiori, viene favorito il loro deposito per via umida o secca sulla superficie terrestre e/o in acqua. La migrazione di tali molecole dalle medie latitudini verso latitudini più elevate non avviene in un solo *step*, ma tramite una serie di cicli successivi di evaporazione e deposizione definiti *effetto cavalletta* o *grasshopper effect* (Wania e Mackay, 1996). Questi cicli ripetuti danno origine ad un movimento lento e graduale, e dipendono sia dalle variazioni stagionali della temperatura, sia da quelle giornaliere.

I POPs più volatili tendono a rimanere nell'aria e a migrare più velocemente verso i poli, mentre quelli meno volatili tendono a ripartirsi nell'acqua, nel suolo e sulla vegetazione delle regioni a basse latitudini, dove vengono solitamente rilasciati (Wania e Mackay, 1996). Durante il trasporto, quindi, miscele complesse tenderanno ad essere frazionate, ossia saranno soggette ad una separazione latitudinale in cui i composti più pesanti e meno volatili saranno depositati non lontano dalle fonti di emissione, mentre quelli più leggeri tenderanno a migrare verso le regioni più distanti e fredde prima di ricondensare e depositarsi (Lohmann *et al.*, 2007).

Il movimento di questi composti nell'ambiente può essere paragonato ad un sistema cromatografico in cui le superfici terrestri, come il suolo e la vegetazione, rappresentano la fase stazionaria del sistema e l'atmosfera rappresenta la fase mobile. Il rilascio dei composti nell'ambiente è invece equiparabile all'istante in cui ha inizio una corsa cromatografica. Le molecole, come gli analiti, volatizzano nella fase mobile e si muovono attraverso il sistema a differenti velocità in base alla loro differente ripartizione e a come e quanto vengono ritenuti dalla fase stazionaria. Il tempo di ritenzione tenderà a diminuire con l'aumentare della volatilità del composto.

Per quanto riguarda il continente antartico, i POPs vi giungono principalmente per via atmosferica dove l'alta troposfera risulta un mezzo di trasporto particolarmente efficiente (Kulkarni *et al.*, 2008), mentre vengono depositati attraverso i meccanismi descritti nel Paragrafo 1.2.1. In particolare, Jurado *et al.* (2005) ritengono che nelle regioni fredde come l'Antartide il principale meccanismo di rimozione di questi contaminanti dall'atmosfera sia dovuto in gran parte

alle precipitazioni. Inoltre, fenomeni di scioglimento superficiale della neve e scambi all'interfaccia neve-aria possono movimentare nuovamente i contaminanti precedentemente sequestrati nel manto nevoso (Bargagli, 2005; Fuoco *et al.*, 2009). Questi fenomeni sono stati riportati in studi compiuti in ambito antartico (Casal *et al.*, 2019; Corsolini *et al.*, 2017; Heidi N. Geisz *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2019) oltre ad esser ben noti nei ghiacciai continentali (Bogdal *et al.*, 2009; Ferrario *et al.*, 2017).

Nel presente lavoro di tesi verranno indagate sette diverse classi di analiti appartenenti ai POPs, alcune delle quali sono state identificate recentemente come tali rientrando, quindi, nella categoria dei cosiddetti *inquinanti emergenti*:

- Policloro bifenili (PCB);
- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA);
- Policloro naftaleni (PCNs, *PolyChlorinated Naphthalenes*);
- Polibromo difenileteri (PBDEs, *PolyBrominated Diphenyl Ethers*);
- Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e Policloro dibenzofurani (PCDF);
- Pesticidi organoclorurati (OCP, *OrganoChlorine Pesticides*) e organofosforici (OPP, *OrganoPhosphate Pesticides*).

1.3.1.1 Policloro bifenili (PCB)

Struttura e caratteristiche chimico-fisiche

I PCB sono una classe di composti chimici aromatici di sintesi, di formula generale $C_{12}H_{10-n}Cl_n$. Essi sono formati dalla struttura base del bifenile i cui atomi di idrogeno sono sostituiti da atomi di cloro, in numero variabile da 1 a 10 (Figura 1.19). In base al grado di clorurazione i PCB si identificano con 209 diversi congeneri, suddivisi in 10 classi di omologhi, ciascuna delle quali comprende tutti i possibili isomeri per ogni livello di sostituzione. La nomenclatura IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) prevede l'assegnazione di un numero

progressivo da 1 a 6 a partire dall'atomo di carbonio del legame bifenilico, in posizione simmetrica sui due anelli.

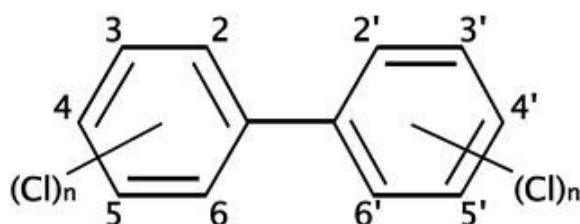


Figura 1.19: Formula di struttura dei Policloro bifenili (PCB; fonte: <http://www.webbofscience.com/2009/05/23/molecule-of-the-week-polychlorinated>).

Secondo la nomenclatura proposta da Ballschmiter e Zell (1980), invece, ogni congenere viene identificato con un numero da 1 a 209, a partire dai PCB mono-clorurati fino al deca-clorurato (Mitchell, 1997). In Tabella 1.3 sono illustrati i 209 PCB che teoricamente possono formarsi. Tuttavia, è improbabile che tutti i congeneri si formino durante il processo di clorurazione del bifenile (De Voogt e Brinkman, 1989).

Tabella 1.3: Formula di struttura generale, classe, numero di isomeri, numerazione, peso molecolare, contenuto in cloro e presenza nelle miscele commerciali dei gruppi isomerici di Policloro bifenili (De Voogt e Brinkman, 1989).

Formula di struttura	Classe (-cloro bifenile)	Numero di isomeri	Numerazione ¹	Peso molecolare	% di cloro	N° congeneri nelle miscele commerciali
C₁₂H₉Cl	Mono-	3	1 - 3	188.65	18.79	3
C₁₂H₈Cl₂	Di-	12	4 - 15	233.10	31.77	12
C₁₂H₇Cl₃	Tri-	24	16 - 39	257.54	41.30	23
C₁₂H₆Cl₄	Tetra-	42	40 - 81	291.99	48.56	41
C₁₂H₅Cl₅	Penta-	46	82 - 127	326.43	54.30	39
C₁₂H₄Cl₆	Esa-	42	128 - 169	360.88	58.93	31
C₁₂H₃Cl₇	Epta-	24	170 - 193	395.32	62.77	18
C₁₂H₂Cl₈	Otta-	12	194 - 205	429.77	65.98	11
C₁₂HCl₉	Nona-	3	206 - 208	464.21	68.73	3
C₁₂Cl₁₀	Deca-	1	209	498.66	71.10	1

¹ Ballschmiter e Zell (1980).

I PCB sono composti chimicamente stabili, sono solubili in un'ampia varietà di solventi organici ed hanno una bassa conducibilità elettrica. Allo stato puro si presentano come liquidi o solidi non cristallini, mentre le miscele commerciali sono liquidi viscosi. Alla temperatura di 25°C, i PCB sono caratterizzati da una pressione di vapore che varia da 1.2 Pa per i congeneri mono-clorurati, a $7 \cdot 10^{-6}$ Pa per il decacloro bifenile. Il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua ($\log K_{ow}$) varia tra 4.2 (congeneri mono-clorurati) a 8.3 (congenere deca-clorurato) e la solubilità in acqua dei PCB ha valori compresi tra $2 \cdot 10^{-6}$ mol m⁻³ per il congenere deca-clorurato e 29 mol m⁻³ per i congeneri mono-clorurati (Mitchell, 1997).

Fonti ed utilizzi

La produzione industriale di PCB ha avuto inizio negli USA nel 1929 ad opera della *Swan Chemical Co.*, acquisita poi dalla *Monsanto Industrial Chemicals Co.* Nel 1935. Quest'ultima mise in commercio una serie di miscele complesse di PCB sotto il nome di Aroclor[®] diventandone ben presto il maggiore produttore a livello mondiale. Nel periodo di maggiore diffusione, diversi Paesi commercializzarono i PCB attribuendo alle miscele nomi differenti quali Clophen[®] (*Bayer*, Germania Occidentale), Phenoclor[®] e Pyralene[®] (*Caffaro*, Italia), Kanechlor[®] (*Kanegafuchi Chemical Industries*, Giappone), Fenclor[®] (*Prodelec*, Francia) e Delor[®] (*Chemko*, Cecoslovacchia; Mitchell, 1997). Il nome di queste miscele è solitamente seguito da un numero che indica la percentuale in peso di cloro presente, o il numero di atomi di cloro sostituenti sul bifenile.

Il processo di sintesi dei PCB prevede la clorurazione del bifenile in presenza di un catalizzatore. In base alle condizioni di reazione il grado di clorurazione può variare tra il 21% ed il 68% in peso. Il contenuto in cloro, generalmente, indica che le miscele commerciali presentano solo un certo *range* di omologhi, rappresentato principalmente dai Tetra-, Penta- ed Esa-CB (Breivik *et al.*, 2002).

L'utilizzo massivo e lo smaltimento scorretto dei prodotti contenenti tali sostanze hanno

permesso la distribuzione dei PCB in diverse matrici ambientali. Nonostante la produzione sia stata bloccata negli Anni '70 del Novecento, questi composti sono tutt'oggi presenti nei comparti ambientali a causa della loro stabilità chimica, provocando casi di contaminazione anche di grave entità.

Tossicità

I PCB possono essere suddivisi in base alla struttura molecolare e alla capacità di interazione con determinati recettori. I cosiddetti PCB *coplanari* presentano uno o nessun atomo di cloro in posizione *orto*- ed hanno un'alta affinità di legame con il recettore degli idrocarburi aromatici (AhR, *Aryl hydrocarbon Receptor*), allo stesso modo della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD, *TetraChloro Dibenzo-p-Dioxin*), molecola di riferimento per gli studi tossicologici. I congeneri con questa conformazione strutturale sono infatti denominati *dioxin-like* o PCB diossina-simili. I PCB *dioxin-like* comprendono 12 congeneri tra tutti i 209 possibili: PCB-77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 e 189. L'introduzione di due o più sostituenti clorurati in posizione *orto*- sulla molecola, determina un calo della coplanarità tra i due anelli aromatici a causa del crescente ingombro sterico, l'assenza di interazione con il recettore AhR e, quindi, una minore pericolosità (Hanrahan, 2012; Petriello *et al.*, 2014). In Figura 1.20 è illustrata la conformazione *orto*- e non *orto*- dei PCB.

Il recettore AhR stimola l'induzione di particolari enzimi nel fegato, detti ossidasi a funzione mista (MFO, *Mixed Function Oxidase*), dipendenti dai citocromi P-448 e P-450. Essi normalmente disattivano i composti tossici rendendoli più solubili e, quindi, facilitandone l'escrezione dall'organismo. Tuttavia, i metaboliti che si generano da questo processo a causa dell'interazione con i PCB, possono avere caratteristiche ancora più tossiche dei congeneri policlorurati di partenza e, in base alla natura del composto chimico, dei tessuti e del tipo di organismo, possono resistere all'ulteriore degradazione e non essere secreti all'esterno (Hanrahan, 2012).

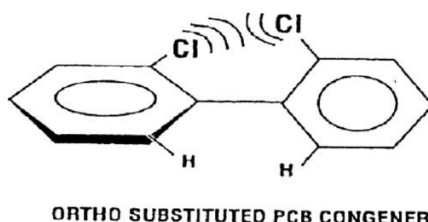
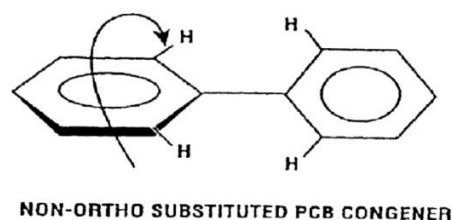


Figura 1.20: Struttura non *orto*- e *orto*- dei Policloro bifenili (PCB). Gli atomi di cloro in posizione *orto*-impediscono la configurazione planare della molecola (De Voogt e Brinkman, 1989).

La tossicità dei PCB viene espressa tramite il calcolo del fattore di tossicità equivalente (TEF, *Toxic Equivalency Factor*) che assume valori da 0 a 1, dove il valore unitario è associato alla tossicità di riferimento della 2,3,7,8-TCDD (Tabella 1.4). I valori di TEF vengono utilizzati per calcolare la concentrazione di tossicità equivalente (TEQ, *Toxic Equivalent*) che si ottiene moltiplicando il valore di TEF relativo ad ogni congenero per la concentrazione del congenero stesso nel campione ambientale di interesse, secondo la formula:

$$TEQ_{PCB\ mix} = \sum [PCB_i] \cdot TEF_i$$

dove *i* indica il congenero *i*-esimo.

Tabella 1.4: Valori di TEF (*Toxic Equivalency Factor*) determinati dalla WHO (*World Health Organization*) per i Policloro bifenili (PCB) *dioxin-like* in riferimento all'uomo, ai mammiferi, ai pesci ed agli uccelli (Van Den Berg *et al.*, 1998).

<i>TEF</i>			
PCB	Uomo/mammiferi	Pesci	Uccelli
PCB-77	0.0001	0.0001	0.05
PCB-81	0.0001	0.0005	0.1
PCB-105	0.0001	< 0.000005	0.0001
PCB-114	0.0005	< 0.000005	0.0001

PCB-118	0.0001	< 0.000005	0.00001
PCB-123	0.0001	< 0.000005	0.00001
PCB-126	0.1	0.005	0.1
PCB-156	0.0005	< 0.000005	0.0001
PCB-157	0.0005	< 0.000005	0.0001
PCB-167	0.00001	< 0.000005	0.00001
PCB-169	0.01	0.00005	0.001
PCB-189	0.0001	< 0.000005	0.00001

PCB-11

Il congenere PCB-11, chiamato 3,3'-diclorobifenile secondo la nomenclatura IUPAC, riveste un ruolo di particolare importanza poiché viene considerato un *marker* della contaminazione ambientale da PCB non associata alle miscele commerciali (Figura 1.21). Il PCB-11, infatti, è stato identificato solo recentemente come sottoprodotto non volontario dei processi di produzione dei pigmenti organici per vernici, soprattutto gialli diarilici. La sua immissione in ambiente deriva, quindi, dalla diffusione di questi pigmenti in diversi beni di uso comune tra cui inchiostri utilizzati in giornali e riviste, imballaggi per alimenti e sacchetti di plastica. La produzione e l'utilizzo quotidiano di questi beni in tutto il mondo hanno contribuito alla dispersione del PCB-11 nei diversi comparti ambientali a livelli tali da mettere a rischio, ad esempio, il raggiungimento degli Standard di Qualità Ambientale (SQA) delle acque inteso come somma di tutti i congeneri di PCB (Rodenburg *et al.*, 2010).

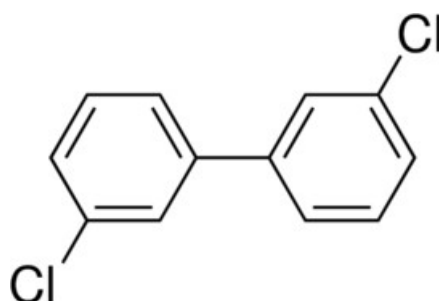


Figura 1.21: Struttura del congenere 3,3'-diclorobifenile (PCB-11; fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/34104?lang=it®ion=IT>).

Come altri PCB a basso grado di clorurazione, il PCB-11 presenta un'elevata volatilità e può persistere per lungo tempo in aria dove è soggetto a meccanismi di LRAT che hanno contribuito a rendere questo composto ubiquitario. Sono diversi gli studi che hanno indagato la presenza di PCB-11 anche in aree remote del Globo. In Antartide, nello specifico, è stato determinato in concentrazioni non trascurabili in campioni di aria (Piazza *et al.* 2013), neve superficiale (Vecchiato *et al.*, 2015) e biota (Pizzini *et al.*, 2017).

1.3.1.2 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Struttura e caratteristiche chimico-fisiche

Gli IPA rappresentano un'ampia classe di composti organici formati da due o più anelli aromatici condensati. Essi variano dalla molecola più semplice: il Naphthalene, formato da due soli anelli benzenici condensati, a strutture più complesse fino a dieci anelli aromatici. Si possono distinguere IPA alternanti, cioè contenenti solamente anelli aromatici a sei atomi di carbonio, e IPA non alternanti, formati anche da anelli a cinque atomi di carbonio (Figura 1.22). Strutture e configurazioni diverse implicano proprietà chimico-fisiche differenti delle molecole.

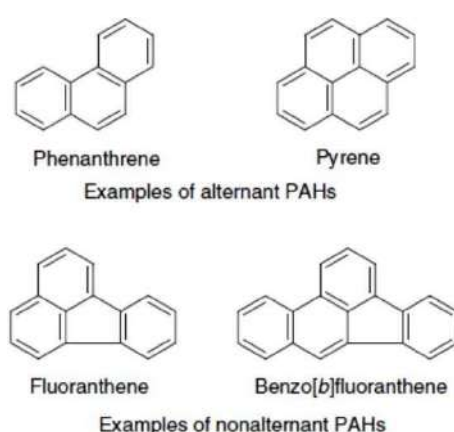


Figura 1.22: Esempio di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) alternanti o non alternanti (Pampanin, 2017).

Nella loro forma più pura gli IPA si presentano come solidi incolori, biancastri o giallo-verdi, caratterizzati da bassa volatilità e minima solubilità in acqua. La maggior parte di questi composti può essere soggetta a fotossidazione e degradare in molecole strutturalmente più semplici (Pampanin, 2017).

Fonti

Gli IPA si formano per condensazione di altri composti chimici più semplici, principalmente mediante pirolisi o pirosintesi, processi in cui la temperatura gioca un ruolo fondamentale che incide sia sulla struttura, sia sul tipo di processo con cui si originano questi composti. La pirosintesi riguarda gli idrocarburi a catena corta che, a temperature superiori ai 500°C, subiscono la rottura dei legami C-C e C-H con conseguente formazione di radicali liberi i quali, ricombinandosi e condensando tra loro, danno origine a molecole aromatiche molto stabili. Idrocarburi più pesanti, invece, portano alla formazione di IPA tramite pirolisi.

Gli IPA sono inquinanti ubiquitari che possono formarsi naturalmente in ambiente da processi di combustione incompleta di legno, combustibili fossili, gas e da attività vulcanica, ma anche essere immessi in atmosfera da fonti antropiche quali il fumo di sigaretta, l'usura degli pneumatici, la produzione di pitture, plastiche e pesticidi (Franz e Eisenreich, 1998; Pampanin, 2017; Pongpiachan, 2015; Stracquadiano *et al.*, 2003; Tassi *et al.*, 2015, 2013). Generalmente le maggiori concentrazioni di IPA vengono riscontrate in corrispondenza delle aree urbane, a causa dell'ingente traffico veicolare, degli scarichi industriali e dell'incenerimento di rifiuti organici. Fanno però eccezione eventi naturali quali gli incendi boschivi e l'attività vulcanica che portano, inevitabilmente, a picchi di concentrazione di queste sostanze in atmosfera.

Negli Anni Settanta l'agenzia statunitense di protezione ambientale (US EPA, *United States Environmental Protection Agency*) ha identificato 16 IPA come inquinanti prioritari: Naphthalene (NAPH), Acenaphthylene (ACNY), Acenaphthene (ACN), Fluorene (FLU), Phenanthrene (PHE), Anthracene (ANT), Fluoranthene (FLT), Pyrene (PYR), Chrysene (CRY),

Benz[*a*]anthracene (BAA), Benzo[*b*]fluoranthene (BBF), Benzo[*k*]fluoranthene (BKF), Benzo[*a*]pyrene (BAP), Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene (IPYR), Benzo[*ghi*]perylene (BPER) e Dibenz[*a,h*]anthracene (DAHA), riportati in Figura 1.23. Tra questi, il BAP è riconosciuto come cancerogeno per l'uomo ed è comunemente utilizzato come indicatore dell'esposizione agli IPA (Pampanin, 2017).

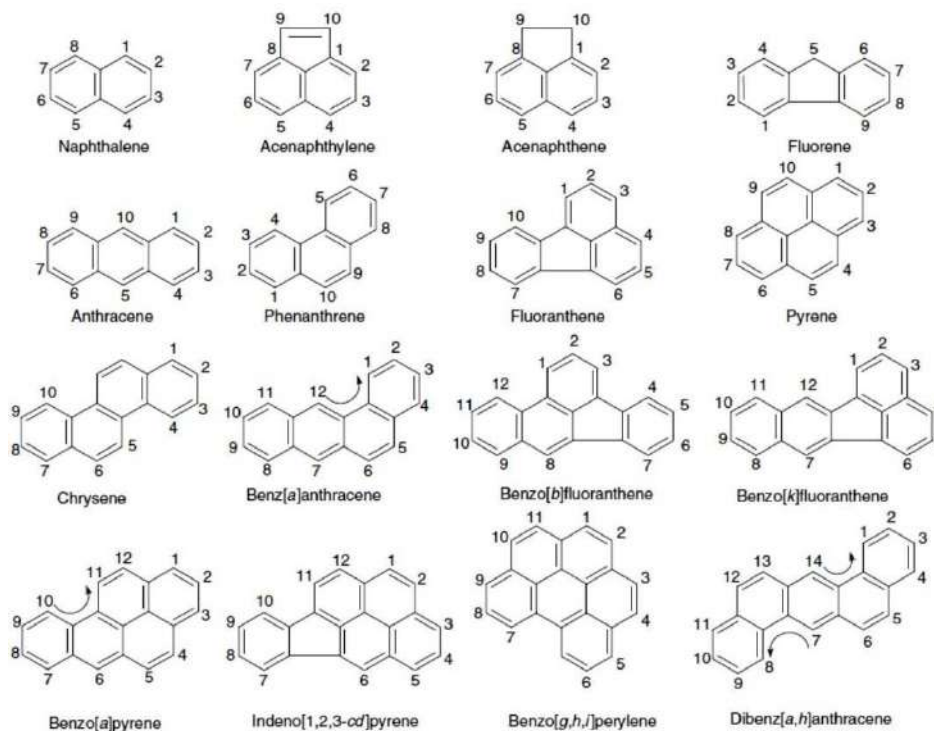


Figura 1.23: I 16 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) prioritari identificati dalla US EPA (*United States Environmental Protection Agency*).

Successivamente, a questa lista è stato aggiunto il Benzo[*j*]fluoranthene (BJF) secondo le direttive e gli studi condotti dall'ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*). Questi 17 IPA sono stati scelti come prioritari poiché: 1) sono disponibili più informazioni su di essi rispetto ad altri composti; 2) si suppone che abbiano una pericolosità maggiore di altri e mostrano effetti negativi che sono rappresentativi dell'intera classe degli IPA; 3) esiste una maggiore probabilità di esposizione a questi composti rispetto ad altri; 4) tra tutti gli IPA analizzati, questi sono quelli identificati con le concentrazioni più alte nei siti di rifiuti pericolosi del NPL (*National Priority List*) statunitense (Mumtaz e George, 1995).

Tossicità

Gli IPA possono essere presenti in diverse matrici ambientali quali aria, suolo, acqua, oltre che in matrici biotiche e in alimenti, data la loro elevata lipofilità. Le vie di esposizione per l'uomo sono molteplici ed includono l'inalazione, il contatto con la pelle e l'ingestione. Questi composti possono presentare un pericolo per la salute sotto diversi aspetti. Studi su animali hanno infatti evidenziato lo sviluppo di tumori dopo periodi prolungati di esposizione ad alcuni composti quali BAA, BAP, BBF, BJF, BKF, CRY, DAHA e IPYR. Studi sull'uomo hanno mostrato che individui esposti per inalazione o contatto dermico per un lungo periodo a miscele contenenti IPA, possono anch'essi sviluppare il cancro (Mumtaz e George, 1995).

L'attività cancerogena di questi composti deriva generalmente dalle vie metaboliche che essi percorrono una volta entrati nell'organismo. Alcuni IPA, infatti, posseggono una conformazione tale da portare alla trasformazione della molecola per via enzimatica in 27 possibili metaboliti derivati, in grado di interagire con DNA, RNA e proteine. Gli IPA interessati da questa via biochimica presentano una caratteristica struttura a sella, contraddistinta dalla cosiddetta *regione recesso* o *bay region*, sulla quale è possibile la formazione di dioli epossidi capaci di legarsi agli acidi nucleici e causare effetti genotossici e cancerogeni (Mumtaz e George, 1995).

1.3.1.3 Policloro naftaleni (PCN)

Struttura e caratteristiche chimico-fisiche

I PCN sono una classe di composti organici aromatici di formula generale $C_{10}H_{8-n}Cl_n$. Essi derivano dalla struttura base del Naphthalene in cui gli atomi di idrogeno sono però sostituiti da atomi di cloro in numero variabile da 1 a 8. Le molecole di PCN hanno quindi geometria planare, ad eccezione del congenere otta-clorurato che presenta un'importante distorsione strutturale data dall'ingombro sterico degli atomi di cloro sostituenti. Esistono 75 possibili congeneri,

identificabili tramite la numerazione mostrata in Figura 1.24.

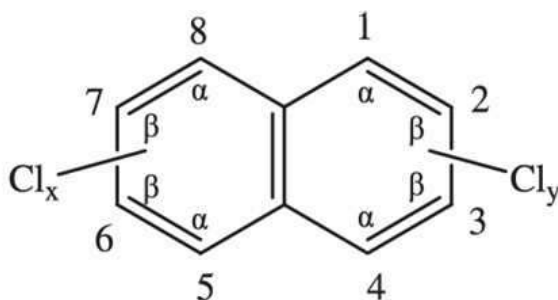


Figura 1.24: Formula di struttura dei Policloro naftaleni (PCN; Hayward, 1998).

I PCN sono composti lipofili con un coefficiente di ripartizione $\log K_{ow}$ che varia da 3.90 per il congenere mono-clorurato (PCN-1), a 6.42 per il congenere otta-clorurato (PCN-75). La maggior parte di queste sostanze risulta altamente solubile in solventi organici, mentre la solubilità in acqua è molto ridotta. Ad eccezione del congenere PCN-1, che è liquido a temperatura ambiente, i PCN si presentano come composti solidi cristallini. Il loro punto di fusione aumenta con l'aumentare del grado di clorurazione, con variazioni significative tra ogni gruppo di omologhi.

Fonti ed utilizzi

In ambito commerciale i PCN vengono prodotti come miscele complesse di isomeri ed omologhi, generalmente sotto forma di cere con un'alta compatibilità con altri materiali (Falandysz *et al.*, 2014). Date le caratteristiche di alta stabilità chimica e di ampia compatibilità con diversi materiali, i PCN sono stati largamente prodotti ed utilizzati in moltissime applicazioni quali fluidi dielettrici, lubrificanti, isolanti per cavi elettrici, prodotti per la conservazione di legno, carta e tessuti, plastificanti. La loro produzione industriale globale tra il 1930 ed il 1980 è stata stimata in 150'000 tonnellate.

Le miscele commerciali di queste sostanze presentano nomi differenti a seconda del Paese di produzione. Ne sono un esempio Halowax[®] (Halowax, USA), Nibren[®] (Bayer, Germania), Clonacire[®] (Prodelec, Francia), Seekay[®] (Imperial Chemical Industries, Regno Unito), Cerifal[®]

(Caffaro, Italia) e Woskol[®] (Zakłady Azotowe Puławy, Polonia). La contaminazione da PCN deriva soprattutto da questi utilizzi commerciali di tipo diretto, ma trova un'origine involontaria anche in altri processi industriali di produzione di composti chimici simili, come i PCB. La molecola di Naphthalene, infatti, se presente come contaminante nel processo di formazione dei PCB, subisce clorurazione esattamente come la molecola di bifenile, portando all'origine di PCN come sottoprodotti indesiderati (Falandysz *et al.*, 2014). I PCN possono formarsi anche da processi termodinamici industriali, come l'incenerimento di rifiuti urbani, mentre alcuni studi suggeriscono una possibile via di formazione di PCN da molecole di IPA precursori, in seguito a combustione di rifiuti (Liu *et al.*, 2014).

Tossicità

I PCN, in quanto molecole lipofile e planari, hanno una struttura molto simile a quella della 2,3,7,8-TCDD. Infatti, i PCN a più alto grado di clorurazione (PCN-66 e 67) hanno mostrato lo stesso comportamento dei PCB *dioxin-like*, interagendo con gli enzimi nel fegato associati al citocromo P-450 e con il recettore AhR (Falandysz *et al.*, 2014). Gli effetti osservati maggiormente sull'uomo in seguito all'esposizione ai PCN sono cloracne e danni epatici. Altri sintomi meno comuni comprendono irritazione agli occhi, affaticamento, emicrania, anemia, ematuria, anoressia, vomito e dolori addominali. Rari casi di morte sono stati associati all'itterizia e all'epatotossicità, mentre sono necessari ulteriori studi per investigare gli effetti carcinogenici di questi composti (Hayward, 1998).

1.3.1.4 Polibromo difenileteri (PBDE)

Struttura e caratteristiche chimico-fisiche

I PBDE sono composti organici alogenati di formula generale $C_{12}H_{10-n}Br_nO$ prodotti dalla bromurazione del difeniletere in presenza di un catalizzatore, come $AlCl_3$ (Alaee *et al.*, 2003). La molecola di difeniletere contiene 10 atomi di idrogeno, ognuno dei quali può essere sostituito da

un atomo di bromo, formando 209 diversi congeneri teorici come mostrato in Figura 1.25. La nomenclatura dei PBDE riprende quella proposta da Ballschmiter e Zell (1980) per i PCB, identificando quindi i congeneri con un numero progressivo da 1 a 209, dai mono-bromurati fino al deca-bromurato.

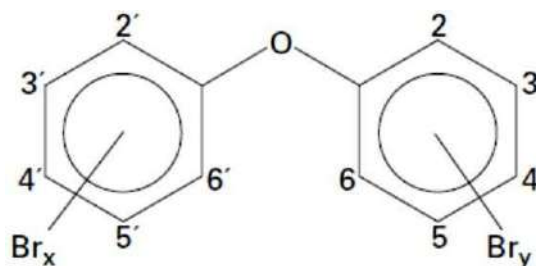


Figura 1.25: Formula di struttura dei Polibromo difenil eteri (PBDE; Darnerud *et al.*, 2009).

I PBDE presentano un'alta resistenza alla degradazione fisica, chimica e biologica, un punto di ebollizione compreso tra 310 e 425°C ed una pressione di vapore molto bassa a temperatura ambiente. Questi composti hanno una solubilità in acqua molto limitata e sono estremamente lipofili, con un coefficiente di ripartizione $\log K_{ow}$ compreso tra 4.3 e 9.9. Per questo motivo i PBDE hanno spiccata tendenza al bioaccumulo, specialmente negli organismi acquatici, e sono così in grado di biomagnificare lungo la rete trofica (Darnerud *et al.*, 2009).

Fonti ed utilizzi

Nel corso degli ultimi cinquant'anni la produzione e l'utilizzo di polimeri hanno conosciuto un notevole sviluppo. Al giorno d'oggi questa grande varietà di sostanze viene impiegata nella produzione di tessili, mobili, elettronica, veicoli e computer. Le automobili moderne, ad esempio, contengono fino a 100 kg di polimeri di vario tipo, la maggior parte dei quali sono derivati del petrolio e, per questo, facilmente infiammabili.

Nasce da qui la necessità, per ragioni di sicurezza, di introdurre nei polimeri, come in altri materiali combustibili, dei ritardanti di fiamma in grado di aumentare la resistenza al fuoco di tali

prodotti. La classe più comune di composti con tale proprietà è quella dei ritardanti di fiamma bromurati (BFRs, *Brominated Flame Retardants*), di cui fanno parte i PBDE (Alaee *et al.*, 2003).

I PBDE vengono sintetizzati tramite la bromurazione del difeniletere e messi in commercio come miscele di omologhi che contengono principalmente Penta-, Epta-, Otta- e Deca-bromo difenileteri, la cui composizione è illustrata in Tabella 1.5 (Darnerud *et al.*, 2009).

Tabella 1.5: Composizione delle miscele commerciali di Polibromo difenileteri (PBDE; Siddiqi *et al.*, 2003).

<i>Prodotto commerciale</i>				
Classe di omologhi	Tetra-BDE (%)	Penta-BDE (%)	Otta-BDE (%)	Deca-BDE (%)
Tri-BDE		0 - 1		
Tetra-BDE	41 - 41.7	24 - 38		
Penta-BDE	44.4 - 45	50 - 62		
Esa-BDE	6 - 7	4 - 8	10 - 12	
Epta-BDE			43 - 44	
Otta-BDE			31 - 35	
Nona-BDE			9 - 11	0.3 - 3
Deca-BDE				97 - 98

Questi composti si trovano dispersi nel materiale in cui sono inseriti, ma non sono covalentemente legati alla matrice polimerica. Con il tempo, quindi, l'usura del materiale può portare al rilascio graduale in ambiente di PBDE. La schiuma poliuretanica, ad esempio, se esposta all'ambiente esterno per quattro settimane va incontro a degradazione, rilasciando frammenti contenenti Penta-BDE (Siddiqi *et al.*, 2003).

Tossicità

L'elevata lipofilicità è la caratteristica principale che rende i PBDE pericolosi per l'ambiente e per l'uomo. Diversi studi riportano alti livelli di PBDE nei tessuti di pesci e molluschi, sia di zone urbanizzate, sia di aree remote come l'Antartide (Pizzini *et al.*, 2015). Altri lavori mettono in evidenza come i PBDE destino grande preoccupazione anche per l'uomo: concentrazioni elevate sono infatti state determinate nel latte materno e nei tessuti adiposi del seno

delle donne (Petreas *et al.*, 2011; Siddique *et al.*, 2012). Tuttavia, gli effetti tossici dei PBDE sono ancora incerti e oggetto di numerosi studi. Vi sono evidenze sulla correlazione tra l'esposizione alle miscele commerciali e l'incremento dei livelli dell'ormone tiroideo T₄ nel sangue (Ding *et al.*, 2017). Danni alla capacità di apprendimento ed alla memoria sono stati associati all'esposizione al congenere PBDE-209, in grado di indurre l'autofagia dei neuroni nell'ippocampo dei feti (Sun *et al.*, 2017).

1.3.1.5 Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e Policloro dibenzofurani (PCDF)

Struttura e caratteristiche chimico-fisiche

PCDD e PCDF sono due classi strutturalmente simili di idrocarburi aromatici alogenati. Queste molecole sono costituite da due anelli benzenici interconnessi da atomi di ossigeno e con grado di clorurazione da 1 a 8. Le combinazioni possibili danno luogo a 75 congeneri di PCDD e a 135 congeneri di PCDF (Tabella 1.6).

Tabella 1.6: Numero di congeneri per classe di omologhi di Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e Policloro dibenzofurani (PCDF; Kulkarni *et al.*, 2008).

Grado di clorurazione	Numero di congeneri	
	PCDD	PCDF
Mono-	2	4
Di-	10	16
Tri-	14	28
Tetra-	22	38
Penta-	14	28
Esa-	10	16
Epta-	2	4
Otta-	1	1
Totale	75	135

Le due classi di composti si differenziano tra loro per la diversa connessione tra gli anelli aromatici, illustrata in Figura 1.26. PCDD e PCDF sono composti apolari, insolubili in acqua,

lipofili e chimicamente stabili. Le loro proprietà variano in base al grado di clorurazione e alla posizione dei sostituenti (Kulkarni *et al.*, 2008).

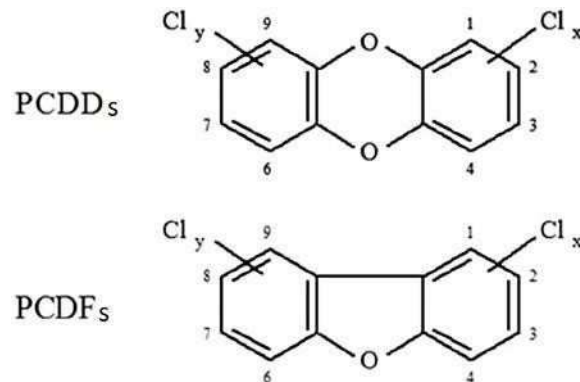


Figura 1.26: Formula di struttura di Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e Policloro dibenzofurani (PCDF; Pereira, 2004).

Fonti

Diossine e Furani sono sottoprodotti indesiderati della combustione di materiale organico contenente cloro e dell'incenerimento incontrollato di rifiuti urbani, ospedalieri e pericolosi. Emissioni di questi composti possono derivare, inoltre, dalla combustione del carbone, del legno e dei combustibili fossili, come dal fumo delle sigarette. I principali meccanismi di formazione di Diossine e Furani durante i processi di combustione comprendono reazioni che portano alla sostituzione di radicali, alla ciclizzazione e all'aromatizzazione di molecole a temperature intorno ai 600°C, alla successiva condensazione di precursori di PCDD/F e a reazioni di radicali liberi mediate sulla superficie del particolato atmosferico a temperature maggiori di 300°C. Le principali fonti di emissione di PCDD e PCDF in ambiente possono essere suddivise in tre categorie:

1. Fonti stazionarie (processi termici, industria chimica);
2. Fonti diffuse (combustibili fossili, incendi);
3. Sorgenti secondarie (*biocompost*, fanghi di depurazione).

Possono essere considerate fonti stazionarie i processi chimici per la produzione della

carta, l'industria petrolchimica, la produzione di pesticidi ed erbicidi clorurati, i processi metallurgici e il riciclo dei metalli. Fonti remote di tipo naturale sono anche le eruzioni vulcaniche e gli incendi boschivi (Pereira, 2004).

Tossicità

Diossine e Furani hanno cominciato a destare molta preoccupazione a partire dagli Anni Settanta, soprattutto in seguito all'incidente avvenuto a Seveso nel 1976, dove un'esplosione nell'industria chimica ICMESA (*Industrie Chimiche MEda Società Azionaria*) causò la dispersione di una nube tossica contenente PCDD/F su un'area di quasi 3 km², causando immediati casi di cloracne ed effetti più a lungo termine come malattie cardiovascolari (Nerin *et al.*, 2014).

Il congenere identificato come più pericoloso e maggiormente tossico è rappresentato dalla 2,3,7,8-TCDD, denominata anche *diossina di Seveso* (Figura 1.27), dalla cui tossicità la WHO ha definito il concetto di TEF, come già esplicito nel Paragrafo 1.3.1.1. Valori di TEF sono stati definiti anche per altri 12 congeneri prioritari: 6 PCDD e 6 PCDF, che presentino una struttura molecolare simile alla 2,3,7,8-TCDD (Tabella 1.7; Van den Berg *et al.*, 2006).

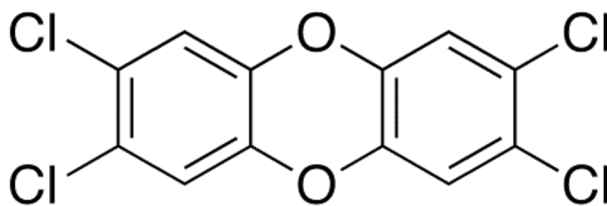


Figura 1.27: Formula di struttura della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8-TCDD; Van Den Berg *et al.*, 1998).

La pericolosità di composti strutturalmente simili alla 2,3,7,8-TCDD è data dalla planarità delle molecole, che consente l'interazione con il recettore AhR, tramite lo stesso meccanismo descritto precedentemente per i PCB *dioxin-like* ed i PCN. L'elevata stabilità chimica, inoltre, ha reso Diossine e Furani inquinanti ubiquitari, presenti in diverse matrici ambientali quali aerosol,

suolo e acque. Le loro proprietà lipofile hanno inoltre permesso il bioaccumulo di questi composti in pesci, molluschi, uccelli e mammiferi, soprattutto in aree vicine ad industrie chimiche o ad impianti di trattamento dei rifiuti (Manayi e Saeidnia, 2014).

Tabella 1.7: Valori di TEF (*Toxic Equivalency Factor*) determinati dalla WHO (*World Health Organization*) per Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e Policloro dibenzofurani (PCDF; Van den Berg *et al.*, 2006).

PCDD ¹	WHO 2005 TEF
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0003
PCDF ²	WHO 2005 TEF
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,9-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0003

¹ Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- e Octa-Chlorinated Dibenzo-p-Dioxin.

² Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- e Octa-Chlorinated Dibenzo Furan.

1.3.1.6 Pesticidi organoclorurati (OCP) e organofosforici (OPP)

Con il termine pesticida la FAO (*Food and Agriculture Organization*) fa riferimento ad un insieme di prodotti, intesi sia come sostanze singole, sia come miscele, volti a distruggere o controllare lo sviluppo di organismi ritenuti nocivi. L'impiego diretto di pesticidi ha lo scopo di impedire o prevenire i danni nelle fasi di produzione, lavorazione, conservazione, trasporto e commercializzazione di alimenti e raccolti (Baird e Cann, 2013). Tutti i pesticidi di natura chimica,

infatti, presentano la comune proprietà di bloccare un processo metabolico vitale per gli organismi per cui risultano tossici (Carson, 2016).

I prodotti fitosanitari, altro nome con cui sono chiamate queste molecole, vengono classificati principalmente sulla base di due criteri. Il primo fa riferimento alla specie bersaglio cui è rivolta l'azione del pesticida.

In Tabella 1.8 sono riportati alcune tipologie di pesticidi e le relative specie sui quali agiscono.

Tabella 1.8: Classificazione dei pesticidi in riferimento alla specie bersaglio.

Tipo di pesticida	Organismo bersaglio
Acaricida	Acari
Alghicida	Alghe
Avicida	Uccelli
Battericida	Batteri
Disinfettanti	Microrganismi
Erbicida	Piante
Fungicida	Funghi
Insetticida	Insetti
Larvicida	Larve di insetti
Molluschicida	Lumache
Nematocida	Nematodi
Piscicida	Pesci
Rodenticida	Roditori
Termiticida	Termiti

Il secondo criterio di classificazione fa riferimento alla formulazione e all'aspetto fisico in cui il pesticida viene commercializzato (esche, polveri, liquidi e aerosol; Baird e Cann, 2013).

Un'ulteriore possibile classificazione dei pesticidi, scelta ai fini di questo lavoro di tesi, prevede la suddivisione delle diverse molecole in classi chimiche, in base alla presenza di atomi o gruppi funzionali ben distinti:

- Pesticidi Organoclorurati (OCP)

Sono molecole organiche contenenti nella propria struttura uno o più atomi di cloro. Queste molecole vengono prodotte per sintesi da composti arilici, carbociclici o eterociclici non polari, caratterizzati da elevata solubilità nei solventi organici e nei lipidi, notevole stabilità chimica e una lenta degradabilità (Manahan, 2000). Tra questi i più noti sono:

- Isomeri derivati dal difeniletano (DDTs);
- Stereoisomeri dell'Esaclorocicloesano (HCHs) e derivati del cicloesano;
- Ciclodieni.

I composti appartenenti a questo gruppo di pesticidi (Figura 1.28) agiscono principalmente a livello del sistema nervoso della specie sulla quale vengono impiegati (Carson, 2016).

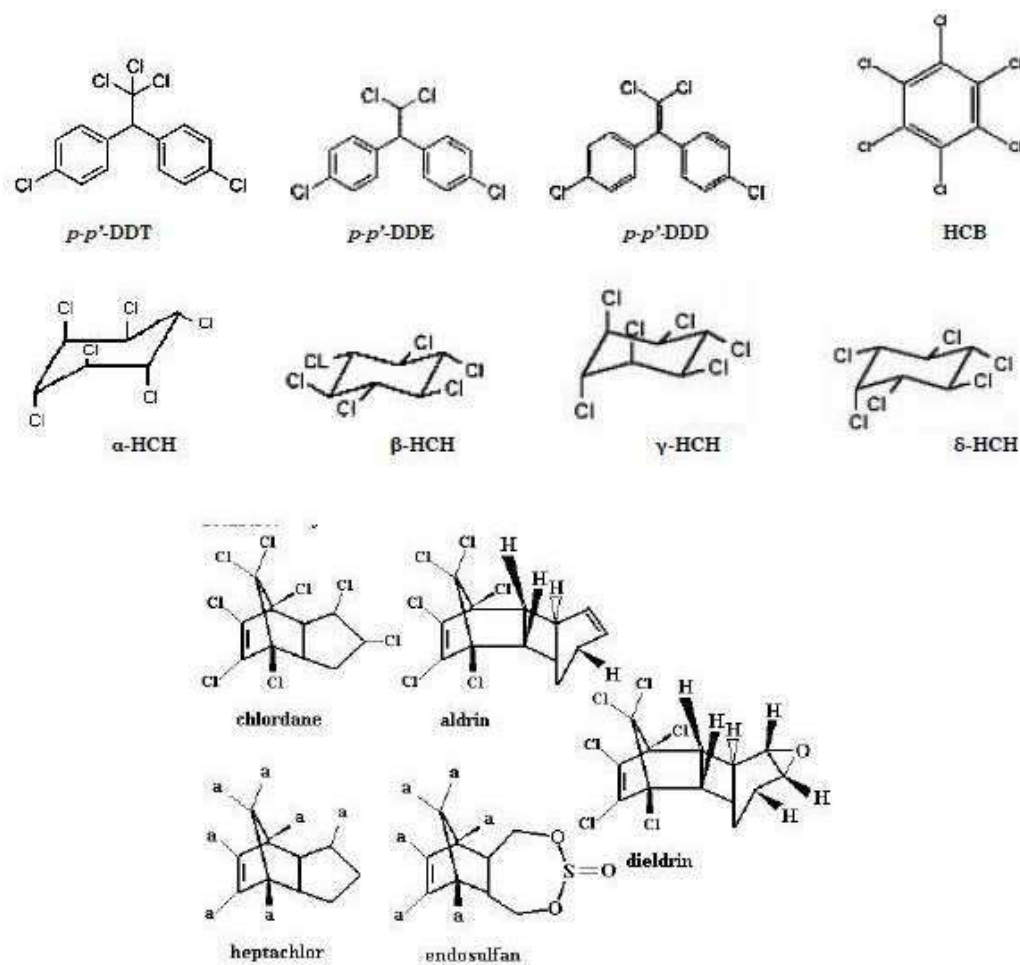


Figura 1.28: Struttura chimica e nome con il quale vengono identificati i principali Pesticidi organoclorurati (OCP).

- Pesticidi Organofosforici (OPP)

Sono molecole organiche recanti nella propria struttura un gruppo organofosfato (Figura 1.29). L'impiego di questi prodotti è cresciuto notevolmente a partire dagli Anni '70, in seguito alla messa al bando di alcuni insetticidi organoclorurati.

Tali molecole agiscono a livello dell'organismo inibendo l'azione dell'acetilcolinesterasi (AchE), un enzima che agisce a livello del sistema nervoso (Carson, 2016).

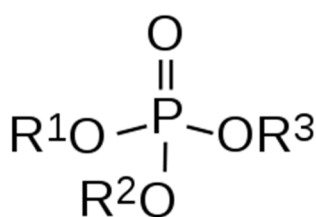


Figura 1.29: Formula generale di un composto organofosforico (Manahan, 2000).

- Pesticidi Cloroacetanilidi

Si tratta di molecole organiche contraddistinte dalla presenza, nella propria struttura, del gruppo acetanilide e da un atomo di cloro. Noti pesticidi appartenenti a questa classe sono l'Alachlor e il Metholachlor, impiegati principalmente come erbicidi.

Queste molecole agiscono a livello dell'organismo vegetale, bloccando il trasferimento di elettroni durante il processo di fotosintesi (Carson, 2016).

- Pesticidi Triazinici

Si tratta di molecole organiche impiegate comunemente come erbicidi, derivanti dalla struttura delle triazine: composti eterociclici azotati, formati da un anello esa-atomico con alternanza di atomi di carbonio e azoto, che presenta gruppi sostituenti in posizione C₂ quali cloro, gruppi S-CH₃, -OH e O-CH₃, mentre in posizione C₄ e C₆, i più complessi gruppi etilamminico, isopropilamminico e terz-butilamminico. Uno dei composti cloro-triazinici più tossici e inquinanti è l'Atrazina, introdotta nel 1958 come erbicida per il

controllo di infestanti appartenenti al gruppo delle dicotiledoni.

Questa tipologia di pesticidi viene trasportata per via xilematica e agisce inibendo il trasporto di elettroni della specie sulla quale vengono impiegati (Zarrelli, n.d.).

Le caratteristiche e il destino ambientale dei singoli pesticidi inclusi in questo lavoro di tesi saranno descritte e discusse in dettaglio nel Capitolo 3, relativo ai risultati ottenuti e alla loro discussione critica.

1.4 Determinazione di POPs in carote glaciali: lo stato dell'arte

Contrariamente alla componente inorganica, la letteratura riguardante lo studio di composti organici in carote di ghiaccio antartiche non è particolarmente sviluppata (Fuoco *et al.*, 2009; Giorio *et al.*, 2018). I motivi di ciò sono legati essenzialmente a tre diversi fattori, come sottolineato dagli studi di Barbante *et al.* (2017) e Giorio *et al.* (2018):

1. I composti organici richiedono una procedura pre-analitica più complessa rispetto alla loro controparte inorganica, e tale fase è molto sensibile a possibili fenomeni di contaminazione. Risulta quindi ancor più necessario un rigoroso controllo della qualità del dato analitico.
2. I contaminanti di natura organica sono solitamente presenti in Antartide in concentrazioni esigue, nell'ordine di ppb e ppt, rendendo maggiormente ardua la loro determinazione e quantificazione.
3. Il volume di campione richiesto da analisi di tipo organico è molto maggiore rispetto alla controparte inorganica. Le basse concentrazioni in cui sono presenti gli analiti di interesse, così come le difficoltà pre-analitiche nel trattamento del campione, infatti, ne richiedono idonee quantità, tali da poter raggiungere i bassi limiti di sensibilità richiesti dall'analisi strumentale e questo si traduce nell'impiego di volumi di campione superiori al litro. In aree a basso tasso di deposizione della neve si ha così un'ingente perdita di risoluzione temporale nell'analisi dato che volumi di ghiaccio sciolto pari o superiori ad un litro possono riferirsi anche a periodi di diverse decadi.

Come precedentemente accennato, la letteratura scientifica in merito risulta alquanto scarna. Fuoco *et al.* (2012) hanno indagato la distribuzione di PCB e IPA lungo il profilo di una carota di *firn*/neve risalente al 1600, prelevata nel sito costiero di Talos Dome, impiegando volumi di campione pari a 7 L. Tale lavoro si è posto l'obiettivo di stabilire quale fosse il contributo delle attività umane ai fenomeni di contaminazione a livello globale.

I risultati ottenuti hanno sottolineato come le concentrazioni degli IPA variassero da 0.7 ng L⁻¹ nel *bottom* della carota, fino a raggiungere i 3.4 ng L⁻¹ nella sua parte superficiale. Questa classe di analiti ha mostrato una crescita costante a partire dal 1750, con un incremento significativo all'inizio degli Anni '30, ipotizzando così che l'età industriale e l'uso di combustibili fossili abbiano giocato un ruolo fondamentale nella diffusione di tali composti in ambiente. Il picco massimo di concentrazione, infine, è stato raggiunto attorno al 1815, in corrispondenza dell'eruzione del vulcano Tambora, portando alla conclusione che eventi vulcanici possano essere importanti fonti di emissione di IPA in atmosfera.

Relativamente ai PCB la loro presenza è stata riscontrata limitatamente al loro periodo storico di produzione fino alla loro messa al bando (1930-1980), con concentrazioni massime pari a 0.22 ng L⁻¹. Come per gli IPA, anche i PCB mostrano un aumento di concentrazione in corrispondenza di eruzioni vulcaniche, aspetto che induce a pensare che anche questi composti possano, almeno in parte, originare da fonti a carattere vulcanico.

In uno studio più recente, Giannarelli *et al.* (2017) riportano le loro indagini sulla distribuzione temporale di IPA e PCB lungo una carota di *firn*/neve prelevata nel sito di GV7 (Terra Vittoria del Nord) e databile al 1892.

I risultati ottenuti, impiegando volumi di campione pari a 7 L, mostrano andamenti simili a quelli evidenziati da Fuoco *et al.* (2012) con concentrazioni di IPA e PCB che variano, tra *bottom* e *top* della carota, nel range rispettivamente di 3.5-7.6 ng L⁻¹ e 0.05-0.021 ng L⁻¹. Entrambe le classi di analiti hanno mostrato un aumento di concentrazione nel periodo 1956-1980. A partire dagli Anni '80 è presente per i PCB un *trend* in diminuzione, mentre per gli IPA le concentrazioni rimangono pressoché costanti. Anche in questo studio, come nel precedente, in corrispondenza di eventi vulcanici significativi è stata riscontrata la presenza di IPA e PCB (Giannarelli *et al.*, 2017).

Per quanto riguarda l'analisi di pesticidi, la letteratura antartica è pressoché assente. Bigot *et al.* (2016) hanno condotto uno studio riguardante la distribuzione di OCP in due sezioni di una carota di *firn*, databili ai periodi 1945-1957 e 1958-1967, prelevata presso Law Dome (Antartide

Orientale). Gli analiti oggetto di indagine sono stati due isomeri dell'Esaclorocicloesano (α -HCH e γ -HCH), Dieldrin, Eptacloro, *trans*-Clordano ed Endrin. I risultati ottenuti hanno mostrato la presenza solo dei primi tre composti. In particolare, tra la prima e la seconda sezione, α -HCH e γ -HCH hanno mostrato un incremento rispettivamente di 19-22 pg L⁻¹ e 22-60 pg L⁻¹, mentre il Dieldrin ha evidenziato un incremento da 222 a 310 pg L⁻¹ (Bigot *et al.*, 2016). Va sottolineato come nello studio siano stati impiegati notevoli volumi di campione, pari rispettivamente a 144 e 133 L.

L'ulteriore letteratura antartica sui pesticidi si è focalizzata sullo studio di neve, aria, suoli, muschi, licheni e biota marino, limitatamente ad aree costiere sottoposte a moderata pressione antropica e alla sola classe degli OCP (Casal *et al.*, 2019; Corsolini *et al.*, 2017; Heidi N Geisz *et al.*, 2008; Kallenborn *et al.*, 2013; Subhavana *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018).

Per quanto riguarda invece lo studio di PBDE, PCDD/F e PCN nei ghiacci antartici, non sono stati trovati riscontri in letteratura.

1.5 Obiettivi del lavoro di tesi

Il presente lavoro di tesi si propone di analizzare la distribuzione di diverse classi di micro-contaminanti organici (PCB, IPA, PCN, PBDE, PCDD/F, OCP e OPP), lungo il profilo verticale di una carota glaciale databile al 1795, prelevata a Dome C nel *plateau* antartico.

Parte integrante del presente lavoro consiste nello sviluppo, partendo da procedure analitiche note, di una metodica per la determinazione di inquinanti organici in campioni di neve, *firn* e/o ghiaccio che impieghi volumi minori di campione rispetto alle consuete metodiche, al fine di aumentare la risoluzione temporale di analisi.

Una volta in possesso di una robusta metodica analitica sarà infatti possibile applicarla ai sub-campioni di carota al fine di identificare un *trend* cronologico di distribuzione e deposizione degli analiti, ponendo particolare enfasi sulle classi di composti comunemente ritenute traccianti di contaminazione antropogenica, verificandone l'eventuale formazione dovuta a processi spontanei di tipo naturale quali gli eventi vulcanici ad elevato VEI verificatisi durante il *record* ricoperto dalla carota oggetto di analisi.

Dato il gran numero di analiti indagati, questo lavoro di tesi costituisce una buona base per lo sviluppo futuro della ricerca di contaminanti organici all'interno di carote di ghiaccio.

2 Materiali e metodi

Tutti i solventi utilizzati (acetone, diclorometano, isopropanolo, *n*-esano e *n*-nonano) hanno grado di purezza SpS™ (*Super Purity Solvent, Romil, Cambridge, Regno Unito*), mentre l'acqua ultra-pura utilizzata per realizzare i bianchi procedurali (18.2 MΩ, 0.01 TOC, *Total Organic Carbon*) è stata prodotta utilizzando un sistema PURELAB® Ultra (*ELGA LabWater, High Wycombe, Regno Unito*).

Le soluzioni standard marcate isotopicamente ¹³C impiegate come standard interni e standard interni di recupero per PCB e PCN (EC-1426, EC-1434, EC-4187, EC-4188 ed EC-4189-A), IPA (CLM-2451, CLM-2477, CLM-2722 e CLM-3757), PBDE (EO-5101 ed EO-5277), PCDD e PCDF (EDF-5999 ed EDF-8999), OCP e OPP (CLM-3727, CLM-3737, CLM-4683 ed ES-5261) sono state acquistate da CIL (*Cambridge Isotope Laboratories, Tewksbury, MA, USA*). Le soluzioni standard surrogate di PCB (C-CS-01, C-CS-02, C-CS-03, C-CS-05, PCB-11, PCB-90, PCB-126 e PCB-169), di IPA (PAH-Mix 9), di PCN (ECN-5178), di PBDE (EO-5103), di PCDD e PCDF (EDF-9999-A-CS3) e di OCP e OPP (*IRSA Method 5090 Pesticide Mixture*) provengono da *AccuStandard* (New Haven, CT, USA), *Dr. Ehrenstorfer* (Augsburg, Germania), *CIL* e *ULTRA Scientific Italia* (Bologna, Italia). Gli standard di calibrazione strumentale Perfluorokerosene (PFK) e Perfluorotributilammina (PFTBA) sono state acquistate rispettivamente da *Thermo Fisher Scientific* (Waltham, MA, USA) e *Sigma-Aldrich* (Saint Louis, MO, USA).

L'azoto utilizzato per la riduzione di volume dei campioni è di tipo 5.0 con grado di purezza pari a 99.999%, mentre l'elio impiegato come *carrier gas* nella strumentazione analitica è di tipo 5.5 con grado di purezza pari a 99.9995% (*SIAD, Società Italiana Acetilene e Derivati, Bergamo, Italia*).

La vetreria e i materiali in acciaio inossidabile e Teflon® utilizzati nel trattamento del campione sono stati lavati con una soluzione acquosa al 2% (v/v) di detergente Contrad®2000

(*Antichità Belsito*, Roma, Italia), sciacquati, asciugati con acetone e, prima dell'impiego, sono stati decontaminati con tre aliquote di diclorometano e tre aliquote di *n*-esano.

2.1 Messa a punto della metodica analitica

Le metodiche analitiche utilizzate per la determinazione di contaminanti organici prevedono, generalmente, due fasi principali: un iniziale pre-trattamento del campione, attraverso processi di estrazione degli analiti e loro purificazione dagli eventuali interferenti, ottimizzati a seconda della matrice in esame (aerosol, acqua, suolo, sedimento, biota, neve/*firn* o ghiaccio), e una successiva fase di analisi strumentale (nel caso dei POPs, gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa, GC/MS) al fine di determinare qualitativamente e quantitativamente gli analiti di interesse.

Un'accurata ricerca bibliografica sullo stato dell'arte delle tecniche comunemente utilizzate è indispensabile prima della messa a punto di nuove metodiche analitiche. Nella ricerca di procedure e protocolli esistenti, l'agenzia governativa US EPA fornisce utili linee guida, normando le fasi di campionamento e d'analisi di diversi comparti ambientali, al fine di determinare la concentrazione di inquinanti chimici presenti in essi.

In Tabella 2.1 sono riportate le metodiche US EPA e quelle presenti in letteratura dalle quali muove il protocollo sviluppato in questo lavoro di tesi per la determinazione simultanea degli analiti oggetto di indagine.

La maggior parte delle metodiche riportate prevede protocolli per l'analisi strumentale mediante GC/MS messi a punto nel corso degli anni dal gruppo di ricerca di chimica ambientale del Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica (DAIS) dell'Università Ca' Foscari Venezia e dal CNR-IDPA (Istituto per la Dinamica dei Processi Ambientali del Consiglio Nazionale delle Ricerche, sede di Venezia).

Per quanto riguarda la determinazione strumentale delle diverse classi di pesticidi indagate, al contrario, è stata sviluppata una metodica *ad hoc* durante il periodo di internato di tesi magistrale, apportando opportune modifiche alla metodica US EPA 8270D, che la rendessero compatibile con i protocolli impiegati per le altre classi di analiti.

Tabella 2.1: Protocolli analitici comunemente adottati dall'United States Environmental Protection Agency (US EPA) e in letteratura per la determinazione delle differenti classi di analiti riportate.

Analiti	Metodica US EPA di riferimento	Letteratura a supporto della metodica
PCB	Method 1668C Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS ¹ (US EPA, 2010).	<i>Sustainability of using vineyard pruning residues as an energy source: Combustion performances and environmental impact</i> (Giorio <i>et al.</i> , 2019). <i>3,3'-dichlorobiphenyl (non-Aroclor PCB-11) as a marker of non-legacy PCB contamination in marine species: comparison between Antarctic and Mediterranean bivalves</i> (Pizzini <i>et al.</i> , 2017b). <i>Simultaneous determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons: a multi-analyte method applied to filter-feeding edible organisms</i> (Pizzini <i>et al.</i> , 2016).
IPA	Method 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) (Dubrin, 1998).	<i>Simultaneous determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons: a multi-analyte method applied to filter-feeding edible organisms</i> (Pizzini <i>et al.</i> , 2016).
PCN	Method 1668C Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS ¹ (US EPA, 2010).	<i>Simultaneous determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons: a multi-analyte method applied to filter-feeding edible organisms</i> (Pizzini <i>et al.</i> , 2016).
PBDE	Method 1614A Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS ¹ (US EPA, 2010).	<i>Determination by HRGC/HRMS of PBDE levels in edible Mediterranean bivalves collected from north-western Adriatic coasts</i> (Pizzini <i>et al.</i> , 2015).
PCDD/F	Method 1613B Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution by HRGC/HRMS ¹ (US EPA, 1994).	<i>Sustainability of using vineyard pruning residues as an energy source: Combustion performances and environmental impact</i> (Giorio <i>et al.</i> , 2019).

OCP e OPP	Method 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) (Dubrin, 1998).	
------------------	---	--

¹ *High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry.*

Lo sviluppo della metodica analitica ha tentato di ovviare alle seguenti problematiche:

- Data l'origine dei campioni, gli analiti oggetto di indagine sono presenti in bassissime concentrazioni, spesso a livello di ultra-tracce, come confermato anche dalla letteratura in merito. Partendo da questo presupposto, si è reso necessario l'utilizzo di strutture dedicate quali le *Clean-rooms* (di cui si parlerà in dettaglio nel Paragrafo 2.3.1) in cui l'apporto di contaminazione da fonti esterne risulti minimo.
- Poiché il tasso di deposizione della neve sul *plateau* antartico è molto basso, è necessario ottenere un buon compromesso tra risoluzione temporale e volume del campione impiegato nell'analisi. La letteratura in materia (Barbante *et al.*, 2017; Giorio *et al.*, 2018) e le relative metodiche US EPA (2007; 1996; 1994) impiegano volumi di acqua equivalente superiori a 1 L. La scelta di impiegare volumi minori, quindi, è legata a minimizzare la perdita di risoluzione temporale lungo il profilo verticale della carota e nello studio dei *trends* temporali di distribuzione degli analiti all'interno di essa.

Partendo da questi presupposti, è stata sviluppata una metodica analitica nuova modificando secondo le nostre esigenze il processo di estrazione degli analiti dalla matrice riportato nelle metodiche US EPA 3500C, 3510B e 3510C (2007; 1996; 1994) e introducendo l'impiego di laboratori dedicati a contaminazione controllata quali le *Clean-rooms* durante tutta la fase di trattamento del campione, impiegando volumi di acqua equivalente inferiori a 500 mL.

La scelta di impostare un volume di riferimento di 500 mL è stata fatta basandosi sulle informazioni riportate nel *logbook*⁶ della carota di ghiaccio. Questo volume di acqua equivalente, infatti, ricopre un arco temporale pari a circa 10 anni di deposizioni. Infine, si è ritenuto non necessario introdurre uno *step* di purificazione nella procedura pre-analitica, minimizzando quindi le possibili perdite di analiti che possono avvenire durante tale fase, data la provenienza del campione e le sue caratteristiche.

Al fine di ottenere una fase di pre-trattamento del campione simultanea ed unificata per le otto classi di analiti indagate, è stato necessario definire e ottimizzare alcuni parametri del processo pre-analitico mediante una serie prove di laboratorio. Durante tali prove la matrice indagata è stata simulata sia con 500 mL di acqua ultra-pura, sia con 500 mL di acqua equivalente ottenuti dopo scioglimento di un sub-campione derivante da un carotaggio sul ghiacciaio dell'Ortles eseguito all'interno del gruppo di ricerca del CNR-IDPA. Entrambe le matrici di prova sono state fortificate con gli analiti di interesse e sottoposte a tutti i passaggi previsti dalla procedura pre-analitica ipotizzata per i campioni reali.

Le variabili studiate ed ottimizzate durante tale processo sono: solvente di estrazione, numero di cicli di estrazione e volume di solvente impiegato ad ogni ciclo, mentre gli analiti indagati sono i composti la cui la quantificazione avviene mediante diluizione isotopica (maggiori dettagli nel Paragrafo 2.5) e l'utilizzo del relativo standard interno marcato isotopicamente ¹³C. Per tale motivo, i PCN e gli OPP saranno esclusi da questa trattazione in quanto quantificati, rispettivamente, mediante gli standard interni di PCB e di OCP date le loro affinità strutturali e chimico-fisiche (Krauss e Wilcke, 2003; Manodori *et al.*, 2006).

- Solvente di estrazione

La scelta del solvente di estrazione è stata fatta sulla base delle indicazioni fornite dallo studio di Piazza *et al.* (2013). Data la natura chimico-fisica degli analiti, la scelta è ricaduta

⁶ Con *logbook* si intende un *report* dove vengono riportate informazioni relative alla carota di ghiaccio estratta, quali la sua lunghezza, la profondità raggiunta e l'orientamento (Souney *et al.*, 2014).

su una miscela composta da diclorometano (DCM) e *n*-esano (HEX) in proporzioni variabili.

Per entrambe le matrici simulate sono stati effettuati 3 cicli di estrazione (secondo la procedura che verrà descritta in dettaglio nel Paragrafo 2.3.3), impiegando un volume di solvente pari a 60 mL e utilizzando i seguenti solventi di estrazione:

- DCM 100%;
- DCM:HEX 3:1 (v/v);
- DCM:HEX 1:1 (v/v);
- DCM:HEX 1:3 (v/v).

Ogni prova è stata replicata tre volte e i risultati di queste analisi sono visibili nelle Tabelle 2.2-2.6, da cui si evince come la miscela che offre il miglior compromesso in termini di recupero percentuale ed efficienza d'estrazione sia quella composta da DCM e HEX in proporzione 1:3 (v/v).

Tabella 2.2: Recupero percentuale medio e deviazione standard (SD) per i congeneri di Policloro bifenili (PCB) quantificati mediante diluizione isotopica, al variare del solvente di estrazione (DCM = diclorometano; HEX = *n*-esano) in tre prove replicate su 500 mL di acqua ultra-pura e tre prove replicate su 500 mL di acqua equivalente proveniente da un carotaggio effettuato sul ghiacciaio dell'Ortles.

PCB	DCM 100%		DCM:HEX 3:1 (v/v)		DCM:HEX 1:1 (v/v)		DCM:HEX 1:3 (v/v)	
	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD
3*	71.1%	20%	41.4%	6%	65.0%	28%	54.0%	7%
15*	77.8%	24%	52.6%	14%	60.7%	14%	60.0%	6%
28*	63.6%	18%	47.7%	10%	63.7%	21%	65.2%	11%
52*	65.6%	20%	49.7%	8%	50.4%	0%	68.6%	10%
81*	81.9%	33%	54.6%	15%	52.7%	8%	67.4%	8%
77*	82.7%	28%	59.1%	20%	61.8%	4%	67.5%	8%
123*	96.8%	33%	75.8%	17%	66.5%	18%	101.0%	8%
118*	79.2%	27%	64.6%	12%	55.1%	20%	94.2%	10%

114*	92.9%	30%	72.6%	14%	61.7%	17%	92.2%	11%
105*	96.4%	35%	73.2%	16%	71.1%	3%	90.4%	7%
126*	92.5%	36%	63.4%	17%	52.8%	14%	79.3%	5%
153*	62.9%	24%	50.0%	8%	49.3%	4%	69.1%	9%
167*	93.5%	40%	74.7%	13%	59.8%	19%	95.0%	10%
156*	89.4%	62%	75.0%	17%	60.2%	22%	99.9%	11%
157*	91.0%	56%	74.3%	14%	66.1%	10%	97.4%	11%
169*	83.3%	34%	63.5%	15%	56.1%	14%	83.3%	4%
180*	64.1%	27%	48.2%	8%	51.1%	0%	65.9%	8%
189*	85.7%	41%	65.8%	11%	69.4%	0%	97.6%	9%
194*	55.7%	30%	40.9%	10%	46.5%	0%	61.0%	10%
208*	41.2%	22%	55.3%	7%	33.6%	0%	44.3%	7%
209*	40.6%	27%	49.4%	1%	33.8%	0%	42.7%	9%
MEDIA	76.6%	32%	59.6%	12%	56.5%	14%	76.0%	9%

Tabella 2.3: Recupero percentuale medio e deviazione standard (SD) per gli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) quantificati mediante diluizione isotopica, al variare del solvente di estrazione (DCM = diclorometano; HEX = *n*-esano) in tre prove replicate su 500 mL di acqua ultra-pura e tre prove replicate su 500 mL di acqua equivalente proveniente da un carotaggio effettuato sul ghiacciaio dell'Ortles.

IPA ¹	DCM 100%		DCM:HEX 3:1 (v/v)		DCM:HEX 1:1 (v/v)		DCM:HEX 1:3 (v/v)	
	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD
ACNY*	20.2%	25%	25.2%	7%	25.6%	12%	36.2%	0%
PHE*	56.4%	13%	56.2%	9%	41.9%	20%	73.1%	6%
BAP*	22.3%	13%	49.1%	30%	34.3%	14%	36.8%	8%
MEDIA	33.0%	17%	43.5%	15%	33.9%	15%	48.7%	5%

¹ ACNY = Acenaphthylene; PHE = Phenanthrene; BAP = Benzo[a]pyrene.

Tabella 2.4: Recupero percentuale medio e deviazione standard (SD) per i congeneri di Polibromo difenileteri (PBDE) quantificati mediante diluizione isotopica, al variare del solvente di estrazione (DCM = diclorometano; HEX = *n*-esano) in tre prove replicate su 500 mL di acqua ultra-pura e tre prove replicate su 500 mL di acqua equivalente proveniente da un carotaggio effettuato sul ghiacciaio dell'Ortles.

PBDE	DCM 100%		DCM:HEX 3:1 (v/v)		DCM:HEX 1:1 (v/v)		DCM:HEX 1:3 (v/v)	
	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD
28*	101.6%	18%	76.2%	9%	86.3%	21%	94.5%	8%
47*	51.1%	21%	51.4%	11%	55.7%	13%	65.5%	4%
100*	43.9%	19%	39.7%	8%	48.9%	18%	58.3%	9%
99*	37.9%	17%	39.8%	12%	42.7%	3%	50.0%	12%
154*	23.2%	25%	22.6%	16%	25.5%	6%	27.9%	6%
153*	19.9%	23%	23.4%	27%	28.6%	7%	24.6%	7%
183*	13.5%	29%	11.9%	15%	16.5%	20%	17.8%	6%
209*	12.0%	29%	1.2%	15%	1.7%	23%	13.4%	11%
MEDIA	37.9%	23%	33.3%	14%	38.2%	14%	44.0%	8%

Tabella 2.5: Recupero percentuale medio e deviazione standard (SD) per i congeneri di Policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD) e di Policloro dibenzofurani (PCDF) quantificati mediante diluizione isotopica, al variare del solvente di estrazione (DCM = diclorometano; HEX = *n*-esano) in tre prove replicate su 500 mL di acqua ultra-pura e tre prove replicate su 500 mL di acqua equivalente proveniente da un carotaggio effettuato sul ghiacciaio dell'Ortles.

PCDD/F ¹	DCM 100%		DCM:HEX 3:1 (v/v)		DCM:HEX 1:1 (v/v)		DCM:HEX 1:3 (v/v)	
	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD
2,3,7,8-TCDD*	84.4%	12%	61.4%	11%	71.2%	4%	85.4%	5%
1,2,3,7,8-PeCDD*	38.3%	18%	32.5%	9%	57.6%	17%	61.2%	3%
1,2,3,4,7,8-HxCDD*	55.9%	21%	49.7%	13%	61.2%	28%	64.7%	10%
1,2,3,6,7,8-HxCDD*	31.6%	23%	28.9%	34%	54.3%	24%	91.5%	6%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD*	45.2%	19%	39.6%	25%	58.6%	18%	60.0%	11%
OCDD*	41.5%	27%	38.7%	7%	55.6%	14%	57.7%	9%

2,3,7,8-TCDF*	82.2%	15%	62.7%	12%	71.6%	12%	86.5%	7%
1,2,3,7,8-PeCDF*	43.6%	31%	32.7%	16%	38.1%	11%	44.5%	15%
2,3,4,7,8-PeCDF*	43.2%	29%	39.5%	18%	44.2%	25%	49.2%	19%
1,2,3,4,7,8-HxCDF*	86.6%	12%	57.4%	9%	61.5%	5%	69.1%	2%
1,2,3,6,7,8-HxCDF*	67.1%	21%	66.3%	21%	71.0%	17%	91.9%	15%
1,2,3,7,8,9-HxCDF*	84.2%	32%	70.3%	16%	81.7%	23%	91.6%	18%
2,3,4,6,7,8-HxCDF*	89.4%	17%	76.5%	18%	73.9%	19%	84.0%	13%
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF*	93.1%	23%	87.9%	21%	89.1%	22%	96.1%	18%
1,2,3,4,7,8,9,-HpCDF*	101.9%	31%	79.0%	27%	83.2%	29%	95.9%	15%

MEDIA	65.9%	22%	54.9%	17%	64.9%	18%	75.3%	11%
--------------	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----

¹ Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- e Octa-Chlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin e Furan.

Tabella 2.6: Recupero percentuale medio e deviazione standard (SD) per i Pesticidi organoclorurati (OCP) quantificati mediante diluizione isotopica, al variare del solvente di estrazione (DCM = diclorometano; HEX = *n*-esano) in tre prove replicate su 500 mL di acqua ultra-pura e tre prove replicate su 500 mL di acqua equivalente proveniente da un carotaggio effettuato sul ghiacciaio dell'Ortles.

OCP¹	DCM 100%		DCM:HEX 3:1 (v/v)		DCM:HEX 1:1 (v/v)		DCM:HEX 1:3 (v/v)	
	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD	MEDIA	SD
HCB*	15.3%	12%	8.9%	28%	25.7%	20%	42.3%	10%
α-HCH*	29.2%	30%	22.6%	28%	39.6%	8%	53.8%	7%
β-HCH*	27.8%	26%	25.4%	23%	41.6%	21%	51.2%	18%
γ-HCH*	46.6%	21%	39.4%	27%	54.5%	15%	73.4%	12%
HpC*	45.0%	17%	42.5%	37%	56.8%	17%	67.8%	5%
ALD*	48.1%	29%	43.1%	15%	60.3%	6%	69.1%	12%
HpEX*	62.8%	34%	58.3%	29%	71.4%	9%	77.8%	14%
<i>t</i>-CLD*	55.4%	31%	45.7%	25%	62.4%	12%	82.1%	10%
44E*	56.3%	18%	52.1%	19%	64.8%	11%	80.3%	3%
TNC*	61.3%	12%	54.8%	15%	69.8%	10%	77.7%	15%
DLD*	30.2%	23%	23.6%	31%	40.3%	18%	53.5%	20%

END*	50.7%	25%	44.4%	24%	61.0%	17%	74.8%	10%
44D*	50.4%	12%	45.2%	25%	58.7%	11%	78.1%	10%
44T*	35.9%	10%	28.9%	12%	44.5%	12%	58.1%	7%

MEDIA	43.9%	21%	38.2%	24%	53.7%	13%	67.1%	11%
--------------	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----

¹ HCB = Esaclorobenzene; HCH = Esaclorocicloesano; HpC = Eptacloro; ALD = Aldrin; HpEX = Eptacloro epossido; *t*-CLD = *trans*-Clordano; 44E = 4,4'-DDE (Diclorodifenildicloroetilene); TNC = *trans*-Nonacoloro; DLD = Dieldrin; END = Endrin; 44D = 4,4'-DDD (Diclorodifenildicloroetano); 44T = 4,4'-DDT (Diclorodifeniltricloroetano).

- Numero di cicli di estrazione

La stima del numero idoneo di cicli di estrazione è stata condotta su entrambe le matrici simulate impiegando una miscela DCM:HEX 1:3 (v/v) ed utilizzando un volume di solvente pari a 50 mL. In seguito ad ogni ciclo di estrazione, fino ad un massimo di cinque, la frazione estratta è stata isolata ed analizzata per calcolarne il recupero percentuale progressivo.

Ogni prova è stata replicata tre volte e i risultati di queste analisi hanno mostrato un andamento pressoché identico tra le diverse classi di analiti analizzate, con un recupero massimo che avviene durante il primo ciclo di estrazione, che si mantiene significativo nel secondo, mentre dal terzo ciclo in poi il recupero progressivo percentuale tende a stabilizzarsi. A titolo esemplificativo in Tabella 2.7 e Figura 2.1 vengono mostrati i risultati ottenuti per gli IPA la cui la quantificazione avviene mediante diluizione isotopica e l'utilizzo del relativo standard interno marcato isotopicamente ¹³C: ACNY, PHE e BAP. Alla luce di tali risultati si è optato per adottare tre cicli di estrazione nella procedura analitica finale.

Tabella 2.7: Recupero percentuale progressivo medio per gli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) quantificati mediante diluizione isotopica, al variare del numero di cicli di estrazione in tre prove replicate su 500 mL di acqua ultra-pura e tre prove replicate su 500 mL di acqua equivalente proveniente da un carotaggio effettuato sul ghiacciaio dell'Ortles.

IPA ¹	RECUPERO PROGRESSIVO				
	<i>I ciclo</i>	<i>II ciclo</i>	<i>III ciclo</i>	<i>IV ciclo</i>	<i>V ciclo</i>
ACNY*	91.1%	93.1%	93.1%	93.1%	93.1%
PHE*	93.6%	98.0%	99.9%	100.9%	101.5%
BAP*	56.5%	64.1%	68.9%	72.6%	72.6%

¹ ACNY = Acenaphthylene; PHE = Phenanthrene; BAP = Benzo[a]pyrene.

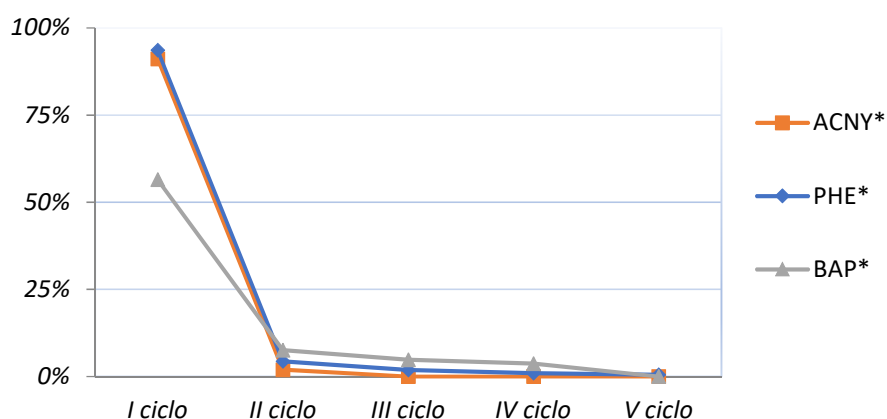


Figura 2.1: Andamento del recupero percentuale progressivo medio al variare del numero di cicli di estrazione per Acenaphthylene (ACNY), Phenanthrene (PHE) e Benzo[a]pyrene (BAP) marcati isotopicamente ¹³C.

- Volume di solvente impiegato ad ogni ciclo di estrazione

Per entrambe le matrici simulate sono stati effettuati 3 cicli di estrazione impiegando una miscela DCM:HEX 1:3 (v/v), ed utilizzando, ad ogni ciclo estrattivo, i seguenti volumi di solvente:

- 50 mL;
- 60 mL;
- 70 mL.

Ogni prova è stata replicata tre volte e i risultati di queste analisi non hanno mostrato sostanziali variazioni legate all'aumento di volume del solvente di estrazione. Si è quindi optato per l'utilizzo di un volume di solvente pari a 50 mL in modo da ridurre i tempi necessari alla pre-concentrazione del campione, minimizzando così anche le possibili perdite di analita legate a questa fase della procedura analitica.

2.2 Campionamento

La carota di ghiaccio analizzata in questo lavoro di tesi è stata prelevata nei pressi della stazione scientifica Concordia a Dome C, in Antartide, durante l'estate australe 2010/2011. Tale campione ha una lunghezza pari a 16.49 m. Il campionamento è stato condotto utilizzando un carotiere manuale modello Mark II (*Kovacs Enterprise*, Roseburg, OR, USA; Figura 2.2) di diametro pari a 9 cm e lunghezza pari a 1 m.

È stato possibile carotare, in modo sequenziale, un totale di 28 campioni etichettati con le relative informazioni di campo, sigillati in involucri di polietilene⁷ (*bags*) e conservati a -20°C fino al loro arrivo in Italia, avvenuto nel 2014.



Figura 2.2: Impiego in campo del carotiere Mark II (*Kovacs Enterprise*, Roseburg, OR, USA). Tale immagine viene presentata a puro scopo indicativo e non rappresenta la reale fase di campionamento della carota oggetto d'analisi della presente tesi (fonte: <https://kovacsicedrillingequipment.com/photo-gallery/>).

⁷ Il polietilene è comunemente impiegato come materiale per conservare campioni da sottoporre sia ad analisi inorganiche, sia organiche, dato che non costituisce fonte di contaminazione rilevante.

2.3 Trattamento preliminare del campione

2.3.1 L'utilizzo delle *Clean-rooms*

Una *Clean-room*, o camera bianca, è uno spazio delimitato dove viene attuato il controllo della contaminazione, dove i livelli di particelle (e di microbi) sono mantenuti entro un certo limite, e tutti gli oggetti portati al suo interno quali materiali, reagenti e strumentazione, sono controllati (Figura 2.3). Le condizioni ambientali presenti all'interno di queste strutture sono poste sotto stretto controllo mediante gestione dei parametri di temperatura, umidità e pressione.



Figura 2.3: Personale al lavoro in una *Clean-room* (fonte: www.cleanroomindustries.com).

Le *Clean-rooms* sono costruite e vengono utilizzate in modo tale da minimizzare l'introduzione, la produzione e l'accumulo di particolato. Lo standard per il livello di pulizia è determinato dalla dimensione ($0.1-0.5 \mu\text{m m}^{-3}$ di aria) e dal numero di particelle presenti. L'ambiente di una *Clean-room* viene mantenuto pulito attraverso:

- L'impiego di superfici non porose, resistenti alla corrosione e facilmente lavabili;
- L'utilizzo di aria filtrata;
- L'uso di speciali protocolli operativi per il personale.

Le superfici di acciaio inossidabile possono essere utilizzate solamente con materiale di natura organica e biologica, mentre per materiale inorganico e/o corrosivo sono necessarie superfici costituite da materie plastiche.

L'aria in entrata nella *Clean-room* viene mantenuta priva di particelle attraverso l'uso di filtri HEPA (*High-Efficiency Particulate Air*) e ULPA (*Ultra-Low Particulate Air*) che le impartiscono un flusso di tipo laminare o turbolento. I sistemi a flusso d'aria laminare o unidirezionale dirigono l'aria filtrata verso il pavimento della stanza impartendole un flusso costante (Figura 2.4). Solitamente il regime di flusso laminare viene limitato a specifiche aree della *Clean-room*, quali le cappe di lavoro.

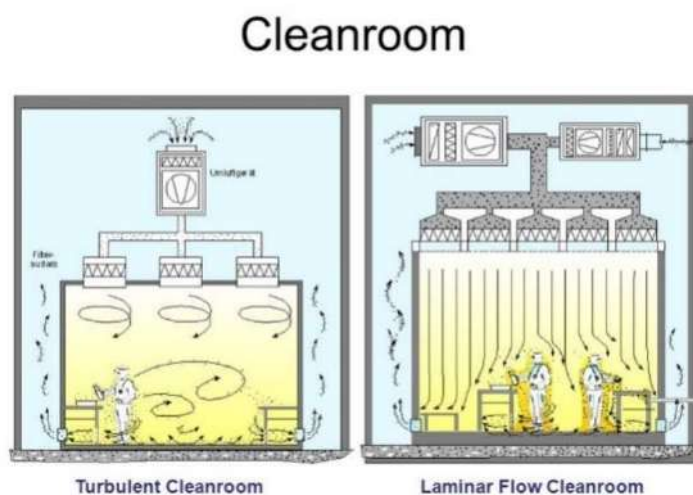


Figura 2.4: Possibili moti e flussi d'aria in una *Clean-room* (fonte: www.cleanroomindustries.com).

Il personale che lavora nelle *Clean-rooms* deve essere adeguatamente equipaggiato con camici (puliti secondo precisi protocolli e mantenuti in un armadio a flusso laminare presente nella pre-camera), guanti, copricapo, calzari e maschera, al fine di evitare la formazione di polvere e detriti che potrebbero contaminare prodotti e processi.

Le medesime procedure impiegate per l'accesso alle *Clean-rooms* sono utilizzate nelle attività in campo durante il campionamento di matrici particolarmente pulite (Figura 2.5).



Figura 2.5: Campionamento di neve in una trincea. Si nota come l'operatore indossi un equipaggiamento identico a quello indossato in una *Clean-room* (fonte: <https://ucsdnews.ucsd.edu>).

Le varie tipologie di *Clean-rooms* sono normate a livello internazionale. Tra le normative di classificazione più note vi sono la UNI EN ISO 14644-1:2016 (Ente italiano di normazione) e la FED-STD-209E (*Federal Standard*), che si basano sul numero di particelle presenti in un determinato volume d'aria.

La *Clean-room* utilizzata in questo lavoro di tesi è classificata secondo la FED-STD-209E ed è di classe 10'000.

2.3.2 Sub-campionamento

Una volta giunta in Italia, la carota di ghiaccio oggetto d'indagine è stata processata in una *Clean-room* per composti inorganici, sotto cappa a flusso laminare di classe 1000. In questa fase i vari *bags* sono stati sub-campionati al fine di poter suddividere la carota e destinare parte del campione ad analisi organiche ed inorganiche.

Nelle successive figure è visibile la sequenza con la quale è stata sub-campionata la carota. Inizialmente si procede con la sua rimozione dall'involucro di polietilene e la misurazione della sua lunghezza (Figura 2.6).

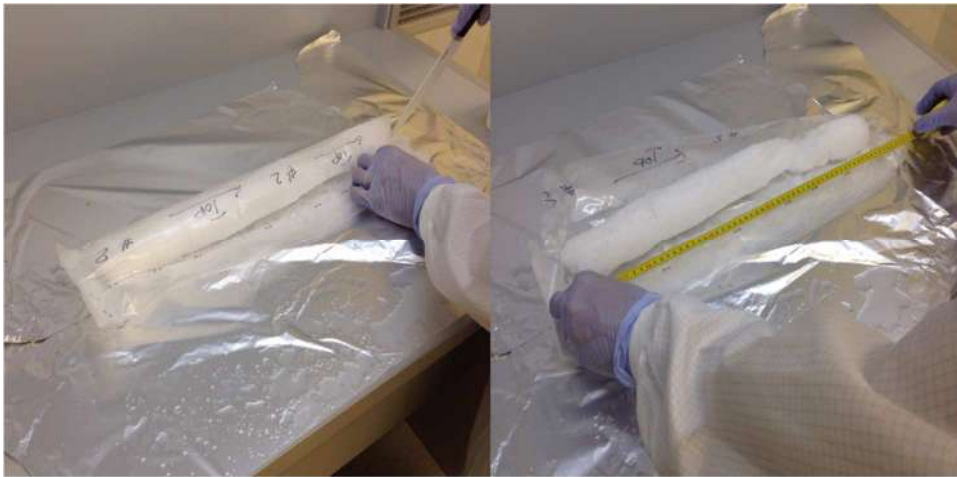


Figura 2.6: Apertura di un *bag* e misura della lunghezza dello spezzone di carota.

In seguito si procede alla rimozione meccanica (*chiselling*) del cuore della carota, operazione che viene effettuata tramite l'impiego di un coltello in ceramica preventivamente decontaminato con acqua ultra-pura (Barbante *et al.*, 2017; Vallelonga *et al.*, 2005; Figura 2.7).



Figura 2.7: Dettaglio della fase di *chiselling* in cui la parte centrale della carota viene rimossa e inserita all'interno di *vials* in polietilene.

Le immagini precedenti mostrano operazioni di *routine* impiegate nel trattamento di campioni che verranno sottoposti ad analisi inorganiche, per le quali si utilizza il nucleo della carota (*core*) per limitare la possibile contaminazione dovuta al materiale in cui è costruito il carotiere.

Poiché per l'analisi di composti organici il carotiere non risulta esser fonte di contaminazione, la parte esterna della carota di ghiaccio può essere utilizzata per l'analisi di tali composti.

Dopo aver prelevato il *core* da ogni campione, la rimanente porzione esterna costituente il *bag* è stata trasferita in barattoli di vetro, preventivamente decontaminati, fino a raggiungere un peso di circa 500 g (Figura 2.8). Durante questa procedura di trasferimento sono state annotate le lunghezze relative alle porzioni di carota inserite nel barattolo e il peso di quest'ultimo, operazione di fondamentale importanza poiché permette di assegnare un intervallo temporale ai vari campioni così ottenuti.



Figura 2.8: Barattolo contenente la parte esterna del *bag* del peso di 500 g circa.

Dai 28 *bags* di partenza complessivi sono stati ottenuti 25 sub-campioni per le analisi organiche che sono poi stati siglati e stoccati a -20°C . Ciascun sub-campione ha un peso di circa 500 g e copre un arco temporale di circa 10 anni.

La stima dell'età dei diversi campioni è stata fatta impiegando il modello EPICA Dome 3 (ED3) utilizzato da Parrenin *et al.* (2007) e basato sul tasso di accumulo di neve e sul riconoscimento di specifici *markers* di età lungo la carota del progetto EPICA. Dal confronto tra le lunghezze dei *bags* misurati in campo e in laboratorio, alla datazione dei campioni viene

attribuita un'incertezza temporale di ± 3 anni (si vedano le informazioni riportate nel *logbook* in Allegato 1).

Precedentemente alla fase di estrazione i campioni sono stati messi a scongelare in *Clean-room* a temperatura ambiente e, prima del loro trattamento, sono stati annotati il peso del campione scongelato e la temperatura presente in *Clean-room* al momento della pesata, così da poter ottenere una conversione peso-volume (Figura 2.9).



Figura 2.9: Scioglimento dei campioni in *Clean-room* prima del processo di estrazione.

2.3.3 Estrazione liquido-liquido

I metodi estrattivi liquido-liquido (LLE, *Liquid-Liquid Extraction*) sono semplici metodi di separazione che permettono una primaria suddivisione in gruppi dei composti che costituiscono una miscela. I metodi LLE si basano sulla distribuzione del soluto tra due liquidi essenzialmente non miscibili di cui uno è un solvente organico (o una miscela di essi), mentre l'altro è una soluzione acquosa. Dal punto di vista fisico il processo di estrazione è regolato dalla legge di ripartizione di Henry, la quale stabilisce che se in un sistema a due fasi liquide immiscibili tra loro viene aggiunto un terzo componente (più o meno solubile in entrambi le fasi), quest'ultimo si distribuisce tra le due fasi fino al raggiungimento dell'equilibrio, secondo modalità che dipendono dalla natura del soluto, da quella dei solventi e dalle condizioni sperimentali in cui si opera.

In questo lavoro di tesi gli analiti di interesse sono stati estratti dalla matrice tramite LLE in discontinuo, effettuata manualmente mediante l'impiego di un imbuto separatore. A livello operativo il processo estrattivo avviene ponendo in agitazione la miscela campione (A) e solvente (B) per un tempo determinato, attendendo la separazione di fase e recuperando la fase di solvente che contiene gli analiti di interesse (C) che, in seguito ad agitazione ed entrando in contatto con il solvente, sono passati dalla fase acquosa a quella organica (Figura 2.10).

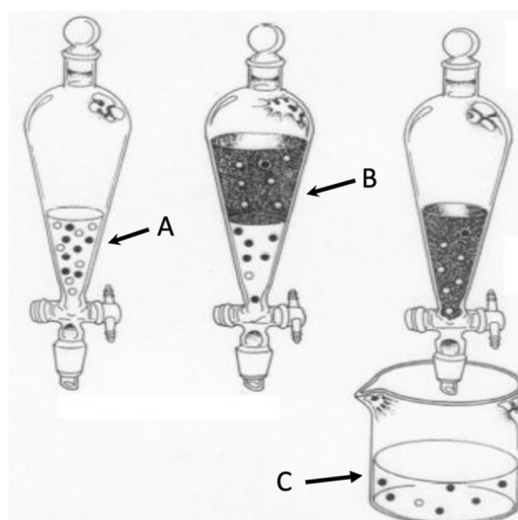


Figura 2.10: Schema del processo di estrazione liquido-liquido mediante imbuto separatore (fonte: <http://www.masterreach.unina.it/>).

La separazione tra le due fasi avviene scuotendo in modo energico (manualmente o tramite l'impiego di agitatori) l'imbuto separatore. Questa fase del processo estrattivo può dare origine a delle emulsioni che possono essere rotte tramite l'aggiunta di alcool o di un opportuno solvente. In questo lavoro di tesi per disperdere l'emulsione creatasi sono state aggiunte all'interfaccia emulsione-liquido alcune gocce di isopropanolo. In Figura 2.11 viene riassunta la fase di estrazione effettuata con imbuto separatore e agitatore meccanico.



Figura 2.11: Riassunto della fase di estrazione liquido-liquido con imbuto separatore e agitatore meccanico.

Al termine del processo estrattivo, prima di passare alla fase di riduzione di volume del solvente, l'estratto ottenuto è stato sottoposto ad un trattamento di anidificazione utilizzando un opportuno agente essicante (solfato anidro di sodio).

2.3.4 Riduzione di volume e pre-concentrazione: TurboVap®II ed evaporatore ad aghi

Il TurboVap®II (*Caliper Life Science*, Hopkinton, MA, USA) è un concentratore automatizzato dotato di bagno termostato che sfrutta un flusso di gas inerte, solitamente azoto, per ridurre di volume il campione durante la fase preparativa (Figura 2.12). Questo sistema utilizza un meccanismo di miscelazione a vortice detto *Gas Vortex Shearing Action*.



Figura 2.12: TurboVap®II Caliper Life Science (Hopkinton, MA, USA; fonte: www.biotage.com).

I ditali porta-campione impiegati dal sistema TurboVap®II sono in vetro, hanno un volume di 200 mL e sono provvisti, nella parte terminale, di un peduncolo del volume di 500 µL. Il flusso di azoto percorre il ditale, contenente il campione, con un movimento ad elica, in modo da ripulirne in continuo le pareti. Il sistema utilizza un micro-processore integrato che regola automaticamente il tempo di concentrazione, la temperatura del bagno termostato ed il flusso di gas. Un sensore ottico all'interno del bagno termostato, inoltre, permette l'interruzione automatica dello strumento una volta che il livello del campione ha raggiunto il volume finale di 500 µL.

Evaporatore ad aghi

Si tratta di un sistema di evaporazione che sfrutta l'insufflazione di azoto in *vials*, contenenti i campioni da ridurre, tramite degli aghi fissati su un supporto ad altezza regolabile (Figura 2.13). Il flusso del gas può essere regolato manualmente tramite appositi rubinetti e il piano di alloggiamento delle *vials* può essere fornito di blocco riscaldante.



Figura 2.13: Evaporatore ad aghi (fonte: www.fulltech.it).

Dal punto di vista operativo la filosofia con cui è costruito questo strumento è la stessa del TurboVap®II, la differenza tra i due sistemi risiede nel fatto che, impiegando flussi di gas minori

e creando di conseguenza vortici meno turbolenti, l'evaporatore ad aghi può essere considerato più performante e maggiormente adatto alla riduzione in micro-volumi.

In questo lavoro di tesi si è reso necessario l'impiego dell'evaporatore ad aghi poiché alcuni analiti (PCB, PCN e PCDD/F) sono stati determinati seguendo le metodiche US EPA che hanno imposto una riduzione di volume finale dei campioni pari a 20 µL.

2.3.5 Procedura analitica per la determinazione degli analiti di interesse

Dopo aver scongelato i campioni a temperatura ambiente in *Clean-room* e averne annotato peso e temperatura presente nell'ambiente al momento della pesata, i campioni (di circa 500 mL di volume) sono stati trasferiti quantitativamente in un imbuto separatore.

Prima del processo di estrazione al campione sono stati aggiunti, in quantità nota, gli standard interni marcati isotopicamente ¹³C di PCB, IPA, PBDE, PCDD/F e OCP.

L'estrazione liquido-liquido è avvenuta in discontinuo, tramite imbuto separatore, mediante 6 minuti di agitazione meccanica per ciclo, per un totale di 3 cicli estrattivi, ognuno dei quali ha impiegato 50 mL di una miscela DCM:HEX 1:3 (v/v). Al termine di ogni ciclo di estrazione sono stati aggiunti 1-2 mL di isopropanolo al fine di disperdere l'emulsione creata durante l'agitazione meccanica. Al termine dei tre cicli, infine, l'estratto è stato raccolto in un pallone a fondo tondo e anidrificato con solfato anidro di sodio.

Il campione privo di acqua (di circa 150 mL di volume), è stato trasferito quantitativamente in un ditale dopo essere stato filtrato su un filtro di cellulosa al fine di evitare il trasferimento di eventuali residui di solfato di sodio. In seguito, i campioni sono stati pre-concentrati tramite sistema TurboVap® II a 23°C fino al raggiungimento di un volume finale di 500 µL.

Come precedentemente accennato nel Paragrafo 2.1, data l'origine dei campioni analizzati e le basse concentrazioni degli analiti ricercati, si è deciso di *by-passare* lo *step* di purificazione, solitamente presente in ogni procedura analitica a valle del processo estrattivo al fine di eliminare composti indesiderati o interferenti.

I campioni hanno subito un ulteriore processo di pre-concentrazione, tramite evaporatore ad aghi, fino a raggiungere un volume di 100 μL ed è loro stata aggiunta una quantità nota di una soluzione in *n*-nonano di standard interni marcati isotopicamente ^{13}C di recupero. Per soddisfare i dettami delle metodiche US EPA i campioni hanno subito un'ulteriore riduzione di volume, con evaporatore ad aghi, fino al raggiungimento di 20 μL , sono poi stati trasferiti in *vials* ambrate da 2 mL, con inserto mobile da 250 μL e conservate a basse temperature fino all'analisi strumentale.

Va ricordato che tutto il materiale e gli strumenti entrati a contatto con i campioni sono stati preventivamente decontaminati con 3 aliquote di DCM e 3 aliquote di HEX. Durante le fasi pre-analitiche, inoltre, sono state adottate le comuni pratiche di laboratorio per limitare la contaminazione da composti organici. Infine, i campioni sono stati stoccati in *vials* ambrate a causa della fotolabilità dei PBDE.

2.4 Analisi strumentale

2.4.1 HRGC/LRMS con analizzatore a singolo quadrupolo

La determinazione strumentale di IPA, OCP e OPP è stata condotta mediante un gascromatografo ad alta risoluzione (HRGC, *High-Resolution Gas Chromatograph*) Hewlett Packard-Agilent 6890 Series GC System, equipaggiato con una colonna capillare in silice fusa con fase stazionaria in (5%-fenil)-metilpolisilossano (HP-5ms, *Agilent Technologies*, Santa Clara, CA, USA) della lunghezza di 30 m, diametro interno di 0.25 mm e spessore del film di 0.25 μm , accoppiato ad uno spettrometro di massa a bassa risoluzione (LRMS, *Low-Resolution Mass Spectrometer*) con analizzatore a singolo quadrupolo *Agilent 5973 inert Mass Selective Detector* (*Agilent Technologies*; Figura 2.14).



Figura 2.14: *Hewlett Packard-Agilent 6890 Series GC System* accoppiato ad *Agilent 5973 inert Mass Selective Detector* (*Agilent Technologies*, Santa Clara, CA, USA).

Dopo l'iniezione, il campione liquido viene vaporizzato all'interno del *liner*, mantenuto a temperatura elevata, e trasportato dalla fase mobile, costituita da un flusso di elio 5.5 con grado di purezza pari a 99.9995%, in testa alla colonna dove ricondensa a causa della minor temperatura. La separazione degli analiti avviene grazie ad un aumento progressivo e graduale della temperatura che consente il trasporto in colonna dei diversi componenti del campione in base al loro punto di ebollizione e alla differente affinità con la fase stazionaria.

La ionizzazione delle molecole di analita ha luogo nella sorgente a ionizzazione elettronica dello spettrometro di massa (EI, *Electron Ionization*), dove un filamento di tungsteno riscaldato in condizioni di alto vuoto emette un fascio di elettroni che provoca la frammentazione dei composti. Si generano quindi particelle cariche positivamente le quali vengono poi accelerate tramite una differenza di potenziale di 70 eV e convogliate nell'analizzatore tramite un sistema di lenti focalizzatrici.

L'analizzatore consiste in un quadrupolo, formato da quattro barre parallele e diametralmente opposte, a cui sono applicati due potenziali: uno continuo ed uno a radiofrequenza, che varia facendo invertire la carica delle barre. Gli ioni che attraversano il quadrupolo sono soggetti ad un moto a spirale dato dalla somma del moto circolare sul piano verticale e del moto rettilineo uniforme sul piano orizzontale (Figura 2.15).

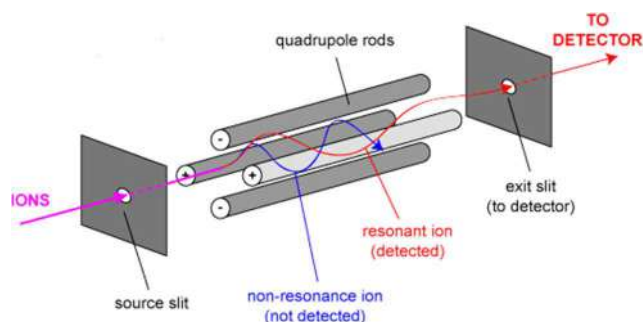


Figura 2.15: Illustrazione dell'analizzatore a quadrupolo (fonte: <http://www.bris.ac.uk>).

La separazione degli ioni avviene in base al loro rapporto massa/carica (m/z). Infatti, ad un dato potenziale, solamente gli ioni con rapporto m/z tale da poter mantenere una traiettoria stabile riescono ad attraversare il quadrupolo e giungere al rivelatore. Quest'ultimo è un elettromoltiplicatore che ha la funzione di amplificare la corrente ionica e restituire un segnale analitico.

Le analisi sono state condotte in modalità di acquisizione degli ioni SIM (*Selected Ion Monitoring*), mentre la calibrazione dello strumento è stata condotta impiegando PFTBA come calibrante di riferimento.

2.4.2 HRGC/HRMS con analizzatore a doppia focalizzazione

Per l'analisi strumentale di PBDE è stato utilizzato un gascromatografo HRGC della stessa tipologia descritta nel Paragrafo 2.4.1, equipaggiato con colonna una capillare in silice fusa con fase stazionaria in fenil-arilene (DB-5ms, *Agilent Technologies*) della lunghezza di 15 m, diametro interno di 0.25 mm e spessore del film di 0.10 μm , accoppiato uno spettrometro di massa ad alta risoluzione (HRMS, *High-Resolution Mass Spectrometer*) con analizzatore a doppia focalizzazione *Thermo Finnigan MAT 95 XP* (*Thermo Fisher Scientific*, Waltham, MA, USA; Figura 2.16).



Figura 2.16: *Hewlett Packard-Agilent 6890 Series GC System* accoppiato a *Thermo Finnigan MAT 95 XP* (*Thermo Fisher Scientific*, Waltham, MA, USA).

Come descritto per il sistema LRMS, anche in questo caso gli analiti, in uscita dal gascromatografo, vanno incontro a ionizzazione nella sorgente EI dello spettrometro di massa (45 eV) e gli ioni positivi vengono convogliati tramite un sistema di lenti focalizzatrici nel settore magnetico dello strumento.

La selezione degli ioni avviene in base al loro rapporto m/z ed in funzione dell'intensità del campo magnetico a cui sono sottoposti. La forza di Lorentz, infatti, impone alle particelle un moto circolare, il cui raggio, data l'intensità del campo magnetico, è proporzionale alla massa delle particelle stesse. Ad una data intensità di campo, quindi, solamente gli ioni con un determinato

rapporto m/z avranno una traiettoria uguale alla curvatura del tubo di volo, riuscendo così ad attraversare il settore magnetico e a raggiungere il filtro elettrostatico. In quest'ultimo avviene un'ulteriore selezione degli ioni sulla base della loro energia cinetica e la loro focalizzazione, secondo lo schema di funzionamento rappresentato in Figura 2.17.

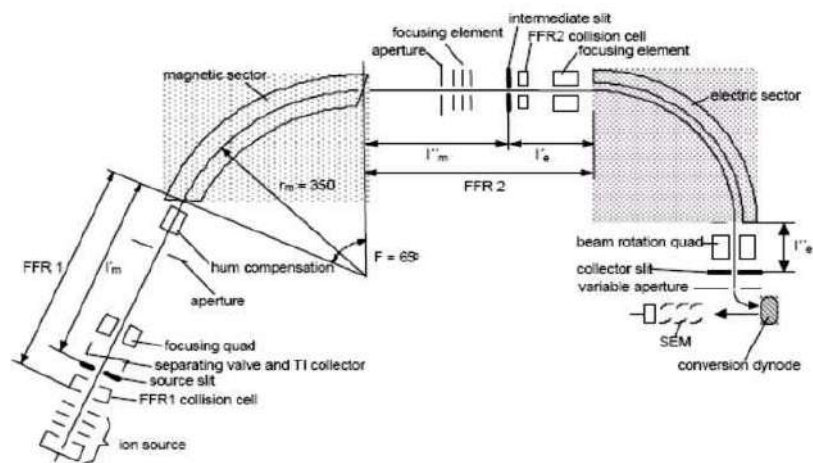


Figura 2.17: Schema di funzionamento dello spettrometro di massa a doppia focalizzazione *Thermo Finnigan MAT 95 XP* (*Thermo Fisher Scientific*, Waltham, MA, USA).

Grazie alla sua particolare conformazione, il potere risolutivo di questo strumento arriva a valori maggiori di 60'000. La risoluzione è indice della qualità dello strumento ed è definita dal rapporto:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

dove, Δm rappresenta la differenza tra le masse di due ioni i cui picchi si sovrappongono al massimo per il 10%, mentre m indica la massa minore tra le due considerate.

Questa definizione si traduce nella capacità dello strumento di risolvere due picchi molto vicini tra loro e, quindi, distinguere due ioni aventi masse simili.

Le analisi sono state condotte in modalità di acquisizione degli ioni MID (*Multiple Ion Detection*), mentre la calibrazione in continuo dello strumento, mediante l'acquisizione di specifiche *lock* e *cali masses* è stata condotta impiegando PFK come calibrante di riferimento.

Quest'ultimo, a differenza della PFTBA, permette di calibrare lo strumento su un *range* di massa più ampio (fino a 1000 uma), necessario per composti ad alto peso molecolare come i PBDE.

2.4.3 HRGC/MS-MS con analizzatore a triplo quadrupolo

La determinazione strumentale di PCB, PCN e PCDD/F è stata condotta impiegando un gascromatografo HRGC *Agilent 7890B GC System*, equipaggiato con una colonna capillare in silice fusa con fase stazionaria in fenil-arilene (DB-5ms, *Agilent Technologies*) della lunghezza di 60 m, diametro interno di 0.25 mm e spessore del film di 0.25 μm , accoppiato ad uno spettrometro di massa *tandem* (MS-MS o MS²) con analizzatore a triplo quadrupolo *Agilent 7000D* (*Agilent Technologies*; Figura 2.18).



Figura 2.18: *Agilent 7890B GC System* accoppiato ad *Agilent 7000D Triple Quadrupole* (*Agilent Technologies*, Santa Clara, CA, USA).

Questo filtro di massa è formato da 3 quadrupoli posti in serie, di cui i due quadrupoli esterni sono della stessa tipologia di quelli impiegati negli spettrometri di massa a singolo quadrupolo, mentre il quadrupolo centrale viene definito cella di collisione ed è l'elemento che rende performante e caratteristico questo tipo di analizzatore.

Gli analiti di interesse, dopo la separazione avvenuta nel gascromatografo, raggiungono la sorgente EI a 70 eV dove avviene la loro ionizzazione secondo i medesimi meccanismi descritti

nel Paragrafo 2.4.1. Le particelle cariche positivamente vengono accelerate e convogliate nel primo analizzatore (Q1) tramite un sistema di lenti focalizzatrici. Gli ioni in uscita dal primo quadrupolo raggiungono il secondo quadrupolo (Q2), che agisce da cella di collisione, dove subiscono un'ulteriore frammentazione per collisione con un gas inerte. Infine, gli ioni così prodotti sono poi selezionati dal terzo quadrupolo (Q3) ed acquisiti in uno spettro di massa come mostrato in Figura 2.19.

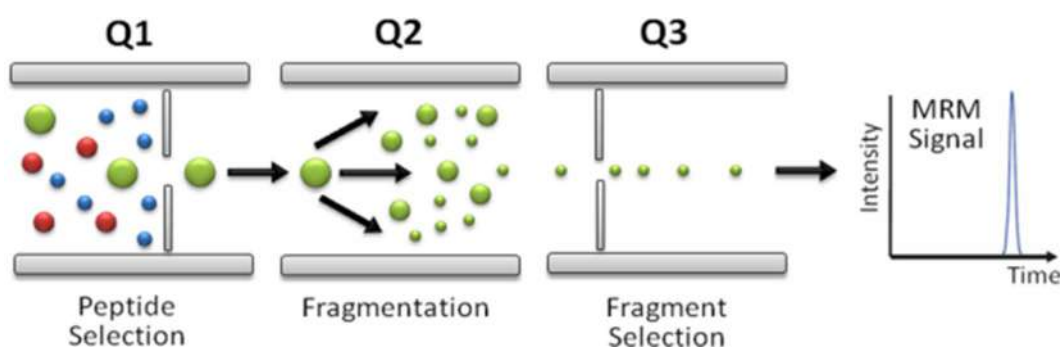


Figura 2.19: Schema di funzionamento di un analizzatore di massa a triplo quadrupolo (fonte: <http://www.mrmatlas.org/mrmassay.php>).

Un triplo quadrupolo ha molteplici modalità di utilizzo e le più semplici ne prevedono l'utilizzo come singolo quadrupolo mediante scansioni in modalità *full-scan* o SIM utilizzando i soli filtri di massa Q1 e Q3.

L'utilizzo della spettrometria di massa *tandem*, però, risulta particolarmente utile nell'indagare la struttura degli ioni in fase gassosa, migliorando la specificità e la sensibilità dell'analisi quantitativa, e producendo lo spettro di massa di *ioni-prodotto* derivanti dalla frammentazione di un qualsiasi ione (*ioni-precursori*) presente nello spettro di massa *full-scan*.

Nel condurre analisi quantitative si opera scegliendo come ione-precursore quello con intensità più elevata (*picco base*) nello spettro di massa acquisito in modalità *full-scan*, in modo da selezionare la quasi totalità della corrente ionica generata dall'analita e non perdere in sensibilità. Nel primo stadio di analisi, quindi, lo ione-precursore, avente un determinato rapporto m/z , viene selezionato ed isolato (Q1). Nel secondo stadio a tale ione viene fornita energia per

collisione, o per radiazione elettromagnetica, inducendone la frammentazione (Q2). Gli ioni prodotti risultanti, separati dal secondo analizzatore (Q3) vengono poi acquisiti in uno spettro di massa *tandem*.

Le più comuni tipologie di analisi eseguite in MS-MS sono le seguenti:

- *SIR, Single Ion Recording* e *MRM, roMultiple Reaction Monitoring* per analisi quantitative sensibili e specifiche anche senza preventiva separazione;
- *Precursor Ion Scan* per la scansione degli ioni-precursori di un definito prodotto ionico;
- *Costant Neutral Loss Scan* per l'analisi di ogni ione caratterizzato dalla perdita costante di un prodotto neutro, al fine di riconoscere e quantificare famiglie di prodotti.

In questo lavoro di tesi le analisi sono state condotte in modalità di acquisizione degli ioni MRM, mentre la calibrazione dello strumento è stata condotta impiegando PFTBA come calibrante di riferimento.

2.4.4 Condizioni di analisi

Analisi di PCB e PCN

Numero di analiti: 127 PCB e 10 PCN

Gascromatografo

Modalità iniettore: *Splitless*

Temperatura iniettore: 290°C

Flusso *carrier gas*: 1.2 mL min⁻¹

Rampa di temperatura: 90°C per 1 min; 20°C min⁻¹ fino a 150°C con 8 min di statica; 4°C min⁻¹ fino a 235°C con 10 min di statica; 12°C min⁻¹ fino a 290°C con 9 min di statica

Durata della corsa: 57 min

Post run: 5 min a 305°C

Spettrometro di massa

Sorgente: EI a 70 eV

Temperatura sorgente: 300°C

Temperatura quadrupolo Q1: 150°C

Temperatura quadrupolo Q3: 150°C

Temperatura *transfer line*: 290°C

Flusso *quench* gas: 2.25 mL min⁻¹ (He)

Flusso *collision* gas: 1.5 mL min⁻¹ (N₂)

Calibrante: PFTBA

Analisi di IPA

Numero di analiti: 16

Gascromatografo

Modalità iniettore: *Splitless*

Temperatura iniettore: 300°C

Flusso *carrier* gas: 0.8 mL min⁻¹

Rampa di temperatura: 70°C per 1.5 min; 10°C min⁻¹ fino a 190°C con 3 min di statica; 5°C min⁻¹
fino a 280°C con 5.5 min di statica; 20°C min⁻¹ fino a 300°C con 1 min di
statica

Durata della corsa: 42 min

Post run: 18 min a 305°C

Spettrometro di massa

Sorgente: EI a 70 eV

Temperatura sorgente: 230°C

Temperatura quadrupolo: 150°C

Temperatura *transfer line*: 300°C

Calibrante: PFTBA

Analisi di PBDE

Numero di analiti: 14

Gascromatografo

Modalità iniettore: *Splitless*

Temperatura iniettore: 290°C

Flusso *carrier gas*: 1.0 mL min⁻¹

Rampa di temperatura: 100°C per 2 min; 19°C min⁻¹ fino a 255°C con 2 min di statica; 20°C min⁻¹
fino a 310°C con 5 min di statica

Durata della corsa: 20 min

Post run: 10 min a 310°C

Spettrometro di massa

Sorgente: EI a 45 eV

Temperatura sorgente: 290°C

Temperatura *transfer line*: 295°C

Calibrante: PFK

Analisi di PCDD e PCDF

Numero di analiti: 7 PCDD e 10 PCDF

Gascromatografo

Modalità iniettore: *Pulsed splitless* a 30 psi fino ad 1 min

Temperatura iniettore: 120°C per 0.05 min; 600°C min⁻¹ fino a 300°C

Flusso *carrier gas*: 1.0 mL min⁻¹

Rampa di temperatura: 130°C per 2 min; 10°C min⁻¹ fino a 220°C con 16 min di statica; 5°C min⁻¹
fino a 235°C con 7 min di statica; 5°C min⁻¹ fino a 350°C

Durata della corsa: 60 min

Post run: 5 min a 80°C

Spettrometro di massa

Sorgente: EI a 70 eV

Temperatura sorgente: 280°C

Temperatura quadrupolo Q1: 150°C

Temperatura quadrupolo Q3: 150°C

Temperatura *transfer line*: 325°C

Flusso *quench gas*: 2.25 mL min⁻¹ (He)

Flusso *collision gas*: 1.5 mL min⁻¹ (N₂)

Calibrante: PFTBA

Analisi di OCP e OPP

Numero di analiti: 27 OCP, 14 OPP, 2 pesticidi cloroacetanilidi e 1 pesticida triazinico

Gascromatografo

Modalità iniettore: *Split*

Split ratio: 20:1

Temperatura iniettore: 290°C

Flusso *carrier gas*: 1.2 mL min⁻¹

Rampa di temperatura: 75°C per 1 min; 25°C min⁻¹ fino a 100°C; 6°C min⁻¹ fino a 225°C con 1 min
di statica; 6°C min⁻¹ fino a 255°C con 1 min di statica

Durata della corsa: 30 min

Post run: 10 min a 310°C

Spettrometro di massa

Sorgente: EI a 70 eV

Temperatura sorgente: 230°C

Temperatura quadrupolo: 150°C

Temperatura *transfer line*: 290°C

Calibrante: PFTBA

Numero di analiti totali: 228

2.5 Quantificazione

La quantificazione degli analiti è stata eseguita impiegando standard interni e mediante la tecnica della diluizione isotopica. Gli standard interni sono composti chimici marcati isotopicamente ^{13}C il cui comportamento è del tutto analogo ai corrispondenti composti nativi/surrogati durante tutte le fasi di trattamento del campione. Durante la fase preparativa del campione le perdite di analiti sono inevitabili e, aggiungendo quantità note di standard interni, è possibile ottenere una loro quantificazione in base al confronto delle aree dei loro picchi cromatografici. L'impiego di uno spettrometro di massa, infatti, permette di distinguere i composti marcati isotopicamente ^{13}C dagli analoghi composti nativi/surrogati grazie al loro diverso rapporto m/z .

La sensibilità strumentale, però, può mostrare delle variazioni nei confronti dei singoli congeneri e risulta quindi necessario correggere la risposta dello strumento con delle soluzioni contenenti tutti i composti, surrogati e marcati isotopicamente ^{13}C , a concentrazione nota, al fine di ottenere un fattore di risposta strumentale per ogni analita. Queste soluzioni vengono iniettate nelle stesse condizioni di lavoro impiegate per i campioni. Dal confronto tra le aree dei relativi picchi cromatografici si ottengono, quindi, valori di concentrazione normalizzati e corretti.

Il valore dei fattori di risposta (RFs, *Response Factors*) viene calcolato tramite la formula:

$$RF_i = \frac{A_i}{A_m} \cdot \frac{C_m}{C_i}$$

dove,

A_i indica l'area del picco del composto surrogato i -esimo;

A_m indica l'area del picco del corrispondente composto marcato isotopicamente ^{13}C ;

C_m indica la concentrazione nota del composto marcato isotopicamente ^{13}C ;

C_i indica la concentrazione nota del composto surrogato i -esimo.

Il segnale analitico che si otterrà sarà tanto più corretto, quanto più i valori dei RFs congenere-specifici tenderanno a 1. La concentrazione degli analiti nel campione si ottiene rapportando le aree dei loro picchi ai RFs ed al volume del campione, tramite la formula:

$$C_i = \frac{A_i}{A_m} \cdot \frac{Q_m}{RF_i} \cdot \frac{1}{V_c}$$

dove,

A_i indica l'area del picco del composto nativo i -esimo;

A_m indica l'area del picco del corrispondente composto marcato isotopicamente ^{13}C ;

Q_m indica la quantità assoluta del composto marcato isotopicamente ^{13}C ;

RF_i indica il fattore di risposta strumentale del composto i -esimo;

V_c indica il volume del campione.

In fase di trattamento del campione possono verificarsi delle perdite di analita, quantificabili mediante l'aggiunta di standard interni a monte e a valle dell'intero processo analitico. Le soluzioni aggiunte a valle prendono il nome di standard interni di recupero (o standard di siringa) e permettono di calcolare la resa percentuale del metodo secondo la seguente formula:

$$R\% = \frac{A_m}{A_r} \cdot \frac{Q_r}{Q_m} \cdot \frac{1}{RF_i} \cdot 100$$

dove,

A_m indica l'area del picco dello standard interno marcato isotopicamente ^{13}C ;

A_r indica l'area del picco dello standard interno di recupero;

Q_r indica la quantità assoluta dello standard interno di recupero;

Q_m indica la quantità assoluta dello standard interno marcato isotopicamente ^{13}C ;

RF_i indica il fattore di risposta strumentale del composto i -esimo.

Le soluzioni di standard interni e di recupero impiegate sono illustrate in Allegato 2.

2.6 Qualità del dato

Poiché in commercio non vi sono dei materiali certificati di riferimento (SRMs, *Standard Reference Materials*) specifici per la matrice ghiaccio oggetto d'analisi, e in assenza di SRMs di acque certificate per i POPs indagati in questo lavoro di tesi, si è proceduto alla valutazione della qualità del dato creando un surrogato della matrice. Nella fattispecie, aliquote di 500 mL di acqua ultra-pura sono state fortificate mediante l'aggiunta di quantità note di soluzioni di standard surrogati degli analiti oggetto d'analisi.

2.6.1 Accuratezza e precisione

Accuratezza e precisione della metodica analitica sono state testate analizzando tre diversi campioni replicati di acqua ultra-pura fortificata con gli standard surrogati degli analiti oggetto d'indagine in seguito a procedura di *invecchiamento* degli stessi e loro omogeneizzazione nella matrice.

La stima del valore di accuratezza è stata ricavata dal confronto tra la quantità nota di standard aggiunti al campione e dal valore ottenuto quantificandoli alla cieca, e rappresenta una misura del grado di concordanza tra tali valori.

La precisione, intesa come ripetibilità, permette invece una stima del grado di concordanza tra diverse repliche dello stesso campione nelle stesse condizioni di analisi.

L'accuratezza viene espressa tramite l'errore relativo (E_r) rispetto al valore noto di fortificazione, mentre la precisione tramite la deviazione standard relativa percentuale (RSD%, *Relative Standard Deviation*) delle tre misure replicate.

I valori medi di E_r e di RSD% per le diverse classi di composti analizzati sono riportati in Tabella 2.8, mentre il confronto tra i valori di fortificazione e le quantità assolute di analita calcolate per le tre repliche dei campioni di acqua ultra-pura è rappresentata nelle Figure 2.20-2.28.

Tabella 2.8: Valori medi dell'errore relativo (Er) e della deviazione standard relativa percentuale (RSD%) per le diverse classi di analiti, determinati in tre campioni replicati di acqua ultra-pura fortificata.

Classe di analita	Er	RSD%
PCB	0.14	1.2%
IPA	0.15	7.0%
PCN	0.05	4.6%
PBDE	0.02	4.8%
PCDD	0.04	3.6%
PCDF	0.07	3.5%
OCP	0.05	4.5%
OPP	0.02	4.3%

PCB

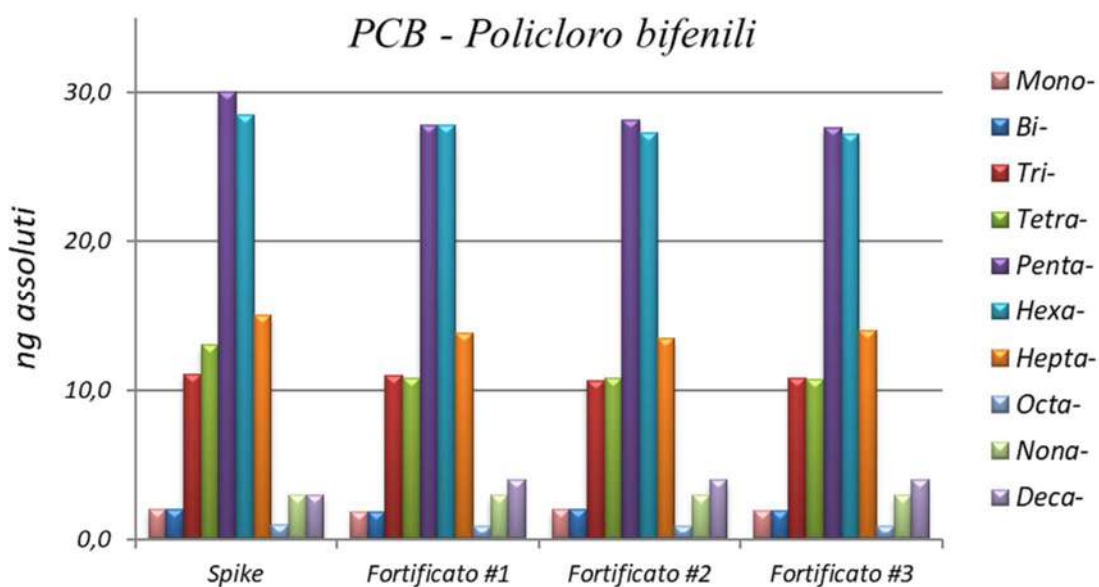


Figura 2.20: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di Policloro bifenili (PCB), suddivisi per classi di omologhi (da *Mono-* a *Deca-*CB), in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

L'Er varia da un minimo di 0.004 per il PCB-194 ad un massimo di 0.36 per il PCB-66, con un valor medio di 0.14. I valori di RSD% variano tra un minimo dello 0.3% ed un massimo di 3.8%, con un valor medio di 1.2%.

IPA

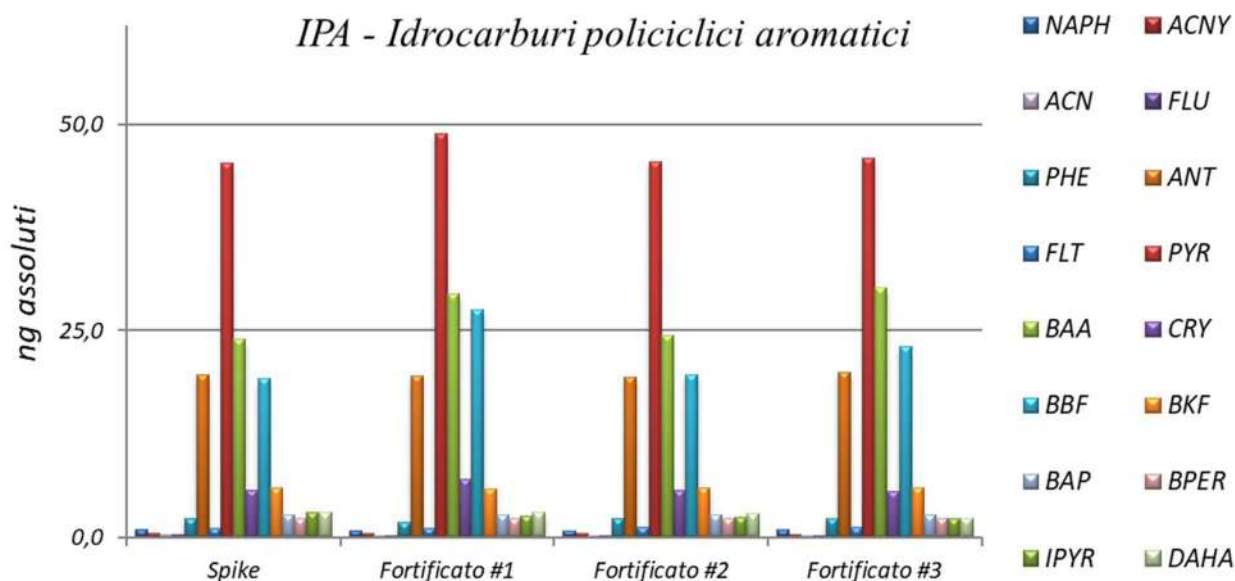


Figura 2.21: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA), suddivisi per composto, in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

NAPH = Naphthalene; ACNY = Acenaphthylene; ACN = Acenaphthene; FLU = Fluorene; PHE = Phenanthrene; ANT = Anthracene; FLT = Fluoranthene; PYR = Pyrene; BAA = Benz[a]anthracene; CRY = Chrysene; BBF = Benzo[b]fluoranthene; BKF = Benzo[k]fluoranthene; BAP = Benzo[a]pyrene; BPER = Benzo[ghi]perylene; IPYR = Indeno[1,2,3-cd]pyrene; DAHA = Dibenz[a,h]anthracene.

L'Er varia da un minimo di 0.004 per il BPER ad un massimo di 0.40 per il NAPH, con un valor medio di 0.15. I valori di RSD% variano tra un minimo dello 0.3% per il BPER ed un massimo di 16.7% per il CRY, con un valor medio di 7.0%.

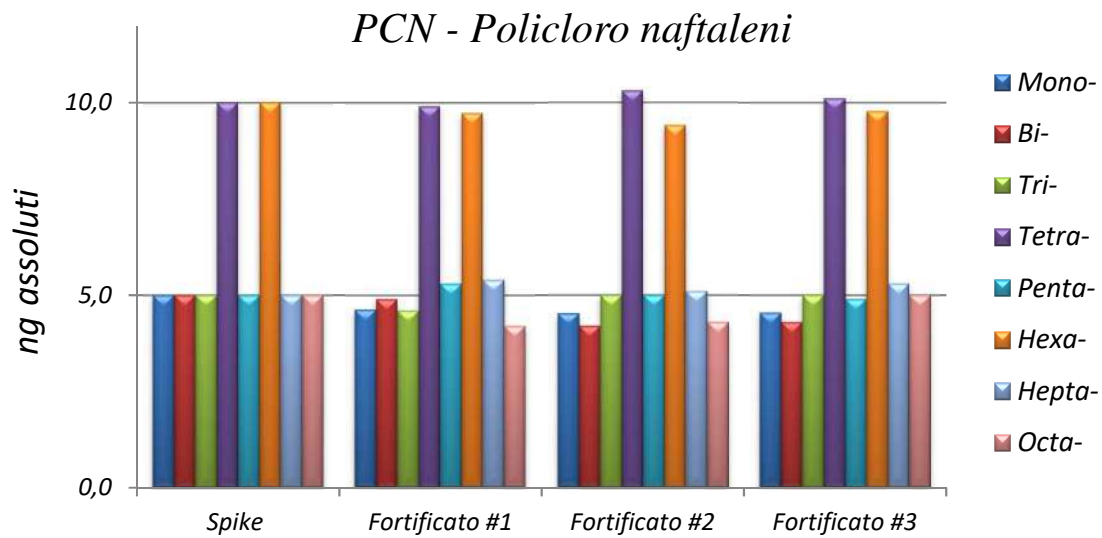


Figura 2.22: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di Policloro naftaleni (PCN), suddivisi per classi di omologhi (da *Mono-* a *Octa-*CN), in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

L'Er varia da un minimo di 0.01 per i PCN-27 e -52 ad un massimo di 0.10 per il PCN-42, con un valor medio di 0.05. I valori di RSD% variano tra un minimo dell' 1.1% per il PCN-2 ed un massimo di 9.2% per il PCN-75, con un valor medio di 4.6%.

PBDE

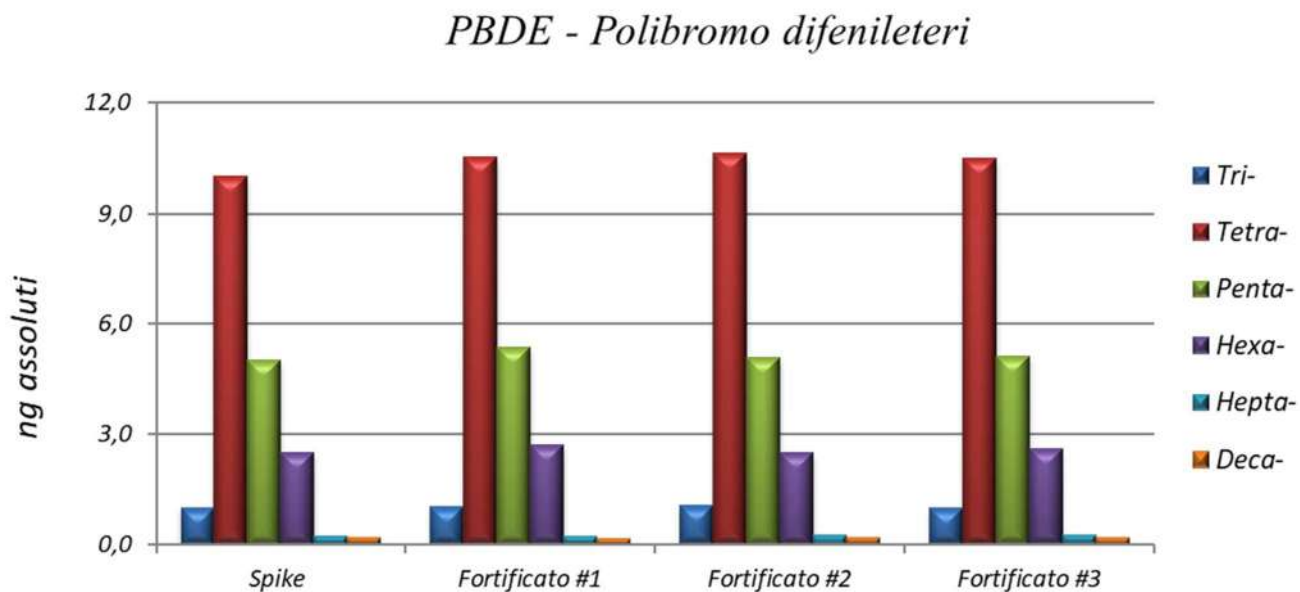


Figura 2.23: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di Polibromo difenileteri (PBDE), suddivisi per classi di omologhi (da *Tri-* a *Deca-*BDE), in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

L'Er varia da un minimo di 0.002 per i PBDE-66 e -153 ad un massimo di 0.04 per il PBDE-47, con un valor medio di 0.02. I valori di RSD% variano tra un minimo dello 0.6% per il PBDE-47 ed un massimo di 11.2% per il PBDE-100, con un valor medio di 4.8%.

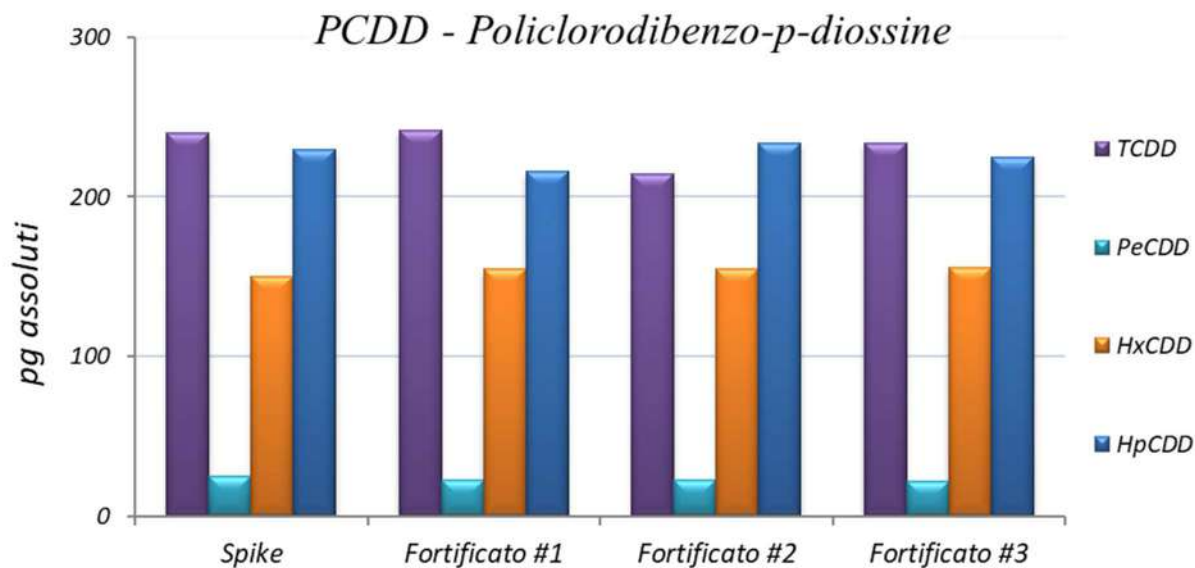


Figura 2.24: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD), suddivise per classi di omologhi (da *Tetra-* a *Hepta-*CDD), in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

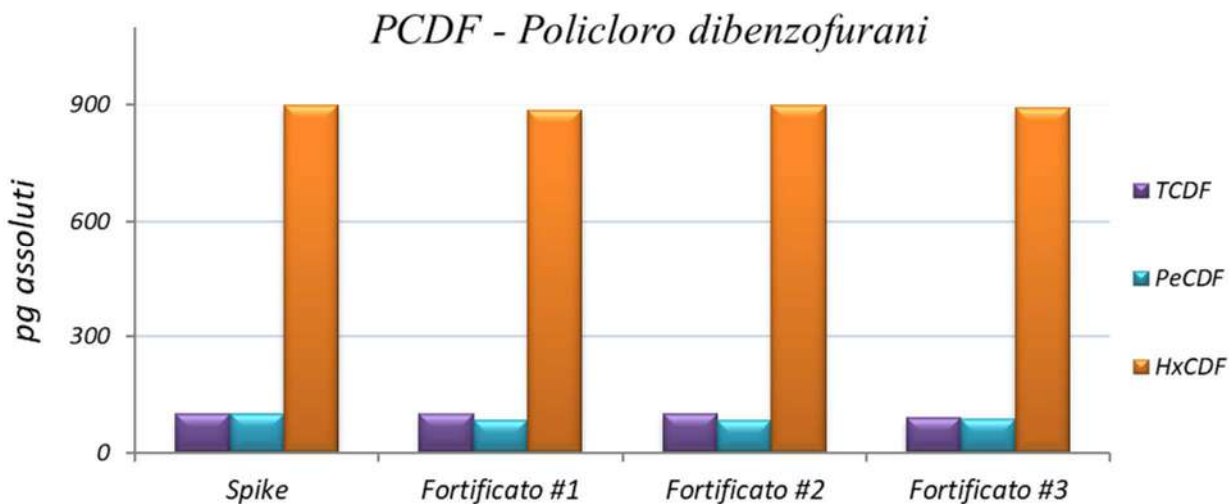


Figura 2.25: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di Policloro dibenzofurani (PCDF), suddivisi per classi di omologhi (da *Tetra-* a *Hexa-*CDF), in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

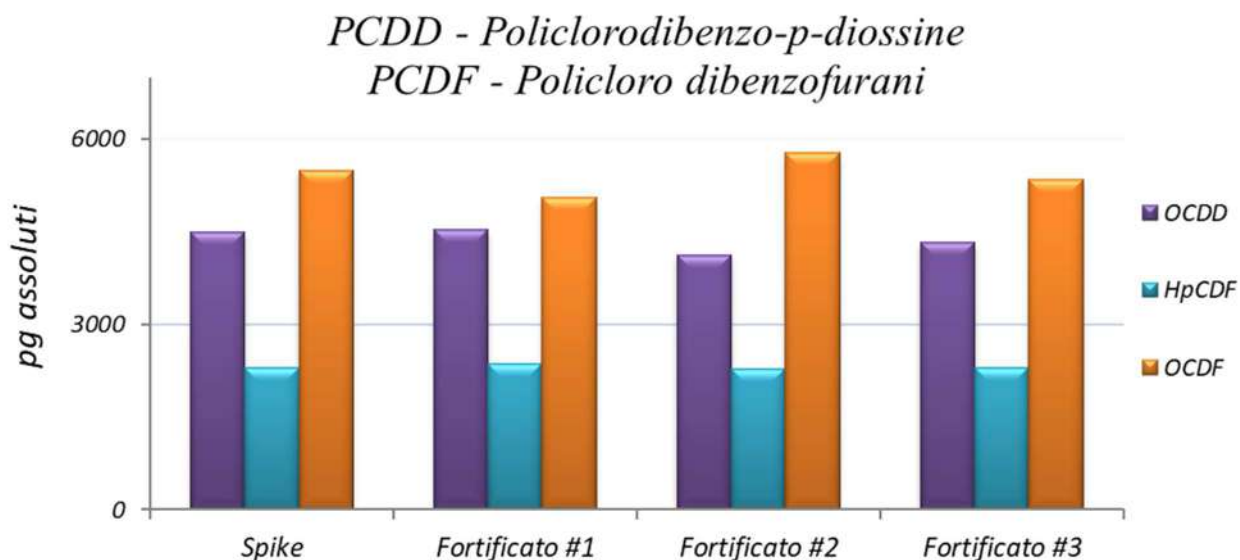


Figura 2.26: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e Policloro dibenzofurani (PCDF), suddivisi per classi di omologhi (*Octa-CDD* e da *Hepta-* a *Octa-CDF*), in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

L'Er medio per le PCDD risulta 0.04, con valori minimi di 0.03 per le PeCDD e massimi di 0.28 per l'OCDD. L'Er per i PCDF varia, invece, da un minimo di 0.02 per il TCDF ad un massimo di 0.26 per i PeCDF, con un valore medio di 0.07. I valori di RSD% variano tra un minimo dello 0.4% per le HxCDD ad un massimo del 6.3% per la TCDD, con un valor medio di 3.6%, mentre per quanto riguarda i PCDF, i valori di RSD% variano tra un minimo dello 0.7% per gli HxCDF ad un massimo del 6.8% per l'OCDF, con un valor medio di 3.5%.

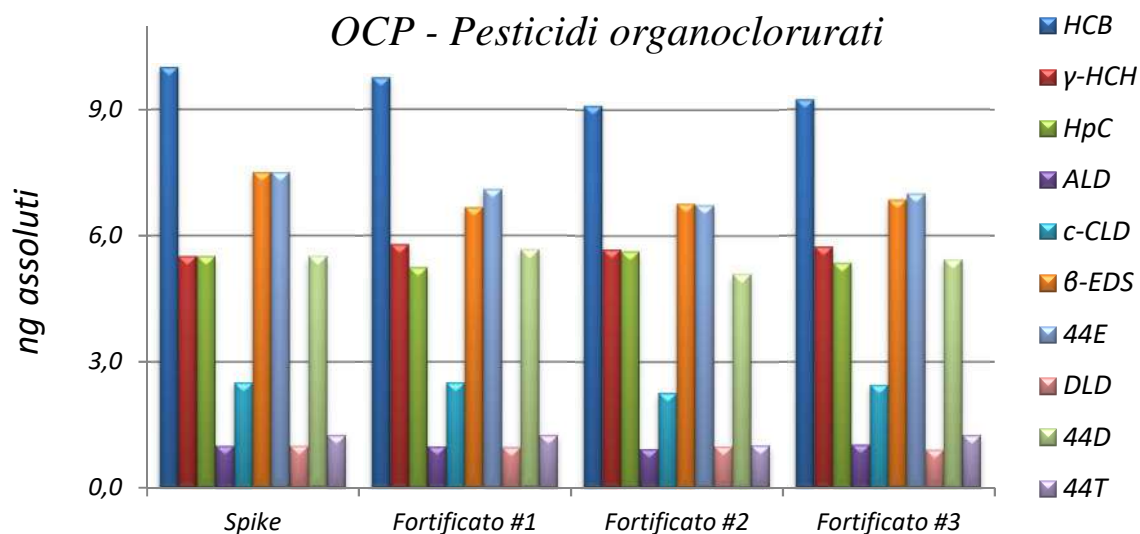


Figura 2.27: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di alcuni Pesticidi organoclorurati (OCP) selezionati, suddivisi per composto, in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

HCB = Esaclorobenzene; γ-HCH = γ-Esaclorocicloesano; HpC = Eptacloro; ALD = Aldrin; c-CLD = *cis*-Clordano; β-EDS = β-Endosulfan; 44E = 4,4'-DDE (Diclorodifenildicloroetilene); DLD = Dieldrin; 44D = 4,4'-DDD (Diclorodifenildicloroetano); 44T = 4,4'-DDT (Diclorodifeniltricloroetano).

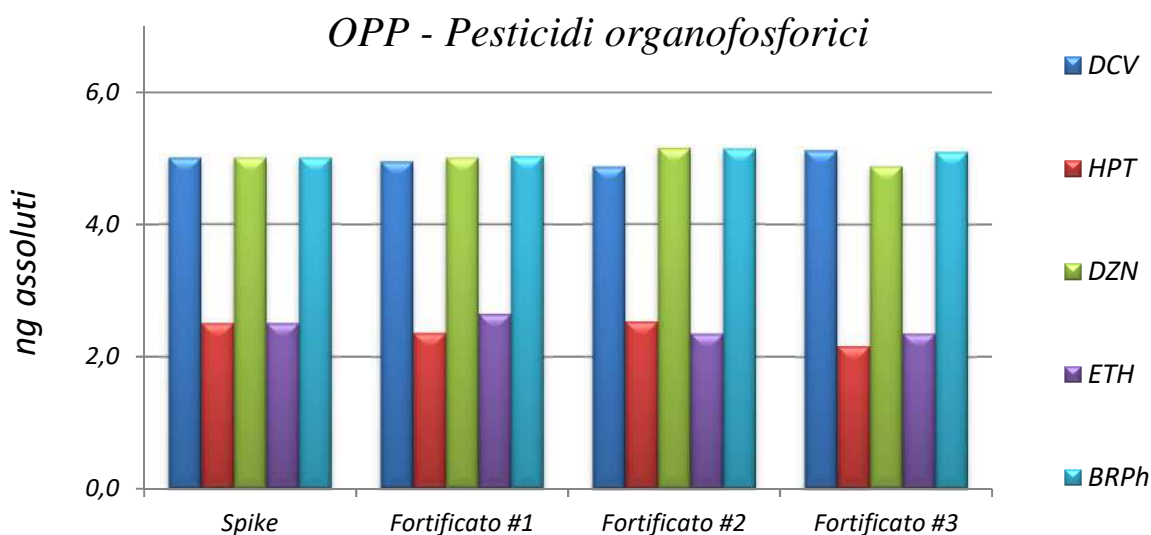


Figura 2.28: Confronto tra la quantità assoluta di standard surrogati aggiunta (*Spike*) e i valori calcolati di alcuni Pesticidi organofosforici (OPP) selezionati, suddivisi per composto, in 3 repliche di acqua ultra-pura fortificata.

DCV = Diclorvos; HPT = Heptenophos; DZN = Diazinon; ETH = Ethion; BRPh = Bromophos-ethyl.

L'Er medio per gli OCP risulta 0.05, con valori minimi di 0.02 per l'Aldrin (ALD) e massimi di 0.10 per il β -Endosulfan (β -EDS). L'Er per gli OPP varia, invece, da un minimo di 0.001 per il Diazinon (DZN) ad un massimo di 0.08 per l'Ethion (ETH), con un valore medio di 0.02. I valori di RSD% variano tra un minimo dell'1.0% per il γ -HCH ad un massimo del 12.1% per il 4,4'-DDT (44T), con un valor medio di 4.5%, mentre per quanto riguarda gli OPP, i valori di RSD% variano tra un minimo dell'1.1% per il Bromophos-ethyl (BRPh) ad un massimo del 7.9% per l' Heptenophos (HPT), con un valor medio di 4.3%.

2.6.2 Limite di rivelabilità e valutazione dei bianchi

Il limite di rivelabilità (LOD, *Limit Of Detection*) si definisce come la concentrazione minima di analita che può essere rilevata dallo strumento e corrisponde ad un valore del rapporto segnale su rumore di fondo (S/N o SNR, *Signal to Noise Ratio*) maggiore o uguale a 3. La determinazione dei valori di LOD strumentale (IDLs, *Instrumental Detection Limits*) è stata effettuata, per tutte le classi di composti, iniettando 3 diverse repliche di 4 soluzioni standard a concentrazione decrescente, mediante regressione lineare ed interpolazione.

Un bianco procedurale è una soluzione costituita dalla stessa matrice del campione, ma priva degli analiti di interesse, la quale viene sottoposta alla stessa procedura di analisi utilizzata per i campioni. Tale processo consente di monitorare gli eventuali interferenti che possono portare a sovrastime in fase di quantificazione degli analiti.

L'analisi dei bianchi procedurali ha permesso la determinazione dei limiti di rivelabilità metodologici (MDLs, *Method Detection Limits*), che sono stati determinati dalla media dei valori di concentrazione degli analiti calcolati nelle sei diverse repliche dei bianchi procedurali.

Per i congeneri per cui non stati riscontrati picchi cromatografici all'interno dei bianchi, si considera come valore di LOD l'IDL (Tabella 2.9).

Tabella 2.9: Valori medi dell'errore relativo (Er) e della deviazione standard relativa percentuale (RSD%) per le diverse classi di analiti, determinati in tre campioni replicati di acqua ultra-pura fortificata. LOD

PCB¹	LOD	PCB	LOD
PCB-28	9.33 ng L ⁻¹	PCB-126	1.16 pg*
PCB-52	7.51 ng L ⁻¹	PCB-138	4.15 ng L ⁻¹
PCB-77	0.54 ng L ⁻¹	PCB-153	2.02 ng L ⁻¹
PCB-81	0.23 pg*	PCB-156	0.44 ng L ⁻¹
PCB-101	3.45 ng L ⁻¹	PCB-157	0.56 pg*
PCB-105	0.50 ng L ⁻¹	PCB-167	0.26 ng L ⁻¹
PCB-114	0.26 ng L ⁻¹	PCB-169	0.49 pg*
PCB-118	2.98 ng L ⁻¹	PCB-180	0.47 ng L ⁻¹
PCB-123	0.27 pg*	PCB-189	2.07 pg*

* Valori corrispondenti all'*Instrumental Detection Limit* (IDL).

IPA²	LOD	IPA	LOD
NAPH	9.01 ng L ⁻¹	BAA	0.23 ng L ⁻¹
ACNY	0.85 ng L ⁻¹	CRY	1.02 ng L ⁻¹
ACN	1.87 ng L ⁻¹	BBF	5.84 ng L ⁻¹
FLU	6.12 ng L ⁻¹	BKF	2.49 ng L ⁻¹
PHE	0.33 ng L ⁻¹	BAP	3.68 ng L ⁻¹
ANT	0.60 ng L ⁻¹	BPER	0.10 ng L ⁻¹
FLT	3.66 ng L ⁻¹	IPYR	0.08 ng L ⁻¹
PYR	1.88 ng L ⁻¹	DAHA	4.88 pg*

* Valore corrispondente all'*Instrumental Detection Limit* (IDL).

PCN³	LOD	PCN	LOD
PCN-2	1.40 ng L ⁻¹	PCN-52	0.17 pg*
PCN-3	0.70 pg*	PCN-63	0.16 pg*
PCN-13	1.02 ng L ⁻¹	PCN-67	0.24 pg*
PCN-27	0.17 pg*	PCN-73	1.08 pg*
PCN-42	0.75 pg*	PCN-75	2.66 pg*

* Valori corrispondenti all'*Instrumental Detection Limit* (IDL).

PBDE⁴	LOD	PBDE	LOD
PBDE-17	0.03 ng L ⁻¹	PBDE-100	0.14 ng L ⁻¹
PBDE-28	0.05 ng L ⁻¹	PBDE-138	0.001 ng L ⁻¹
PBDE-47	1.25 ng L ⁻¹	PBDE-153	0.02 ng L ⁻¹
PBDE-66	0.06 ng L ⁻¹	PBDE-154	0.02 ng L ⁻¹
PBDE-71	0.08 ng L ⁻¹	PBDE-183	0.001 ng L ⁻¹
PBDE-85	0.03 ng L ⁻¹	PBDE-190	0.02 ng L ⁻¹
PBDE-99	0.51 ng L ⁻¹	PBDE-209	0.36 ng L ⁻¹

PCDD⁵	LOD	PCDF⁶	LOD
2,3,7,8-TCDD	0.10 pg*	2,3,7,8-TCDF	0.10 pg*
1,2,3,7,8-PeCDD	0.30 pg*	1,2,3,7,8-PeCDF	0.30 pg*
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.30 pg*	2,3,4,7,8-PeCDF	0.30 pg*
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.30 pg*	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.20 pg*
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.30 pg*	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.20 pg*
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.30 pg*	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.20 pg*
OCDD	0.20 pg*	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.20 pg*
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.20 pg*
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.20 pg*
		OCDF	0.20 pg*

* Valori corrispondenti all'*Instrumental Detection Limit* (IDL).

OCP⁷	LOD	OCP	LOD
PeCB	0.48 ng L ⁻¹	β-EDS	19.2 pg*
HCB	1.24 ng L ⁻¹	DLD	4.12 pg*
α-HCH	0.16 ng L ⁻¹	END	5.87 pg*
β-HCH	5.47 ng L ⁻¹	24D	1.41 pg*
γ-HCH	0.65 ng L ⁻¹	44D	1.71 pg*
δ-HCH	5.10 pg*	24T	1.79 pg*
HpC	0.21 ng L ⁻¹	44T	3.48 pg*
ALD	3.74 pg*	MXC	1.07 pg*
ISD	5.14 pg*	KEP	0.29 ng L ⁻¹
HpEX	1.65 pg*	MRX	2.30 pg*
<i>t</i>-CLD	2.61 pg*	EAL	5.44 pg*
<i>c</i>-CLD	2.31 pg*	EDSS	4.11 pg*
24E	5.29 pg*	ATZ	2.60 pg*
44E	0.12 ng L ⁻¹	ALA	0.23 ng L ⁻¹
α-EDS	19.8 pg*	MTC	0.84 ng L ⁻¹

* Valori corrispondenti all'*Instrumental Detection Limit* (IDL).

OPP⁸	LOD	OPP	LOD
DCV	31.8 pg*	CPYe	0.85 ng L ⁻¹
HPT	2.10 ng L ⁻¹	ETH	1.72 pg*
DZN	3.75 pg*	ACF	1.33 ng L ⁻¹
PhSM	0.72 ng L ⁻¹	OMT	19.9 ng L ⁻¹
CPYm	0.13 ng L ⁻¹	ETP	0.72 ng L ⁻¹
TLC	1.77 pg*	MLX	1.72 pg*
MLT	2.25 ng L ⁻¹	BRPh	2.46 pg*

* Valori corrispondenti all'*Instrumental Detection Limit* (IDL).

¹ Policloro bifenili (PCB);

² Idrocarburi policiclici aromatici (IPA);

³ Policloro naftaleni (PCN);

⁴ Polibromo difenileteri (PBDE);

⁵ Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD);

⁶ Policloro dibenzofurani (PCDF);

⁷ Pesticidi organoclorurati (OCP);

⁸ Pesticidi organofosforici (OPP).

NAPH = Naphthalene; ACNY = Acenaphthylene; ACN = Acenaphthene; FLU = Fluorene; PHE = Phenanthrene; ANT = Anthracene; FLT = Fluoranthene; PYR = Pyrene; BAA = Benz[a]anthracene; CRY = Chrysene; BBF = Benzo[b]fluoranthene; BKF = Benzo[k]fluoranthene; BAP = Benzo[a]pyrene; BPER = Benzo[ghi]perylene; IPYR = Indeno[1,2,3-cd]pyrene; DAHA = Dibenz[a,h]anthracene.

PeCB = Pentaclorobenzene; HCB = Esaclorobenzene; HCH = Esaclorocicloesano; HpC = Eptacloro; ALD = Aldrin; ISD = Isodrin; HpEX = Eptacloro epossido; *t*-CLD = *trans*-Clordano; *c*-CLD = *cis*-Clordano; 24E = 2,4'-DDE (Diclorodifenildicloroetilene); 44E = 4,4'-DDE; EDS = Endosulfan; DLD = Dieldrin; END = Endrin; 24D = 2,4'-DDD (Diclorodifenildicloroetano); 44D = 4,4'-DDD; 24T = 2,4'-DDT (Diclorodifeniltricloroetano); 44T = 4,4'-DDT; MXC = Methoxychlor; KEP = Kepone; MRX = Mirex; EAL = Endrin aldeide; EDSS = Endosulfan solfato; ATZ = Atrazina; ALA = Alachlor; MTC = Metolachlor.

DCV = Dichlorvos; HPT = Heptenofos; DZN = Diazinon; PhSM = Fosfamidon; CPYm = Clorpirifos-metil; TLC = Tolclofos-metil; MLT = Malathion; CPYe = Clorpirifos-etil; ETH = Ethion; ACF = Acephate; OMT = Omethoate; ETP = Ethoprophos; MLX = Malaoxon; BRPh = Bromofos-etil.

3 Risultati e discussione

In Tabella 3.1 sono riportate le informazioni relative ai 25 campioni oggetto di analisi con il relativo peso, volume, intervallo di età e profondità cui ogni campione fa riferimento. La conversione da volume a peso è stata fatta correggendo per il valore di densità dell'acqua dolce alla temperatura presente in *Clean-room* al momento della pesata.

Tabella 3.1: Annotazioni relative ai nei 25 campioni analizzati, ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

Campione	Peso (g)	Volume (L)	Temperatura <i>Clean-room</i>	Intervallo temporale ¹	Profondità (cm)
25	270	0.271	22°C	1795-1799	1630
24	468	0.469	22°C	1799-1806	1598
23	518	0.519	22°C	1806-1815	1543
22	489	0.490	22°C	1815-1822	1478
21	499	0.500	22°C	1822-1830	1418
20	488	0.489	22°C	1830-1838	1358
19	474	0.475	22°C	1838-1845	1297
18	498	0.499	22°C	1845-1853	1238
17	499	0.500	22°C	1853-1861	1178
16	509	0.510	22°C	1861-1869	1118
15	506	0.507	22°C	1869-1877	1053
14	506	0.507	22°C	1877-1885	993
13	489	0.490	22°C	1885-1893	927
12	484	0.485	22°C	1893-1901	868
11	490	0.491	17°C	1901-1908	808
10	472	0.473	17°C	1908-1917	748
9	486	0.487	22°C	1917-1924	683
8	510	0.511	22°C	1924-1933	623
7	494	0.495	22°C	1933-1943	558
6	514	0.515	22°C	1943-1953	478
5	582	0.583	22°C	1953-1964	398
4	503	0.504	21°C	1964-1972	315
3	511	0.512	21°C	1972-1984	251
2	470	0.471	21°C	1984-1996	166
1	489	0.490	21°C	1996-2007	82

¹ Calcolato sulla base del modello Epica Dome 3 (ED3; Parrenin *et al.*, 2007).

Di seguito vengono presentati e discussi i risultati ottenuti dalle analisi, suddivisi per classi di contaminanti. Particolare attenzione verrà rivolta all'analisi dei *trends* temporali assunti dai singoli composti e dalle classi di inquinanti indagate lungo il profilo cronologico della carota.

3.1 PCB

L'analisi di PCB ha riguardato 127 dei 209 congeneri possibili, quelli comunemente impiegati nelle miscele commerciali Aroclor®. Le concentrazioni riscontrate nei campioni, suddivise per classi di omologhi e come somma di PCB totali (Σ_{127} PCB), PCB *indicators* (Σ_7 iPCBs) e *dioxin-like* (Σ_{12} DL-PCBs) sono riportate in Tabella 3.2. I valori di concentrazione congenere-specifici vengono invece riportati in Allegato 3.

Gli analiti considerati sono stati determinati in tutti i campioni, ad eccezione dei congeneri Nona- e Deca-clorurati che sono risultati sempre al di sotto del limite di rivelabilità strumentale. Il *range* di concentrazione dei composti varia da un minimo di 0.087 ng L⁻¹ fino ad un massimo di 271.3 ng L⁻¹. Per quanto riguarda il loro grado di clorurazione, le classi di omologhi maggiormente presenti sono i PCB Tetra- e Penta-clorurati, mentre i campioni che presentano le concentrazioni più abbondanti sono quelli relativi al periodo 1877-1885 (14) e 1908-1917 (10) per cui sono stati rilevati, rispettivamente, 142.3 e 271.3 ng L⁻¹ come Σ_{127} PCB (Figura 3.1).

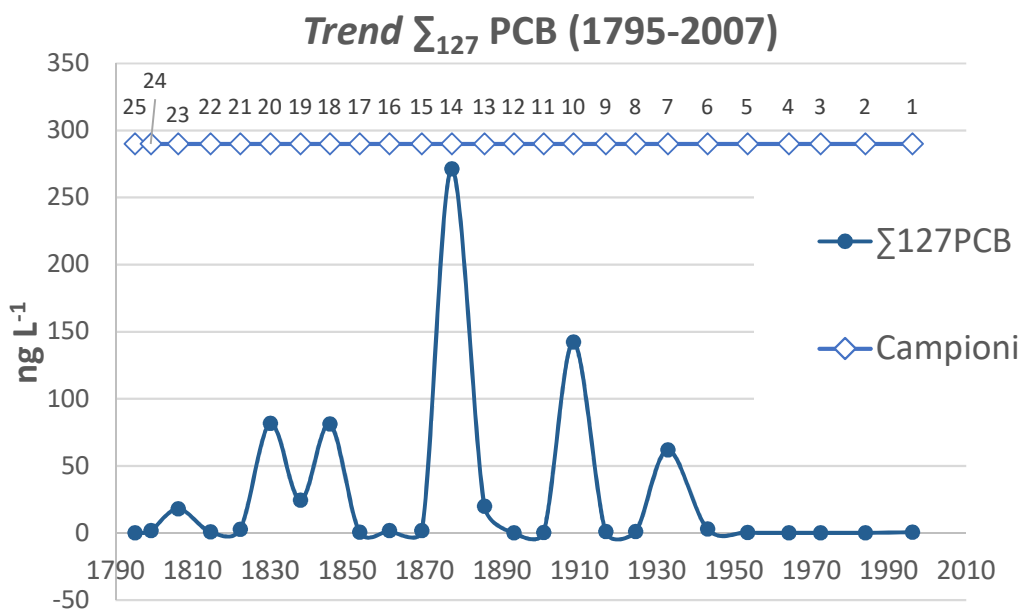


Figura 3.1: *Trend* complessivo della concentrazione di Policloro bifenili analizzati (Σ_{127} PCB) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

Tabella 3.2: Valori di concentrazione di Policloro bifenili (PCB), espressi per classi di omologhi (da *Mono-* a *Octa-CB*), come somma totale (Σ_{127} PCB), somma di PCB *indicators* (Σ_7 iPCBs) e di PCB *dioxin-like* (Σ_{12} DL-PCBs), rilevati nei campioni della carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. I valori di concentrazione sono espressi in ng L⁻¹.

Campione	<i>Mono-CB</i>	<i>Bi-CB</i>	<i>Tri-CB</i>	<i>Tetra-CB</i>	<i>Penta-CB</i>	<i>Hexa-CB</i>	<i>Hepta-CB</i>	<i>Octa-CB</i>	Σ_{127} PCB	Σ_7 iPCBs	Σ_{12} DL-PCBs
25	0.101	*	*	*	*	*	0.097	*	0.199	*	*
24	*	*	*	*	1.201	0.594	*	*	1.795	*	0.382
23	0.127	4.620	*	12.94	0.223	*	0.198	*	18.10	*	*
22	0.382	0.405	*	*	*	*	*	*	0.787	*	0.025
21	2.842	*	*	*	*	*	*	*	2.842	*	*
20	2.842	37.13	*	7.745	16.89	14.31	2.655	0.077	81.65	12.75	3.933
19	*	24.03	*	*	*	0.201	0.148	*	24.37	*	*
18	0.186	79.78	*	*	0.830	0.140	0.176	*	81.11	*	29.91
17	0.182	*	*	*	0.281	0.028	0.033	*	0.524	*	*
16	0.801	*	*	0.718	0.157	0.074	*	*	1.751	*	0.074
15	0.970	0.741	*	*	*	0.067	*	*	1.778	*	*
14	9.212	82.09	14.30	63.79	55.86	37.86	7.483	0.753	271.3	47.91	9.124
13	0.155	11.68	1.765	0.632	4.686	0.813	0.143	0.093	19.97	1.285	0.331
12	*	*	*	*	*	*	0.087	*	0.087	*	*
11	0.108	0.032	*	0.162	0.110	0.044	*	*	0.455	*	*
10	6.056	25.89	46.65	33.12	29.13	0.100	1.374	*	142.3	33.16	0.100
9	0.079	*	*	0.865	0.138	*	*	*	1.081	*	*
8	*	*	0.014	0.865	*	0.066	*	*	0.944	*	0.066
7	0.175	57.45	*	0.309	3.282	0.615	*	*	61.83	2.090	*
6	0.048	*	*	*	2.805	*	*	*	2.853	*	*
5	*	*	*	*	0.361	*	*	*	0.361	*	*
4	*	*	*	0.087	*	*	*	*	0.087	*	*
3	*	*	*	*	0.154	*	*	*	0.154	*	*
2	0.061	0.010	*	0.082	*	*	*	*	0.152	*	*
1	0.349	0.074	*	0.098	0.094	*	*	*	0.615	*	*

* Valori inferiori al LOD (*Limit Of Detection*).

Σ_7 iPCBs = somma dei sette congeneri di Policloro bifenili *indicators* (iPCBs): PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180.

Σ_{12} DL-PCBs = somma dei dodici congeneri di Policloro bifenili *dioxin-like* (DL-PCBs): PCB-77, -81, -105, -114, -118, -123, -126, -156, -157, -167, -169, -189.

Dalla Figura 3.1 si nota come nel profilo cronologico indagato vi siano una serie di picchi di diffusione di questi composti. Questi *spikes* risultano estranei, a livello temporale, al periodo di produzione e utilizzo dei PCB, che si può collocare a partire dagli Anni '30 fino alla loro messa al bando avvenuta nei primi Anni '80 del secolo scorso, rendendo così l'interpretazione di tale *trend* piuttosto complessa.

In Figura 3.2 l'andamento mostrato in Figura 3.1 viene presentato suddividendo i valori di concentrazione di PCB per classi di omologhi. Si può notare come i congeneri maggiormente presenti siano i PCB a basso grado di clorurazione (Di- e Tetra-clorurati) con i valori di concentrazione di PCB-11 che rappresentano l'89% della sua classe di clorurazione e il 40% della contaminazione totale da PCB.

L'intervallo temporale in cui questi composti si collocano fa supporre che la componente antropogenica abbia giocato un ruolo minoritario nella loro diffusione globale nell'ultimo secolo, ciò nettamente in disaccordo con quanto comunemente riportato in letteratura.

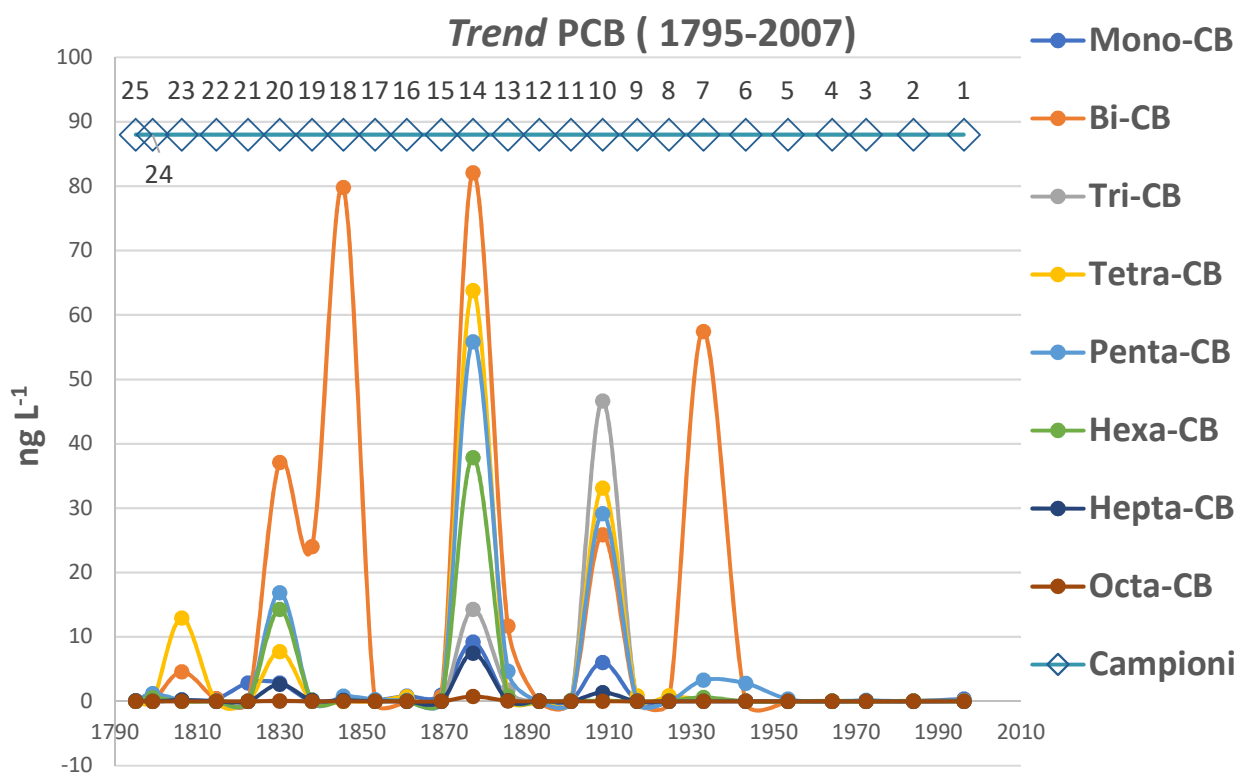


Figura 3.2: *Trend* complessivo della concentrazione di Policloro bifenili analizzati (Σ_{127} PCB) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, espressi come classi di omologhi (da *Mono-* a *Octa-CB*).

Il *trend* di diffusione dei PCB analizzati in questo lavoro di tesi segue quanto riportato negli studi di Fuoco *et al.* (2012) e Giannarelli *et al.* (2017) in cui gli autori sottolineano come, in corrispondenza di eventi vulcanici di elevata entità, sia stata riscontrata la presenza di PCB a basso grado di clorurazione nelle carote di ghiaccio analizzate nelle loro ricerche.

Come già sottolineato in precedenza, eruzioni vulcaniche ad elevato VEI sono in grado di proiettare in atmosfera grandi quantità non solo di composti organici, ma anche di cloro in forma gassosa, aprendo così alla loro possibile ricombinazione atmosferica e alla formazione di composti alogenati con grado di complessità maggiore dei loro precursori vulcanici (Bobrowski *et al.*, 2007a; Tassi *et al.*, 2015, 2013; Zelenski e Taran, 2012).

La stessa tipologia di andamento viene confermata dall'analisi dei *trends* di iPCBs e DL-PCBs, come mostrato in Figura 3.3.

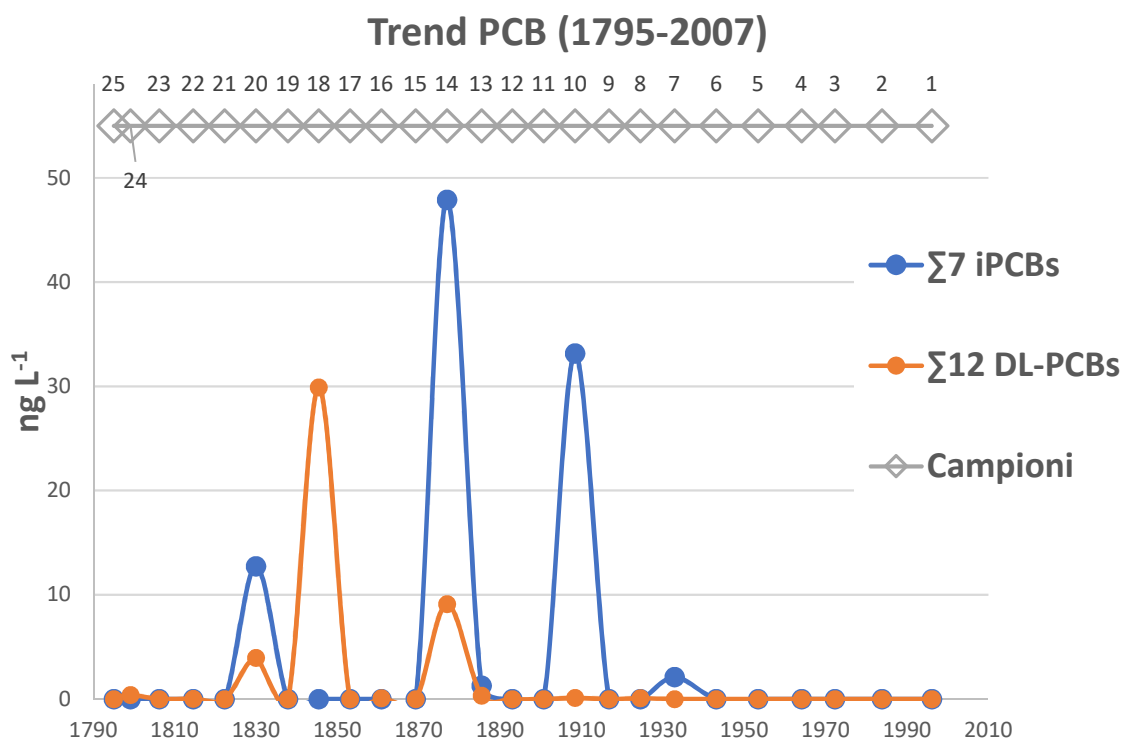


Figura 3.3: *Trend* complessivo della concentrazione di Policloro bifenili *indicators* (Σ_7 iPCBs) e *dioxin-like* (Σ_{12} DL-PCBs) analizzati nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

In Figura 3.4 viene espresso l'andamento dei PCB, come sommatoria totale e divisi per classi di omologhi, nel periodo 1953-2007. Si nota come, in corrispondenza della loro immissione sul mercato, rappresentata dalla transizione tra campione 4 e 3, vi sia un aumento di concentrazione. Analizzando invece i campioni successivi, si evince come la messa al bando di questi composti a partire dagli Anni '80 del Novecento non abbia ancora influenzato le loro dinamiche deposizionali nel continente antartico e come, al contrario, vi sia un incremento di concentrazione di PCB negli ultimi decenni plausibilmente riconducibile a fenomeni di contaminazione di tipo *legacy* (Casal *et al.*, 2019; Ferrario *et al.*, 2017; Khairy *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019).

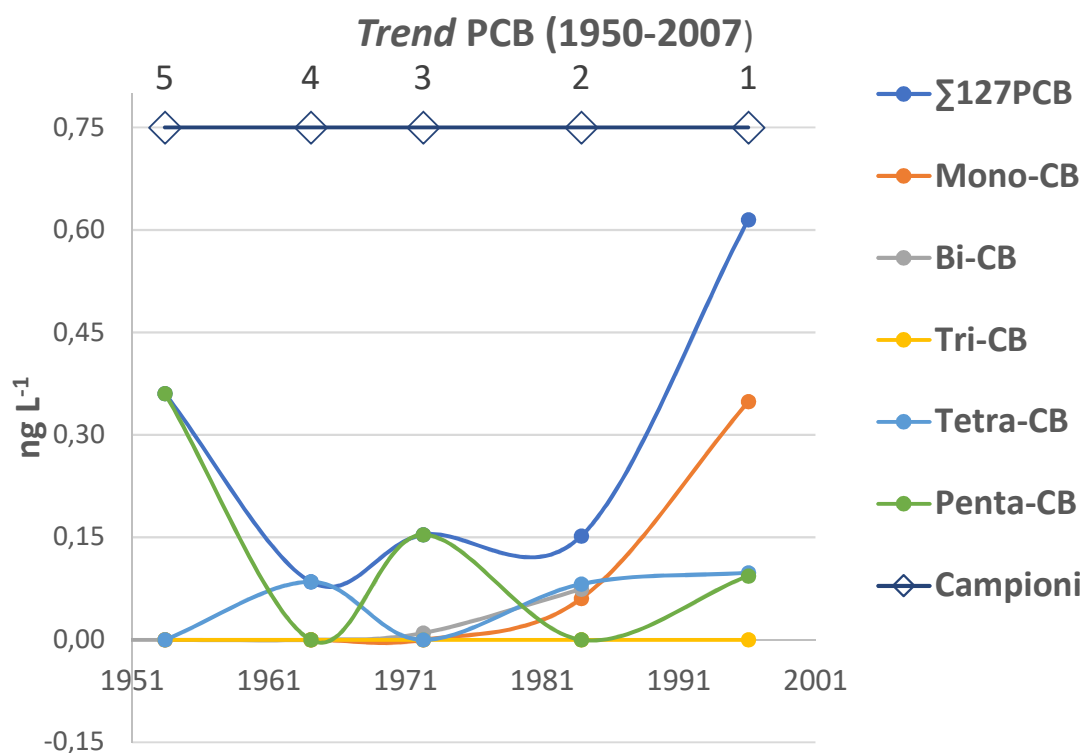


Figura 3.4: *Trend* complessivo della concentrazione di Policloro bifenili analizzati (Σ_{127} PCB) negli ultimi 5 campioni (1953-2007) ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, espressi come totali e come classi di omologhi (da *Mono-* a *Penta-CB*).

3.2 IPA

Le concentrazioni dei 16 IPA prioritari analizzati nei campioni presentano un valore minimo di 15.80 ng L^{-1} in corrispondenza del periodo 1815-1822 (campione 22), ed un valore massimo, pari a 102.7 ng L^{-1} , in corrispondenza del periodo 1964-1972 (campione 4). Le concentrazioni rilevate nei campioni, suddivise per composto e come somma di IPA totali (Σ_{16} IPA) sono riportate in Tabella 3.3.

Il *trend* temporale di distribuzione di questi composti è visualizzabile in Figura 3.5 dove, da una prima analisi, si nota come l'andamento assunto da questi analiti sia molto variabile, esibendo dei picchi in determinati intervalli temporali e mostrando un aumento repentino a partire dal 1953 (transizione tra campione 6 e 5).

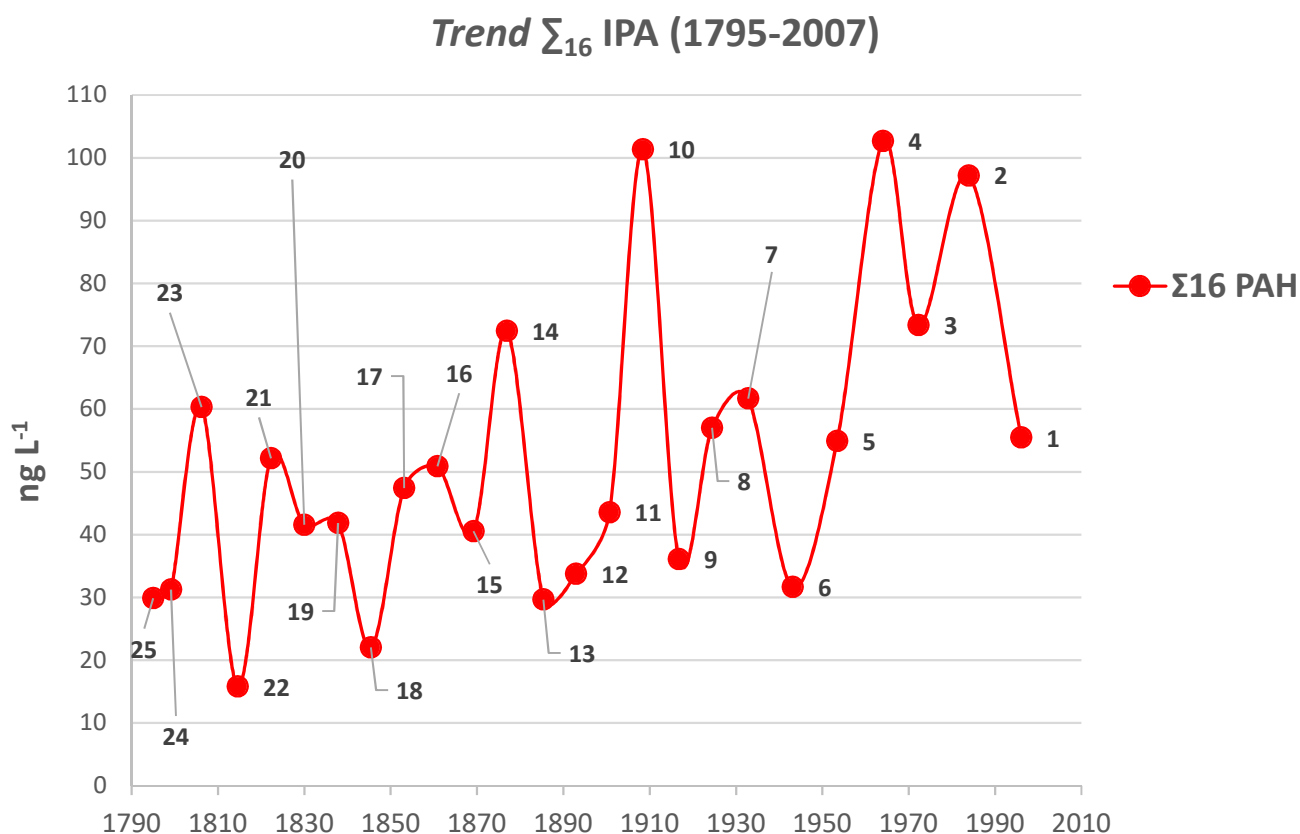


Figura 3.5: *Trend* complessivo della concentrazione di Idrocarburi policiclici aromatici analizzati (Σ_{16} IPA) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. I numeri riportati sul grafico indicano il campione al quale si riferiscono.

Tabella 3.3: Valori di concentrazione di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA), espressi per composto e come somma totale (Σ_{16} IPA), rilevati nei campioni della carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. I valori di concentrazione sono espressi in ng L⁻¹.

Campione	NAPH	ACNY	ACN	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BBF	BKF	BAP	BPER	IPYR	DAHA	Σ_{16} IPA
25	*	*	*	*	7.898	0.385	2.818	*	*	*	2.993	14.71	*	0.210	0.148	0.710	29.87
24	*	*	14.57	*	*	*	*	*	*	1.330	6.865	8.265	*	*	*	0.194	31.23
23	*	*	28.15	*	*	*	2.913	*	*	0.719	20.81	4.611	2.032	*	1.062	*	60.30
22	*	1.715	*	*	*	*	*	*	*	*	8.139	3.043	2.550	*	0.350	*	15.80
21	*	*	37.40	*	*	*	*	*	*	*	10.57	2.782	*	0.576	0.799	*	52.13
20	7.638	*	*	*	10.13	0.360	3.119	2.397	1.506	0.675	14.39	*	*	0.555	0.789	*	41.57
19	*	*	22.83	*	*	*	*	*	0.736	1.921	*	16.37	*	*	*	*	41.86
18	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	21.92	*	*	0.107	*	22.03
17	4.813	*	22.49	*	*	*	*	*	*	*	8.662	11.39	*	*	0.050	*	47.41
16	5.043	*	24.32	*	*	*	*	*	*	*	15.44	5.772	*	0.101	0.203	*	50.88
15	*	*	17.46	*	*	*	*	*	*	*	4.417	18.47	*	*	0.189	*	40.54
14	*	2.661	*	8.002	34.30	1.236	8.094	4.609	0.210	*	11.23	1.367	*	0.161	0.433	0.139	72.45
13	7.277	*	10.40	*	*	*	*	*	*	*	11.34	*	*	0.376	0.256	*	29.64
12	*	*	18.15	*	*	*	*	*	*	*	*	15.61	*	*	*	*	33.77
11	*	*	25.35	*	*	*	*	*	*	*	*	18.08	*	*	0.107	*	43.53
10	20.24	*	41.25	*	0.742	*	*	*	*	*	12.52	26.20	*	*	0.399	*	101.4
9	*	*	17.94	*	*	*	*	*	*	*	15.91	2.251	*	*	*	*	36.10
8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	40.79	*	16.22	*	*	*	*	57.01
7	45.82	*	1.840	*	*	*	*	*	*	*	11.50	2.498	*	*	*	*	61.66
6	*	*	10.40	*	*	*	*	*	*	*	*	21.23	*	*	*	*	31.63
5	*	*	17.88	*	*	*	*	*	*	*	*	37.00	*	*	*	*	54.89
4	*	*	38.19	*	*	*	*	*	0.956	*	*	63.29	*	*	0.223	*	102.7
3	*	*	27.48	*	*	*	*	*	0.912	*	3.693	39.04	2.204	*	*	*	73.33
2	*	*	18.25	*	*	*	*	*	*	*	*	78.94	*	*	*	*	97.19
1	*	*	22.24	*	*	*	*	*	*	*	*	30.59	2.145	*	0.479	*	55.46

* Valori inferiori al LOD (*Limit Of Detection*).

NAPH = Naphthalene; ACNY = Acenaphthylene; ACN = Acenaphthene; FLU = Fluorene; PHE = Phenanthrene; ANT = Anthracene; FLT = Fluoranthene; PYR = Pyrene; BAA = Benz[a]anthracene; CRY = Chrysene; BBF = Benzo[b]fluoranthene; BKF = Benzo[k]fluoranthene; BAP = Benzo[a]pyrene; BPER = Benzo[ghi]perylene; IPYR = Indeno[1,2,3-cd]pyrene; DAHA = Dibenzo[a,h]anthracene.

Analizzando più approfonditamente questo *trend*, si può notare come l'andamento sia suddivisibile in due parti distinte separate dal campione 13, corrispondente al periodo 1885-1893. Nella seconda parte del profilo vi è un significativo aumento dei livelli di concentrazione di IPA, ancor più marcato a partire dagli Anni '50 del Novecento. Il gradiente di concentrazione osservato è imputabile al massiccio utilizzo di combustibili fossili durante le rivoluzioni industriali del XIX secolo e all'inizio della cosiddetta *great acceleration*⁸ durante gli Anni '50 del secolo scorso (Lewis e Maslin, 2015).

Facendo sempre riferimento ai campioni successivi al periodo 1885-1893 (campione 13), si nota come in corrispondenza della transizione tra campioni 4 e 3 (1972) e tra campioni 2 e 1 (1996) gli IPA totali diminuiscano. Tale riscontro può essere associato all'entrata in vigore del Trattato antartico nel 1961 ed al successivo periodo di *austerity* nell'uso di combustibili fossili che ha caratterizzato i Paesi industrializzati negli Anni '70. Il successivo aumento, in controtendenza, registrato alla fine degli Anni '90 può invece essere associato all'industrializzazione spinta sperimentata a fine secolo nei Paesi limitrofi all'Antartide.

Per quanto riguarda invece la prima parte dei campioni che formano questo *trend*, si nota come siano presenti degli *spikes* rispetto ai valori di concentrazione di *background* dovuti a situazioni puntuali di emissione e non valori in costante aumento come per i campioni relativi alla seconda metà del profilo. Tali *spikes* sono stati considerati, sulla scorta della letteratura in merito (Igarashi *et al.*, 2011; Kohno M., Fujii Y., Kusakabe M., 1999), tracce di contaminazione di tipo naturale in seguito ad eventi vulcanici ad elevato VEI e, in particolare, sono stati identificati i picchi relativi alla cosiddetta eruzione *unknown*⁹ del 1809 (VEI 6, campione 23), del vulcano Tambora nel 1815 (VEI 7, campioni 23 e 22), Krakatoa nel 1883 (VEI 6, campione 14), Agung nel 1963 (VEI 5, campione 5) e Pinatubo nel 1991 (VEI 6, campione 2; Figura 3.11).

⁸ Con il termine *great acceleration* si fa riferimento alla recente impennata del tasso di impatto antropico sulla geologia della Terra e sui suoi ecosistemi (McNeill e Engelke, 2018).

⁹ Si tratta di un'eruzione vulcanica i cui effetti sono stati registrati e riscontrati su diversi archivi climatici ma di cui non vi sono notizie storiche (Jihong Dai *et al.*, 1991).

Questo tipo di interpretazione è in accordo con quanto rilevato e discusso per i PCB nel Paragrafo 3.1 e trova riscontri in letteratura nei sopramenzionati studi di Fuoco *et al.* (2012) e Giannarelli *et al.* (2017). L'ipotesi formulata risulta maggiormente evidente ad un'analisi dei valori di concentrazione di IPA suddividendo gli analiti in classi strutturali, come riportato nelle Figure 3.6 e 3.7.

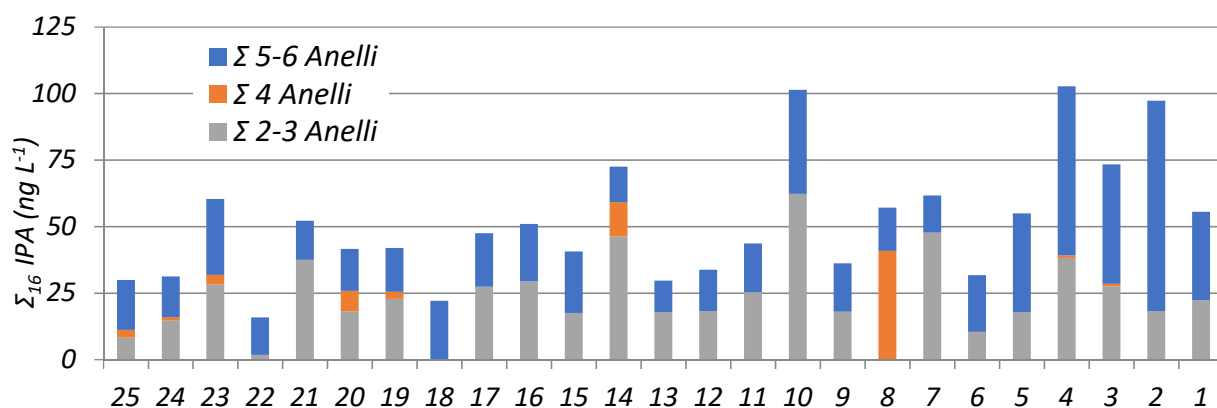


Figura 3.6: Valori di concentrazione di Idrocarburi policiclici aromatici analizzati (Σ_{16} IPA) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, suddivisi in classi strutturali a seconda del numero di anelli aromatici che compongono la molecola.

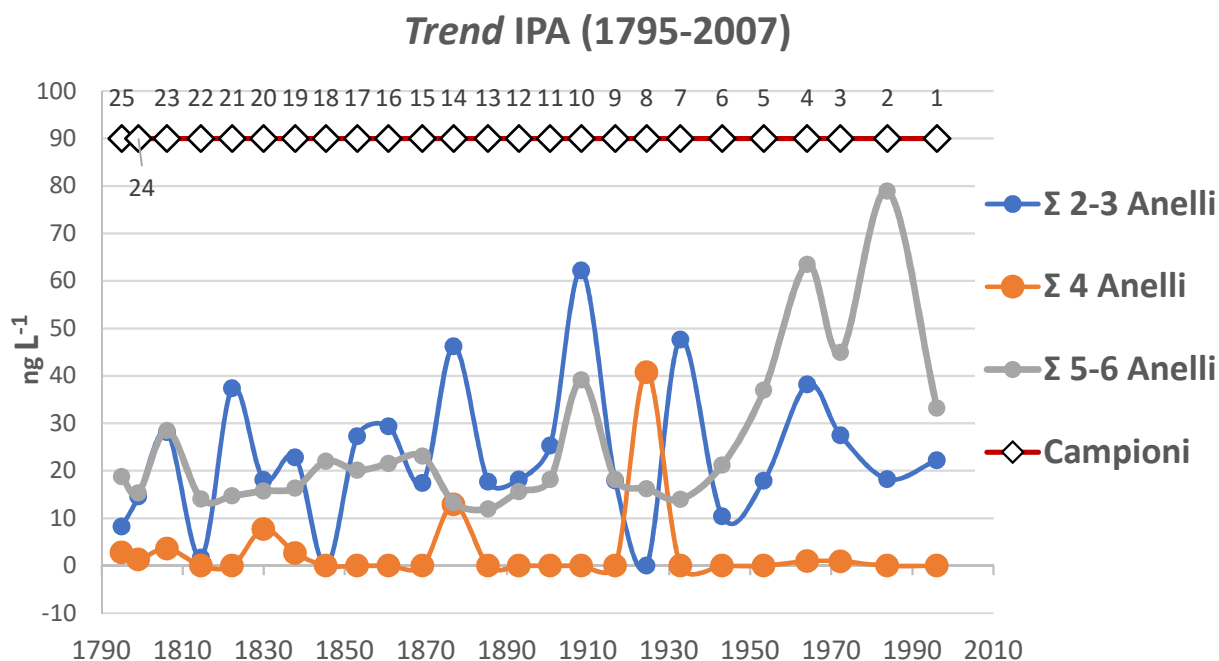


Figura 3.7: *Trend* complessivo della concentrazione di Idrocarburi policiclici aromatici analizzati (Σ_{16} IPA) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, suddivisi in classi strutturali a seconda del numero di anelli aromatici che compongono la molecola.

Dall'analisi dei grafici presentati si nota come la presenza di IPA con 2-3 anelli aromatici sia preponderante nella prima parte del profilo cronologico, per poi essere sostituita dalle forme a 5-6 anelli in anni più recenti. Ciò risulta plausibile sulla base dell'origine e formazione di questi composti, che indica come il numero minore di anelli aromatici sia indice di contaminazione dovuta a fenomeni di tipo naturale o a processi di combustione, mentre composti più complessi (a 5-6 anelli) facciano invece riferimento ad attività antropogeniche quali l'uso di combustibili fossili (Dong e Lee, 2009; Maisto *et al.*, 2006; Mumtaz e George, 1995; Pampanin, 2017; Pongpiachan, 2015).

Un caso anomalo è rappresentato dallo *spike* in corrispondenza del campione 10 (1908-1917) i cui valori di concentrazione non sono del tutto imputabili all'attività antropica ipotizzabile per il periodo di riferimento, né ad eruzioni vulcaniche con indice VEI elevato. Questi livelli anomali di concentrazione possono in parte essere spiegati dalle attività di esplorazione del continente antartico registrate nel primo ventennio del Novecento, ma anche dalla presenza di numerosi eventi vulcanici di minore entità avvenuti in Antartide nel periodo in questione. Delmas *et al.* (1985) analizzando la variazione di conducibilità e la presenza di solfati, considerati traccianti di attività vulcanica in quanto prodotti di decomposizione di H₂SO₄, su neve e ghiaccio prelevati in Antartide centrale, hanno sottolineato, infatti, come anche eventi vulcanici di lieve entità (con VEI < 3) ma geograficamente vicini al continente antartico, vengano registrati in queste matrici. Dalle analisi condotte in tale studio si nota come, in corrispondenza dei primi anni del XX secolo, vi sia un significativo aumento di conducibilità e di solfati (Delmas *et al.*, 1985) e anche Cole *et al.* (1997) hanno confermato tali risultati analizzando due carote di ghiaccio prelevate nella Penisola antartica. Esaminando infine il *database* relativo al *Global Volcanism Program* (GVP) elaborato dallo *Smithsonian Institution*, si nota come nel medesimo periodo sia stata registrata un'intensa attività vulcanica, con VEI pari a 2, nella Penisola antartica e nelle isole sub-antartiche, suffragando così la nostra ipotesi (Smithsonian Institution, n.d.).

Mettendo in relazione i singoli IPA si possono creare dei rapporti diagnostici utili nel discriminare le sorgenti di emissione di questa classe di analiti (Piazza *et al.*, 2008; Tobiszewski e

Namieśnik, 2012; Zhonghua *et al.*, 2016). In Tabella 3.4 sono riportati i valori utilizzati per il calcolo dei diversi rapporti diagnostici presentati nel testo.

Tabella 3.4: Valori impiegati per il calcolo dei rapporti diagnostici di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA). I valori presentati sono riferiti ad ogni campione e le concentrazioni sono espresse in ng L⁻¹.

Campione	Σ_{LMW}	Σ_{HMW}	$\frac{\Sigma_{LMW}}{\Sigma_{HMW}}$	Σ_{COMB}	$\Sigma_{16\text{ IPA}}$	A	B	C	D	E
25	8.283	21.59	0.4	20.88	29.87	0.7	0	0.4	0	1.0
24	14.57	16.65	0.9	16.46	31.23	0.5	0	0	0	0
23	28.15	32.15	0.9	32.15	60.30	0.5	0	1.0	0	1.0
22	1.715	14.08	0.1	14.08	15.80	0.9	0	1.0	0	0
21	37.40	14.72	2.5	14.72	52.13	0.3	0	0.6	0	0
20	18.13	23.43	0.8	23.43	41.57	0.6	0.7	0.6	0	0.6
19	22.83	19.03	1.2	19.03	41.86	0.5	0.3	0	0	0
18	0	22.03	0	22.03	22.03	1.0	0	1.0	0	0
17	27.31	20.10	1.4	20.10	47.41	0.4	0	1.0	0	0
16	29.36	21.51	1.4	21.51	50.88	0.4	0	0.7	0	0
15	17.46	23.08	0.8	23.08	40.54	0.6	0	1.0	0	0
14	46.20	26.25	1.8	26.11	72.45	0.4	1.0	0.7	0	0.6
13	17.67	11.97	1.5	11.97	29.64	0.4	0	0.4	0	0
12	18.15	15.61	1.2	15.61	33.77	0.5	0	0	0	0
11	25.35	18.19	1.4	18.19	43.53	0.4	0	1.0	0	0
10	62.23	39.13	1.6	39.13	101.4	0.4	0	1.0	0	0
9	17.94	18.16	1.0	18.16	36.10	0.5	0	0	0	0
8	0	57.01	0	57.01	57.01	1.0	0	0	0	0
7	47.66	14.00	3.4	14.00	61.66	0.2	0	0	0	0
6	10.40	21.23	0.5	21.23	31.63	0.7	0	0	0	0
5	17.88	37.00	0.5	37.00	54.89	0.7	0	0	0	0
4	38.19	64.46	0.6	64.46	102.7	0.6	1.0	1.0	0	0
3	27.48	45.85	0.6	45.85	73.33	0.6	1.0	0	0	0
2	18.25	78.94	0.2	78.94	97.19	0.8	0	0	0	0
1	22.24	33.21	0.7	33.21	55.46	0.6	0	1.0	0	0

Σ_{LMW} = somma dei sei Idrocarburi policiclici aromatici a basso peso molecolare (*Low Molecular Weight*): NAPH, ACNY, ACN, FLU, PHE, ANT.

Σ_{HMW} = somma dei dieci Idrocarburi policiclici aromatici ad alto peso molecolare (*High Molecular Weight*): FLT, PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, BPER, IPYR, DAHA.

Σ_{COMB} = somma dei nove Idrocarburi policiclici aromatici non alchilati: FLT, PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, BPER, IPYR.

$\Sigma_{16\text{ IPA}}$ = somma dei sedici Idrocarburi policiclici aromatici analizzati.

A = $\Sigma_{COMB}/\Sigma_{16\text{ IPA}}$.

B = BAA/(BAA + CRY).

C = IPYR/(IPYR+BPER).

D = ANT/(ANT + PHE).

E = FLT/(FLT+PYR).

Dal confronto tra IPA a basso peso molecolare (LMW, *Low Molecular Weight*) e quelli ad alto peso molecolare (HMW, *High Molecular Weight*) è possibile discriminare se la loro fonte di emissione sia prevalentemente di origine petrogenica o pirogenica sulla base di un valore del loro rapporto rispettivamente maggiore o minore di 1.

IPA di origine petrogenica si formano in seguito a diagenesi a basse temperature (100-150°C), e carbone, petrolio grezzo e scisti bituminosi contengono elevate concentrazioni di questi composti. Con il termine pirogenici si intendono invece IPA generati dalla combustione incompleta di sostanza organica generica (Pampanin, 2017).

Abitualmente si indicano come petrogenici gli IPA prodotti da processi di tipo naturale quali incendi, eruzioni vulcaniche, diagenesi, ecc., mentre gli IPA di origine pirogenica sono legati a processi di combustione dovuti ad attività antropiche e associati a valori prossimi a 1 del rapporto tra IPA non alchilati (IPA_{COMB}) e IPA totali.

Esaminando la Figura 3.8 si nota come sette campioni siano prettamente legati a fonti di emissione dovute a combustione, mentre i restanti siano riconducibili a sorgenti di tipo petrogenico.

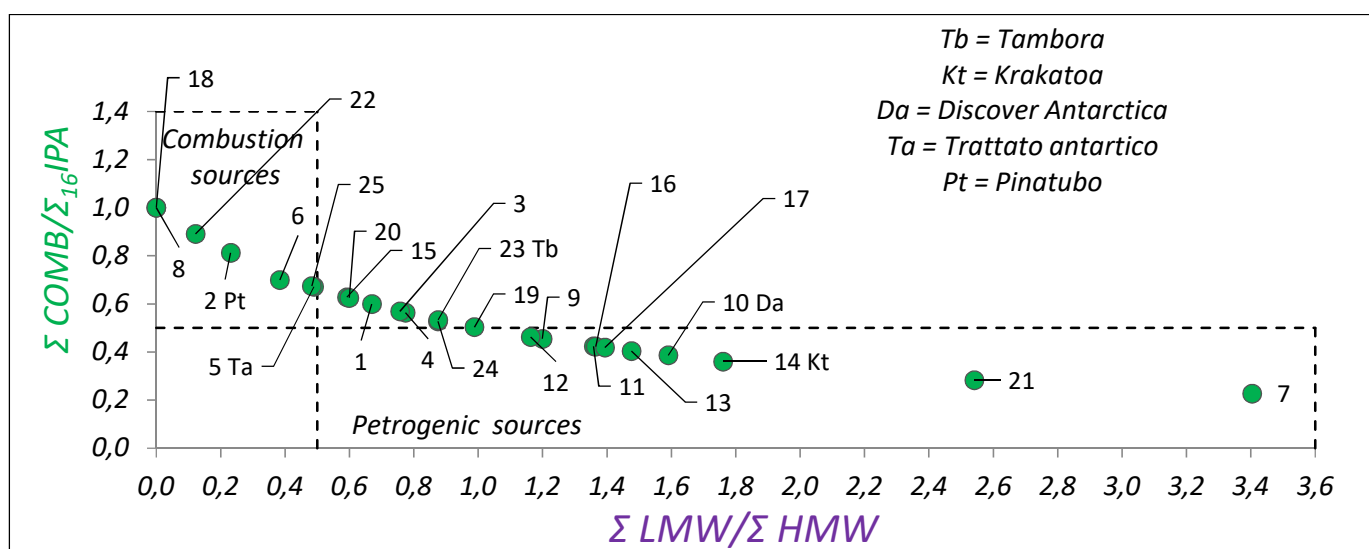


Figura 3.8: Elaborazione grafica di rapporti diagnostici delle concentrazioni di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) rilevati nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. In ascissa viene riportato il rapporto tra la somma di IPA a basso e alto peso molecolare (LMW = *Low Molecular Weight*, HMW = *High Molecular Weight*), in ordinata il rapporto tra la somma degli IPA non alchilati (Σ_{COMB}) e il loro valore di concentrazione totale (Σ_{16} IPA).

In Figura 3.9 vengono graficati i rapporti diagnostici $IPYR/(IPYR+BPER)$ in ascissa e $BAA/(BAA+CRY)$ in ordinata, il cui utilizzo può aiutare nel discriminare le diversi sorgenti di emissione dei campioni analizzati tra petrogeniche, derivanti da combustione di idrocarburi e derivanti da combustione di carbone e composti naturali quali legna ed erba (Tobiszewski e Namieśnik, 2012). Si nota come i campioni relativi al periodo corrispondente all'eruzione vulcanica di Tambora (1815, 22) e Pinatubo (1991, 2) vengano classificati come legati ad emissione petrogenica, mentre quello relativo all'eruzione del vulcano Krakatoa (1883, 14) non venga classificato alla pari degli eventi precedenti.

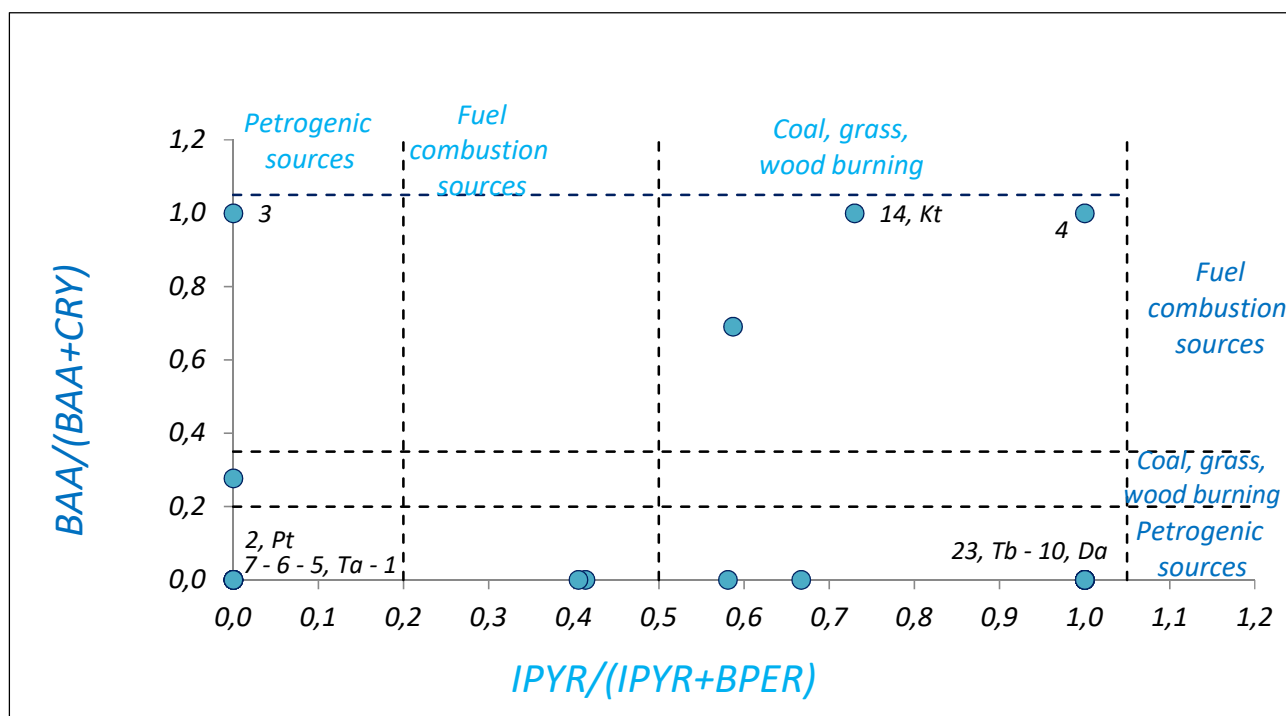


Figura 3.9: Elaborazione grafica di rapporti diagnostici delle concentrazioni di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) rilevati nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. In ascissa viene riportato il rapporto $IPYR/(IPYR+BPER)$, in ordinata il rapporto $BAA/(BAA+CRY)$. Con le diciture *Tb*, *Kt*, *Pt* si indicano l'eruzione del vulcano Tambora (1815), Krakatoa (1833) e Pinatubo (1991), mentre con *Ta* e *Da* l'entrata in vigore del Trattato antartico (1961) e l'inizio delle esplorazioni antartiche (*Discover Antarctica*).

$IPYR$ = Indeno[1,2,3-cd]pyrene; $BPER$ = Benzo[ghi]perylene; BAA = Benz[a]anthracene; CRY = Chrysene.

In Figura 3.10, infine, vengono graficati i rapporti diagnostici $FLT/(FLT+PYR)$ in ascissa e $ANT/(ANT+PHE)$ in ordinata, il cui utilizzo può aiutare nel discriminare le diversi sorgenti di

emissione dei campioni analizzati come descritto per i rapporti diagnostici precedenti (Tobiszewski e Namieśnik, 2012). Si nota come i risultati ottenuti non siano sostanzialmente differenti da quelli presentati precedentemente in Figura 3.9.

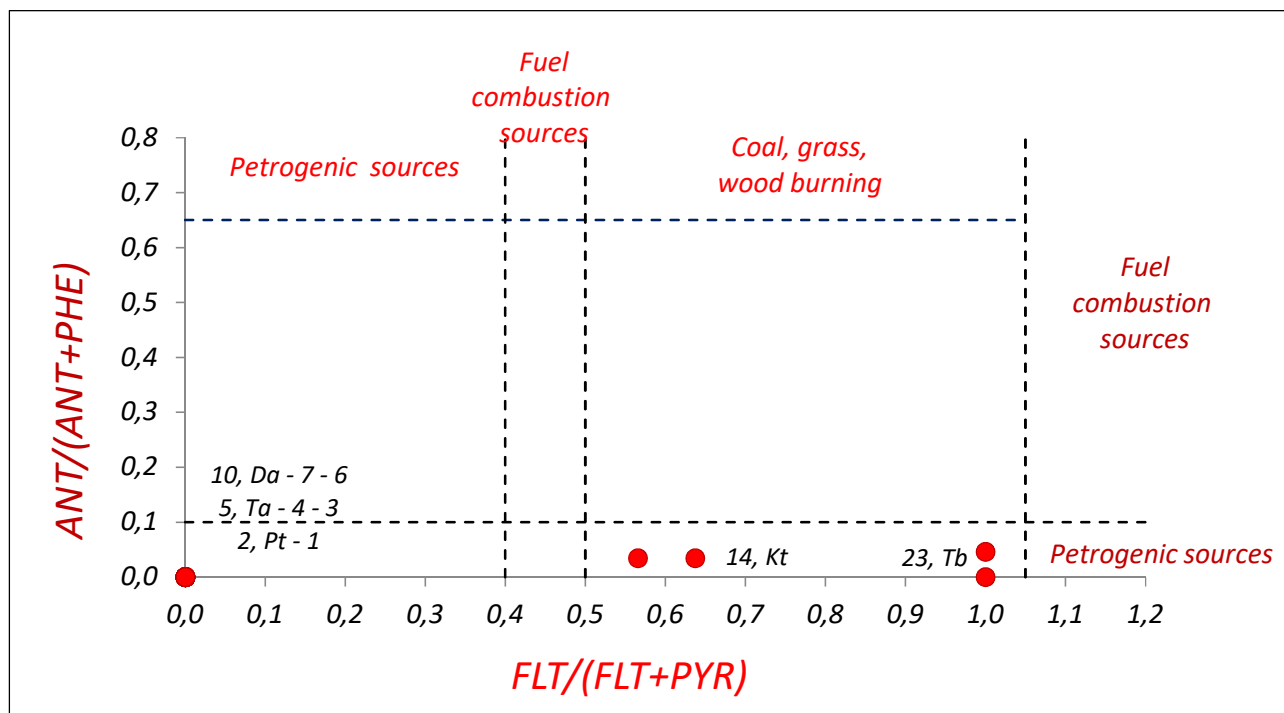


Figura 3.10: Elaborazione grafica di rapporti diagnostici delle concentrazioni di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) rilevati nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. In ascissa viene riportato il rapporto $FLT/(FLT+PYR)$, in ordinata il rapporto $ANT/(ANT+PHE)$. Con le diciture *Tb*, *Kt*, *Pt* si indicano l'eruzione del vulcano Tambora (1815), Krakatoa (1833) e Pinatubo (1991), mentre con *Ta* e *Da* l'entrata in vigore del Trattato antartico (1961) e l'inizio delle esplorazioni antartiche (*Discover Antarctica*).

FLT = Fluoranthene; PYR = Pyrene; ANT = Anthracene; PHE = Phenanthrene.

Σ_{16} IPA (ng L⁻¹) - Profondità (cm) - Media (ng L⁻¹)
Eventi 1795-2007

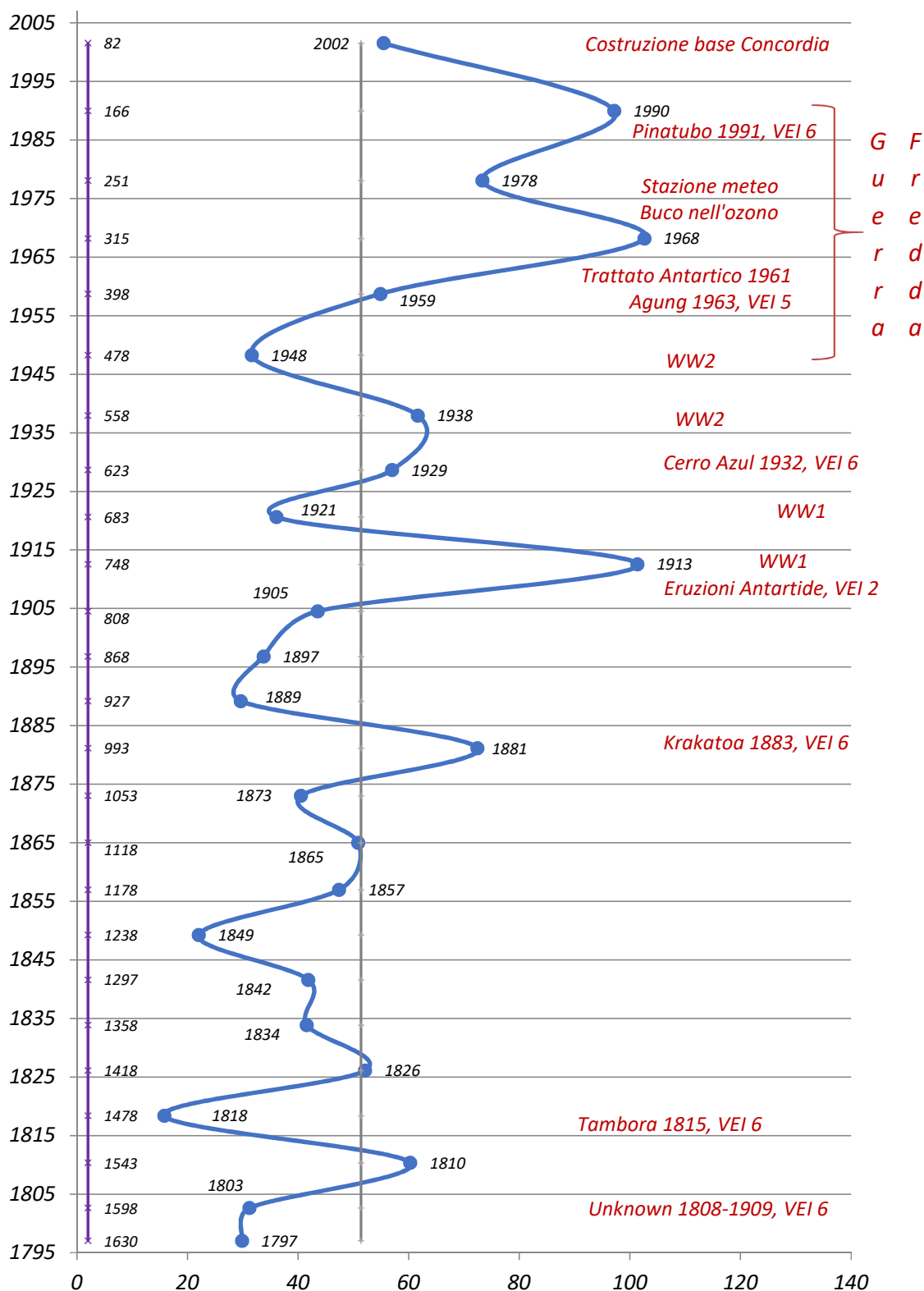


Figura 3.11: Profilo di distribuzione delle concentrazioni totali di Idrocarburi policiclici aromatici (Σ_{16} IPA) rilevati nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, in relazione alla concentrazione media, alla profondità del campione e agli eventi storici associati al periodo.

VEI = Volcanic Explosivity Index; WW = World War.

3.3 PCN

I valori di concentrazione di PCN riscontrati nei campioni analizzati sono riportati in Tabella 3.5. Solamente 3 dei 10 congeneri di PCN indagati (PCN-2, -13, -52) hanno mostrato valori di concentrazione superiori al LOD e tali congeneri sono stati rilevati solo in 15 dei 25 campioni totali.

Tabella 3.5: Valori di concentrazione di Policloro naftaleni (PCN), espressi per singolo congenere tra quelli che hanno mostrato valori superiori al limite di rivelabilità e come somma totale (Σ_{10} PCN), rilevati nei campioni della carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. I valori di concentrazione sono espressi in ng L^{-1} .

Campione	PCN-2	PCN-13	PCN-52	Σ_{10} PCN
25	*	0.923	*	0.923
24	*	*	1.133	1.133
23	*	*	*	*
22	1.121	2.241	*	3.362
21	*	*	*	*
20	0.162	1.399	*	1.561
19	0.153	1.087	*	1.240
18	*	*	*	*
17	*	*	*	*
16	9.854	*	*	9.854
15	0.683	*	*	0.683
14	0.264	2.001	*	2.265
13	*	*	*	*
12	*	*	*	*
11	0.041	*	*	0.041
10	9.252	*	*	9.252
9	0.863	*	*	0.863
8	*	*	*	*
7	*	*	*	*
6	0.346	*	*	0.346
5	*	*	*	*
4	*	*	*	*
3	0.315	*	*	0.315
2	2.043	*	*	2.043
1	0.211	*	*	0.211
* Valori inferiori al LOD (<i>Limit Of Detection</i>).				

I livelli di concentrazione più elevati sono stati registrati nei campioni 16 e 10, relativi rispettivamente ai periodi 1861-1869 e 1908-1917, che hanno fatto registrare valori pari a 9.854 e 9.252 ng L⁻¹ grazie al contributo del solo congenere PCN-2. I valori di concentrazione più bassi tra quelli superiori al LOD sono stati rilevati, per il medesimo congenere, nei campioni 20 (0.162 ng L⁻¹) e 19 (0.153 ng L⁻¹), riferiti ai periodi 1830-1838 e 1838-1845.

Il *trend* temporale di distribuzione di questi composti è visualizzabile in Figura 3.12, mentre in Figura 3.13 il profilo cronologico viene rappresentato suddividendo i valori di concentrazione di PCN per congenere.

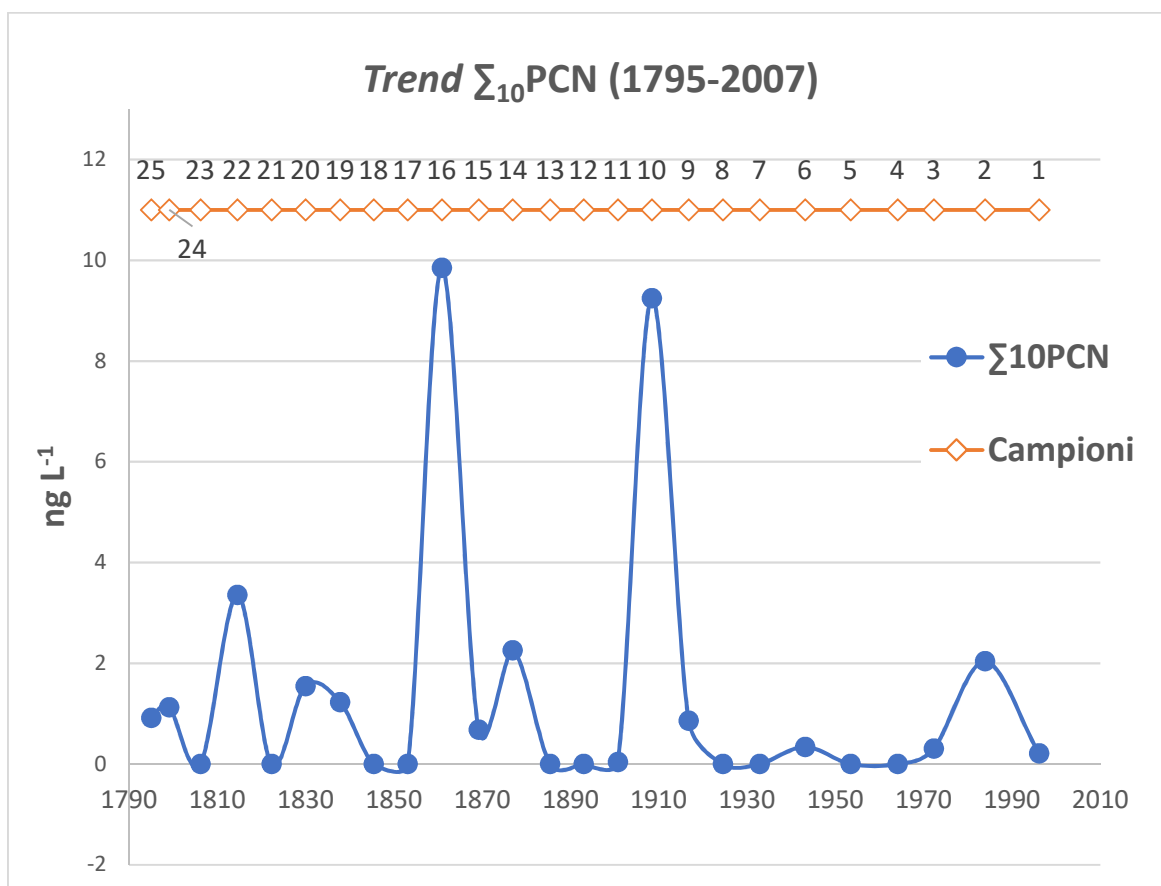


Figura 3.12: *Trend* complessivo della concentrazione di Policloro naftaleni analizzati (Σ_{10} PCN) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

La presenza di PCN-2 nei campioni prossimi al *top* della carota può essere motivata dal fatto che i PCN risultano essere sottoprodotti della produzione di PCB, composti notoriamente impiegati fino alla metà degli Anni '80 del XX secolo (Falandysz *et al.*, 2014; Fernandes *et al.*, 2017).

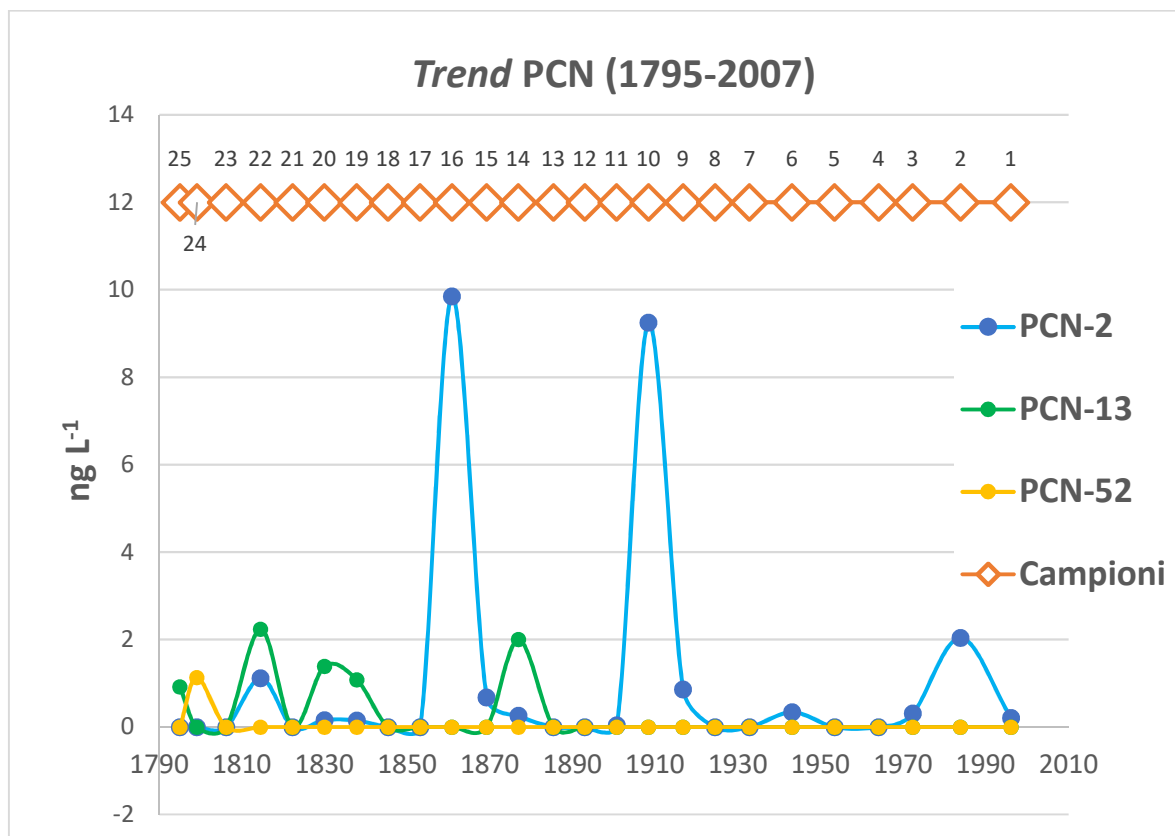


Figura 3.13: *Trend* complessivo della concentrazione di Policloro naftaleni analizzati (Σ_{10} PCN) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, espressi come singoli congeneri.

Per quanto riguarda gli altri picchi, la loro discussione risulta alquanto complessa data la scarsa letteratura presente in materia e, spesso, contraddittoria dato che questi composti sono stati rinvenuti al di fuori del loro contesto storico di produzione. Una possibile spiegazione può essere formulata, come per le classi di analiti discusse in precedenza, ricollegandosi al fatto che alcuni di questi *spikes* si trovano in coincidenza di eruzioni vulcaniche (campioni 22, 14 e 2), aspetto che potrebbe giustificare la presenza a causa delle eruzioni dei vulcani Tambora, Krakatoa e Pinatubo rispettivamente.

3.4 PBDE

L'analisi dei PBDE ha riguardato 14 dei 209 possibili congeneri. Le concentrazioni riscontrate nei campioni, suddivise per classi di omologhi e come somma di PBDE totali (Σ_{14} PBDE), sono riportate in Tabella 3.6. I valori di concentrazione congenere-specifici vengono invece riportati in Allegato 3. Gli analiti considerati sono stati determinati in tutti i campioni tranne quello relativo al periodo 1838-1845 (campione 19) e il *range* di concentrazione dei composti varia da un minimo di 0.034 ng L⁻¹ fino ad un massimo di 137.6 ng L⁻¹.

Tabella 3.6: Valori di concentrazione di Polibromo difenileteri (PBDE), espressi per classi di omologhi (da *Tri-* a *Deca-*BDE) e come somma totale (Σ_{14} PBDE), rilevati nei campioni della carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. I valori di concentrazione sono espressi in ng L⁻¹.

Campione	<i>Tri</i> -BDE	<i>Tetra</i> -BDE	<i>Penta</i> -BDE	<i>Hexa</i> -BDE	<i>Hepta</i> -BDE	<i>Deca</i> -BDE	Σ_{14} PBDE
25	*	*	0.051	0.072	0.021	2.581	2.725
24	*	*	0.083	*	0.053	4.412	4.548
23	13.67	15.34	58.24	3.041	0.042	16.83	107.2
22	*	*	0.215	0.026	0.054	*	0.295
21	*	3.122	28.52	0.158	0.011	*	31.81
20	26.98	9.661	3.771	0.673	0.043	58.51	99.64
19	*	*	*	*	*	*	*
18	*	0.027	*	*	0.033	23.83	23.89
17	*	0.025	*	*	*	79.02	79.05
16	*	0.036	*	*	*	20.64	20.68
15	*	0.045	*	0.021	0.063	65.51	65.64
14	0.761	13.97	1.963	0.082	0.064	38.15	54.99
13	*	0.083	*	*	0.025	57.57	57.68
12	*	*	*	0.044	0.012	60.02	60.08
11	0.282	20.71	36.98	7.723	0.132	71.82	137.6
10	4.481	34.53	21.23	7.320	0.193	64.99	132.7
9	*	0.023	0.021	0.123	0.032	4.661	4.860
8	*	*	0.262	0.141	0.042	15.02	15.47
7	*	0.044	1.312	0.320	0.042	18.11	19.83
6	*	*	*	0.022	0.012	37.92	37.95
5	*	*	*	0.022	0.012	*	0.034
4	0.461	8.113	19.27	3.894	0.112	38.42	70.27
3	*	1.061	5.161	1.061	*	12.47	19.75
2	0.483	0.021	1.732	0.424	0.062	14.05	16.77
1	0.142	1.423	1.945	0.435	0.053	33.97	37.97

* Valori inferiori al LOD (*Limit Of Detection*).

Per quanto riguarda il loro grado di bromurazione, le classi di omologhi maggiormente presenti sono il Deca-BDE e i Penta- e Tetra-bromurati (Figura 3.14), mentre i campioni che presentano le concentrazioni più abbondanti sono quelli relativi al periodo 1901-1908 (11) e 1908-1917 (10) per cui sono stati rilevati, rispettivamente, 137.6 e 132.7 ng L⁻¹ come Σ_{16} PBDE (Figura 3.15).

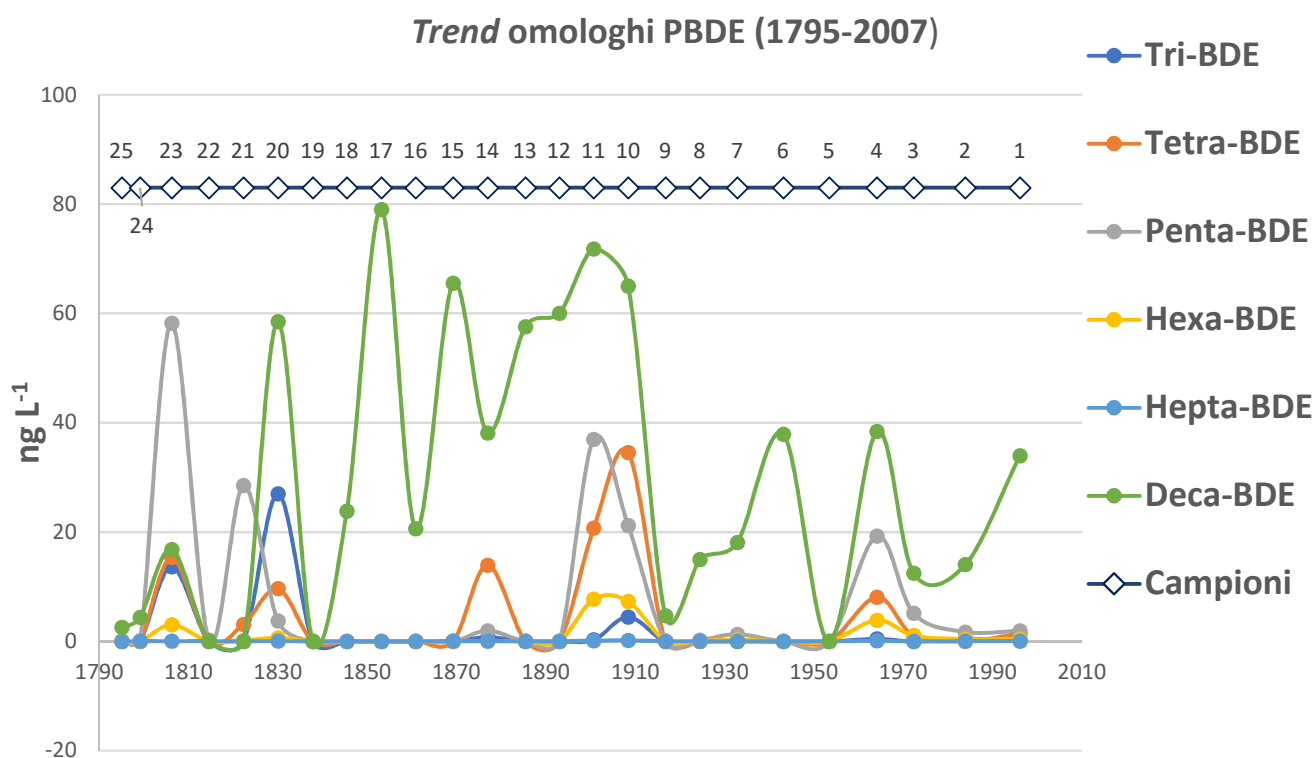


Figura 3.14: *Trend* complessivo della concentrazione di Polibromo difenileteri analizzati (Σ_{14} PBDE) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, espressi come classi di omologhi (da Tri- a Deca-CB).

Analizzando il *trend* complessivo in dettaglio si può notare come i campioni che presentano le concentrazioni più abbondanti risultino essere i numeri 23, 21, 20, 11 e 10 fino ad inizio Novecento, mentre nella parte più recente del profilo, i quattro campioni prossimi al *top* della carota in corrispondenza dell'insediamento della base di ricerca italo-francese Concordia e dalle attività legate al progetto EPICA. Mentre per quest'ultimi la presenza di PBDE e il loro livello di concentrazione è in linea con quanto riportato in letteratura per altre matrici e con quanto atteso in relazione al periodo

di produzione e diffusione di questi composti, gli *spikes* della prima parte del *trend* risultano di più difficile interpretazione.

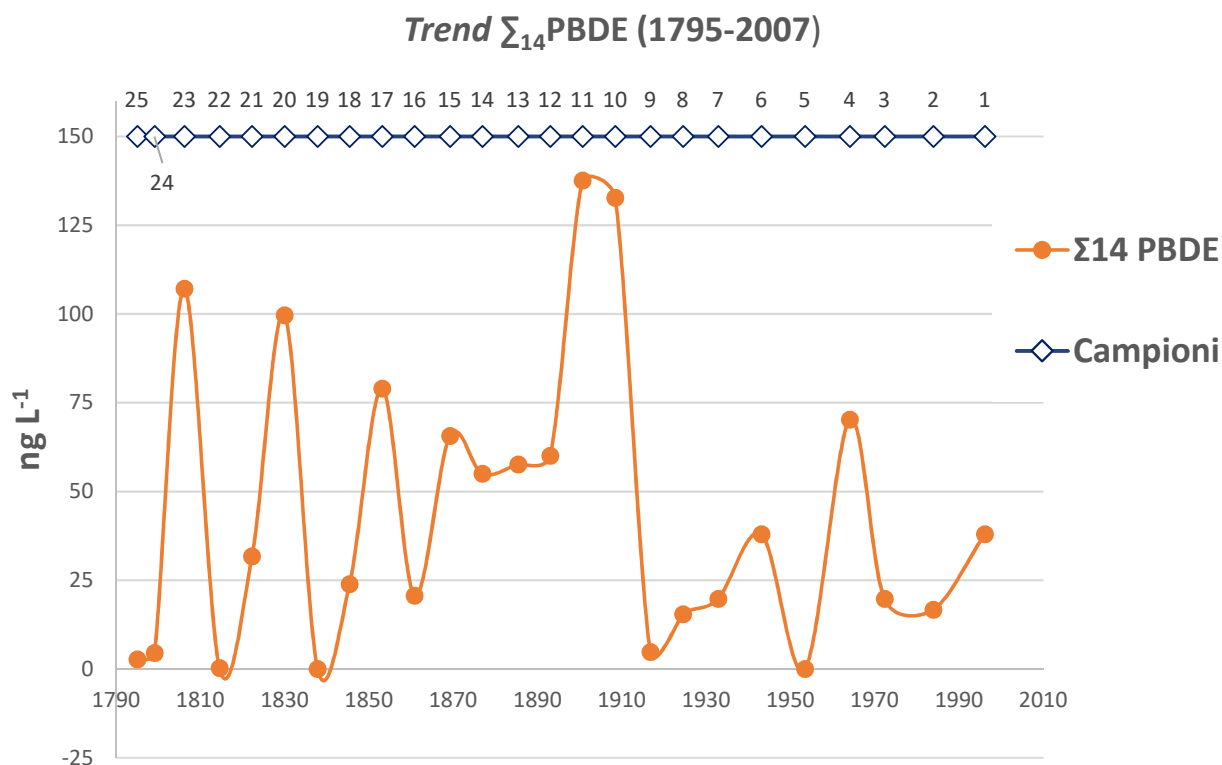


Figura 3.15: *Trend* complessivo della concentrazione di Polibromo difenileteri analizzati (Σ_{14} PBDE) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

Si può supporre che la presenza di questi *spikes* di composti bromurati sia dovuta a fenomeni di formazione naturale a partire da analoghi strutturali e metaboliti di PBDE in accordo con gli studi di Piazza *et al.* (2016) e Neilson *et al.* (2003) per altre matrici o, come ipotizzato per le classi di analiti discusse in precedenza, in seguito ad eventi vulcanici. È infatti noto come durante le eruzioni vulcaniche vengano emesse notevoli quantità di bromo (Abrahamsson *et al.*, 2018; Aiuppa *et al.*, 2005; Bobrowski *et al.*, 2007b; Tassi *et al.*, 2015, 2013) ed è quindi lecito supporre un meccanismo di formazione di tipo naturale per i PBDE a livello atmosferico, per ricombinazione dei *building blocks* emessi dall'attività vulcanica.

3.5 PCDD/F

Le analisi condotte sui campioni di ghiaccio per la determinazione dei diversi congeneri di PCDD e PCDF hanno riportato tutte concentrazioni inferiori al LOD. I bassi livelli riscontrati risultano in linea con la letteratura scientifica in materia dove non sono stati riscontrati livelli di PCDD/F documentati in tale matrice.

3.6 OCP e OPP

I pesticidi analizzati nella carota di ghiaccio prelevata a Dome C sono un insieme eterogeneo di 44 analiti facenti parte principalmente della classe OCP (27 analiti) e OPP (14 analiti), mentre i restanti 3 analiti si suddividono in 2 pesticidi cloroacetanilidi: Alachlor e Metholachlor e 1 pesticida triazinico: Atrazina. In questo paragrafo verrà discusso l'andamento temporale di questi composti espressi sia come somma totale (Σ_{44} Pesticidi), sia per classi di composti strutturalmente e chimicamente simili tra loro. Nella parte terminale del paragrafo, infine, ci si focalizzerà nell'interpretazione del *trend* di alcuni analiti specifici (HCH, DDT e i loro relativi isomeri), ritenuti significativi dal punto di vista ambientale.

Il *range* di concentrazione degli analiti varia da un minimo di 6.003 ng L^{-1} nel campione 7, corrispondente al periodo 1933-1943, fino ad un massimo di 183.5 ng L^{-1} rilevato nel periodo 1953-1964 (campione 5). Le concentrazioni riscontrate nei campioni, come somma di pesticidi totali (Σ_{44} Pesticidi), OCP (Σ_{27} OCP) e OPP (Σ_{14} OPP) sono riportate in Tabella 3.7. I valori di concentrazione specifici per ogni composto vengono invece riportati in Allegato 3.

Gli analiti considerati sono stati determinati in tutti i campioni, ad eccezione dei composti organofosforici che sono risultati al di sotto del limite di rivelabilità strumentale per i campioni 25 (*bottom* della carota) e 20.

Il trend temporale di distribuzione di questi composti è visualizzabile in Figura 3.16, in cui si nota come i livelli di concentrazione più elevati siano stati rinvenuti nel campione 5 (1953-1964) sia come somma di pesticidi totali (183.5 ng L^{-1}), sia analizzando il macro-gruppo degli OCP (170.1 ng L^{-1}), mentre per gli OPP il campione che presenta concentrazioni più elevate è più recente ed è quello relativo al periodo 1972-1984 (3; 22.20 ng L^{-1}).

I risultati ottenuti sono coerenti con il periodo di introduzione, uso e diffusione dei pesticidi, ed evidenziano la diffusione relativa delle due diverse tipologie di pesticidi nel tempo. In particolare, si nota come a partire dal 1950 vi sia stata una massiccia immissione di questi composti in ambiente

sotto forma di OCP, che mostrano un aumento di concentrazione negli Anni Settanta del secolo scorso (transizione tra campione 4 e 3) verosimilmente a causa del loro impiego in Paesi limitrofi al continente antartico, in rapida crescita economica.

Tabella 3.7: Valori di concentrazione di pesticidi, espressi come somma totale (Σ_{44} Pesticidi), somma di Pesticidi organoclorurati (Σ_{27} OCP) e di Pesticidi organofosforici (Σ_{14} OPP), rilevati nei campioni della carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. I valori di concentrazione sono espressi in ng L⁻¹.

Campione	Σ_{44} Pesticidi	Σ_{27} OCP	Σ_{14} OPP
25	24.53	24.53	*
24	24.32	12.76	11.56
23	18.69	0.412	17.40
22	46.42	25.92	18.79
21	47.45	42.04	0.485
20	11.51	10.68	*
19	19.62	12.40	7.220
18	10.59	6.805	1.220
17	16.04	6.373	8.420
16	22.81	6.297	12.33
15	27.94	14.08	13.36
14	13.41	5.518	7.130
13	11.20	4.526	5.170
12	36.86	27.67	9.192
11	41.47	34.07	7.403
10	43.78	14.13	2.378
9	23.57	19.37	4.195
8	31.59	27.87	3.723
7	6.003	0.740	3.256
6	53.83	52.15	1.686
5	183.5	170.1	13.34
4	63.38	48.48	14.45
3	68.01	45.19	22.20
2	44.96	33.44	11.01
1	71.77	43.82	10.07
* Valori inferiori al LOD (<i>Limit Of Detection</i>).			

Pesticidi (1795-2007)

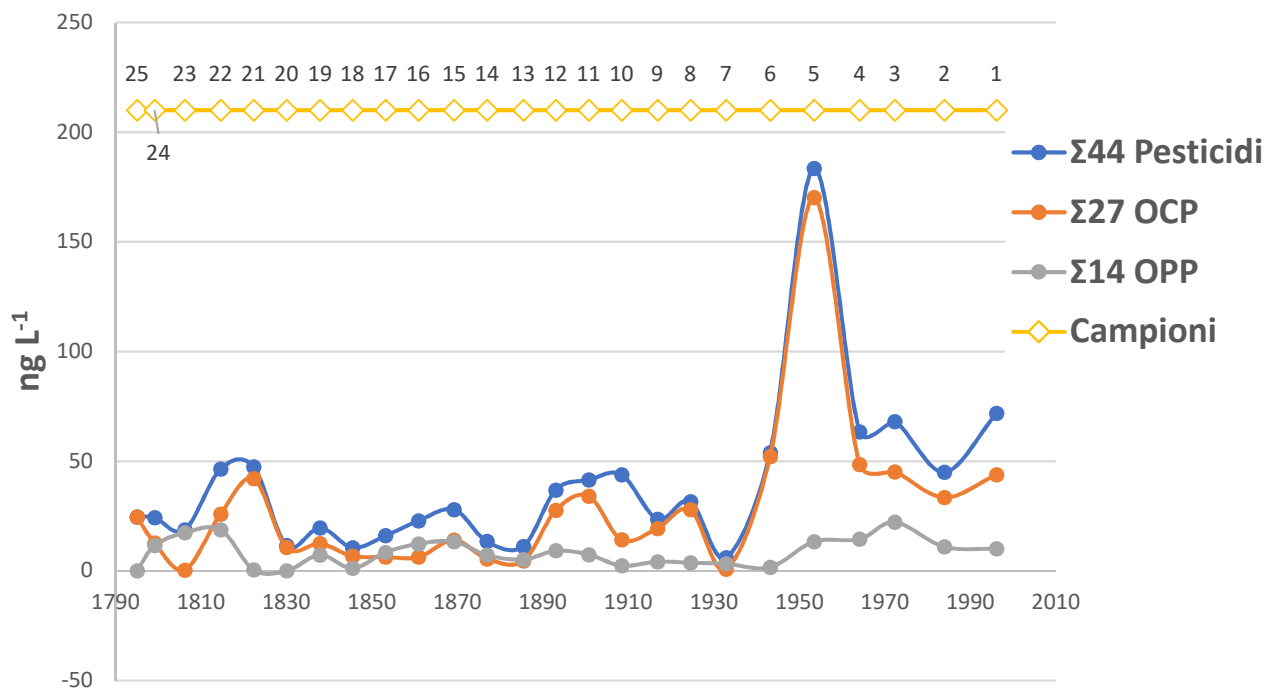


Figura 3.16: *Trend* complessivo della concentrazione di pesticidi (Σ_{44} Pesticidi), Pesticidi organoclorurati (Σ_{27} OCP) e Pesticidi organofosforici (Σ_{14} OPP) analizzati nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

Per quanto riguarda gli OPP, i livelli di concentrazione rinvenuti nel campione 3, corrispondenti al periodo 1972-1984, ed il loro *trend*, non appaiono anomali o inattesi dal momento che questa classe di composti è stata immessa sul mercato con il fine di sostituire la classe degli OCP, considerata dannosa per la salute umana e per l'ambiente. Si nota infatti come, nel periodo terminale del *record*, in seguito alla messa al bando di alcuni specifici OCP, si rilevi nei campioni un aumento di concentrazione di OPP (transizione tra campioni 5 e 3). Questo aspetto è reso ancor più evidente in Figura 3.17 dove vengono messi a confronto i profili di distribuzione delle due macro-classi di pesticidi analizzati.

Come per le classi di analiti indagate e discusse nei paragrafi precedenti, si nota come, ad eccezione dei picchi relativi al Novecento, la distribuzione sia caratterizzata da alcuni *spikes* in periodi temporali estranei alla produzione e utilizzo di questi composti. Anche in questo caso tali picchi sono stati rilevati in corrispondenza di eventi vulcanici di notevole entità.

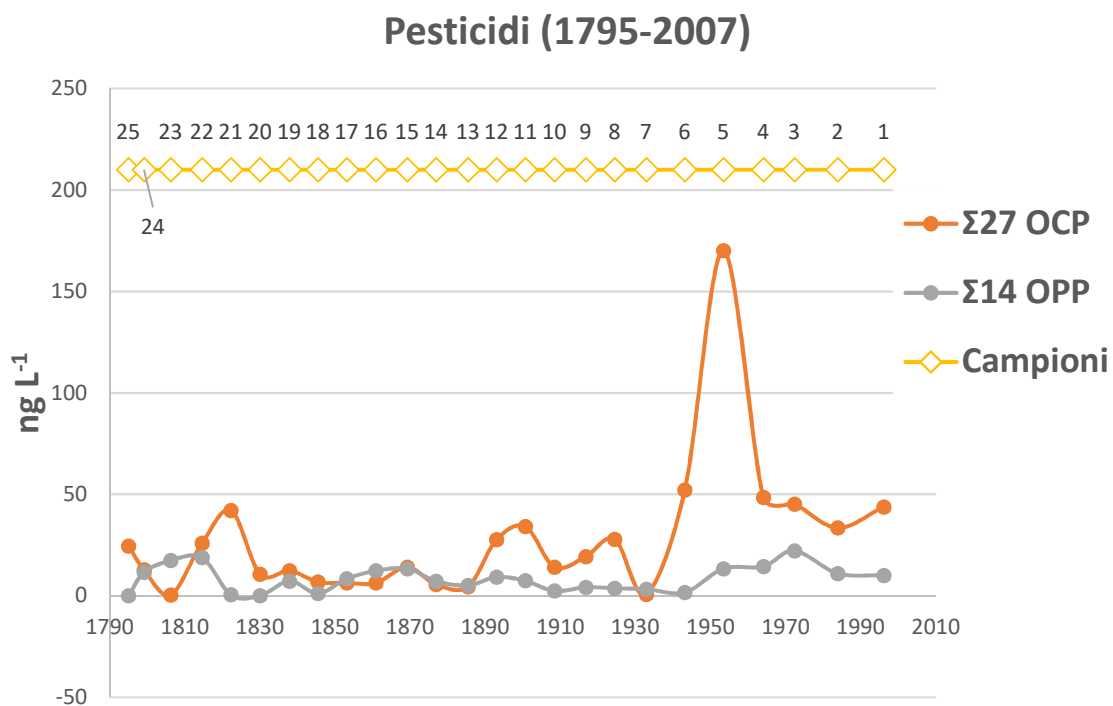


Figura 3.17: *Trend* complessivo della concentrazione di Pesticidi organoclorurati (Σ_{27} OCP) e Pesticidi organofosforici (Σ_{14} OPP) analizzati nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

Come per gli altri analiti, l'ipotesi di una formazione naturale di POPs in seguito ad eventi vulcanici coinvolge l'emissione in atmosfera dei loro *building blocks* che, in condizioni altamente reattive quali quelle presenti durante un evento esplosivo ad alto indice VEI, possano portare alla formazione di composti con grado di complessità maggiore dei loro precursori vulcanici (Aiuppa *et al.*, 2005; Bobrowski *et al.*, 2007b; Pereira *et al.*, 1980; Tassi *et al.*, 2015, 2013).

Isomeri dell'Esaclorocicloesano

Gli HCH sono una famiglia di otto isomeri strutturali, di formula bruta $C_6H_6Cl_6$, i quali si differenziano per la diversa posizione, assiale o equatoriale, assunta dagli atomi di cloro sull'anello benzenico, come mostrato in Figura 3.18, che determina caratteristiche chimico-fisiche diverse per ogni isomero.

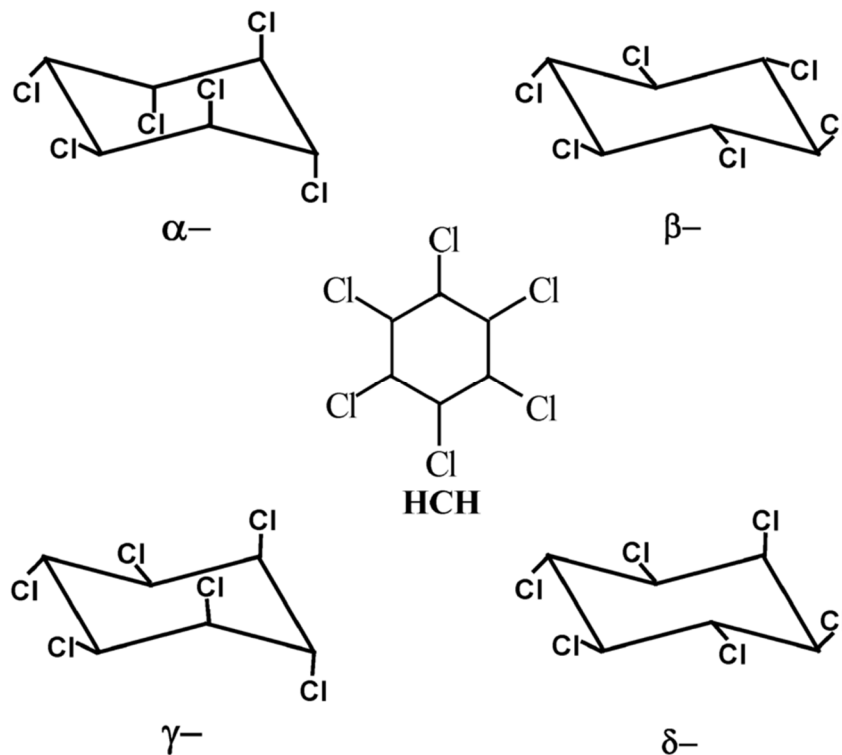


Figura 3.18: Struttura molecolare e principali isomeri dell'Esaclorocicloesano (HCH; Manickam *et al.*, 2006).

Queste molecole sono resistenti alla degradazione e possiedono un'elevata stabilità chimica, soprattutto l'isomero β data la presenza dell'atomo di cloro in posizione equatoriale all'interno della sua molecola. Si tratta di sostanze caratterizzate da elevata volatilità, in particolare gli isomeri α e γ , mentre l'isomero β possiede la pressione di vapore più bassa e il punto di fusione più elevato tra i diversi isomeri di HCH, rendendo la molecola meno volatile rispetto alle altre (Li, 1999; Li e Macdonald, 2005; Navarro *et al.*, 2019).

Gli isomeri di HCH hanno la tendenza ad accumulare nei tessuti degli organismi dove provocano effetti tossici causando, principalmente, danni al sistema nervoso centrale, all'apparato respiratorio e riproduttivo e dove interferiscono con le funzioni renali ed epatiche (Antignac *et al.*, 2016; Hansen *et al.*, 2008).

A livello industriale il pesticida è stato prodotto e commercializzato negli Anni '30 del secolo scorso utilizzando un processo che impiega benzene e cloro in presenza di raggi UV (Vijgen, 2006). A partire dagli Anni Quaranta gli isomeri di HCH sono stati impiegati come insetticidi in ambito

agricolo in notevoli quantità, commercializzati in due formulazioni principali: *HCH tecnico* e *Lindano*. Il primo prodotto è formato da una miscela, in proporzione variabile, dei diversi isomeri (α 55-80%; β 5-14%; γ 8-15%; δ 2-16%; ϵ 3-5%) di cui solo l'isomero γ manifesta azione insetticida mentre gli altri risultano prodotti di scarto della lavorazione (Iwata *et al.*, 1993). Il Lindano è invece formato per oltre l'80% dall'isomero γ e si stima che ogni tonnellata di Lindano prodotta, generi dalle 8 alle 10 tonnellate di isomeri di scarto.

Alla luce di questi dati, si comprende la preoccupazione ambientale che i legislatori hanno posto nei confronti di questa famiglia di prodotti, il cui destino ambientale è legato principalmente al loro grado di volatilità. Gli isomeri maggiormente volatili α e γ , risultano infatti soggetti a LRAT e al loro deposito in aree polari e remote (Cao *et al.*, 2004; Wania e Mackay, 1996).

Le emissioni globali di HCH sono cresciute rapidamente a partire dal 1940, raggiungendo un picco negli Anni Settanta seguito da un lento *trend* di diminuzione dovuto alle politiche ambientali che hanno portato, in anni diversi, alla messa al bando di questi composti in differenti Paesi: Canada (1971), USA (1976), Cina (1986), alcuni Stati dell'UE (1990-1992), ex-URSS (1990) ed India (2013) (Li, 1999). Nell'Emisfero australe, in particolare in Nuova Zelanda, Australia e Brasile, l'utilizzo di HCH tecnico è stato vietato nei primi Anni '80, mentre ne risulta il suo effettivo impiego nei Paesi del Sud-Est asiatico fino alla metà degli Anni '90 dove, come sottolineato dalla FAO, l'uso di questi pesticidi avviene tuttora in modo sporadico (Li, 1999).

Le concentrazioni di isomeri di HCH rilevate nei campioni analizzati in questo lavoro di tesi sono riportate in Tabella 3.8 come somma di HCH totale (Σ_4 HCH) e divise per isomero (da α a δ). Il *range* di concentrazione riscontrato varia da un minimo di 0.297 ng L⁻¹ nel campione 6, corrispondente al periodo 1943-1953, fino ad un inatteso massimo di 42.04 ng L⁻¹ rilevato nel periodo 1822-1833 (campione 21), con molti campioni che hanno mostrato concentrazioni inferiori al LOD. Ad eccezione del campione 21, quelli dove sono stati rilevati valori di concentrazione più elevati risultano essere prossimi alla superficie ed al *top* della carota.

Tabella 3.8: Valori di concentrazione di Esaclorocicloesano (HCH), espressi come somma totale (Σ_4 HCH) e come singoli isomeri (da α a δ), rilevati nei campioni della carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, e valori impiegati per il calcolo dei rapporti diagnostici. I valori di concentrazione sono espressi in ng L⁻¹.

Campione	Σ_4 HCH	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	$\frac{\alpha - \text{HCH}}{\gamma - \text{HCH}}$
25	5.050	*	5.050	*	*	-
24	*	*	*	*	*	-
23	*	*	*	*	*	-
22	25.92	*	19.07	1.304	5.550	-
21	42.04	25.79	*	10.83	5.418	2.4
20	10.67	*	10.19	*	0.486	-
19	8.043	*	7.405	0.638	*	-
18	6.805	*	6.805	*	*	-
17	6.242	*	5.273	0.969	*	-
16	6.297	*	6.297	*	*	-
15	14.09	*	14.08	*	*	-
14	*	*	*	*	*	-
13	4.526	*	4.526	*	*	-
12	11.01	*	9.638	1.374	*	-
11	7.480	*	4.396	*	3.085	-
10	3.003	*	3.003	*	*	-
9	*	*	*	*	*	-
8	3.752	*	*	*	3.752	-
7	*	*	*	*	*	-
6	0.297	*	*	*	0.297	-
5	20.93	1.451	14.48	3.554	1.440	0.4
4	20.67	14.84	*	0.538	5.296	27.6
3	17.58	15.74	*	0.563	1.275	28.0
2	15.87	14.30	*	*	1.562	-
1	7.832	*	5.373	*	2.459	-

* Valori inferiori al LOD (*Limit Of Detection*).

Analizzando il *trend* di distribuzione degli isomeri di HCH mostrato in Figura 3.19, si nota come la somma dei quattro isomeri analizzati presenti un andamento crescente nella parte terminale del *record*, in accordo con il periodo storico di produzione di questi composti. Negli anni più remoti, al contrario, compaiono picchi inattesi rispetto ai livelli di concentrazione naturale di *background*, e di difficile interpretazione, dove solo l'elevata concentrazione riscontrata per il campione 22 può essere associata a fenomeni vulcanici ed, in particolare, all'eruzione del vulcano Tambora nel 1815 (25.92 ng L⁻¹).

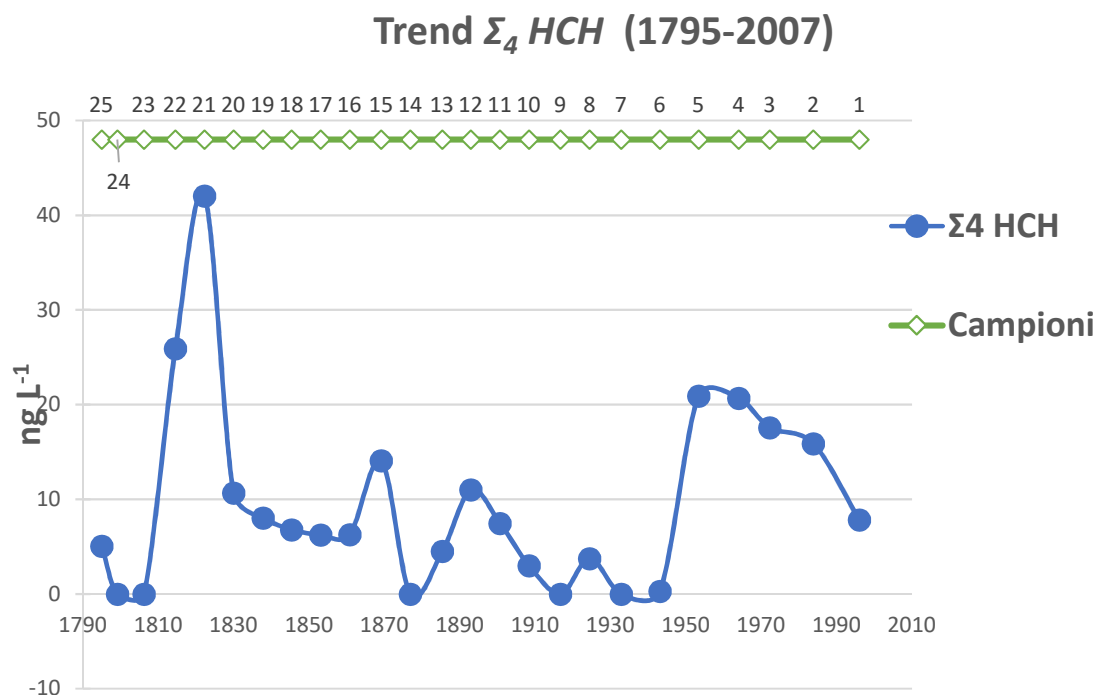


Figura 3.19: *Trend* complessivo della concentrazione di isomeri di Esaclorocicloesano analizzati (Σ_4 HCH) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

Dall'analisi del profilo di distribuzione temporale dei singoli isomeri di HCH analizzati, si nota come l'isomero maggiormente presente sia l' α -HCH, seguito dall'isomero β e dal γ (Figura 3.20). Tale riscontro è giustificabile sulla base dei dati storici di emissione di HCH che indicano come, nell'Emisfero australe e principalmente in Australia e Nuova Zelanda, questo pesticida sia stato utilizzato sotto forma di Lindano fino al 1996 (Li, 1999).

Dall'analisi del rapporto tra gli isomeri α e γ , infine, è possibile discriminare la formulazione di HCH impiegata. Per bassi valori del rapporto α -HCH/ γ -HCH si suppone l'impiego di Lindano, mentre per valori elevati, riscontrati nei campioni 5 e 4, cronologicamente collocati tra il 1953-1972 (Tabella 3.8), si suppone l'impiego di HCH tecnico (Qu *et al.*, 2017; Zhonghua *et al.*, 2016).

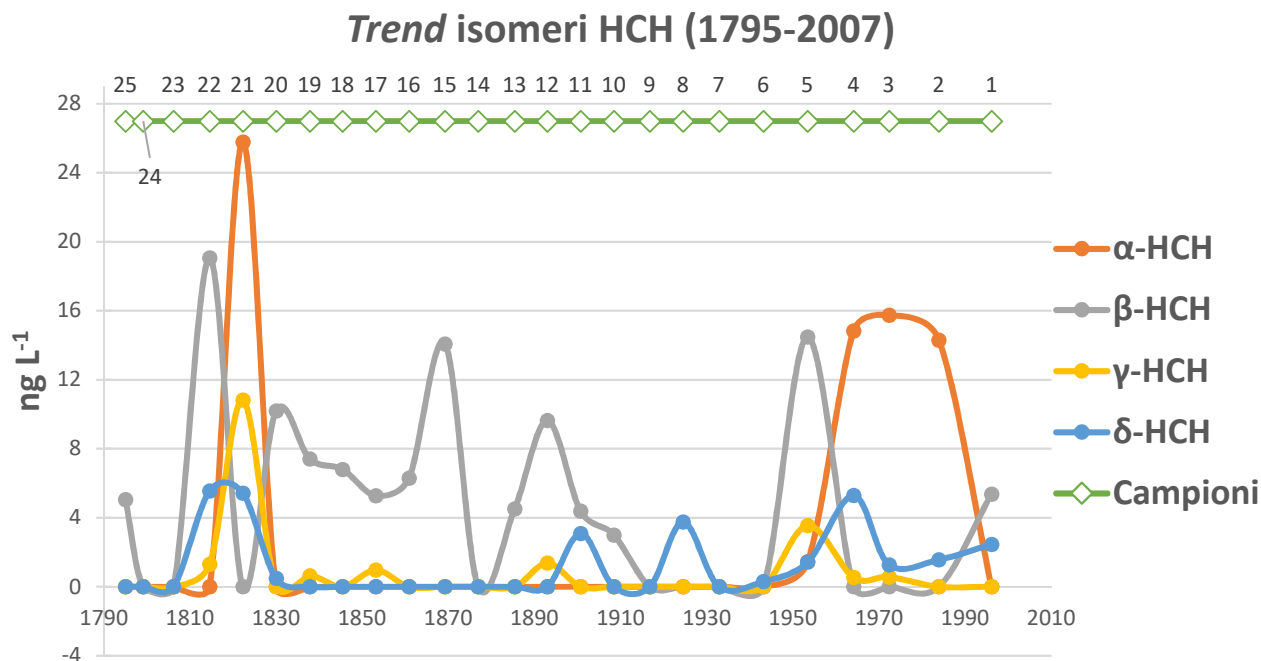


Figura 3.20: *Trend* complessivo della concentrazione di isomeri di Esaclorocicloesano analizzati (da α - a δ -HCH) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

Isomeri del Diclorodifeniltricloroetano

La sintesi di DDT deriva dalla reazione di clorobenzene e tricloroacetaldeide (cloralio) in acido solforico fumante (Kumar *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2019). Il prodotto puro di tale reazione presenta una forma solida cristallina di colore bianco, è insolubile in acqua e solubile in molti solventi organici, semi-volatile e presenta caratteristiche di lipofilità che gli permettono di accumulare velocemente nei tessuti grassi degli organismi.

La molecola di DDT è particolarmente persistente in ambiente dove circa il 50% delle quantità rilasciate possono rimanere nel suolo per periodi che variano dai 3 ai 30 anni a seconda delle caratteristiche del suolo stesso. Tale persistenza è dovuta principalmente a tre fattori:

1. La bassa tensione di vapore, il cui valore a 20°C è di circa $1.5 \cdot 10^3$ mm Hg, che ne causa un'evaporazione molto lenta;
2. L'elevata resistenza alla fotossidazione;

3. La bassa idrosolubilità: 1.2 ppb a 25°C.

Le caratteristiche di persistenza e il suo elevato coefficiente di ripartizione $\log K_{ow}$ compreso tra 4.89 e 6.91, permettono alla molecola di DDT di bioconcentrarsi negli organismi e biomagnificare attraverso la catena trofica.

Pur essendo persistente in ambiente, il DDT può essere degradato sia attraverso processi di metabolizzazione da parte degli organismi, sia per azione della temperatura, dell'acqua e della luce, in Diclorodifeniletilene (DDE) ed in Diclorodifenildicloroetano (DDD; Figura 3.21), quest'ultimo presenta caratteristiche di persistenza e di tossicità ancor più elevate del loro precursore DDT (Kallenborn *et al.*, 2013). Sia il DDT che i suoi metaboliti esistono in entrambe le forme isomeriche 4,4'- (*p,p'*-) e 2,4'- (*o,p'*-).

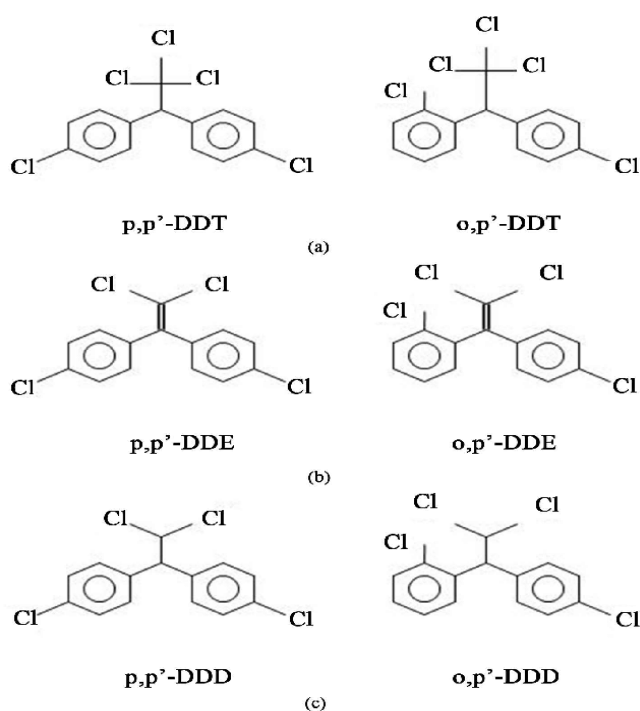


Figura 3.21: I principali isomeri del DDT (Diclorodifeniltricloroetano) e dei suoi metaboliti DDE (Diclorodifeniletilene) e DDD (Diclorodifenildicloroetano; fonte: Ramírez-Elías *et al.*, 2016).

Il rapporto tra DDT e i suoi metaboliti è utile per acquisire informazioni sull'origine e le fonti di emissione del composto. Un valore elevato del rapporto DDT/DDE, infatti, suggerisce

un'immissione recente di DDT in ambiente, mentre bassi valori di tale rapporto indicano un'immissione più lontana nel tempo (Kallenborn *et al.*, 2013; Khairy *et al.*, 2016; Oliveira *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2011).

Il 4,4'-DDE, infatti, è molto stabile in ambiente, tossico quasi alla pari del suo precursore DDT, rispetto al quale presenta capacità insetticide inferiori, ma viene eliminato molto più lentamente dagli organismi, per cui l'80% del DDT emesso in ambiente si ritrova oggi sotto forma di 4,4'-DDE. Il DDD, al contrario, mantiene le sue proprietà insetticide ma risulta meno tossico, rispetto al DDT, per la fauna ittica, motivo per cui è stato impiegato come insetticida in acquacoltura. Il DDT, infine, viene rapidamente assorbito nell'organismo dell'uomo e degli animali, con un tempo di emivita che va da un mese, nel ratto, a quattro anni nell'uomo, presentando caratteristiche di stabilità e persistenza negli organismi di gran lunga inferiori al suo metabolita DDE, come precedentemente accennato, che lo rendono potenzialmente più tossico del suo precursore (Kirman *et al.*, 2011; Qu *et al.*, 2017).

L'utilizzo di questa tipologia di pesticida è stato bandito o limitato in molti Paesi industrializzati a partire dai primi Anni '70. Attualmente, però, il DDT viene prodotto e utilizzato da alcuni Paesi in via di sviluppo a causa del suo basso costo e della sua efficacia come insetticida contro la zanzara anofele, vettore della malaria, nonostante la tendenza a livello globale spinga verso la sua sostituzione con sostanze meno persistenti e tossiche (Loganathan *et al.*, 1993).

Le concentrazioni dei principali isomeri di DDT e dei suoi metaboliti rilevate nei campioni analizzati in questo lavoro di tesi sono riportate in Tabella 3.9, suddivise per isomero (2,4'- e 4,4'-), come somma totale (Σ_8 DDs), somma di DDE (Σ_2 DDEs), di DDD (Σ_2 DDDs) e di DDT (Σ_2 DDTs). Il *range* di concentrazione riscontrato varia da un minimo di 0.127 ng L⁻¹ nel campione 7, corrispondente al periodo 1933-1943, fino ad un massimo di 10.19 ng L⁻¹ rilevato nel periodo 1924-1833 (campione 8), con la maggior parte dei campioni pre-Novecento, ad esclusione del numero 24 e 14, che hanno mostrato livelli di concentrazione inferiori al LOD.

Tale aspetto è facilmente ravvisabile dall'analisi del *trend* temporale di distribuzione degli analiti oggetto d'indagine rappresentato in Figura 3.22, che mostra come il DDT ed i suoi metaboliti siano stati rinvenuti in modo consistente solamente nella parte più recente del *record* analizzato.

La presenza di questi composti nei campioni prossimi al *top* della carota è coerente con la storia della loro produzione e utilizzo a livello globale, mentre risulta di difficile interpretazione la presenza di questa categoria di pesticidi in periodi estranei alla loro produzione ed impiego.

Risulta importante sottolineare come, dall'analisi della transizione tra campione 2 e 1, si nota una ripresa dell'uso di DDT, indicandone così il perdurare del suo utilizzo nonostante le limitazioni imposte dalla legislazione ambientale.

Tabella 3.9: Valori di concentrazione di Diclorodifeniletilene (DDE), Diclorodifenildicloroetano (DDD) e Diclorodifeniltricloroetano (DDT), espressi come somma totale (Σ_8 DDs), delle singole classi (Σ_2 DDEs, Σ_2 DDDs, Σ_2 DDTs) e come singoli isomeri (2,4'- e 4,4'-), rilevati nei campioni della carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide. I valori di concentrazione sono espressi in ng L⁻¹.

Campione	2,4'-DDE	4,4'-DDE	Σ_2 DDEs	2,4'-DDD	4,4'-DDD	Σ_2 DDDs	2,4'-DDT	4,4'-DDT	Σ_2 DDTs	Σ_8 DDs
25	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
24	*	*	*	0.608	*	0.608	*	*	*	0.608
23	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
22	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
21	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
19	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
18	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
17	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
16	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14	*	0.390	0.390	*	*	*	*	*	*	0.390
13	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
11	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
10	*	*	*	*	0.500	0.500	*	*	*	0.500
9	*	*	*	*	1.329	1.329	*	6.687	6.687	8.016
8	*	*	*	*	1.297	1.297	*	8.895	8.895	10.19
7	*	0.127	0.127	*	*	*	*	*	*	0.127
6	*	*	*	*	0.815	0.815	*	*	*	0.815
5	0.019	0.210	0.229	*	0.679	0.679	*	*	*	0.908
4	1.480	*	1.480	1.891	1.698	3.589	*	*	*	5.069
3	*	*	*	*	0.760	0.760	*	5.853	5.853	6.612
2	*	*	*	0.076	0.779	0.855	*	*	*	0.855
1	*	*	*	*	0.270	0.270	1.401	*	*	1.671

* Valori inferiori al LOD (*Limit Of Detection*).

Trend metaboliti DDT (1795-2010)

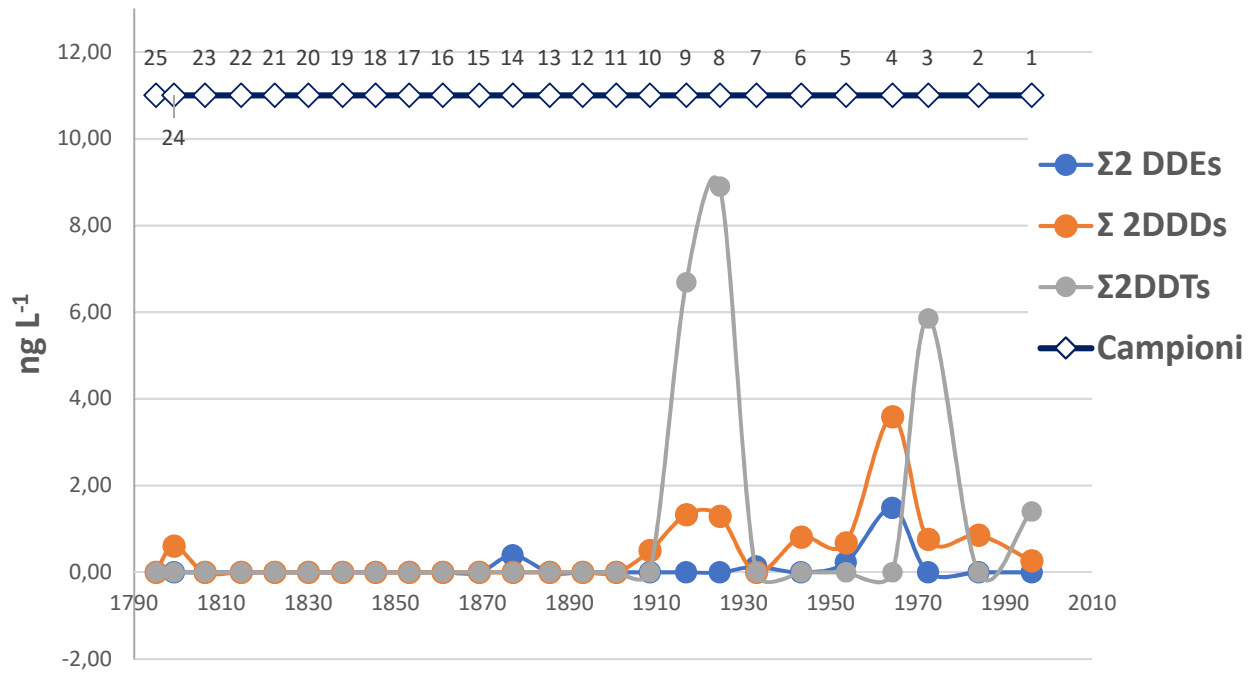


Figura 3.22: *Trend* complessivo della concentrazione di isomeri di Diclorodifeniltricloroetano analizzati (Σ_2 DDTs) e dei suoi metaboliti Diclorodifeniletilene (Σ_2 DDEs) e Diclorodifenildicloroetano (Σ_2 DDDs) nei 25 campioni ricavati dalla carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide.

4 Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha proposto lo sviluppo di una metodica analitica mirata alla determinazione simultanea di micro-contaminanti organici in carote di ghiaccio, introducendo come fonte di innovazione principale l'impiego di volumi ridotti di campione. Attraverso lo studio dei livelli di concentrazione di diverse classi di POPs in una carota di ghiaccio prelevata a Dome C, Antartide, è stato possibile condurre uno studio retrospettivo sui profili di distribuzione cronologica e sulle dinamiche di deposizione di tali inquinanti, ritenuti *markers* di attività antropogeniche.

Questo lavoro di tesi rappresenta il primo studio sulla distribuzione di composti organici in carote di ghiaccio effettuato nell'area di Dome C ed il suo aspetto maggiormente innovativo, l'utilizzo di ridotte quantità di campione (0.5 L rispetto ai volumi nettamente maggiori riportati in letteratura per l'analisi di matrici similari), ha permesso di mantenere una buona risoluzione temporale lungo il profilo cronologico indagato, nonostante il basso tasso di deposizione della neve che caratterizza il *plateau* antartico e Dome C.

Dati i ridotti livelli di concentrazione attesi per gli analiti indagati, si è reso necessario un attento e scrupoloso controllo della qualità del dato, minimizzando l'apporto di possibili fonti esterne di contaminazione. Da tali premesse è nata la scelta di effettuare il pre-trattamento del campione *Clean-room*.

L'analisi dei risultati ottenuti ha mostrato una distribuzione eterogenea dei composti lungo il profilo cronologico rappresentato dalla carota indagata. In particolare, i campioni più recenti hanno mostrato un *trend* coerente con la produzione e l'utilizzo dei POPs a livello globale. Al contrario, risulta di difficile interpretazione la presenza di *spikes* puntuali in campioni riconducibili a periodi storici estranei al periodo di produzione degli analiti. Come possibile spiegazione è stata formulata l'ipotesi di una formazione spontanea di POPs da precursori strutturalmente simili in presenza di eventi naturali fortemente perturbativi, quali le eruzioni vulcaniche. Questo aspetto è documentato in

letteratura e sembra trovare riscontro dai risultati di questo studio, in particolar modo dai *trends* di distribuzione di IPA e PCB.

Dal punto vista ambientale il presente lavoro di tesi ha descritto la distribuzione di POPs nel ghiaccio antartico col fine di stimare l'impatto delle attività umane a livello globale, fornendo dati a supporto e conferma dei dibattiti aperti in merito alle definizioni di *Antropocene* e *great acceleration* comunemente impiegati nell'ambito di studio sui cambiamenti climatici.

A livello scientifico, lo studio della componente organica in carote di ghiaccio necessita di notevoli sforzi sia dal punto di vista tecnologico, tentando di colmare il *gap* esistente con la controparte inorganica per quanto riguarda i volumi impiegati e le tecniche di analisi in continuo (CFA, *Continuos Flow Analysis*), sia a livello di conoscenze, indagando come i processi naturali possano emettere in modo spontaneo composti ritenuti, in passato, traccianti di processi e attività antropica. In quest'ottica la metodica impiegata ha ben risposto ad una sfida analitica, dimostrando come sia possibile impiegare volumi minori di quanto effettuato abitualmente nell'analisi di composti organici in neve e ghiaccio provenienti da aree remote.

Per questi motivi il presente lavoro di tesi si propone come buona base di partenza per lo sviluppo di metodiche e studi volti a determinare la distribuzione di composti organici a maggior risoluzione temporale, così come metodica di riferimento da applicarsi in contesti a maggior tasso deposizionale, permettendo così di identificare fenomeni di contaminazione circoscritti ad un breve arco temporale.

5 Bibliografia

(US EPA), 2010. Method 1614A: Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS.

Abbott, P.M., Davies, S.M., 2012. Earth-Science Reviews Volcanism and the Greenland ice-cores : the tephra record. *Earth Sci. Rev.* 115, 173–191. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.09.001>

Abram, N.J., Wolff, E.W., Curran, M.A.J., 2013. A review of sea ice proxy information from polar ice cores. *Quat. Sci. Rev.* 79, 168–183. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.01.011>

Aiuppa, A., Federico, C., Franco, A., Giudice, G., Gurrieri, S., Inguaggiato, S., Liuzzo, M., McGonigle, A.J.S., Valenza, M., 2005. Emission of bromine and iodine from Mount Etna volcano. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 6, 1–8. <https://doi.org/10.1029/2005GC000965>

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ. Int.* 29, 683–689. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1)

Antarctic Treaty, 1959.

Antignac, J.P., Main, K.M., Virtanen, H.E., Boquien, C.Y., Marchand, P., Venisseau, A., Guiffard, I., Bichon, E., Wohlfahrt-Veje, C., Legrand, A., Boscher, C., Skakkebæk, N.E., Toppari, J., Le Bizec, B., 2016. Country-specific chemical signatures of persistent organic pollutants (POPs) in breast milk of French, Danish and Finnish women. *Environ. Pollut.* 218, 728–738. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.069>

Argentini, S., Viola, A., Sempreviva, A.M., Petenko, I., 2005. Summer boundary-layer height at the plateau site of Dome C, Antarctica. *Boundary-Layer Meteorol.* 115, 409–422. <https://doi.org/10.1007/s10546-004-5643-6>

Arnalds, O., 2013. *The Influence of Volcanic Tephra (Ash) on Ecosystems*, 1st ed, *Advances in Agronomy*. Copyright © 2013 Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407685-3.00006-2>

Aronson, R.B., Thatje, S., McClintock, J.B., Hughes, K.A., 2011. Anthropogenic impacts on marine ecosystems in Antarctica. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1223, 82–107. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2010.05926.x>

Baird, C., Cann, M., 2013. *Chimica Ambientale*, III. ed.

Ballschmiter, K., Zell, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas

chromatography - Composition of technical arochlor- and Clophen-PCB mixtures. *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie* 302, 20–31. <https://doi.org/10.1007/BF00469758>

Barbante, C., Spolaor, A., Cairns, W.R.L., Boutron, C., 2017. Man ' s footprint on the Arctic environment as revealed by analysis of ice and snow. *Earth-Science Rev.* 168, 218–231. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.02.010>

Bargagli, R., 2008. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. *Sci. Total Environ.* 400, 212–226. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.062>

Bargagli, R., 2005. Antarctic ecosystems: environmental contamination, climate change, and human impact, *Choice Reviews Online*. <https://doi.org/10.5860/choice.42-5286>

Barry, R.G., Chorley, R.J., 2003. *Atmosphere, Weather And Climate*.

Barry, R.G., Gan, T.Y., 2011. *The Global Cryosphere Past, Present and Future*. Cambridge University Press.

Bigot, M., Curran, A.J.M., Moy, A.D., Muir, D.C.G., Hawker, D.W., Cropp, R., Teixeira, C.F., Nash, S.M.B., 2016. Brief communication: Organochlorine pesticides in an archived firn core from Law Dome, East Antarctica. *Cryosphere* 10, 2533–2539. <https://doi.org/10.5194/tc-10-2533-2016>

Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Loulergue, L., Schwander, J., 2007. Synchronization of ice core records via atmospheric gases. *Clim. Past* 3, 325–330. <https://doi.org/10.5194/cp-3-325-2007>

Bobrowski, N., von Glasow, R., Aiuppa, A., Inguaggiato, S., Louban, I., Ibrahim, O.W., Platt, U., 2007. Reactive halogen chemistry in volcanic plumes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, 1–17. <https://doi.org/10.1029/2006JD007206>

Bogdal, C., Schmid, P., Zennegg, M., Anselmetti, F.S., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2009. Blast from the past: Melting glaciers as a relevant source for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8173–8177. <https://doi.org/10.1021/es901628x>

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* 290, 181–198. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01075-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01075-0)

Carson, R., 2016. *Primavera Silenziosa*. Feltrinelli.

Casal, P., Casas, G., Vila-Costa, M., Cabrerizo, A., Pizarro, M., Jiménez, B., Dachs, J., 2019. Snow Amplification of Persistent Organic Pollutants at Coastal Antarctica. *Environ. Sci. Technol.* 53, 8872–8882. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03006>

- Chanin, M.L., 1993. The Role of the Stratosphere in Global Change. *Role Stratos. Glob. Chang.* 560. <https://doi.org/10.1002/lary.24572>
- Cohen, Y.B., Zacny, K., 2009. *Drilling in Extreme Environments*. Wiley-VCH Verlag.
- Cole-Dai, J., Mosley-Thompson, E., Thompson, L., 1997. Annually resolved southern hemisphere volcanic history from two Antarctic ice cores. *J. Geophys. Res.* 102, 16761–16771. <https://doi.org/10.1029/97JD01394>
- Convey, P., Bindaschadler, R., Prisco, G.D.I., Fahrback, E., Gutt, J., Hodgson, D.A., 2009. Antarctic climate change and the environment 21, 541–563. <https://doi.org/10.1017/S0954102009990642>
- Corsolini, S., Ademollo, N., Martellini, T., Randazzo, D., Vacchi, M., Cincinelli, A., 2017. Legacy persistent organic pollutants including PBDEs in the trophic web of the Ross Sea (Antarctica). *Chemosphere* 185, 699–708. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.054>
- Croes, K., Colles, A., Koppen, G., Govarts, E., Bruckers, L., Van de Mieroop, E., Nelen, V., Covaci, A., Dirtu, A.C., Thomsen, C., Haug, L.S., Becher, G., Mampaey, M., Schoeters, G., Van Larebeke, N., Baeyens, W., 2012. Persistent organic pollutants (POPs) in human milk: A biomonitoring study in rural areas of Flanders (Belgium). *Chemosphere* 89, 988–994. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.058>
- Cronin, T.M., 2009. *Paleoclimates: Understanding Climate Change Past and Present*.
- Cuffey, K.M., Paterson, W.S.B., 2010. *The Physics of Glaciers*, 4th ed. Elsevier.
- Daly, G.L., Wania, F., 2004. Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4176–4186. <https://doi.org/10.1021/es035105r>
- Darnerud P. O., Eriksen G. S., Johannesson T., Larsen P. B., M., V., 2009. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Env. Heal. Perspect* 109 (Suppl), 49–68.
- De Voogt, P., Brinkman, U.A.T., 1989. *Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls, Second Edi. ed, Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products (Second Edition)*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81029-8.50005-9>
- Delmas, R.J., 1994. Ice records of the past environment 9697.
- Delmas, R.J., 1992. Environmental information from ice cores. *Rend. Lincei* 1–21. <https://doi.org/8755-1209/92/91 RG-02725>
- Delmas, R.J., Legrand, M., Aristarain, A.J., Zanolini, F., 1985. Volcanic Deposits in Antarctic Snow and Ice. *J. Geophys. Res.* 90, 901–920. <https://doi.org/10.129/JD090iD07p12901>

- Ding, G., Yu, J., Chen, L., Wang, C., Zhou, Y., Hu, Y., Shi, R., Zhang, Y., Cui, C., Gao, Y., Tian, Y., Liu, F., 2017. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and thyroid hormones in cord blood. *Environ. Pollut.* 229, 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.065>
- Dreyfus, G.B., Jouzel, J., Bender, M.L., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Leuenberger, M., 2010. Firm processes and $\delta^{15}\text{N}$: potential for a gas-phase climate proxy. *Quat. Sci. Rev.* 29, 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.10.012>
- Dubrin, A.J., 1998. EPA 8270d method.
- ENEA UTA, CNR/IDPA, MNA, 2016. Italy In Antarctica.
- EPA), U.S.E.P.A. (US, 2010. Method 1668C Chlorinated Biphenyl Congeners in Water , Soil , Sediment , Biosolids , and Tissue by HRGC / HRMS.
- EPA), U.S.E.P.A. (US, 1994. Method 1613 Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC / HRMS.
- EPICA, C.M., n.d. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* 623–628. <https://doi.org/10.1038/nature02599>
- Extier, T., Landais, A., Bréant, C., Prié, F., Bazin, L., Dreyfus, G., Roche, D.M., Leuenberger, M., 2018. On the use of $\delta^{18}\text{O}$ for ice core dating. *Quat. Sci. Rev.* 185, 244–257. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.02.008>
- Falandysz, J., Fernandes, A., Gregoraszcuk, E., Rose, M., 2014. The toxicological effects of halogenated naphthalenes: A review of aryl hydrocarbon receptor-mediated (Dioxin-like) relative potency factors. *J. Environ. Sci. Heal. - Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 32, 239–272. <https://doi.org/10.1080/10590501.2014.938945>
- Faria, S.H., Weikusat, I., Azuma, N., 2014a. The microstructure of polar ice. Part I: Highlights from ice core research. *J. Struct. Geol.* 61, 2–20. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2013.09.010>
- Faria, S.H., Weikusat, I., Azuma, N., 2014b. The microstructure of polar ice. Part II: State of the art. *J. Struct. Geol.* 61, 21–49. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2013.11.003>
- Ferrario, C., Finizio, A., Villa, S., 2017. Legacy and emerging contaminants in meltwater of three Alpine glaciers. *Sci. Total Environ.* 574, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.067>
- Fischer, H., n.d. A short primer on ice core science 1–23.
- Franz, T.P., Eisenreich, S.J., 1998. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1771–1778. <https://doi.org/10.1021/es970601z>

- Frenot, Y., Chown, S.L., Whinam, J., Selkirk, P.M., Convey, P., Skotnicki, M., Bergstrom, D.M., 2005. Biological invasions in the Antarctic : extent , impacts and implications. *Biol. Rev.* 45–72. <https://doi.org/10.1017/S1464793104006542>
- Fuoco, R., Capodaglio, G., Muscatello, B., Radaelli, M., 2009. Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Antarctic environment. A Review of Findings, Scientific Committee on Antarctic Research (SCAR).
- Fuoco, R., Giannarelli, S., Onor, M., Ghimenti, S., Abete, C., Termine, M., Francesconi, S., 2012. A snow/firn four-century record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) at Talos Dome (Antarctica). *Microchem. J.* 105, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.018>
- Gałuszka, A., Migaszewski, Z.M., Namieśnik, J., 2017. The role of analytical chemistry in the study of the Anthropocene. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 97, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.017>
- Geisz, Heidi N., Dickhut, R.M., Cochran, M.A., Fraser, W.R., Ducklow, H.W., 2008. Melting glaciers: A probable source of DDT to the Antarctic marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3958–3962. <https://doi.org/10.1021/es702919n>
- Geisz, Heidi N, Dickhut, R.M., Cochran, M.A., Fraser, W.R., Ducklow, H.W., 2008. Melting Glaciers: A Probable Source of DDT to the Antarctic Marine Ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3958–3962. <https://doi.org/10.1021/es702919n>
- Giannarelli, S., Ceccarini, A., Tiribilli, C., Spreafico, R., Francesconi, S., Fuoco, R., 2017. Paleo-environmental record of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls at the peripheral site GV7 in Victoria Land (East Antarctica). *Chemosphere* 174, 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.126>
- Giorio, C., Kehrwald, N., Barbante, C., Kalberer, M., King, A.C.F., Thomas, E.R., Wolff, E.W., Zennaro, P., 2018. Prospects for reconstructing paleoenvironmental conditions from organic compounds in polar snow and ice. *Quat. Sci. Rev.* 183, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.01.007>
- Giorio, C., Pizzini, S., Marchiori, E., Piazza, R., Grigolato, S., Zanetti, M., Simoncin, M., Soldà, L., Badocco, D., Tapparo, A., 2019. Sustainability of using vineyard pruning residues as an energy source : Combustion performances and environmental impact 243, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.128>
- Grannas, A.M., Bogdal, C., Hageman, K.J., Halsall, C., Harner, T., Hung, H., Kallenborn, R., Klán, P., Klánová, J., MacDonald, R.W., Meyer, T., Wania, F., 2013. The role of the global cryosphere in the fate of organic contaminants. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 3271–3305. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3271-2013>
- Hale, R.C., Kim, S.L., Harvey, E., La Guardia, M.J., Mainor, T.M., Bush, E.O., Jacobs, E.M., 2008. Antarctic Research Bases : Local Sources of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants.

- Environ. Sci. Technol. 42, 1452–1457. <https://doi.org/10.1021/es702547a>
- Hanrahan, G., 2012. Environmental Toxicology and Hazardous Waste Characterization. Key Concepts Environ. Chem. 265–293. <https://doi.org/10.1038/032008b0>
- Hayward, D., 1998. Identification of Bioaccumulating Polychlorinated Naphthalenes and Their Toxicological Significance. Environ. Res. 76, 1–18. <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3777>
- Herron, M.M., Langway, C.C., 1980. Firn Densification: an Empirical Model. J. Glaciol. 25. <https://doi.org/10.1017/S0022143000015239>
- Igarashi, M., Nakai, Y., Motizuki, Y., Takahashi, K., Motoyama, H., Makishima, K., 2011. Dating of the Dome Fuji shallow ice core based on a record of volcanic eruptions from AD 1260 to AD 2001. Polar Sci. 5, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2011.08.001>
- J.P.F. Fortuin; J.Oerlemans, 1990. Parameterization of the Annual Surface Temperature and. Ann. Glaciol. 14. <https://doi.org/10.3189/s0260305500008302>
- Jones, P.D., Bradley, R.S., 1992. Records of explosive volcanic eruptions over the last 500 years. Clim. {S}ince {AD} 1500 606–619.
- Jouzel, J., 2013. A brief history of ice core science over the last 50 yr. Clim. Past 2525–2547. <https://doi.org/10.5194/cp-9-2525-2013>
- Jouzel, J., 1993. Ice cores north and south. Paleoclimatology News Views 293–296. <https://doi.org/10.1038/nmat1434>
- Kallenborn, R., Breivik, K., Eckhardt, S., Lunder, C.R., Manø, S., Schlabach, M., Stohl, A., 2013. Long-term monitoring of persistent organic pollutants (POPs) at the Norwegian Troll station in Dronning Maud Land, Antarctica. Atmos. Chem. Phys. 13, 6983–6992. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6983-2013>
- Kohno M., Fujii Y., Kusakabe M., F.T., 1999. The last 300-year volcanic from signals recorded in an ice core from site H15, Antarctica. Seppyo 1800. <https://doi.org/10.5331/seppyo.61.13>
- Kreutz, K.J., Koffman, B.G., 2013. Glaciochemistry. Ice core methods I Glaciochemistry 2, 1192–1199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53643-3.00312-5>
- Kulkarni, P.S., Crespo, J.G., Afonso, C.A.M., 2008. Dioxins sources and current remediation technologies - A review. Environ. Int. 34, 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.07.009>
- Langway, C.C.J., 2008. The History of Early Polar Ice Cores.

- Legrand, M., Delmas, R.J., 1987. A 220-year continuous record of volcanic H₂SO₄ in the Antarctic ice sheet. *Nature* 327, 671–676.
- Legrand, M., Mayewski, P., 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: A review 219–243.
- Legrand, M., Preunkert, S., Weller, R., Zipf, L., Elsässer, C., Merchel, S., Rugel, G., Wagenbach, D., 2017. Year-round record of bulk and size-segregated aerosol composition in central Antarctica (Concordia site) – Part 2: Biogenic sulfur (sulfate and methanesulfonate) aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 14055–14073. <https://doi.org/10.5194/acp-17-14055-2017>
- Legrand, M., Wagenbach, D., 1999. Impact of the Cerro Hudson and Pinatubo volcanic eruptions on the Antarctic air and snow chemistry. *J. Geophys. Res. Atmos.* 104, 1581–1596. <https://doi.org/10.1029/1998JD100032>
- Legrand, M., Wagenbach, D., Langway, C.C., Osada, K., Clausen, H.B., Hammer, C.U., Shoji, H., Erickson, M.D., Erickson, M.D., Falandysz, J., Fernandes, A., Gregoraszczyk, E., Rose, M., Falandysz, J., Hayward, D., Henry, T.B., Liu, G., Cai, Z., Zheng, M., Magulova, K., Priceputu, A., Petriello, M.C., Newsome, B., Hennig, B., Piazza, R., Gambaro, A., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., Cescon, P., Barbante, C., Pizzini, S., Marchiori, E., Piazza, R., Cozzi, G., Barbante, C., Siddique, S., Xian, Q., Abdelouahab, N., Takser, L., Phillips, S.P., Feng, Y.L., Wang, B., Zhu, J., Mumtaz, M., George, J., Herron, M.M., Langway, C.C., 2014. Global monitoring plan for persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention: Triggering, streamlining and catalyzing global POPs monitoring. *J. Environ. Sci. Heal. - Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 104, 1–18. <https://doi.org/10.1080/10590501.2014.938945>
- Legrand, M., Wolff, E., Wagenbach, D., 1999. Antarctic aerosol and snowfall chemistry: Implications for deep Antarctic ice-core chemistry. *Ann. Glaciol.* 29, 66–72. <https://doi.org/10.3189/172756499781821094>
- Lewis, S.L., Maslin, M.A., 2015. Defining the Anthropocene. *Nature* 519, 171–180. <https://doi.org/10.1038/nature14258>
- Liu, G., Cai, Z., Zheng, M., 2014. Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere* 94, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.021>
- Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., Muir, D., 2007. Global fate of POPs : Current and future research directions 150, 150–165. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>
- Magulova, K., Priceputu, A., 2016. Global monitoring plan for persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention: Triggering, streamlining and catalyzing global POPs monitoring. *Environ. Pollut.* 217, 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.022>
- Manahan, S.E., 2000. *Chimica dell'Ambiente*.
- Manayi, A., Saeidnia, S., 2014. Encyclopedia of toxicology - Vol. 3. *Encycl. Toxicol.* 1043–1049.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00979-9>

Marshak, S., 2015. Earth : a portrait of a Planet.

Miles, G.M., Grainger, R.G., Highwood, E.J., 2004. The significance of volcanic eruption strength and frequency for climate. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 130, 2361–2376. <https://doi.org/10.1256/qj.03.60>

Mitchell, D.E., 1997. Analytical Chemistry of PCBs. CRC Press.

Muir, D.C.G., Dohmen, P., Eisenreich, S.J., Gobas, I.F.A.P.C., Jones, K.C., Mackay, D., Tarazona, V., Li, D.V.W., Klecka, G.M., Muir, D.C.G., Dohmen, P., Eisenreich, S.J., Gobas, F. a P.C., Jones, K.C., Mackay, D., Tarazona, J. V, van Wijk, D., 2009. Introduction to special series: science-based guidance and framework for the evaluation and identification of PBTs and POPs. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 535–8. https://doi.org/10.1897/IEAM_2009-045.1

Mumtaz, M., George, J., 1995. ATSDR - Toxicological Profile: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). <https://doi.org/10.3109/15569529909037564>

Nerin, C., Seco, B., Tena, A., Calvo, M., 2014. Seveso Disaster and the European Seveso Directives, Third Edit. ed, *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00461-9>

Newhall, C.G., Self, S., 1982. The volcanic explosivity index (VEI) an estimate of explosive magnitude for historical volcanism. *J. Geophys. Res.* 87, 1231. <https://doi.org/10.1029/JC087iC02p01231>

Oppenheimer, C., 2003. Climatic, environmental and human consequences of the largest known historic eruption: Tambora volcano (Indonesia) 1815. *Prog. Phys. Geogr.* 27, 230–259. <https://doi.org/10.1191/0309133303pp379ra>

Pampanin, D.M., S.M.O., 2017. Petrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Analysis, Synthesis, Toxicity and Environmental Impact. Bentham Science Publisher.

Parrenin, F., Barnola, J.M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J.P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C., Wolff, E., 2007. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. *Clim. Past* 3, 485–497. <https://doi.org/10.5194/cp-3-485-2007>

Parrenin, F., Cavitte, M.G.P., Blankenship, D.D., Chappellaz, J., Fischer, H., Gagliardini, O., Masson-Delmotte, V., Passalacqua, O., Ritz, C., Roberts, J., Siegert, M.J., Young, D.A., 2017. Is there 1.5-million-year-old ice near Dome C, Antarctica? *Cryosphere* 11, 2427–2437. <https://doi.org/10.5194/tc-11-2427-2017>

Pereira, M.D.S., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): Main sources, environmental behaviour and risk to man and

biota. *Quim. Nova* 27, 934–943. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600018>

- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Benders, M., Chappellaz, J., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/20859>
- Petreas, M., Nelson, D., Brown, F.R., Goldberg, D., Hurley, S., Reynolds, P., 2011. High concentrations of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in breast adipose tissue of California women. *Environ. Int.* 37, 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.09.001>
- Petriello, M.C., Newsome, B., Hennig, B., 2014. Influence of nutrition in PCB-induced vascular inflammation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 6410–6418. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1549-5>
- Piazza, R., Gambaro, A., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., Cescon, P., Barbante, C., 2013. Development of a method for simultaneous analysis of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs, PCNs and PAHs in Antarctic air. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, 917–932. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6464-y>
- Pizzini, S., Gregoris, E., Gambaro, A., Piazza, R., 2017a. POPs PALEOENVIRONMENTAL RECORD OVER THE LAST 220 YEARS FROM AN ICE CORE RETRIEVED AT THE PLATEAU SITE OF DOME C, ANTARCTICA. p. 12064.
- Pizzini, S., Marchiori, E., Piazza, R., Cozzi, G., Barbante, C., 2015. Determination by HRGC/HRMS of PBDE levels in edible Mediterranean bivalves collected from north-western Adriatic coasts. *Microchem. J.* 121, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.03.010>
- Pizzini, S., Piazza, R., Cozzi, G., Barbante, C., 2016. Simultaneous determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons : a multi-analyte method applied to filter-feeding edible organisms. *Anal. Bioanal. Chem.* 7991–7999. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9897-x>
- Pizzini, S., Sbicego, C., Corami, F., Grotti, M., Magi, E., Bonato, T., Cozzi, G., Barbante, C., Piazza, R., 2017b. Chemosphere PCB contamination in marine species : comparison between Antarctic and Mediterranean bivalves. *Chemosphere* 175, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.023>
- Pol, K., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Debret, M., Falourd, S., Jouzel, J., Landais, A., Minster, B., Mudelsee, M., Schulz, M., Stenni, B., 2014. Climate variability features of the last interglacial in the East Antarctic EPICA Dome C ice core. *Geophys. Res. Lett.* 41, 4004–4012. <https://doi.org/10.1002/2014GL059561>
- Pongpiachan, S., 2015. A preliminary study of using polycyclic aromatic hydrocarbons as chemical tracers for traceability in soybean products. *Food Control* 47, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.07.032>

Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA), 2006. 1985-2005 Venti anni di ricerche italiane in Antartide.

Ruddiman, W.F., 2014. Earth's Climate : past and future.

Sancho, L.G., Pintado, A., Navarro, F., Ramos, M., De, M.A., Blanquer, J.M., Raggio, J., Valladares, F., Allan, T.G., 2017. Recent Warming and Cooling in the Antarctic Peninsula Region has Rapid and Large Effects on Lichen Vegetation. *Sci. Rep.* 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05989-4>

Schwikowski, M., Jenk, T.M., Stampfli, D., Stampfli, F., 2014. A new thermal drilling system for high-altitude or temperate glaciers 55, 131–136. <https://doi.org/10.3189/2014AoG68A024>

Sciences, C., Univer-, R., Brunswick, N., Technology, I., Diego, S., Jolla, L., Bedford, N., Program, M.G., Survey, U.S.G., Hole, W., Obispo, L., 2010. for Ice Core Drilling 91.

Siddiqi, M.A., Laessig, R.H., Reed, K.D., 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): new pollutants-old diseases. *Clin. Med. Res.* 1, 281–290. <https://doi.org/10.3121/cmr.1.4.281>

Siddique, S., Xian, Q., Abdelouahab, N., Takser, L., Phillips, S.P., Feng, Y.L., Wang, B., Zhu, J., 2012. Levels of dechlorane plus and polybrominated diphenylethers in human milk in two Canadian cities. *Environ. Int.* 39, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.09.010>

Sigl, M., Winstrup, M., McConnell, J.R., Welten, K.C., Plunkett, G., Ludlow, F., Büntgen, U., Caffee, M., Chellman, N., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Kostick, C., Maselli, O.J., Mekhaldi, F., Mulvaney, R., Muscheler, R., Pasteris, D.R., Pilcher, J.R., Salzer, M., Schüpbach, S., Steffensen, J.P., Vinther, B.M., Woodruff, T.E., 2015. Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years. *Nature* 523, 543–549. <https://doi.org/10.1038/nature14565>

Singh, V.P.; Singh, P.; Haritashya, U.K., 2011. *Encyclopedia of Snow, Ice and Glaciers*.

Sjöling, S., Cowan, D.A., 2000. Detecting human bacterial contamination in Antarctic soils. *Polar Biol.* 23, 644–650. <https://doi.org/10.1007/s003000000137>

Souney, J.M., Twickler, M.S., Hargreaves, G.M., Bencivengo, B.M., Kippenhan, M.J., Johnson, J.A., Cravens, E.D., Neff, P.D., Nunn, R.M., Orsi, A.J., Popp, T.J., Rhoades, J.F., Vaughn, B.H., Voigt, D.E., Wong, G.J., Taylor, K.C., 2014. Core handling and processing for the WAIS Divide ice-core project 55, 15–26. <https://doi.org/10.3189/2014AoG68A008>

Stauffer, B., Flückiger, J., Wolff, E., Barnes, P., 2004. The EPICA deep ice cores: First results and perspectives. *Ann. Glaciol.* 39, 93–100. <https://doi.org/10.3189/172756404781814500>

Stenni, B., Proposito, M., Gagnani, R., Flora, O., Jouzel, J., Falourd, S., Frezzotti, M., 2002. Eight centuries of volcanic signal and climate change at Talos Dome (East Antarctica). *J. Geophys. Res. Atmos.* 107. <https://doi.org/10.1029/2000JD000317>

- Stohl, A., Sodemann, H., 2010. Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere 115, 1–16. <https://doi.org/10.1029/2009JD012536>
- Stracquadanio, M., Dinelli, E., Trombini, C., 2003. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury. *J. Environ. Monit.* 5, 984–988. <https://doi.org/10.1039/b308587b>
- Subhavana, K.L., Qureshi, A., Chakraborty, P., Tiwari, A.K., 2019. Mercury and Organochlorines in the Terrestrial Environment of Schirmacher Hills, Antarctica. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 102, 13–18. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2497-z>
- Sun, W., Du, L., Tang, W., Kuang, L., Du, P., Chen, J., Chen, D., 2017. PBDE-209 exposure damages learning and memory ability in rats potentially through increased autophagy and apoptosis in the hippocampus neuron. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 50, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.02.006>
- Tassi, F., Capecchiacci, F., Giannini, L., Vougioukalakis, G.E., Vaselli, O., 2013. Volatile organic compounds (VOCs) in air from Nisyros Island (Dodecanese Archipelago , Greece): Natural versus anthropogenic sources. *Environ. Pollut.* 180, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.023>
- Tassi, F., Venturi, S., Cabassi, J., Capecchiacci, F., Nisi, B., Vaselli, O., 2015. Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei , southern Italy): Geogenic source (s) vs . biogeochemical processes. *Appl. Geochemistry* 56, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.005>
- Tin, T., Fleming, Z.L., Hughes, K.A., Ainley, D.G., Convey, P., Moreno, C.A., Pfeiffer, S., Scott, J., Snape, I., 2009. Impacts of local human activities on the Antarctic environment. *Antarct. Sci.* 21, 3–33. <https://doi.org/10.1017/S0954102009001722>
- Tison, J.L., De Angelis, M., Littot, G., Wolff, E., Fischer, H., Hansson, M., Bigler, M., Udisti, R., Wegner, A., Jouzel, J., Stenni, B., Johnsen, S., Masson-Delmotte, V., Landais, A., Lipenkov, V., Loulergue, L., Barnola, J.M., Petit, J.R., Delmonte, B., Dreyfus, G., Dahl-Jensen, D., Durand, G., Bereiter, B., Schilt, A., Spahni, R., Pol, K., Lorrain, R., Souchez, R., Samyn, D., 2015. Retrieving the paleoclimatic signal from the deeper part of the EPICA Dome C ice core. *Cryosphere* 9, 1633–1648. <https://doi.org/10.5194/tc-9-1633-2015>
- US EPA, 2007. Method 3500C Organic Extraction and Sample Preparation.
- US EPA, 1996. Method 3510C Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.
- US EPA, 1994. Method 3510 B Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.
- Vallelonga, P., Gaspari, V., Cozzi, G., Barbante, C., Udisti, R., Cescon, P., Boutron, C.F., 2005. Pb isotope record over one century in snow from Victoria Land , Antarctica 232, 95–108.

<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.007>

- Van Den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunstrim, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, O.T., Larsen, J.C., Leeowen, F.X.R. Van, Liem, A.K.D., No, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, I., Schrenk, D., Donald, I., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for human and Wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106. <https://doi.org/10.1289/ehp.98106775>
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93, 223–241. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl055>
- Walker G.P.L., 1980. The Taupo Pumice : Product of the most powerful known (ultraplinian) eruption? *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 8, 69–94. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(80\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0377-0273(80)90008-6)
- Wang, P., Meng, W., Li, Y., Zhang, Q., Zhang, L., Fu, J., Yang, R., Jiang, G., 2018. Temporal variation (2011–2014) of atmospheric OCPs at King George Island, west Antarctica. *Atmos. Environ.* 191, 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.036>
- Wang, X., Wang, C., Zhu, T., Gong, P., Fu, J., Cong, Z., 2019. Persistent organic pollutants in the polar regions and the Tibetan Plateau: A review of current knowledge and future prospects. *Environ. Pollut.* 248, 191–208. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.093>
- Wania, F., Mackay, D., 1996. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants Control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they move around the globe. *Environ. Sci. Technol.* 30, 390–396. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)80026-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)80026-4)
- WHO, 2003. Health Risks of Persistent Organic Pollutants From Long-Range 252.
- Wolff, E.W., 1990. Signals of Atmospheric Pollution in Polar Snow and Ice. *Antarct. Sci.* 2, 189–205. <https://doi.org/10.1017/S095410209000027X>
- Young, D.A., Roberts, J.L., Ritz, C., Frezzotti, M., Quartini, E., Cavitte, M.G.P., Tozer, C.R., Steinhage, D., Urbini, S., Corr, H.F.J., Van Ommen, T., Blankenship, D.D., 2017. High-resolution boundary conditions of an old ice target near Dome C, Antarctica. *Cryosphere* 11, 1897–1911. <https://doi.org/10.5194/tc-11-1897-2017>
- Zarrelli, A., n.d. *Chimica degli Inquinanti Organici*, in: Napoli, U.F.I. (Ed.), *Chimica Degli Inquinanti Organici*, Appunti Di Lezione. Napoli.
- Zavatti, S., 2008. *L'esplorazione dell'Antartide. Storia di un continente.*
- Zhou, L., Li, Y., Jihong, C.D., Tan, D., Sun, B., Ren, J., Wei, L., Wang, H., 2006. A 780-year record of

explosive volcanism from DT263 ice core in east Antarctica. *Chinese Sci. Bull.* 51, 2771–2780.
<https://doi.org/10.1007/s11434-006-2164-3>

Zielinski, G.A., 2000. Use of paleo-records in determining variability within the volcanism-climate system. *Quat. Sci. Rev.* XC, 320-. <https://doi.org/10.1093/mind/XC.358.320>

6 Tesi consultate

- ARGIRIADIS ELENA. Determinazione di composti organici persistenti (POPs) in campioni di aerosol provenienti da aree urbane e remote. Università Ca' Foscari di Venezia. Corso di Laurea Magistrale in Scienze Ambientali, A.A. 2009/2010.
- BELINASO LAURA. Determinazione degli amminoacidi presenti nei leganti di natura proteica utilizzati nella pittura a tempera. Confronto tra GC-MS e HPLC-MS/MS. Università Ca' Foscari di Venezia. Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche per la Conservazione ed il Restauro, A.A. 2011/2012
- DREOSSI GIULIANO. A recent past temperature reconstruction based on oxygen and hydrogen isotopes in Alpine Ice Cores. Università Ca' Foscari di Venezia. Dottorato di ricerca in Scienza e Gestione dei Cambiamenti Climatici, A.A. 2016.
- FEDON LORENZO. Determinazione di microcontaminanti organici (PBDE) in campioni di terreno prelevati nei pressi della stazione scientifica italiana Mario Zucchelli (MZS) a Baia Terra Nova, Antartide. Università Ca' Foscari di Venezia. Corso di Laurea Triennale in Scienze Ambientali, A.A. 2009/2010.
- MARTELLINI TANIA. Studio del trasporto a lungo raggio (LRT) e del destino ambientale di composti organici persistenti (POPs). Università degli Studi di Firenze. Dottorato in Scienze Chimiche, A.A. 2008.
- SBICEGO CHIARA. Determinazione di microinquinanti organici persistenti (POPs) ed emergenti (PFASs) in bivalvi bentonici di aree remote: biomonitoraggio retrospettivo (1996-2009) in campioni di *Adamussium colbecki* provenienti dalla Banca Campioni Antartici. Università Ca' Foscari di Venezia. Corso di Laurea Magistrale in Scienze Ambientali, A.A. 2016/2017

7 Glossario

Sigla	Significato
24D	2,4'-DDD o <i>o,p'</i> -DDD
24E	2,4'-DDE o <i>o,p'</i> -DDE
24T	2,4'-DDT o <i>o,p'</i> -DDT
44D	4,4'-DDD o <i>p,p'</i> -DDD
44E	4,4'-DDE o <i>p,p'</i> -DDE
44T	4,4'-DDT o <i>p,p'</i> -DDT
ACF	Acephate
AChE	AcetilColinEsterasi
ACN	Acenaphthene
ACNY	Acenaphthylene
AhR	Aryl hydrocarbon Receptor
ALA	Alachlor
ALD	Aldrin
ANT	Anthracene
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
ATZ	Atrazine
BAA	Benz[a]anthracene
BAP	Benzo[a]pyrene
BBF	Benzo[b]fluoranthene
BFRs	Brominated Flame Retardants
BJF	Benzo[j]fluoranthene
BKF	Benzo[k]fluoranthene
BPER	Benzo[ghi]perylene
BRPh	Bromophos-ethyl
<i>c</i> -CLD	<i>cis</i> -Chlordane
CFA	Continuous Flow Analysis
CIL	Cambridge Isotope Laboratories
CLRTAP	Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution
CNR	Consiglio Nazionale delle Ricerche
COMB	Non-alkylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
CPYe	Chlorpyrifos-ethyl
CPYm	Chlorpyrifos-methyl
CRY	Chrysene
Da	Discover Antarctica
DAHA	Dibenz[a,h]anthracene

DAIS	Dipartimento di scienze Ambientali, Informatica e Statistica
DCM	DiChloroMethane
DCV	Diclorvos
DDD	Dichloro-Diphenyl-Dichloroethane
DDE	Dichloro-Diphenyl-dichloroEthylene
DDT	Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane
DLD	Dieldrin
DL-PCB	Dioxin-Like PolyChlorinated Biphenyls
DZN	Diazinon
EAL	Endrin aldehyde
ED3	Epica Dome 3
EDS	Enzosulfan
EDSS	Endosulfan sulfate
EI	Electron Ionization
END	Endrin
ENEA	Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente
EPICA	European Project for Ice Coring in Antarctica
Er	Errore relativo
ETH	Ethion
ETP	Ethoprophos
FAO	Food and Agriculture Organization
FLT	Fluoranthene
FLU	Fluorene
GMP	Global Monitoring Program
GVP	Global Volcanism Program
HCB	HexaChloroBenzene
HCH	HexaChlorocycloHexane
HEPA	High-Efficiency Particulate Air
HEX	<i>n</i> -HEXane
HMW	High Molecular Weight
HpC	Heptachlor
HpEX	Heptachlor epoxide
HPT	Heptenophos
HRGC	High-Resolution Gas Chromatography/Chromatograph
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry/Spectrometer
ICMESA	Industrie Chimiche MEda Società Azionaria
IDLs	Instrumental Detection Limits
IDPA	Istituto per la Dinamica dei Processi Ambientali
IGY	International Geophysical Year
IPA	Idrocarburi Policiclici Aromatici

iPCBs	PolyChlorinated Biphenyls indicators
IPEV	Institut polaire français Paul Émile Victor
IPYR	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
ISD	Isodrin
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KEP	Kepone
Kt	Krakatoa
LLE	Liquid-Liquid Extraction
LMW	Low Molecular Weight
LOD	Limit Of Detection
LRAT	Long-Range Atmospheric Transport
LRMS	Low-Resolution Mass Spectrometry/Spectrometer
m/z	Mass to charge ratio
MDLs	Method Detection Limits
MFO	Mixed Function Oxidase
MID	Multiple Ion Detection
MLT	Malathion
MLX	Malaoxon
MNA	Museo Nazionale dell' Antartide
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MRX	Mirex
MS ²	Tandem Mass Spectrometry
MS-MS	Tandem Mass Spectrometry
MTC	Metolachlor
MXC	Methoxychlor
NAPH	Naphthalene
NBSAE	Norwegian-British-Swedish Antarctic Expedition
NPL	National Priority List
OCPs	OrganoChlorine Pesticides
OMT	Omethoate
OPPs	OrganoPhosphate Pesticides
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PBDEs	PolyBrominated Diphenyl Ethers
PBT	Persistence-Bioaccumulation-Toxicity
PCBs	PolyChlorinated Biphenyls
PCDDs	PolyChlorinated Dibenzo-p-Dioxins
PCDFs	PolyChlorinated Dibenzo Furans
PCNs	PolyChlorinated Naphthalenes
PeCB	Pentachlorobenzene
PFK	PerFluoroKerosene

PFOS	PerFluoro Octane Sulfonate
PFTBA	PerFluoroTriButylAmine
PHE	Phenanthrene
PhSM	Phosphamidon
PNRA	Programma Nazionale di Ricerche in Antartide
POPs	Persistent Organic Pollutants
Pt	Pinatubo
PYR	Pyrene
RFs	Response Factors
RSD	Relative Standard Deviation
S/N	Signal to Noise ratio
SCAR	Scientific Committee on Antarctic Research
SD	Standard Deviation
SIAD	Società Italiana Acetilene e Derivati
SIM	Selected Ion Monitoring
SIR	Single Ion Recording
SNR	Signal to Noise Ratio
SpS™	Super purity Solvent
SQA	Standard di Qualità Ambientale
SRMs	Standard Reference Materials
Ta	Trattato antartico
Tb	Tambora
TCDD	TetraChloro Dibenzo-p-Dioxin
<i>t</i> -CLD	<i>trans</i> -Chlordane
TEF	Toxic Equivalency Factor
TEQ	Toxic Equivalent
TLC	Tolclofos-methyl
TNC	<i>trans</i> -Nonachlor
TOC	Total Organic Carbon
ULPA	Ultra-Low Particulate Air
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe
UNEP	United Nations Environment Programme
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VEI	Volcanic Explosivity Index
WHO	World Health Organization
WW	World War