

F. PANTANI (*)

OSSERVAZIONI PRELIMINARI SULLA COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE PRECIPITAZIONI NELL'AREA DI VALLOMBROSA (TOSCANA)

Riassunto — Nella località di Vallombrosa sull'Appennino toscano sono stati prelevati circa 500 campioni d'acqua di pioggia (deposizione secca + umida). È generalmente presente una forte acidità ma una neutralizzazione, parziale o totale, può essere originata dal dilavamento di pulviscolo calcareo. Si indica la differenziazione fra l'acidità propria della pioggia e il dilavamento locale e si accenna alla lisciviazione delle superfici foliari.

Abstract — *Preliminary note on chemical composition of rainwater in the area of Vallombrosa (Tuscany).* Nearly 500 samples of rainwater were taken in the area of Vallombrosa in tuscan Appennines. A strong acidity is usually present, unless neutralization occurs due to calcareous atmospheric dust. A difference between rain-out and wash-out is indicated as well as the possibility of canopy leaching.

Key words — Acid rain / Tuscany.

La presente nota riporta alcune considerazioni — al momento non definitive — relative a indagini in cui sono interessati l'Istituto di Chimica Analitica e l'Istituto di Botanica Forestale dell'Università di Firenze e che negli ultimi anni hanno riguardato vari comprensori della Toscana (GELLINI *et Al.*, 1983; BUSSOTTI *et Al.*, 1984).

Il problema delle cosiddette 'piogge acide', o più correttamente 'deposizioni acide', è stato da noi preso in considerazione per Vallombrosa sin dal 1981. Nelle diverse stazioni di prelievo sono stati raccolti circa 500 campioni relativi in complesso a 195 eventi; i dati analitici sono riferiti alla deposizione totale, secca + umida. L'insieme dei dati pone ora in grado di fornire una panoramica sufficiente-

(*) Istituto di Chimica Analitica, Via G. Capponi 9, 50121 Firenze.

mente ampia, che possa costituire un soddisfacente fondamento per gli approfondimenti futuri. Alcuni dati furono già sommariamente riferiti in un lavoro (PANTANI *et Al.*, 1984) che peraltro era rivolto a vari comprensori della regione Toscana e principalmente all'area fiorentina. Nell'ultimo anno sono stati posti deposimetri anche all'interno del bosco, sotto le chiome di *Abies alba*, allo scopo di poter valutare il dilavamento e la lisciviazione operata dalla pioggia sulla chioma vegetale. I risultati dell'indagine su questa più ampia scala e col dovuto approfondimento saranno oggetto di prossima pubblicazione (PANTANI *et Al.*, 1985).

Nella generalità dei casi anche nell'acqua di pioggia raccolta nell'area di Vallombrosa, come avviene usualmente anche in varie altre zone della Toscana, viene osservata la presenza di acidità libera. Il pH è spesso ristretto al campo da 4 a 5, come si nota in Fig. 1. Il numero di eventi da considerarsi 'alcalini' (cioè con pH maggiore di 5,6) è stato di 31 su 195, pari al 15,9%. Di solito i valori più elevati di pH si sono rilevati con maggiore frequenza nella stagione più calda. È stato ricavato un valore medio ponderato pari a 4,37 calcolando la concentrazione idrogenionica per i soli eventi con pH minore di 5,6, non potendo ovviamente introdurre nel computo valo-

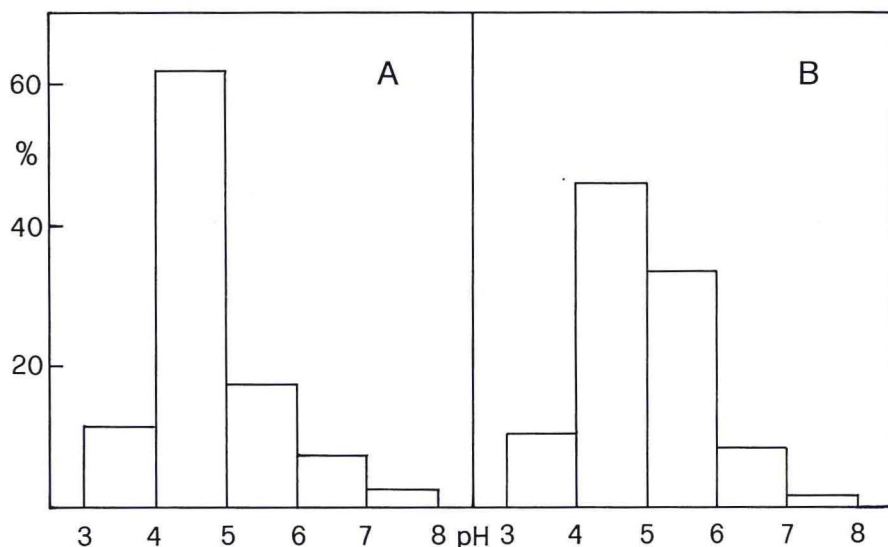


Fig. 1 - Suddivisione in classi di pH delle precipitazioni raccolte nell'area di Vallombrosa: A) in una radura; B) sotto la chioma vegetale.

ri di H^+ derivanti da soluzioni tamponate. Ancora nella stessa Fig. 1 è riportata la distribuzione percentuale per classi di pH per i campioni raccolti sotto la chioma vegetale negli ultimi tempi dell'indagine. Mediamente l'acidità libera risulterebbe leggermente inferiore data la maggior frequenza relativa degli eventi nel campo di pH 5-6 e minore nel campo 4-5 rispetto ai campioni raccolti in radura. Tuttavia è degno di nota che, mentre in inverno il pH medio è inferiore nei campioni raccolti sotto gli alberi, in estate si assiste al fenomeno contrario: dovremmo poter attribuire il fenomeno a dilavamento, essenzialmente estivo, di pulviscolo alcalino depositato sulla chioma.

Una nota di cautela comunque si impone per ciò che concerne i valori riferiti come medi. Suddividendo gli eventi in classi per quantità di precipitazione ed escludendo la stazione in cui si è raccolto il dilavamento della chioma, si nota che il pH appare più basso per le piogge brevi. Il valore limite — per una pioggia in quantità 'infinita' — calcolabile per estrapolazione intorno a 4,53, potrebbe essere considerato come acidità propria della media delle precipitazioni, trasportata da lontano (*rain-out*); quanto si osserva in più appare quindi da attribuire a dilavamento locale (*wash-out*), operato anche da precipitazioni di breve durata, nel cui piccolo volume gli inquinanti si concentrano.

È doveroso segnalare una particolarità. Intorno al mese di Agosto 1984 la vegetazione in tutta l'area considerata manifestò chiari segni di sofferenza. Al contempo furono rilevati valori di pH ben al disotto di 4, quindi particolarmente bassi, sia in un campione raccolto il 12/8 in radura sia soprattutto in due campioni raccolti il 24/8 e il 6/9 sotto la chioma vegetale. Nei medesimi campioni si rilevarono concentrazioni abnormi di solfati. I giorni precedenti gli ultimi due eventi erano stati caratterizzati da assenza di precipitazioni e presenza di venti occidentali. Non sembra corretto avanzare ipotesi di correlazione sulla base dei pochi dati ora disponibili ma solo prendere atto del fenomeno, in attesa di eventuali conferme nel proseguimento delle indagini.

Oltre all'acidità libera, tutte le serie dei dati analitici ottenuti sono state poste in correlazione le une con le altre secondo le metodiche della *cluster analysis*. La correlazione maggiormente evidente è apparsa quella che lega gli ioni Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- fra di loro in rapporti identici a quello dell'acqua di mare. Si tratta ovviamente di una origine dei componenti dell'acqua di pioggia da aerosol marino, le cui tracce evidentemente raggiungono anche la catena Appen-

inica. Ancora in elevata correlazione i nutrienti azotati. Interessante è poi il fatto che lo ione Ca^{2+} mostra una abbastanza evidente correlazione positiva con lo ione solfato mentre la sua correlazione con l'acidità libera appare negativa; d'altra parte l'unico anione con cui quest'ultima risulta (sia pure con non elevata evidenza) correlata è il nitrato.

L'insieme di questi risultati induce a ritenere che il responsabile di una eventuale neutralizzazione (totale o parziale) dell'acidità debba essere individuato nel materiale calcareo — e quindi alcalino — presente nel pulviscolo dilavato. Lo ione solfato dovrebbe con maggiore probabilità essere presente come sale (già neutralizzato) piuttosto che come acido solforico, mentre l'acidità apparirebbe dovuta maggiormente ad acido nitrico. Una grossa cautela si impone per queste affermazioni, data la ben nota difficoltà di individuare l'origine dell'acidità atmosferica e dato il carattere preliminare della presente nota.

Infine, di particolare interesse ai fini della correlabilità fra acidità ambientale e danni alla vegetazione, i dati delle concentrazioni dei diversi componenti nei campioni raccolti al di fuori ovvero al riparo della chioma vegetale (Tab. 1). Le concentrazioni risultano costantemente più elevate dopo il dilavamento ma il fenomeno appare evidentissimo soprattutto per il potassio. Pur in attesa di ulteriori dati a conferma, si può tentativamente attribuire la generalità

TABELLA 1 - *Acqua di precipitazioni raccolte a Vallombrosa: concentrazioni medie di ioni espresse in microequivalenti per litro. Non sono riportati i bicarbonati né gli anioni degli acidi organici.*

	in radura		sotto la chioma	
	cationi	anioni	cationi	anioni
Na^+	56		134	
K^+	5		43	
NH_4^+	15		19	
Ca^{2+}	43		129	
Mg^{2+}	19		47	
Cl^-		59		139
SO_4^{2-}		42		95
NO_3^-		30		53

dei casi per lo più a semplice asportazione (*wash-down*), da parte dell'acqua di pioggia, di materiale depositato sulle superfici foliari. La più elevata concentrazione, riscontrabile appunto per il potassio, potrebbe essere dovuta a vera e propria lisciviazione (*leaching*) di materiale che era entrato a far parte del ciclo biologico della pianta.

BIBLIOGRAFIA

- GELLINI R., PANTANI F., GROSSONI P., BUSSOTTI F., BARBOLANI E., RINALLO C. (1983) - Survey of the deterioration of the coastal vegetation in the park of San Rossore in central Italy. *Eur. J. Forest Pathol.*, **13**, 296-304.
- BUSSOTTI F., RINALLO C., GROSSONI P., GELLINI R., PANTANI F., CENNI E. (1984) - La moria della vegetazione costiera causata dall'inquinamento idrico. *Monti e Boschi*, **35**, n. 6, 47-55.
- PANTANI F., BARBOLANI E., DEL PANTA S., BUSSOTTI F. (1984) - Rilevamento di piogge acide in comprensori della Toscana. *Rass. chim.*, **36**, 135-141.
- PANTANI F., BARBOLANI E., DEL PANTA S., GELLINI R. (1985) - Sulla deposizione acida nella foresta di Vallombrosa. In pubblicazione.

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

