

Alessandro Aiuppa, Gaetano Dongarrà, Daniela Varrica (Dipartimento di Chimica e Fisica della Terra (CFTA), Università di Palermo)

Fabrice Monna (Geosol, CST, Univ. de Bourgogne, Dijon, Francia)

Giuseppe Sabatino (Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Messina)

Livelli di piombo nel particolato atmosferico dei centri urbani della Sicilia

Le differenti fonti che contribuiscono al contenuto di piombo nel particolato atmosferico di alcune città della Sicilia sono state discriminate mediante l'utilizzo di opportuni marker chimici: il rapporto Pb/Br ed i rapporti isotopici del piombo. I rapporti Pb/Br osservati nel particolato atmosferico risultano prossimi al rapporto tipico presente nelle benzine. I dati isotopici confermano il limitato contributo crostale rispetto a quello proveniente dal traffico autoveicolare e mettono in evidenza come in alcune aree sia particolarmente significativo anche il contributo delle attività industriali. Viene inoltre presentata la correlazione esistente fra i contenuti di piombo e antimonio, come risultato delle attività antropiche



Alessandro Aiuppa

Introduzione

Il piombo è uno degli elementi in traccia più significativi del particolato atmosferico, in ragione sia dell'abbondanza sia della sua tossicità. L'inibizione di alcuni processi enzimatici, della formazione dei globuli rossi, e l'instaurarsi di danni permanenti al sistema nervoso e renale, costituiscono alcuni degli effetti sull'organismo umano causati dalla sua presenza nell'ambiente.

Il piombo, come altri metalli in traccia, viene immesso nell'ambiente da diverse fonti e viene disperso e ridepositato nei differenti comparti ambientali attraverso vari meccanismi. Stime relative agli anni '70 (Lantzy e Mackenzie, 1979) indicavano in $20 \cdot 10^5 \text{ t a}^{-1}$ la quantità totale di piombo immessa nell'atmosfera dalle attività antropiche (F_a). Le emissioni di piombo da fonti

naturali (F_n), calcolate dagli stessi autori, risultano notevolmente più basse ($5 \cdot 10^3 \text{ t a}^{-1}$). Nriagu (1989) ha fornito le stime, ad oggi ritenute più attendibili, per gli anni ottanta ($F_a = 3,3 \cdot 10^5 \text{ t a}^{-1}$; $F_n = 1,2 \cdot 10^4 \text{ t a}^{-1}$). Sulla base di questi ed altri dati, le elevate con-

centrazioni di piombo misurate in stazioni remote, quali l'Antartide e la Groenlandia (Zoeller *et al.*, 1974), nei ghiacci, nelle nevi recenti e negli oceani, vengono generalmente attribuite alla modifica del bilancio geochimico del piombo in atmosfera ad

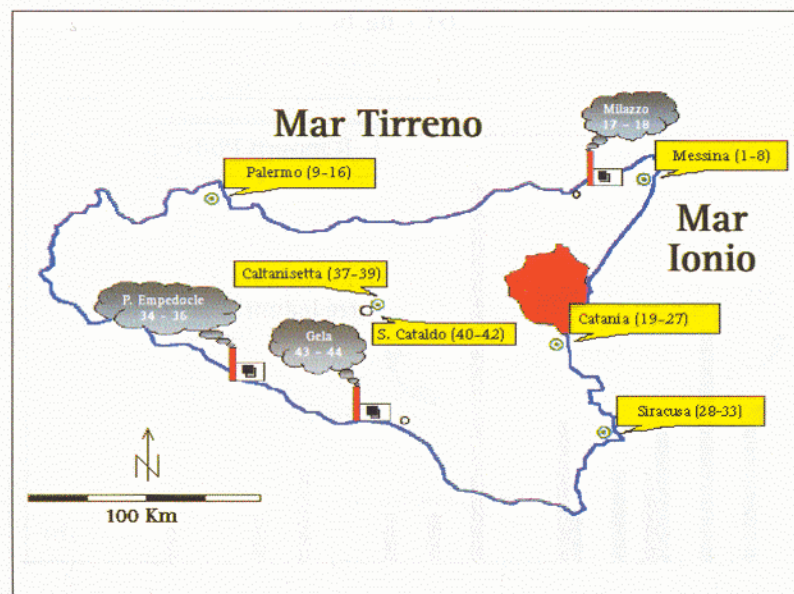


Fig. 1 - Ubicazione dei siti di campionamento. In parentesi i numeri sequenziali dei campioni analizzati.

opera delle attività umane e, in particolare, dalla combustione delle benzine. Tuttavia, per effetto della recente riduzione del contenuto massimo di piombo nelle benzine, da 0,4 a 0,15g l⁻¹, le emissioni da parte delle attività umane sono notevolmente diminuite. Thomas *et al.* (1997) stimano che le emissioni antropiche di piombo si siano ridotte nel 1995 a 5*10⁴ t a⁻¹. Nelle aree urbanizzate il piombo rimane comunque un costituente importante del particolato atmosferico. Scopo del presente lavoro è l'identificazione dell'origine del piombo, presente negli aerosol prelevati in siti urbani ed industriali della Sicilia, mediante l'u-

tilizzo di opportuni markers chimici: il rapporto Pb/Br ed i rapporti isotopici del piombo. Viene anche presentata la correlazione esistente fra il contenuto di piombo e di antimonio, come risultato delle attività antropiche.

Aree studiate, materiali e metodi
 Nel periodo 1995-1998 sono stati raccolti 43 campioni di materiale particolato in cinque città della Sicilia (Palermo, Catania, Messina, Caltanissetta, Siracusa) ed in prossimità di tre rilevanti siti industriali (Gela, Milazzo, Porto Empedocle); (Fig. 1). Il campionamento delle polveri è stato effettuato mediante i convenzionali metodi di aspirazione a

flusso controllato su membrane filtranti Sartorius in esteri misti di cellulosa (diametro 47 mm; porosità 0,2 µm). In particolare, per alcuni campionamenti è stato usato un campionatore di polveri Tecora Bravo H2, operante ad un flusso costante di 25 L m⁻¹ per 24 ore ed equipaggiato con un sistema di controllo automatizzato. Analogo metodo di campionamento è stato utilizzato nel prelievo dei campioni forniti dagli Enti preposti al controllo ambientale (Comuni e Province Regionali). I campioni di particolato destinati all'analisi al microscopio elettronico (SEM LEO 420) sono stati raccolti su supporto di fiberglass. Il piombo è stato analizzato in ICP-MS dopo attacco dei filtri con miscela acida (HNO₃-HF-HClO₄). I risultati ottenuti tengono conto delle correzioni per il bianco dei filtri e dei reagenti adoperati. Le analisi in attivazione neutronica (Br, Sb, Sc) sono state effettuate dalla Activation Laboratory Ltd, Ontario. Per la determinazione dei rapporti isotopici del piombo è stata seguita la procedura descritta in Monna *et al.* (1997).

Risultati e discussione

Composizione del particolato

Nei campioni analizzati, il contenuto di piombo varia nell'intervallo 26-770 ng m⁻³. Gli aerosol dei centri urbani possiedono concentrazioni di piombo mediamente più elevate (intervallo: 82-770 ng m⁻³; media: 236 ng m⁻³) di quelli raccolti in prossimità dei siti industriali (intervallo: 26-130 ng m⁻³; media: 47 ng m⁻³). È tuttavia necessario puntualizzare che l'esiguità nel numero di campioni raccolti e la loro non rappresentativa distribuzione spaziale e temporale, non consente interpretazioni riguardo la qualità dell'aria nei siti investigati e, dunque, le considerazioni di carattere sanitario rimangono al di fuori degli scopi prefissati per questa indagine. È ampiamente accertato, infatti, che la quantità di elementi chi-

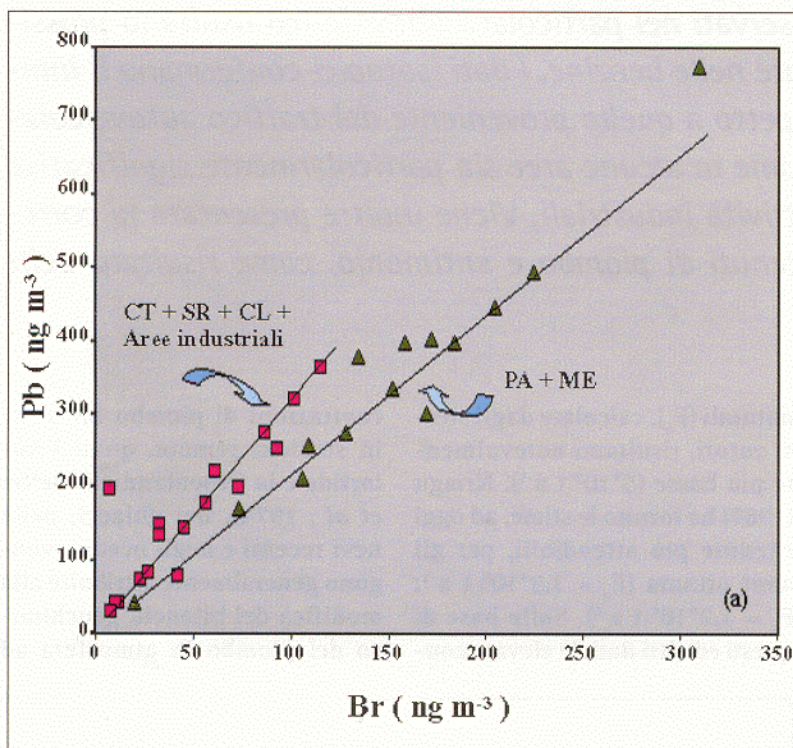
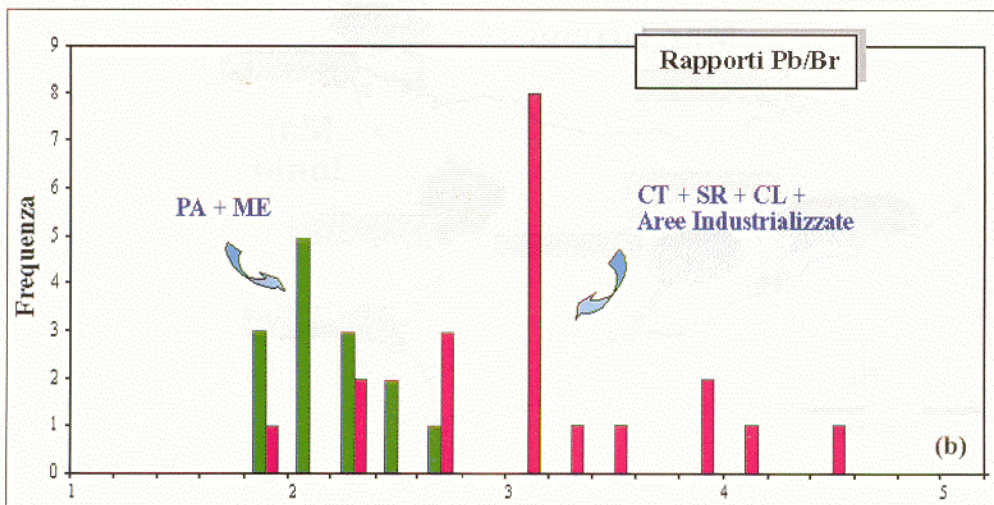


Fig. 2 - Correlazioni fra le concentrazioni di Pb e Br nei campioni analizzati (a); distribuzione di frequenza del rapporto Pb/Br (b).



mici nel particolato atmosferico è funzione delle condizioni meteorologiche (temperatura, umidità, stratificazione dell'atmosfera, direzione e velocità del vento) e delle specifiche caratteristiche del sito di campionamento (localizzazione del punto di campionamento rispetto alle potenziali sorgenti di emissione, intensità del traffico veicolare, tipo dei veicoli circolanti). Nonostante queste limitazioni, alcune considerazioni rimangono ancora possibili. In primo luogo è interessante notare come, per il piombo, in nessuno dei campioni di particolato atmosferico si ecceda il limite di concentrazione in atmosfera ($2 \mu\text{g m}^{-3}$) fissato dalle normative vigenti. Nel caso dell'area urbana di Messina è utile confrontare i dati ottenuti con quelli riportati in Di Pietro *et al.* (1994) e Squeri *et al.* (1992), relativi allo stesso sito di campionamento (una delle principali arterie viarie della città). Le concentrazioni di piombo nei cinque campioni di Messina risultano comprese nell'intervallo $273\text{--}445 \text{ ng m}^{-3}$. Di Pietro *et al.* (1994) e Squeri *et al.* (1992) riportano, per l'anno 1991, concentrazioni di piombo notevolmente più elevate, con un valore

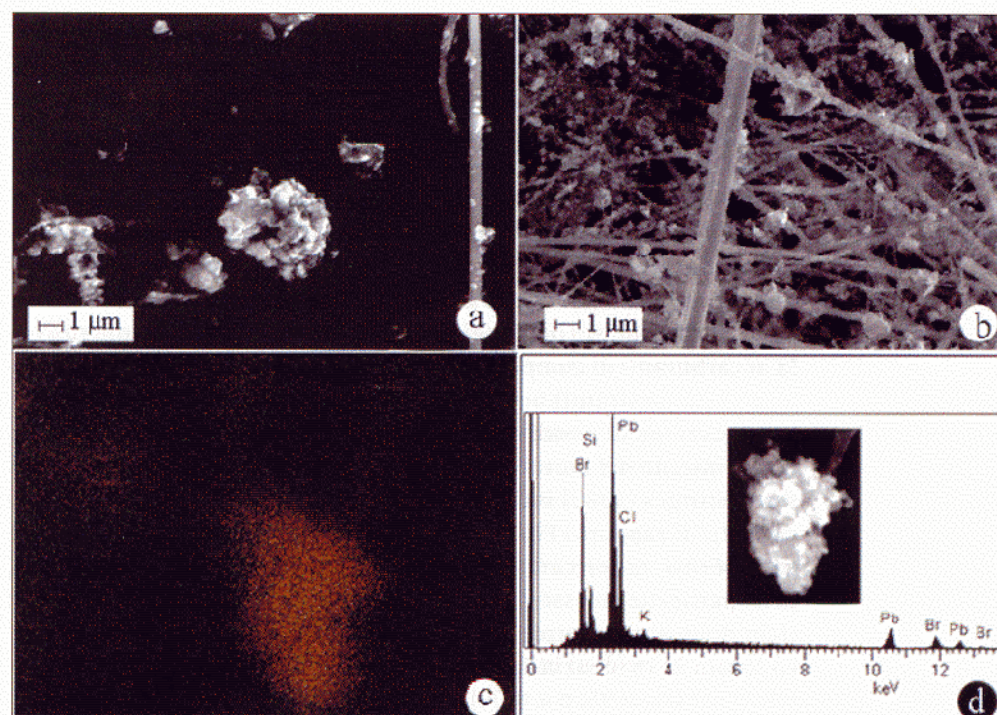


Fig. 3 - Osservazioni al SEM. Particella con struttura a rosetta ricca in piombo (a); Fibre del filtro incrostate dal materiale particolato (b); Analisi EDX. Mappa di distribuzione del Pb (c); Analisi qualitativa di una particella contenente piombo (d).

medio di $1880 \pm 0,73 \text{ ng m}^{-3}$ per il periodo invernale (Ottobre-Marzo) e di $1080 \pm 0,36 \text{ ng m}^{-3}$ per il periodo Aprile-Settembre. Analogamente, il contenuto medio ($1200 \pm 0,2 \text{ ng m}^{-3}$) di piombo rilevato nel 1993 nel particolato atmosferico dell'area urbana di Catania da Percolla *et al.* (1994) si colloca significativamente al di sopra dell'intervallo di valori da noi ottenuto per la stessa città ($77\text{--}362 \text{ ng m}^{-3}$). In generale, le concentrazioni di

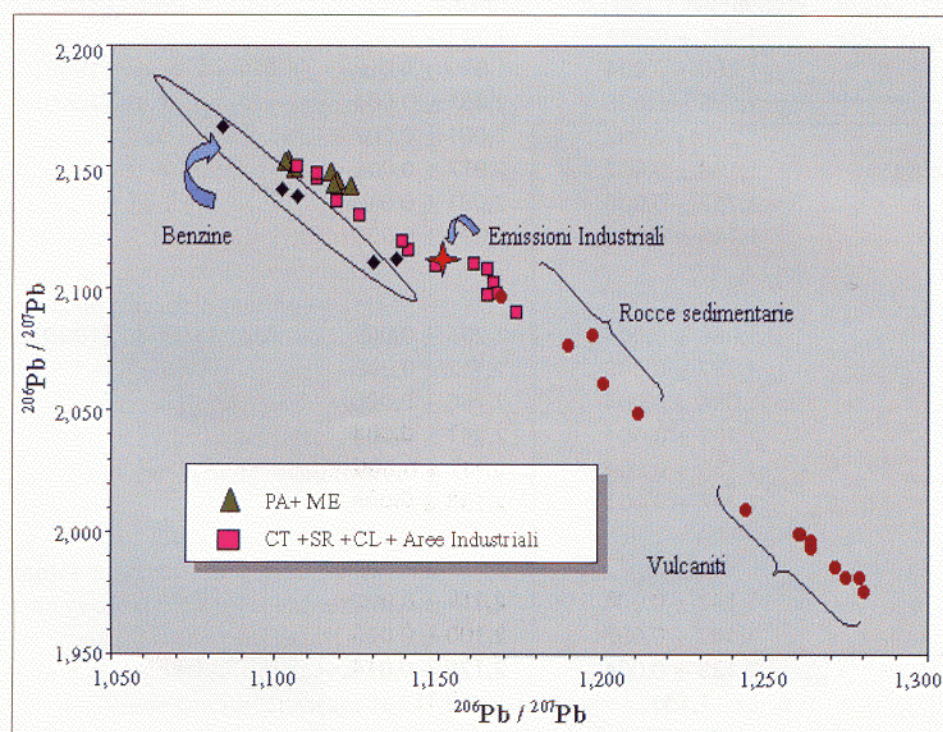
piombo osservate durante questa indagine risultano più basse di quelle misurate negli ultimi due decenni in altre aree urbane italiane e riflettono la diminuzione delle emissioni antropiche di piombo.

I fattori di arricchimento del piombo, calcolati rispetto alla composizione media della crosta (Zoeller *et al.*, 1974), suggeriscono che questo elemento è fortemente arricchito nel particolato atmosferico (fino a 1500 volte)

ed è quindi possibile affermare che il contributo crostale ai livelli di piombo in aria risulta di trascurabile entità. Individuare le fonti antropiche in grado di giustificare l'arricchimento osservato ed, eventualmente, caratterizzarle da un punto di vista chimico ed isotopico riveste un interesse sia scientifico sia per le attività di controllo ambientale.

L'associazione piombo-bromo
Il rapporto Pb/Br è

Fig. 4 - Rapporti isotopici del piombo nei campioni di aerosol analizzati. Vengono riportati per confronto i valori osservati nelle rocce, benzine ed insediamenti industriali.

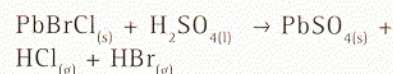


stato spesso utilizzato negli studi di carattere ambientale come indicatore dell'origine del piombo nell'atmosfera (Sturges e Harrison, 1986; Dongarrà e Varrica, 1998; Monna *et al.*, 1999). Piombo e bromo sono comunemente associati nelle particelle prodotte dalla combustione delle benzine, come risultato dell'aggiunta ai carburanti di composti bromurati (sequestranti) per ridurre la formazione di ossidi di piombo all'interno del motore. Harrison e Sturges (1983) indicano in circa 2,7 il rapporto Pb/Br (noto come *Ethyl ratio*) caratteristico delle particelle emesse dagli scarichi delle autovetture.

La figura 2a evidenzia l'alta correlazione ($r = 0,95$, $p < 0,05$) esistente fra i contenuti di piombo e bromo nei campioni analizzati. Nell'ambito di questa tendenza generale sono tuttavia distinguibili due allineamenti lievemente differenti, riferibili rispettivamente all'insieme dei campioni provenienti dalle città di Palermo e Messina ed a quello dei campioni provenienti dagli

altri siti. L'esistenza di due differenti gruppi di campioni si evince, inoltre, dalla distribuzione bimodale dei rapporti Pb/Br (Fig. 2b). In particolare, i campioni provenienti dalle città di Palermo e Messina, presentano valori più bassi e prossimi all'*Ethyl ratio* ($Pb/Br = 1,8-2,8$, media 2,3), suggerendo come la combustione delle benzine costituisca la sorgente predominante di piombo nell'atmosfera di queste città. Data la vicinanza alla costa di entrambi questi siti, l'eccesso di bromo rispetto all'*Ethyl ratio* è presumibilmente legato alla presenza di particelle derivanti dallo spray marino, caratterizzate da rapporti Pb/Br molto bassi ($\sim 10^{-7}$). D'altra parte, le particelle campionate nelle città della Sicilia orientale (Catania e Siracusa) e nei siti industriali sono caratterizzate da rapporti più alti ($Pb/Br = 2,7-4,5$; media 3,2). In accordo con quanto suggerito da alcuni autori (Sturges e Harrison, 1986), è possibile spiegare questi ultimi risultati assumendo che le particelle emesse dagli scari-

chi autoveicolari interagiscono con particelle acide (H_2SO_4 e NH_4HSO_4), prodotte dall'ossidazione fotochimica della SO_2 , secondo reazioni del tipo:



Questo processo, provocando la perdita di bromo come HBr (gas), determina rapporti Pb/Br più elevati del valore caratteristico nelle benzine. Il verificarsi di un tale processo appare più probabile in prossimità dei siti industriali, dove si registrano normalmente concentrazioni di SO_2 notevolmente al di sopra dei valori di fondo.

L'associazione Pb-Br nelle particelle emesse dalle attività antropiche è ulteriormente confermata dalle osservazioni effettuate al microscopio elettronico (Fig. 3). Al SEM, le particelle appaiono come incrostazioni di forma irregolare, generalmente di dimensioni micrometriche. Spesso le particelle sono aggregate in clusters concentrici a forma di

Tab. 1 - Rapporti isotopici del piombo nelle rocce, benzine e ceneri industriali.

	$^{208}Pb/^{207}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$	Note bibliografiche
Rocce			
Vulcaniti (Etna)	1,240-1,280 media 1,260	1,95-2,05 media 2,088	Carter e Civetta (1977)
Scorie (Etna)	$1,211 \pm 0,004$ $1,260 \pm 0,004$	$2,043 \pm 0,005$ $1,999 \pm 0,010$	Monna <i>et al.</i> (1999)
Calcarenite Agrigento	$1,198 \pm 0,005$	$2,061 \pm 0,004$	Alaimo <i>et al.</i> (2000)
Calcarenite Palermo	$1,200 \pm 0,002$	$2,061 \pm 0,007$	"
Calcere Mesozoico Siracusa	$1,190 \pm 0,002$	$2,077 \pm 0,006$	"
Flysh Numidico	$1,197 \pm 0,006$	$2,081 \pm 0,010$	"
Calcere Monti di Palermo	$1,169 \pm 0,005$	$2,097 \pm 0,008$	"
Benzine			
AGIP	$1,066 \pm 0,004$	$2,205 \pm 0,009$	Monna <i>et al.</i> (1999)
SHELL	$1,137 \pm 0,006$	$2,112 \pm 0,008$	"
IP	$1,084 \pm 0,004$	$2,166 \pm 0,006$	"
API	$1,102 \pm 0,004$	$2,141 \pm 0,008$	
ESSO	$1,130 \pm 0,004$	$2,111 \pm 0,006$	
ERG	$1,107 \pm 0,003$	$2,138 \pm 0,008$	
Ceneri Industriali			
Termini I. (PA)	$1,147 \pm 0,003$	$2,113 \pm 0,009$	
Milazzo (ME)	$1,167 \pm 0,007$	$2,100 \pm 0,025$	
Milazzo (ME)	$1,139 \pm 0,004$	$2,126 \pm 0,014$	
media	1,151	2,113	

rosetta (Fig. 3a), delle dimensioni di circa 1-10 μm , formanti delle incrostazioni sulle fibre del filtro o sulla superficie di preesistenti particelle solide (Fig. 3b). La morfologia e la tessitura delle particelle richiamano una genesi avvenuta attraverso un rapido meccanismo di accrescimento per coagulazione, impatto o altri processi che potrebbero comportare la conversione gas-solido in atmosfera.

Il piombo presenta generalmente una distribuzione omogenea lungo tutta la superficie delle particelle (Fig. 3c). Il rapporto Pb/Br misurato nelle singole particelle è variabile, ma molti valori risultano compresi fra 2 e 3, risultando pertanto simili a quelli ricavati dalle analisi sul campione totale. Nelle particelle analizzate sono costantemente presenti, oltre al bromo, anche zolfo e cloro (Fig. 3d).

Rapporti isotopici del piombo

Il piombo possiede quattro isotopi, di cui il ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb costituiscono i nuclidi finali delle serie di decadimento radioattivo dell'uranio e torio (^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , rispettivamente), mentre il quarto isotopo, il ^{204}Pb , non è radiogenico. I sistemi naturali presentano un'ampia variabilità nei rapporti di abbondanza dei quattro isotopi, tanto da poter usare questi rapporti come indicatori della provenienza del piombo. In particolare, la composizione isotopica del piombo introdotto nell'ambiente dalle attività umane dipende dalla storia geologica del giacimento (età, rapporti isotopici iniziali, rapporti U/Pb e Th/Pb) da cui è stato estratto, il quale possiede quindi una sua identità isotopica, differente da quella delle locali rocce crostali.

La tabella 1 elenca i rapporti isotopici misurati in alcuni materiali geologici e ceneri industriali che costituiscono potenziali sorgenti di piombo nell'area in esame. Viene anche riportata la composizione isotopica del piom-

bo proveniente da sei campioni di benzina commercializzata dalle principali compagnie operanti in Sicilia.

Limitandosi al rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (le stesse considerazioni possono tuttavia essere estese al rapporto $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) si osserva che le rocce sedimentarie sono caratterizzate da un intervallo piuttosto ristretto di valori ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1,190-1,200). Una maggiore variabilità si osserva invece nelle vulcaniti del Monte Etna, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1,240-1,280 (Carter e Civetta, 1977).

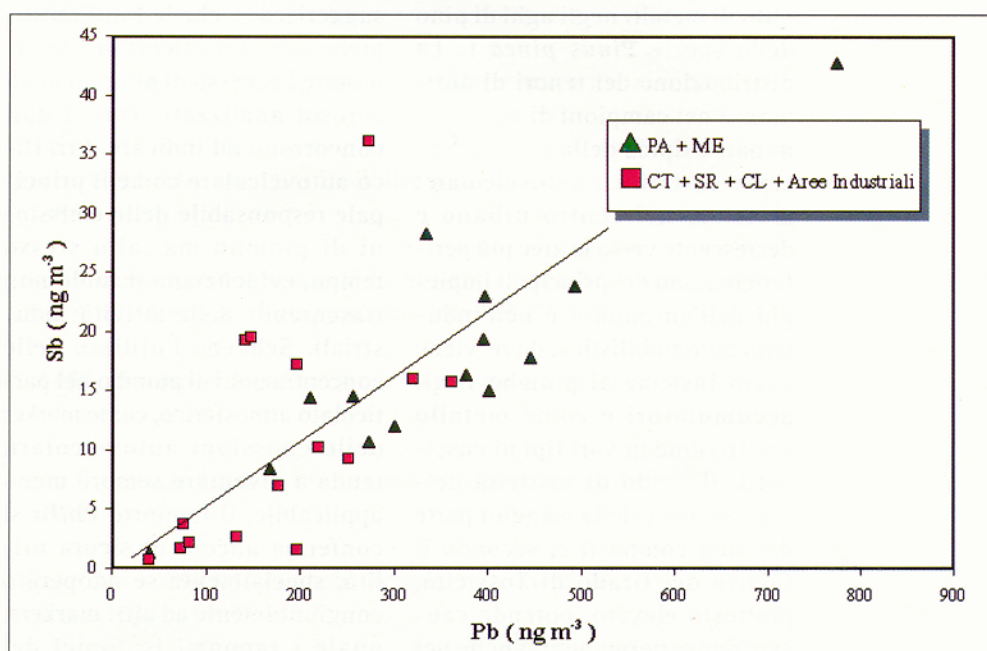
La composizione isotopica del piombo emesso dalle industrie è stata misurata mediante l'analisi delle ceneri estratte dagli elettrofiltri posti sui camini di alcuni importanti impianti industriali della Sicilia (centrali termoelettriche e raffinerie). I risultati indicano che questo tipo di emissioni è segnato da piombo considerevolmente meno radiogenico ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1,139-1,167; media 1,149) di quello introdotto nelle benzine. Risultati simili ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1,142-1,159) sono stati ottenuti in altri paesi europei dallo studio delle ceneri prodotte dagli inceneritori di rifiuti solidi urbani (Monna *et al.*, 1997).

I rapporti isotopici nelle benzine analizzate variano, sempre

relativamente al rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, nell'intervallo 1,067-1,137. Il valore medio (1,104) risulta paragonabile ai valori ottenuti in altri paesi, quali Francia e Gran Bretagna ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1,069-1,094; media 1,084; Monna *et al.*, 1997), ma si discosta considerevolmente dai valori più radiogenici ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ~ 1,16-1,18) riportati da Facchetti *et al.* (1982) e Colombo *et al.* (1988) per i carburanti utilizzati nella città di Torino negli anni '70 ed '80. Ciò indica che in Italia, come in altri paesi europei, si è verificata una progressiva diversificazione nel mercato del piombo che ha affiancato al piombo proveniente dalla Grecia e dalla Jugoslavia, utilizzato negli anni '70 e '80, quello proveniente da altri paesi quali Australia e Canada (Grousset *et al.*, 1994).

In figura 4 è riportata, nella forma grafica ormai consueta, la composizione isotopica del piombo negli aerosol campionati durante questo studio. È evidente come i punti presentino una correlazione statistica fortemente significativa ($r = -0,99$ $p < 0,05$). Gli estremi di tale allineamento sono rappresentati, rispettivamente, dai campi caratteristici delle benzine e delle rocce. I dati confermano il limitato contributo crostale rispetto a quello antropico.

Fig. 5 - Correlazione piombo-antimonio.



Dalla figura 4 si evince, inoltre, l'esistenza di una significativa differenza fra i campioni di particolato prelevati nelle città di Palermo, Messina e Caltanissetta e quelli raccolti nei centri urbani della Sicilia sudorientale (Catania e Siracusa) ed in prossimità dei siti industriali (Gela, Milazzo e Porto Empedocle). I primi sono tipicamente impoveriti in ^{206}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,103-1,126$), e risultano pertanto più vicini al campo composizionale delle benzine. I secondi presentano rapporti isotopici più radiogenici ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,141-1,174$), e ricadono in prossimità del campo caratteristico del piombo emesso dalle attività industriali.

La correlazione piombo - antimONIO

Accertata la prevalente origine antropica del piombo risulta interessante osservare anche la correlazione statisticamente significativa ($r = 0,80$, $p < 0,05$) mostrata da questo elemento con l'antimonio (Fig. 5). La prevalente origine antropica dell'antimonio si ricava facilmente dagli alti fattori di arricchimento calcolati (80-4767, media 766).

La presenza di antimonio di origine antropica nell'area urbana di Palermo era stata già segnalata da Alaimo *et al.* (2000) durante un'indagine sul contenuto di metalli negli aghi di pino della specie *Pinus pinea* L. La distribuzione dei tenori di antimonio nei campioni di aghi esaminati è tipica della contaminazione da traffico autoveicolare: massima nel centro urbano e decrescente verso le aree più periferiche. Uno dei principali impieghi dell'antimonio è nell'industria automobilistica, dove viene usato insieme al piombo negli accumulatori e come metallo antifrizione in vari tipi di cuscinetti. Il grado di tossicità dell'antimonio e della maggior parte dei suoi composti è, secondo il Codice del Grado di Tossicità, piuttosto elevato, potendo causare danni permanenti anche per

ingestione o inalazione di piccole quantità.

Conclusioni

Le concentrazioni di piombo qui riportate risultano decisamente più basse rispetto ai valori segnalati in precedenza in altre città italiane, a conferma della generale diminuzione dell'emissione di piombo per combustione delle benzine. I dati raccolti dimostrano, comunque, che il piombo permane nel particolato atmosferico delle aree urbane ed industriali della Sicilia, anche se presente in concentrazioni più basse rispetto al limite fissato dalle normative ambientali vigenti. Il piombo rinvenuto nel particolato atmosferico delle aree studiate può derivare da almeno tre sorgenti, ciascuna caratterizzata da una ben definita composizione chimica ed isotopica:

- piombo derivante dalla combustione delle benzine ($\text{Pb}/\text{Br} \sim 2-3$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1,066-1,137; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 2,111-2,205);
- piombo emesso dalle attività industriali: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,151$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \sim 2,113$;
- piombo derivante dall'erosione e sospensione in atmosfera di frammenti di rocce e suolo ($\text{Pb}/\text{Br} \sim 10^{-7}$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,169$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 1,950$).

I fattori di arricchimento, il rapporto Pb/Br ed i dati isotopici suggeriscono che le fonti antropiche sono prevalenti nel determinare l'eccesso di piombo negli aerosol analizzati. Tutti i dati concorrono ad indicare il traffico autoveicolare come il principale responsabile delle emissioni di piombo ma, allo stesso tempo, evidenziano il ruolo non trascurabile delle attività industriali. Sebbene l'utilizzo delle concentrazioni di piombo nel particolato atmosferico, come marker delle emissioni autoveicolari, tenda a diventare sempre meno applicabile, il rapporto Pb/Br si conferma ancora di sicura utilità, specialmente se adoperato congiuntamente ad altri markers, quale i rapporti isotopici del

piombo. Il piombo non è l'unico metallo emesso in atmosfera dalle attività antropiche. La forte correlazione piombo-antimonio è un'ulteriore prova che la pratica comune di misurare il contenuto di polveri totali in aria costituisce solo un aspetto del monitoraggio ambientale, certamente non soddisfacente dal punto di vista della salute pubblica. La determinazione dei metalli in aria rimane, invece, un campo ancora poco esplorato, mentre sarebbe di grande utilità poterne individuare e caratterizzare anche le fonti di emissioni, in vista dell'impiego dei modelli di recettori ambientali nel miglioramento della tutela e gestione della qualità dell'aria.

Ricevuto il 18-07-2000

Accettato il 2-11-2000

Alessandro Aiuppa, Gaetano Dongarrà, Daniela Varrica, Fabrice Monna, Giuseppe Sabatino

LEAD SOURCES IN AIRBORNE PARTICULATE MATTER FROM URBAN AREAS OF SICILY

Pb isotopic studies, measurements of Pb/Br ratios and enrichment factors have been used to discriminate the origin of lead in the urban atmosphere of several cities of Sicily. The acquired data confirm that, although the relative importance of gasoline-derived Pb is decreased in time, lead still remains one of the most significant trace elements in airborne particulate matter. The chemical and isotopic data show that gasoline and industrial activities makes a major contribution to particulate Pb, while the crustal source is of minor importance. The correlation between lead and antimony is also presented.

Bibliografia

Alaimo, M.G., G. Dongarrà, M.R. Melati, F. Monna and D. Varrica. 2000. Recognition of environmental trace metal contamination using pine needles as bioindicators. The urban area of Palermo (Italy). *Environmental Geology*, 39: 914-924.

Carter, S.R. and L. Civetta. 1977. Genetic implications of the isotope and trace element variations in the eastern sicilian volcanics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36: 168-180.

Colombo, A., S. Facchetti, P. Gaglione, F. Geiss, W. Leyendecker, R. Rodari, P.R. Trincerini, B. Versino and G. Garibaldi. 1988. *The isotopic lead experiment. Impact of petrol lead on human blood and air*. Commission of the European Communities. Final report, EUR 12002: 66 pp.

Di Pietro, A., O.C. Grillo, P. Minolfi, F. Munaò, G. Pizzimenti e M.E. Scoglio. 1994. Particolato sospeso e metalli pesanti nell'aria del centro urbano di Messina. *Acqua Aria*, 8/94: 727-734.

Dongarrà, G. and D. Varrica. 1998. The presence of heavy metals in air particulate at Vulcano island (Italy). *The Science of the Total Environment*, 212: 1-9.

Facchetti, S., F. Geiss, P. Gaglione, A. Colombo, G. Garibaldi, G. Spallanzani and G. Gilli. 1982. Isotopic Lead Experiment. *CEE Status Rep. I*, EUR 8352 EN: 114 pp.

Grousset, F.E., C.R. Quétel, B. Thomas, P. Buat-Ménard, O.F.X. Donard and A. Bucher. 1994. Transient Pb isotopic signature in the western european atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1605-1608.

Harrison, R.M. and W.T. Sturges. 1983. The measurement and interpretation of Br/Pb ratios in airborne particles. *Atmos. Environ.*, 17: 311-328.

Lantzy, J.R. and F.T. Mackenzie. 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 43: 511-525.

Monna, F., J. Lancelot, I.W. Croudace, A.B. Cundy and J.T. Lewis. 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2277-2286.

Monna, F., A. Aiuppa, D. Varrica and G. Dongarrà. 1999. Pb isotope composition in lichens and aerosols from eastern Sicily: insights into the regional impact of volcanoes on the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2517-2523.

Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338: 47-49.

Percolla, R., L. Torrì e D. Pellegrino. 1994. Microanalisi PIXE del piombo disperso nell'aerosol urbano. *Acqua Aria*, 10/94: 943-948.

Squeri, L., O.C. Grillo, A. Di Pietro, F. Munaò, P. Laganà e M.E. Scoglio. 1992. Livelli di piombo presenti nell'aria del centro urbano di Messina. *Inquinamento*, 34: 118-123.

Sturges, W.T. and R.M. Harrison. 1986. Bromine: Lead ratios in airborne particles from urban and rural sites. *Atmos. Environ.*, 20: 577-588.

Thomas, V.M., J.A. Bedford and R.J. Cicerone. 1997. Bromine emissions from leaded gasoline. *Geophys. Res. Lett.*, 24/11: 1371-1374.

Zoeller, W.H., E.S. Gladney and R.A. Duce. 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 183: 199-201.