

Il particolato in sospensione

(TSM = Total Suspended Matter; SPM = Suspended Particulate Matter)

Def.: trattenuto su filtro con porosità nominale tra 0.4 e 0.5 μm ($1 \cdot 10^{-6}$ m)

- Limite inferiore: stato colloidale e/o “disciolto”
- Limite superiore: 100 μm *Visher* (1969)
 - 50 μm scuola olandese
 - 70 e 100 μm *Moss* (1963)
 - 62.5 μm *Wentworth* (1922)

Baudo e Bertoni (1984) danno le seguenti indicazioni dimensionali delle specie chimiche e fisiche presenti in ambiente acquatico:

- ioni, complessi inorganici e piccole molecole organiche, di PM (peso molecolare) < 200 daltons e diametro < 1 nm ($1 \cdot 10^{-9}$ m);
- composti disciolti più grandi, a PM compreso tra 200 e 10.000 daltons, quali acidi grassi, acidi fulvici, poliidroso-complessi, polisilicati ecc., di diametro compreso tra 1 e 10 nm;
- colloidi, quali acidi umici, proteine, idrossidi metallici e minerali argillosi, che raggiungono PM dell'ordine di 10^6 daltons ed hanno diametri compresi tra 10 e 100 nm;
- frazione solida sospesa, cioè particelle organiche ed inorganiche di diametro superiore ai 100 nm.

Dalton: 1/12 del ^{12}C , pari a $1.66041 \cdot 10^{-27}$ Kg, coincidente con l'unità di massa atomica

Il particolato in sospensione: composizione

Frazione organica

- organismi viventi (fitoplancton, coccoliti e batteri)
- materiale detritico (prodotti dalla degradazione di cellule di piante e alghe, frustoli di diatomee)
- secrezioni biologiche
- “fecal pellets”



- patine di rivestimento sulle particelle minerali (argille)
- adsorbimento favorito
- degradazione per ossidazione microbiologica

Frazione inorganica

- **minerali detritici: quarzo, calcite, dolomite, opale, feldspati, silicati**
- minerali argillosi: cloriti, smectiti (es. montmorillonite), miche, illite, caolinite, vermiculiti, minerali dell'argilla a strati misti.



- alterazione e erosione crosta continentale (ruscellamento diffuso, erosione in alveo, deflazione eolica),
- scioglimento dei ghiacci
- atmosfera
- attività vulcanica
- polveri cosmiche

Il particolato in sospensione nell'ambiente acquatico - 1

Fiumi

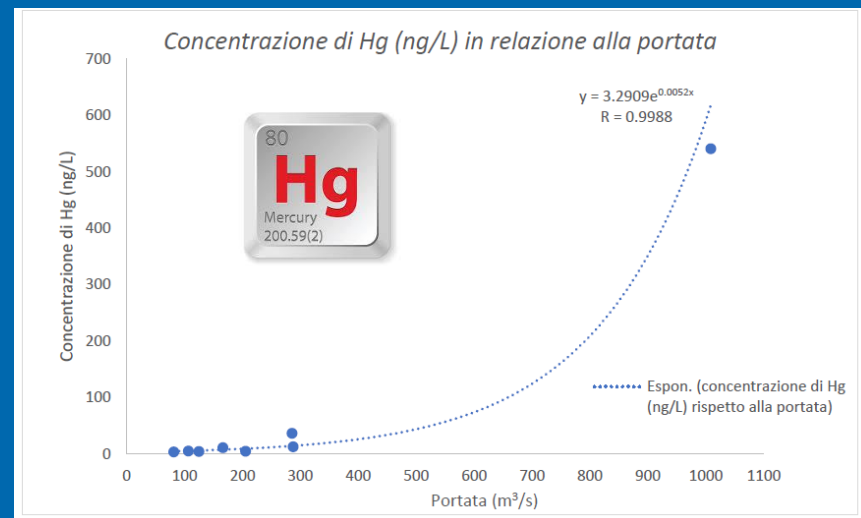
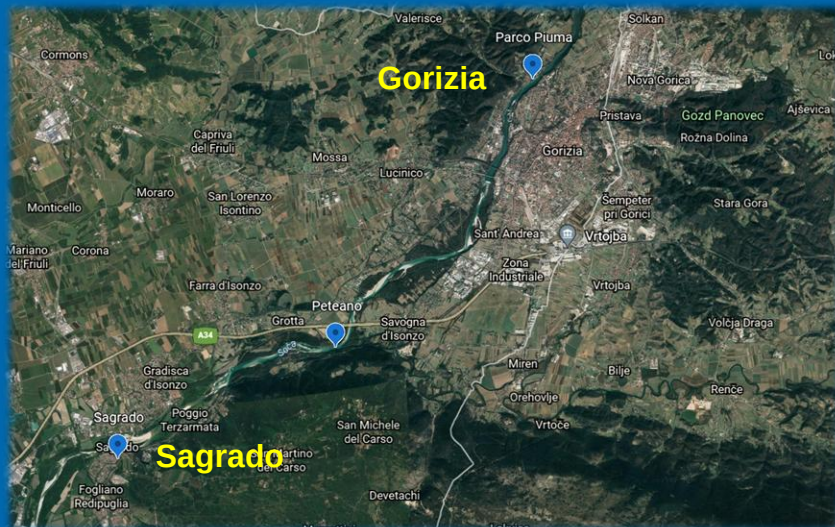
- Concentrazioni: disomogenee e variabili nel tempo (giorno, mese, stagione) e nello spazio (asta fluviale) soprattutto in relazione ai regimi (piena, morbida o magra).
- Trasporto solido: si ricerca una relazione tra la frazione solida sospesa e la portata liquida calcolata in una sezione definita dell'alveo.
- Non tutto il particolato fluviale giunge al mare!



F.Isonzo (loc. Staranzano) in regime di morbida

Laghi

- Provenienza: immissari, ruscellamento superficiale, produzione primaria, scarichi antropici locali e l'atmosfera
- Concentrazioni: un ordine di grandezza più elevate rispetto al mare
- Processi di rimescolamento della colonna d'acqua e risospensione dal fondo per effetto del vento (laghi poco profondi e non stratificati)



Fiume Isonzo



Il particolato in sospensione

Il particolato in sospensione nell'ambiente acquatico - 2

Mare

- aree costiere: 75% di provenienza fluviale
- aree distali: 25 % contributo continentale e dalla componente biologica (75 %)
- oceani: < 10 % componente inorganica
- altre fonti: erosione costiera e dei fondali, l'atmosfera, la fusione dei ghiacciai ed attività vulcanica sottomarina. Il materiale eolico proviene dalle aree desertiche e semi-desertiche o dai vulcani (il 10-30 % del sedimento di mare profondo è di provenienza eolica). Localmente (es. area orientale del Mare del Nord), polveri atmosferiche provenienti dalle aree industriali.

Estuari

- Il particolato sospeso in acque costiere e di estuario: miscela eterogenea di particelle minerali e biogeniche (< 30%) ed eventuali inquinanti.
- influenza del mescolamento acqua dolce/acqua salata: rilascio dei metalli associati alla frazione particolata e precipitazione di sostanze umiche ed ossidi-idrossidi contenenti quantità significative di metalli.
- flocculazione



Plume del F.Isonzo nel Golfo di Trieste

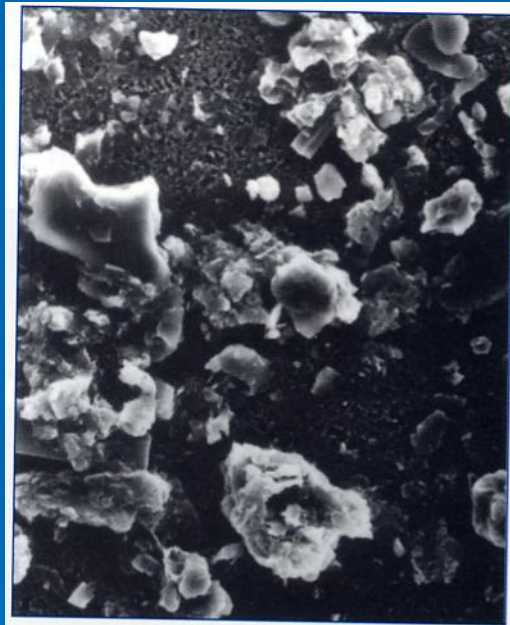
Caratteristiche strutturali del particolato in sospensione

Allo stato naturale si trova frequentemente sotto forma di aggregati chiamati *flocculi*: *in situ* fino a 1-2 mm, eccezionalmente, fino a 10 cm.

La flocculazione di particelle in sospensione influenza considerevolmente il trasporto del particolato e delle sostanze ad esso associate.

La formazione di flocculi dipende da:

- salinità del corpo d'acqua
- concentrazione del particolato
- la turbolenza
- i moti browniani
- la polimerizzazione ed adsorbimento su granuli di sostanze organiche disciolte (particolarmente i carboidrati, mucchi ed essudati batterici e fitoplanctonici) che fungono da collante, l'aggregazione di bolle d'aria o di gas



Flocculi osservati al microscopio elettronico
(da Bale & Morris, 1991)

Distribuzione delle concentrazioni del particolato in sospensione

Fiumi

- ✓ Wash load (SPM)
- ✓ Suspended load
- ✓ Bed load



- risposta non contemporanea tra piena fluviale e concentrazione di SPM

- variabilità spaziale (sezione) e temporale delle concentrazioni: da pochi mg a decine di g per litro! (*f* clima, geomorfologia, uso del suolo, eventi meteorici)

- concentrazioni maggiori al fondo per la frazione grossolana e gradienti orizzontali per la frazione fine ($< 62.5 \mu\text{m}$)

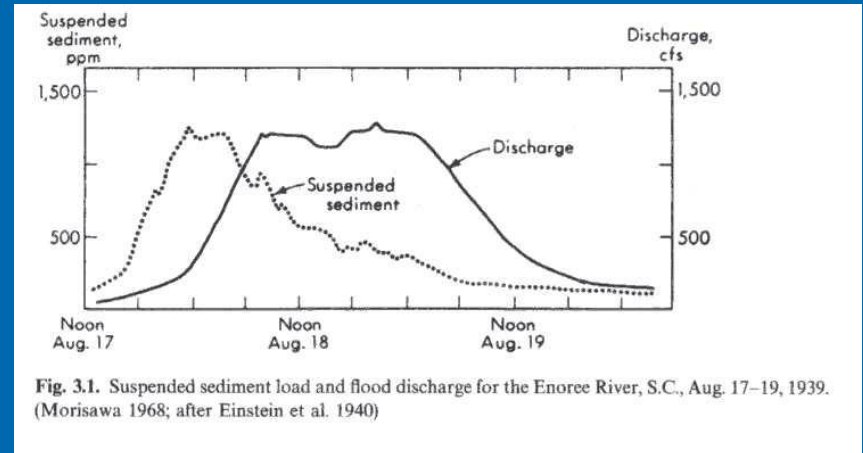
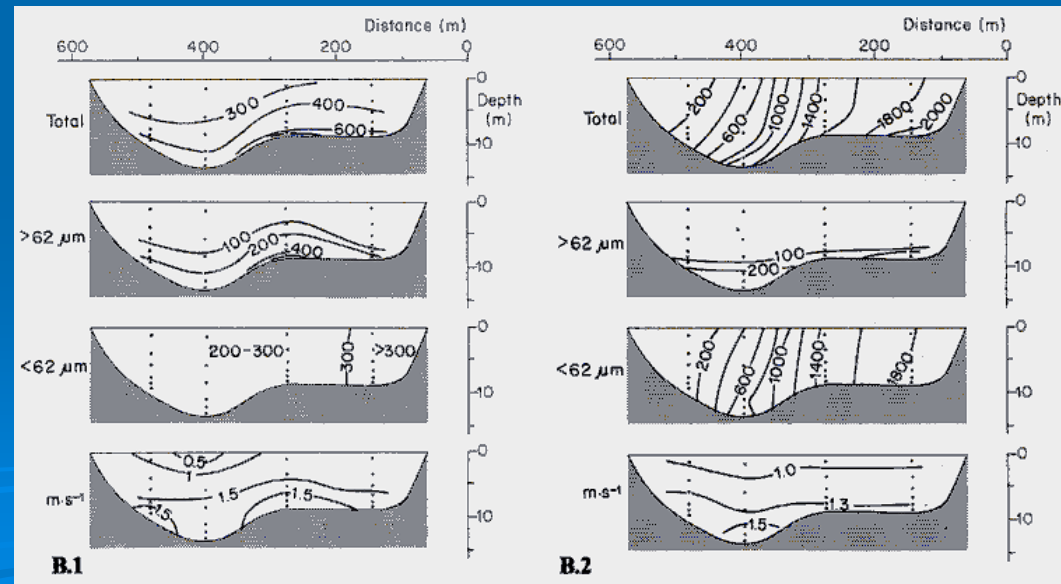


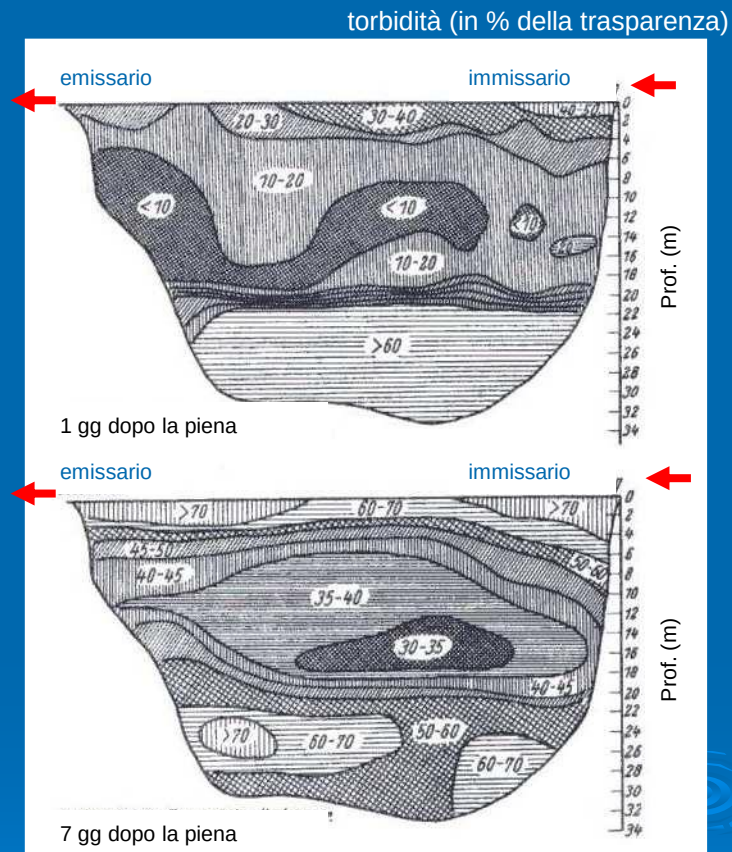
Fig. 3.1. Suspended sediment load and flood discharge for the Enoree River, S.C., Aug. 17–19, 1939. (Morisawa 1968; after Einstein et al. 1940)



Distribuzione delle concentrazioni del particolato in sospensione

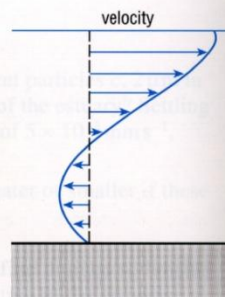
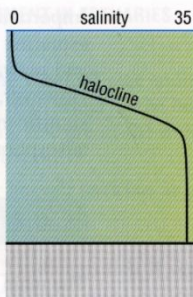
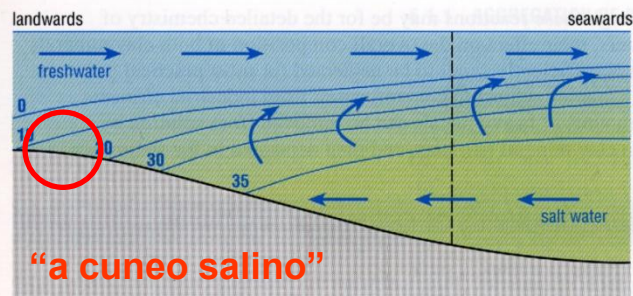
Bacini lacustri

- ✓ SPM (origine fluviale, biologica, atmosferica e di precipitazione chimica) elevato in prossimità della linea di riva
- ✓ Concentrazioni variabili: 10-100 mg l⁻¹
- ✓ Forte condizionamento nella distribuzione del SPM da parte di:
 - profondità del bacino (es. risospensione)
 - correnti e moto ondoso
 - stratificazione (termocline)
 - apporti fluviali (correnti di torbidità)

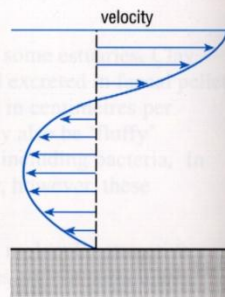
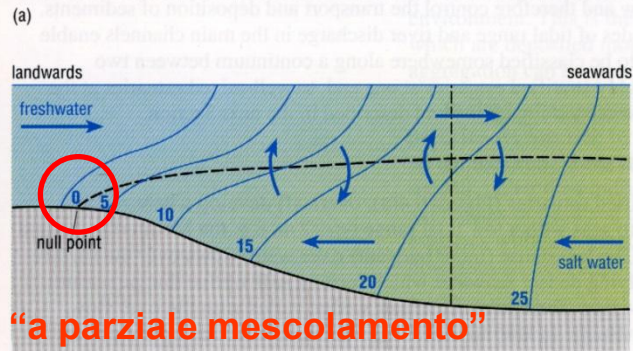


Distribuzione delle concentrazioni del particolato in sospensione

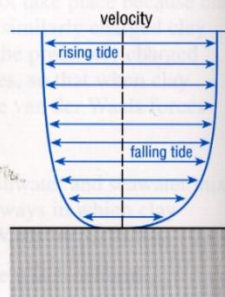
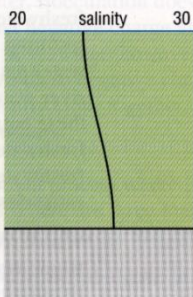
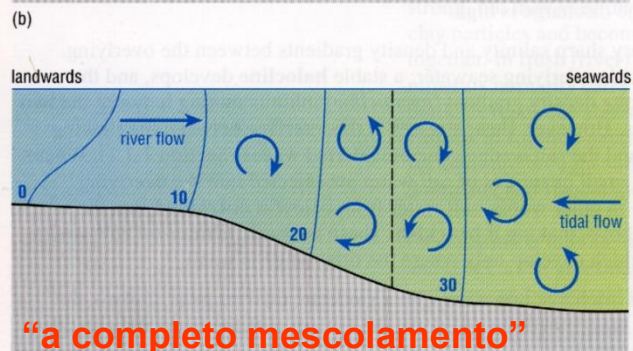
Estuari : SPM 10^2 - 10^4 mg l⁻¹



✓ Grandi accumuli di materiale di origine prevalentemente fluviale all'apice del cuneo salino



✓ Il sedimento viene concentrato al "punto zero" (picco di torbidità e deposito)



✓ Mescolamento laterale e deposizione in prossimità delle sponde.

Il particolato in sospensione

Distribuzione delle concentrazioni del particolato in sospensione

Mare

- ✓ oceani: $0.005\text{--}1\text{ mg l}^{-1}$
- ✓ aree costiere: $> 100\text{ mg l}^{-1}$
- ✓ le concentrazioni aumentano con la latitudine
- ✓ piattaforma continentale: torbidità superficiale (produttività organica) ma anche in prossimità del fondo (strati nefeloidi).

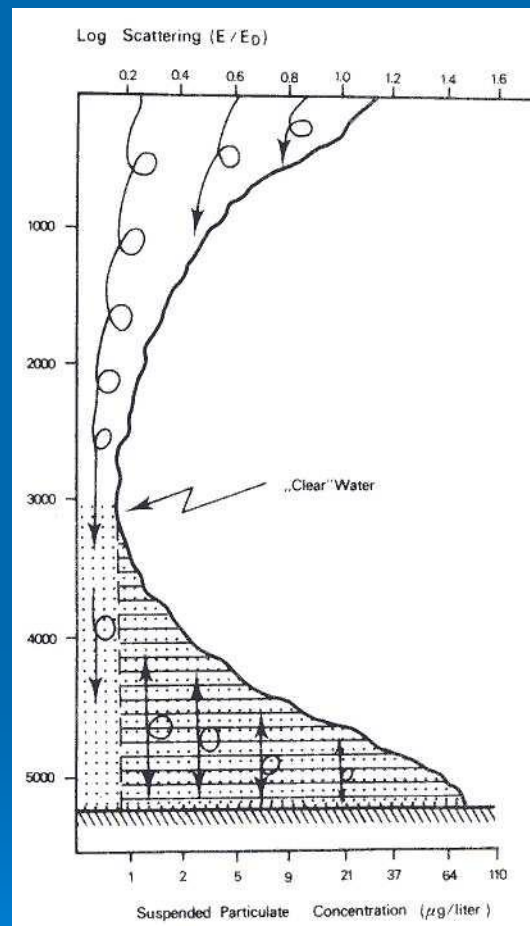


Fig. 3.13. Schematic depth profile of the concentration of suspended matter in the ocean (in relative units of light scattering). Bottom nepheloid layer can be virtually absent. Arrows indicate dominant particle movement: settling in the main water column, resuspension, and settling in the BNL. (Biscaye and Eitrem 1977)

Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Il campionamento

1. Bottiglie Niskin e Van Dorn (sistemi istantanei)
2. Trappole di sedimentazione (sistema integratore nel tempo)
3. Sacchetti di cartene (sistema integratore nel tempo)
4. Campionatore automatico (sistema istantaneo o integrato nel tempo)
5. Fogli di acetato (sistema integratore nel tempo)
6. Sistema di filtrazione a flusso perpendicolare
7. Sistema di filtrazione a flusso tangenziale

- campionatura discreta (per punti)
- preferibile associare un profilo di torbidità (CTD)!



1. Bottiglie Niskin e Van Dorn (sistemi istantanei)

Van Dorn

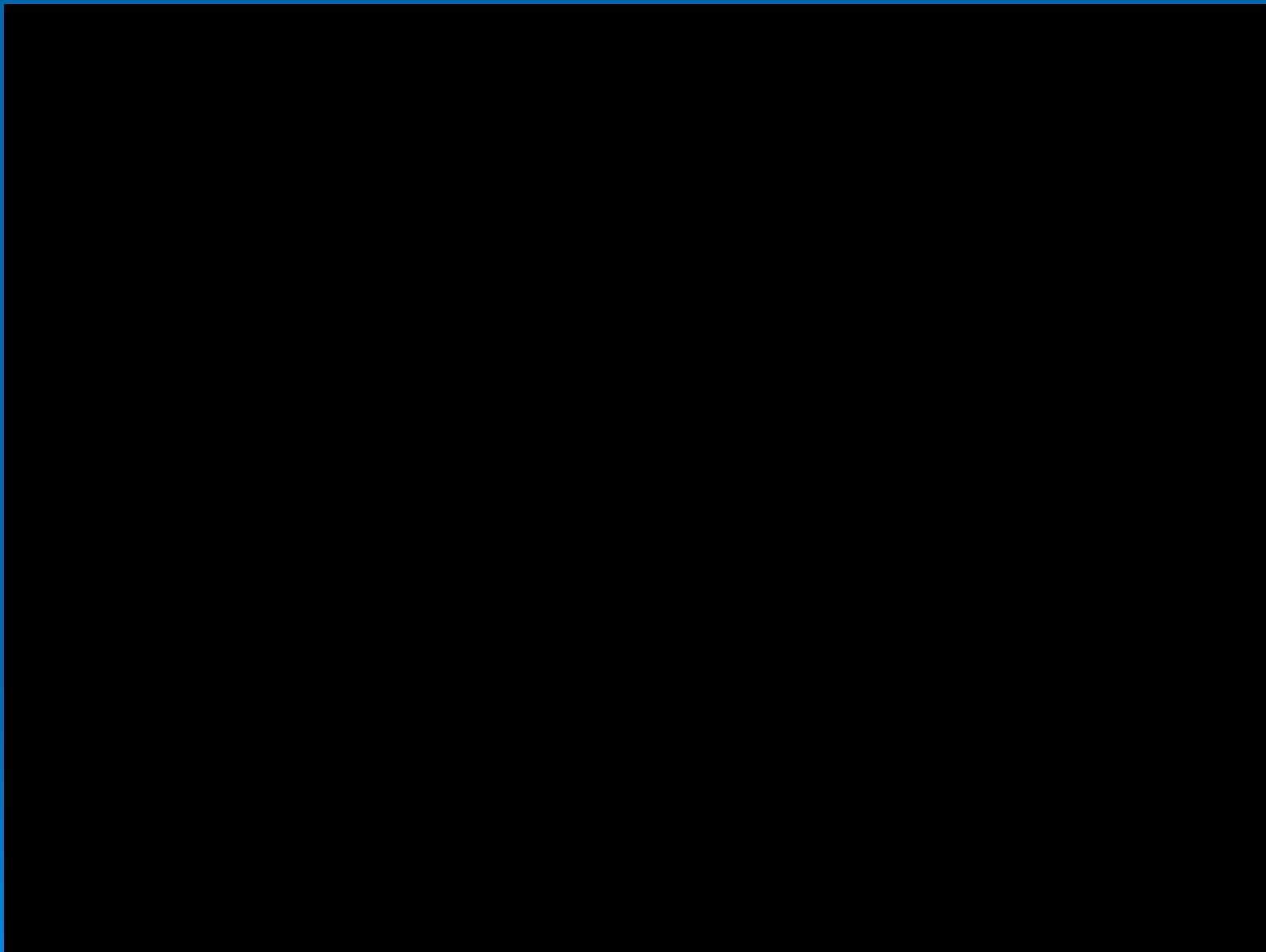


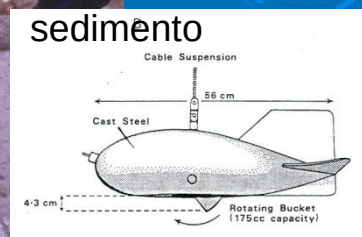
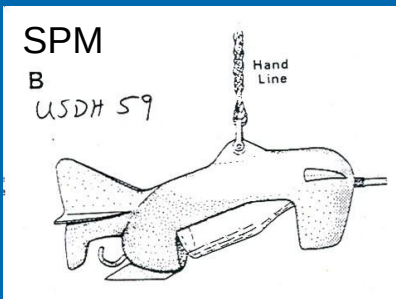
Rosette



Niskin

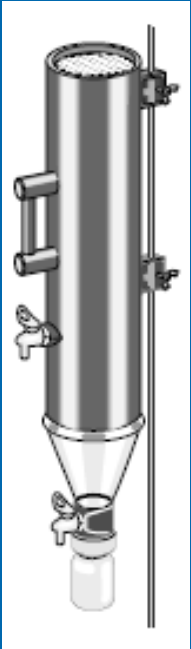
- volumi prelevabili: 1-30 dm³
- apprezzabili concentrazioni di particolato e, in particolare, di contaminanti nella componente solida e/o in quella disciolta
- **Van Dorn:** prelievi di strati d'acqua di ampiezza limitata, particolarmente indicata in caso di forti gradienti verticali di velocità di corrente
- **Niskin:** possibilità di assemblaggio in serie (*rosette*) + sonda CTD
- Svantaggi:
 - effetto perturbativo del natante
 - materiali, forma e dimensioni, funzionamento valvole
 - sedimentazione particelle grossolane
- N.B! periodo di conservazione pre-analisi deve essere molto breve!



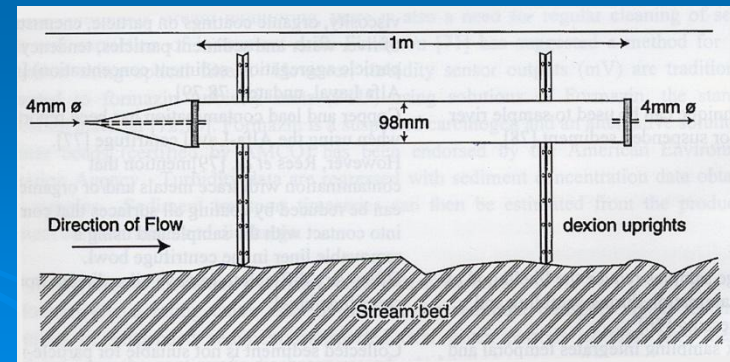
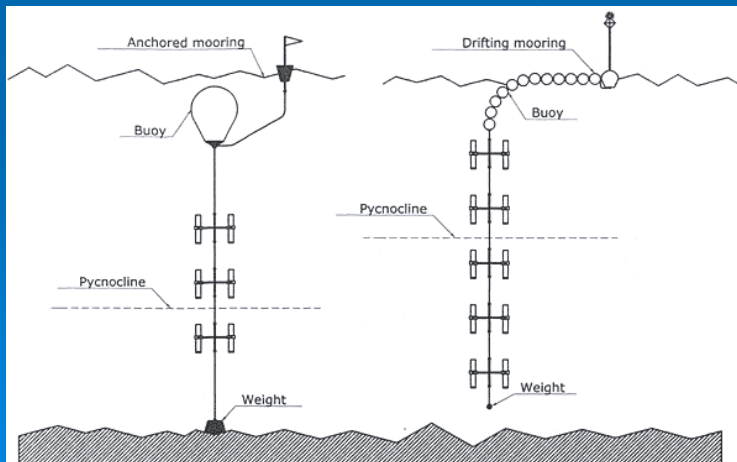


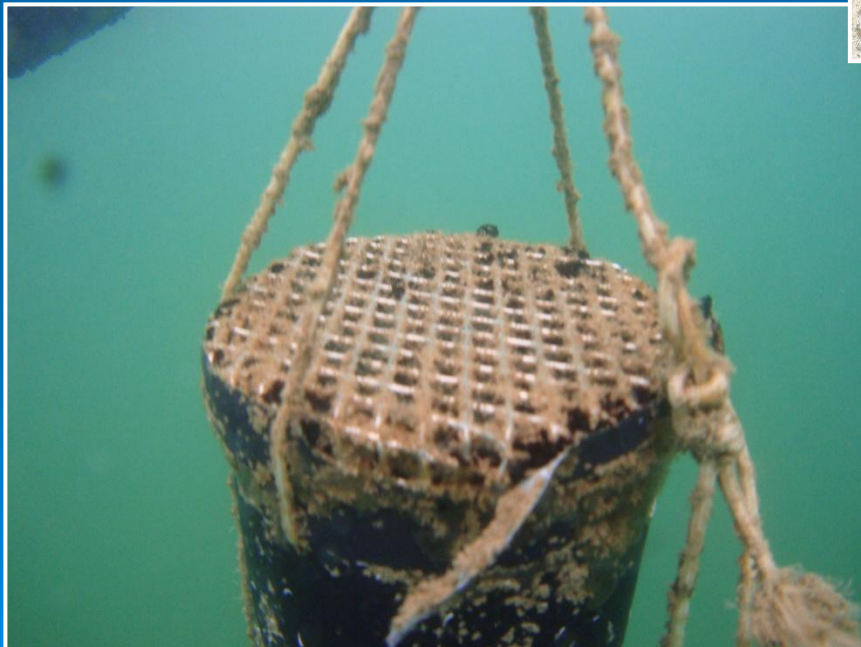
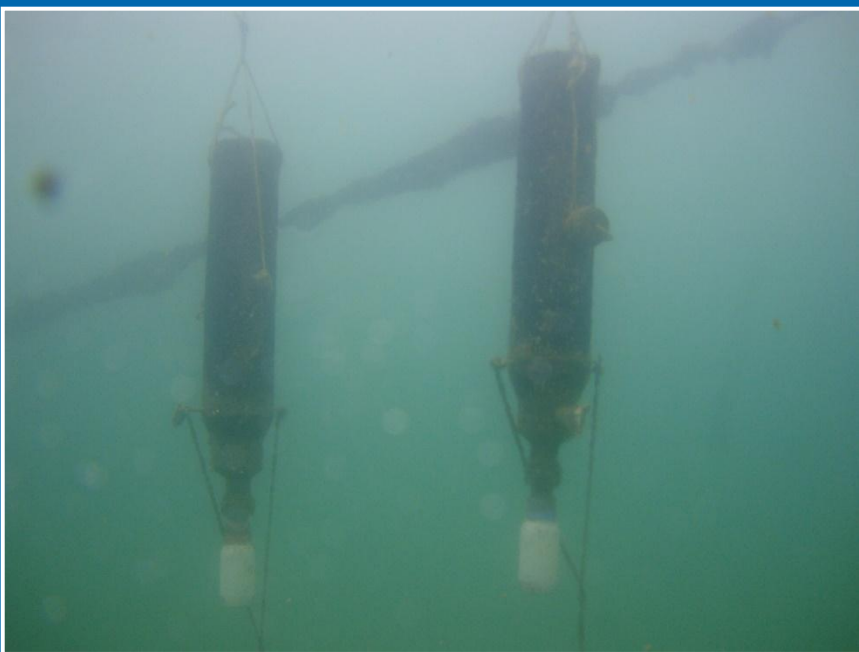
Il particellato in sospensione

2. Trappole di sedimentazione (sistema integratore nel tempo)



- ormeggiate o galleggianti
- dotate di meccanismi automatici di chiusura e di segnalatore acustico e di dispositivo di sgancio automatico
- misurano il flusso di materiale sedimentato nel tempo e quello delle singole componenti (organica, carbonatica, silicea, ecc.)
- evidenziano la variabilità del flusso nella colonna d'acqua a diverse profondità





Il particolato in sospensione

2. Trappole di sedimentazione (sistema integratore nel tempo)

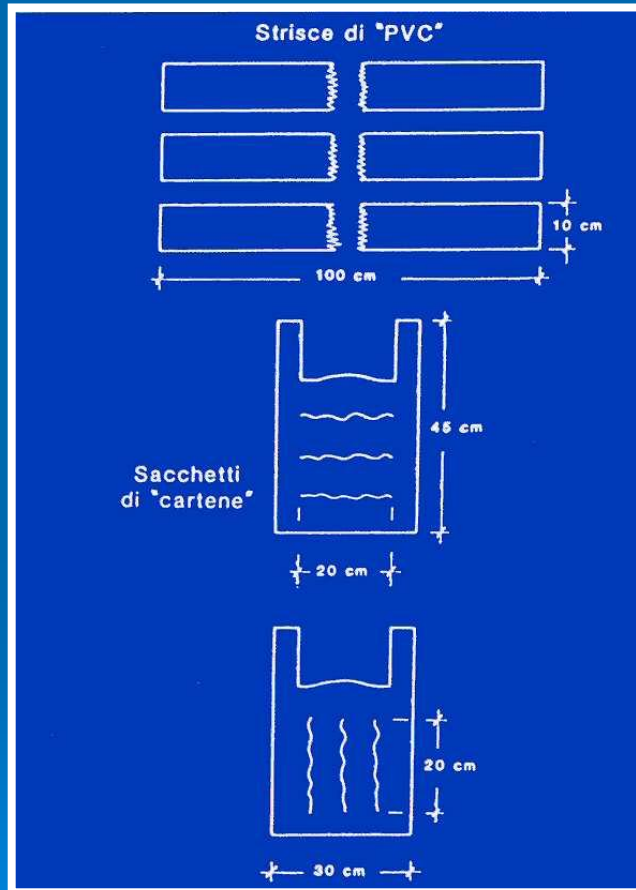
Svantaggi ed accorgimenti:

- Flussi orizzontali: turbolenza, campionamento di singole frazioni, perdita del materiale
- Posizionata ad una certa altezza dal fondo dove può esserci risospensione dei sedimenti
- Degradazione della sostanza organica sul fondo della trappola per sviluppo delle popolazioni batteriche
- Introduzione di organismi zooplanctonici con produzione di *fecal pellets* (sovrastima del carbonio organico)



3. Sacchetti di cartene (sistema integratore nel tempo)

- Raccolta possibile anche nel caso di modesto incremento del livello idrometrico del fiume.
- Efficace in corpi d'acqua con velocità di corrente modeste ed in assenza di un importante trasporto di fondo.
- Svantaggi: no variabilità verticale, ondeggiamento e sottostima del flusso, arricchimento della frazione grossolana, possibili perdite di materiale nel recupero



da protocollo ANPA (1995)

Esempio di operatività in un corso d'acqua medio:

8 campionatori nel tratto terminale dell'asta fluviale. La durata del campionamento suggerita non dovrebbe essere inferiore a 6 giorni con periodicità trimestrale.

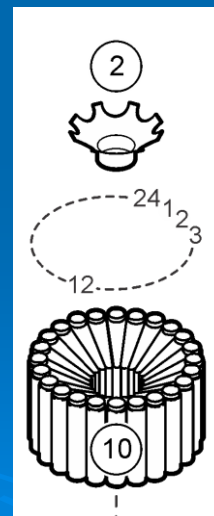
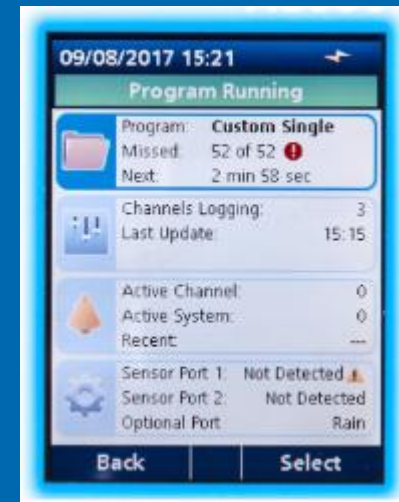
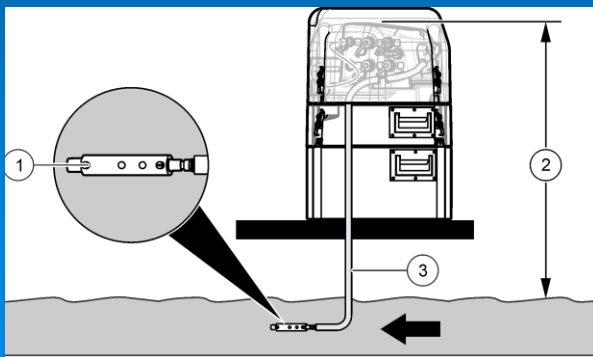
4. Campionatore automatico (sistema istantaneo o integrato nel tempo)

Costituito da 3 sezioni:

1. Pompa peristaltica + tubo di gomma
2. carosello di contenitori (numero massimo di 24) di polietilene o vetro ($0.35-2.3 \text{ dm}^3$)
3. parte elettronica con display che consente di programmare la campionatura ed i tempi di raccolta

Osservazioni:

- trattare il campione quanto prima
- possibile flocculazione all'interno dei contenitori

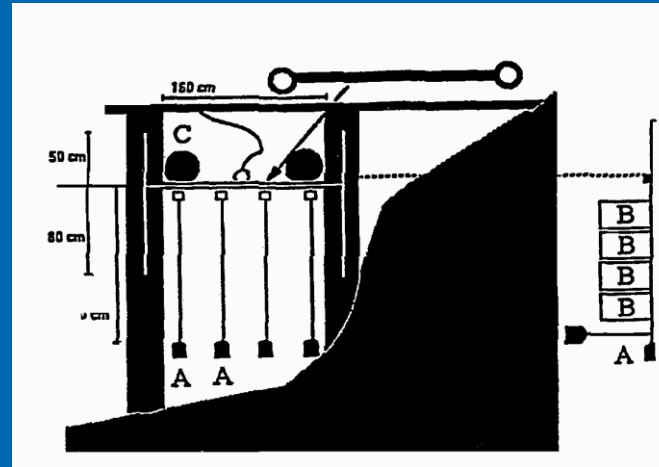


Il particellato in sospensione

5. Fogli di acetato (sistema integratore nel tempo)



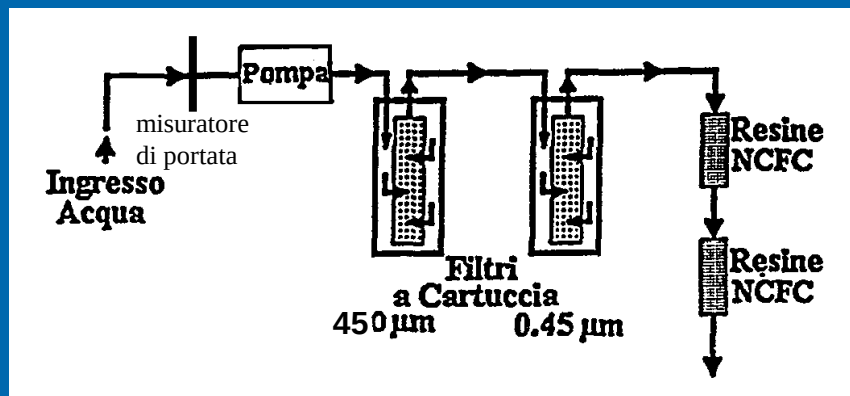
Sistema applicato ad una vasca di raccolta esterna



A = aste in acciaio inox, B = fogli di acetato

- 4 fogli di acetato di poliestere trasparenti
- sistema in operatività per qualche settimana (idrodinamismo e profondità moderata)
- raccolta di *periphyton* e del particolato ad esso associato → essiccazione → analisi
- determinazione delle specie chimiche in differenti punti della colonna d'acqua, associati al *periphyton* e/o alla frazione minerale da esso trattenuta.

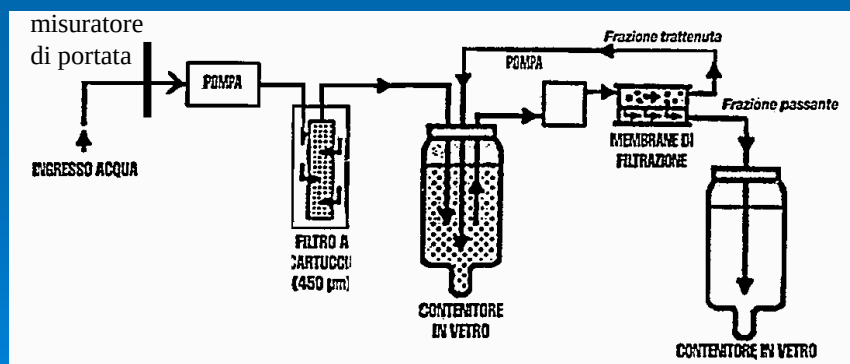
6. Sistema di filtrazione a flusso perpendicolare...



NCFC: ammonio esacianocobalto ferrato supportato da gel di silice

- Rapida raccolta e concentrazione delle specie radioattive (es. ^{137}Cs) disciolte ed associate al particolato
- Trattamento *in situ* di elevati volumi d'acqua (100-200 litri/ora)

...o tangenziale



- La frazione solida è concentrata in fase liquida senza che aderisca alle membrane di filtrazione
- Necessità di effettuare determinazioni radiochimiche e/o chimico-fisiche sulla frazione solida sospesa, oltre che su quella liquida.

Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Strategie di campionamento

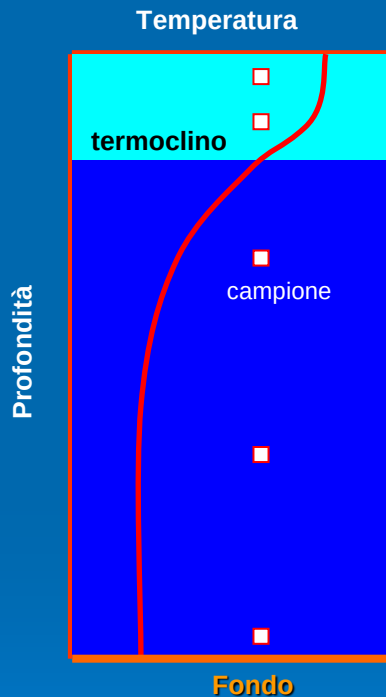
Sono in relazione agli scopi dell'indagine specifica:
ricerca o controllo?

La programmazione di un campionamento è in funzione di:

- obiettivi prefissati
- conoscenze esistenti
- costi

N.B! Importanza dei dati di “contorno” a corredo dell'informazione principale (temperatura, conducibilità, ossigeno disciolto, ecc.)

Le modalità possono variare molto a seconda della tipologia del corpo idrico: la situazione più complessa è costituita dagli ambienti di transizione (lagune, estuari)!



Tecniche di indagine del particolato in sospensione:

Conservazione del campione

- Etichettatura: località, sigla, numero del campione, data e ora del prelievo, profondità del corpo d'acqua ed ogni altra informazione necessaria.
 - Conservazione dei campioni al buio e refrigerati a +4°C → inibire la fotosintesi nelle microalghe e limitare lo sviluppo di colonie batteriche → degradazione o alterazione della sostanza organica
 - Ulteriori accorgimenti (es. acidificazioni) devono essere attentamente vagliati in funzione delle analisi (mineralogiche, dimensionali, chimiche ecc.) preventivate
- ↓
- Consultare la normativa e le metodiche previste!



Cause di alterazione del campione dovute a:

- chiusura imperfetta del contenitore
- cessione di sostanze da parte del contenitore
- instabilità dell'analita nel tempo
- imperfetta pulizia del contenitore
- attività biologiche
- cambiamenti dello stato fisico di alcune sostanze

Tecniche di indagine del particolato in sospensione:

Conservazione del campione

Conservanti e contenitori per prevenire l'alterazione dei campioni di acque di scarico o naturali.

Metodo di conservazione	Azione	Materiale	Parametri
Refrigerazione a 4°C	Inibizione dell'attività batterica.	Polietilene	Alcalinità, acidità, pH, formaldeide, silice, solfiti, aldeidi, materiali in sospensione, boro.
		Vetro	Odore, BOD, COD, pesticidi clorurati e fosforati.
		Vetro scuro	Cloro, colore, materiale biologico
Acidificazione con HNO_3	Solubilizzazione dei metalli e limitazione dei fenomeni di adsorbimento	Polietilene	Metalli.
Acidificazione con H_2SO_4	Inibizione dell'attività batterica e formazione di sali con le basi organiche.	Vetro	Grassi e oli, carbonio organico totale.
Aggiunta di NaOH fino a pH =11	Formazione di sali con composti volatili	Polietilene	Cianuri, cloruri, fluoruri
Aggiunta di HgCl_2	Inibizione dell'attività batterica.	Vetro o polipropilene	Nitriti, nitrati, ammonio.

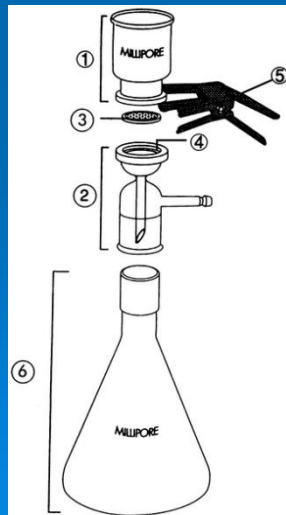
Le modalità di conservazione e di trasporto raccomandate ed i tempi di conservazione sono indicate dalla normativa vigente.



Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Metodiche di concentrazione del particolato

1. Sistema di filtrazione in laboratorio del particolato in sospensione

- Sotto pressione o sotto vuoto attraverso una membrana di porosità nota convenzionalmente $0.45 \mu\text{m}$).
- 4 tipi di filtro: filtri con **membrana di esteri di cellulosa (Millipore)**, filtri in policarbonato perforati (Nucleopore), filtri in **fibra di vetro (Whatman)** e filtri in carte speciali.
(analisi chimiche, analisi ponderale e C organico)

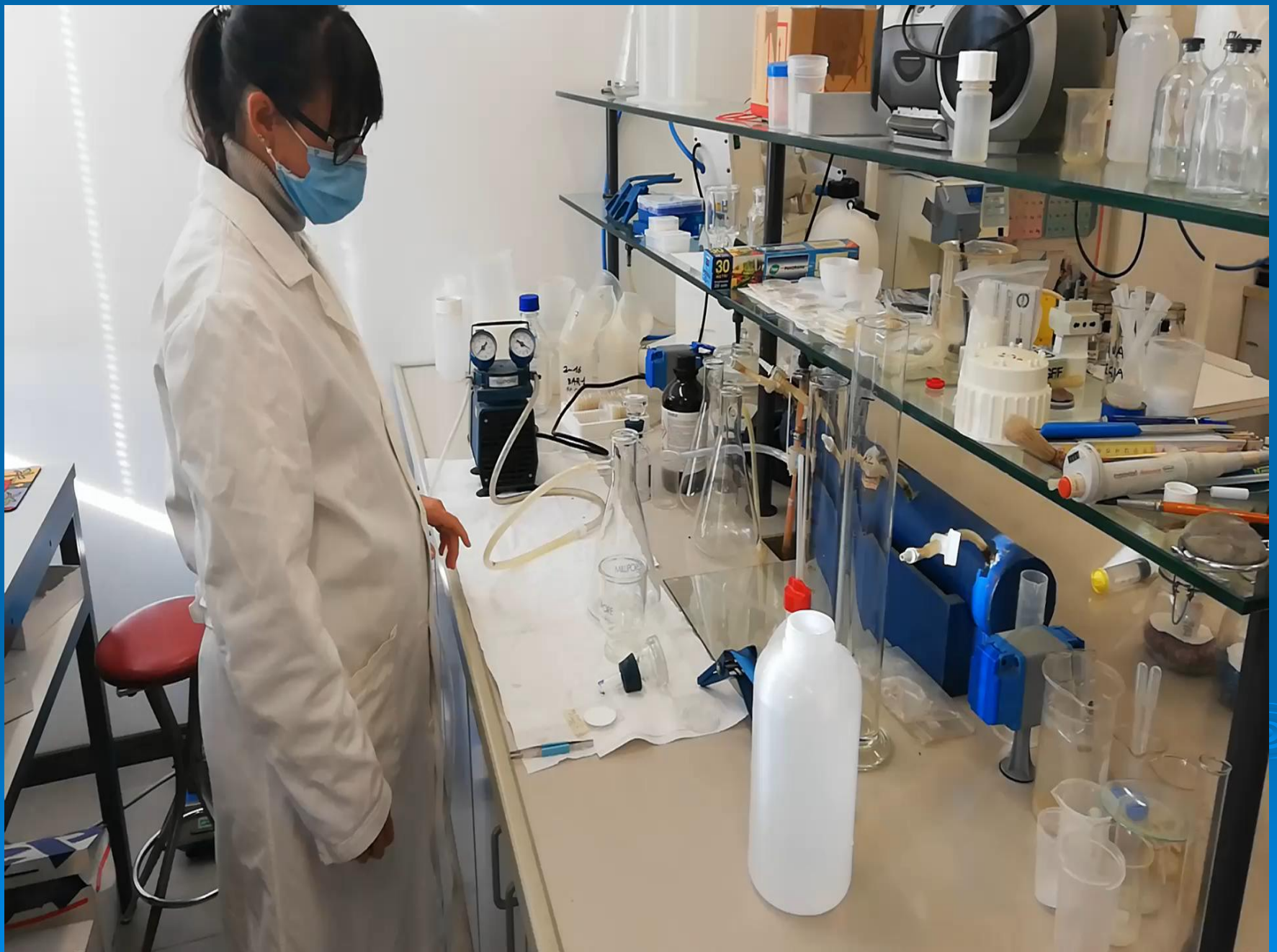


2. Concentrazione tramite centrifuga

3. Ultrafiltrazione (tra 0.05 e $0.01 \mu\text{m}$)

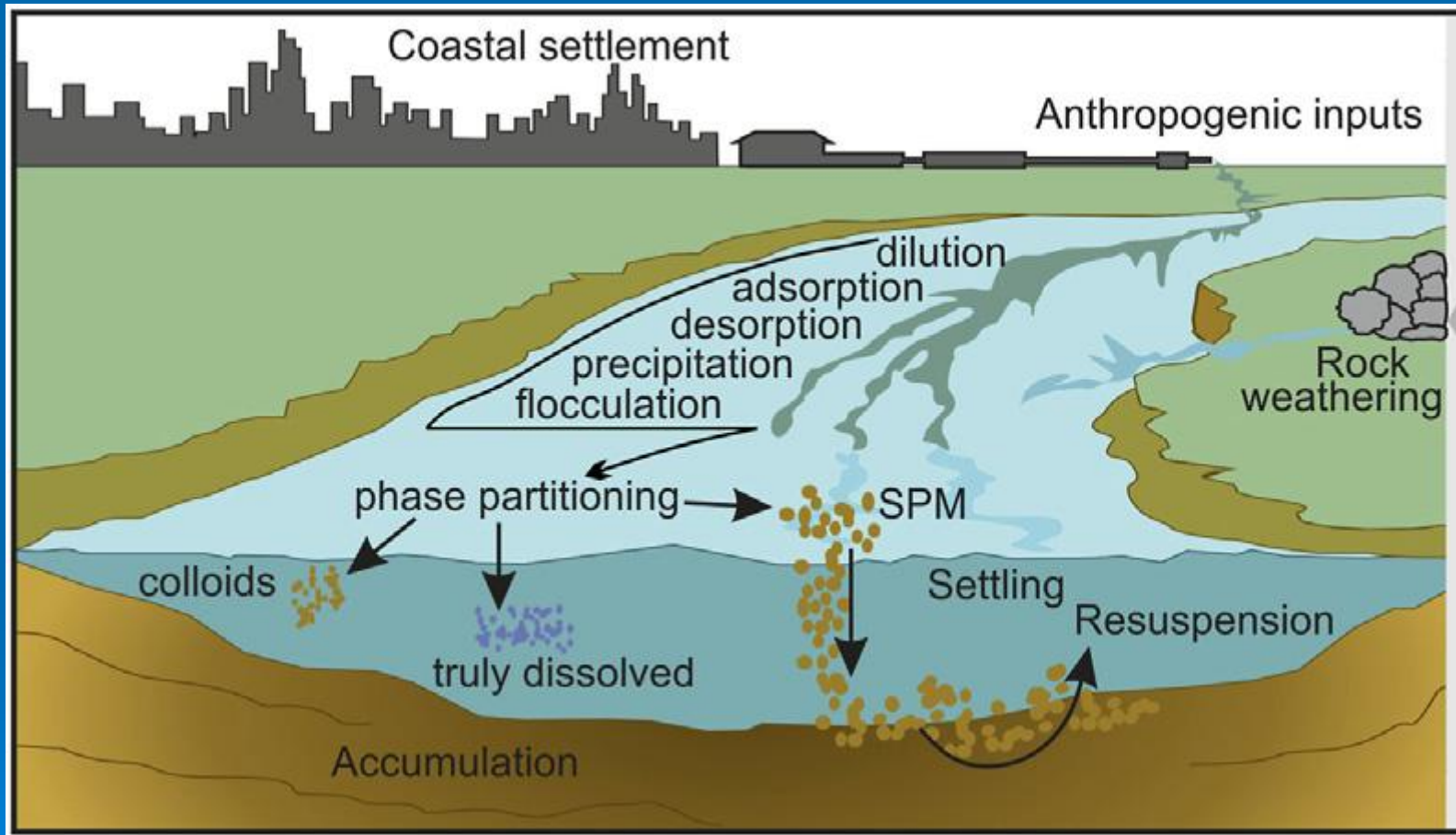


Il particolato in sospensione



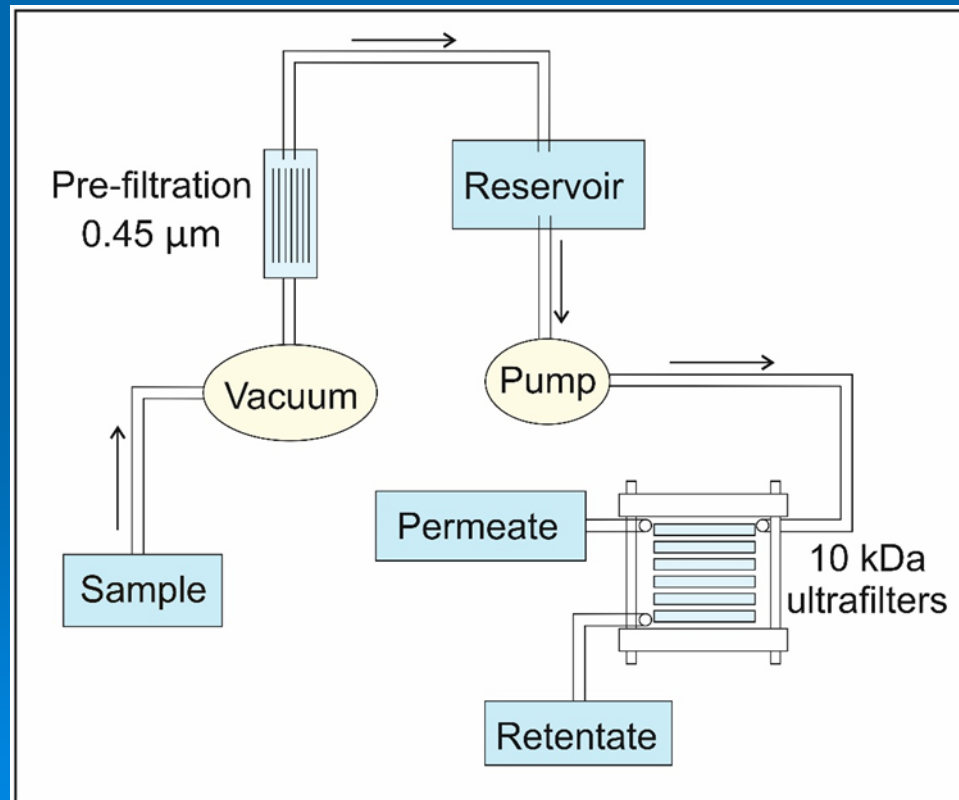
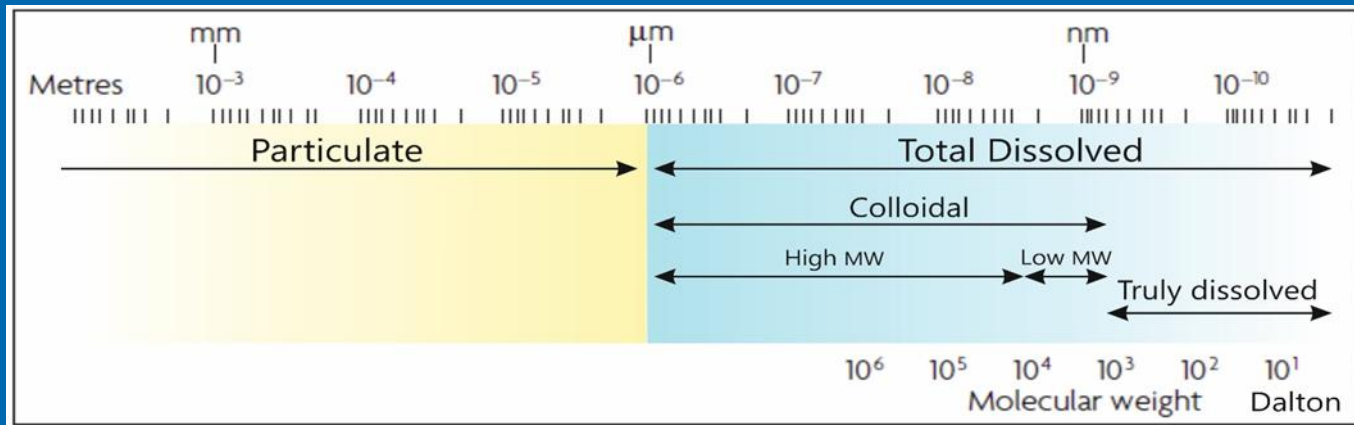


Trace element occurrence and phase partitioning among suspended particulate matter, colloidal material and the truly dissolved fraction in estuarine environments



From Pavoni et al., 2020 Chemosphere

METHODS – SIZE FRACTIONATION



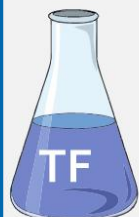
10 kDa $\approx$ 3.2 nm $\varnothing$

Il particolato in sospensione

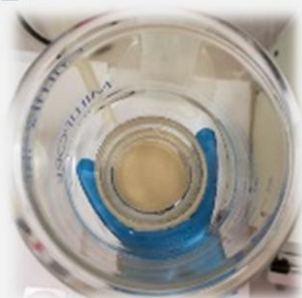
METHODS – SIZE FRACTIONATION

PRE-FILTRATION

0.45 µm filters



TOTAL
FILTERABLE
< 0.45 µm



ACID DIGESTION



> 0.45 µm

SPM

SUSPENDED
PARTICULATE
MATTER

HNO₃ HCl (3:1)
Microwave system

ULTRAFILTRATION



Ultrafiltration membrane
Cut-off = 10 kDa
Recirculation mode
CF = 60



RETENTATE
0.45 µm – 10 kDa



PERMEATE
< 10 kDa

$$X_{\text{coll}} = \frac{C_{\text{rx}} - C_{\text{px}}}{\text{CF}}$$

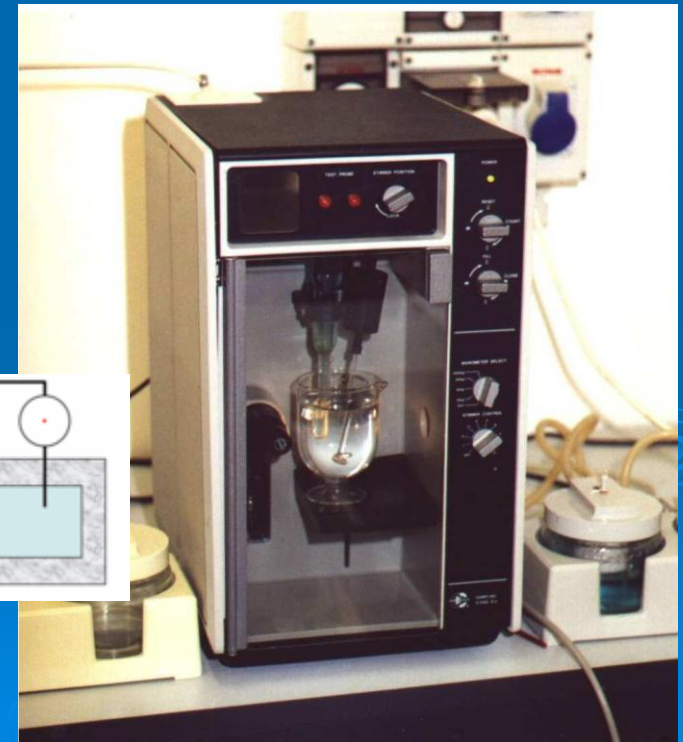
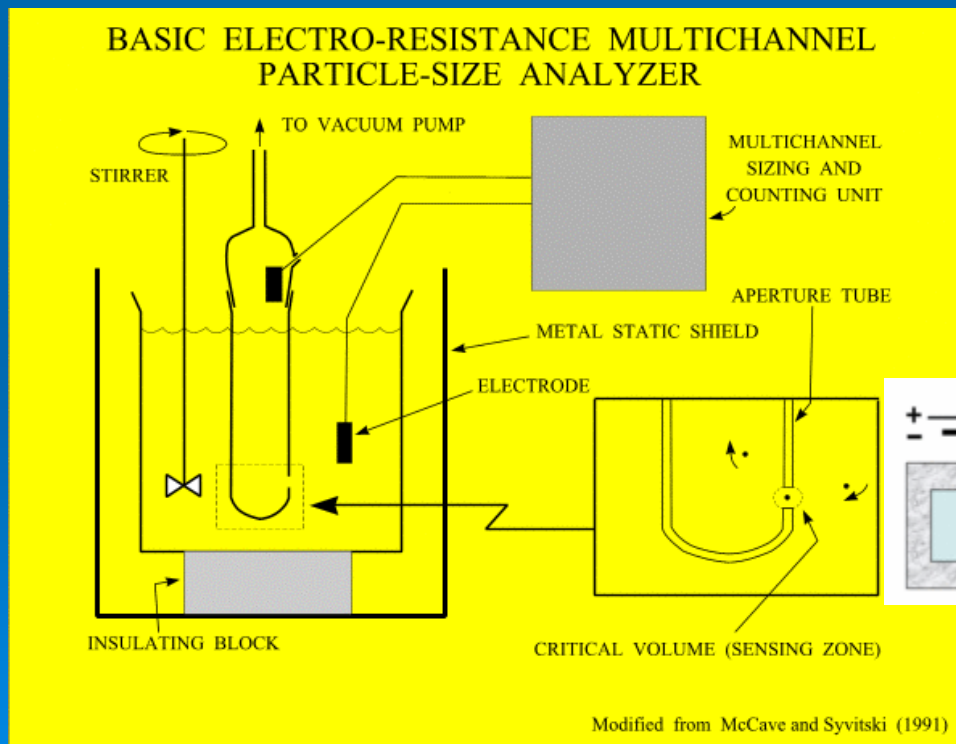
X_{coll} : colloidal concentration of a chemical compound

C_{rx} and C_{px} concentrations of the chemical compound «X» in the retentate and permeate solutions

Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Analisi dimensionale del particolato in sospensione

1.a Coulter Counter

- Potenzialmente permette di indagare range dimensionali compresi tra 0.4 e 1000 μm (reale tra 2 e 50 % del $\varnothing$ del capillare), consentendo la determinazione del volume (o il numero) di particelle disperse in un liquido conduttivo (che filtrato rappresenta il “bianco”).

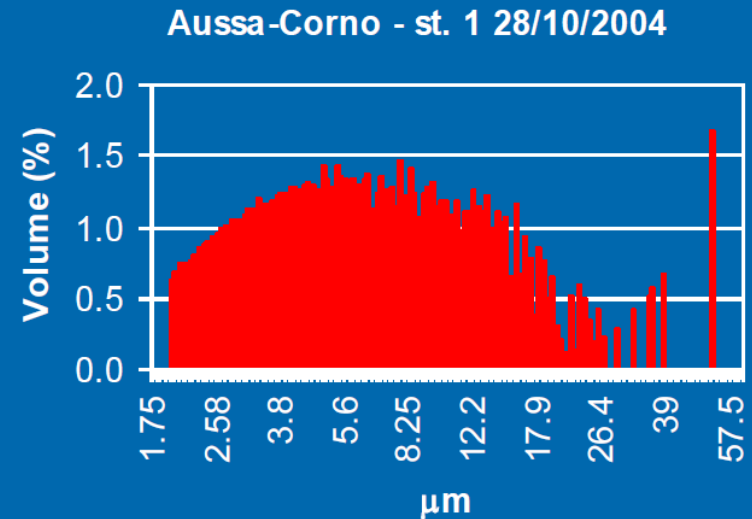


Tecniche di indagine del particolato in sospensione:

Analisi dimensionale del particolato in sospensione

1.b Coulter Counter

- L'indubbio vantaggio è quello di poter effettuare una accurata analisi granulometrica su quantità esigue di materiale presenti naturalmente negli ambienti acquatici (pochi mg/l).



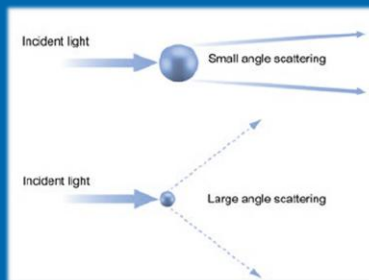
- 256 canali corrispondenti ad intervalli dimensionali in μm o unità phi
- Risultati espressi in volume percentuale o numero di particelle

Tecniche di indagine del particellato in sospensione:

Analisi dimensionale del particellato in sospensione

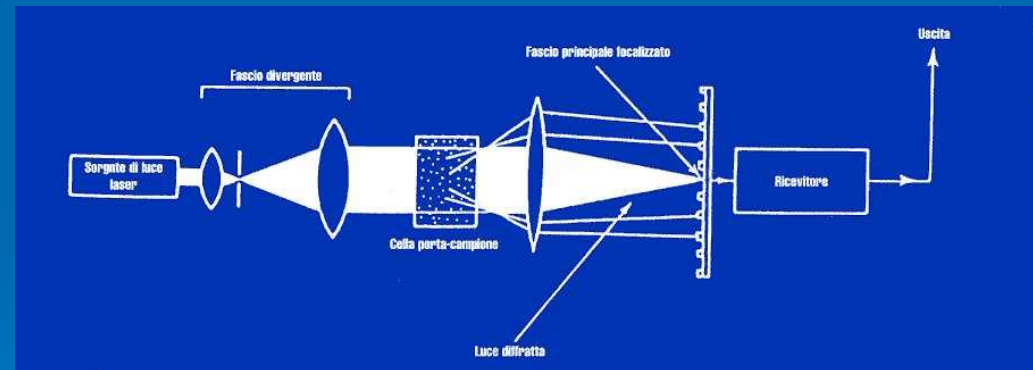
2. Laser diffraction (Malvern Mastersizer)

- Un raggio di luce, da una sorgente laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) attraversa una sospensione e un rilevatore registra la distribuzione angolare della luce diffratta che aumenta al diminuire delle particelle



Vantaggi:

- Metodo assoluto (no calibrazione)
- Ampio intervallo d'analisi: $2000\text{-}0.02 \mu\text{m}$
- Spray, sospensioni, polveri asciutte
- Tempo analisi = 1 minuto
- Non distruttiva → recupero del campione
- Elevata riproducibilità



- I risultati analitici vengono restituiti in intervalli di classi di 0.33ϕ , in termini di diametri di sfera con superficie equivalente a quella del granulo

Tecniche di indagine del particolato in sospensione:

Alcune tecniche di analisi composizionale sul particolato

Analisi chimiche: alcuni accorgimenti e problematiche

- Scambi (assorbimento e cessione) tra filtro, apparato di filtrazione e soluzione
 - Lavaggio preventivo con soluzioni acide
 - Filtrazione sotto pressione (2-3 atm): aumenta la resa e la quantità di SPM
 - Lavaggio finale del filtro non sempre conveniente
 - Scelta del filtro sulla base della componente da analizzare e sul tipo di determinazione analitica
 - Le tecniche distruttive (mineralizzazione), per la determinazione dei metalli prevedono la dissoluzione completa del particolato raccolto sui filtri prima dell'analisi → filtro inerte o solubile !
-
- L'insieme delle condizioni al contorno influenza pesantemente la precisione dell'analisi chimica del particolato (peso del filtro, campione d'acqua eterogeneo)

1. Preparazione del campione

- Il campione (mg di materiale solido) viene **essiccato, omogeneizzato e sigillato** in una capsula di **stagno o argento (C organico)**.

2. Combustione flash

- La capsula viene introdotta nel **reattore di combustione** ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- In presenza di **ossigeno puro**, gli elementi si trasformano in gas:



3. Riduzione

- I gas attraversano il reattore di riduzione (rame).
- Conversione di $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$ e rimozione di O_2 residuo.

4. Trasporto

- I gas vengono trasportati da un flusso di elio (He), gas vettore inerte.
- Mantiene il sistema a pressione e portata costante.

5. Separazione cromatografica

- I gas si separano in una colonna GC mantenuta a temperatura controllata.
- L'uscita temporale distingue CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 , ecc.

6. Rivelazione (TCD)

- Il rivelatore a conducibilità termica (TCD) misura ciascun gas separato.
- Il segnale è proporzionale alla quantità di elemento nel campione.

7. Analisi dati (EAS32)

- Il software EAS32 elabora i segnali TCD.
- Confronta con standard $\rightarrow$ calcola % C, % H, % N, % S

**Tecniche di indagine
del particolato in
sospensione:**

analisi di C, H, N e S



ECS 4010
Elemental Combustion System, Costech