

Studio della qualità delle precipitazioni in due siti della provincia di Bologna: tendenza dell'ultimo decennio

Linda Pieri^{1*}, Giovanni Dinelli², Paola Rossi Pisa³

Abstract: The purpose of this study was to evaluate the quality of atmospheric deposition (chemical composition and pH) in two periods 1997-99 and 2007-09, in the province of Bologna (Bologna, urban area and Ozzano, rural area). The results show, between the first and the second three-year period, a decrease of the acid species (sulfate, nitrate and nitrite) and an increase of the basic ones (calcium, sodium and magnesium), with consequently an increase in the pH of the rainwater, that has gone from neutral to alkaline.

The annual atmospheric deposition decreased too: in the 1997-99 period in Bologna, the average annual deposition of SO_4^{2-} and NO_3^- were 37.9 and 27.8 $kg\ ha^{-1}\ year^{-1}$ and in Ozzano 31.7 and 34.9 $kg\ ha^{-1}\ year^{-1}$. In the 2007-09 period in Bologna, they were 24.5 and 16.5 $kg\ ha^{-1}\ year^{-1}$ and 27.8 and 31.3 $kg\ ha^{-1}\ year^{-1}$ in Ozzano.

In addition there are significant neutralization reactions: calcium, derived from calcareous soils and from Sahara desert, is the principal agent neutralizing the acid species.

Keywords: bulk deposition, pH, acid rain, nitrates, sulphates.

Riassunto: Scopo di questo lavoro è valutare la qualità delle deposizioni atmosferiche (pH e composizione chimica) in due periodi 1997-99 e 2007-09, nella provincia di Bologna (Bologna, zona urbana e Ozzano dell'Emilia, zona rurale). I risultati mostrano, tra il primo ed il secondo triennio, una diminuzione delle specie acide (solfato, nitrato e nitrito) e un aumento di quelle basiche (calcio, sodio e magnesio), con conseguente aumento del pH dell'acqua di pioggia, che da valori prossimi alla neutralità è divenuta basica.

Sono calate anche le deposizioni atmosferiche annuali: nel periodo 1997-99 a Bologna, le medie annuali delle deposizioni di SO_4^{2-} e di NO_3^- sono state di 37,9 e 27,8 $kg\ ha^{-1}\ anno^{-1}$ e ad Ozzano di 31,7 e 34,9 $kg\ ha^{-1}\ anno^{-1}$. Nel periodo 2007-09 a Bologna, sono state di 24,5 e 16,5 $kg\ ha^{-1}\ anno^{-1}$ e ad Ozzano di 27,8 e 31,3 $kg\ ha^{-1}\ anno^{-1}$.

Inoltre esistono relazioni significative di neutralizzazioni: il calcio, derivante da suoli calcarei e dall'intrusione di aerosol di origine Sahariana, è il principale agente neutralizzante delle 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 sotto forma di precipitazioni (pioggia, neve, ecc.) si parla di deposizione umida, mentre quando le particelle giungono al suolo per impatto o gravità si parla di deposizione secca. Normalmente il pH della pioggia ha un'acidità di 5-5,6 dovuta alla dissoluzione naturale della CO_2 nell'acqua piovana e all'esistenza di fondo di SO_2 (Vong *et al.*, 1985; Rao *et al.*, 1995), ma elevate concentrazioni di composti acidi (SO_x e 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 (Alastuey *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2000).

Alla fine degli anni '90 anche le precipitazioni dell'Europa meridionale ed occidentale, così come del resto dell'area mediterranea, hanno raggiunto concentrazioni di specie inquinanti molto elevate, simili a quelle del Nord Europa (Kaya e Tuncel, 1997; Alastuey *et al.*, 1999), mantenendo però il loro valore di pH neutro o alcalino (Mosello, 1993; Balestrini *et al.*, 2000). In bibliografia il valore neutro o basico del pH, a fronte di elevate concentrazioni acide, viene giustificato ipotizzando possibili reazioni di neutralizzazione tra gli ioni presenti in atmosfera. Nello specifico alcuni autori ritengono che gli ioni alcalini, giunti tramite le correnti di origine Sahariana (Moulin *et al.*, 1998; Israelevich *et al.*, 2002), o presenti nei suoli calcarei (Rice e Herman, 2012, Al-Momani *et al.*, 1995), possano agire come tampone per l'acidità.

* Corresponding author:

Linda Pieri e-mail: linda.pieri2@unibo.it

¹ assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-ambientali – Università di Bologna;

² professore associato presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-ambientali – Università di Bologna; giovanni.dinelli@unibo.it

³ professore ordinario presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-ambientali – Università di Bologna; paola.rossi@unibo.it

Received: 13 July 2012, accepted 14 August 2012.

Definire la qualità dell'acqua di pioggia attraverso il valore del pH è quindi piuttosto limitante. Il pH dell'acqua di pioggia è infatti determinato dagli ioni in essa contenuti e dalle reazioni che tra essi avvengono. Una corretta e completa caratterizzazione dell'acqua di pioggia deve quindi prevedere anche la valutazione della composizione ionica.

Gli ioni contenuti nell'acqua di pioggia hanno diverse origini. Come sopra accennato, il nitrato si origina ogni volta che avviene una reazione di combustione, pertanto le sue principali sorgenti sono il traffico veicolare, le caldaie a gas, le centrali di potenza e, in generale, gli impianti industriali. Le principali sorgenti antropiche di solfati sono la combustione di carbone, prevalentemente nelle centrali elettriche, e di gasolio. Molto rilevante è quindi il contributo del riscaldamento domestico, a cui si affianca quello dei mezzi di autotrazione, diffusamente utilizzati in Italia soprattutto per il trasporto delle merci, per le macchine agricole e la cantieristica. Altre voci non trascurabili sono i contributi emissivi di aerei e navi, in continuo sistematico aumento e prive di ogni criterio di ambientalizzazione, i vecchi treni con locomotori diesel, le aree industriali, in particolare le raffinerie, i cementifici e l'industria delle ceramiche, gli inceneritori. Nonostante questi impianti abbiano subito negli anni notevoli progressi per l'abbattimento delle emissioni di SO_2 e degli altri inquinanti, queste non possono comunque essere totalmente eliminate. Altre emissioni di solfati potrebbero derivare dagli impianti di combustione della biomassa, attualmente in fase di monitoraggio. Esistono infine le sorgenti di origine naturale, quali le eruzioni vulcaniche e i fulmini.

Poi vi sono elementi che si originano dall'erosione del suolo, quali calcio, magnesio, potassio; l'ammonio deriva dall'attività agricola, mentre cloro e sodio hanno per lo più origine marina.

Un aspetto importante e da non dimenticare è il contributo transfrontaliero: poiché si tratta di aerosol, gas e particelle presenti in atmosfera, è probabile che essi derivino da aree adiacenti, trasportati con le masse d'aria.

La deposizione di questi composti atmosferici può avere effetti diversi sul terreno e sulla vegetazione sulla base delle caratteristiche del suolo: nel caso di suoli acidi e poco profondi, come quelli forestali, i composti acidi possono determinare danni irreversibili a tutto il comparto vegetazionale, a causa della precaria condizione di equilibrio in cui si trovano di per sé i suoli forestali (Sequi, 1991). Al contrario nei suoli agricoli italiani, di origine prevalentemente sedimentaria, l'acidità non provoca danni poiché viene facilmente neutralizzata dal calcare. Su questi tipi

di suoli, le piogge acide si traducono, al contrario, in un apporto utile di elementi nutritivi, quali l'azoto e lo zolfo, e quindi possono essere considerate un supplemento alle comuni concimazioni. L'apporto di zolfo talora può risultare sufficiente a soddisfare i fabbisogni nutritivi di molte colture, mentre le ricadute di azoto possono avere effetti benefici sui terreni utilizzati per prati e pascoli (Francaviglia *et al.*, 1995).

Scopo principale di questo lavoro è stato quello di analizzare la qualità delle deposizioni atmosferiche (*bulk deposition*) 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.

L'elaborazione di questi dati ha permesso di comprendere le reazioni di neutralizzazione che avvengono tra gli ioni, la loro effettiva origine e l'andamento stagionale.

MATERIALI E METODI

Campioni di acqua di pioggia sono stati raccolti in due siti, uno urbano ed uno rurale entrambi nella provincia di Bologna. Il sito 1 si trova nel centro della città di Bologna (40 m s.l.m.; 11°28' E, 44°30' N) in zona residenziale, a 50 m da una strada ad alta intensità di traffico (~10³ veicoli al giorno). In prossimità del punto di campionamento non si trovano importanti centri industriali e le principali sorgenti di inquinamento sono costituite dal traffico veicolare e dagli impianti di riscaldamento, in passato per la maggioranza a gasolio, recentemente convertiti in impianti a metano (Fig. 1).

Il sito 2 si trova invece nel comune di Ozzano dell'Emilia (BO) (190 m s.l.m.; 11°29' E, 44°25' N) in zona collinare a circa 30 km da Bologna. In prossimità del punto di campionamento si trovano campi impiegati per l'attività agricola e vegetazione spontanea. La più vicina area industriale si trova a 6 km verso N-E, mentre due strade ad elevata intensità di traffico, la Via Emilia (10³-10⁴ veicoli/giorno) e l'autostrada A14 (10⁴-10⁵ veicoli/giorno), si trovano nella valle sottostante a circa 5 km in linea d'aria dalla stazione di monitoraggio (Fig. 1).

Il campionamento dell'acqua di pioggia è avvenuto tramite pluviometri standard, che hanno consentito la raccolta sia delle deposizioni secche che di quelle umide (*bulk deposition*). Dopo ogni campionamento, avvenuto a cadenza settimanale, il pluviometro è stato attentamente pulito con acqua ultrapura.

Sono state raccolte ed analizzate tutte le precipitazioni avvenute nei trienni 1997-99 e 2007-09, per un totale, rispettivamente, di 163 e 112 campioni

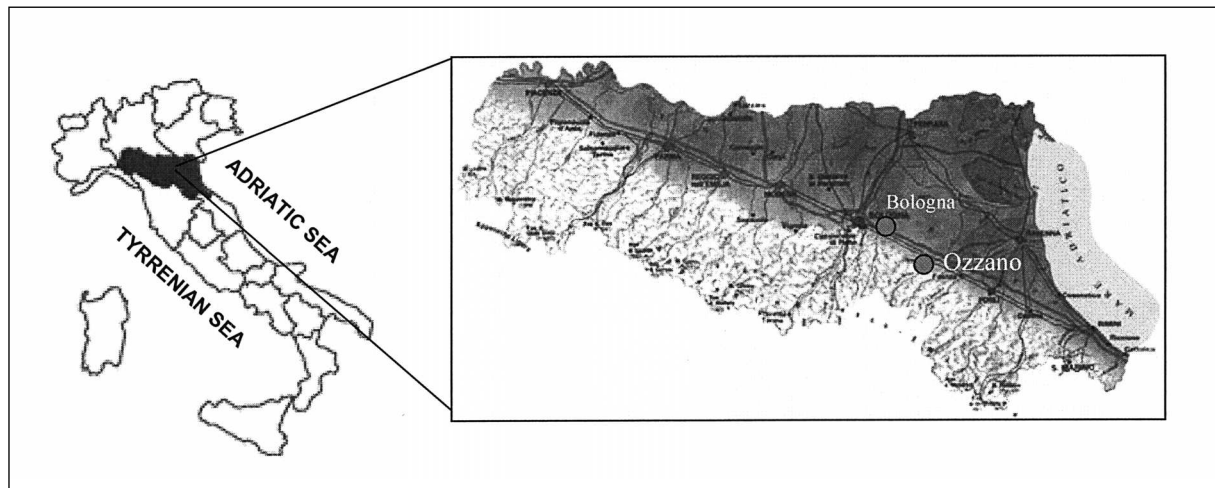


Fig. 1 - Siti di campionamento delle precipitazioni: Bologna è il sito urbano (sito 1), Ozzano dell'Emilia è il sito rurale (sito 2).
 Fig. 1 - Bulk deposition sampling location: Bologna is the urban site (site 1), Ozzano is the rural site (site 2).

raccolti nel sito 1, e 123 e 96 campioni raccolti nel sito 2.

Un giorno dopo la raccolta, i campioni sono stati sottoposti alla determinazione del pH (a 20°C; pHmetro Crison) e della conducibilità elettrica (conduttimetro Crison). Un sistema di elettroforesi capillare “Beckman P/ACE 5500” è stato usato per la quantificazione dei principali anioni (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , HCO_3^-) e cationi (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , 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). Tutti i dettagli del procedimenti analitico sono descritti in Pieri *et al.* (2010).

La qualità dei dati e l'affidabilità e precisione dei risultati sono state garantite dalla ripetitività delle repliche, dal bilancio degli ioni e dal confronto tra la conducibilità elettrica misurata dal conduttimetro e quella calcolata sulla base degli ioni dissolti in soluzione (Alastuey *et al.*, 1999).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Precipitazioni

Il regime pluviometrico dei due siti è stato caratteristico della pianura padana meridionale, con la percentuale maggiore delle precipitazioni durante l'autunno e l'inverno (circa il 60-70% del totale).

Le precipitazioni medie del periodo 1997-99 sono state 666 e 637 mm per siti 1 e 2, con valori massimi in novembre e minimi in gennaio, febbraio e luglio (Fig. 2). Nel 2007-09 le precipitazioni annuali sono state sensibilmente superiori a quelle del triennio precedente e più vicine alla media climatica del-

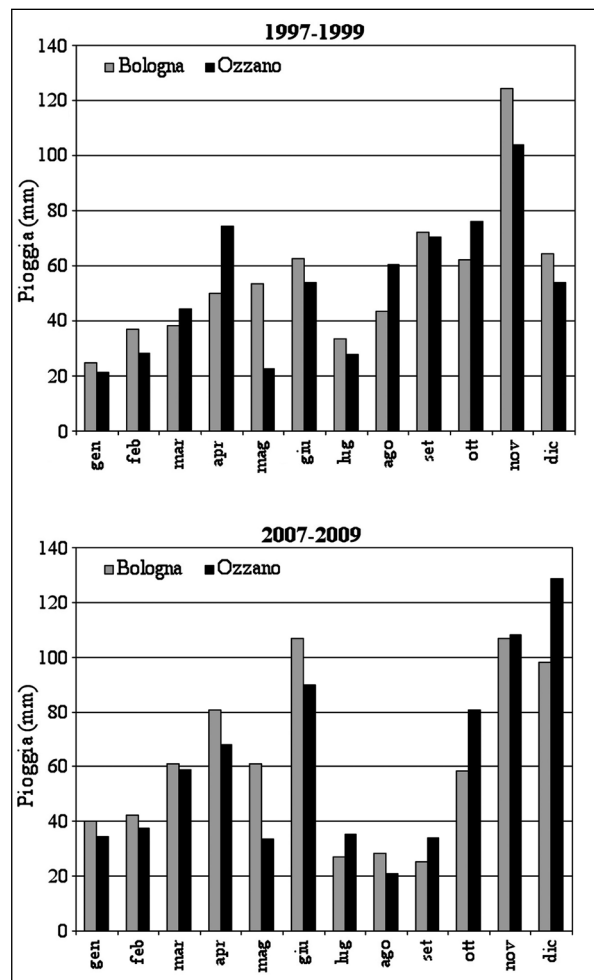


Fig. 2 - Distribuzione media mensile dell'acqua di pioggia (mm) nei due siti e nei due trienni.

Fig. 2 - Mean monthly values of rain water (mm) in the two sites and two three-year periods.

l'area. Nel sito 1 sono stati registrati 737 mm, mentre nel sito 2 730 mm, con valori più alti in giugno, novembre e dicembre e bassi in luglio, agosto e settembre (Fig. 2).

Le intensità di pioggia più frequentemente registrate sono state 2-10 mm/hr per il sito 1 e 5-10mm/hr per il sito 2.

Principali caratteristiche chimiche delle precipitazioni: pH e concentrazione ionica

Nel triennio 1997-99 la media del pH del sito 1 è stata 5,2 e 5,3 nel sito 2, mentre nel 2007-09 è stata di 6.2 nel sito 1 e 6.3 nel sito 2.

In considerazione del fatto che il pH naturale della pioggia non inquinata è compreso tra 5 e 5.6 (Vong *et al.*, 1985; Rao *et al.*, 1995), questi valori di pH descrivono una situazione di non acidità. Valori simili sono riportati in pubblicazioni riguardanti altre zone italiane (Le Belloch e Guerzoni, 1995; Balestrini *et al.*, 2000), mentre i pH di questo studio risultano es-

sere superiori a quelli riportati in altre prove svolte in zone del mondo tipicamente caratterizzate da un'alta frequenza di piogge acide, come in Nord America (Khawaja e Husain, 1990), Singapore (Balasubramanian *et al.*, 2001), Korea del Sud (Lee *et al.*, 2000) e Cina (Tanner, 1999), dove sono stati registrati valori medi rispettivamente di 3.2, 4.5, 4.7, 4.4. (Tab. 1). Inoltre, rimanendo all'interno del bacino del Mediterraneo, si può osservare che i valori dei siti 1 e 2 sono sempre risultati essere inferiori a quello di altre città quali Morella - Italia, (Alastuey *et al.*, 1999), Ankara - Turchia, (Topcu *et al.*, 2002) e Eshidiya - Giordania (Al-Khashman, 2005) in cui sono stati registrati pH rispettivamente di 6.7, 6.3, 6.6 (Tab. 1).

In Fig. 3 sono messi a confronto le distribuzioni dei valori del pH dei due siti nei due trienni. Nel primo triennio 1997-99, la distribuzione dei valori di pH mostra, per entrambi i siti, una fluttuazione ristretta (4.5-6.0 nel sito 1 e 4.4-5.5 nel sito 2) e precipita-

Tab. 1 - Confronto di pH, concentrazione ($\mu\text{eq l}^{-1}$) e NF (rapporto di $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$) dei principali ioni delle precipitazioni nel mondo.

Tab. 1 - Comparison of pH, concentration ($\mu\text{eq l}^{-1}$) and NF $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ of the main ions in precipitation in world location.

Sito	Città del bacino del Mediterraneo					Città caratterizzate da piogge acide				
	Longone (Italia) ^a	Sardegna (Italia) ^b	Morella (Spagna) ^c	Ankara (Turchia) ^d	Eshidiya (Giordania) ^e	Albany (USA) ^f	Singapore ^g	Korea del Sud ^h	Honk Kong (Cina) ⁱ	Figueira ^j (Brasile)
pH	4.8	5.2	6.7	6.3	6.6	4.2	4.5	4.7	4.4	4.9
Cl ⁻	12.0	332.0	36.0	20.4	121.5	5.6	22.1	37.8	-	16.0
HCO ₃ ⁻	-	-	-		151.3	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻	45.0	29.0	27.2	29.2	63.7	52.8	16.8	46.7	22.9	13.0
SO ₄ ²⁻	51.0	90.0	114.8	48.0	121.5	115.2	58.7	62.3	65.0	69.0
Ca ²⁺	46.0	70.0	176.1	71.4	192.1	6.5	21.7	26.2	17.6	32.0
H ⁺	-	-	0.4	24.0	0.6	3.5	45.9	30.2	35.4	14.0
K ⁺	2.0	17.0	26.9	9.8	51.1	1.4	4.0	3.8	2.8	10.0
Mg ²⁺	7.0	77.0	23.0	9.3	133.6	2.8	7.4	10.9	8.9	12.0
Na ⁺	11.0	252.0	28.0	15.6	85.1	29.8	31.1	19.3	38.6	35.0
NH ₄ ⁺	25.0	62.0	80.0	86.4	43.0	19.3	17.3	32.6	-	30.0
NF	0.48	0.59	1.24	0.92	1.03	0.04	0.29	0.24	0.20	0.39

^aWet deposition, periodo 1995-1997; Balestrini *et al.*, 2000

^bBulk deposition, periodo 1992-1994; Le Belloch e Guerzoni 1995

^cBulk deposition, periodo 1995-1996; Alastuey *et al.*, 1999

^dWet deposition, periodo 1994-1996; Topcu *et al.*, 2002

^eWet deposition, periodo 2003-2004; Al-Khashman 2005

^fBulk deposition, periodo 1986-1988; Khawaja e Husain 1990

^gWet deposition, periodo 1997-1998; Balasubramanian *et al.*, 2001

^hWet deposition, periodo 1996-1998; Lee *et al.*, 2000

ⁱBulk deposition, periodo 1994-1995; Tanner 1999

^jBulk deposition, periodo 1999 2000; Flues *et al.*, 2002

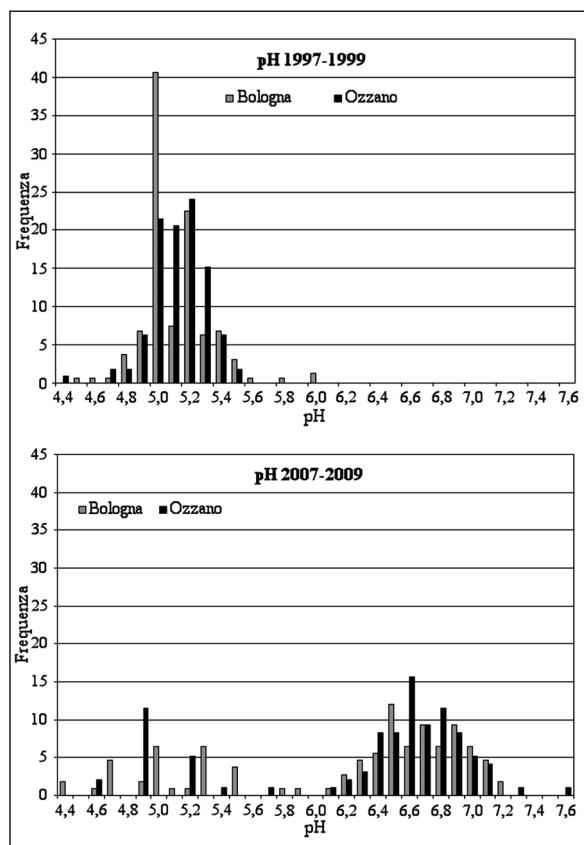


Fig. 3 - Frequenza del pH di ogni evento piovoso di Bologna e Ozzano dei periodi 1997-1999 e 2007-2009.

Fig. 3 - pH frequency distribution of bulk deposition for Bologna (site 1) and Ozzano (site 2) in the two periods 1997-1999 and 2007-2009.

zioni acide ($\text{pH} < 5,0$) solo occasionalmente osservate (17% degli eventi del sito 1 e il 12% del sito 2). Nel secondo triennio 2007-09 la fluttuazione è risultata essere più ampia (4.4-7.2 nel sito 1; 4.6-7.6

nel sito 2), a causa di uno spostamento dei valori verso pH più basici. Le piogge acide sono diminuite nel sito 1 (9%) e sono rimaste quasi costanti nel sito 2 (14%). Da notare soprattutto l'aumento degli eventi basici, con un pH tra 5.6 e 7.6, che hanno costituito un'ampia maggioranza (72% e l'80% degli eventi in sito 1 e 2).

In altre città del mondo si trovano distribuzioni dei valori del pH molto diverse: in Brasile, la fluttuazione è molto più ampia, con valori compresi tra 3.4 e 7.3 (Pelicho *et al.*, 2006), mentre in Korea, oscillano tra 3.4 e 8.0 (Bo Kyoung *et al.*, 2000).

La distribuzione non normale e la limitata fluttuazione dei valori di pH registrata durante questo studio sono dovuti probabilmente al carbonato di calcio che agisce come tampone, mantenendo la concentrazione dello ione H^+ nella deposizione atmosferica all'interno di un definito e limitato intervallo di valori, indipendentemente dalla concentrazione delle specie acide.

Nelle Tab. 2 e 3 viene riportata la statistica di base (media, mediana, valori max e min e concentrazione ponderata, VWM) delle principali specie ioniche di entrambi i trienni per i due siti.

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 Na^+ e 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).

Relativamente al primo periodo, la piccola differenza rilevata tra i due siti è stata inaspettata, consi-

Tab. 2 - Principali specie ioniche ($\mu\text{eq l}^{-1}$) dei due periodi a Bologna (sito 1). VWM: Volume Weighted Mean.
Tab. 2 - Main ionic species ($\mu\text{eq l}^{-1}$) of the two periods in Bologna (site 1). VWM: Volume Weighted Mean.

Site 1: Bologna									
1997-99	H^+	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH
VWM±SD	8.4±0.9	105.5±9.2	6.3±0.6	67.4±4.2	118.4±9.1	96±10.6	20±1.8	121.9±7.7	5.1±0.4
Media	8.0	206.0	11.4	143.9	265.3	178.4	55.2	279.3	5.2
Mediana	6.3	111.3	4.7	88.5	134.7	97.2	23.3	160.2	5.2
Min	0.6	9.8	0	10.1	13.9	5.4	0	10.7	4.1
Max	79.4	3487.7	97	1592.7	3336.5	3161.5	639.4	3016	6.2

2007-09	H^+	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH
VWM±SD	5.8±9.7	48.9±12.9	5.0±6.0	36.8±6.8	57.7±10.8	121.9±40.9	53.7±21.5	160.1±23.4	-
Media	3.6	133.0	26.0	91.6	143.5	175.2	93.4	274.5	6.2
Mediana	0.3	60.2	0.0	52.4	73.3	122.5	78.6	202.4	6.5
Min	0.1	11.2	0.0	2.3	14.7	11.5	0.0	21.2	4.4
Max	39.8	1206.4	1897.5	568.5	1128.6	1478.0	582.7	1327.4	7.2

Tab. 3 - Principali specie ioniche ($\mu\text{eq l}^{-1}$) dei due periodi ad Ozzano dell'Emilia (sito 2). VWM: Volume Weighted Mean.
 Tab. 3 - Main ionic species ($\mu\text{eq l}^{-1}$) of the two periods in Ozzano (site 2). VWM: Volume Weighted Mean.

Sito 2: Ozzano dell'Emilia

1997-99	H ⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH
VWM±SD	6.2±0.7	87.6±8.9	3.7±0.4	88.7±5.9	103.8±6.8	83.2±7.8	18.7±2.7	136.8±12.5	5.3±0.5
Media	8.4	115.1	4.3	165.4	195.5	115.1	35.5	206.3	5.3
Mediana	6.3	90.8	3.0	94.3	120.3	85.6	17.7	131.2	5.2
Min	0.3	12.9	0.0	12.9	18.2	8.7	0.0	17.0	4.2
Max	63.1	811.8	25.0	1909.1	1936.7	828.1	375.8	2095.8	6.6

2007-09	H ⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH
VWM±SD	3.9±6.3	64.9±7.8	1.3±1.1	66.3±10.3	77.7±9.9	48.2±42.6	58.5±34.6	184.6±55.9	-
Media	2.9	129.6	3.0	177.5	180.6	130.3	95.5	351.1	6.3
Mediana	0.3	66.4	0.0	72.1	94.5	73.1	73.2	218.5	6.6
Min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.0	6.1	54.8	4.6
Max	28.2	1071.7	57.6	1633.1	1396.4	873.0	656.2	2061.4	7.6

derando il diverso uso del suolo e la diversa localizzazione: il sito 1 si trova infatti in piena zona urbana e la qualità delle sue deposizioni è quindi molto più influenzata da impianti di riscaldamento, traffico veicolare, rispetto al sito 2, dove c'è prevalentemente attività agricola. Nel secondo periodo, i valori delle concentrazioni di nitrato e del solfato sono risultati essere addirittura maggiori nel sito rurale. Una possibile spiegazione può essere dovuta al fatto che il sito 2 è in realtà situato in prossimità di due strade molto trafficate (A14 e la via Emilia) e di un'area industriale e lo studio della direzione dei venti nella zona indica che gli inquinanti emessi da queste sorgenti possono effettivamente raggiungere il punto di campionamento.

Così, anche se le emissioni locali dei due siti sono state presumibilmente diverse, altri fattori, soprattutto legati allo spostamento delle masse d'aria, hanno contribuito a determinare la deposizione finale.

Il confronto tra i due trienni mette in evidenza che, negli anni, sono aumentate le concentrazioni degli ioni Ca²⁺, Na⁺ e Mg²⁺, mentre sono diminuite quelle delle principali specie acide, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻.

Si ritiene che questa diminuzione delle specie acide rispetto al primo triennio possa essere dovuta alla promozione di politiche di salvaguardia dell'ambiente, promossa dall'Unione Europea (art.6 del trattato di Maastricht, 1991) dall'Italia e dalle singole regioni. Rispetto all'ultimo decennio sono stati mossi notevoli passi che hanno contribuito al miglioramento della qualità dell'aria attraverso la diminuzione di emissioni inquinanti tra cui, tra i più significativi, l'eliminazione della benzina con il piombo, l'utilizzo di carburanti più efficaci e meno inquinanti (Gpl, metano), la sostituzione degli im-

pianti di riscaldamento a gasolio con quelli a metano, l'introduzione delle marmitte catalitiche.

Con i risultati ottenuti da questo studio si conferma il trend di diminuzione della concentrazione di solfati, riportato anche in bibliografia da altri autori che si sono occupati della Pianura Padana (Arisci *et al.*, 2009). Questa diminuzione, che può essere definita sistematica, è in atto già da decenni, ma la presenza ancora elevata di solfati negli aerosol e nelle deposizioni indica da un lato che le scelte tecnologiche sopradescritte sono efficaci, ma dall'altro che il problema, benché si sia affievolito negli anni, sia comunque sempre "attivo".

Per quel che riguarda i nitrati, è difficile stabilire un trend così netto come per i solfati. Come riportato anche da Logora *et al.* (2012) i nitrati stanno calando significativamente dal 2003, in risposta alla diminuzione di emissioni di NO_x riportate per la zona della Pianura Padana. Un recente report della EEA (2009) segnala però la Pianura Padana come una delle zone più problematiche per gli elevate livelli di inquinanti ed indica che la riduzione della deposizione di N calerà significativamente solo quando tutte le misure di controllo attualmente disponibili saranno totalmente applicate.

Reazioni di neutralizzazione

Come già accennato, il pH dell'acqua piovana varia in funzione della composizione ionica e delle reazioni di neutralizzazioni che avvengono tra gli ioni. Diversi studi svolti in Europa meridionale e nell'area del Mediterraneo, hanno identificato le particelle di carbonato di calcio del suolo come il principale agente neutralizzante l'acidità (Al-Momani *et al.*, 1995; Tuncer *et al.*, 2001). In bibliografia è riportato che il calcio non ha solo un'origine

locale, ma può raggiungere tutte le zone del bacino del Mediterraneo, come il nord d'Italia (Moulin *et al.*, 1998; Israelevich *et al.*, 2002; Prospero *et al.*, 2002) provenendo sotto forma di polvere di calcite dal deserto del Sahara (Loye-Pilot *et al.*, 1986; Avila *et al.*, 1998).

Al fine di confermare quanto riportato in letteratura, gli eventi con elevate concentrazioni di calcio sono stati studiati attraverso l'analisi delle traiettorie dei venti, utilizzando il modello NOAA HYSPLIT (Draxel e Rolph, 2003). I risultati ottenuti a due differenti altezze (50 e 500 m) e per una durata di 96 ore dimostrano, per la nostra regione, un marcato movimento di masse d'aria provenienti dal deserto del Sahara (Fig. 4).

Per verificare il ruolo dello ione calcio nel tamponare l'acidità delle specie acide, la concentrazione degli ioni acidi [$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$] è stata correlata con la concentrazione degli ioni basici [$\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$]. La Fig. 5 mostra una relazione lineare significativa ($R^2 > 0,9$) per entrambi i siti.

Utili indicazioni sulla qualità dell'acqua di pioggia posso provenire dal rapporto, $\text{NF} = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$. Nelle aree studiate il valore medio di NF è risultato essere per il sito 1 di 0.63 e 1.63 e, per il sito 2, 0.70 e 1.27, rispettivamente i per i trienni 1997-99 e 2007-09. Ciò conferma ulteriormente che il calcio da solo è in grado di neutralizzare la maggioranza della acidità totale, mentre il contributo degli altri ioni basici rimane limitato all'8% dell'acidità.

Nelle altre zone del Mediterraneo, quali Turchia, Spagna, Giordania, dove non esiste il problema

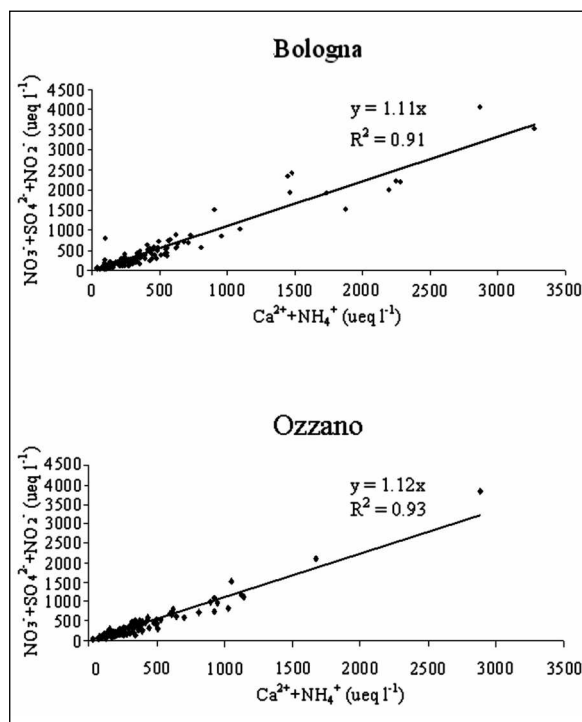


Fig. 5 - Neutralizzazioni degli ioni acidi [$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$] con gli ioni basici [$\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$], espressi in $\mu\text{eq l}^{-1}$ nei due siti. Fig. 5 - Neutralization between the main acidity [$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$] and the main basicity [$\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$], expressed in $\mu\text{eq l}^{-1}$ in the two sites.

delle piogge acide, i valori di NF oscillano tra 0.48 e 1.24 (Tab. 1). In presenza di piogge acide, come nel Nord America, Singapore, Korea del Sud, Cina e Brasile, il valore del rapporto NF è notevolmente inferiore oscillando tra 0.04 e 0.39 (Tab. 1). Evi-

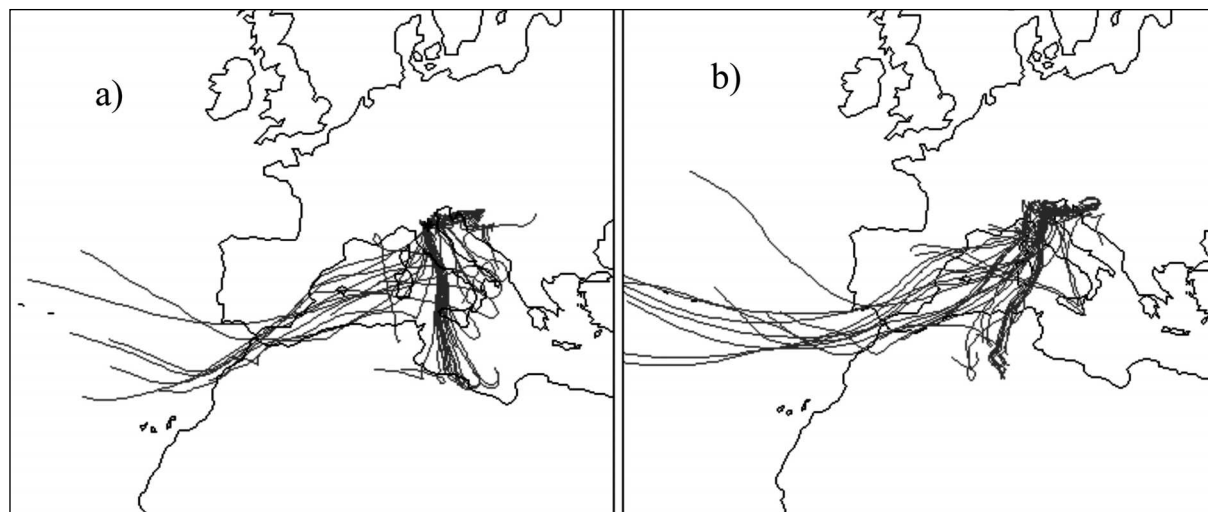


Fig. 4 - Traiettorie dei venti principali, ottenute dal modello NOAA HYSPLIT a due altezze: 50 m (a) e 500 m (b), con una durata di 96 ore.

Fig. 4 - Back trajectories obtained by means of NOAA HYSPLIT at two heights: 50 m (a) and 500 m (b), with a duration of 96 hours.

Tab. 4 - Deposizioni atmosferiche annuali di azoto e zolfo nei due trienni ed in entrambi i siti.
Tab. 4 - Annual atmospheric deposition of nitrogen and sulfur in the two three-year periods and at both sites.

SITO	TRIENNIO	N (kg/ha ⁻¹)	S (kg/ha ⁻¹)
SITO 1: BOLOGNA	1997-99	6.7	12.7
	2007-09	4.0	8.2
SITO 2: OZZANO	1997-99	8.1	10.6
	2007-09	7.2	9.3

dentemente, in queste aree distanti da importanti sorgenti di calcite come il deserto del Sahara, il calcio locale non è sufficiente per tamponare le specie acide emesse in atmosfera da sorgenti inquinanti.

Deposizioni e variazioni stagionali

In Tab. 4 sono state riportate le deposizioni medie annuali, espresse in kg ha⁻¹, di zolfo e azoto, elementi chimici di grande interesse agricolo.

Nel primo triennio (1997-99) nel sito 1, le medie annuali delle deposizioni di S e di N sono state rispettivamente di 12.7 e 6.7 kg ha⁻¹ anno⁻¹. Nel sito 2 si sono riscontrati dei valori simili, 10.6 e 8.2 kg ha⁻¹ anno⁻¹, rispettivamente di S e N.

Nel secondo triennio (2007-09) si è osservato un significativo calo: nel sito 1, le medie annuali delle deposizioni di S e di N sono state rispettivamente di 8.2 e 4.0 kg ha⁻¹ anno⁻¹, mentre, nel sito 2 si sono riscontrati dei valori quasi invariati rispetto al primo periodo e cioè 9.3 e 7.2 kg ha⁻¹ anno⁻¹.

La deposizione di azoto è costituita dalle ricadute degli ioni nitrato, nitrito ed ammonio. La deposizione annuale dell'ammonio (NH₄⁺) al momento analizzato solo per il primo triennio, è risultata essere minore nel sito 1 (7 kg ha⁻¹ anno⁻¹) rispetto al sito 2 (9,5 kg ha⁻¹ anno⁻¹). Ciò è facilmente comprensibile se si considera che questo ione deriva prevalentemente dalle concimazioni sui suoli agricoli.

In Emilia Romagna, le deposizioni atmosferiche di azoto e zolfo sui terreni coltivati non sono considerate dannose, anzi alcuni elementi contribuiscono a soddisfare le esigenze nutrizionali delle colture (Francavaglia *et al.*, 1995 e Sequi *et al.*, 1991). Poiché il loro apporto non è trascurabile, in un agroecosistema il loro contributo deve essere tenuto in considerazione come supplemento alle concimazioni.

In Fig. 6 si riportano le deposizioni atmosferiche di entrambi i siti e dei due trienni dello ione solfato. È stato scelto di dividere l'anno in due semestri: uno autunno-invernale, che include gli eventi di precipitazione avvenuti tra ottobre e marzo, ed uno primaverile-estivo, con gli eventi avvenuti tra aprile e settembre. Questa suddivisione ha consentito di focalizzare l'attenzione sugli effetti di una specifica sorgente inquinante, gli impianti di riscaldamento a gasolio, che costituiscono la fonte principale di diossido di zolfo nelle zone urbane.

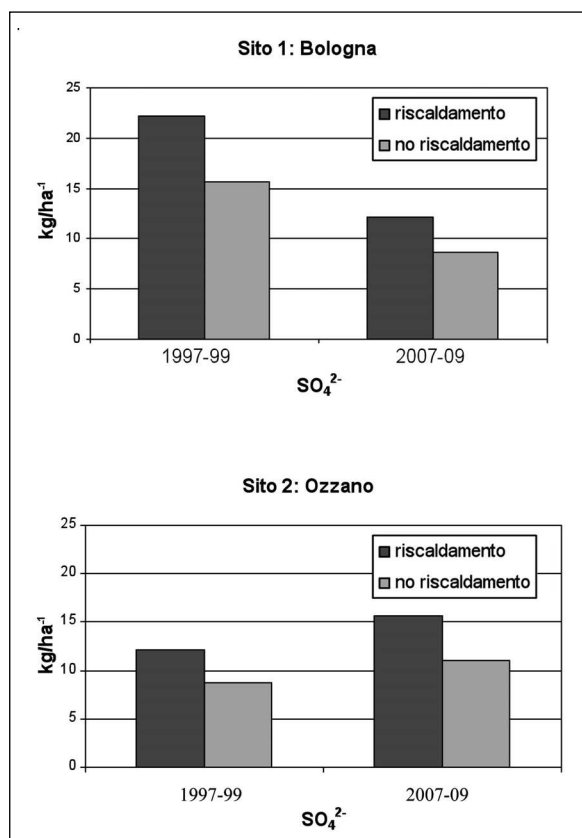


Fig. 6 - Deposizione atmosferica media annuale dello ione solfato espressa in kg ha⁻¹, suddivisa in due periodi, autunno-inverno ed estate-primavera, nei due siti.

Fig. 6 - Mean of the annual atmospheric deposition of sulfate ion expressed in kg ha⁻¹, divided into two periods: autumn-winter and spring-summer in both the sites

Effettivamente i risultati del primo triennio mo-

strano, nel sito 1, un significativo aumento nella deposizione di solfato in autunno-inverno, periodo in cui il riscaldamento è acceso, che non è presente invece nel sito 2. La differenza risulta meno spiccata nel secondo triennio, è ciò può essere spiegato in considerazione delle politiche ambientali che nel decennio successivo hanno portato alla metanizzazione di quasi tutti i riscaldamenti degli edifici pubblici del comune di Bologna e in molte abitazioni private.

CONCLUSIONI

- Il pH delle deposizioni atmosferiche, rispetto al primo triennio, è aumentato, passando da neutro a basico.
- Rispetto al primo triennio è diminuita la concentrazione di solfati e nitrati e anche la loro deposizione.
- 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 deposizioni di azoto e zolfo non sono trascurabili e devono essere tenute in considerazione per un'agricoltura eco-sostenibile.
- Le maggiori deposizioni di solfato nel periodo autunno-inverno sono legate al riscaldamento domestico e sono calate probabilmente grazie alla diffusa metanizzazione.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Prof. Andreas Kershbaumer e il Dott. Philipp Metzner della Freie Universität Berlin per il loro contributo con il modello NOAA HYSPLIT, il Dott. Nicola Gaspari e il Dott. Pietro Di Girolamo per la loro collaborazione.

BIBLIOGRAFIA

- Alastuey A., Querol X., Chaves A., Ruiz C. R., Carratala A., Lopez-Soler A., 1999. Bulk deposition in a rural area located around a large coal fired power station, northeast Spain. *Environmental Pollution*, 106:359-367.
- Al-Khashman O. A 2005. Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan. *Atmospheric Environment*, 39:6175-6183.
- Al-Momani I. F., Ataman O. Y., Anwari M. A., Tuncel S., Köse C., Tuncel G., 1995. Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 29:1131-1143.
- Arisci S., Buffoni A., Mangoni M., Marchetto A.

Trends in deposition chemistry and ozone in the CONECOFOR plots in 1998-2008. In: S.It.E - XIX Congresso Nazionale della Società Italiana di Ecologia "Dalle vette alpine alle profondità marine" (Bolzano, 15-18 settembre 2009).

- Avila A., Alarcon M., Queralt I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rain—its contribution to the biogeochemical cycle of a Holmoak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment*, 32:179-191.
- Balasubramanian R., Victor T., Chun N., 2001. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130:451-456.
- Balestrini R., Galli L., Tartari, G., 2000. Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy. *Atmospheric Environment*, 34:1455-1470.
- Bo Kyoung L., Seung H. H., Dong S. L., 2000. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment*, 34:563-575.
- Dinelli G., Di Martino E., Vicari A., 1998. Multidetermination of mineral ions in environmental water samples by capillary electrophoresis. *Recent Research Developments in Agricultural & Food Chemistry*, 2:435-442.
- Draxel R., Rolph G., 2003. HYSPLIT model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.
- European Environment Agency, 2009. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook – 2009. Technical report no. 9/2009.
- Francaviglia R., Costantini A., Morselli L., 1995. Long term monitoring of atmospheric depositions in a Po valley station. Evaluation of environmental effect. *Chemosphere*, 30(8): 1513-1525.
- Israelevich P. L., Levin Z., Joseph J. H., Ganor E., 2002. Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index. *Journal of Geophysical Research*, 107(D21):4572.
- Kaya G., Tuncel G., 1997. Trace elements and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, 31: 3958-3998.
- Khawaja H. A., Husain L., 1990. Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York. *Atmospheric Environment*, 24A:1869-1882.
- Le Bolloch O., Guerzoni S., 1995. Acid and alkaline

deposition in precipitation on the western coast of Sardinia, central Mediterranean (40° N, 8° E). *Water, Air, and Soil Pollution*, 85:2155-2160.

- Lee B. K., Hong S. H., Lee D. S., 2000. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment*, 34:563-575.
- Loye-Pilot M. D., Martin J.M., Morelli J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 321:427-428.
- Mosello R., 1993. Rapporto sull'attività della rete RIDEP nel quinquennio 1988-1992. Documenta Istituto Italiano Idrobiologia, pp. 44-118.
- Moulin C., Lambert C. E., Dayan U., Masson V., Ramonet M., Bousquet P., 1998. Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 103(D11), 13:138-144.
- Pelicho A. F., Martins L. D., Nomi S. N., Solci M. C., 2006. Integrated and sequential bulk and wet only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, south Brazil (1998–2002). *Atmospheric Environment*, 40:6827-6835.
- Pieri L., Matzneller P., Gaspari N., Marotti I., Dinelli G., Rossi P., 2010. Bulk atmospheric deposition in the southern Po Valley (northern Italy). *Water air soil pollution*, 210:1-15.
- Prospero J.M., Ginoux P., Torres O., Nicholson S.E., Gill T.E., 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NINBUS 7 Total ozone mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev Geophys*, doi:10.1029/2000RG00095.
- Rao G., Momin P., Safai A., Khemani L., 1995. Rain water and through fall chemistry in the silent valley forest in the south India. *Atmospheric Environment*, 29:2025-2029.
- Rice K.C., Herman J.S., 2012. Acidification of Earth: an assessment across mechanism and scales. *Applied Geochemistry*, 27:1-14.
- Rogora M., Arisci S., Marchetto A., 2012. The role of nitrogen deposition in the recent nitrate decline in lakes and rivers in Northern Italy, 2012. *Science of total environment*, 417-418:214-223.
- Sequi P., 1991. *Chimica del suolo*. Bologna: Patron Ed., 627 pp.
- Tanner P. A., 1999. Analysis of Hong Kong daily bulk and wet deposition data from 1994 to 1995. *Atmospheric Environment*, 33:1757-1766.
- Topcu S., Incecik S., Atimtay A., 2002. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey. *Atmospheric Research*, 65 (1-2):77-92.
- Tuncer B., Bayer B., Yesilyurt C., Tuncel G., 2001. Ionic composition of precipitation at the central Anatolia, Turkey. *Atmospheric Environment*, 35:5989-6002.
- Vong R. J., Larson T. V., Covert A. P., Waggoner A. P., 1985. Measurement and modelling of western Washington precipitation chemistry. *Water, Air, and Soil Pollution*, 26:71-84.