

## Caratterizzazione morfologica e chimica delle polveri sottili in alcune realtà umbre

Luca Barcherini, David Cappelletti, Laura Cartechini, Fabio Marmottini, Beatrice Moroni, Francesco Scardazza

*Lo studio effettuato dall'Università degli Studi di Perugia, il Cnr ed Arpa Umbria ha tra gli obiettivi il miglioramento delle conoscenze sugli effetti del particolato atmosferico sulla salute umana*

Per contribuire alla comprensione degli effetti del particolato atmosferico sulla salute umana e, nel contempo, al raggiungimento degli obiettivi di qualità dell'aria fissati dalle direttive europee, è utile procedere ad una completa caratterizzazione della materia particolata a livello sia morfologico che composizionale, allo scopo di associare alle diverse classi dimensionali la relativa composizione chimica<sup>1</sup>. Questa caratterizzazione è possibile oggi accoppiando metodologie di campionamento delle polveri con l'uso di tecniche di analisi chimica (ICP-AES, IC, UV-VIS, GC-MS, XRF) e di analisi morfologica (SEM-EDX, TEM) ben consolidate e accessibili nei laboratori di ricerca<sup>2</sup>. L'estrema variabilità delle caratteristiche delle particelle, in funzione delle condizioni geografiche, climatiche e stagionali, impone un'attenta pianificazione e realizzazione della campagna di campionamento delle polveri al fine di ottenere risultati significativi. È utile sfruttare, ad esempio, la divisione in zone presente nel Piano Regionale di Risanamento e Mantenimento della Qualità dell'Aria sulle quali insiste una sorgente di emissione prevalente (traffico, emissioni industriali per alcuni tipi di industrie, cave, ecc.), per ottenere profili rappresentativi di composizione e morfologia del particolato atmosferico emesso da tali sorgenti.

Altrettanto significativo è ottenere informazioni complementari sui valori di fondo naturale presenti in siti incontaminati. Campionamenti in alta quota, invece, forniscono la componente di trasporto da regioni limitrofe o remote. In questo articolo sono riportati i risultati di uno studio chimico-morfologico integrato delle frazioni dimensionali del particolato atmosferico campionato nelle città di Terni e Perugia nel periodo maggio 2006 - aprile 2007. Il progetto di ricerca descritto nasce dalla collaborazione fra vari enti pubblici e di ricerca, quali l'Università degli Studi di Perugia, il Cnr ed Arpa Umbria, e si inquadra in una più ampia politica regionale di monitoraggio ambientale e della qualità dell'aria. Il procedimento di analisi è stato applicato a campioni di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> di diversa provenienza e i dati ottenuti sono stati elaborati nell'ottica di un'analisi della

distribuzione spaziale, temporale, di emissione prevalente, di correlazione con i parametri meteorologici e con altri inquinanti. Tale caratterizzazione è avvenuta in parallelo alle analisi chimico-fisiche previste dalle vigenti norme di qualità dell'aria (D.M. 60/2002), eseguite giornalmente dai laboratori di Arpa Umbria. Questo allo scopo di confrontare, per ciascun campione, le tecniche d'indagine usate in questo studio con quelle stabilite per legge e realizzate quotidianamente dall'Agenzia per l'ambiente.

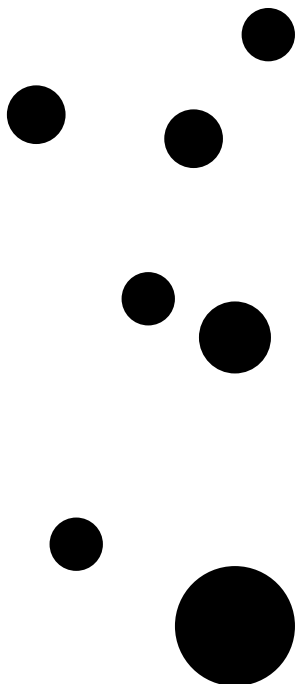
Questo lavoro di ricerca è essenzialmente finalizzato all'ottimizzazione delle tecniche analitiche e delle strategie di campionamento, e costituisce la base di partenza per un progetto più ambizioso e impegnativo da realizzarsi nel prossimo biennio, con lo scopo di operare una caratterizzazione ancora più esaustiva delle polveri atmosferiche nella nostra regione. In particolare, si prevede l'uso di una strumentazione dedicata al progetto sufficientemente innovativa, da consentire una campagna di campionamenti e analisi chimico-morfologiche ampie e dettagliate. I risultati ottenuti fungeranno da base e da guida per lo sviluppo di adeguati modelli di calcolo, che potranno permettere di inquadrare tutti gli scenari d'inquinamento e di delineare le possibili strategie di risanamento.

### CAMPAGNA DI CAMPIONAMENTO

La presente campagna di campionamento è stata eseguita da Arpa Umbria, che ha eseguito anche la determinazione gravimetrica su tutti i campioni, e ha riguardato tre postazioni urbane:

*TRA*: postazione urbana (sito di fondo urbano) ubicata in una zona residenziale della città rispetto al centro cittadino, presso un terrazzo al quarto piano dell'edificio dove ha sede il dipartimento di Terni dell'Agenzia di protezione ambientale;

*PGB*: postazione urbana (sito orientato al traffico) ubicata a Piazza del Bacio a Perugia, vicino alla stazione Fontivegge, a una distanza di circa 10 metri da una strada caratterizzata da traffico medio-alto, ma quasi sempre scorrevole;



*PGC*: postazione ubicata nella zona di Parco Cortonese a Perugia (sito di fondo urbano). Sia la stazione di raccolta *TRA* che quella *PGB* hanno fornito filtri con classi dimensionali distinte ( $PM_{2,5}$  e  $PM_{10}$ ) campionati in parallelo tramite una coppia di impattatori inerziali a singolo stadio. La postazione *PGC*, dotata di un unico campionatore, ha fornito invece la sola frazione  $PM_{10}$ . Nella maggior parte dei casi e in ottemperanza alle normative vigenti (D.M. 60/2002), il campionamento è stato eseguito su filtri in teflon (PTFE). I prelievi sono stati effettuati da maggio

*La differenza nella composizione delle polveri campionate a Perugia e a Terni delinea diversi contesti emissivi*

2006 ad aprile 2007. Per avere la massima rappresentatività temporale dei campioni, ed evitare false correlazioni dovute a periodi e condizioni di campionamento analoghe, sono stati selezionati, per le analisi, un numero di filtri inferiore al totale di quelli campionati, preferendo i casi con concentrazioni vicine alla media del periodo, di giorni della settimana diversi e, possibilmente, anche di giorni con diverse condizioni meteorologiche.

#### METODOLOGIE ANALITICHE

Una analisi preliminare di tipo non invasivo, per caratterizzare la composizione qualitativa delle polveri, è stata condotta sulla totalità dei filtri campionati nel periodo giugno 2006 - dicembre 2006 nelle postazioni *TRA* e *PGB* mediante spettroscopia a fluorescenza indotta da raggi-X (XRF). Questa analisi ha consentito di verificare la sostanziale omogeneità delle polveri depositate sui filtri, condizione necessaria per le successive operazioni, individuando gli elementi più abbondanti (nello specifico S, Fe, Ca, Cr, Mn e Zn). Una frazione rappresentativa di filtri è stata quindi sottoposta alle diverse determinazioni

analitiche. Tali filtri sono stati suddivisi in quattro parti in modo da poter confrontare e/o integrare le informazioni ottenute con diverse tecniche analitiche. Il restante numero di filtri è stato destinato in maniera specifica alle singole tecniche per aumentare la sensibilità al dato analitico. Per la caratterizzazione della frazione ionica solubile (nitrati, solfati, ioni metallici solubili) sono state sperimentate varie metodologie di estrazione e tecniche di cromatografia ionica (IC) e spettrofotometria UV-VIS. Una frazione residua di soluzione, insieme al filtro, è stata quindi digerita in forno a microonde e poi analizzata per caratterizzare la componente metallica mediante spettroscopia ad emissione atomica con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES). È stata così caratterizzata l'abbondanza nelle polveri di elementi cristallini e metalli pesanti, fra i quali: Na, K, Ca, Mg, Ba, Fe, Ni, Cd, Zn, Cr, Ir, Mn, e Ti. In seguito il numero dei metalli analizzati è stato ridotto a quelli ritenuti più significativi. Per l'osservazione e l'analisi in microscopia elettronica a scansione, il particolato è stato estratto dal filtro in PTFE e depositato su di un filtro in PC. Il procedimento di estrazione è reso necessario dalla impossibilità a trattare le singole particelle direttamente sul filtro in teflon a motivo della struttura fibrosa tridimensionale del filtro e dell'eccessivo addensamento del particolato su di esso a seguito dei tempi di raccolta. La scelta del filtro in policarbonato quale supporto per l'osservazione e l'analisi in microscopia elettronica è legata al fatto che, a differenza del teflon, il policarbonato mostra una superficie liscia e uniforme sulla quale le particelle risaltano in maniera eccellente. Per essere rappresentativo il frammento deve avere un'area sufficiente a garantire una buona raccolta del campione stesso, evitando nel contempo un eccessivo addensamento delle particelle sul nuovo supporto da utilizzare. L'efficacia del trattamento di estrazione è stata verificata sottoponendo il filtro in teflon ad analisi diffrattometrica e poi all'osservazione al SEM per evidenziare l'eventuale presenza di particolato residuo. Dopo la fase di estrazione il particolato è stato recuperato,

depositato sulla membrana in policarbonato per essere destinato, previa metallizzazione mediante grafite, all'osservazione e all'analisi in microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX). Le osservazioni e le analisi sono state eseguite presso il Centro Universitario di Microscopia Elettronica di Perugia.

#### ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DELLE POLVERI IN ATMOSFERA

L'andamento delle concentrazioni delle polveri nelle due realtà urbane di Terni e Perugia è piuttosto differente (Tab. 1). In particolare, il valore medio nel 2006 del  $PM_{10}$  risulta chiaramente più alto a *TRA* ( $40 \pm 2 \mu\text{m}^{-3}$ ) rispetto a *PGB* ( $27 \pm 3 \mu\text{m}^{-3}$ ). Il dato di *TRA* risulta, inoltre, leggermente superiore anche al valore medio registrato nel 2006 nelle altre stazioni di misura di Terni, e cioè Verga e Carrara ( $37.5 \pm 3 \mu\text{m}^{-3}$ ). Entrambi i valori di *TRA* e *PGB* risultano invece sensibilmente superiori al dato riscontrato nel sito di fondo urbano *PGC* ( $20 \pm 2 \mu\text{m}^{-3}$ ) valido per il mese di ottobre 2006. Il trend stagionale dei valori di  $PM_{10}$  risulta diverso nelle due città con valori sostanzialmente costanti a *PGB* e fortemente accentuati in inverno a *TRA*. L'andamento delle polveri sottili ( $PM_{2,5}$ ) risulta invece abbastanza simile a *TRA* e *PGB* sia nei valori medi riscontrati nell'intero periodo di misura (media annua di  $18.4 \pm 2 \mu\text{m}^{-3}$  a *PGB* contro  $19.6 \pm 3 \mu\text{m}^{-3}$  a *TRA*), sia negli andamenti stagionali caratterizzati da massimi che, seppure di entità diversa, si localizzano nel periodo invernale in entrambe le città. Occorre comunque rilevare che, in entrambi i casi, la concentrazione della frazione fine delle polveri non risulta superiore al valore limite presente nella proposta della nuova direttiva UE sulla gestione della qualità dell'aria ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^{-3}$  come media annua; Tab. 1).

#### ANALISI CHIMICA ELEMENTARE

I valori medi annuali di concentrazione in atmosfera, misurati per vari elementi nelle stazioni di *TRA* e *PGB*, sono riportati



Mese	TRA	PGB
Gennaio	60 (13)	28 (4)
Febbraio	70 (9)	29 (4)
Marzo	26 (8)	22 (2)
Aprile	20 (3)	27 (2)
Maggio	30 (3)	22 (1)
Giugno	61 (17)	29 (3)
Luglio	25 (2)	22 (2)
Agosto	22 (2)	23 (3)
Settembre	25 (2)	27 (3)
Ottobre	28 (3)	20 (2)*
Novembre	41 (5)	29 (3)
Dicembre	83 (21)	24 (3)

Tabella 1 - Concentrazioni medie mensili ( $\mu\text{g}/\text{mc}$ ) e deviazioni standard della frazione  $\text{PM}_{10}$  del particolato, nei siti TRA e PGB nell'anno 2006.

\*Il dato di Ottobre 2006 è riferito alla stazione di fondo urbano PGC

nelle Tabelle 2 e 3, rispettivamente per le frazioni fine ( $\text{PM}_{2,5}$ ) e grossolana ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ) delle polveri. Nel caso del sito di fondo urbano PGC è stato possibile analizzare solo filtri di  $\text{PM}_{10}$  per il mese di ottobre 2006 e quindi sono state possibili solo valutazioni abbastanza qualitative. Comunque, si può notare che le concentrazioni medie dei metalli di interesse igienico-sanitario, Cr, Ni, Pb e Zn, registrate a PGC nel periodo citato sono pressochè trascurabili e ciò sembrerebbe indicare la scarsa rilevanza di sorgenti naturali dei suddetti elementi, quantomeno per l'area geografica della città di Perugia. Nell'ambito degli elementi ad affinità crostale, gli alcali mostrano un comportamento differenziato nell'ambito della frazione fine e di quella grossolana. Il K, pur con diversi margini di variabilità, mostra tenori equivalenti nei due siti tanto nella frazione fine quanto in quella grossolana. Diversamente dal K, il Ca rivela tenori equivalenti nella frazione grossolana, mentre risulta arricchito nella frazione fine del sito PGB. Il Na segue il Ca nel suo arricchimento nella frazione fine di PGB, mentre si associa ad Al nel rimarchevole arricchimento nella frazione grossolana del sito TRA. Il Mg, infine, risulta in un caso ( $\text{PM}_{2,5}$ ) più abbondante a Terni e nell'altro ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ) più abbondante a Perugia. Tutte queste osservazioni pongono l'accento sulla possibilità che tali elementi vadano a costituire

Elemento	TRA	PGB
Na	222 (75)	578 (256)
K	151 (31)	168 (72)
Mg	91,7 (24)	64 (20)
Ca	698 (188)	1540 (790)
Cr	27,1 (3,4)	7,0 (1,8)
Mn	11,8 (1,3)	6,0 (0,7)
Fe	253 (39)	165 (29)
Ni	17,6 (2,8)	13,4 (4,2)
Zn	77,9 (12,6)	9,8 (7,3)
Al	410 (94)	465 (137)
Pb	11,3 (1,8)	6,9 (2,6)

Tabella 2 - Concentrazioni medie annue ( $\text{ng}/\text{mc}$ ) e deviazioni standard degli elementi indicati, contenuti nella frazione fine ( $\text{PM}_{2,5}$ ) di particolato, nei siti TRA e PGB.

fasi distinte, a loro volta diversamente rappresentate in termini quantitativi nelle due frazioni granulometriche investigate. Per quanto riguarda la componente metallica, come anticipato, i valori medi annui della concentrazione dei metalli sopra citati sono risultati superiori ai valori riscontrati a PGC. In particolare, nella frazione fine di particolato ( $\text{PM}_{2,5}$ ) i metalli pesanti sono risultati più abbondanti (Tabella 2) nel sito TRA rispetto a PGB, con differenze massime nel caso dello Zn per il quale si è misurato un rapporto tra le concentrazioni medie annue di circa 8:1, e del Cr per il quale il rapporto TRA/PGB è di 4:1. I rapporti TRA/PGB rilevati per alcuni elementi (Cr, Zn) nella frazione fine permangono anche nella frazione grossolana ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ) delle polveri (Tabella 3). Nel sito TRA le concentrazioni assolute dei metalli analizzati sono risultate maggiori nel periodo invernale (Figura 1): ciò è legato presumibilmente all'utilizzo degli impianti domestici di riscaldamento e alle condizioni climatiche che determinano situazioni di ristagno dell'aria urbana. Situazione opposta è stata riscontrata nel sito perugino orientato al traffico con concentrazioni maggiori nei mesi estivi. Molto interessante si è rivelata l'analisi dei diagrammi di correlazione delle concentrazioni giornaliere di elementi quali Fe, Cr, Mn, Zn e Ni misurati sui singoli filtri campionati a Perugia e Terni per le frazioni

Elemento	TRA	PGB
Na	224 (127)	0,0 (384)
K	149 (82)	91 (204)
Mg	52,9 (34)	124 (83)
Ca	1405 (379)	1391 (1142)
Cr	20,3 (6,8)	4,5 (3,5)
Mn	13,0 (3,0)	10,7 (3,5)
Fe	545 (96)	752 (235)
Ni	6,7 (4,1)	0,0 (5,2)
Zn	39,0 (20,4)	0,0 (6,8)
Al	161 (133)	0,0 (189)
Pb	7,6 (3,1)	4,8 (5,2)

Tabella 3 - Concentrazioni medie annue ( $\text{ng}/\text{mc}$ ) e deviazioni standard degli elementi indicati, contenuti nella frazione grossolana ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ) di particolato, nei siti di TRA e PGB.

$\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2,5}$ . In particolare, le coppie di elementi Fe - Cr e Fe - Mn mostrano coefficienti di correlazione superiori a 0.8 a TRA e inferiori a 0.6 a PGB per entrambe le frazioni. Questo dato suggerisce una relazione tra le concentrazioni in atmosfera, e quindi anche tra le sorgenti emmissive, di Fe, Cr e Mn nell'area di Terni. Di contro, le coppie Fe - Zn e Fe - Ni mostrano coefficienti di correlazione sempre inferiori a  $\leq 0.5$  evidenziando quindi un minor grado di correlazione. Nel corso del progetto alcuni filtri selezionati sono stati dedicati alla determinazione della frazione ionica solubile. In particolare, sono state

*La variabilità delle caratteristiche delle particelle, in funzione delle condizioni geografiche, climatiche e stagionali, impone un'attenta pianificazione della campagna di campionamento delle polveri*

valutate le abbondanze relative di solfati, nitrati e cloruri nelle due classi dimensionali, fine e grossolana, per i siti di campionamento TRA e PGB. A causa delle modalità di estrazione (sonicazione in acqua pura) occorre ricordare che i valori determinati costituiscono

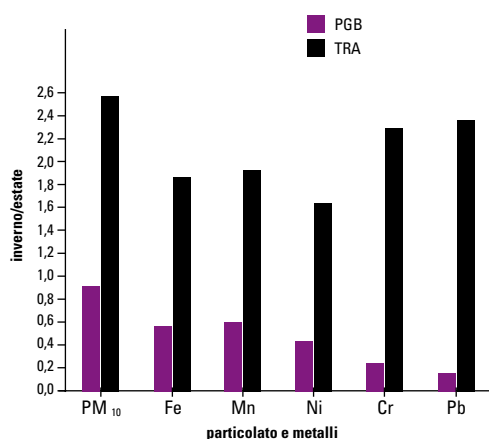
0,1  $\mu\text{m}$ 

Figura 1 - Rapporti tra le concentrazioni medie del periodo invernale ed estivo, per i singoli metalli, nella frazione di PM<sub>10</sub>, nei siti TRA e PGB.

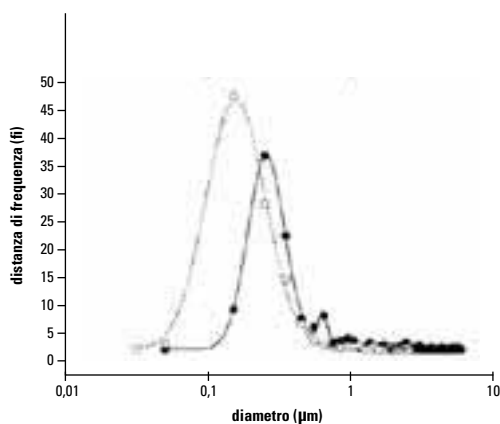


Figura 2 - Curve della distribuzione di frequenza del diametro di campioni di PM<sub>10</sub> di Perugia (simboli vuoti e curva a tratteggio) e di Terni (simboli pieni e curva continua).

un limite inferiore alla concentrazione di tali specie nelle polveri. I nitrati mostrano concentrazioni maggiori nella frazione grossolana in entrambi i siti urbani. Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione nelle due postazioni urbane TRA e PGB è pari a 3:1. I solfati, invece, presentano concentrazioni pressappoco coincidenti nei due siti per quanto riguarda la frazione fine. Nella frazione grossolana il valore medio annuo è nettamente superiore nel sito TRA e praticamente coincidente con quanto presente nella frazione fine. Il confronto relativo ai cloruri tra i due siti è più difficile a causa della scarsità di dati per il sito PGB. Tuttavia, è evidente, nel sito TRA, che la concentrazione di cloruri nella frazione grossolana è nettamente più bassa rispetto a quella di nitrati e solfati di quasi un ordine di grandezza.

#### ANALISI MORFOLOGICA E CHIMICA DELLE FASI

La distribuzione delle dimensioni delle particelle nell'intervallo rivelato dalla metodologia di analisi (diametro superiore a 0.1  $\mu\text{m}$ ) risulta sostanzialmente unimodale sia a Perugia che a Terni, con massimi di frequenza pari a circa 0.2  $\mu\text{m}$ . Piccoli massimi relativi corrispondenti alle dimensioni di circa 1  $\mu\text{m}$  sono presenti sia nel campione di Terni che, ancor meno evidenti, in quello di Perugia (Fig. 2).

In base ai risultati dell'analisi chimica semi-quantitativa al SEM-EDX sono state individuate le seguenti categorie di fasi:

1. silicati: quarzo, feldspati, minerali delle argille (Fig. 3a);
2. carbonati: calcite, dolomite e witherite;
3. solfati: gesso (Fig. 3c), solfati alcalini (di Na e K) e barite (Fig. 3d);
4. particolato metallico: ossidi di Fe, Ti, Cr, Ni, Mn, Zn (Fig. 3e);
5. particolato carbonioso: particelle costituite quasi esclusivamente da C con tracce di solfati e di metalli (Fig. 3f);
6. altre fasi: fibre artificiali vetrose (Fig. 3b), cloruri, ossido di bario.

In termini generali, i carbonati risultano assai

più abbondanti a Perugia, mentre le particelle metalliche sono molto più presenti a Terni. Alcune fasi quali feldspati, dolomite, witherite, barite, fibre artificiali vetrose, cloruri e ossido di bario sono state individuate solo a Terni dove, quindi, la composizione del particolato risulta molto più varia. Inoltre mentre a Terni (campioni TRA) si ha una presenza assai significativa di fasi metalliche a Cr, Mn, Ni e Zn, a Perugia si trovano fasi esclusivamente a Cu o Zn (campioni PGB). Infine, nel sito PGB i solfati alcalini risultano decisamente più abbondanti che nel sito TRA. La composizione dei minerali argillosi è, invece, sostanzialmente la stessa a Terni e a Perugia. Riguardo alle dimensioni, i minerali argillosi e i solfati si collocano nell'intervallo granulometrico 0.5-2.5  $\mu\text{m}$ , mentre i solfati possono dar luogo (specie a Terni) ad aggregati di dimensioni decisamente superiori (Fig. 3c). I minerali di Ba hanno, in genere, dimensioni piuttosto grandi: i granuli di barite hanno dimensioni comprese tra 2 e 5  $\mu\text{m}$ , il BaO ha dimensioni comprese tra 5 e 10  $\mu\text{m}$ , e solo la witherite ha dimensioni di 1-2  $\mu\text{m}$ . Le particelle metalliche, pur nella loro composizione variabile, hanno dimensioni comprese nel range 0.2-1.5  $\mu\text{m}$  (Fig. 45), mentre le fibre artificiali vetrose sono caratterizzate da un diametro minore di 3  $\mu\text{m}$  e da un rapporto di elongazione superiore a 3. Queste osservazioni confermano, e in parte spiegano, i dati di composizione del campione in massa ricavati dall'analisi chimica, in particolare giustificano le anomalie positive di Ca e Na riscontrate nel PM<sub>2.5</sub> del sito PGB con la maggiore abbondanza di calcite e solfati alcalini effettivamente evidenziata all'analisi al SEM-EDX. Trova inoltre spiegazione nella presenza di feldspati alcalini, l'anomalia positiva di Na e Al individuata nella frazione grossolana del sito TRA.

#### CONCLUSIONI

Le sostanziali differenze nella composizione metallica delle polveri riscontrate tra Perugia e Terni delineano diversi contesti emissivi nelle due realtà urbane e, precisamente, un quadro influenzato in maniera preponderante dal

traffico veicolare nel caso di Perugia, e un quadro più complesso caratterizzato da apporti di natura sia antropica, legati al traffico e all'attività siderurgica, che naturale, nel caso di Terni. In questo secondo caso la presenza piuttosto significativa nell'atmosfera urbana di particelle di natura metallica e di particelle a carattere fibroso desta particolare interesse per questioni

di igiene ambientale che richiederebbero ulteriori studi di dettaglio per essere chiarite. Queste osservazioni preliminari, supportate dai risultati delle analisi chimiche sul campione totale e suffragate dall'esame di nuovi campioni da prelevare in prossimità delle principali fonti emissive di origine antropica, permetteranno di individuare le fonti e prevedere la diffusione degli

aerosol nel territorio. Inoltre, dalla conoscenza della composizione del particolato atmosferico su scala temporale potrà derivare la possibilità di utilizzare queste misurazioni per valutare l'efficacia di eventuali strategie di abbattimento delle emissioni.

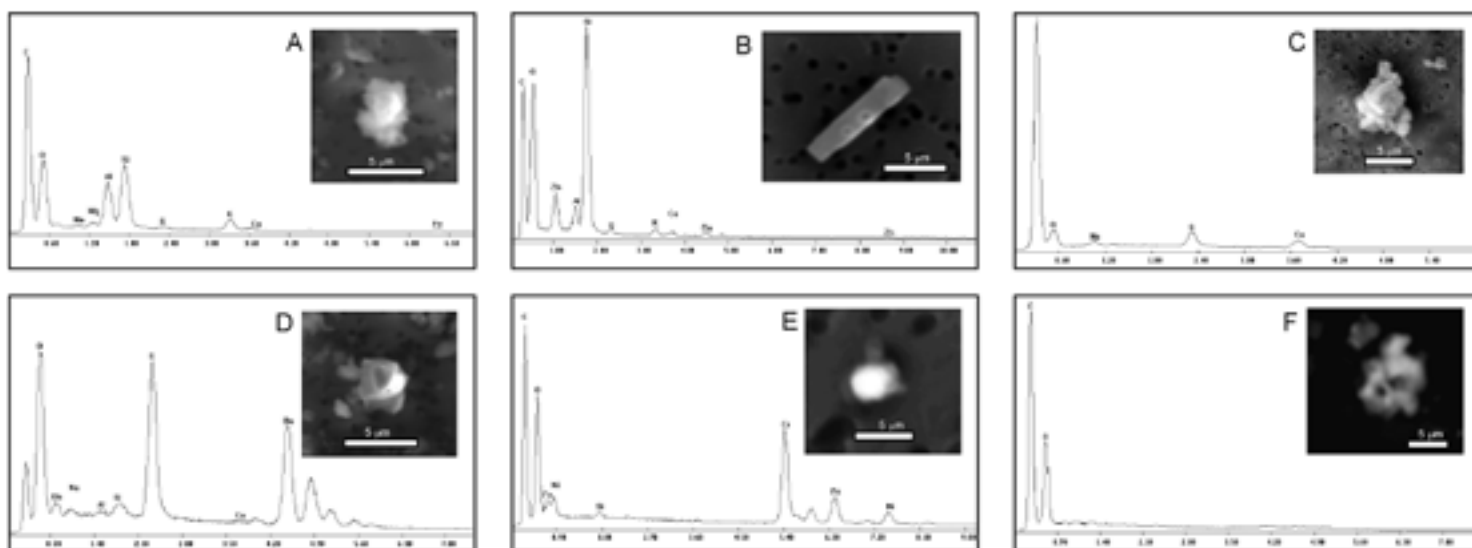


Figura 3. Caratteri morfologici e spettri di composizione di alcune fasi significative riscontrate nei campioni di Terni: (a) minerale argilloso (la barra misura 5  $\mu\text{m}$ ); (b) fibra artificiale vetrosa (la barra misura 5  $\mu\text{m}$ ); (c) gesso (la barra misura 5  $\mu\text{m}$ ); (d) barite (la barra misura 5  $\mu\text{m}$ ); (e) particella metallica (la barra misura 1  $\mu\text{m}$ ); (F) aggregato di particelle carboniose (la barra misura 10  $\mu\text{m}$ ).

#### Riferimenti Bibliografici

<sup>1</sup> J.H. Seinfeld e S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, J.Wiley & Sons, NY (1998).

<sup>2</sup> *Aerosol Measurements*, P.A. Baron e K. Willeke Eds., 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley Interscience, (2001).