



# STUDIO DELLA QUALITÀ DELLE PRECIPITAZIONI IN DUE SITI DELLA PROVINCIA DI BOLOGNA: TENDENZA DELL'ULTIMO DECENNIO

Linda Pieri<sup>1\*</sup>, Giovanni Dinelli<sup>1</sup>, Nicola Gaspari<sup>1</sup>, Paola Rossi Pisa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali - Università di Bologna, viale Fanin 44, 40127 Bologna (BO)

\* linda.pieri2@unibo.it

## Riassunto

Le deposizioni atmosferiche determinano apporti non trascurabili di elementi nutritivi alle colture, specialmente di N e S, presenti in atmosfera sotto forma di ossidi e legati alla presenza di sorgenti inquinanti.

Scopo di questo lavoro è presentare i risultati del confronto delle caratteristiche delle deposizioni atmosferiche (pH e composizione chimica) in due periodi 1997-99 e 2007-09 nella provincia di Bologna (zona urbana e rurale).

I risultati mostrano che tra i due periodi sono aumentate le concentrazioni delle specie basiche (calcio, sodio e magnesio), mentre sono diminuite quelle acide (solfato, nitrato e nitrito), determinando un aumento del pH, che da neutro è passato a basico. Sono calate quindi anche le deposizioni atmosferiche annuali: nel periodo 1997-99 a Bologna, le medie annuali delle deposizioni di  $\text{SO}_4^{2-}$  e di  $\text{NO}_3^-$  sono state di 37,9 e 27,8  $\text{kg ha}^{-1} \text{anno}^{-1}$  e ad Ozzano di 31,7 e 34,9  $\text{kg ha}^{-1} \text{anno}^{-1}$ . Nel periodo 2007-09 a Bologna, sono state di 24,5 e 16,5  $\text{kg ha}^{-1} \text{anno}^{-1}$  e ad Ozzano di 27,8 e 31,3  $\text{kg ha}^{-1} \text{anno}^{-1}$ .

Inoltre esistono relazioni significative di neutralizzazioni: il calcio, derivante dai suoli calcarei e dal Sahara, è il principale agente neutralizzante le specie acide.

**Parole chiave:** bulk deposition, pH, pioggia acida, nitrati, solfati.

## Introduzione

Con il termine deposizione acida si intende generalmente il processo di ricaduta dall'atmosfera di particelle acide. Se la deposizione avviene sottoforma di precipitazioni (pioggia, neve, ecc.) si parla di deposizione umida, mentre quando le particelle giungono al suolo per gravità si parla di deposizione secca. Normalmente il pH della pioggia ha un'acidità di 5-5,6 dovuta alla dissoluzione naturale della  $\text{CO}_2$  nell'acqua piovana e dall'esistenza di fondo di  $\text{SO}_2$ , ma elevate concentrazioni di composti acidi ( $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ), tipiche delle zone con alto uso di combustibili fossili, come il centro Europa, il nord-est America e l'Asia dell'est, possono determinare un abbassamento del pH, con formazione di piogge acide. La ricaduta di questi composti al suolo è particolarmente grave nei suoli già acidi e poco profondi, come quelli forestali, mentre nei suoli agricoli italiani, l'acidità viene neutralizzata dal calcare. Sui nostri suoli, le piogge acide si traducono infatti in un apporto utile di elementi nutritivi, quali l'azoto e lo zolfo, e quindi possono essere considerate un supplemento alle comuni concimazioni (Pieri *et al.*, 2008). L'apporto di zolfo talora può risultare sufficiente a soddisfare i fabbisogni nutritivi di molte colture. Il pH non è sufficiente per caratterizzare la qualità dell'acqua di pioggia, occorre anche analizzare la concentrazione degli ioni in soluzione. Pertanto, lo scopo principale di questo lavoro è stato quello di analizzare la qualità delle deposizioni atmosferiche di due siti in provincia di Bologna, uno urbano e uno rurale, nell'ultimo decennio, tramite la caratterizzazione del pH e della composizione chimica dei principali anioni e cationi.

## Materiali e Metodi

Campioni di acqua di pioggia sono stati raccolti tramite pluviometro in due siti locati uno nel centro di Bologna (sito 1; 40 m s.l.m.; 11°28' E, 44°30' N) e un altro nella zona rurale collinare a Ozzano dell'Emilia (BO) (sito 2; 190 m s.l.m.; 11°29' E, 44°25' N) in due trienni 1997-99 e 2007-09.

Sui campioni raccolti (163 e 112 nel sito 1 e 123 e 96 nel sito 2) sono stati misurati pH e conducibilità elettrica. Un sistema

di elettroforesi capillare "Beckman P/ACE 5500" è stato usato per la quantificazione dei principali anioni ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) e cationi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), per mezzo di una calibrazione standard con diverse concentrazioni abbinata ad una regressione lineare per aumentarne la precisione, secondo il metodo proposto da Dinelli *et al.*, (1998). La qualità dei dati e l'affidabilità e precisione dei risultati sono state garantite dalla ripetitività delle repliche e dal bilancio degli ioni.

## Risultati e Discussione

Le precipitazioni medie del periodo 1997-99 sono state rispettivamente nei siti 1 e 2 di 666 e 637 mm, con valori massimi in novembre e minimi in gennaio, febbraio e luglio. Nel 2007-09 sono state di 737 mm e 730 mm, con valori più alti in giugno, novembre e dicembre e bassi in luglio, agosto e settembre.

Nel triennio 1997-99 la media del pH del sito 1 è stata 5,2 e 5,3 nel sito 2. La distribuzione dei valori di pH (Fig.1) mostra per entrambi una fluttuazione ristretta (4,5-6,0 nel sito 1 e 4,4-5,5 nel sito 2). Le precipitazioni acide ( $\text{pH} < 5,0$ ) sono occasionalmente osservate: il 17% degli eventi del sito 1 e il 12% del sito 2.

Nel triennio 2007-09 la media del pH è stata di 6,2 nel sito 1 e 6,3 nel sito 2. Le precipitazioni acide sono diminuite rispetto al primo triennio: sono il 9% nel sito 1 e il 14% nel sito 2. Inoltre sono molto frequenti le piogge con un pH tra 5,6 e 7,6 (72% e l'80% degli eventi in sito 1 e 2).

I dati di concentrazione ionica indicano che il solfato è l'anione a più alta concentrazione (118,4  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 1997-99 e 57,7  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 2007-09), mentre il nitrato è presente alla concentrazione di 67,4  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 1997-99 e 36,8  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 2007-09. Tra i cationi, il calcio è l'elemento a maggiore concentrazione (121,9  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 1997-99 e 160,1  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 2007-09), seguito da  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (con una concentrazione rispettivamente di 96 e 20  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 1997-99, 121,9 e 53,7  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nel 2007-09).

Il confronto tra questi valori mette in evidenza che, negli anni,



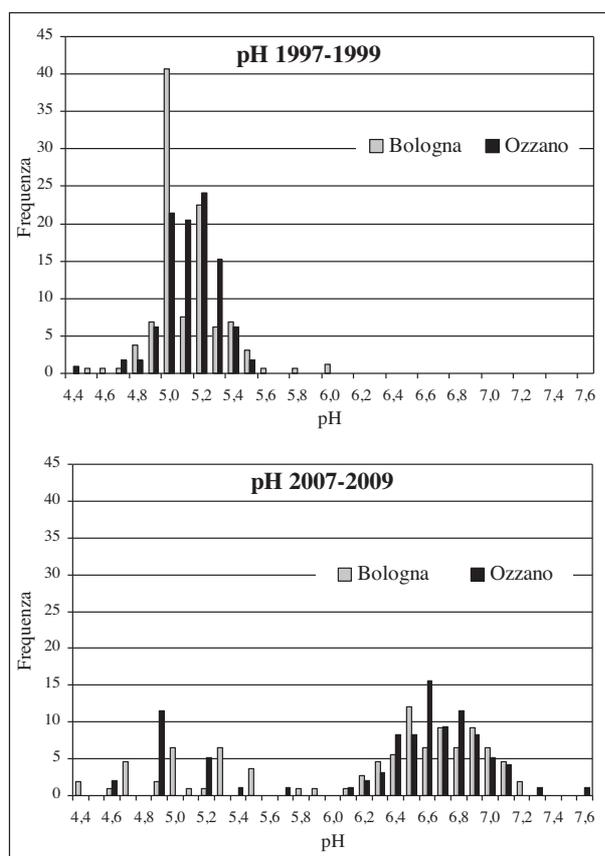


Fig. 1 - Distribuzione dei valori di pH nei due periodi e siti.

sono aumentate le concentrazioni di ioni  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , mentre sono diminuite le principali specie acide,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Sono risultate significative ( $R^2 > 0,9$ ) le correlazioni tra le principali specie ioniche, che indicano reazioni di neutralizzazione (esempio in Fig. 2); in particolare, le principali specie acide, sono state messe in relazione con le principali specie basiche,  $[\text{Ca}^{2+}+\text{NH}_4^+]$ , anche se il calcio, da solo, neutralizza più del 90% dell'acidità.

In Italia le piogge acide sono mitigate sia dai suoli calcarei, che dal calcio proveniente dalle polveri che giungono dal deserto del Sahara, come confermato anche dalle simulazioni delle traiettorie dei venti, effettuate con il modello NOAA HYSPLIT (Draxel e Rolph, 2003) a due differenti altezze (50 e 500 m) e per una durata di 96 ore.

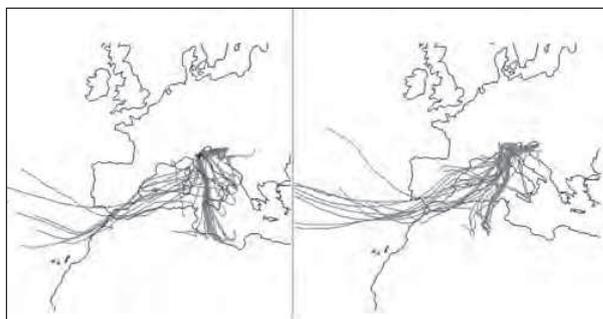


Fig. 2 - Traiettorie del vento ottenute da NOAA HYSPLIT.

Tab. 1 - Deposizioni medie annuali di solfati e nitrati.

	Solfato ( $\text{kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$ )		Nitrato ( $\text{kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$ )	
	1997-99	2007-09	1997-99	2007-09
Sito 1: urbano	37.9	24.5	27.8	16.5
Sito 2: rurale	31.7	27.8	34.9	31.3

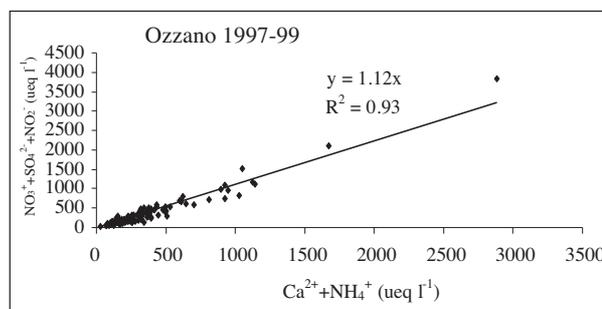


Fig. 3 - Neutralizzazioni tra i principali anioni e cationi.

Le medie annuali delle deposizioni di solfati e di nitrati sono riportate in Tab. 1

La deposizione annuale dell'ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ), per ora analizzato solo nel primo triennio è risultato essere  $7 \text{ kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$  nel sito 1 e  $9,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$  nel sito 2. Ciò è comprensibile se si considera che questo ione deriva prevalentemente dalle concimazioni su suoli coltivati.

Infine il solfato è l'unico ione che presenta una variabilità stagionale. Esso infatti è prodotto prevalentemente dal riscaldamento domestico ed è quindi significativamente presente in maggiore quantità nel sito urbano nel semestre invernale (ottobre-marzo) rispetto agli altri mesi.

### Conclusioni

- Il pH delle deposizioni atmosferiche, rispetto al primo triennio, è aumentato, passando da normale a basico, nonostante le alte concentrazioni di ioni acidi inquinanti.
- È diminuita la concentrazione di solfati e nitrati e anche le loro deposizioni.
- Le principali specie acide (solfato, nitrato, nitrito) vengono neutralizzate dalle principali specie basiche (calcio, ammonio). Il calcio svolge il ruolo principale e deriva dai suoli calcarei e dalla polvere trasportata dalle correnti atmosferiche del Sahara.
- Le maggiori deposizioni di solfato nel periodo autunno-inverno sono legate al riscaldamento domestico.

### Bibliografia

- Dinelli, G., Di Martino, E., Vicari, A., 1998. Multidetermination of mineral ions in environmental water samples by capillary electrophoresis. *Rec Res Develop Agricul & Food Chem*, 2, 435–442.
- Draxel, R., Rolph, G., 2003. HYSPLIT model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland.
- Pieri L., Matzneller P., Gaspari N., Marotti I., Dinelli G., Rossi P., 2009. Bulk Atmospheric Deposition in the Southern Po Valley (Northern Italy). *Water, Air, and Soil Pollution Vol. 210 (1)* pp.155-169.