



IT9700690

Dipartimento Ambiente

CARATTERISTICHE CHIMICHE DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE RACCOLTE PRESSO LE STAZIONI ENEA DEL BRASIMONE E DI BOLOGNA NEL 1994/95

L. BABILLI, P. OLIVIERI

ENEA - Dipartimento Ambiente
Centro Ricerche "Ezio Clemente", Bologna

S. SALVI

ENEA - Dipartimento Ambiente
Centro Ricerche Brasimone, Bologna

L. MORSELLI, E. GRANDI, A. IANUCCILLI

Università degli Studi di Bologna
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

RT/AMB/97/7

29 - 02

2

**We regret that
some of the pages
in this report may
not be up to the
proper legibility
standards, even
though the best
possible copy was
used for scanning**



ENTE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E L'AMBIENTE

Dipartimento Ambiente

CARATTERISTICHE CHIMICHE DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE RACCOLTE PRESSO LE STAZIONI ENEA DEL BRASIMONE E DI BOLOGNA NEL 1994/95

L. BARILLI, P. OLIVIERI

ENEA - Dipartimento Ambiente
Centro Ricerche "Ezio Clemente", Bologna

S. SALVI

ENEA - Dipartimento Ambiente
Centro Ricerche Brasimone, Bologna

L. MORSELLI, E. GRANDI, A. IANUCCILLI

Università degli Studi di Bologna
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

RT/AMB/97/7

Testo pervenuto nel marzo 1997

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA
rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Ente.

ABSTRACT

This article presents the results of the measurements of the water quality in acid rains, collected by a Wet & Dry Sampler in 1994 and in 1995 at two ENEA stations, Brasimone and Bologna town, belonging to the RIDEP network and characterized by different geography and different anthropogenic sources.

In the Bologna station, from April 95 an innovative sampler DAS (Dry Deposition on Aquatic Surface) has been activated.

The monitoring has allowed determining the wet deposition fluxes in both the stations and pointing out the differences between two areas characterized by different typology.

Besides the DAS sampler has allowed evaluating the total deposition fluxes (wet and dry deposition) in the Bologna station and comparing them with the "critical loads" pertaining to the examined territory.

(ACID RAIN, CRITICAL LOADS, ATMOSPHERIC DEPOSITION)

RIASSUNTO

Nel presente rapporto sono stati riportati i dati relativi alla qualità delle acque nelle deposizioni umide raccolte con campionatori Wet & Dry nel 1994 e nel 1995 presso le stazioni dei C.R.ENEA del Brasimone e di Bologna centro, appartenenti alla rete RIDEP e caratterizzate da situazione geografica ed attività antropica differente.

Nella stazione di Bologna è stato attivato nell'Aprile 95 un campionario di tipo sperimentale DAS (Dry Deposition on Aquatic Surface).

Il monitoraggio effettuato ha permesso di valutare i flussi di deposizione umida in entrambe le stazioni e di evidenziare le differenze tra due aree aventi tipologia diversa.

Inoltre l'utilizzo del campionario DAS ha permesso di valutare i flussi di deposizione totale (umida e secca) per la stazione di Bologna e confrontarli con i "critical loads" assegnati al territorio in esame.

**NEXT PAGE(S)
left BLANK**

INDICE

1.INTRODUZIONE	p. 7
2.CAMPAGNE DI MONITORAGGIO E MODALITA' ADOTTATE	p. 8
2.1 - Stazione Brasimone : risultati e discussione	p. 8
2.2 - Stazione Bologna : risultati e discussione	p. 9
3.VALIDAZIONE DEI DATI	p. 9
4.CONFRONTO FRA LE DUE STAZIONI	p.10
5.CONTRIBUTO ALLA VALUTAZIONE DEI CARICHI CRITICI	p.13
6.CONCLUSIONI	p.15
RINGRAZIAMENTI	p.15
BIBLIOGRAFIA	p.16

**NEXT PAGE(S)
left BLANK**

1 - Introduzione

Con il termine acidità atmosferica si indica quel fenomeno per il quale viene osservata la presenza di specie acide sia in forma gassosa che di aerosol nell'atmosfera e, poichè tali specie tendono a depositarsi sui vari comparti ambientali, il fenomeno è indicato come "deposizione acida".

Tale deposizione può avvenire o mediante precipitazione (deposizione umida) o mediante assorbimento delle specie gassose o particellari da parte dell'ambiente (deposizione secca) (1).

La deposizione atmosferica umida è considerata acida solo quando il suo pH è minore di 5.65, corrispondente all'equilibrio tra acqua e anidride carbonica.

Il fenomeno delle deposizioni acide e il degrado che subiscono gli elementi dell'ambiente con cui interagiscono (foreste, suoli, acque superficiali, beni culturali ecc.) è emerso in tutta la sua evidenza negli anni 60.

Da quel momento è iniziato uno studio via via più approfondito dell'acidità delle deposizioni umide, dei precursori delle specie chimiche anche presenti in tracce e dei loro meccanismi di trasformazione, dei fenomeni di interazione con l'ambiente circostante e dei danni verificatisi in vari ecosistemi.

Le problematiche relative all'acidità delle deposizioni si sono manifestate soprattutto in tre aree dell'emisfero settentrionale: Scandinavia meridionale, Europa centrale e occidentale, zone orientali del Nord America.

Per soddisfare la necessità di uno studio sistematico della qualità delle deposizioni atmosferiche, in quest'ultimo decennio sono state istituite reti di monitoraggio con lo scopo di determinare l'entità del fenomeno su aree di varia estensione (regionale, nazionale ed internazionale).

Lo studio degli andamenti pluriennali è risultato utile per gli aspetti di strategie globali di intervento, soprattutto per la prevenzione al degrado.

Negli anni 80 si è assistito anche in Italia ad una crescente attenzione al problema della chimica delle deposizioni atmosferiche, con particolare riferimento ai fenomeni di acidificazione.

Il Ministero dell'Ambiente ha svolto a partire dal 1988 un'azione di coordinamento tra le stazioni di prelievo e di analisi presenti sul territorio nazionale che sono venute a far parte in tal modo della rete RIDEP (Rete Italiana per lo studio delle Deposizioni atmosferiche).

Le metodologie e i controlli di qualità adottati sono una sintesi di quelli della rete EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) (2) e di altre importanti reti internazionali di monitoraggio delle precipitazioni (NAPD (3), U.S. EPA (4)).

A livello europeo il programma EMEP è nato nel 1984 (l'Italia vi ha aderito nel 1988) con tre scopi principali: raccogliere i dati relativi alle emissioni di inquinanti, controllare la qualità dell'aria e delle precipitazioni, applicare i modelli per la dispersione atmosferica degli inquinanti. Esso si colloca nell'ambito della Convenzione sull'inquinamento transfrontaliero a lunga distanza, firmata nel 1979 da 34 stati membri dell'ONU ECE (United Nations Economic Commission for Europe) e a cui il parlamento italiano aveva aderito nel 1982.

Alla fine del 1993, le stazioni EMEP in Europa erano circa 100, divise in 35 nazioni e concentrate soprattutto nel centro-nord (l'Italia partecipava con 3 stazioni) (5).

Scopo del presente lavoro, che ha visto la collaborazione tra ENEA, Dipartimento Ambiente e il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali dell'Università di Bologna, è il monitoraggio di due stazioni facenti parte della rete RIDEP (Brasimone e Bologna-centro) per la valutazione finale dei flussi di inquinanti nei due siti con il conseguente confronto tra territori di tipologia diversa.

Inoltre verrà valutato il contributo delle deposizioni secche (solo per la stazione di Bologna) alla deposizione totale.

Quest'ultimo dato ha permesso di effettuare una valutazione dei flussi totali di zolfo e di acidità da confrontare con i valori dei carichi critici assegnati alla regione Emilia Romagna.

2 - Campagne di monitoraggio e modalità adottate

Dal 1993 è operativa come stazione RIDEP la stazione ENEA del C.R. Brasimone, località dell'Appennino centrale rappresentativa di un sito rurale le cui caratteristiche sono riportate nel rapporto ENEA relativo al 1993 (6).

Dal 1992 il laboratorio di chimica del Dipartimento Ambiente di Bologna si è qualificato partecipando alle intercalibrazioni annuali organizzate dal C.N.R. IRSA, nell'ambito della convenzione con il Ministero dell'Ambiente.

Nel 1994 e 1995 è continuato il prelievo e lo studio delle deposizioni umide presso tale stazione in particolare a partire dall'ottobre 94, è stato installato un campionatore Wet & Dry tradizionale della ditta MTX che ha sostituito il campionamento "bulk" fino a quel momento operante.

Nell'ottobre 94 è stato inoltre installato un altro dispositivo di raccolta delle deposizioni atmosferiche Wet & Dry di tipo analogo presso il C.R. ENEA di Bologna, Piazza di Port Maggiore, stazione rappresentativa di un centro urbano ad elevato traffico veicolare.

Il contemporaneo monitoraggio delle deposizioni umide nelle due stazioni ha permesso di effettuare un confronto tra i flussi di inquinanti nelle due aree aventi tipologie territoriali e attività antropiche differenti.

Il confronto riportato nel presente rapporto si riferisce al periodo di un anno e precisamente dall'ottobre 94 al settembre 95 compresi.

Nell'aprile 95 è avvenuta l'installazione nella stazione di Bologna centro di un campionatore innovativo DAS (Dry Deposition on Aquatic Surface), che espone all'atmosfera uno strato d'acqua come superficie ricettiva per la raccolta delle deposizioni secche (7).

In tal modo è possibile valutare il contributo delle specie acide adsorbite sul particolato atmosferico alla deposizione totale in quanto vengono solubilizzate anche le specie chimiche depositate sulla frazione "dry".

La loro determinazione permette per la stazione di Bologna nel periodo aprile 95 - ottobre 95 la valutazione dei flussi di deposizione totale (umida e secca) dei vari inquinanti e il loro confronto con i "critical loads" assegnati al territorio in studio.

Per le metodologie di raccolta e di analisi, si fa riferimento al suddetto rapporto 1993, che si basa a sua volta su quanto stabilito nell'istituzione della rete RIDEP (8,9).

2.1 - Stazione del Brasimone: risultati e discussione

Per i campioni del 1994 pervenuti al laboratorio, relativi a 29 eventi, i risultati delle determinazioni, espressi come concentrazioni ($\mu\text{eq/l}$), sono riportati nella tabella 1 e 2, insieme con i mm di pioggia, le sommatorie dei cationi ΣC e degli anioni ΣA , la conducibilità misurata Cm e calcolata Ce ($\mu\text{S/cm}$) e le classi di qualità dell'analisi in base ai fattori PD e CD calcolate secondo le indicazioni IRSA (9).

Per il 1995 (37 eventi) i risultati relativi agli stessi parametri sono riportati nelle tabelle 3 e 4.

La quantità totale annuale di precipitazione è stata di 1443 mm per il 1994 e di 1377 per il 1995 in media con quella degli ultimi 5 anni, come si può osservare dai valori sotto riportati.

1989	mm 1609
1990	mm 1387
1991	mm 1355
1992	mm 1542
1993	mm 1273
1994	mm 1443
1995	mm 1377

L'elaborazione dei dati ed i grafici relativi si riferiscono al periodo ottobre 94 - settembre 95, in cui le due stazioni sono state entrambe operative con le stesse modalità.

Dalla fine di Ottobre 95 infatti, a causa di un guasto del campionatore del Brasimone, si è proceduto in tale stazione nuovamente con un prelievo "bulk", non più confrontabile con la stazione di Bologna.

In tabella 5 sono riportati i principali parametri di statistica descrittiva, comprensivi della media ponderata sui volumi di precipitazione, e in tabella 6 la matrice di correlazione tra le concentrazioni dei vari inquinanti.

Dai dati riportati risulta che la chimica delle deposizioni umide è caratterizzata da un'acidità elevata con un pH mediano di 4.57 ed il 75% dei valori minore di 4.87.

Solamente 7 settimane sulle 34 esaminate presentano valori di pH superiori a 5 con livelli di alcalinità non trascurabili e solo 4 settimane presentano valori di pH maggiori di 6.

Il confronto tra le concentrazioni degli anioni tra loro ha mostrato che i solfati sono responsabili della maggior parte dell'acidità: il valore mediano della loro concentrazione è di 50 $\mu\text{eq/l}$ e costituisce il 46% del contenuto anionico.

Tra i cationi sono predominanti ammonio e H^+ con un valore mediano della concentrazione rispettivamente di 33.5 e di 26.5 $\mu\text{eq/l}$ e costituiscono il 49% del contenuto cationico.

Dalla matrice di correlazione risulta che Ca e Mg, derivanti da fenomeni di erosione della crosta terrestre, presentano una discreta correlazione.

L'ammonio, nitrati e solfati, attribuibili all'inquinamento antropico dell'atmosfera, sono anch'essi ben correlati.

Dal fatto che Sodio, magnesio e cloruro hanno fattori di correlazione quasi 1 si evidenzia l'origine marina degli aerosol trasportati dalle piogge (10).

2.2 - Stazione di Bologna: risultati e discussione

In tabella 7, 8 e 9 sono riportati i dati relativi alla qualità delle acque per le deposizioni umide prelevate dall'ottobre 94 al dicembre 95 (in tutto 43 eventi), insieme con i mm di pioggia (987 mm complessivamente), le sommatorie dei cationi ΣC e degli anioni ΣA , la conducibilità misurata C_m e calcolata C_e e le classi di qualità dell'analisi in base ai fattori PD e CD per la stazione di Bologna.

In tabella 10 sono riportati i principali parametri di statistica descrittiva e in tabella 11 la matrice di correlazione tra le concentrazioni dei vari inquinanti. Anche in questo caso i dati elaborati si riferiscono al periodo ottobre 94 - settembre 95.

La chimica delle deposizioni umide è caratterizzata da un'acidità elevata con un pH mediano di 4.63 ed il 75% dei valori minore di 5.04.

Solamente 11 settimane sulle 34 esaminate presentano valori di pH superiori a 5 con livelli di alcalinità non trascurabili e solo 4 settimane presentano valori di pH maggiori di 6.

Il confronto tra le concentrazioni degli anioni tra loro ha mostrato che i solfati sono responsabili della maggior parte dell'acidità: il valore mediano della loro concentrazione è di 48 $\mu\text{eq/l}$ e costituisce il 65% del contenuto anionico.

Tra i cationi sono predominanti ammonio e H^+ con un valore mediano della concentrazione rispettivamente di 59.5 e di 23.5 $\mu\text{eq/l}$ e costituiscono il 71% del contenuto cationico.

Dalla matrice di correlazione si può osservare una discreta correlazione tra Ca e Mg.

L'ammonio e i solfati sono anche discretamente correlati.

Dalla differente situazione geografica, anche se, come riportato in bibliografia (11), l'aerosol marino è trasportato per grandi distanze e viene pertanto ad interessare anche zone remote, deriva la minor presenza di tale aerosol nelle deposizioni di Bologna.

Una buona correlazione viene osservata tra calcio e alcalinità.

3 - Validazione dei dati

Quanto alla validazione dei dati, sono stati fatti i controlli interni di qualità ovvero sono stati calcolati i bilanci ionici ed è stato effettuato il confronto tra la conducibilità misurata e quella calcolata per ogni campione secondo il protocollo IRSA (9).

Il confronto tra conducibilità calcolata e misurata risulta soddisfatto nella maggior parte dei casi, cioè una buona parte delle analisi risultano in categoria 1.

Tale validazione ha però categorie meno restrittive di quella basata sul bilancio ionico, per cui con questo controllo si riescono ad evidenziare solo errori macroscopici.

Per la stazione del Brasimone il numero di campioni che presenta un bilancio ionico ottimale (cat. 1) risulta molto più elevato rispetto alla stazione di Bologna centro per la quale sono stati riscontrati circa il 58% di campioni in categoria 2 e 3 (in quest'ultima 7 campioni su 34), come è evidente anche dall'osservazione dei grafici che mostrano la correlazione tra le sommatorie dei cationi e degli anioni (fig.1 e 2) e dei grafici relativi al confronto tra conducibilità misurata e calcolata (fig. 3 e 4).

Tutte le rette di regressione presentano infatti coefficienti di correlazione più elevati per il Brasimone.

Quando un'analisi presenta due categorie diverse al controllo del bilancio ionico e a quello della conducibilità, viene scelta conservativamente la categoria più elevata.

Infine i dati annuali di una stazione vengono considerati validi se risultano in oltre il 50% dei casi in categoria 1 o 2.

Tale condizione è stata soddisfatta per entrambe le stazioni in studio.

	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3
Stazione BO - centro	42%	38%	20%
Stazione Brasimone	65%	18%	17%

Tab.12 - Riassunto delle % dei campioni appartenenti alle varie categorie

4 - Confronto tra le due stazioni

Il confronto dei risultati ha riguardato sia i dati espressi come concentrazioni che come flussi di inquinanti per unità di superficie.

Dai dati di concentrazione c in mg/l relativi ai campioni acquosi vengono ricavati infatti i valori dei flussi in mg/m^2 :

$$F = (c \times V) / a$$

con a = area del contenitore esposta (m^2)

e V = volume di precipitazione (l)

Sono stati calcolati i valori dei flussi mese per mese per le deposizioni "wet" sia per Bologna che per il Brasimone, ed in particolare per Bologna sono stati calcolati anche i flussi per le deposizioni "dry".

I dati relativi alle due stazioni sono riportati nelle tab. 13, 14, 15.

Dal confronto dei risultati, i campioni della stazione del Brasimone risultano contenere concentrazioni maggiori di ogni specie ionica, in particolare tale stazione sembra essere caratterizzata da una maggiore presenza di spray marino.

Questo fatto viene confermato dall'esame delle seguenti correlazioni: Cl/Na, NO_3/SO_4 , Cl/M che risultano particolarmente alte per il Brasimone (fig. 5, 6, 7, 8, 9 e 10).

Un altro modo per evidenziare le differenze tra le due stazioni di monitoraggio sono i rapporti tra i flussi per le singole specie ioniche riportati in tab. 16.

Per alcune specie (Mg, Na, Cl) che presentano i rapporti più alti si riportano gli istogrammi a confronto tra i flussi mensili (fig. 11, 12).

Sodio, cloruri, magnesio e in parte anche i solfati hanno origine dagli aerosol marini, che si formano per azione del vento e delle mareggiate.

Per valutare la quantità di solfati derivante da attività antropiche, si opera sulla concentrazione misurata nelle deposizioni una correzione per tenere conto del contributo dell'aerosol marino (10):

$$\text{SO}_4^*_{\text{p}} = \text{SO}_4_{\text{p}} - \frac{\text{SO}_4_{\text{m}} \times \text{Cl}_{\text{p}}}{\text{Cl}_{\text{m}}}$$

In cui il pedice p si riferisce alla concentrazione nelle piogge, il pedice m alla concentrazione nell'acqua di mare e l'asterisco indica la provenienza non marina.

Il valore del rapporto $\frac{\text{SO}_4_{\text{m}}}{\text{Cl}_{\text{m}}}$ è fissato a 0.1 per le concentrazioni espresse in $\mu\text{eq}/\text{l}$

assumendo una concentrazione di solfati e di cloruri nell'acqua di mare rispettivamente di 55 e 535 $\mu\text{eq}/\text{l}$.

In tab.17 vengono riportati i risultati dell'elaborazione che mostra come i solfati della stazione di Bologna contengano una % minore di solfati marini (4.28 % contro il 9.2 % del Brasimone).

Tra i dati meteorologici è stato considerato come parametro significativo a questo proposito la direzione del vento.

I dati settimanali elaborati hanno fornito le direzioni prevalenti e le velocità medie stagionali per l'estate e per l'inverno riportate in tabella 18.

Variabili	stagione	Bologna	Brasimone
Dir. vento prev.	estate	EST	SUD
	inverno	OVEST	NORD-OVEST
Veloc. media (m/s)	estate	2.7	4.0
	inverno	2.2	4.2

Tab. 18 - Medie stagionali dei parametri meteorologici per le due stazioni

Allo scopo di evidenziare le differenze e anomalie delle due stazioni, vengono riportati anche gli andamenti stagionali di nitrati, cloruri e solfati (fig. 13).

I casi più anomali sono per quanto riguarda il Brasimone le settimane sottoriportate.

4/95: dir. vento SUD (Prato)/ nitrati alti/ cloruri bassi/ solfati totali alti/ solfati non marini alti

10/95: dir. vento NORD-OVEST (mar Tirreno)/ nitrati alti/ cloruri alti/ solfati totali alti/ solfati non marini alti/ solfati marini alti

13/95: dir. vento NORD (Bologna)/ nitrati alti/ cloruri bassi/ solfati totali alti/ solfati non marini alti/ solfati marini bassi

21/95: dir. vento SUD/ nitrati bassi/ cloruri bassi/ solfati totali alti/ solfati marini bassi

22/95: dir. vento SUD/ nitrati bassi/ cloruri bassi/ solfati totali alti/ solfati marini bassi

Per quanto riguarda Bologna le due settimane seguenti.

49/95: dir. vento EST (mar Adriatico)/ nitrati alti/ cloruri alti/ solfati totali alti/ solfati non marini bassi/ solfati marini alti

50/95: dir. vento EST/ nitrati alti/ cloruri alti/ solfati totali alti/ solfati non marini alti/ solfati marini alti

Da tali esempi appare che non è sufficiente l'interpretazione basata sulla direzione del vento, ma è necessaria una valutazione più complessa che tenga conto della velocità e della percentuale di provenienza del vento dai vari settori nonché delle sorgenti presenti anche a notevoli distanze.

Nell'ambito dell'attività della rete RIDEP, è stato utilizzato un metodo statistico, analisi cluster, per valutare la similarità tra stazioni in base ai risultati analitici e darne una rappresentazione significativa.

L'analisi cluster permette di costruire un diagramma ad albero in cui le stazioni sono raggruppate sulla base della similarità dei valori mediani dei parametri.

La tabella 19 è la trascrizione della tabella contenente la classificazione delle stazioni ed i valori mediani dei parametri riportata nel rapporto C.N.R. IRSA del quinquennio 1988-92 (8).

I clusters vengono definiti nel modo sottoriportato in base alla tipologia delle stazioni, che a sua volta si basa sull'uso del territorio.

Cluster 1 = rilievi prealpini

Cluster 2 = rilievi appenninici

Cluster 1+2 = rilievi

Cluster 3 = Italia nord-occidentale

Cluster 4 = zone rurali

Cluster 5 = centri urbani

Cluster 3+4+5 = Italia centro-nord

Cluster 6 = zone costiere

Cluster 7 = zone interne

Cluster 6+7 = Italia sud e zone insulari

Cluster 8 = zone remote alpine

Confrontando i valori mediani riportati nelle tabelle dei parametri statistici relativi alle nostre stazioni, risulta che entrambe si collocano tra le tipologie dell'Italia centro-nord, in particolare la stazione di Bologna rientra nel cluster 3 per pH, Na e alcalinità, la stazione del Brasimone rientra anch'essa nel cluster 3 per pH, K, Mg e alcalinità.

5 - Contributo alla valutazione dei carichi critici

L'importanza della valutazione dei carichi critici per un territorio è testimoniata dalla proposta livello internazionale di basare la prevenzione e le future negoziazioni dei protocolli per la riduzione dell'emissione di SO_2 e di NO_x sulla stima di tali parametri.

Secondo la definizione più recente (Svezia 1988), il carico critico è "una stima quantitativa di esposizione a uno o più inquinanti al di sotto della quale non si riscontrano effetti dannosi significativi su specifici elementi dell'ambiente" (12).

Per esempio il carico critico dell'azoto come nutriente è stato definito come "la massima deposizione dei composti dell'azoto che non causa eutrofizzazione o induce qualsiasi tipo di squilibrio nutrizionale in qualche parte dell'ecosistema" (13).

Quindi il "critical load" è il più alto livello di deposizione di un composto che non causa effetti dannosi sulla struttura e sulla funzione di un ecosistema e quindi esso fornisce informazioni riguardo la sensibilità di un territorio verso una determinata specie chimica; ne è derivata la necessità di una rappresentazione mediante mappe dei carichi critici (14), oppure di una rappresentazione delle eccedenze, "mappe di eccedenza" (15): con "eccedenza" si intende un apporto di inquinante superiore al carico critico stimato.

In linea generale il concetto di carico critico può essere applicato a qualsiasi inquinante, a una combinazione di inquinanti, ma allo stato attuale i calcoli sono stati sviluppati solo per l'acidità per i composti dell'azoto e dello zolfo.

Lo stadio fondamentale per la definizione dei "critical loads" è quello di individuare un sistema ricettore su cui focalizzare l'attenzione: sono stati considerati i suoli forestali, la vegetazione, le acque superficiali e le acque sotterranee e per ognuno sono stati sviluppati calcoli che tengono in considerazione le caratteristiche specifiche del sistema.

Esistono tre tipi di approccio diversi per la stima dei carichi critici:

1) Metodi semiquantitativi (livello zero): sono utilizzati da quei paesi per i quali non sono disponibili dati sufficienti per l'applicazione dei metodi di livello superiore.

2) Metodi statici (livello uno): sono utilizzati da molti paesi europei. Il modello SMB (Steady State Mass Balance), che appartiene a questo livello, assume uno stato stazionario indipendente dal tipo di interazioni chimiche che coinvolgono un equilibrio. Fornisce informazioni meno dettagliate del livello due, ma meno approssimative di quelle del livello zero.

3) Metodi dinamici (livello due): sono molto complessi e si avvalgono di numerosi modelli matematici. Proprio per la loro complessità e per la qualità dei dati richiesti per l'applicazione sono utilizzati da pochissimi paesi.

La metodologia di livello zero, applicata per questo studio, identifica quattro fattori (roccia madre, tipo di suolo, uso delle terre e piovosità), ciascuno con un proprio peso, che descrivono le caratteristiche dell'ecosistema studiato con riferimento alla capacità di sopportare apporti acidi senza subire danni.

Ad ogni fattore viene assegnata una categoria, ciascuna con il proprio peso. In tab.20 sono riportati i fattori e le categorie associate con i pesi relativi.

In sostanza ad ogni fattore corrisponderà un parametro numerico ottenuto dalla moltiplicazione del peso fattore per il peso categoria.

La somma dei quattro parametri (p) così ricavati corrisponde ad un numero compreso tra 0 e 5. Ad un dato valore di p corrisponde una classe di sensibilità da 0 a 5 a cui a sua volta corrispondono intervalli di valori decrescenti dei carichi critici come riportato in tabella 21 per l'acidità e per lo Zolfo.

La rappresentazione grafica dei critical loads relativi all'acidità totale delle precipitazioni atmosferiche viene realizzata, ai fini della predisposizione delle mappe sulla cui base negoziare i protocolli di riduzione degli inquinanti, utilizzando un reticolo geografico a maglie quadrate la cui costruzione segue il protocollo internazionale concordato a livello della rete EMEP.

Nell'ambito del programma EMEP, è stato istituito un centro di coordinamento (CCE) con il compito di assistere l'unità operativa per la mappatura, responsabile della redazione delle mappe dei carichi critici, raccogliendo i dati provenienti dai vari paesi europei.

Il CCE ha prodotto mappe nazionali utilizzando i dati di riferimento e le informazioni disponibili a livello europeo anche per i paesi, tra cui l'Italia, che non erano in grado di fornire dei propri dati.

La rappresentazione grafica viene effettuata utilizzando un reticolo geografico a maglie quadrate. Il territorio italiano viene coperto da 38 maglie EMEP di 150×150 Km.

La Task Force ENEA per lo sviluppo di Metodologie per la Contabilità Ambientale e per la Modellistica Urbana ha sostituito tale reticolo con uno più dettagliato di 50x50 Km per un totale di 239 maglie.

Per ogni maglia viene calcolato il carico critico che salvaguarda il 95% della superficie, fig.14.

Al territorio in studio, compreso nella regione Emilia Romagna, è stata attribuita la classe 1, a cui corrisponde un valore di carico critico di acidità superiore a 2000 eq/ha/anno (16).

FATTORE	peso fattore	CATEGORIA	peso categoria
Roccia madre	2	silicea, lenta alterazione veloce alterazione	1 0
Tipo di suolo	1	pH<4.5 pH>4.5	1 0
Uso delle terre	3	foreste di conifere pascoli foreste di latifoglie terra arabile	1 2/3 1/3 0
piovosità annua	1	>1200 mm <1200 mm	1 0

Tab. 20 Fattori e categorie associate con i pesi relativi

p	classi di sensibilità	carico critico eq H ⁺ /ha/anno	carico critico mg S/m ² /anno
0	1	>2000	>3200
1	2	1000-2000	1600-3200
2<p<3	3	500-1000	800-1600
4<p<5	4	200-500	320-800
6<p<7	5	0-200	0-320

Tab.21 Carichi critici relativi alle classi di sensibilità

Nella stazione di Bologna, come già precedentemente detto, è stato utilizzato un dispositivo a superficie ricettrice liquida (DAS della ditta MTX) per la raccolta del "dry", che per un periodo di 6 mesi ha permesso di determinare il flusso totale delle specie chimiche che si depositano.

Vengono riportati gli istogrammi relativi a SO₄ e NO₃ per la stazione di Bologna presenti nel dry (superficie ricettrice liquida) e nel wet del dispositivo DAS per i 6 mesi di misura (fig.15), che evidenziano come i contributi dei contaminanti associati al dry non siano trascurabili; in tab. 22 vengono riportati i flussi totali annuali da confrontare con i valori dei carichi critici attribuiti al territorio in studio.

Specie chimica	Wet (mg/m ²)	Dry (mg/m ²)	Totale
NNO ₃ ⁻	354.05	534.78	888.83(mg/m ² /anno) 634.9(eq/ha/anno)
SSO ₄ ⁻	500.59	286.34	786.93(mg/m ² /anno) 491.8(eq/ha/anno)
H ⁺	26.37	0.07	26.44(mg/m ² /anno) 264.4(eq/ha/anno)

Tab.22 Flussi totali annuali

6 - Conclusioni

Sebbene la sperimentazione riportata nel presente lavoro sia stata preliminare, si è notato un contributo non trascurabile da parte delle specie chimiche associate alla deposizione secca, ci porta a considerare che il sistema di campionamento DAS sia più idoneo per le procedure tese a calcolare "i critical loads".

Una sperimentazione effettuata in una zona rurale (17), utilizzando un campionatore tradizionale Wet & Dry per la raccolta della deposizione secca (su superficie solida), con lo scopo di calcolare le classi di eccedenza relativamente ad Azoto, Solfo e acidità per la pianura Padana riporta un rapporto tra i flussi $NNO_{3Dry}/NNO_{3tot} = 0.20$, da confrontare con il rapporto $NNO_{3DAS}/NNO_{3tot} = 0.7$, trovato mediamente nei 6 mesi di sperimentazione da noi effettuati con il campionatore DAS.

In uno studio successivo (7), viene riportato il confronto tra il sistema Dry tradizionale e il dispositivo DAS sempre per le specie chimiche considerate.

Da tale confronto risulta che i rapporti tra i flussi osservati con il raccogliatore DAS e con il raccogliatore tradizionale sono il doppio per i nitrati e i solfati (rispettivamente 1.7 e 2.3) e 1.5 volte per i cloruri. Di conseguenza risulta evidente la necessità di proseguire con campionamenti per periodi sufficientemente lunghi data anche la scarsità di dati sull'argomento in bibliografia.

Concludendo, allo stato attuale, data la scarsità dei dati a disposizione e l'impossibilità conseguente di effettuare valutazioni statistiche, ci si limita ad affermare che i valori di "critical load" attribuiti al territorio in esame, i flussi di acidità e di solfo misurati sono molto lontani da possibili valori di eccedenza.

Tale affermazione richiede comunque conferma da elaborazioni ulteriori di dati più completi che saranno successivamente effettuate.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare la Dr.ssa R.Raffaelli ed il personale del Presidio Multizonale di Prevenzione di Via Triachini (Bologna), il Dr.A.Tilche e il Dr. R.Farina (ENEA AMB TEII DEP), per il supporto fornito nell'occasione del trasloco dei laboratori, che ha permesso la prosecuzione delle attività.

Bibliografia

- 1-Liberti, A.
Deposizioni acide. I precursori. L'interazione con l'ambiente e i materiali.
Maggioli Editore, Rimini, **1991**, p.45-70
- 2-Norwegian Institute for Air Research
Manual for sampling and chemical analysis, **1987**
- 3-NADP Quality Assurance Steering Committee
NADP Quality assurance plan. deposition monitoring, **1984**
- 4-EPA
Quality assurance handbook for air pollution measurement systems: Volume V.
Manual for precipitation measurement system, **1983**
- 5-Leyendecker, W.; Brun, C.; Geiss-Horsch, H.; Serrini-Lanza, G.
Activity of JRC EMEP Station 1993 Annual Report, **1994**
- 6-Barilli, L.; Olivieri, P.; Salvi, S.
Caratterizzazioni chimiche delle deposizioni raccolte nel 1993 presso il centro ricerche ENEA del Brasimone, Bologna, **1995**
- 7-Tartari, G.; Consuma, A.; Balestrini, R.; Valsecchi, S.; Camusso, M.
Total atmospheric deposition measurements using an innovative dry deposition sampler in
pubblicazione su Life Chem. Report
- 8-Mosello, R.
Rapporto sull'attività della rete RIDEP nel quinquennio 1988-1992
Documenta dell'Istituto Italiano di Idrobiologia N.13, **1993**
- 9-Mosello, R.; Baudo R.; Tartari, G.; Serrini, G.; Muntau, H.; Novo, A.; Maspero, M.
Metodologie e controlli di qualità per lo studio della chimica delle deposizioni atmosferiche in Italia
Documenta dell'Istituto Italiano di Idrobiologia N. 23, **1990**
- 10-Mosello, R.; Morselli, L.
Situazione degli studi sulla chimica delle deposizioni atmosferiche umide nel 1990 in Italia
Documenta dell'Istituto Italiano di Idrobiologia N.37, **1992**
- 11-Cini, R.
La variabilità di composizione dell'aerosol marino: processo di formazione e implicazioni nel trasporto di microcomponenti
I Congresso Nazionale di Chimica Ambientale, Roma, **1995**
- 12-Nilsson, J.; Grennfelt, P.;
Critical Loads for Sulphur and Nitrogen
Nordic Council of Ministers, Copenhagen, **1988**
- 13-Dowling, R.J.; Hetteling, P.; De Smet, P.A.M.
Calculating and Mapping of Critical Loads in Europe: Status Report 1993, **1993**, p.1-24
- 14-Sverdrup, H.; De Vries, H.; Henriksen, A.
Mapping Critical Loads: a guidance manual to critical calculations data collection and mapping
Nordic Council of Ministers, Copenhagen, **1990**
- 15-Hetteling, J.P.; Dowling, R.J.; De Smet, P.A.M.
Mapping Critical Loads for Europe
CCE Technical Report N°1, **1991**
- 16-Task Force Sviluppo di Metodologie per la Contabilità Ambientale e per la Modellistica Urbana
Mappa dei Carichi Critici di Acidità totale riferita al Territorio Italiano
Rapporto realizzato nell'ambito della Convenzione ENEA - Ministero dell'Ambiente, 15 Nov. **1995**
- 17-Francaviglia, R.; Costantini, A.; Morselli, L.
Long term monitoring for atmospheric depositions in a Po valley station
Evaluation of environmental effects
Chemosphere, **1995**, Vol. 30, 8, p. 1513-1525

Tab. 1 - Depozizioni umide 1994 - stazione del Brasimone

n° settimana	mm plog.	pH a 20°C	Cm a 20°C $\mu\text{S/cm}$	H $\mu\text{eq/l}$	NNH ₄ $\mu\text{eq/l}$	Na $\mu\text{eq/l}$	K $\mu\text{eq/l}$	Ca $\mu\text{eq/l}$	Mg $\mu\text{eq/l}$	SO ₄ $\mu\text{eq/l}$	NO ₃ $\mu\text{eq/l}$	Cl $\mu\text{eq/l}$	Alc. $\mu\text{eq/l}$	Σ C $\mu\text{eq/l}$	Σ A $\mu\text{eq/l}$	Ce a 20°C $\mu\text{S/cm}$	Categ (PD)	Categ (CD)
1	23.4	5.88	38.43	1	10	123	10	129	38	68	24	209	27	311	328	37.88	1	1
2	15.2	5.16	34.38	7	30	71	15	76	29	68	74	118	35	229	296	33.08	3	1
3	17.8	4.63	33.39	23	38	53	9	45	23	77	72	83	0	193	232	32.29	2	1
4	0.2	5	14.76	10	16	53	7	18	7	30	44	31	0	112	106	15.60	1	1
5	15	3.24	269.10	575	21	63	9	115	40	88	97	827	0	824	1012	263.11	3	1
6	1.8	3.28	215.10	525	41	19	4	63	17	108	57	463	0	669	628	216.31	1	1
8	26.2	6.73	57.15	0	47	327	104	71	16	138	98	198	108	565	543	63.65	1	1
13	0.2	4.47	45.36	34	74	90	9	125	35	81	115	98	0	369	293	48.79	3	1
14	95.6	4.77	19.08	17	17	65	5	23	16	68	28	40	0	144	135	21.19	1	1
15	95	6.10	22.95	1	49	40	4	100	14	81	32	48	26	209	188	23.94	1	1
18	3	3.57	109.98	272	16	20	2	72	9	41	106	233	0	392	380	117.79	1	1
19	3.8	4.98	9.54	10	0	18	24	23	3	29	14	9	0	78	53	10.72	3	1
20	54.2	5.43	25.11	4	45	49	35	85	12	91	47	41	7	231	186	26.55	2	1
21	nd	4.73	32.04	18	24	74	36	76	12	96	54	66	0	240	216	32.70	2	1
22	0.2	5.95	33.75	1	80	39	6	103	11	133	53	65	21	241	272	32.15	2	1

Tab. 2 - Depozizioni umide 1994 - stazione del Brasimone

n° settimana	mm plog.	pH a 20°C	Cm a 20°C $\mu\text{S/cm}$	H $\mu\text{eq/l}$	NNH ₄ $\mu\text{eq/l}$	Na $\mu\text{eq/l}$	K $\mu\text{eq/l}$	Ca $\mu\text{eq/l}$	Mg $\mu\text{eq/l}$	SO ₄ $\mu\text{eq/l}$	NO ₃ $\mu\text{eq/l}$	Cl $\mu\text{eq/l}$	Alc. $\mu\text{eq/l}$	Σ C $\mu\text{eq/l}$	Σ A $\mu\text{eq/l}$	Ce a 20°C $\mu\text{S/cm}$	Categ (PD)	Categ (CD)
23	184	6.02	28.98	1	9	24	13	117	25	118	34	63	30	189	246	26.54	2	1
25	34	4.04	53.91	91	10	34	14	109	18	119	26	134	0	276	280	57.97	1	1
26	45.2	6.08	46.71	1	71	80	17	223	30	109	56	173	34	422	373	47.88	2	1
27	13.2	5.21	13.77	6	11	17	4	64	10	50	10	19	0	112	79	13.19	3	1
28	1.2	5.81	21.60	2	8	61	3	45	17	46	22	86	16	134	170	18.37	2	1
30	6.8	4.49	103.32	33	569	69	9	66	22	50	604	150	0	767	804	109.02	1	1
42	35	4.25	24.21	56	35	24	12	10	4	57	23	30	0	142	109	30.25	2	1
43	58.6	4.88	14.67	13	22	35	18	18	6	34	19	46	0	111	98	16.34	1	1
44	61.4	4.41	15.12	39	19	10	3	8	3	35	24	11	0	81	70	19.53	1	1
45	85.2	4.64	9.9	23	8	12	1	7	3	21	12	12	0	55	46	12.09	2	1
49	11	4,38	25,2	42	28	30	4	14	7	50	38	29	0	125	116	25,66	1	1
50	12.2	3.73	103,86	186	123	115	17	89	42	226	254	80	0	572	560	117,93	1	1
51	21.4	3,98	56,43	105	62	139	11	15	30	103	59	181	0	362	343	70,00	1	2
52	25,4	4,51	31,41	31	29	117	2	18	22	63	32	127	0	220	222	34,48	1	1

Tab. 3 - Deposizioni umide 1995 - stazione del Brasimone

n° settimana	mm plog.	pH a 20°C	Cm a 20°C μS/cm	H μeq/l	NNH ₄ μeq/l	Na μeq/l	K μeq/l	Ca μeq/l	Mg μeq/l	SO ₄ μeq/l	NO ₃ μeq/l	Cl μeq/l	Alc. μeq/l	Σ C μeq/l	Σ A μeq/l	Ce a 20°C mS/cm	Categ. (PD)	Categ. (CD)
1	1.6	5.72	78.20	2	74	374	15	81	79	119	85	469	12	625	685	78.19	1	1
3	65.2	4.34	22.40	46	22	31	3	7	7	32	26	30	0	116	88	24.42	2	1
4	27	4.34	40.70	46	29	148	6	25	30	60	29	195	0	284	284	45.73	1	1
5	4.4	3.98	53.40	105	46	83	5	71	17	108	102	63	0	327	273	63.36	2	1
6	49.5	4.30	22.10	50	27	14	3	8	3	31	25	12	0	103	68	23.58	3	1
8	90	4.59	18.27	26	17	43	4	5	12	25	13	54	0	107	92	18.58	1	1
9	43	4.64	15.91	23	17	19	2	11	6	26	22	22	0	78	70	15.03	1	1
10	38.4	4.73	11.05	19	11	12	2	7	4	14	17	13	0	55	44	10.80	1	1
11	7	4.62	73.62	24	85	252	22	152	83	164	148	264	0	618	576	77.63	1	1
13	29.4	6.42	22.77	0	37	82	6	62	30	46	33	93	0	219	172	23.33	2	1
15	8	4.08	89.64	82	231	32	9	149	31	195	248	41	0	534	484	85.59	1	1
16	24.2	6.86	33.03	0	48	29	5	185	20	99	40	36	87	287	262	31.35	1	1
17	28.2	4.56	23.58	27	39	14	3	17	6	47	29	17	0	106	93	19.66	1	1
19	93.4	4.65	13.74	23	26	10	2	9	4	35	19	18	0	74	72	15.02	1	1
20	19.4	4.40	23.49	40	32	26	6	43	10	71	40	26	0	157	137	28.52	1	1
22	27	4.47	33.21	34	65	21	10	65	13	114	59	28	0	208	201	34.60	1	1
23	21	4.47	38.79	34	79	21	29	52	14	126	76	37	0	229	239	38.73	1	1
25	134	4.68	33.21	21	15	13	4	5	2	26	10	4	0	60	40	11.59	3	3
27	23	6.6	35.46	0	184	3	35	75	19	90	37	27	152	316	306	36.42	1	1

Tab. 4 - Deposizioni umide 1995 - stazione del Brasimone

n° settimana	mm plog.	pH a 20°C	Cm a 20°C mS/cm	H µeq/l	NNH ₄ µeq/l	Na µeq/l	K µeq/l	Ca µeq/l	Mg µeq/l	SO ₄ µeq/l	NO ₃ µeq/l	Cl µeq/l	Alc. µeq/l	Σ C µeq/l	Σ A µeq/l	Ce a 20°C mS/cm	Categ. (PD)	Categ. (CD)
31	7.2	4.41	25.02	39	97	16	7	42	4	70	55	14	0	205	139	31.92	3	1
33	70.6	4.31	12.56	48	28	0	4	8	2	31	16	6	0	90	53	21.54	3	3
34	11.2	6.6	16.01	0	55	1	10	42	9	46	26	11	36	117	119	14.43	1	1
35	7.8	5.82	28.08	1	105	32	13	47	23	65	67	79	0	221	211	27.88	1	1
36	0.4	4.7	19.26	20	39	29	10	31	12	51	31	42	0	141	124	21.57	1	1
37	57	4.87	8.77	13	15	25	8	13	5	20	10	15	0	79	45	11.03	3	1
38	39.6	5.95	10.94	1	24	13	6	47	7	31	20	10	9	98	71	10.35	3	1
40	27.6	4.20	29.88	63	40	17	9	16	5	86	33	20	0	149	139	34.57	1	1
43	41.6	4.33	17.84	47	23	5	0	19	3	86	17	8	0	96	112	25.45	1	2
44	23.2	4.54	23.71	29	24	11	20	39	7	94	30	23	0	131	147	25.25	1	1
45	16.2	3.93	44.19	117	12	43	2	30	16	113	35	60	0	221	208	56.77	1	2
46	65.4	5.53	17.64	3	22	63	22	49	16	110	19	57	0	175	195	23.49	1	2
47	18.6	4.21	26.03	62	35	23	7	18	7	80	38	28	0	152	146	34.67	1	2
48	19.6	4.06	32.08	88	23	25	3	14	5	77	26	26	0	157	129	40.44	2	2
49	11.4	3.94	44.87	115	29	33	3	19	7	122	52	28	0	207	203	55.12	1	2
50	53.6	4.11	25.52	78	12	13	5	10	2	49	29	14	0	120	92	33.11	2	1
51	78.0	4.43	22.78	37	30	37	1	10	5	64	18	25	0	120	107	23.67	1	1
52	94.8	4.69	11.92	20	20	15	0	3	11	41	12	21	0	69	75	14.30	1	1

Tab. 5 - Parametri statistici deposizioni umide 1994/95 e media ponderata sui volumi di precipitazione - stazione del Brasimone

Variabile	n°	Minimo	Massimo	Media aritmet.	Dev. standard	25 % ile	Mediana	75 % ile	Media ponder.
mm di plog.	34	0.4	134	36.4	31.2	11.2	27	57	
pH	34	3.73	6.86	4.82	0.82	4.34	4.57	4.87	4.42
Cm , $\mu\text{S/cm}$	34	8.77	103.86	31.88	23.49	15.91	23.89	35.46	22.45
H, $\mu\text{eq/l}$	34	0	186	36	37	13	26.5	46.75	30
NNH ₄ , $\mu\text{eq/l}$	34	8	231	52.	49	22	33.5	65	32
Na, $\mu\text{eq/l}$	34	0	374	54	78	13	25.5	43	29.5
K, $\mu\text{eq/l}$	34	1	35	9	8	3	6	11	6
Ca, $\mu\text{eq/l}$	34	5	185	42	45	9	21.5	62	21
Mg, $\mu\text{eq/l}$	34	2	83	17	19	4	9.5	22	9
SO ₄ , $\mu\text{eq/l}$	34	14	226	69	51	31	50	99	44
NNO ₃ , $\mu\text{eq/l}$	34	10	254	51	58	20	30	59	28
Cl, $\mu\text{eq/l}$	34	4	469	63	93	14	29	63	35
Alc, $\mu\text{eq/l}$	34	0	152	9	30	0	0	0	5

Tab. 6 - Matrice di correlazione deposizioni umide 1994/95 - stazione del Brasimone

	mm	pH	Cm	H	NNH ₄	Na	K	Ca	Mg	SO ₄	NNO ₃	Cl	Alc.
mm	1												
pH	-.126	1											
Cm	-.463	-.220	1										
H	-.180	-.682	.612	1									
NNH ₄	-.503	.102	.672	.265	1								
Na	-.366	-.011	.644	.119	.136	1							
K	-.384	.234	.414	.060	.606	.247	1						
Ca	-.522	.338	.642	.079	.633	.350	.396	1					
Mg	-.483	.113	.773	.128	.420	.912	.436	.626	1				
SO ₄	-.574	-.163	.928	.580	.753	.464	.530	.754	.678	1			
NNO ₃	-.482	-.268	.904	.653	.744	.369	.354	.660	.591	.928	1		
Cl	-.369	.067	.582	.012	.153	.982	.274	.314	.888	.403	.288	1	
Alc	-.143	.657	.019	-.283	.414	-.107	.494	.387	.053	.104	-.068	-.057	1

Tab. 7 - Deposizioni umide 1994/95 - stazione di Bologna

n° settimana	mm plog.	pH a 20°C	Cm a 20°C mS/cm	H µeq/l	NNH ₄ µeq/l	Na µeq/l	K µeq/l	Ca µeq/l	Mg µeq/l	SO ₄ µeq/l	NO ₃ µeq/l	Cl µeq/l	Alc. µeq/l	Σ C µeq/l	Σ A µeq/l	Ce a 20°C mS/cm	Categ. (PD)	Categ. (CD)
40/94	8.5	4.72	50.22	19	74	64	4	86	32	67	49	145	0	279	261	38.31	1	2
42/94	7.9	4.48	30.08	33	34	50	4	12	4	64	41	14	0	137	119	24.26	1	1
43/94	31.0	4.62	11.70	24	17	11	1	14	2	32	17	9	0	69	58	14.16	2	1
44/94	52.4	4.42	12.30	38	14	4	1	2	1	22	29	0	0	60	51	16.66	2	2
45/94	13.6	4.63	9.03	23	13	8	1	4	1	19	17	1	0	50	37	11.43	2	1
50/94	1.5	3.78	98.73	167	172	85	6	42	27	156	229	128	0	499	589*	106.61	1	1
51/94	15.8	4.02	32.85	95	62	26	1	9	7	57	79	39	0	200	175	48.08	1	3
52/94	6.7	4.55	21.98	28	76	18	4	5	2	37	53	9	0	133	140*	22.08	1	1
3/95	2.6	4.19	31.23	63	65	152	146	22	4	85	61	39	0	452	708*	55.24	3	3
4/95	2.6	4.28	23.94	52	31	70	1	11	10	30	44	56	0	175	130	31.65	2	2
6/95	10.2	4.40	19.89	40	60	9	1	9	2	45	39	4	0	121	88	23.67	2	1
7/95	40.2	4.18	21.15	66	44	4	1	3	1	30	41	0	0	119	71	28.88	3	2
8/95	10	4.01	36.36	98	94	22	5	9	7	57	78	30	0	235	188*	50.35	2	3
9/95	19.3	4.37	20.88	43	27	6	1	8	2	25	35	3	0	87	63	20.32	2	1
10/95	32	4.46	19.80	34	41	4	1	5	2	22	42	4	0	87	89*	18.70	1	1
11/95	8.4	4.33	31.95	46	79	23	2	14	7	64	55	25	0	171	165*	32.00	1	1
13/95	11.8	6.75	18.00	0	54	7	2	81	17	37	39	5	0	161	81	14.84	3	1

Tab. 8 - Deposizioni umide 1994/95 - stazione di Bologna

n° settimana	mm plog.	pH a 20°C	Cm a 20°C mS/cm	H µeq/l	NNH ₄ µeq/l	Na µeq/l	K µeq/l	Ca µeq/l	Mg µeq/l	SO ₄ µeq/l	NO ₃ µeq/l	Cl µeq/l	Alc. µeq/l	Σ C µeq/l	Σ A µeq/l	Ce a 20°C mS/cm	Categ. (PD)	Categ. (CD)
15/95	2.9	4.98	25.74	10	64	27	7	69	16	69	52	32	0	193	153	24.28	2	1
16/95	15.7	6.39	22.23	0	43	14	1	127	15	78	38	19	37	200	170	21.94	1	1
17/95	16.1	4.76	22.23	17	74	16	3	25	7	70	38	19	0	142	127	21.81	1	1
19/95	63.6	5.02	15.49	9	59	8	2	15	5	52	37	9	0	98	98	15.19	1	1
20/95	21.3	4.40	13.17	40	34	9	4	10	2	34	24	4	0	99	62	20.46	2	1
21/95	2.8	6.80	47.70	0	65	26	17	230	26	157	81	37	121	364	396	44.08	1	1
22/95	57.3	5.42	8.88	4	42	0	1	5	1	24	24	4	17	52	69	8.61	2	1
23/95	17.9	5.04	18.27	9	74	12	2	26	3	61	51	7	0	126	119	18.20	1	1
24/95	5	5.15	16.44	7	53	19	4	28	5	46	32	29	0	116	107	16.01	1	1
25/95	108.7	4.74	11.81	18	23	7	1	2	2	33	12	17	0	53	62	12.28	1	1
27/95	16.9	5.07	17.75	8	73	2	2	30	4	64	49	4	0	119	117	17.63	1	1
33/95	65.3	4.54	18.72	29	74	3	4	9	2	58	35	4	0	121	97	21.68	2	1
34/95	34.4	4.93	16.88	12	93	0	2	15	1	50	47	0	0	123	97	17.53	2	1
35/95	16.7	6.52	19.28	0	89	19	4	45	9	39	39	27	49	166	154	19.16	1	1
37/95	40.1	5.27	6.34	5	22	15	5	16	4	15	33	5	15	67	68	9.37	1	2
38/95	36.3	5.04	10.04	9	35	16	3	25	5	36	17	4	15	93	72	12.28	2	1
39/95	7.3	4.07	29.25	85	71	26	5	17	8	53	54	31	0	212	138	43.64	3	2

*settimane al cui bilancio ionico concorrono anche altri anioni (fluoruri, fosfati, solfiti)

Tab. 9 - Deposizioni umide 1994/95 - stazione di Bologna

n° settimana	mm plog.	pH a 20°C	Cm a 20°C mS/cm	H µeq/l	NNH ₄ µeq/l	Na µeq/l	K µeq/l	Ca µeq/l	Mg µeq/l	SO ₄ µeq/l	NO ₃ µeq/l	Cl µeq/l	Alc. µeq/l	Σ C µeq/l	Σ A µeq/l	Ce a 20°C mS/cm	Categ. (PD)	Categ. (CD)
40/95	3.9	4.74	15.96	18	54	4	0	19	2	48	34	7	0	97	89	16.79	1	1
42/95	4.7	4.20	60.03	63	96	143	5	11	43	134	54	201	0	361	390	62.56	1	1
43/95	32.5	4.69	10.85	20	27	0	0	1	1	25	12	3	0	49	40	11.05	1	1
44/95	6.4	3.85	67.86	141	97	22	1	10	5	128	111	26	0	276	265	70.83	1	1
46/95	40.4	4.48	17.28	33	41	24	0	18	8	77	22	29	0	124	122	24.08	1	2
49/95	5.7	4.18	28.35	66	59	20	2	17	7	96	38	23	0	171	157	37.98	1	2
50/95	61.2	4.12	27.81	76	30	37	3	6	9	67	27	47	0	162	141	38.38	1	2
51/95	10.8	4.14	24.12	72	36	6	0	2	1	53	40	12	0	119	104	32.87	2	2
52/95	18.4	4.27	27.81	53	38	85	1	14	22	84	20	102	0	213	206	39.33	1	2

Tab. 10 - Parametri statistici deposizioni umide 1994/95 e media ponderata sui volumi di precipitazione - stazione di Bologna

	n°	Minimo	Massimo	Media aritmet.	Dev. standard	25 % ile	Mediana	75 % ile	Media ponder.
mm di pioggia	34	1.5	108.7	23.6	23.5	7.9	15.95	34.4	
pH	34	3.78	6.80	4.80	0.77	4.37	4.63	5.04	4.83
Cm, $\mu\text{S/cm}$	34	6.34	95.30	24.16	16.55	16.44	19.28	29.25	16.60
H, $\mu\text{eq/l}$	34	0	167	33	36	9	23.5	43	25
NNH ₄ , $\mu\text{eq/l}$	34	13	172	57	31	34	59.5	74	46.5
Na, $\mu\text{eq/l}$	34	0	152	23	30	7	14.5	26	10
K, $\mu\text{eq/l}$	34	0	146	7	25	1	2	4	3
Ca, $\mu\text{eq/l}$	34	2	230	30	45	9	14.5	28	16
Mg, $\mu\text{eq/l}$	34	1	32	7	8	2	4	8	4
SO ₄ , $\mu\text{eq/l}$	34	15	157	52	32	32	48	64	40
NNO ₃ , $\mu\text{eq/l}$	34	5	54	23	16	9	17	35	34
Cl, $\mu\text{eq/l}$	34	0	145	22	32	4	9	30	11
Alc, $\mu\text{eq/l}$	34	0	121	7	23	0	0	0	5

Tab. 11 - Matrice di correlazione deposizioni umide 1994/95 - stazione di Bologna

	mm	pH	Cm	H	NNH ₄	Na	K	Ca	Mg	SO ₄	NNO ₃	Cl	Alc.
mm	1												
pH	.010	1											
Cm	-.439	-.387	1										
H	-.251	-.710	.834	1									
NNH ₄	-.355	-.094	.720	.491	1								
Na	-.438	-.270	.690	.448	.319	1							
K	-.197	-.104	.335	.147	.088	.770	1						
Ca	-.325	.697	.166	-.275	.171	.111	.059	1					
Mg	-.429	.311	.555	.151	.479	.397	.005	.748	1				
SO ₄	-.395	.121	.725	.332	.682	.472	.265	.656	.696	1			
NNO ₃	-.106	-.035	.243	.128	.450	.125	-.076	.014	.217	.266	1		
Cl	-.371	-.170	.748	.460	.548	.633	.130	.311	.814	.568	.359	1	
Alc	-.121	.688	.018	-.302	.037	-.034	.031	.818	.413	.479	-.024	.041	1

Tab.13 - Flussi mensili (wet) 1994/95 - stazione del Brasimone

MESE	n° even.	H mg/m ²	NNH ₄ mg/m ²	Na mg/m ²	K mg/m ²	Ca mg/m ²	Mg mg/m ²	SO ₄ mg/m ²	NNO ₃ mg/m ²	Cl mg/m ²	Totale mg/m ²
Ottobre	2	2.74	35.43	66.13	56.77	27.51	5.85	189.42	26.59	132.14	542.58
Novembre	3	4.80	30.74	45.50	12.89	24.22	6.24	217.59	40.75	73.36	456.09
Dicembre	3	5.30	50.19	169.39	18.78	37.75	20.41	316.00	72.50	286.16	978.47
Gennaio	3	4.25	32.79	151.85	13.67	26.13	17.11	187.88	36.32	283.71	753.71
Febbraio	3	5.26	43.14	112.40	18.43	22.13	15.46	203.81	40.69	202.53	683.85
Marzo	4	1.88	39.98	125.11	19.43	72.96	22.51	198.87	50.23	214.95	745.92
Aprile	3	1.44	57.38	30.92	10.62	122.97	10.74	252.77	52.90	59.39	599.12
Maggio	2	2.89	42.26	34.25	11.74	33.69	7.00	221.73	35.36	76.53	465.45
Giugno	4	4.43	76.36	62.17	52.54	70.55	11.91	440.87	63.36	75.74	857.92
Luglio	1	0.01	59.18	1.61	31.28	34.50	5.29	98.95	11.89	21.87	264.57
Agosto	4	3.72	57.57	8.77	21.06	34.27	5.19	177.14	32.94	44.50	385.18
Settembre	2	0.82	25.25	44.81	27.67	52.86	6.64	114.27	19.35	46.18	337.85
Totale	34	37.53	550.27	652.91	294.88	559.53	134.35	2619.31	482.87	1517.07	7046.72

Tab. 14 - Flussi mensili (wet) 1994/95 - stazione di Bologna

MESE	n° even.	H mg/m ²	NNH ₄ mg/m ²	Na mg/m ²	K mg/m ²	Ca mg/m ²	Mg mg/m ²	SO ₄ mg/m ²	NNO ₃ mg/m ²	Cl mg/m ²	Totale mg/m ²
Ottobre	3	1.17	20.23	29.87	4.26	25.31	4.67	99.11	17.82	58.30	260.74
Novembre	2	2.31	12.62	7.83	1.73	3.18	0.66	86.72	24.24	0.56	119.85
Dicembre	3	1.84	24.20	14.77	2.34	4.79	2.00	64.32	26.45	29.23	169.94
Gennaio	2	0.31	3.51	13.57	15.24	1.78	0.45	14.59	3.94	8.93	82.32
Febbraio	3	3.68	42.33	9.75	2.63	5.96	1.28	99.32	36.51	10.84	212.30
Marzo	4	2.03	38.00	10.13	2.90	25.07	3.75	91.72	36.13	13.73	223.46
Aprile	3	0.29	24.84	11.69	3.30	47.89	4.45	111.87	17.51	22.89	244.53
Maggio	3	8.52	59.48	16.26	10.40	35.30	4.95	199.56	39.53	24.98	388.98
Giugno	4	3.06	97.91	31.22	7.97	23.56	5.80	351.32	56.24	104.21	881.29
Luglio	1	0.12	14.49	0.57	1.00	8.54	0.71	44.08	9.86	2.28	81.65
Agosto	4	2.02	117.77	10.79	12.8	33.48	3.69	262.8	56.71	24.15	524.21
Settembre	3	1.02	33.19	27.85	12.57	29.99	4.35	96.37	29.11	17.25	251.70
Totale	35	26.37	486.57	184.3	77.14	244.85	38.78	1501.78	354.05	317.15	3230.97

Tab.15 - Flussi mensili (Dry) 1994/95 - stazione di Bologna

MESE	H mg/m ²	NNH ₄ mg/m ²	Na mg/m ²	K mg/m ²	Ca mg/m ²	Mg mg/m ²	SO ₄ mg/m ²	NNO ₃ mg/m ²	Cl mg/m ²	Totale mg/m ²
Aprile	0.01	35.44	24.26	14.01	166.51	10.85	225.01	141.16	46.52	663.77
Maggio	0.01	38.09	12.36	14.62	81.52	5.88	163.50	134.11	22.15	472.23
Giugno	0.01	35.35	12.81	20.04	75.34	5.58	120.35	200.90	28.56	498.94
Luglio	0.01	33.90	6.33	12.36	79.86	5.12	98.43	22.77	5.61	264.39
Agosto	0.03	44.45	5.42	7.84	46.71	3.77	114.27	27.94	9.64	260.07
Settembre	0.01	45.12	16.58	15.07	83.63	4.67	137.47	993.39*	9.43	311.98
Totale	0.07	232.36	77.75	83.93	533.58	35.86	859.02	534.78	121.91	2479.27

*Valore anomalo dovuto a contaminazione non considerato nel conteggio

Tab. 16 - Rapporto Flussi mensili (wet) 1994/95 - Brasimone/Bologna

MESE	Rapp. Na	Rapp. Mg	Rapp. Ca	Rapp. Cl	Rapp. K	Rapp. NNH ₄	Rapp. SO ₄	Rapp. NNO ₃	Rapp. H
Ottobre	2.21	1.25	1.09	2.27	13.33	1.75	1.91	1.49	2.34
Novembre	5.81	9.45	7.62	131.00	7.45	2.44	3.26	1.68	2.08
Dicembre	11.47	10.21	7.88	9.79	8.03	2.07	4.91	2.74	2.88
Gennaio	11.19	38.02	14.68	31.77	0.90	9.34	12.88	9.22	13.71
Febbraio	11.53	12.08	3.71	18.68	7.01	1.02	2.05	1.11	1.43
Marzo	12.35	6.00	2.91	15.66	6.70	1.05	2.17	1.39	0.93
Aprile	2.64	2.41	2.57	2.62	3.22	2.31	2.26	3.02	4.97
Maggio	2.11	1.41	0.95	3.06	1.13	0.71	1.11	0.89	0.34
Giugno	1.99	2.05	2.99	0.73	6.59	0.78	1.25	1.13	1.45
Luglio	2.82	7.45	4.04	9.59	31.28	4.08	2.24	1.21	0.08
Agosto	0.81	1.41	1.02	1.84	1.65	0.49	0.67	0.58	1.84
Settembre	1.61	1.53	1.76	2.68	2.20	0.76	1.19	0.66	0.80

n° settimana	non marini Brasimone	non marini Bologna	marini Brasimone	marini Bologna
40		52.7		14.5
42	53.5	62.5	3.0	1.4
43	29.0	30.7	4.6	0.9
44	34.0	21.7	1.1	0.0
45	20.2	18.6	1.2	0.1
49	46.9		2.9	
50	218.5	142.9	8.0	12.8
51	85.2	53.0	18.1	3.9
52	50.7	36.1	12.7	0.9
1	72.5		46.9	
3	29.3	80.8	3.0	3.9
4	40.2	24.0	19.5	5.6
5	101.6		6.3	
6	30.1	45.0	1.2	0.4
7		30.2		0.0
8	19.3	53.9	5.4	3.0
9	23.7	25.3	2.2	0.3
10	12.3	22.2	1.3	0.4
11	137.6	61.2	26.4	2.5
13	36.8	36.5	9.3	0.5
15	190.8	65.9	4.1	3.2
16	95.0	74.6	3.6	1.9
17	45.1	68.4	1.7	1.9
19	33.0	51.6	1.8	0.9
20	68.1	33.5	2.6	0.4
21		153.6		3.7
22	111.2	23.6	2.8	0.4
23	122.7	60.1	3.7	0.7
24		43.2		2.9
25	25.3	31.7	0.4	1.7
27	86.9	64.1	2.7	0.4
31	68.2		1.4	
33	30.1	57.6	0.6	0.4
34	45.3	50.5	1.1	0.0
35	57.0	36.6	7.9	2.73
36	46.5		4.2	
37	18.4	14.3	1.5	0.5
38	29.8	35.3	1.0	0.4
39		49.8		3.1
Somma	2115.1	1711.5	214.4	76.5
%	90.8	95.7	9.2	4.28

Tab.17 - Solfati marini e non marini ($\mu\text{eq/l}$) - valori settimanali e valore annuale

Tab.19 - Valori medi delle concentrazioni mediane ($\mu\text{eq/l}$) per le stazioni classificate nei diversi clusters

Cluster	n° stazioni	pH	Cm	Ca	Mg	Na	K	NNH ₄	SO ₄	NNO ₃	Cl	Alc.
1	8	5.29	24	50	11	38	4	25	47	33	30	22
2	9	4.85	22	29	9	12	2	43	59	38	11	0
1+2	17	5.06	23	39	10	24	3	34	53	36	20	10
3	15	4.51	37	31	9	15	4	77	91	58	17	0
4	15	4.78	28	28	9	17	3	51	61	42	20	0
5	8	5.33	34	61	20	38	6	68	93	45	49	0
3+4+5	38	4.79	33	36	11	21	4	64	79	49	25	0
6	5	5.28	49	59	33	116	6	22	68	30	151	6
7	12	5.29	33	51	22	59	6	26	58	40	58	5
6+7	17	5.28	38	54	25	78	6	25	61	37	85	5
8	11	5.04	16	22	5	9	2	27	42	26	7	2

Bologna 94-95

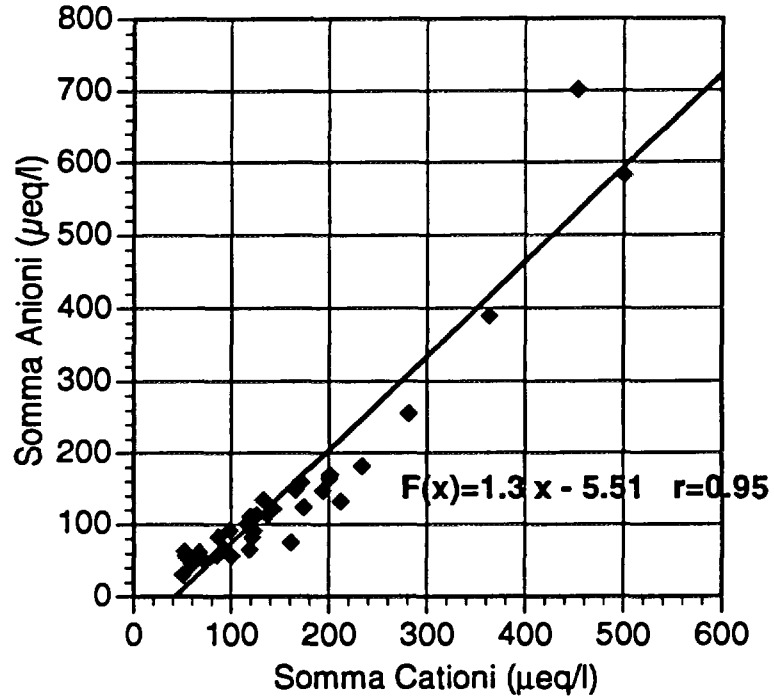


Figura 1

Brasimone 94-95

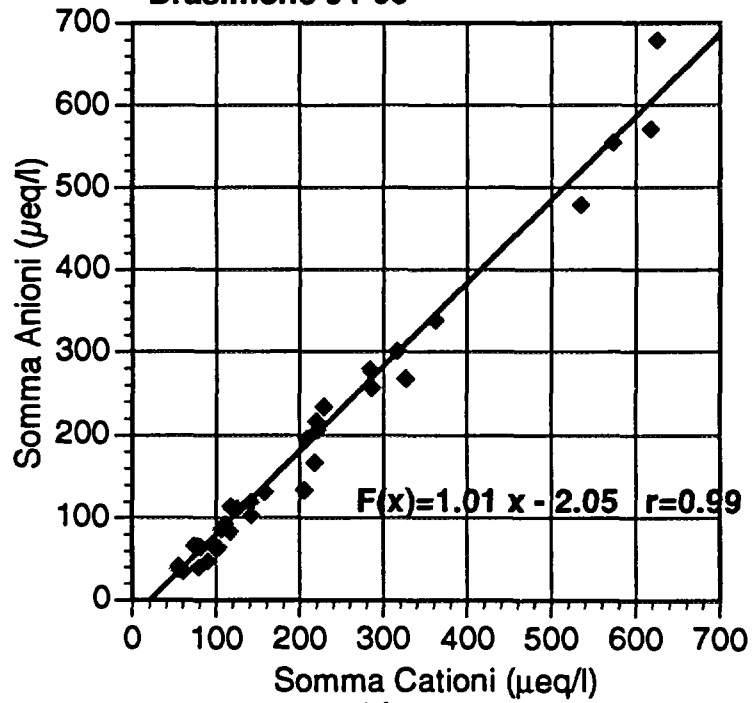


Figura 2

Bologna 94-95

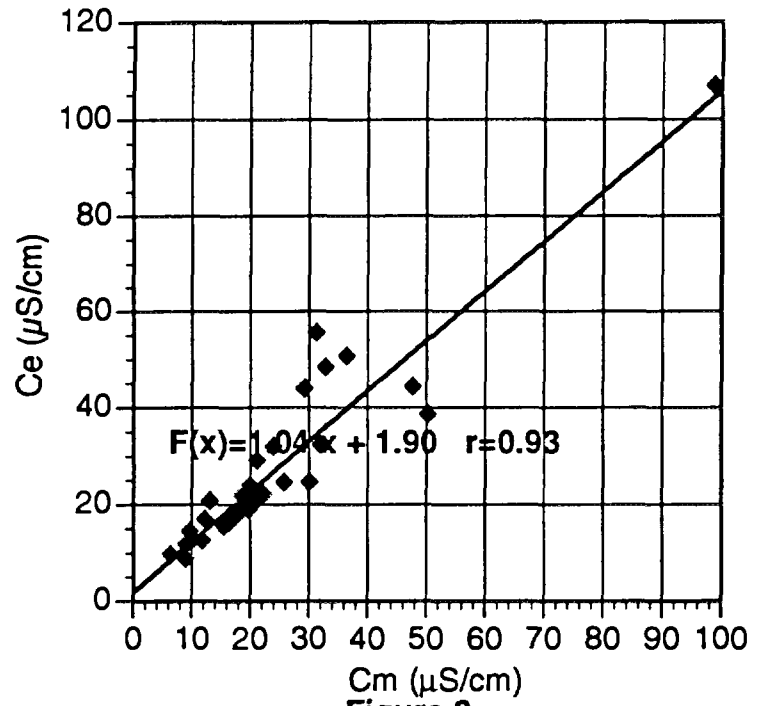


Figura 3

Brasimone 94/95

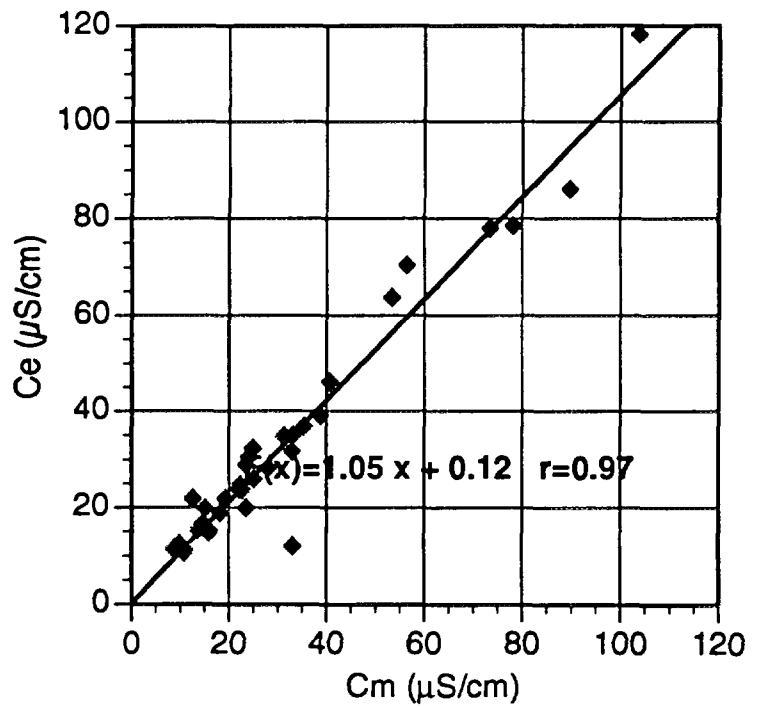


Figura 4

Bologna 94-95

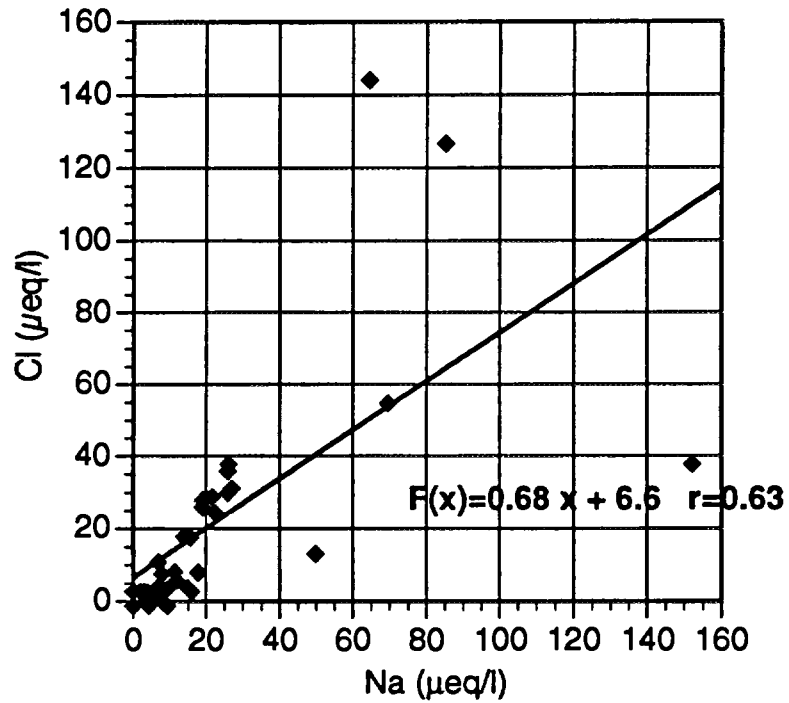


Figura 5

Brasimone 94-95

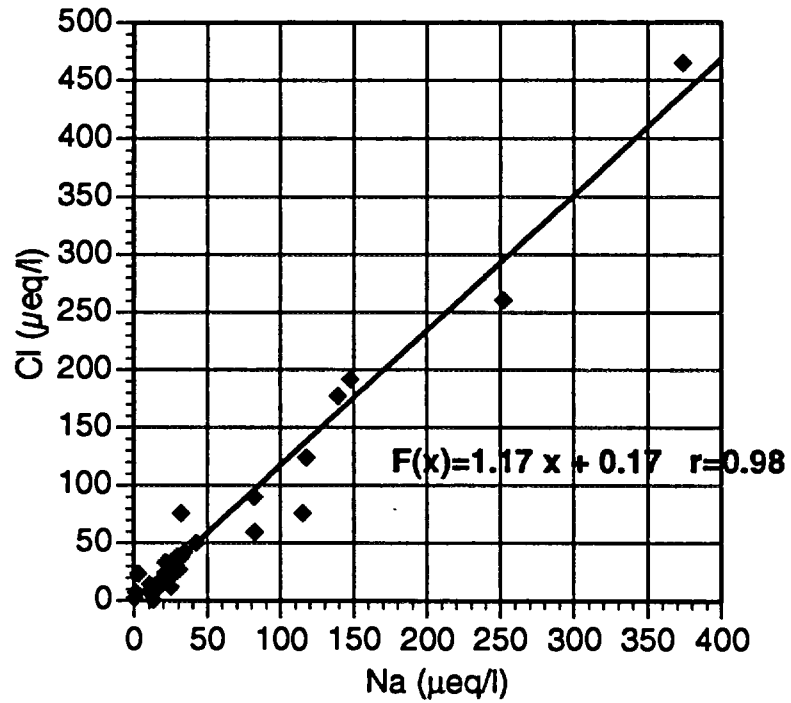
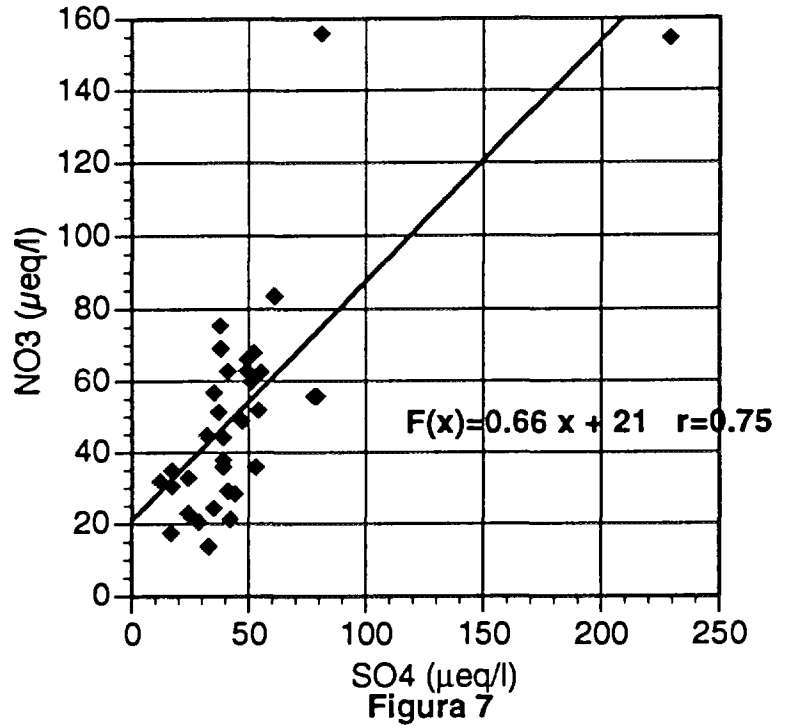
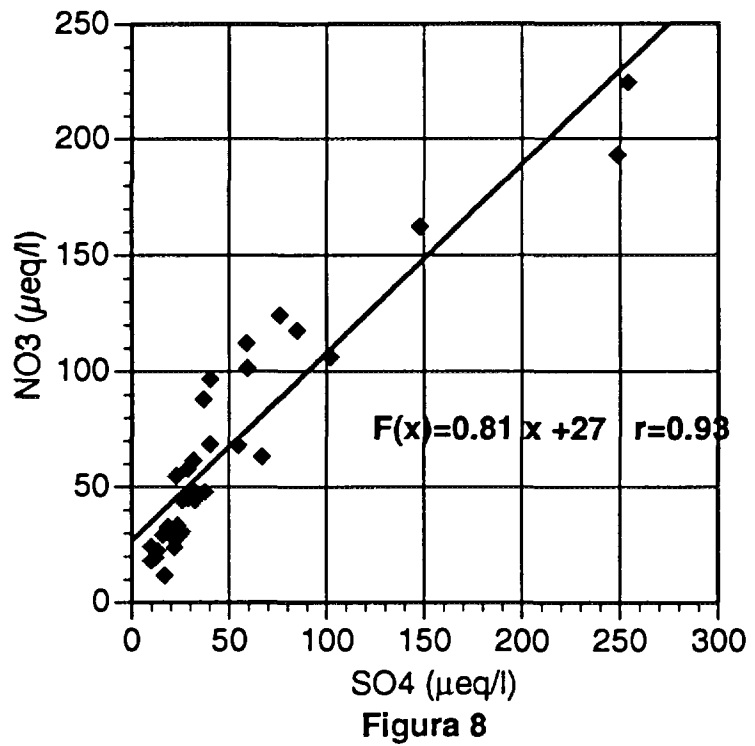


Figura 6

Bologna 94-95



Brasimone 94-95



Bologna 94/95

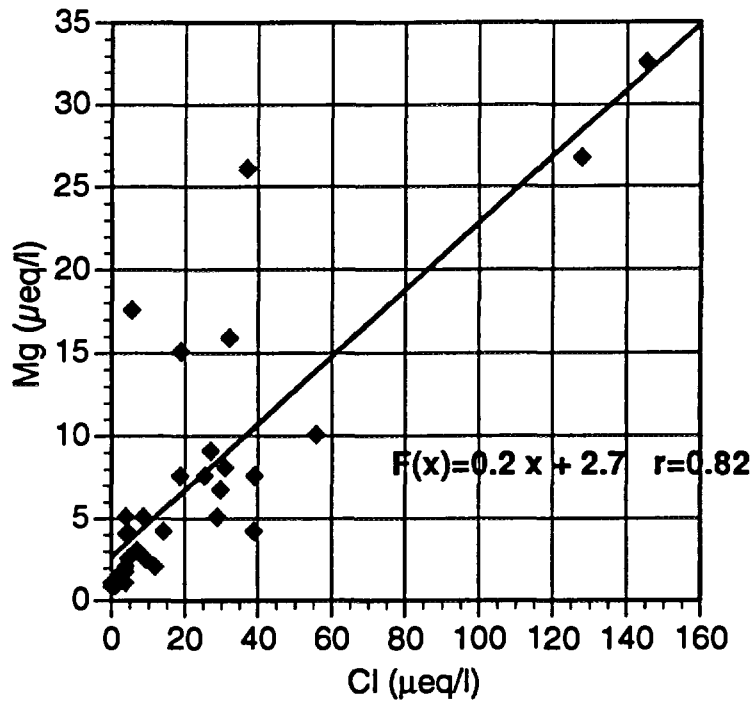


Figura 9

Brasimone 94/95

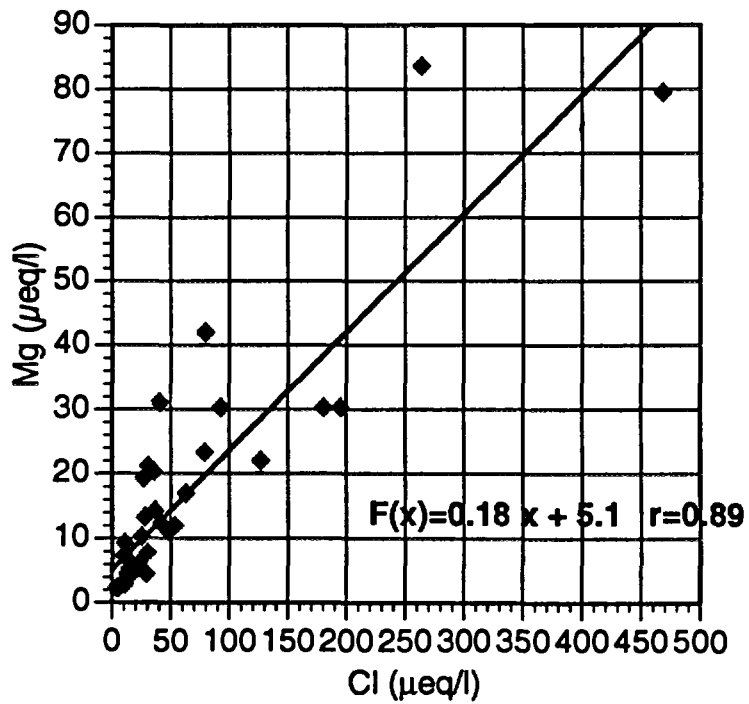


Figura 10

Figura 11 - Confronto flussi mensili nelle deposizioni umide nelle due stazioni del Brasimone e di Bologna

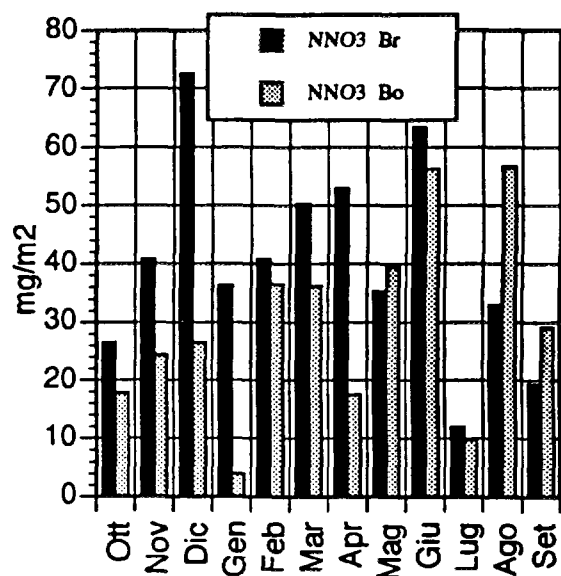
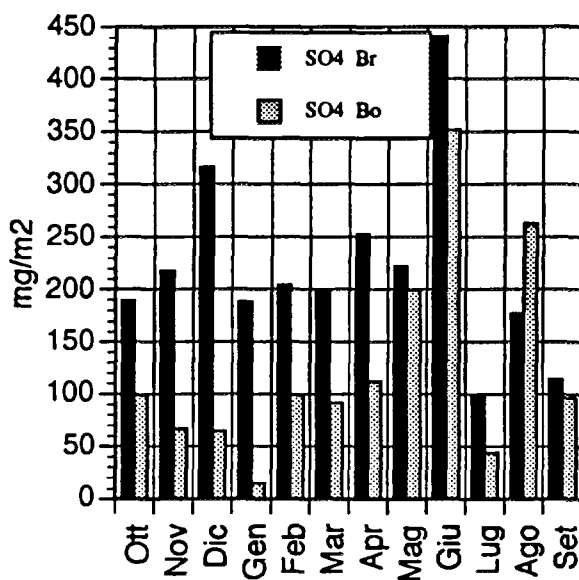
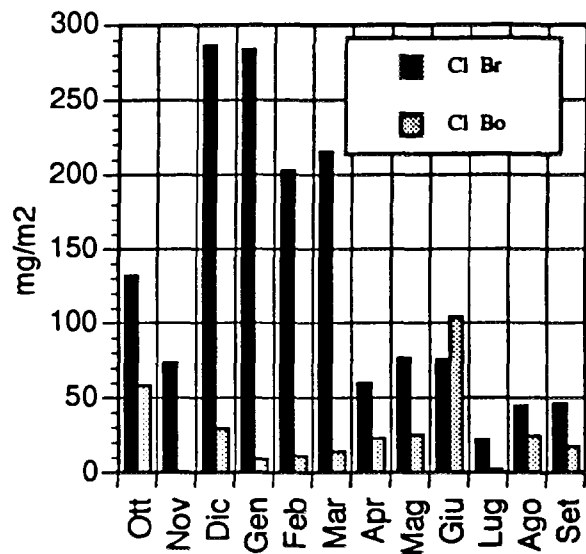
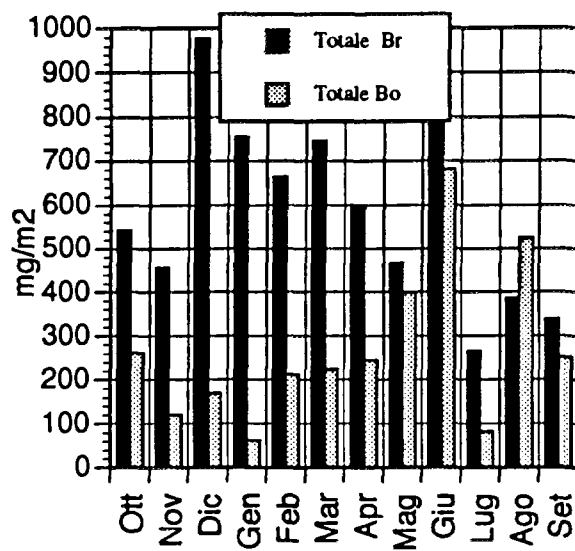


Figura 12 - Confronto flussi mensili nelle deposizioni umide nelle due stazioni del Brasimone e di Bologna

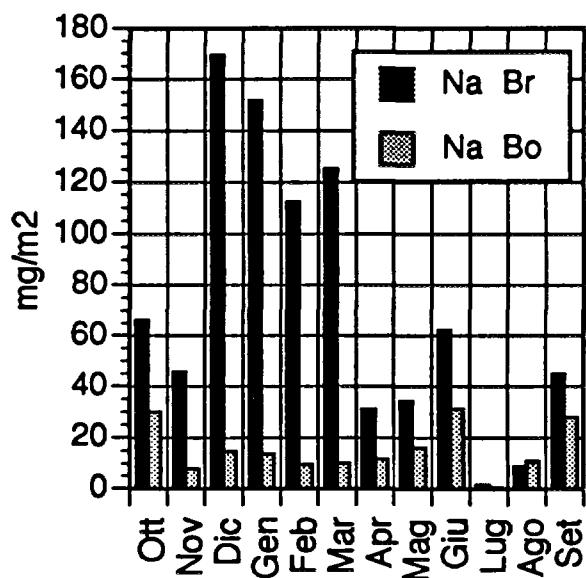
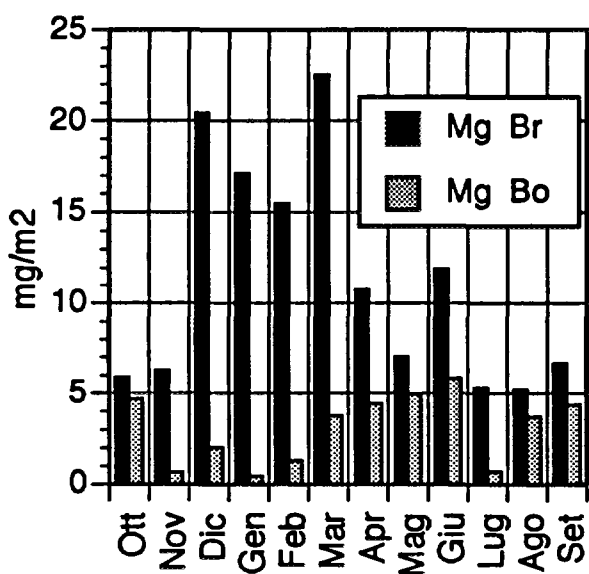
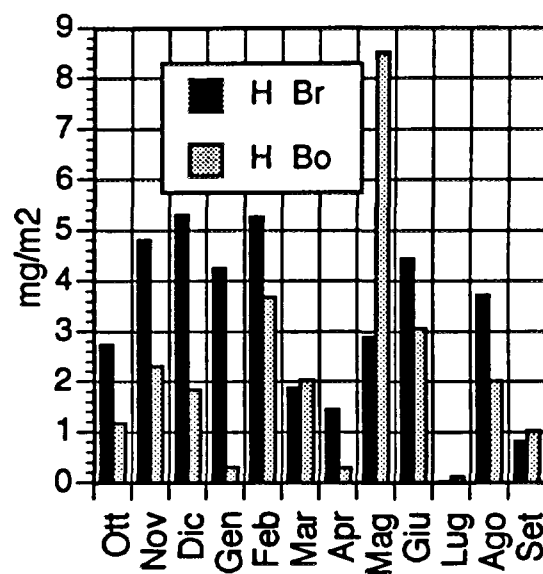
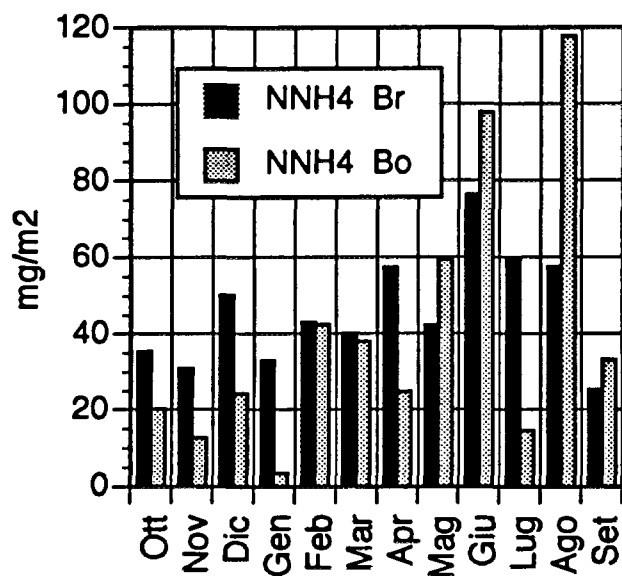


Figura 13 - Confronto concentrazioni nelle deposizioni umide nelle stazioni del Brasimone e di Bologna

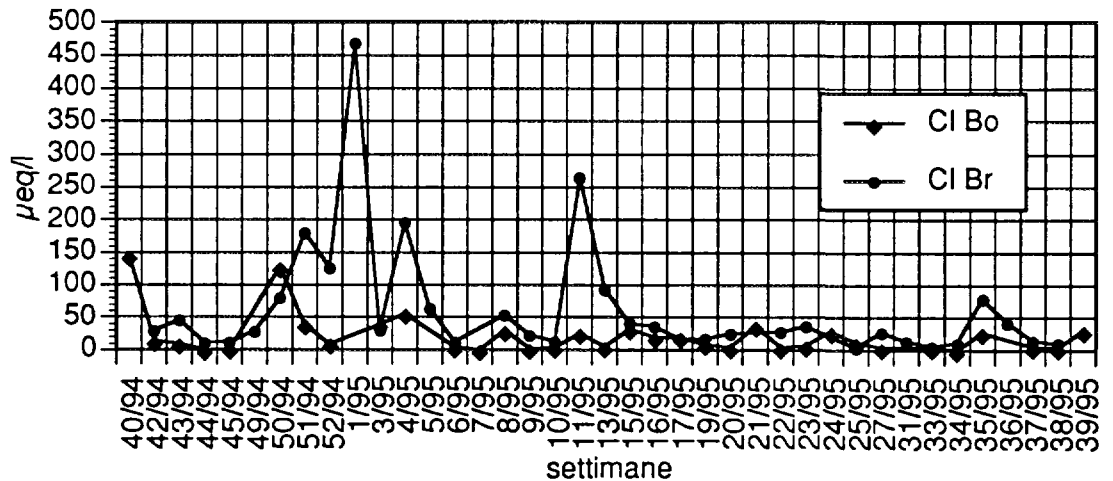
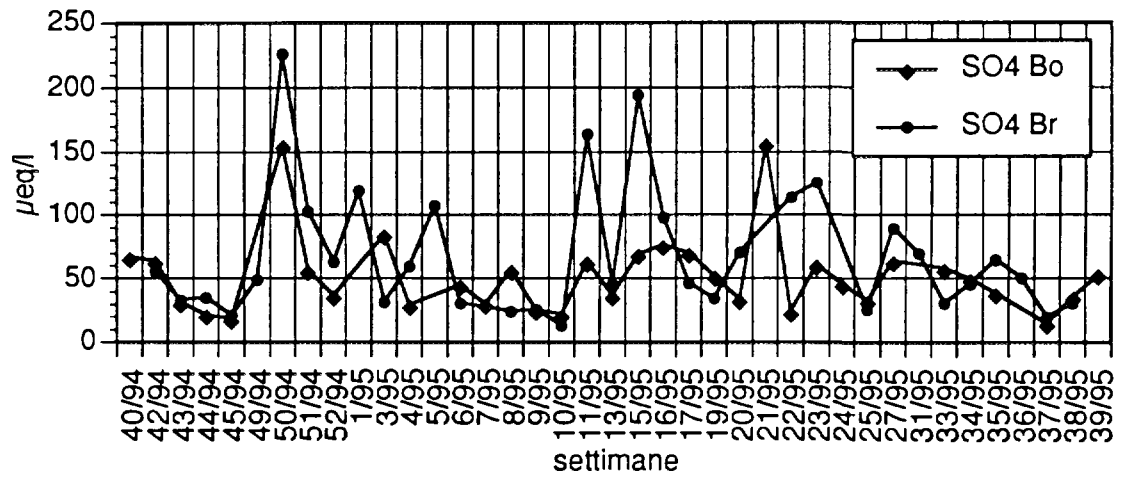
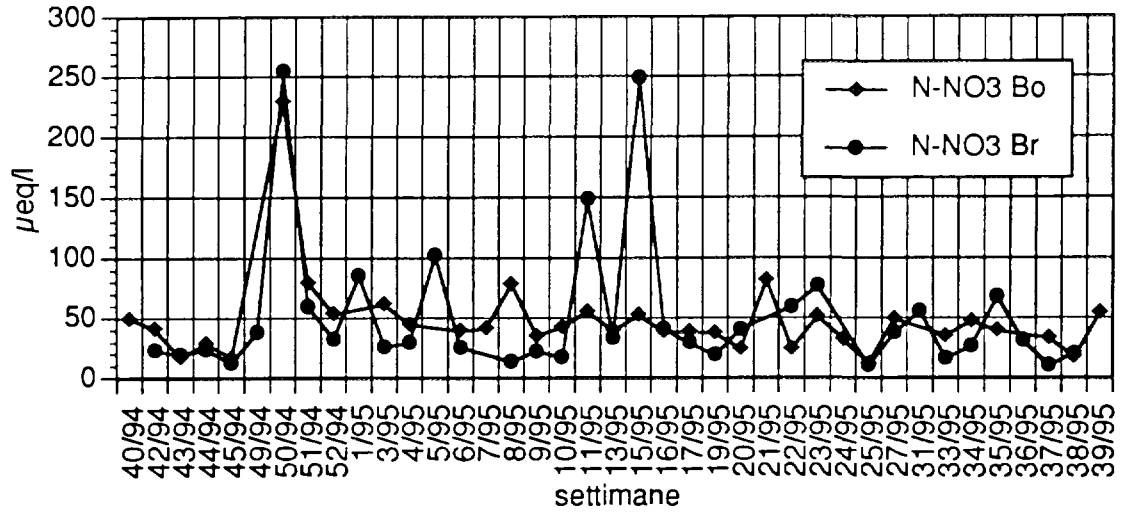
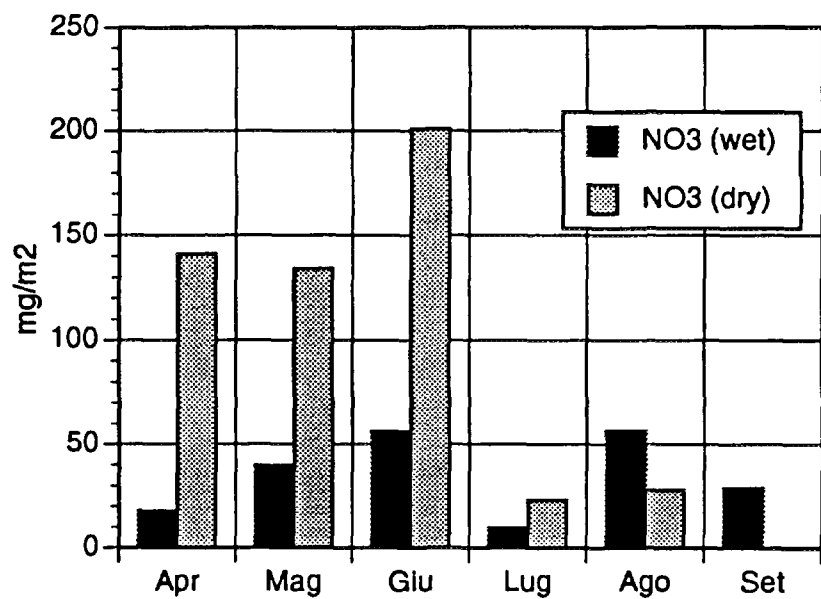
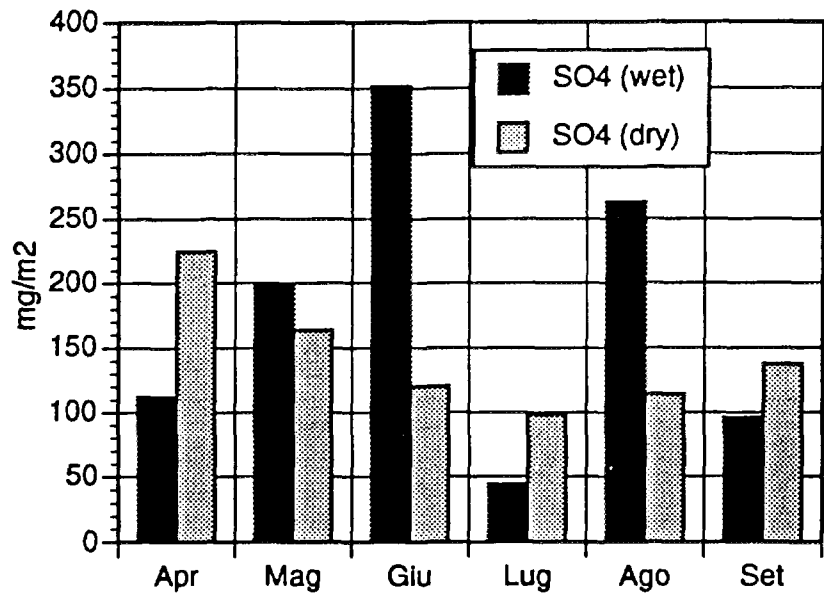


Figura 15 - Confronto flussi mensili tra deposizione umida e secca nella stazione di Bologna



Edito dall' **ENEA**
Unità Comunicazione e Informazione
Lungotevere Grande Ammiraglio Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma
Stampa: Centro Stampa Tecnografico - C.R. Frascati
Finito di stampare nel mese di giugno 1997