

E. IOANNILLI (\*), G.L. ZILIANI (\*)

RISULTATI PRELIMINARI DI UNO STUDIO  
PER LA CARATTERIZZAZIONE DELL'INQUINAMENTO  
ATMOSFERICO A VALLOMBROSA (TOSCANA)

**Riassunto** — In seguito ai fenomeni di deperimento della Foresta di Vallombrosa, d'intesa tra l'Amministrazione della Foresta, il gruppo dell'Università di Firenze ivi operante già da tempo in numerose ricerche e l'ENEL/DCO Laboratorio di Piacenza, è stato avviato nell'ottobre '84 uno studio per la caratterizzazione dell'inquinamento atmosferico locale.

È stato riscontrato che, sebbene per la maggior parte del tempo le concentrazioni di inquinamento siano molto basse, si verificano episodi di inquinamento da ossidi di azoto ed ozono quando la brezza di valle pone la foresta sottovento alla città di Firenze.

Campioni di particolato aerodisperso prelevati durante gli episodi di inquinamento sono in corso di analisi per accertare l'origine urbana delle masse d'aria inquinate utilizzando le metodologie dei modelli di recettore.

**Abstract** — *Acid rain and the decline of the forests. Progress of Vallombrosa studies (Tuscany).* Following the blight of the Forest of Vallombrosa (25 km East of Florence-Italy), a study has been made (and is still in progress) to attempt to identify the type of local atmospheric pollution and the sources of the pollution.

It has been found that, although most of the time the concentrations of the polluting agents is very low, there do occur pollution episodes from nitric oxides and ozone (while SO<sub>2</sub> is always very low) when Valley breeze blows from west (city of Florence) towards the Forest. Particulate samples taken during pollution episodes will be analyzed to ascertain the urban origin of air masses by utilizing the receptor model methodologies.

**Key words** — Air pollution / Tuscany.

---

(\*) E.N.E.L./D.C.O. - Unità Laboratorio di Piacenza.

## PREMESSA E SCOPI

In seguito ai fenomeni di deperimento della Foresta di Vallombrosa, d'intesa tra l'Amministrazione della Foresta, il gruppo dell'Università di Firenze ivi operante già da tempo in numerose ricerche e l'ENEL/DCO Laboratorio di Piacenza, è stato avviato nell'ottobre '84 uno studio per la caratterizzazione dell'inquinamento atmosferico locale.

Tale studio era inteso come un contributo urgente per tentare di chiarire il grave fenomeno in atto; attualmente è in corso un programma di indagini più approfondito e comprensivo di diversi aspetti.

Infatti, un problema aperto in merito al fenomeno del deperimento degli ecosistemi forestali, riscontrato in ampie zone distribuite in tutto l'emisfero boreale, è se esista una causa *comune* ovvero se si tratti, nei diversi casi, di cause *diverse e sito-specifiche*.

La sensazione della maggior parte degli studiosi è che *deve esservi* una causa comune, probabilmente identificabile nell'*inquinamento atmosferico*, di cui però non si conoscono gli agenti specifici.

Gli obbiettivi posti allo studio sono stati i seguenti:

- a) giudizio sulla qualità dell'aria esistente a Vallombrosa, ai fini forestali;
- b) individuazione delle principali sorgenti che determinano lo stato di inquinamento.

## GIUDIZIO SULLA QUALITÀ DELL'ARIA AI FINI FORESTALI

A tal fine si è reputato necessario il monitoraggio continuo per un periodo minimo di due anni delle concentrazioni atmosferiche di alcune sostanze che la letteratura indica, se presenti al disopra di determinate soglie, come possibili cause di danni acuti e/o cronici agli ecosistemi forestali; in particolare:

- biossido di zolfo
- monossido e biossido di azoto
- ozono
- metalli tossici
- acidità atmosferica
- acidità delle piogge.

Il complesso di apparecchiature necessarie per tale monitoraggio è in funzionamento dalla metà dell'ottobre '84; esso verrà inte-

grato prontamente con uno strumento per la misura degli idrocarburi.

La conoscenza dei livelli medi e di picco dei suddetti composti nelle diverse stagioni (e quindi fasi vegetative), con riferimento alle informazioni di letteratura ed esperimenti diretti in situ, consentirà di esprimere un *giudizio documentato* sulle possibilità che l'*inquinamento atmosferico* esistente sia all'origine del deperimento della Foresta.

### *Individuazione delle sorgenti inquinanti*

Il problema dell'individuazione delle sorgenti inquinanti verrà affrontato, in questa fase, con l'applicazione dei diversi modelli di recettore. Questi si basano sulle caratteristiche qualitative e quantitative dell'inquinamento locale, in relazione alle condizioni meteorologiche esistenti durante i prelievi, che pertanto dovranno essere accuratamente registrate.

A tal fine occorre disporre dell'andamento delle *concentrazioni delle sostanze gassose* sopra citate, della *composizione del particolato* atmosferico e della *deposizione* secca e umida in relazione alla situazione meteorologica.

In questa nota preliminare siamo in grado di fornire i primi risultati relativi al monitoraggio continuo, per circa quattro mesi, di  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ .

## LOCALITÀ E METODI DI MISURA

### *Località di misura*

Gli analizzatori automatici, i prelevatori di particolato solido e di precipitazioni secche/umide e la stazione meteorologica sono stati installati presso il Magazzino Semi Forestali di S. Miniato in Alpe (Fig. 1).

Il Magazzino è localizzato nella zona a Nord di Vallombrosa ad una distanza di circa 2,5 km dal paese. L'altitudine è di circa 840 metri. Gli analizzatori sono stati installati al piano superiore del Magazzino in un locale chiuso e riscaldato: la presa del campione d'aria è stata posizionata sul tetto dell'edificio e gli scarichi degli analizzatori convogliati verso il suolo per evitare interferenze.

AZIENDA DI STATO PER LE FORESTE DEMANIALI

## CARTA SILOGRAFICA

DELLA

## FORESTA DI VALLOMBROSA

Planimetria aggiornata secondo i rilievi dell'anno 1959

SCALA 1:10.000



## Legenda:

- 1 - Vallombrosa
- 2 - S. Miniato
- 3 - La Casetta

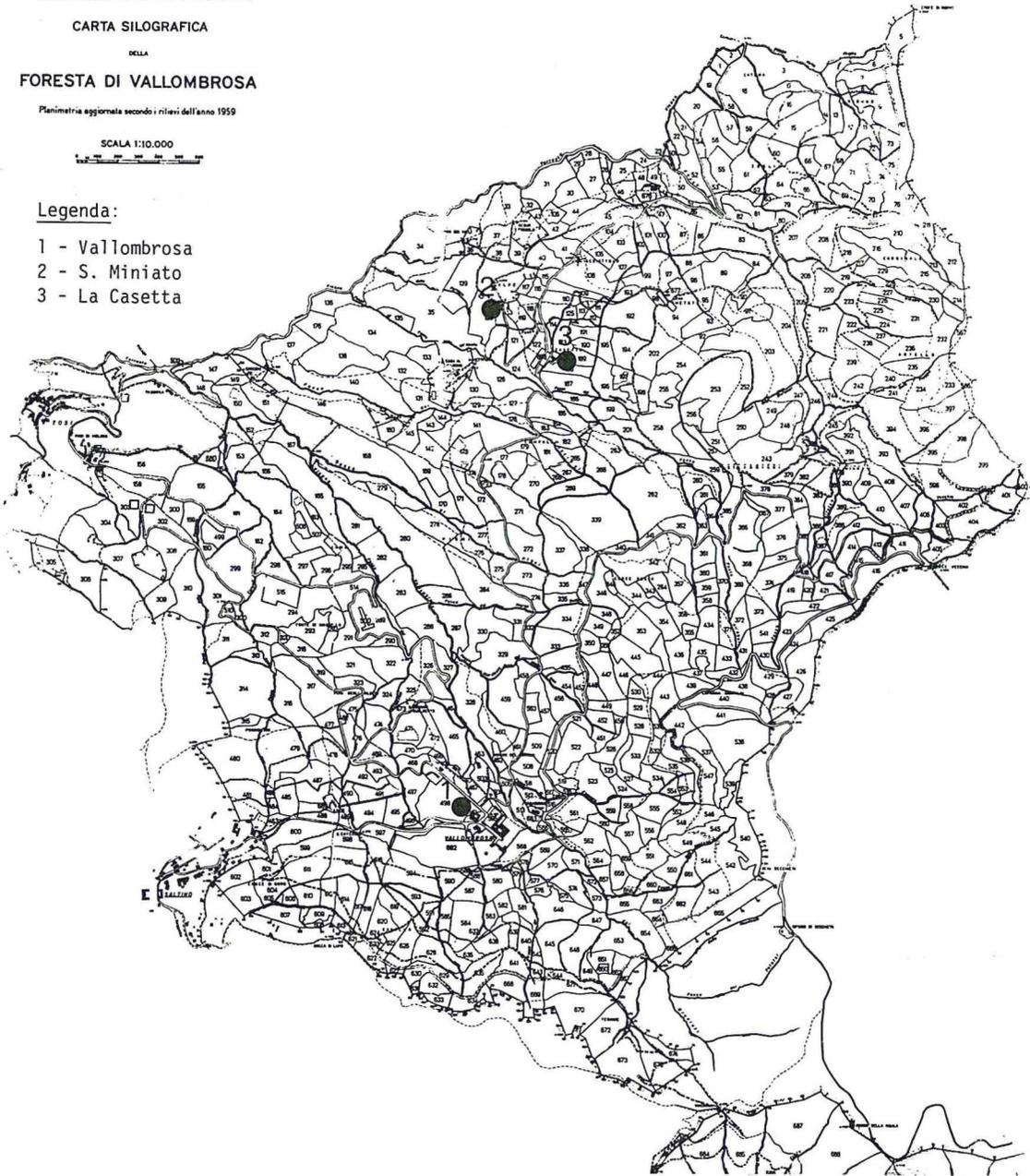


Fig. 1 - Planimetria.

Un secondo analizzatore di ossido di azoto a chemiluminescenza è stato installato presso la «Casetta», un edificio a S-S.E. del Magazzino, a circa 350 metri dallo stesso ad una quota di 920 m s.l.m.

Il prelevatore ad alto volume ed il raccoglitore secco/umido sono stati posizionati nel vivaio retrostante il magazzino, a circa 15 metri dallo stesso.

La stazione meteorologica è stata invece posizionata al centro del vivaio, allo scopo di minimizzare l'incidenza dei moti turbolenti originati dalla vicinanza degli edifici e degli alberi.

### *Metodi di misura*

#### Ossidi di azoto

Per la determinazione delle concentrazioni degli ossidi di azoto sono stati utilizzati due analizzatori a chemiluminescenza mod. 14 B/E della THERMO ELECTRON CO. ed un analizzatore elettrochimico della PICOS della HARTMANN & BRAUN.

L'analizzatore a chemiluminescenza misura l'intensità della radiazione emessa nella reazione:



Questa radiazione, filtrata attraverso un filtro ottico a banda stretta, viene inviata ad un fotomoltiplicatore; la risposta elettrica di questa è inviata ad un indicatore e quindi al registratore.

L'ozono necessario per la reazione è prodotto internamente dallo strumento mediante un sistema a scariche elettriche in un flusso d'aria deumidificato.

Per la misura degli ossidi di azoto totali ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) il flusso d'aria campionato viene inviato, attraverso una elettrovalvola, ad un convertitore termocatalitico riscaldato a  $450^\circ \text{C}$ .

In queste condizioni l'equilibrio  $\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2$  è spostato completamente verso sinistra, assicurando in tal modo la completa riduzione del biossido di azoto a monossido che viene inviato quindi in camera di reazione.

Lo strumento determina alternativamente e memorizza la concentrazione degli ossidi di azoto totali, quella del solo monossido di azoto e fornisce altresì la differenza elettrica dei valori rilevati, la quale rappresenta la concentrazione del biossido di azoto presente.

Il principio di misura adottato rende questo strumento pratica-

mente esente da interferenze; è stato però ritenuto opportuno installare in parallelo, non essendo stato sperimentato in precedenza l'impiego dello strumento in ambiente forestale, un analizzatore «PICOS» funzionante su un principio di misura elettrochimico.

Lo strumento misura direttamente la concentrazione di biossido di azoto facendola reagire con un elettrolita organico di natura sconosciuta, impregnato su supporto solido; la reazione provoca una variazione della concentrazione di ioni tipici con conseguente polarizzazione degli elettrodi immersi nel supporto solido e generazione di una corrente elettrica proporzionale alla concentrazione del biossido di azoto.

La misura degli ossidi di azoto totali viene realizzata ossidando l'eventuale monossido mediante un filtro di ossidazione, mentre la selettività verso possibili interferenti è assicurata dalla presenza di un filtro selettivo.

Le indicazioni dei due strumenti in parallelo sono risultate identiche, il che fornisce la massima garanzia dell'applicabilità dei valori misurati.

La calibrazione degli analizzatori di ossidi di azoto viene effettuata mediante un calibratore a tubi permeabili. Esso consiste in una camera termostata nella quale è posto un tubo in teflon riempito di biossido di azoto liquido. L' $\text{NO}_2$  diffonde in modo costante attraverso le pareti di teflon e viene asportato da un flusso di aria depurata. Un secondo flusso di aria depurata, la cui portata può essere variata e controllata attraverso un flussimetro, consente di ottenere miscele a concentrazione nota per la calibrazione degli analizzatori.

## Ozono

La misura della concentrazione di ozono è stata realizzata mediante un misuratore DASIBI ad assorbimento nel campo ultravioletto.

Lo strumento analizza alternativamente il campione di aria introdotta direttamente nella camera di assorbimento ed aria di zero.

La differenza tra le due misure, causata dall'assorbimento UV da parte dell'ozono presente nel campione, permette di calcolare, secondo la relazione di Lambert & Beer, la concentrazione di  $\text{O}_3$ .

Il controllo della risposta strumentale è effettuato mediante un generatore di ozono funzionante mediante una lampada UV.

## Anidride solforosa

La concentrazione dell'anidride solforosa è stata determinata con l'impiego di un analizzatore a fluorescenza pulsante della THERMO ELECTRON CO.

Il principio di funzionamento dello strumento è il seguente: una radiazione UV pulsante è inviata attraverso un filtro a banda stretta in una camera fluorescente. Le molecole di  $\text{SO}_2$  presenti, eccitate dall'assorbimento della radiazione UV, decadono emettendo una loro caratteristica radiazione di decadimento; questa radiazione, filtrata attraverso un secondo filtro, viene inviata al fotomoltiplicatore.

La calibrazione dell'analizzatore è realizzata con lo stesso strumento utilizzato per gli analizzatori di  $\text{NO}_x$ , previa sostituzione del tubo a permeazione, riempito in questo caso di anidride solforosa liquida.

## RISULTATI

Il monitoraggio di  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO-NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , eseguito sino ad oggi per un periodo di circa 4 mesi, ha permesso di raccogliere interessanti elementi sulla situazione di inquinamento locale.

Per buona parte del tempo le concentrazioni dei suddetti composti risultano intorno al limite di sensibilità strumentale, di circa 5 ppb. Si verificano però, con frequenze e durate significative, ed in modo ricorrente, eventi di inquinamento tutt'altro che trascurabili; alcuni di questi eventi più significativi sono descritti di seguito.

— L'evento più macroscopico come intensità e durata si è verificato dal 19/10 al 23/10 '84, all'inizio dello studio.

La fig. 2 mostra l'andamento dei diversi parametri misurati nel periodo in questione.

Osserviamo che la  $\text{SO}_2$  è presente a livello di tracce per tutto il periodo dal 19/10 sino alle ore 12 del 23/10, momento in cui si registra un modesto incremento sino a 25 ppb. Contemporaneamente l' $\text{O}_3$  risulta presente a concentrazioni intorno ai 5 ÷ 10 ppb, leggermente superiore al fondo. Gli ossidi di azoto, soprattutto l' $\text{NO}$ , che già all'inizio del rilevamento erano presenti a livelli di circa 50 ppb, si incrementano a partire dalle ore 19.30 del 20/10 sino a valori superiori ai 200 ppb (fondo scala dello strumento), permanendovi sino alle 13.30 del giorno 21; si ha quindi un ritorno in scala, con

numerosi picchi a fondo scala, seguiti da una stabilizzazione intorno ai 60 ppb, che permane per parecchi giorni; le concentrazioni di  $\text{NO}_x$  tornano quindi ai valori normali intorno ai 10 ppb.

La situazione meteorologica era caratterizzata da una perturbazione con venti di provenienza, misurata localmente a terra, da SW e W con velocità intorno ai 2-4 m/s ed elevata umidità relativa. Si è avuta pioggia il giorno 22/10; il campione di pioggia prelevato, concordemente al dato di inquinamento atmosferico, mostra un valore piuttosto elevato di  $\text{NO}_3^-$  (2,31 mg/l) superiore a quello dell' $\text{SO}_4^-$  (1,76 mg/l), contrariamente alla norma.

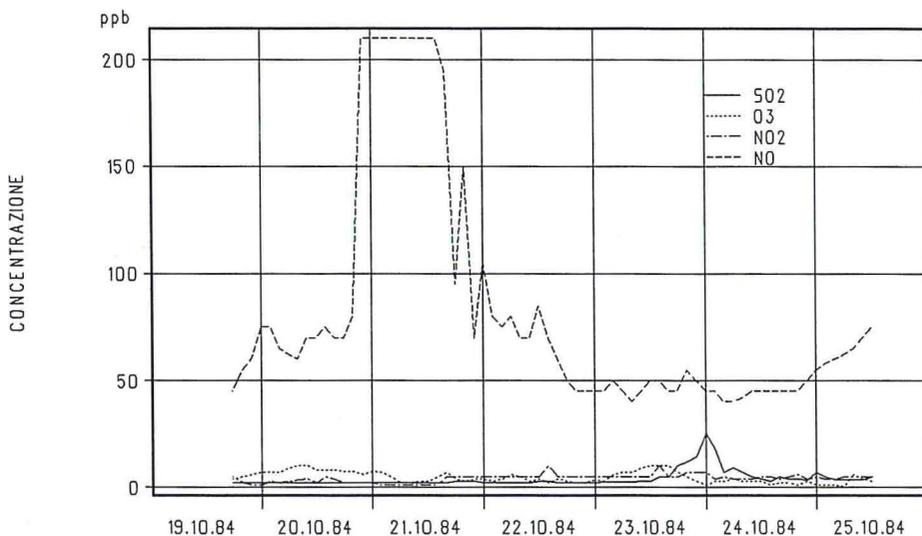


Fig. 2 - Andamenti degli indici di inquinamento (evento dal 19.10.84 al 25.10.84).

— Un altro evento di inquinamento significativo si è verificato il 30/10 e uno, più netto, il 31/10 sempre dalle ore 11.30 alle 20 circa con massimi nelle ore pomeridiane (Figg. 2 a e 2 b). La situazione meteorologica era caratterizzata da vento debole a nettissimo regime di brezza (Fig. 3), con vento da E sino al mattino (brezza di monte) e da W nelle ore centrali della giornata (brezza di valle). Il fenomeno si è manifestato inizialmente con modesti picchi di  $\text{O}_3$ ; successivamente gli ossidi di azoto (in particolare l' $\text{NO}$ ) si sono gradualmente incrementati sino ad un massimo intorno ai 100-120 ppb (giorno 31/10, Fig. 2 b).

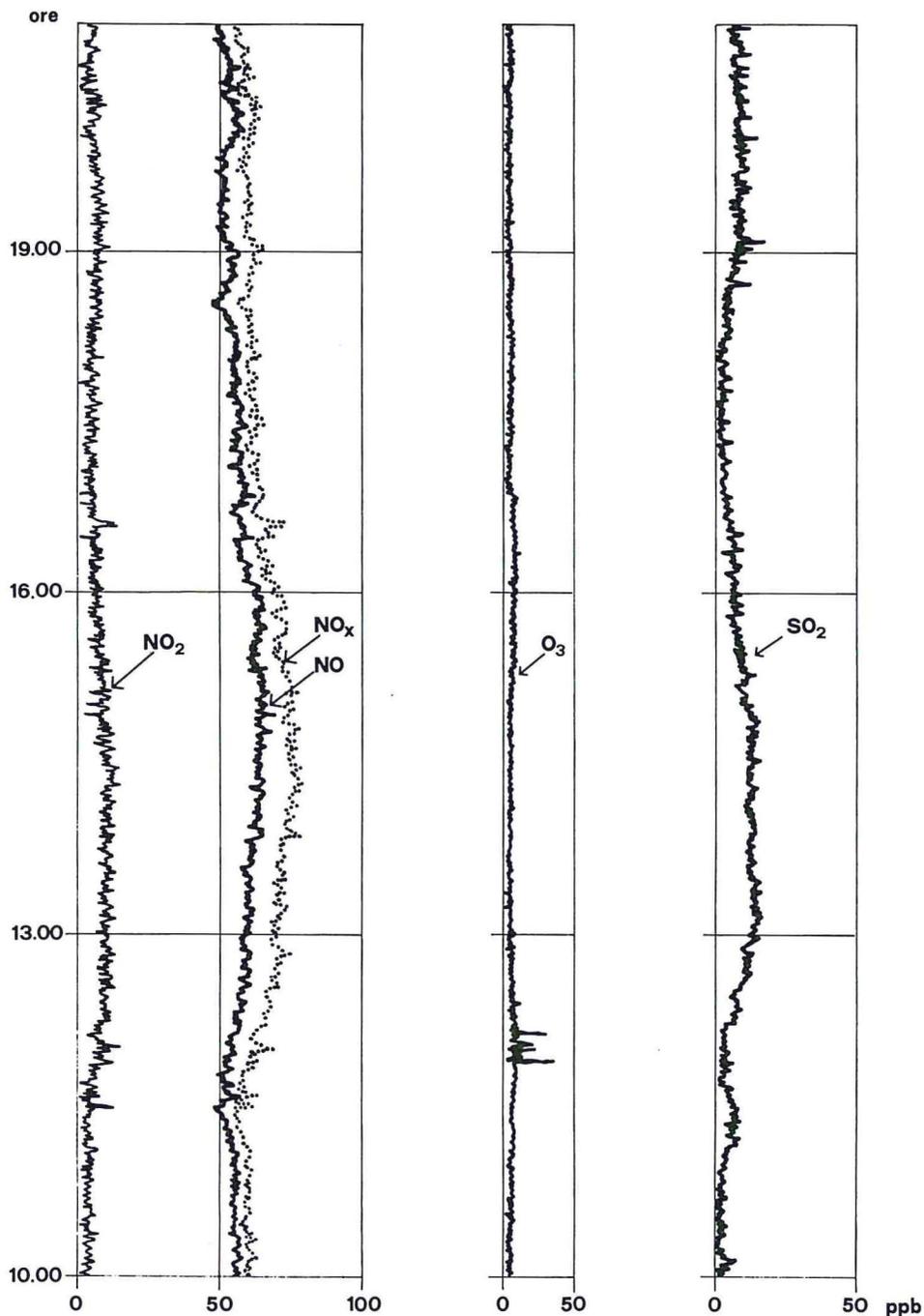


Fig. 2 a - Andamento degli indici di inquinamento nel corso dell'evento del 30/10/84.

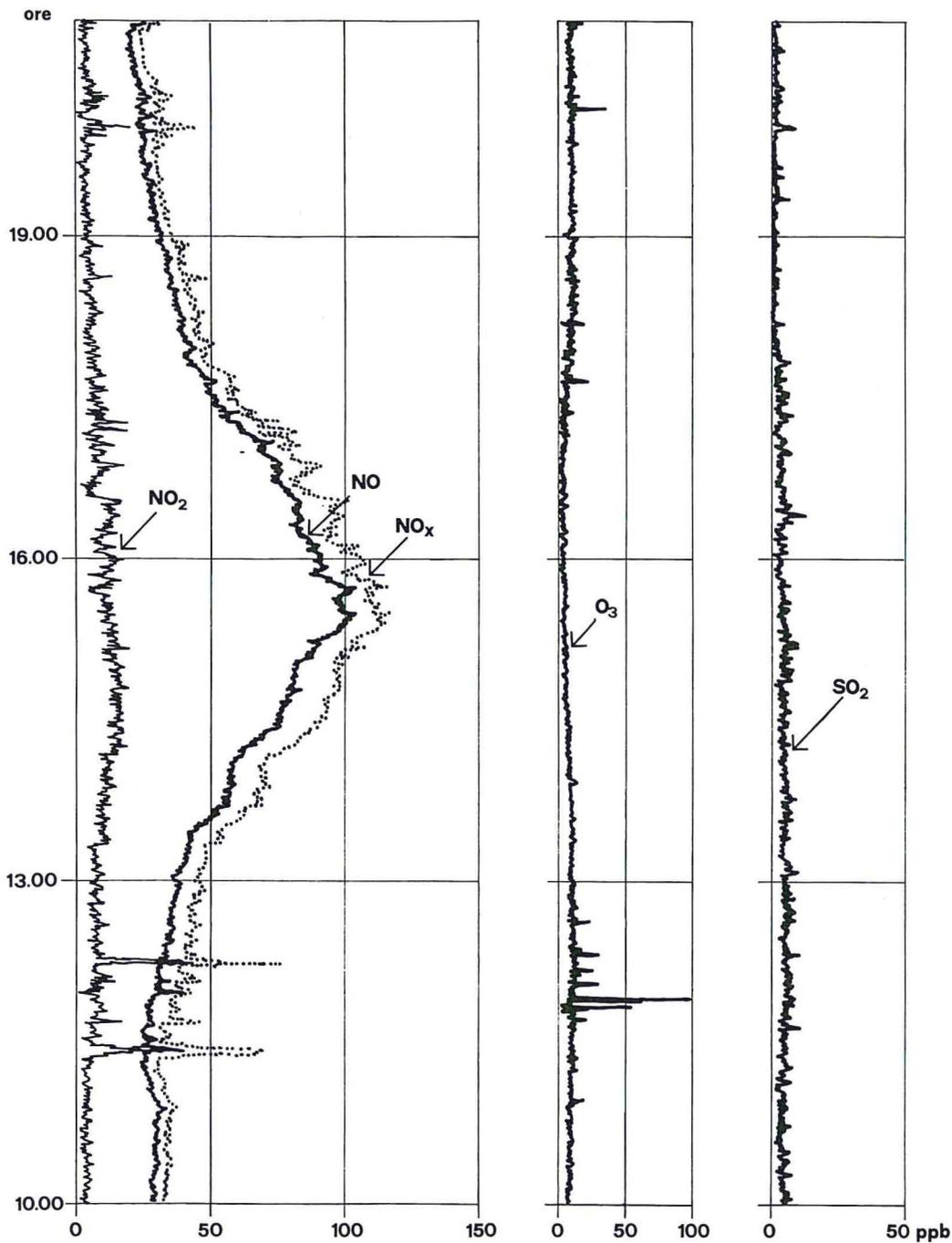


Fig. 2 b - Andamento degli indici di inquinamento nel corso dell'evento del 31/10/84.

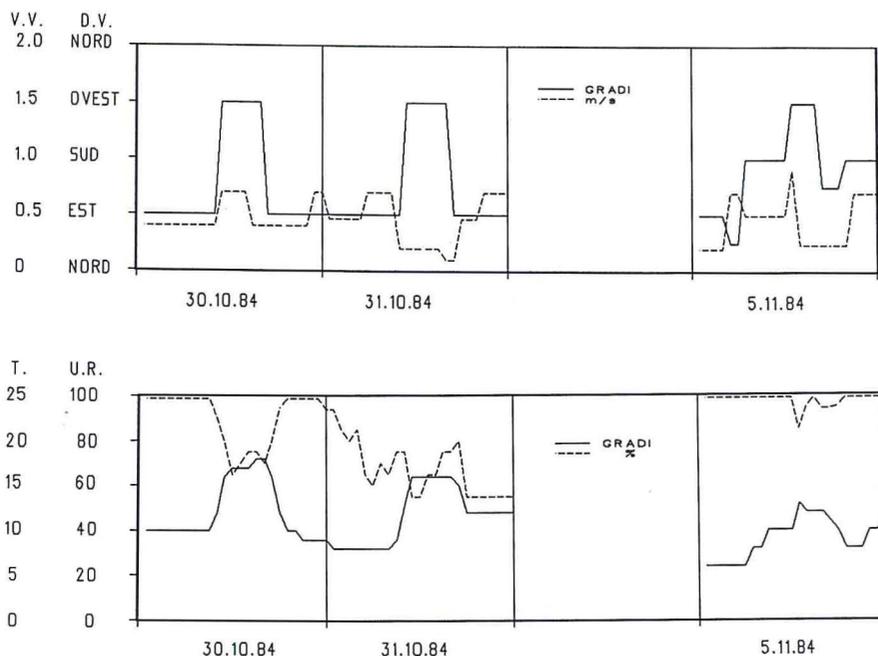


Fig. 3 - Andamenti dei parametri meteo al suolo.

Nella fase iniziale di salita degli ossidi di azoto si sono verificati brevissimi picchi di ozono, sino ad un massimo di 100 ppb; si può notare una significativa diminuzione della concentrazione di ozono in corrispondenza dei valori massimi di  $\text{NO}_2$ .

La  $\text{SO}_2$  è rimasta sempre praticamente assente.

— Un terzo evento si è verificato il 5/11 (Fig. 4). Anche in questo caso si sono avuti dapprima brevissimi picchi di  $\text{O}_3$  (~ ore 10); successivamente un incremento graduale di  $\text{NO}$ , punteggiato da picchi di  $\text{NO}_2$  (che raggiunge i 45 ppb alle 11.40) e di ozono, con valori massimi di quest'ultimo superiori ai 200 ppb alle ore 12.05; il livello di  $\text{NO}$  resta a valori piuttosto elevati (~ 40 ppb sino al giorno 7/11; l' $\text{SO}_2$  è rimasta a livello di tracce. La situazione meteorologica dell'evento è caratterizzata da venti deboli da S-SW-W (Fig. 3).

— Numerosi altri eventi, meno significativi, si sono verificati in modo ricorrente, sempre con le citate caratteristiche, nei mesi di Dicembre e Gennaio, intorno alle ore 10-12 e, a volte anche sino alle ore 15-17. Tutti questi eventi sono caratterizzati da condizioni

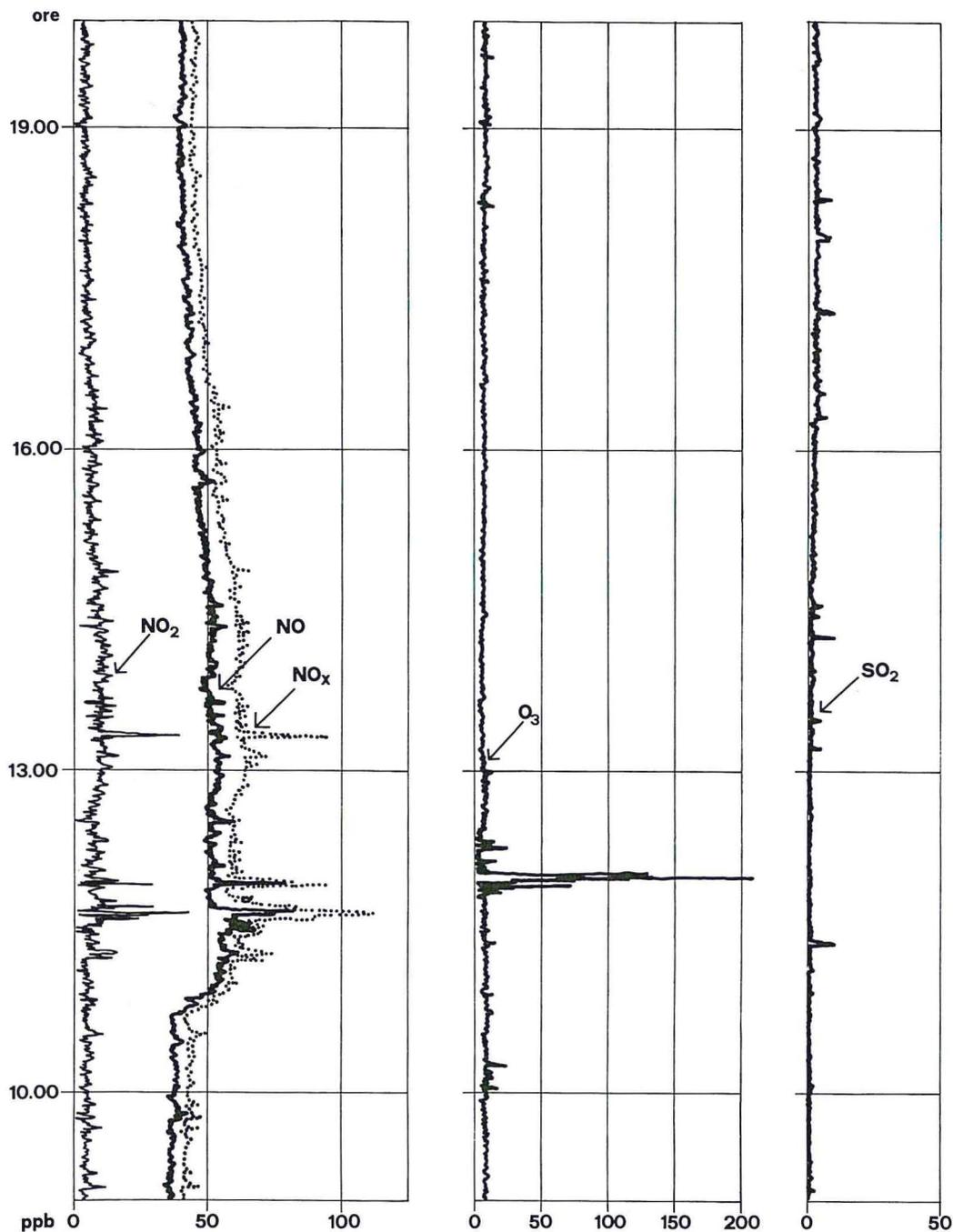


Fig. 4 - Andamento degli indici di inquinamento nel corso dell'evento del 5/11/84.

meteorologiche che permettono l'instaurarsi, nelle ore centrali della giornata, di brezza di valle da W, che pongono la foresta sotto vento alla città di Firenze (visibile dalla postazione di monitoraggio).

Il monitoraggio di  $\text{NO}_x$ , realizzato presso la «Casetta» per un periodo più breve, ha offerto indicazioni analoghe a quelle del Magazzino Semi sopra riportate, con concentrazioni in genere leggermente superiori. In Fig. 5 a e 5 b sono riportati a titolo di esempio, gli andamenti delle concentrazioni di  $\text{NO}$ - $\text{NO}_2$   $\text{NO}_x$  rilevate nei giorni 29/11 e 14/12, rispettivamente a San Miniato e presso la «Casetta».

## DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

In sintesi, mentre il primo evento di inquinamento registrato il 19-22/10 si riferisce ad una situazione perturbata con venti localmente provenienti da SW-W, tutti i successivi si sono verificati in regime di brezza e in concomitanza con la brezza di valle, proveniente da W.

Durante *tutti* gli eventi di inquinamento registrati, le masse d'aria sono caratterizzate da concentrazioni piuttosto elevate di ossidi di azoto (soprattutto  $\text{NO}$ , ma anche  $\text{NO}_2$  in proporzioni variabili), picchi di ozono di brevissimo periodo (o anche diminuzione temporanea del fondo di ozono in concomitanza con l'incremento di  $\text{NO}_2$ ); l' $\text{SO}_2$  è praticamente assente o presente a livello di tracce.

Queste caratteristiche permettono di qualificare come *urbana* la *provenienza della masse d'aria inquinate* che pervengono sulla foresta; tale deduzione, basata sulla composizione dell'inquinamento gassoso, potrà essere accertata con l'analisi dei contemporanei campioni di particolato atmosferico fine prelevati negli stessi periodi, ancora da effettuare.

La provenienza delle masse d'aria dal comprensorio fiorentino è dimostrata anche dalla concomitanza di molti eventi di inquinamento con l'instaurarsi della brezza di valle, che porta la foresta sottovento al comprensorio di Firenze.

È possibile che in condizioni primaverili ed estive l'intensificarsi delle brezze monte-valle e soprattutto l'incremento di ozono nell'aria, possa portare ad un inquinamento atmosferico ancora più pericoloso ai fini forestali, di quello sino ad ora riscontrato.

L'influenza della masse d'aria urbane sulle zone montuose circostanti, è stata documentata anche in altri studi, in particolare quel-

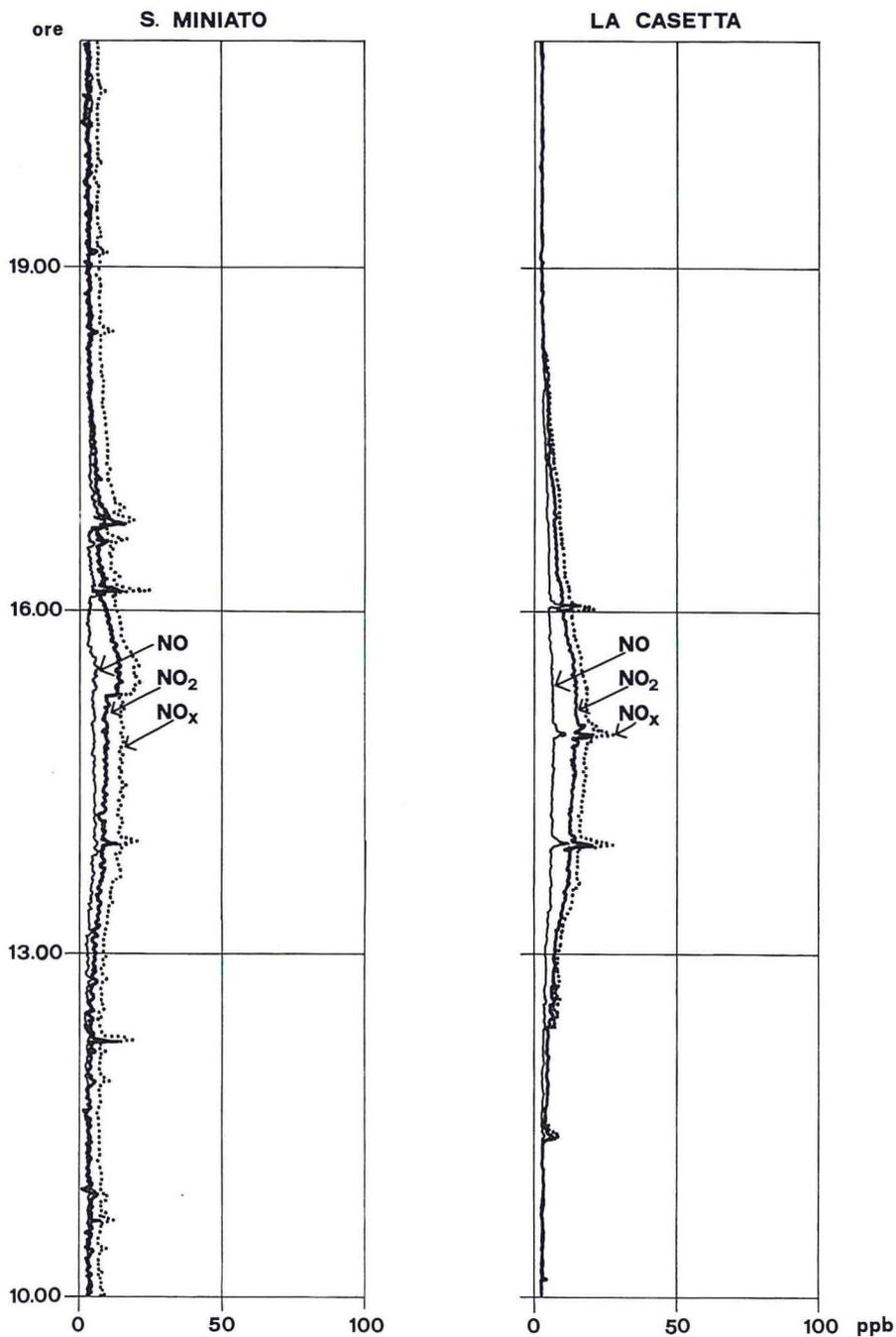


Fig. 5 a - 29/11/84 - Andamenti contemporanei delle concentrazioni di ossidi di azoto nelle due stazioni di monitoraggio (S. Miniato in Alpe e La Casetta).

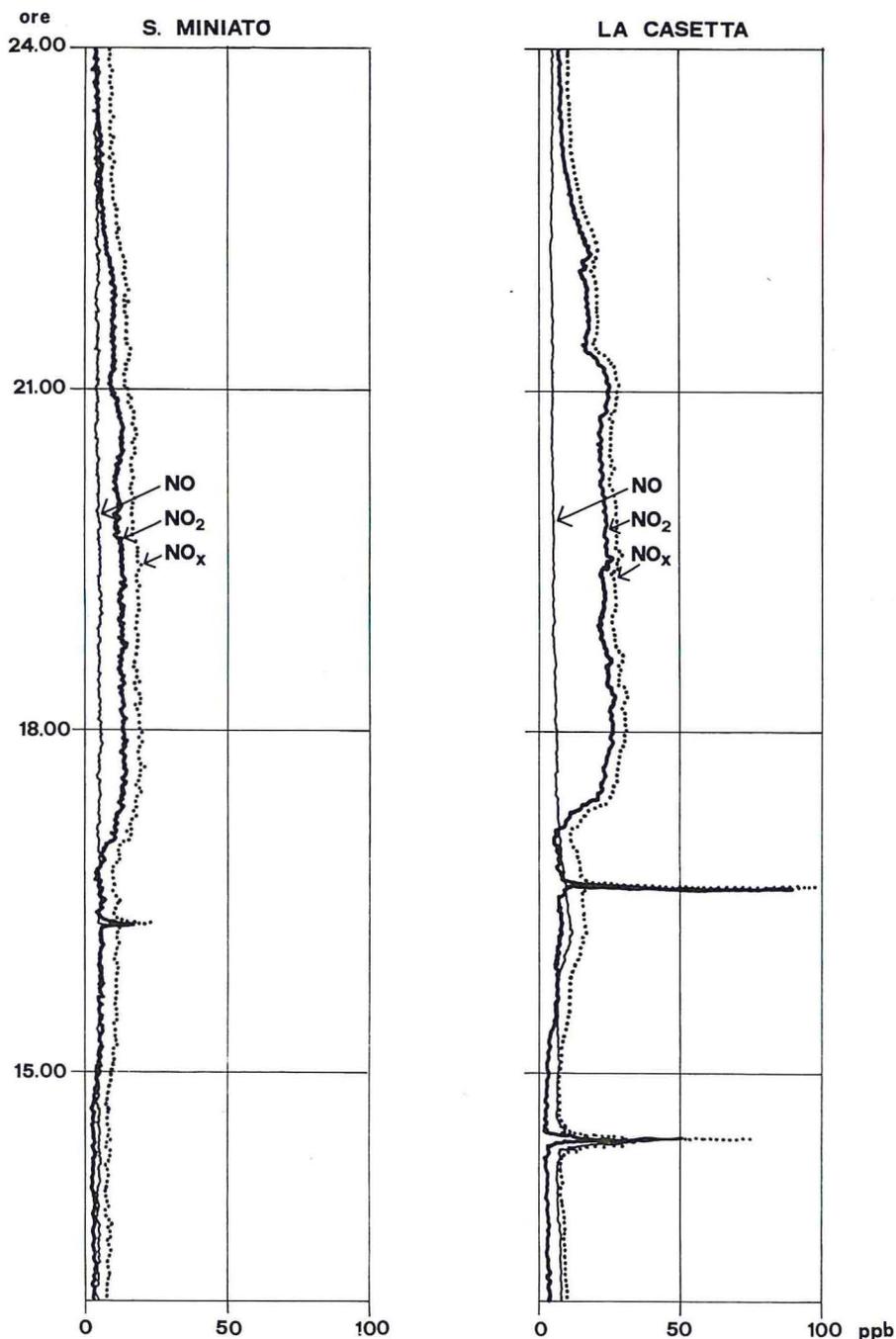


Fig. 5 b - 14/12/'84 - Andamenti contemporanei delle concentrazioni di ossidi di azoto nelle due stazioni di monitoraggio (S. Miniato in Alpe e La Casetta).

lo di Martin e Barber (1984), relativo al monitoraggio di gas e piogge acide in zone rurali dell'Inghilterra Centro Orientale. Questi autori hanno riscontrato eventi di inquinamento caratterizzati da elevate concentrazioni di  $\text{NO}_x$  e basse concentrazioni di  $\text{SO}_2$  e li hanno messi in relazione con il trasporto avvertivo di aria di provenienza urbana: essi affermano che le masse d'aria cariche di ossidi di azoto derivanti dagli scarichi degli autoveicoli, possono percorrere sino a 100 km entro strati di inversione molto stretti in vicinanza del suolo (0-50 m) e incanalate dalla topografia locale entro le valli. Rilievi separati dell'andamento verticale delle concentrazioni di  $\text{NO}_x$  hanno mostrato, in alcune occasioni, che questi ossidi sono contenuti solo nello strato superficiale sotto l'inversione, diversamente dall' $\text{SO}_2$  che è distribuita più uniformemente.

Si può concludere che anche a Vallombrosa tali masse d'aria, provenienti probabilmente dal comprensorio Firenze-Prato, siano state riconosciute con certezza.

Ulteriori conferme potranno venire dall'analisi del contenuto di idrocarburi, dalla composizione microelementare del particolato fine prelevato contemporaneamente, nonché dal programma proseguimento e ampliamento degli studi in corso, che prevede, fra l'altro una accurata caratterizzazione delle circolazioni locali e delle caratteristiche della struttura termica dei bassi strati atmosferici.

#### BIBLIOGRAFIA

MARTIN A., BARBER F.R. (1984) - Acid gases and acid rain monitored for over 5 years in rural east-central England. *Atm. Env.*, **18**, 1715-1724.

(ms. pres. il 20 marzo 1985; ult. bozze il 20 giugno 1986)