



Consiglio Nazionale delle Ricerche  
*Istituto per lo Studio degli Ecosistemi*  
*Verbania Pallanza*

---

# R E P O R T

CNR-ISE, 02.12

## **LA CHIMICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE E GLI INQUINANTI ATMOSFERICI NELLE AREE DEL PROGRAMMA CONECOFOR NELL'ANNO 2011**

A. Marchetto, S. Arisci, A. Buffoni, P. Giacomotti, A. Orrù, M. Mangoni\*),  
C. Manini, A. Pranzo, M. Rogora, G.A. Tartari, O. Tornimbeni

\*) Ambiente Italia S.R.L., via Carlo Poerio, 39 – 20129 Milano

2012

Accordo di ricerca tra CNR-ISE Istituto per lo Studio degli Ecosistemi e  
Ministero per le Politiche Agricole e Forestali

# INDICE

<b>1. Introduzione</b> .....	1
<b>2. Chimica delle deposizioni atmosferiche</b> .....	1
2.1 Campionamento e metodi d'indagine.....	
2.2 Risultati.....	2
2.2.1 <i>Chimica delle deposizioni a cielo aperto</i> .....	2
2.2.2 <i>Chimica delle deposizioni wet</i> .....	5
2.2.3 <i>Chimica delle deposizioni sottochioma</i> .....	7
2.2.4 <i>Chimica delle deposizioni lungo il tronco</i> .....	9
2.2.5 <i>Chimica dei runoff</i> .....	9
2.3 Discussione .....	11
<b>3. Inquinanti atmosferici</b> .....	13
3.1 Campionamento e metodi d'indagine.....	
3.2 Risultati .....	15
3.2.1 <i>Confronto con gli anni precedenti</i> .....	18
3.3 Conclusioni .....	19
<b>4. Bibliografia</b> .....	20

## 1. INTRODUZIONE

Lo studio della chimica delle deposizioni atmosferiche costituisce una parte del più ampio Programma Nazionale Integrato per il **Controllo** degli **Ecosistemi Forestali** (CONECOFOR), gestito e coordinato dal Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Ispettorato Generale Corpo Forestale dello Stato, nell'ambito del regolamento CEE 1091/94 ed in stretto contatto con i programmi svolti nell'ambito dell'ONU-ECE (*ICP Forests* e *ICP Integrated Monitoring*) (Allavena *et al.* 1999, 2001). Informazioni più dettagliate sul programma CONECOFOR e sui suoi rapporti con altri progetti internazionali sono riportati da Allavena *et al.* (2001) e da Petriccione e Pompei (2002).

Successivamente sono state attivate altre stazioni per le quali i dati riguardano un intervallo temporale ovviamente più breve e a volte discontinuo. Nell'anno 2011 sono stati svolti regolarmente i campionamenti e le analisi per 22 stazioni per le tipologie previste e illustrate in tabella 1.

Le indagini mirano a valutare l'apporto di ioni depositati dall'atmosfera al suolo e le modifiche della composizione chimica delle deposizioni atmosferiche dopo il passaggio attraverso le chiome della vegetazione. A tal fine vengono presi in considerazione diverse tipologie di campioni, quali le deposizioni a cielo aperto, nella forma *bulk* o *wet only*, sottochioma e lungo il tronco. Sono inoltre campionati, limitatamente ad alcune aree, le acque dei ruscelli, al fine di valutarne la qualità complessiva dopo l'interazione fra deposizioni atmosferiche, chiome e suolo (Tab.1).

Altri obiettivi, più a lunga scadenza, sono la valutazione della variabilità stagionale, interannuale e le tendenze a lungo termine delle caratteristiche chimiche delle deposizioni e dei flussi di ioni al suolo.

Nel presente rapporto sono illustrati e discussi i risultati conseguiti tra il 28 dicembre 2010 e il 3 gennaio 2012 nelle 20 stazioni di prelievo seguite direttamente dal CNR-ISE e nelle due stazioni BOL1 e LOM1, gestite invece da altri enti (Tab. 1).

La misura di inquinanti atmosferici è in corso presso le aree di indagine permanenti della Rete Nazionale Integrata per il Controllo degli Ecosistemi Forestali (CONECOFOR) dal 1996. Dal 2003 le indagini si sono focalizzate sulla determinazione delle sole concentrazioni di ozono (O<sub>3</sub>), il principale inquinante ad azione fitotossica. Queste attività fanno parte di un più ampio programma di indagini che ha come obiettivo l'analisi delle interazioni tra l'ecosistema forestale e fattori ambientali di natura biotica e abiotica, questi ultimi di origine sia antropica che naturale. Il programma, promosso dalla Commissione Europea e dal Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, si articola in numerose iniziative di analisi e osservazione realizzate presso aree di indagine permanenti di carattere forestale individuate sul territorio nazionale. Nei primi anni le misure di inquinanti atmosferici hanno avuto un carattere sperimentale. Nel 2001 le misure, prima effettuate su periodi più brevi, sono state sistematizzate con l'adozione di procedure più precise di controllo delle modalità operative. Gli stessi approcci sono stati adottati in quegli anni da parte di altri Paesi europei e le procedure operative sono state codificate in uno specifico capitolo del documento "Manual on methods and criteria for harmonised sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests - Monitoring of Air Quality", predisposto dall'UN-ECE/ICP Forest.

La determinazione delle concentrazioni di O<sub>3</sub> a livello del suolo avviene mediante l'impiego di campionatori passivi.

La pressione antropica sugli ecosistemi può interessare vari comparti e realizzarsi con diverse modalità quali, ad esempio, modificazioni della composizione dell'aria e delle precipitazioni meteoriche. L'apporto di composti originati dalle attività umane può alterare i cicli biogeochimici del suolo o, come nel caso di alcuni inquinanti dell'aria, agire direttamente sulla componente arborea, influenzandone i processi ecofisiologici rendendola più suscettibile all'azione di agenti avversi di origine naturale. La valutazione dei livelli di concentrazione e dell'andamento di inquinanti atmosferici potenzialmente fitotossici in aree forestali, nonché l'elaborazione di specifici indici di esposizione, può fornire un contributo per valutare l'incidenza dell'attività antropica sugli ecosistemi e individuare eventuali rischi per la vegetazione.

Il programma CONECOFOR rappresenta quindi un importante strumento per la comprensione di meccanismi fisici e processi biologici, basato su osservazioni e misure in campo alla scala del popolamento forestale.

Nel 2011 le attività svolte presso le aree di indagine permanenti della Rete Nazionale Integrata per il Controllo degli Ecosistemi Forestali inerenti la misura di O<sub>3</sub> troposferico sono state realizzate dall'Istituto di Ricerche Ambiente Italia a seguito della Convenzione tra il Ministero delle Politiche Agricole e Forestali e l'Istituto Italiano per lo Studio degli Ecosistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche relativa all'indagine "Analisi delle deposizioni atmosferiche nelle aree della Rete Nazionale Integrata per il Controllo degli Ecosistemi Forestali (CONECOFOR) – Campionamento 2011".

Sulla base di questo accordo è stata stipulata una specifica "Convenzione tra l'Istituto Italiano per lo Studio degli Ecosistemi e l'Istituto di Ricerche Ambiente Italia", inerente la misura di inquinanti atmosferici mediante campionatori passivi presso 22 aree della Rete CONECOFOR.

## **2. CHIMICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE**

### **2.1 Campionamento e metodi d'indagine**

Lo studio delle deposizioni atmosferiche nel contesto del programma CONECOFOR è svolto dal CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi in collaborazione con il CNR Istituto di Ricerca sulle Acque (aree permanente LOM1) e l'Azienda Protezione Ambiente della Provincia di Bolzano (area BOL1).

Le procedure di campionamento, invio dei campioni ai laboratori e i metodi di analisi sono state descritte in dettaglio in un manuale distribuito agli operatori delle diverse aree, per assicurare la massima uniformità nel prelievo e trattamento dei campioni (Tartari & Mosello 1997, Tartari *et al.* 2002). Tutte le metodologie in uso sono in completo accordo con quelle previste a livello europeo (UN-ECE 1998, 2010).

La confrontabilità dei dati delle analisi chimiche svolte dai diversi laboratori coinvolti è assicurata dalla regolare partecipazione a esercizi di intercalibrazione a livello internazionale e da controlli di qualità analitica interni. Nel periodo intercorso fra il prelievo e l'analisi, i campioni sono stati conservati al buio e, ove possibile, in celle frigorifere, altrimenti in locali freschi, al fine di minimizzare le possibili alterazioni dovute all'azione della microflora batterica.

## 2.2 Risultati

### 2.2.1 Chimica delle deposizioni a cielo aperto

Nel 2011 le precipitazioni sono risultate generalmente scarse in tutte le stazioni di campionamento e confrontabili con gli anni più secchi registrati nel periodo di studio 1998-2010. In particolare, rispetto alla media di tale periodo per le aree per cui è possibile il confronto, i valori misurati nel 2011 sono tutti al di sotto della media di tale periodo.

Nelle aree a cielo aperto i valori annuali misurati variano tra un minimo di 293 mm registrati a Ficuzza (SIC1) e un massimo di 1947 mm a Pian di Cansiglio (VEN1). Anche per quanto riguarda la tipologia sottochioma il valore minimo e massimo sono stati registrati nelle medesime aree e sono rispettivamente di 310 e 1817 mm. Delle 22 aree monitorate 12 presentano quantità di precipitazione inferiori ai 1000 mm (Tab. 2).

I valori che si misurano nel sottochioma sono solitamente più bassi per l'effetto dell'intercettazione da parte delle chiome degli alberi rispetto ai campionatori cielo aperto che per definizione sono posti in ampi spazi limitrofi, liberi da vegetazione ad alto fusto. Il caso dell'area in Sicilia i cui valori risultano invertiti (massimo nel sottochioma e minimo nel cielo aperto) rappresenta un'eccezione probabilmente legata all'evaporazione nei periodi estivi che è più significativa in uno spazio aperto rispetto all'interno del bosco, dove le chiome offrono maggior riparo dall'esposizione diretta all'insolazione.

Le concentrazioni ioniche medie delle deposizioni *bulk* a cielo aperto (Tab. 2) mettono in evidenza come la stazione SIC1 rappresenti un caso particolare per l'elevato contenuto ionico, dovuto agli alti valori di ioni origine marina che caratterizzano le sue deposizioni.

Osservando i risultati delle altre stazioni (Tab. 2) si evidenzia comunque un buon ambito di variabilità nelle concentrazioni ioniche medie, da un minimo di 83  $\mu\text{eq l}^{-1}$  ad un massimo di 859  $\mu\text{eq l}^{-1}$  (rispettivamente per PIE3 e LAZ2). Gran parte della variabilità nelle concentrazioni, come verificatosi anche negli anni precedenti, è dovuta agli ioni di origine marina. Le concentrazioni medie dei cloruri infatti, variano da 3 (PIE3) a 198  $\mu\text{eq l}^{-1}$  (LAZ2) raggiungendo un valore massimo di 598  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nell'area SIC1. Analogamente il sodio varia tra 3 a 178  $\mu\text{eq l}^{-1}$ , con il picco di 582  $\mu\text{eq l}^{-1}$  per SIC1. Il contributo marino è in larga parte responsabile dei valori e della variabilità delle concentrazioni di sodio, cloruri e magnesio, incidendo in misura minore anche sui solfati.

Altri soluti che mostrano una certa variabilità sono il calcio e l'alcalinità.

I dati del 2011 relativi alle deposizioni *bulk* evidenziano anche bassi valori di acidità minerale in quasi tutte le aree di prelievo. I valori minimi di pH compresi tra 5.0 e 5.3 unità sono stati rilevati nelle aree, PIE3, PIE1, TOS1, MAR1, LAZ1, CAL1 e PUG1; i valori più elevati (da 6.0 unità di pH) riguardano invece le aree VEN2, LAZ2 e SIC1.

Tab. 1 - Siti di campionamento delle deposizioni atmosferiche presenti in Italia, codice, nome, quota, specie che caratterizza l'area, tipo di campionamento Ente responsabile dell'area, laboratorio che effettua le analisi chimiche. CFS: Corpo Forestale dello Stato;\*: Regione; CNR-ISE: Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo Studio degli Ecosistemi (Verbania-Pallanza); CNR-IRSA: Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Ricerca Sulle Acque (Brugherio); APPA: Agenzia Provinciale Protezione Ambiente.

Codice	Nome	Prov.	Quota m s.l.m.	Specie	Campionamento						Ente	Laboratorio di analisi chimica
					Cielo aperto	Sottochioma	Lungo tronco	Neve	Acque superficiali	Wet only		
01ABR1	Selva Piana	AQ	1500	<i>Fagus sylvatica</i>	X	X	X	X	-	-	CFS	CNR-ISE
03CAL1	Piano Limina	RC	915	<i>Fagus sylvatica</i>	X	X	X	X	-	-	CFS	CNR-ISE
04CAM1	Serra Nuda	SA	1200	<i>Fagus sylvatica</i>	X	X	X	X	-	-	CFS	CNR-ISE
05EMI1	Boschi Carrega	PR	200	<i>Quercus petraea -Q. cerris</i>	X	X	-	-	-	X	Parco Naturale	CNR-ISE
08FRI2	Tarvisio	UD	820	<i>Picea abies</i>	X	X	-	X	X	-	CFS	CNR-ISE
09LAZ1	Monte Rufeno	VT	690	<i>Quercus cerris</i>	X	X	-	-	X	X	CFS	CNR-ISE
10LOM1	Val Masino	SO	1190	<i>Picea abies</i>	X	X	-	X	-	-	Lombardia*	CNR-IRSA
11MAR1	Roti	MC	775	<i>Quercus cerris</i>	X	X	-	-	-	-	CFS	CNR-ISE
12PIE1	Val Sessera	BI	1150	<i>Fagus sylvatica</i>	X	X	X	X	X	-	Piemonte*	CNR-ISE
13PUG1	Foresta Umbra	FG	800	<i>Fagus sylvatica</i>	X	X	X	X	-	-	CFS	CNR-ISE
14SAR1	Marganai	CA	700	<i>Quercus ilex</i>	X	X	-	-	-	-	Sardegna	CNR-ISE
15SIC1	Ficuzza	PA	940	<i>Quercus cerris</i>	X	X	-	-	-	-	Sicilia*	CNR-ISE
16TOS1	Colognole	LI	150	<i>Quercus ilex</i>	X	X	-	-	-	-	Toscana*	CNR-ISE
17TRE1	Passo Lavazè	TN	1800	<i>Picea abies</i>	X	X	-	X	X	-	Trento*	CNR-ISE
19VAL1	La Thuile	AO	1740	<i>Picea abies</i>	X	X	-	-	-	-	VALLE D'AOSTA	CNR-ISE
20VEN1	Pian di Cansiglio	TV	1100	<i>Fagus sylvatica</i>	X	X	-	X	-	-	CFS	CNR-ISE
21ABR2	Rosello	CH	960	<i>Q. cerris, Abies alba, Carpinus betulus</i>	X	X	-	X	-	-	CFS	CNR-ISE
22LAZ2	Monte Circeo	LT	190	<i>Quercus ilex</i>	X	X	-	-	-	-	CFS	CNR-ISE
25TOS2	Cala Violina	GR	30	<i>Quercus ilex</i>	X	X	-	-	-	-	CFS	CNR-ISE
27BOL1	Renon	BZ	1740	<i>Picea abies</i>	X	X	X	X	X	X	Bolzano	APPA-Bolzano
30PIE3	Alpe Devero	VB	1860	<i>Larix decidua</i>	X	X	-	X	X	X	Parco Naturale	CNR-ISE
31VEN2	Bosco Fontana	MN	25	<i>Q. cerris, Q. robur, Carpinus petulis</i>	X	X	-	-	-	-	CFS	CNR-ISE

Tab. 2 – Volumi di precipitazione e concentrazioni medie ponderate sui volumi nelle deposizioni a cielo aperto ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ ). mm: quantità di precipitazione; Alc: alcalinità; Cond: conducibilità ( $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 20 °C); TN: azoto totale ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ); DOC: Carbonio Organico Disciolto ( $\text{mg C l}^{-1}$ ).

Area	mm	pH°	H+	Cond.	NH4	Ca	Mg	Na	K	Alc.	SO4	NO3	Cl	TN	DOC
			$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{M}$	$\text{mg C l}^{-1}$
FRI2	1289	5,6	2	9,5	22	30	8	7	4	48	17	16	7	49	1,15
BOL1	874	5,7	2	9,7	31	16	5	11	3	18	16	22	9	-	-
LOM1	1084	5,5	7,4	3	19	17	2	6	3	10	14	16	6	43	-
TRE1	1028	5,5	3	6,8	23	10	4	14	2	12	14	17	13	48	1,15
VAL1	760	5,8	2	11,3	31	40	6	9	8	46	19	19	8	84	1,69
PIE3	1372	5,3	5	7,2	23	9	2	3	1	7	13	18	3	47	1,00
ABR1	1093	5,7	2	12,2	17	34	12	30	3	31	22	19	30	42	1,00
CAL1	1679	5,3	5	22,9	11	53	28	82	19	43	40	6	95	30	2,19
CAM1	1072	5,7	2	17,6	18	62	18	45	4	46	38	17	48	44	1,13
PIE1	1364	5,3	5	9,2	25	14	3	7	2	9	18	23	6	54	0,89
PUG1	1122	5,3	4	19,3	10	46	21	69	8	30	30	14	76	36	1,43
VEN1	1947	5,5	3	13,2	44	19	7	17	13	37	24	20	17	94	2,20
TOS1	568	5,6	2	27,7	19	68	33	104	12	56	37	27	117	57	1,71
TOS2	432	5,5	3	27,3	15	86	29	95	6	48	45	32	107	54	1,30
LAZ2	651	6,0	1	45,8	15	143	68	177	32	153	47	26	198	52	2,11
SAR1	801	5,7	2	41,3	63	110	40	140	21	139	50	23	157	137	1,69
EMI1	772	5,6	2	14,8	60	27	6	13	3	32	26	40	14	104	1,24
VEN2	681	6,5	0	15,9	71	35	7	14	4	50	26	35	14	120	1,46
ABR2	713	5,6	2	17,4	25	52	13	40	11	51	29	18	41	65	2,50
LAZ1	918	5,3	5	16,6	23	36	14	45	4	18	31	24	51	66	1,22
MAR1	783	5,0	10	19,4	10	49	15	55	6	27	32	18	63	40	2,30
SIC1	293	6,6	0	140,4	85	411	230	582	52	435	267	42	598	146	3,61

I valori medi massimi di pH sono ovviamente da mettere in relazione ai valori più elevati di calcio, magnesio ed alcalinità, derivanti in parte da polveri minerali locali, in parte trasportate a lunga distanza, dal Nord Africa. I bassi valori medi di acidità minerale non escludono che alcuni eventi possano avere una carattere marcatamente acido, ma tali eventi non possono essere evidenziati correttamente con un campionamento settimanale, perché possono miscelarsi con altri eventi di natura alcalina occorsi nella medesima settimana.

### **2.2.2 Chimica delle deposizioni wet**

Il campionamento *bulk* risente in maniera sensibile delle polveri minerali sollevate localmente dal vento, in quanto il campionatore costantemente esposto raccoglie le particelle che si depositano, per gravità, sulla sua superficie, fra un evento di pioggia e l'altro e la cui composizione chimica è diversa in relazione alle caratteristiche geochimiche del suolo. Tali polveri entrando in contatto con le precipitazioni, vengono parzialmente disciolte modificandone la chimica per arricchimento di sali di calcio, magnesio e alcalinità (polveri calcaree), o calcio, magnesio e potassio (polveri silicee). In entrambi i casi si ha una modifica dell'acidità delle deposizioni con aumento dei valori di pH, modifica particolarmente evidente in aree caratterizzate dalla presenza di suoli calcarei (Draaijers *et al.* 1998).

Questo disturbo è inferiore per i campioni *wet-only* che restando chiusi ermeticamente fino al momento dell'inizio della precipitazione, raccolgono prevalentemente la frazione umida, rendendo quindi minima l'influenza sulla chimica delle deposizioni atmosferiche, delle polveri sollevate dal suolo circostante la stazione.

Al fine di valutare l'incidenza di questi fenomeni, in quattro aree (EMI1, LAZ1, BOL1, e PIE3) sono da tempo attivi, parallelamente ai campionatori *bulk*, dei campionatori *wet-only*. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.

Come atteso, il confronto con le concentrazioni *bulk* (Tab. 2) evidenzia un contenuto di soluti inferiore nei campioni *wet only* rispetto ai *bulk* in tutte le aree. Solo nell'area PIE3 il contenuto medio ionico totale nel campione *bulk* ( $83 \mu\text{eq l}^{-1}$ ) è del tutto confrontabile con quello del campione *wet* ( $77 \mu\text{eq l}^{-1}$ ); questa esigua differenza è da mettere in relazione al generale basso contenuto ionico dei campioni in questa area.

Il confronto fra i valori di conducibilità, che costituiscono una misura indiretta delle concentrazioni di ioni in soluzione, evidenzia differenze modeste quasi nella totalità delle stazioni. L'esame dello spettro ionico sottolinea che le differenze più marcate fra gli ioni riguardano il calcio e in modo molto meno rilevante l'alcalinità, mentre sono trascurabili per solfati, nitrati, e ammonio che sono contenuti in misura minore nelle polveri e la cui presenza in atmosfera è dovuta alle emissioni derivanti dalle attività antropiche.

Queste differenze sono in parte determinate dalla geologia delle aree di prelievo e del territorio circostante: caratterizzate da rocce poco solubili nel caso di PIE3 (detrito di falda grossolano graniti) e da una maggiore componente calcarea nel caso di EMI1 (alluvioni antiche) e LAZ1 (flisch argilloso-arenaceo).

Un altro aspetto degno di nota emerge dal confronto dei valori medi di pH che non risultano sostanzialmente diversi fra le due tipologie di campioni, con una differenza di 0.1 unità di pH per tutte le stazioni.



Tab. 3 – Volumi di precipitazione e concentrazioni medie ponderate sui volumi nelle deposizioni umide (*wet*) a cielo aperto ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ ). mm: quantità di precipitazione; Alc: alcalinità; Cond: conducibilità ( $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 20 °C; TN: azoto totale ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ); DOC: Carbonio Organico Disciolto ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

° calcolato dalla media ponderata sui volumi delle concentrazioni di  $\text{H}^+$

Area	mm	pH°	°H+	Cond.	NH4	Ca	Mg	Na	K	Alc.	SO4	NO3	Cl	TN	DOC
			$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{M}$	$\text{mg C l}^{-1}$
<b>BOL1</b>	841	5,8	2	7,1	27	10	3	6	2	14	12	18	4	-	-
<b>EMI1</b>	785	5,5	3	12,7	60	9	3	11	3	28	22	33	10	98	1,0
<b>LAZ1</b>	972	5,5	3	12,1	24	21	8	27	3	19	24	17	28	47	0,9
<b>PIE3</b>	1407	5,4	4	6,6	21	5	1	6	1	4	13	15	6	41	1,1

### **2.2.3 Chimica delle deposizioni sotto chioma**

Anche nel caso delle deposizioni bulk sottochioma l'area SIC1 risulta alquanto singolare rispetto alle altre stazioni e presenta un contenuto ionico globale decisamente più elevato. Come già anticipato nel paragrafo 2.2.1 la precipitazione totale raccolta in quest'area è più elevata rispetto al cielo aperto e costituisce ancora una volta, un'eccezione rispetto alle altre stazioni che pur mostrano grande variabilità. Nelle altre aree i volumi di precipitazione misurati nel sottochioma variano in un range compreso tra 317 mm (TOS2) e 1817 mm (VEN1).

Le concentrazioni medie nelle deposizioni sotto chioma (Tab. 4) risultano generalmente più elevate dei rispettivi valori *bulk* a cielo aperto, in parte per l'evaporazione a livello foliare che porta ad una concentrazione dei soluti, e in parte per l'accumulo, durante i periodi secchi, di particellato sulle foglie, che viene poi dilavato dalla precipitazione successiva. Un'eccezione è rappresentata, in quasi tutte le stazioni, dall'ammonio e in tre stazioni (VAL1, TRE1 e SIC1) dai nitrati, in ragione del fatto che tali composti possono essere utilizzati a livello delle foglie. Se si considera l'azoto totale, che include l'azoto organico, risulta generalmente più elevato nel sotto chioma con l'eccezione delle aree VAL1, VEN1, SAR1 e SIC1, ad indicare per lo più sia il dilavamento della deposizione secca accumulatosi sulle come degli alberi, che un possibile rilascio da parte delle chiome.

Anche i valori medi di pH e di alcalinità nelle deposizioni sotto chioma, se confrontati con quelli a cielo aperto, risultano essere, nella maggior parte dei casi, superiori ad indicare un effetto complessivo di neutralizzazione dell'acidità durante il passaggio attraverso la vegetazione. Ancora una volta è possibile evidenziare delle eccezioni rappresentate dalle aree FRI2, VAL1, LAZ2, SAR1 e SIC1 che mostrano valori di alcalinità più elevati nel cielo aperto e BOL1, VAL1 e VEN2 per quanto riguarda i valori di pH.

Analogamente a quanto riscontrato negli scorsi anni, l'incremento più sostanziale nelle deposizioni sotto chioma rispetto ai valori *bulk*, oltre che dai valori di alcalinità, è mostrato dal potassio che, da concentrazioni di 2-52  $\mu\text{eq l}^{-1}$  nelle deposizioni a cielo aperto, passa a valori compresi tra 13 e 152  $\mu\text{eq l}^{-1}$  in quelle sotto chioma. L'incremento nel potassio può essere messo in relazione con un rilascio di potassio da parte delle foglie in abbinamento al prelievo di ammonio.

Tab. 4 – Volumi di precipitazione e concentrazioni medie ponderate sui volumi nelle deposizioni sottochioma ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ ). mm: quantità di precipitazione; Alc: alcalinità; Cond: conducibilità ( $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 20 °C); TN: azoto totale ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ); DOC: Carbonio Organico Disciolto ( $\text{mg l}^{-1}$ ).  
 ° calcolato dalla media ponderata sui volumi delle concentrazioni di  $\text{H}^+$

Area	mm	pH°	Cond.	H+	NH4	Ca	Mg	Na	K	Alc.	SO4	NO3	Cl	TN	DOC
			$\mu\text{S cm}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{eq l}^{-1}$	$\mu\text{M}$	$\text{mg C l}^{-1}$
FRI2	1131	5,6	14,1	3	15	40	20	12	36	29	21	26	16	67	8,7
BOL1	720	5,6	15,0	2	21	16	7	24	48	36	14	27	12	75	12,7
LOM1	877	5,6	14,0	2	18	28	9	7	59	50	15	20	12	58	-
TRE1	752	5,4	11,1	4	15	17	9	7	41	18	12	16	9	57	10,0
VAL1	652	5,3	15,8	5	4	40	21	18	64	31	10	6	26	38	18,1
PIE3	1220	5,2	10,2	6	23	19	9	4	13	8	14	24	5	61	6,1
ABR1	1041	6,0	24,6	1	17	69	31	49	63	85	28	28	58	69	6,4
CAL1	1691	5,7	39,3	2	9	78	49	127	79	67	68	25	156	49	4,5
CAM1	791	5,8	37,7	2	23	103	43	92	68	107	54	35	119	85	4,4
PIE1	1198	5,4	12,0	4	32	14	5	10	21	20	21	33	7	76	2,7
PUG1	968	5,6	44,6	3	15	89	58	129	112	129	53	22	155	66	7,6
VEN1	1817	5,9	16,7	1	31	46	13	15	35	64	21	24	14	67	3,1
TOS1	412	6,1	69,7	1	15	131	171	235	116	126	85	59	310	116	14,2
TOS2	317	5,9	87,7	1	11	193	142	320	152	107	128	75	415	128	18,1
LAZ2	428	6,0	86,0	1	25	157	491	47	104	124	92	57	473	120	10,7
SAR1	588	5,7	90,8	2	16	178	138	359	148	126	116	32	477	88	13,9
EMI1	691	5,9	33,6	1	103	80	28	32	53	86	41	80	41	217	9,9
VEN2	595	6,3	43,8	0	153	119	63	20	78	189	47	69	32	273	16,2
ABR2	663	5,9	39,3	1	44	70	35	102	100	117	50	28	119	118	7,7
LAZ1	750	5,4	34,0	4	20	77	45	103	48	41	46	47	126	89	0,3
MAR1	609	5,5	38,9	3	26	93	42	96	81	67	52	53	127	104	8,2
SIC1	310	6,6	116,3	0	29	356	200	446	108	347	207	36	475	105	7,8

#### **2.2.4 Chimica delle acque di scorrimento lungo il tronco**

Le deposizioni lungo il tronco sono misurate nelle cinque stazioni in cui sono presenti le faggete (ABR1, CAL1, CAM1, PUG1, PIE1, VEN1) e nell'area BOL1 dove è presente l'abete bianco. Le concentrazioni in questa tipologia di campionamento (Tab. 5), mostrano uno squilibrio nel bilancio ionico molto marcato, in quanto la concentrazione degli anioni risulta sempre inferiore a quella dei cationi, con una differenza fra concentrazione di cationi e anioni rispetto alla loro somma, compresa fra il 4 e il 10%. Tale differenza è attribuibile alla presenza di acidi organici, non considerati nelle analisi.

Nelle deposizioni lungo il tronco le concentrazioni di quasi tutti i soluti sono più elevate che nelle deposizioni a cielo aperto o sottochioma, ma le quantità di precipitazione raccolta sono molto modeste, dell'ordine del 1.6-4% dei valori a cielo aperto.

Le concentrazioni di azoto totale risultano leggermente più basse rispetto ai campioni a cielo aperto solo nell'area VEN1, mentre in tutte le altre aree sono marcatamente più elevate, fino a raggiungere il valore massimo in PUG1 che corrisponde a 7 volte quello misurato nella deposizione a cielo aperto (264  $\mu\text{M}$  contro 36  $\mu\text{M}$ ). La componente di azoto organico inglobata nella misura dell'azoto totale, come già detto, assume maggior peso nelle acque che scorrono lungo il tronco che si arricchiscono di acidi organici non determinati analiticamente. Tuttavia, è doveroso precisare che quando si considerano i flussi in termini di deposizione totale, il contributo della tipologia raccolta lungo il tronco è trascurabile visti i volumi di acqua raccolta rispetto alle altre tipologie di campionamento.

#### **2.2.5 Chimica dei ruscelli**

Le analisi delle acque superficiali in prossimità delle aree permanenti sono state eseguite in sette stazioni: FRI2, BOL1, TRE1, PIE1, PIE3, LAZ1 e ABR2 (Tab. 6).

I campionamenti settimanali dei ruscelli hanno subito, analogamente agli anni precedenti, un'interruzione durante i mesi invernali nelle aree alpine TRE1 e BOL1 a causa delle basse temperature raggiunte che gelano la superficie dei torrenti fino alla primavera successiva. I risultati (Tab. 6) sono paragonabili a quelli ottenuti negli scorsi anni.

I bassi valori di fosforo reattivo (valore massimo di 18  $\mu\text{g P l}^{-1}$  nella stazione ABR2) e l'assenza di azoto ammoniacale indicano una buona qualità delle acque dei ruscelli oggetto di analisi e portano ad escludere qualsiasi possibile tipo di inquinamento locale.

Le stazioni hanno evidenziato una forte variabilità nelle concentrazioni, con un contenuto minimo di soluti nel corso d'acqua delle aree di BOL1 e TRE1 (conducibilità inferiore ai 50  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) e massimo in quello delle stazioni di FRI2, LAZ1 e ABR2 (conducibilità di 334 e 574  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). I valori di alcalinità sono approssimativamente proporzionali al contenuto di soluti, mostrando i valori più bassi nelle stazioni TRE1 e BOL1 (268 e 454  $\mu\text{eq l}^{-1}$ ) e massimi nella stazione LAZ1 (5757  $\mu\text{eq l}^{-1}$ ). Questi valori testimoniano la rapida interazione delle deposizioni atmosferiche con le rocce ed i suoli dei bacini imbriferi, che sono in grado di arricchirle di soluti, in particolare bicarbonato, elevandone il valore di alcalinità. I cationi principali sono rappresentati da calcio e magnesio, seguiti dal sodio. Le concentrazioni dei cloruri sono molto elevate nell'area LAZ1 (717  $\mu\text{eq l}^{-1}$ ) mentre i valori più bassi sono stati registrati nelle aree alpine in particolare PIE3 e TRE1 (4  $\mu\text{eq l}^{-1}$ ).

Le concentrazioni dello ione ammonio, come detto, sono prossime allo zero in tutte le aree campionate mentre i nitrati mostrano valori annuali compresi tra 1 e 33  $\mu\text{eq l}^{-1}$ , rispettivamente per le aree LAZ1 e PIE1 (Tab. 6).

Tab. 5 – Volumi di precipitazione e concentrazioni medie ponderate sui volumi nelle deposizioni lungo il tronco ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ ). mm: quantità di precipitazione; Alc: alcalinità; Cond: conducibilità ( $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 20 °C); TN: azoto totale ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ); DOC: Carbonio Organico Disciolto ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

Area	mm	pH°	Cond. $\mu\text{S cm}^{-1}$	H+ $\mu\text{eq l}^{-1}$	NH4 $\mu\text{eq l}^{-1}$	Ca $\mu\text{eq l}^{-1}$	Mg $\mu\text{eq l}^{-1}$	Na $\mu\text{eq l}^{-1}$	K $\mu\text{eq l}^{-1}$	Alc. $\mu\text{eq l}^{-1}$	SO4 $\mu\text{eq l}^{-1}$	NO3 $\mu\text{eq l}^{-1}$	Cl $\mu\text{eq l}^{-1}$	TN $\mu\text{M}$	DOC $\text{mg C l}^{-1}$
BOL1	0,4	5,3	71,5	6	47	123	52	51	438	150	16	17	72	-	-
ABR1	24	6,1	22,1	1	11	43	19	44	77	62	31	30	44	70	8,3
CAL1	2	5,9	68,0	1	27	203	89	196	128	151	144	7	258	76	12,0
CAM1	20	6,1	43,3	1	9	74	50	155	92	77	66	23	192	59	7,2
PUG1	8	6,0	85,4	1	121	166	116	192	203	271	177	25	234	264	15,7
PIE1	95	5,9	15,8	1	42	17	6	9	55	33	24	44	8	107	5,9
VEN1	14	6,0	13,9	1	23	27	10	11	58	53	20	15	12	91	7,5

Tab. 6 –Concentrazioni medie dei ruscelli ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ ). Alc: alcalinità; Cond: conducibilità ( $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 20 °C; TN: azoto totale ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ); DOC: Carbonio Organico Disciolto ( $\text{mg l}^{-1}$ ) .

Area	pH°	Cond. $\mu\text{S cm}^{-1}$	NH4 $\mu\text{eq l}^{-1}$	Ca $\mu\text{eq l}^{-1}$	Mg $\mu\text{eq l}^{-1}$	Na $\mu\text{eq l}^{-1}$	K $\mu\text{eq l}^{-1}$	Alc. $\mu\text{eq l}^{-1}$	SO4 $\mu\text{eq l}^{-1}$	NO3 $\mu\text{eq l}^{-1}$	Cl $\mu\text{eq l}^{-1}$	TN $\mu\text{M}$	DOC $\text{mg C l}^{-1}$	P $\mu\text{g P l}^{-1}$
FRI2	8,34	339,8	1	3058	1077	56	13	4078	109	4	26	8	0,9	2
BOL1	7,36	50,4	0	302	143	91	11	454	52	4	14	16	5,0	-
TRE1	7,30	29,7	1	252	24	26	11	268	29	10	4	14	1,5	2
PIE1	7,81	81,8	1	499	365	57	6	863	35	33	12	33	0,2	3
PIE3	7,95	119,7	1	1048	214	20	21	987	324	14	4	16	0,3	3
LAZ1	8,12	574,5	1	4708	1420	807	33	5757	493	1	717	7	3,3	4
ABR2	8,20	334,4	2	3197	524	267	23	3596	138	20	227	32	1,9	18

## 2.3 Discussione

### 2.3.1 Carico di azoto

I valori del flusso dall'atmosfera al suolo dei composti azotati sono riportati nella tabella 7, separatamente per i campioni a cielo aperto e nell'area permanente; questi ultimi sono stati ottenuti sommando i valori rilevati sotto chioma e lungo il tronco, nelle sette aree disponibili. Si deve però notare che il contributo del campione lungo il tronco, a causa del piccolo contributo in volume, rappresenta nelle stazioni in cui questo è stato rilevato, non più di 1 kg ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup> per le forme inorganiche e meno di 1 kg ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup> per le forme organiche.

Tab. 7 - Flusso totale di azoto (inorganico, organico e totale) a cielo aperto e nell'area permanente (sottochioma + lungo il tronco), in kg ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup>

	N <sub>inorg</sub>	N <sub>org</sub>	N <sub>tot</sub>	N <sub>inorg</sub>	N <sub>org</sub>	N <sub>tot</sub>
	bulk a cielo aperto			sottochioma+lungo tronco		
	kg ha <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup>			kg ha <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup>		
<b>FRI2</b>	6,7	2,1	8,8	6,5	4,1	10,6
<b>BOL1</b>	6,5	-	-	4,9	2,7	7,6
<b>LOM1</b>	5,3	1,2	6,5	4,7	2,5	7,1
<b>TRE1</b>	5,8	1,2	6,9	3,2	2,8	6,0
<b>VAL1</b>	5,2	3,7	8,9	0,9	2,5	3,4
<b>PIE3</b>	7,8	1,2	9,0	8,0	2,5	10,5
<b>ABR1</b>	5,5	0,9	6,4	6,7	3,6	10,3
<b>CAL1</b>	4,0	3,0	7,0	8,1	3,6	11,6
<b>CAM1</b>	5,2	1,4	6,6	6,6	3,0	9,6
<b>PIE1</b>	9,3	1,0	10,3	12,1	2,2	14,2
<b>PUG1</b>	3,8	1,8	5,6	5,1	4,2	9,3
<b>VEN1</b>	17,3	8,5	25,8	14,0	3,1	17,1
<b>TOS1</b>	3,7	0,9	4,5	4,2	2,5	6,7
<b>TOS2</b>	2,8	0,4	3,3	3,8	1,9	5,7
<b>LAZ2</b>	3,8	1,0	4,8	4,9	2,3	7,2
<b>SAR1</b>	9,7	5,7	15,4	3,9	3,4	7,3
<b>EMI1</b>	10,9	0,4	11,3	17,7	3,3	21,0
<b>VEN2</b>	10,1	1,3	11,5	18,5	4,3	22,8
<b>ABR2</b>	4,3	2,1	6,5	6,7	4,3	11,0
<b>LAZ1</b>	6,1	2,4	8,4	7,0	2,3	9,3
<b>MAR1</b>	3,1	1,3	4,4	6,7	2,2	8,9
<b>SIC1</b>	5,2	0,8	6,0	2,8	1,7	4,6

Anche nel caso dei flussi di deposizione, si può notare come i valori di azoto totale rilevati all'interno dell'area permanente siano generalmente superiori a quelli rilevati a cielo aperto. Tuttavia in alcune stazioni (TRE1, VAL1, VEN1, PIE3, PUG1, SAR1e SIC1) si evidenziano valori di deposizione di azoto inorganico superiori a cielo aperto, indicando un probabile rilascio fogliare.

Nel complesso i valori rilevati in molte stazioni sono relativamente elevati, superiori ai valori normalmente considerati come “carichi critici” al di là dei quali si possono avere effetti dannosi sugli ecosistemi forestali (Posch *et al.* 1999).

### 3. INQUINANTI ATMOSFERICI

#### 3.1 Campionamento e metodi d'indagine

Le misure di O<sub>3</sub> previste dal programma di indagine sono state condotte presso siti individuati in prossimità delle aree permanenti della Rete CONECOFOR. La tabella 8 riporta le località dove sono state individuate le aree di indagine e i siti di misura dell'O<sub>3</sub>, le specie forestali prevalenti e la quota sul livello del mare. Le aree attive nel corso del 2011 sono state 22.

Le indagini sulle concentrazioni di O<sub>3</sub> presso le aree di indagine permanenti sono state condotte sulla base delle indicazioni fornite dal documento “Manual on methods and criteria for harmonised sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests”, Monitoring of Air Quality”.

Il programma messo a punto si è sviluppato su un arco di 6 mesi corrispondenti alla stagione vegetativa. Il periodo complessivo di monitoraggio ha avuto quindi una durata di 25 settimane. Le misure delle concentrazioni di O<sub>3</sub> sono state previste presso tutte le aree con cadenza settimanale. Nel 2011 le misure sono state avviate generalmente il 19 aprile e hanno avuto termine tra il 4 e il 12 ottobre.

Tabella 8. Aree di indagine permanenti della Rete Nazionale Integrata per il Controllo degli Ecosistemi Forestali(CONECOFOR) interessate dalle misure di ozono.

Area	Località	Specie prevalente	
01 - ABR1	Selva Piana (Collelongo - AQ)	Faggio	1500
03 - CAL1	Piano Limina (Giffone - RC)	Faggio	915
04 - CAM1	Serra Nuda (Corleto Monforte - SA)	Faggio	1200
05 - EMI1	Carrega (Sala Baganza - PR)	Cerro	200
08 - FRI2	Tarvisio (Tarvisio - UD)	Abete rosso	820
09 - LAZ1	Monte Rufeno (Acquapendente - VT),	Cerro	690
10 - LOM1	Val Masino (Val di Masino - SO)	Abete rosso	1190
11 - MAR1	Roti ( Matelica – MC)	Cerro	775
12 - PIE1	Val Sessera (Broglione - BI)	Faggio	1150
13 - PUG1	Foresta Umbra (Vico del Gargano – FG)	Faggio	800
14 - SAR1	Marganai (Iglesias – CA)	Leccio	700
15 - SIC1	Ficuzza (Godrano – PA)	Cerro	940
16 - TOS1	Colognole (Livorno)	Leccio	150
17 - TRE1	Passo Lavazè (Trento)	Abete rosso	800
19 - VAL1	La Thuile (La Thuile – AO)	Abete rosso	1740
20 - VEN1	Pian Cansiglio (Vittorio Veneto – TV)	Faggio	1100
21 - ABR2	Rosello (CH)	Faggio	1170
22 - LAZ2	Monte Circeo (LT)	Leccio	190
25 - TOS2	Cala Violina (Scarlino - GR)	Leccio	5
27 - BOL1	Renon (BZ)	Abete rosso	740
30 - PIE 3	Bosco Devero (Baceno – VB)	Larice	1860
31 - VEN 2	Bosco Fontana (Marmirolo – MN)	Carpino bianco e farnia	26

Nel corso delle indagini condotte nel 2011 sono stati utilizzati, per la misura dell'O<sub>3</sub>, gli stessi strumenti già impiegati nelle campagne precedenti. I campionatori passivi (o dosimetri) impiegati sono stati sviluppati presso l'Istituto Federale Svizzero per la Tecnologia (Swiss Federal Institute for Technology) di Zurigo e vengono commercializzati dalla società Passam di Mannedorf (CH).

I campionatori passivi basano il loro funzionamento sul fenomeno della diffusione per il quale una sostanza aerodispersa tende a diffondere da un ambiente a maggiore concentrazione ad uno con minore concentrazione. Il principio fisico alla base del campionamento diffusivo è dato dalla legge di Fick (Brown e Wright, 1994) che descrive, appunto, il processo di diffusione di un gas in una colonna statica d'aria verso un mezzo assorbente. Detto processo di diffusione è funzione delle caratteristiche geometriche del percorso di diffusione (lunghezza e sezione), del tasso di campionamento, della durata del periodo di esposizione, delle caratteristiche del gas. Fattori che influiscono sul campionamento passivo sono le turbolenze alla bocca del campionatore (ad esempio in condizioni di vento oltre 1.5-2 m/s) e la temperatura dell'aria.

I campionatori passivi adottati (Tab.9) sono costituiti da una fiala in polipropilene di 4.9 cm di lunghezza e 9.5 mm di diametro. Ad un'estremità è posto un filtro in fibra di vetro imbevuto di una soluzione di acido acetico e di 1,2-di(4piridil)-etilene (DPE).

Al fine di proteggere i campionatori dai principali agenti meteorici e ridurre le eventuali turbolenze, essi vengono inseriti in uno speciale espositore in grado di accogliere fino a 5 campionatori.

All'apertura del campionatore, con l'inizio del periodo di esposizione, l'O<sub>3</sub> che diffonde all'interno della fiala va a reagire con il DPE. A seguito della reazione si crea una differenza di concentrazione tra l'aria all'interno del campionatore e l'aria ambiente e viene quindi a crearsi un flusso di O<sub>3</sub> di tipo diffusivo dall'esterno verso l'interno del campionatore stesso.

L'aldeide che viene a formarsi quale prodotto della reazione può essere determinata in modo quantitativo mediante spettrofotometria con metodo MBTH (3-metil-2-benzotiazolinone cloridrato).

Poiché non è noto il coefficiente di diffusione dell'O<sub>3</sub> e la reazione del DPE all'O<sub>3</sub> non è stechiometrica, per risolvere l'equazione di Fick viene introdotto un coefficiente empirico, individuato mediante misure in parallelo tra campionatori passivi e analizzatori in continuo (M. Hangartner et al., 1990).

I campionatori passivi forniscono un valore di concentrazione mediato sul periodo di esposizione che può variare da poche ore ad un mese e non dispongono quindi della risoluzione temporale degli analizzatori in continuo (oraria o semioraria).

Tabella 9. Dati tecnici dei campionatori passivi impiegati.

Durata dell'esposizione	1 settimana
Range di utilizzo	3 – 240 µg/m <sup>3</sup>
Limite di rilevabilità	2,6 µg/m <sup>3</sup>
Tasso di campionamento PS [mabs]	0.0255 µg/m <sup>3</sup> h
Incertezza estesa	21,2 % a concentrazioni > 80 µg/m <sup>3</sup> (1)
Possibili interferenze	Altri ossidanti

(1) Per il calcolo dell'incertezza estesa si fa riferimento alle procedure CEN (2000, 2001).



All'avvio dei lavori sono state fornite agli operatori locali tutte le indicazioni necessarie allo svolgimento delle diverse attività previste (sostituzione dei campionatori, conservazione degli stessi, compilazione dei moduli e invio del materiale utilizzato).

I campionatori sono stati inviati periodicamente dall'Istituto di Ricerche Ambiente Italia ai responsabili locali delle aree di indagine permanenti (Comando stazione C.F.S., Uffici locali di Aziende regionali forestali, Parchi nazionali o regionali, ecc.). I campionatori sono inseriti in bustine dotate di chiusura ermetica e di una etichetta adesiva per registrare inizio e fine dei periodi di campionamento. Per la comunicazione di eventuali osservazioni inerenti gli strumenti impiegati (danni, furti, eventi meteorologici estremi, ecc.) sono state allegate ulteriori etichette adesive da compilare e da collocare sulla relativa bustina porta-campionatori.

All'arrivo del materiale utilizzato presso le aree (campionatori esposti) è stato effettuato un controllo sulla corretta compilazione delle schede adesive poste sulle bustine contenenti i campionatori e sui campionatori stessi (chiusura dei campionatori, integrità, ecc.). Immediatamente dopo i campionatori sono stati avviati al laboratorio di analisi.

I campionatori passivi sono stati analizzati in laboratorio certificato EN 45001 e ISO/IEC 17025. Un ulteriore esame dei campionatori è previsto per verificarne l'integrità e la presenza di insetti o polvere sui filtri interni. Successivamente vengono avviate le procedure analitiche (estrazione e analisi spettrofotometrica).

Ad ogni spedizione e per ognuna delle aree di indagine sono stati affiancati ai campionatori per la misura dell'O<sub>3</sub> ulteriori campionatori passivi ("bianchi") che hanno consentito di verificare le condizioni di conservazione nel corso delle fasi di trasporto.

### **3.2 Risultati**

Nel periodo compreso tra aprile e settembre 2011 sono stati inviati i campionatori passivi agli operatori presso le aree di indagine permanenti della Rete Nazionale Integrata per il Controllo degli Ecosistemi forestali. Non tutte le aree hanno potuto iniziare il campionamento immediatamente: alcune aree non sono risultate immediatamente operative, per un'indisponibilità degli operatori impegnati su altri servizi o perché irraggiungibili per neve nelle prime settimane di aprile. In particolare si deve notare il ritardo nell'inizio delle operazioni nella stazione ABR2.

I dati relativi alla copertura temporale e all'efficienza di campionamento sono riportati in tabella 10.

Non tutti i campionatori utilizzati hanno potuto essere analizzati, a causa della presenza di resti di insetti o di ragni o danni al mezzo assorbente. Ulteriori motivi di esclusione dall'analisi, peraltro assai rari, sono dovuti a incongruenze nella registrazione del periodo di misura.

A parte alcuni casi sporadici, le attività di spedizione del materiale, ritorno tramite posta dei campionatori esposti e analisi di laboratorio, si sono svolte comunque con complessiva regolarità. I dati analitici grezzi vengono trasformati in valori di concentrazione di O<sub>3</sub> nell'aria ambiente secondo un approccio ormai verificato (Bernard et al., 1999) che tiene conto dell'effettiva durata dell'esposizione in ore e dell'eventuale alterazione dei campionatori nel corso del trasporto tramite i campionatori "bianchi". I dati di questi strumenti vengono infatti sottratti a quelli rilevati nel corso delle esposizioni.

Tabella 10. Durata del periodo di campionamento, stazione per stazione.

Area	Data inizio	Data fine	N.campioni validi	%
01 - ABR1	19/04/2011	10/10/2011	24	96
03 - CAL1	19/04/2011	11/10/2011	25	100
04 - CAM1	19/04/2011	12/10/2011	24	96
05 - EMI1	19/04/2011	04/10/2011	20	83
08 - FRI2	19/04/2011	05/10/2011	24	100
09 - LAZ1	26/04/2011	04/10/2011	23	100
10 - LOM1	27/04/2011	11/10/2011	24	100
11 - MAR1	18/04/2011	11/10/2011	24	96
12 - PIE1	19/04/2011	04/10/2011	24	100
13 - PUG1	19/04/2011	11/10/2011	25	100
14 - SAR1	19/04/2011	11/10/2011	25	100
15 - SIC1	19/04/2011	10/10/2011	25	100
16 - TOS1	19/04/2011	04/10/2011	23	96
17 - TRE1	10/05/2011	10/10/2011	22	100
19 - VAL1	19/04/2011	12/10/2011	25	100
20 - VEN1	19/04/2011	18/10/2011	25	100
21 - ABR2	19/07/2011	04/10/2010	11	100
22 - LAZ2	19/04/2011	12/10/2011	24	96
25 - TOS2	19/04/2011	11/10/2011	25	100
27 - BOL1	26/04/2011	04/10/2010	22	96
30 - PIE3	27/04/2011	10/10/2011	22	92
31 - VEN2	18/04/2011	10/10/2011	22	88

La Tabella 11 riporta i dati di concentrazione di O<sub>3</sub> medi stagionali e i valori medi settimanali minimi e massimi rilevati presso le aree di indagine della Rete Nazionale Integrata per il Controllo degli Ecosistemi Forestali (CONECOFOR) nel corso del periodo di indagine.

Le misure delle concentrazioni di O<sub>3</sub> condotte nel 2011 hanno evidenziato una generale riduzione delle concentrazioni di O<sub>3</sub> rispetto agli anni precedenti.

I valori medio delle concentrazioni settimanali e i valori massimo e minimo più elevati sono stati rilevati presso l'area di monitoraggio ABR1 (Selva Piana), seguiti a breve distanza dalle misure effettuate a SIC1 (Ficuzza), CAM1 (Serra Nuda) e BOL1 (Renon).

In generale presso le stazioni alpine l'andamento dell'O<sub>3</sub> mostra un incremento nei primi mesi di monitoraggio per poi raggiungere i valori più elevati tra giugno e luglio. In agosto presso quasi tutte le stazioni si osserva un abbassamento dei livelli dell'inquinante in esame.

Esistono alcune eccezioni a questa tendenza generale delle stazioni più settentrionali, come nel caso dei siti EMI1, FRI2 e VEN2.

Per quanto concerne gli andamenti rilevati presso le aree dell'Italia Centrale e Meridionale si può osservare che le stazioni CAM1 e SIC1 presentano una stagionalità molto simile a quella delle stazioni settentrionali. Nelle altre stazioni, le concentrazioni più elevate si osservano nei mesi primaverili, per poi subire un decremento con l'arrivo dell'estate (Fig.1).

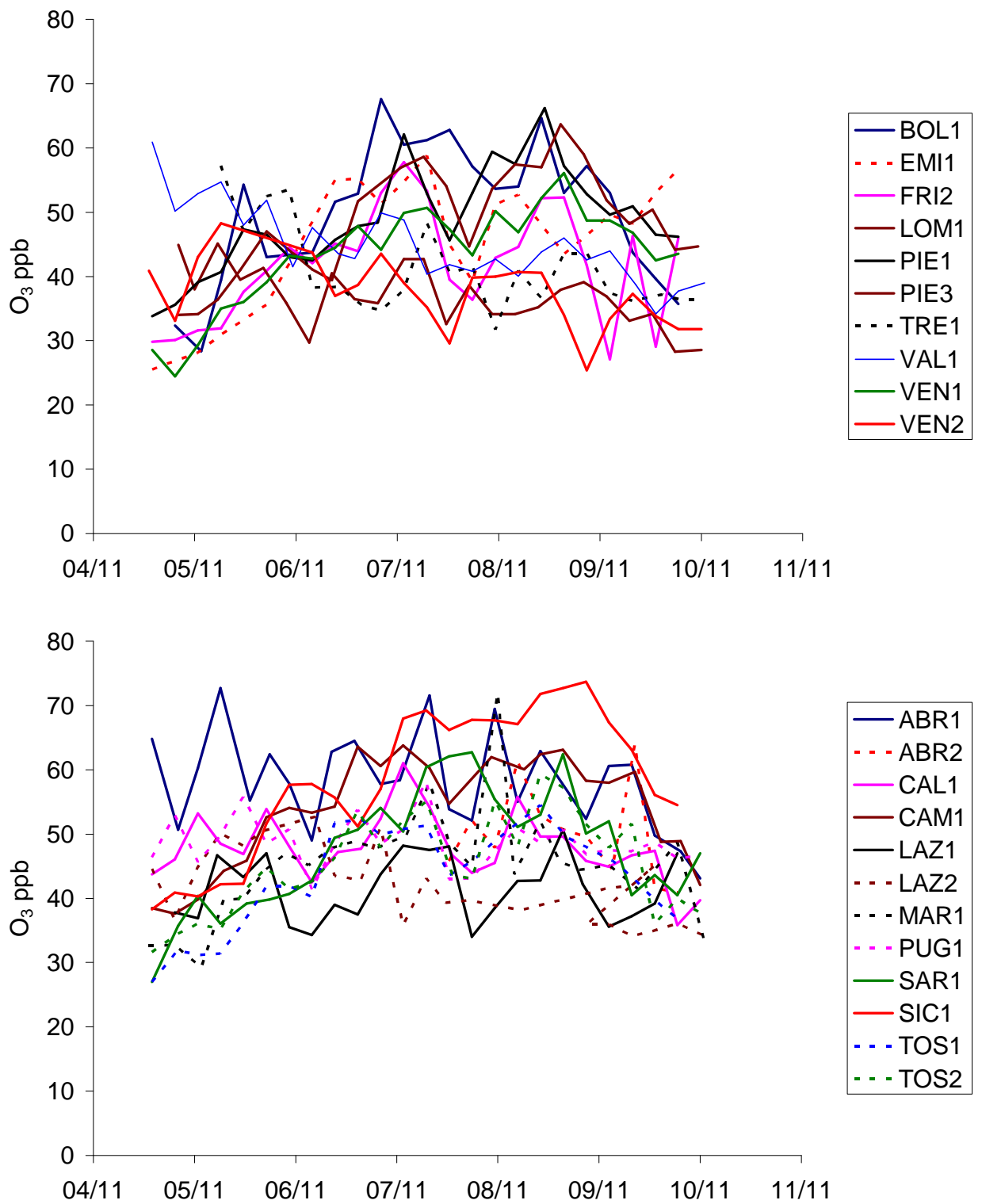


Figura 1. Andamento delle concentrazioni medie mensili di ozono presso le stazioni dell'Italia settentrionale (in alto) e centro-meridionale (in basso).

Tabella 11. Statistiche stagionali delle concentrazioni di ozono (in ppb) in ordine decrescente secondo il valore delle medie, rilevati presso le aree di indagine permanenti nel corso della campagna di misura 2011.

Area	Concentrazione media	Mediana	Minimo settimanale	Massima settimanale
01 - ABR1	58,8	58,4	72,7	47,3
15 - SIC1	58,3	57,8	73,7	38,3
04 - CAM1	54,1	54,7	63,8	37,6
27 - BOL1	50,4	53,0	67,6	28,4
21 - ABR2	50,1	49,6	64,0	40,9
12 - PIE1	48,8	47,6	66,2	33,8
30 - PIE3	48,8	50,4	63,7	34,0
13 - PUG1	48,8	48,5	58,2	41,3
03 - CAL1	48,2	47,3	61,0	35,8
14 - SAR1	47,5	49,8	62,7	27,0
15 - MAR1	45,6	45,2	71,9	29,2
25 - TOS2	45,6	45,6	59,3	31,6
05 - EMI1	45,4	48,9	58,8	25,5
19 - VAL1	45,2	43,7	60,9	34,2
20 - VEN1	43,4	44,4	56,1	24,5
16 - TOS1	43,2	43,5	54,5	27,0
22 - LAZ2	42,0	42,0	52,7	34,1
08 - FRI2	41,7	42,5	57,8	27,1
09 - LAZ1	41,5	42,2	50,7	34,0
17 - TRE1	41,4	38,4	57,2	31,7
31 - VEN2	37,6	38,7	48,3	25,4
10 - LOM1	37,2	36,9	45,1	28,3

E' interessante rilevare nel confronto tra i dati medi stagionali raccolti dal 2001 ad oggi, come i diversi siti di misura, ordinati secondo i valori medi stagionali, si mantengono sostanzialmente costanti nella loro posizione: tra le stazioni appenniniche, con le aree ABR1 e CAM1 che mostrano sempre anni i valori più elevati, e l'area BOL1 si distingue tra le stazioni alpine come quella con le maggiori concentrazioni dell'inquinante in esame.

Le tabelle relative ai singoli valori misurati settimana per settimana in tutti i siti di misura sono contenute nel CD allegato a questa relazione.

### **3.2.1 Confronti con gli anni precedenti**

La Figura 2 riporta i valori medi stagionali calcolati sulle misure condotte nel periodo aprile – settembre degli anni 1996 – 2011 per le stazioni attive dal 1996. L'informazione fornita appare particolarmente interessante perché consente di valutare, al di là della variabilità delle concentrazioni di O3 che sono fortemente condizionate dall'andamento meteorologico, il livello medio della presenza di questo inquinante.

I valori del 2011 sono simili a quelli del 2010 e per diverse stazioni inferiori ai valori misurati nel periodo 2001-2007, mentre i rapporti tra i livelli misurati nelle diverse stazioni sono relativamente costanti nel tempo.

Colpisce invece l'omogeneità nel tempo spazio delle concentrazioni rilevate nelle aree di FRI2 ed EMI1. E' ragionevole ritenere che in tali aree agiscano in modo omogeneo fattori meteorologici e fenomeni di trasporto determinando concentrazioni di O<sub>3</sub> assai simili tra loro e da un anno all'altro.

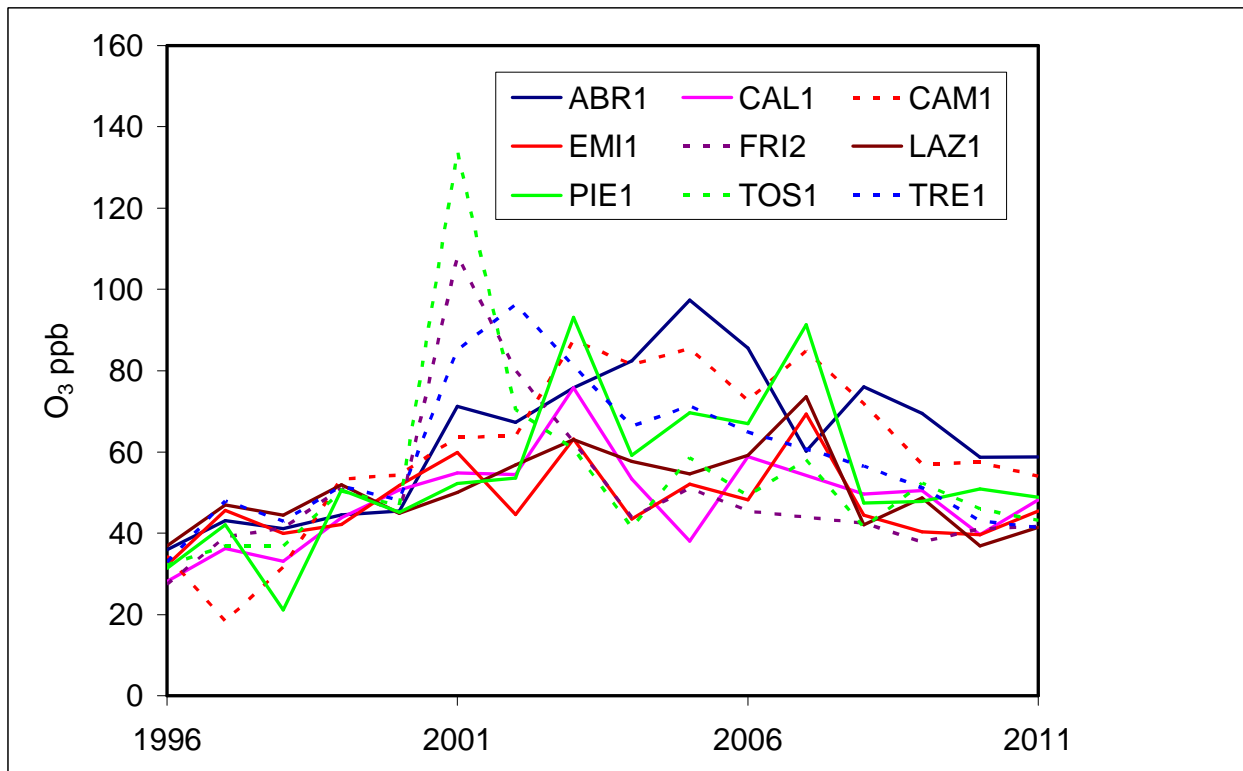


Figura 2 – Evoluzione temporale delle concentrazioni medie stagionali di ozono nelle stazioni attive dal 1996

### 3.3 Conclusioni

La campagna di misure dell'O<sub>3</sub> presso le aree di indagine permanenti della Rete Nazionale Integrata per il Controllo degli Ecosistemi (CONECOFOR) condotta nel 2011 si è svolta in maniera complessivamente regolare, con l'eccezione della stazione ABR2 dove il campionamento è iniziato con ritardo. Complessivamente la campagna si è svolta con regolarità e aderenza alle indicazioni operative, evidenziando un'ottima collaborazione da parte degli operatori delle aree CONECOFOR e un'elevata percentuale di misure valide, dato che permette di disporre di un quadro sostanzialmente completo delle concentrazioni e degli andamenti dell'O<sub>3</sub> nella stagione vegetativa 2011.

Per quanto riguarda i risultati delle determinazioni analitiche il quadro che emerge dagli oltre 1000 dati raccolti consente di definire il 2011 come un anno "medio" per quanto concerne la presenza di O<sub>3</sub> troposferico nelle aree esaminate, con valori stagionali assai prossimi, per quasi tutti i siti di misura, ai valori medi del periodo 1996 – 2010, ma più basse rispetto ai valori molto elevati degli anni 2001-2005.

I valori registrati presso tutti i siti si mantengono comunque su livelli elevati, con medie stagionali quasi sempre superiori alle 40 ppb, tali da costituire un rischio per l'integrità degli ecosistemi forestali.

Sia le aree alpine che quelle appenniniche si caratterizzano quindi come aree soggette al trasporto di O<sub>3</sub> e dei suoi precursori dalle zone più densamente popolate e industrializzate. L'elevato irraggiamento solare che caratterizza il nostro Paese nei periodi primaverile ed estivo contribuisce alla formazione di O<sub>3</sub> di origine fotochimica. Le misure condotte presso le aree di indagine CONECOFOR danno conto di questi fenomeni ed evidenziano la necessità di un monitoraggio spazialmente e temporalmente dettagliato degli ecosistemi forestali.

#### 4. BIBLIOGRAFIA

- Allavena S., Petriccione B., Pompei E., 2000. The CONECOFOR Programme. In Ferretti M. (Ed.), Integrated and combined (I&C) evaluation of intensive monitoring of forest ecosystems in Italy – Concepts, methods and first results. Annali Istituto Sperimentale per la Selvicoltura, Special Issue, pp. 17-31.
- Allavena, S., R. Isopi, B. Petriccione & E. Pompei. 1999. *Programma Nazionale Integrato per il Controllo degli Ecosistemi Forestali*. Primo Rapporto – 1999. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, D.G. Risorse Forestali, Montane ed Idriche, Roma: 167 pp.
- Bernard L. B., Gerber M.J., Astre C.M. Saintot M.J., 1999. Ozone measurement with passive samplers: validation and use for ozone pollution assessment in Montpellier, France. Environ. Sci. Technol. 33:217-222.
- Brown R.H., Wright M.D., 1994. Diffusive sampling using tube-type samplers. Analyst 119: 75-77.
- Buffoni A. Tita M., 2000. Ozone measurements by passive samplers at Italian forest sites. In Ferretti M. (Ed.), Integrated and combined (I&C) evaluation of intensive monitoring of forest ecosystems in Italy – Concepts, methods and first results. Annali Istituto Sperimentale per la Selvicoltura, Special Issue, pp. 121-127.
- Buffoni A., M. Tita, 2004. Ozone measurements by passive sampling at the permanent plots of the CONECOFOR programme – Data collection and concentration levels. In Ferretti M. (Ed.), Ozone and forest ecosystems in Italy. Second report of the I&C Task Force of the CONECOFOR programme, Annali Istituto Sperimentale per la Selvicoltura, pp. 29-40.
- Draaijers, G.P.J., J.W. Erisman, G. Lövblad, T. Spranger & E. Vel. 1998. *Quality and uncertainty aspects of forest deposition estimation using throughfall, stemflow and precipitation measurements*. TNO-report – R98/093, Apeldoorn, NL: 73 pp.
- EEA – European Environmental Agency, 2004. Air pollution by ozone in Europe in summer 2004. Topic report 3/2004.
- Ferretti M., Maria-Josè Sanz, Schaub M., 2003. O<sub>3</sub> SWE - Ozone and the Forests of South-Western Europe – An international co-operative initiative aimed at assessing ozone levels, risks, actual and potential effects on selected forests in France, Italy, Spain and Switzerland. Final Report Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, Corpo Forestale dello Stato – Servizio CONECOFOR.
- Gerosa G., M. Ferretti, A. Buffoni, F. Soinazzi, 2004. Vegetation exposure to ozone in the permanent monitoring plots of the CONECOFOR Programme in Italy: estimating AOT40 by means of passive samplers. In Ferretti M. (Ed.), Ozone and forest ecosystems in Italy. Second report of the I&C Task Force of the CONECOFOR programme, Annali Istituto Sperimentale per la Selvicoltura, pp. 53-62.
- Hangartner M., 1996. One year intercomparison study of NO<sub>2</sub> diffusive samplers in Switzerland. In U. Steinemann (Ed.), Ingenieurburo für Energie und Umweltfragen, Wollerau Report US 95-11-01, pp 8-10.

- Hangartner M., 2001. Influence of meteorological factors on the performance of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> tubes. Paper presented at the Intl. Conference on Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier, France 26-28/9/2001.
- Hangartner M., Kirchner M., Werner H., 1996. Evaluation of passive methods for measuring ozone in the European Alps. *Analyst* 121: 1269-1272.
- Hangartner M., Meuli C., Isler R., Lustenberger J., 1990. Vergleich von Ozonpassivsammlern mit kontinuierlichen Messgeräten. *Umwelttechnik* 4/90, Cicero Verlag, Zurich.
- Kirchner M., 1994. Erfassung der Immissionsbelastung im alpenraum Vergleichsversuch zur Erfassung von Ozon und Stickstoffoxid. *GSF Bericht* 3, pp.167.
- Loibl W., Smidt S., 1996. Ozone exposure. Areas of potential ozonerisks for selected tree species. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 3 (4): 213-217.
- Mosello, R. & A. Marchetto. 1999. Atmospheric deposition and streamflow chemistry at the Permanent Monitoring Plots of the CONECOFOR. program. *Annali Istituto Sperimentale Selvicoltura*, 30: 117-120.
- Palmes E.D., Gunnison A.F., Di Mattio J. Tomczyk C., 1976. Personal sampler for nitrogen dioxide. *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* 37:570-577.
- Petriccione, B. & E. Pompei. 2002. The CONECOFOR Programme: general presentation, aims and coordination. In: Mosello, R., B. Petriccione & A. Marchetto (Eds), *Long-term ecological research in Italian forest ecosystems*. *J. Limnol.*, 61 (Suppl. 1): 3-11.
- Posch, M., P.A.M. de Smet, J.P. Hettelingh & R.J. Downing. 1999. *Calculation and mapping of critical thresholds in Europe. Status Report 1999*. Coordination Center for Effects, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Netherlands, RIVM Report NO. 259101009: 165 pp.
- Tartari, G.A. & R. Mosello. 1997. Metodologie analitiche e controlli di qualità nel laboratorio chimico dell'Istituto Italiano di Idrobiologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche. *Documenta Ist. ital. Idrobiol.*, 60: 160 pp.
- Tartari, G.A., S. Arisci, M.C. Brizzio, A. Marchetto, R. Mosello, A. Pranzo, S. Allavena, B. Petriccione & E. Pompei. 2002. *Programma Nazionale Integrato per il Controllo degli Ecosistemi Forestali (CON.ECO.FOR.): Studio della chimica delle deposizioni atmosferiche. Manuale per le operazioni di campionamento*. Edizioni C.N.R. Istituto per lo Studio degli Ecosistemi. Verbania Pallanza: 35 pp.
- UN-ECE, 2000. Manual on methods and criteria for harmonised sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests”, part X - “Monitoring of Air Quality”.
- UN-ECE. 1998. *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis on the effects of air pollution on forests*. Federal Research Centre for Forestry and Forest Products (BFH), Hamburg.
- UN-ECE. 2010. *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. UNECE, ICP Forests, Hamburg. ISBN: 978-3-926301-03-1.
- Werner H., Hangartner M., Welzl G., Kirchner M., 1999. Ozone measurements along vertical transects in the Alps. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 6:83-87.