



REGIONE DEL VENETO



Agenzia Regionale per la Prevenzione  
e Protezione Ambientale del Veneto

# Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

Determinazione dei valori di fondo



## **REGIONE DEL VENETO**

### **Presidente**

*Luca Zaia*

### **Assessore all'Ambiente**

*Maurizio Conte*

### **Segretario Regionale per l'Ambiente**

*Mariano Carraro*

### **UC Amministrativo e Giuridico**

*Luigi Masia*

### **Servizio Rifiuti**

*Giuliano Vendrame*

## **ARPAV**

### **Commissario Straordinario**

*Mariano Carraro*

### **Dipartimento Provinciale di Treviso**

*Loris Tomiato*

### **Progetto e realizzazione**

Servizio Suoli

*Paolo Giandon*

*Adriano Garlato*

*Francesca Ragazzi*

### **Hanno collaborato**

Servizio Suoli

*Ialina Vinci*

*Andrea Dalla Rosa*

Servizio Territoriale del Dipartimento Provinciale di Treviso

*Daniela Fiaccavento*

Servizio Laboratorio Provinciale di Treviso

### **Coordinamento editoriale**

Settore per la Prevenzione e la Comunicazione Ambientale

*Maria Carta*

*Valeria Cappelli*



**Maurizio Conte**

*Assessore all'Ambiente  
della Regione del Veneto*

Conoscere il territorio, l'ambiente in cui viviamo, il nostro Veneto, è un obiettivo prioritario per la Regione per meglio pianificarne lo sviluppo e indirizzare le scelte degli operatori privati e degli amministratori. E ciò vale in modo particolare per il suolo in quanto risorsa non rinnovabile di cui tutti dovremo usufruire con rispetto e parsimonia.

Tale necessità è particolarmente sentita in un'area che ha conosciuto negli ultimi decenni una intensa espansione urbana e industriale facendo progressivamente emergere l'esigenza di conciliare sviluppo economico e sostenibilità ambientale.

La terra che forma questo nostro territorio ha caratteristiche molto variabili e ce ne possiamo rendere ben conto percorrendo la regione da ovest ad est e da nord a sud. Differenze che sono espresse dalla vegetazione, dagli habitat, dalle coltivazioni, dai prodotti.

Questa variabilità costituisce la ricchezza della regione e dobbiamo saperla governare e valorizzare; dobbiamo sapere quali sono le dotazioni originarie e naturali degli elementi che costituiscono i nostri suoli se vogliamo renderci conto di quelle situazioni in cui possono essersi verificate delle contaminazioni per effetto di attività produttive o di ricadute dall'atmosfera.

Alle regioni è stato affidato il compito di individuare, con l'aiuto degli altri enti locali, le situazioni che possono comportare dei rischi per la sostenibilità ambientale e ancor più per la salute dei cittadini; ma per riconoscere ciò che è diverso, alterato, bisogna prima conoscere, anche con strumenti scientifici, ciò che è normale o accettabile. Questo volume viene quindi a colmare una lacuna informativa relativa alla presenza naturale di metalli e metalloidi nei suoli veneti che consentirà da ora in poi di avere un sicuro riferimento per chiunque abbia la necessità di verificare la "naturalità" delle concentrazioni riscontrate nei suoli delle diverse aree della regione.

Tanto più che la legge nazionale ha riconosciuto che concentrazioni delle sostanze contaminanti superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione a causa di fenomeni antropici o naturali presenti in una determinata area, non sono da considerarsi pericolose per l'ambiente e per la salute.

Va riconosciuto all'ARPAV di aver svolto un lavoro nascosto, sistematico e scientificamente rigoroso, utilizzando i monitoraggi del suolo svolti ai fini della conoscenza di base per estendere gli accertamenti analitici anche a questo aspetto importante per la gestione dell'ambiente, e dimostrando che anche le iniziative di ricerca e approfondimento delle conoscenze possono avere dei risvolti pratici ed applicativi anche molto significativi.

Su questa strada la regione intende procedere per dare ai veneti un territorio più vivibile in cui sia bello e sicuro vivere e abitare.



**Mariano Carraro**  
*Commissario Straordinario ARPAV*

L'ARPAV opera costantemente su due fronti, da un lato la protezione ambientale, attraverso i controlli finalizzati alla tutela della salute della popolazione, e dall'altro la prevenzione, attraverso il monitoraggio dello stato dell'ambiente, l'esame dei progetti, i controlli preventivi, la ricerca, la formazione ed informazione.

Tra i compiti affidati dalla legge istitutiva e che rientrano negli obiettivi di prevenzione ai fini della sicurezza del territorio e della sostenibilità dello sviluppo vi è anche la conoscenza dei suoli, che è alla base di qualsiasi ulteriore valutazione sullo stato ambientale degli stessi suoli, sulle minacce di degradazione che ne mettono a rischio la funzionalità e sulle misure volte a ridurre tale rischio. Come affermato dalla recente Strategia Tematica europea per la Protezione del Suolo (COM 231/2006) "Il suolo è una risorsa sostanzialmente non rinnovabile nel senso che la velocità di degradazione può essere rapida, mentre i processi di formazione e rigenerazione sono estremamente lenti". Per proteggerla dunque è necessario innanzitutto conoscerla.

Tale obiettivo può essere raggiunto solo attraverso uno studio sistematico delle caratteristiche dei suoli di un territorio garantendo nel tempo uniformità di strategie e metodologie di indagine.

I risultati raccolti in questo volume rappresentano bene questo metodo di lavoro e descrivono l'attività svolta dal Servizio Suoli in più di dieci anni utilizzando i campioni raccolti nel corso dei rilevamenti eseguiti per caratterizzare i suoli per un approfondimento sulla concentrazione di metalli e metalloidi presenti alle diverse profondità.

A partire dal 1999, anno di nascita dell'Agenzia, sono state realizzate nel corso degli anni la carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (2005), le carte dei suoli in scala 1:50.000 del Bacino Scolante in laguna di Venezia (2004), della Valbelluna (2001) e delle province di Treviso (2008) e Venezia (2008), ed è in programma il completamento di queste cartografie per i territori di pianura nelle province di Padova, Rovigo, Verona e Vicenza.

Tutti i dati raccolti, nel corso delle diverse attività di rilevamento dei suoli, sono stati integrati tra loro in modo da poter essere disponibili per le diverse necessità; attualmente sono archiviate e gestite informazioni su 30.000 punti rilevati con i risultati di quasi 10.000 analisi di campioni di suolo prelevati nel corso dei rilevamenti. Per circa il 20% di questi è stata eseguita anche la determinazione di metalli e metalloidi.

Si tratta di un patrimonio informativo che con questo volume si vuole mettere a disposizione di tutti al livello di dettaglio oggi disponibile, consapevoli del fatto che si dovrà procedere nel tempo ad un progressivo aggiornamento man mano che saranno raccolte e gestite altre informazioni relative ad aree finora poco o affatto monitorate. Va sottolineato che quanto riportato in questo testo è sicuramente un utile riferimento per tutto il territorio regionale ma non si può considerare esaustivo di tutte le situazioni; ogni caso particolare deve comunque essere descritto e confrontato con le informazioni qui riportate per ricavarne un quadro utile alla comprensione della specifica situazione ambientale. Passare dalla conoscenza di base al monitoraggio del suolo è l'impegno già avviato dall'ARPAV per tramite del Servizio Suoli, sempre più in collaborazione con le altre strutture dell'Agenzia, interfacciandosi con tutte le strutture e gli operatori che per diversi motivi sono interessati ad avere informazioni sulle caratteristiche del territorio regionale.

# Indice

1. INTRODUZIONE . . . . .	5
Struttura del volume . . . . .	5
2. METALLI PESANTI E METALLOIDI NEI SUOLI . . . . .	7
Origine dei metalli nel suolo . . . . .	8
Apporti . . . . .	8
Perdite . . . . .	9
I metalli e le piante . . . . .	9
Normativa italiana e regionale . . . . .	10
Limiti nelle normative di altri paesi . . . . .	12
3. MATERIALI E METODI . . . . .	13
Individuazione delle unità fisiografiche e deposizionali del Veneto . . . . .	13
I raggruppamenti per materiale parentale e le unità fisiografiche di montagna e collina . . . . .	13
Le unità deposizionali di pianura . . . . .	15
Campionamento . . . . .	16
Determinazione in laboratorio . . . . .	19
Elaborazione dei dati . . . . .	20
Determinazione dei valori di fondo . . . . .	21
Elaborazione cartografica . . . . .	23
4. IL CONTENUTO DI METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI DEL VENETO . . . . .	25
Analisi delle variabili . . . . .	25
Correlazioni tra variabili . . . . .	30
Analisi delle componenti principali (PCA) . . . . .	33
Cluster analysis . . . . .	36
ANTIMONIO . . . . .	38
ARSENICO . . . . .	46
BERILLIO . . . . .	56
CADMIO . . . . .	64
COBALTO . . . . .	72
CROMO . . . . .	82
MERCURIO . . . . .	90
NICHEL . . . . .	98
PIOMBO . . . . .	108
RAME . . . . .	118
SELENIO . . . . .	128
STAGNO . . . . .	136
VANADIO . . . . .	144
ZINCO . . . . .	152
5. VALORI DI FONDO NELLE UNITÀ FISIOGRAFICHE E DEPOSIZIONALI DEL VENETO . . . . .	161
<i>Fondovalle alpini</i> . . . . .	165

BIBLIOGRAFIA .....	166
APPENDICE - Contenuto in metalli e metalloidi nelle unità fisiografiche e deposizionali del Veneto .....	169
MONTAGNA	
Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA) .....	169
Alpi su dolomia (DC) .....	170
Alpi su litotipi silicatici (DS) .....	171
Alpi su Formazione di Werfen (DW) .....	172
Prealpi su calcari duri (SA) .....	173
Prealpi su calcari marnosi (SD) .....	174
Prealpi su basalti .....	175
Colline (RC) .....	176
PIANURA	
Tagliamento (T) .....	177
Piave (P) .....	178
Brenta (B) .....	179
Adige (A) .....	180
Po (O) .....	181
Conoidi dell'Astico (MC1) .....	182
Conoidi pedemontane calcaree (MC2) .....	183
Conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1) .....	184
Depositi fluviali del sistema Agno-Guà (MV2) .....	185
Costiero nord-orientale (DP) .....	186
Costiero meridionale (DA) .....	187

# 1

## Introduzione



Fin dalle prime indagini condotte (1995) per il rilevamento dei suoli finalizzato alla costituzione di una base conoscitiva sui suoli del Veneto, il Servizio Suoli dell'ARPAV (prima Centro Agrochimico dell'ESAV e poi Centro Agroambientale dell'ARPAV) ha associato alla determinazione delle caratteristiche di base dei suoli, necessaria per la loro classificazione, anche la misura della concentrazione di alcuni metalli e metalloidi, con l'obiettivo di definire un quadro di riferimento uniforme a livello regionale.

A partire dal 2001, grazie ai rilevamenti effettuati per la realizzazione della carta dei suoli regionale alla scala 1:250.000 (ARPAV, 2005) e delle carte dei suoli alla scala 1:50.000 delle province di Treviso (ARPAV, 2008), Venezia (Ragazzi e Zamarchi, 2008) e Padova, è stato dato ulteriore impulso a questa attività proprio per i risvolti collegati alla protezione del suolo da fenomeni di contaminazione diffusa e puntuale.

Parallelamente ai dati relativi ai suoli di pianura sono stati acquisiti dati sui suoli di ambiente collinare e montano. Se per i suoli coltivati, esiste in Italia, e più in particolare per quelli della pianura padana, una buona bibliografia (ERSAF, 2007; RER, 2007) per quanto riguarda il contenuto in metalli pesanti e il loro comportamento, per i suoli di ambiente collinare e ancor più per i suoli alpini, i dati sono molto scarsi (Sartori et al., 2004) o circoscritti ad aree limitate (Buondonno *et al.*, 2003; Comolli e Ferrè, 2004; Bini e Michelutti, 1997; Michelutti e Gottardo, 1997).

### Struttura del volume

Il presente volume è strutturato in un capitolo di inquadramento generale sul comportamento e la presenza dei metalli e metalloidi nei suoli (capitolo 2), in una parte metodologica (capitolo 3) e in un grosso capitolo, che costituisce il cuore del presente lavoro (capitolo 4), dove vengono descritti in dettaglio il comportamento e la concentrazione dei 14 elementi in traccia indagati nei suoli del Veneto. Questo capitolo presenta una parte introduttiva generale dove sono definite le concentrazioni medie dei diversi elementi nei suoli e le relazioni osservate tra di essi; segue una serie di sottocapitoli relativi ad ogni singolo metallo o metalloide, in ordine alfabetico, dove ogni elemento viene analizzato in dettaglio e viene definita la concentrazione rilevata nelle diverse unità fisiografiche e deposizionali che costituiscono le aree omogenee nelle quali è stato suddiviso il Veneto.

Nel capitolo 5 è presente una tabella che riassume i valori di fondo per ogni metallo e metalloide in ciascuna delle 20 unità fisiografiche/deposizionali. Il valore di fondo presentato in questa tabella è unico per ciascuna unità e corrisponde al valore più elevato tra il fondo naturale-antropico e quello pedo-geochimico, secondo l'approccio proposto dalla DGRV 464/2010.

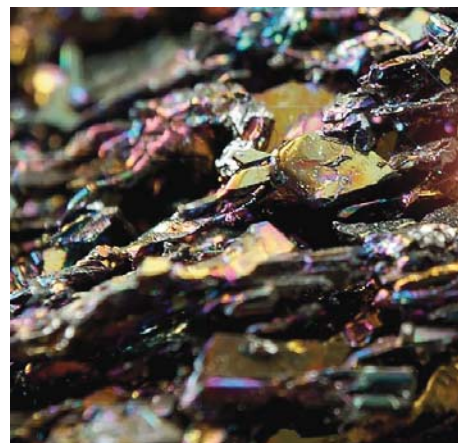
In appendice 1 sono rappresentate cartograficamente, in maniera più dettagliata, le diverse unità fisiografiche/deposizionali e vengono riportati i dati dei metalli e metalloidi organizzati per unità.





# 2

## Metalli pesanti e metalloidi nei suoli



Sono di norma definiti metalli pesanti, gli elementi che presentano una densità superiore a  $6 \text{ g/cm}^3$  e che si comportano per lo più come cationi. Questo gruppo comprende circa 70 elementi, ma di questi sono di interesse biologico solamente una dozzina che, pur potendo provenire da fonti molto diverse, hanno alcuni caratteri comuni:

- non decadono con il tempo, diversamente dai composti organici o dai radionuclidi;
- sono spesso tossici, al di sopra di determinate soglie, per organismi animali e/o vegetali;
- sono sempre presenti, a concentrazioni variabili, anche nei suoli incontaminati, cioè esiste sempre un valore di fondo non antropico, definito come livello di fondo naturale.

Assieme ai metalli pesanti si sono presi in considerazione anche alcuni semi-metalli o metalloidi che hanno proprietà intermedie tra metalli e non-metalli ma dal punto di vista della tossicità hanno comportamento simile ai primi, come arsenico e antimonio.

Alcuni di questi elementi rivestono un ruolo particolare nelle catene alimentari in quanto risultano essere tossici per gli organismi viventi, soprattutto piante ed animali, a concentrazioni relativamente basse rispetto agli altri elementi presenti in natura. Alcuni altri invece sono indispensabili per lo sviluppo delle piante e la loro carenza può comportare una diminuzione della fertilità del suolo.

I metalli trattati nel presente volume possono essere suddivisi in:

- Metalli tossici che costituiscono un pericolo per la salute dell'uomo: As, Be, Cd, Hg e Pb;
- Metalli con tossicità minore rispetto i precedenti: Sb, Sn e V;
- Metalli essenziali per la vita: Co, Cr, Ni, Cu, Se e Zn.

Nei moderni processi tecnologici questi metalli si concentrano nei sottoprodotti di alcuni settori industriali o, anche se in misura minore, nei rifiuti solidi urbani e nei reflui civili; lo smaltimento di questi materiali, per i rischi di tossicità di cui si è detto, è regolamentato dallo Stato o dalla Regione mediante apposite normative.

Il rischio dato dalla presenza di metalli pesanti nel suolo è legato all'accumulo di quantità tali da avere effetti fitotossici sulle colture o da indurre modificazioni qualitative nelle piante dannose, per l'uomo e gli altri utilizzatori primari e secondari.

La presenza eccessiva di metalli nel suolo è in grado di influire negativamente sulle attività microbiologiche, sulla qualità delle acque di percolazione, sulla composizione delle soluzioni circolanti, nonché di alterare lo stato nutritivo delle piante, modificandolo sino ad impedirne la crescita, con ripercussioni sugli utilizzatori primari o secondari.

Elemento	Intervallo normale nel suolo	Concentrazione critica nel suolo
Antimonio	0,2-10	5-10
Arsenico	0,1-40	20-50
Berillio	1-15	nd
Cadmio	0,01-2,0	3,0-8,0
Cobalto	0,5-65	25-50
Cromo	5-1500	75-100
Mercurio	0,01-0,5	0,3-5
Nichel	2-750	100
Piombo	2-300	100-400
Rame	2-250	60-125
Selenio	0,1-5	5-10
Stagno	1-200	50
Vanadio	3-500	50-100
Zinco	1-900	70-400

Tabella 2.1: Concentrazioni di metalli pesanti nei suoli (mg/kg); la concentrazione critica nel suolo è l'intervallo di valori oltre i quali fenomeni di tossicità sono possibili (Fonte: Alloway, 1995, ad eccezione del berillio tratto da Kabata - Pendias e Pendias, 2001)

## Origine dei metalli nel suolo

Il contenuto in metalli pesanti e metalloidi nel suolo (vedi tabella 2.1) è il risultato di fenomeni naturali, quali la presenza dovuta al materiale di partenza, e altri che sono influenzati dall'uomo, come gli apporti dovuti all'uso di fertilizzanti in agricoltura. In assenza di apporti antropici il tenore di elementi in traccia negli orizzonti di un suolo è il risultato dell'alterazione della roccia sottostante e dei sedimenti, nel caso dei suoli di pianura, e della redistribuzione legata ai processi pedogenetici del suolo, processi lenti e continui che possono durare migliaia d'anni. Al contrario la contaminazione antropica consiste in apporti il più delle volte discontinui e notevoli in rapporto alle quantità messe in gioco dai processi naturali. Gli apporti arrivano al suolo generalmente dalla superficie e da lì, con modalità e velocità diverse a seconda del metallo e delle condizioni del suolo, si possono spostare negli orizzonti profondi e verso la falda acquifera (Baize, 1997).

Il bilancio tra apporti e perdite di metalli e metalloidi nel suolo ne determina la concentrazione presente in un dato momento.

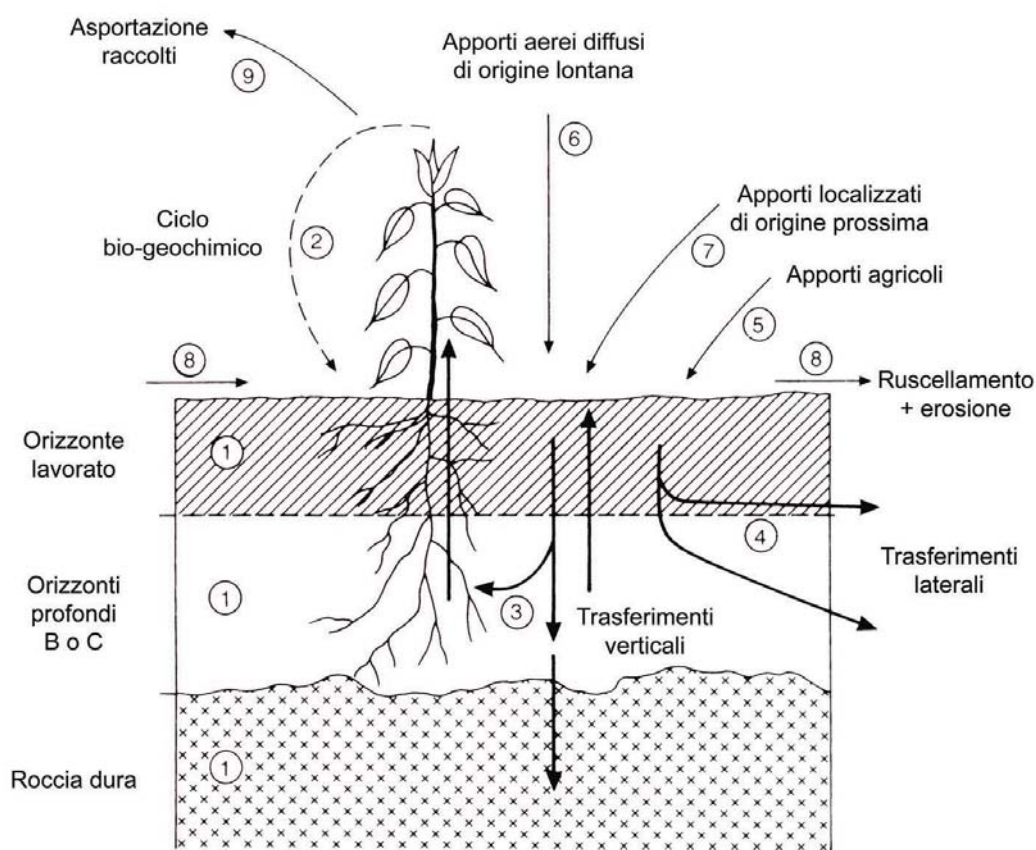


Figura 2.1: Schema degli apporti e delle perdite di metalli pesanti nel suolo (fonte: Baize, 1997)

### Apporti

Ereditati dalla roccia madre o dal materiale di partenza: è la fonte principale, e può determinare livelli molto diversi in base alle concentrazioni iniziali; è ovvio che un suolo sviluppatosi da un materiale molto ricco in nichel ne sarà conseguentemente molto ricco. In Veneto i diversi materiali parentali sono molto differenziati per contenuti di elementi in traccia, anche all'interno dello stesso litotipo.

Ciclo bio-geochimico: molti elementi sono assorbiti dalle piante e al termine del ciclo vitale rilasciati al suolo, sulla superficie di questo o all'interno (decomposizione delle radici), in forme più mobili e più facilmente biodisponibili. L'asportazione dei raccolti interrompe il ciclo poiché una parte dei metalli non ritorna al suolo, ma entra nella catena alimentare.

Apporti atmosferici diffusi: possono essere apporti di origine naturale, come la deposizione di ceneri vulcaniche,

oppure generati dall'uomo con le attività industriali o il traffico veicolare. L'origine può distare anche centinaia di chilometri e le deposizioni avvengono indistintamente su suoli coltivati o con vegetazione naturale.

**Apporti agricoli:** si tratta di impurezze presenti nei fertilizzanti, principalmente fosfatici, negli ammendanti organici, nei reflui utilizzabili in agricoltura (fanghi di depurazione e liquami zootecnici), nei prodotti fitosanitari (sali di rame, arseniati di piombo), ecc. Questi apporti sono legati alla gestione del singolo appezzamento e quindi possono essere molto diversi anche in aree molto prossime.

**Apporti antropici localizzati:** si tratta di apporti antropici in forma solida o liquida accidentali o risultato di attività industriali senza protezioni efficaci contro la dispersione nell'ambiente.

## Perdite

**Asportazioni con il raccolto:** in tutti i prodotti raccolti sono presenti elementi in traccia in concentrazioni tanto maggiori quanto maggiore è la capacità della specifica pianta di assimilare un determinato metallo o metalloide. Inoltre spesso i residui non vengono distribuiti esattamente dove sono stati prelevati. Il fenomeno è tanto maggiore quanto maggiori sono le asportazioni e interessa principalmente i suoli agricoli.

**Trasferimenti verticali:** nel nostro clima gli apporti di acqua con le precipitazioni sono nettamente superiori all'evapotraspirazione reale della vegetazione, coltivata o naturale per cui in molti suoli, in particolare quelli a reazione più acida e più permeabili, si può osservare una mobilitazione dei diversi metalli e metalloidi verso gli orizzonti più profondi. Le forme più solubili possono migrare ancora più in profondità fino a raggiungere la falda freatica. Microrganismi e radici delle piante possono condizionare la solubilità e l'eventuale trasporto di questi composti.

**Trasferimenti laterali:** il ruscellamento superficiale e l'erosione, provocando l'asportazione dello strato più superficiale del suolo, possono portare all'allontanamento degli elementi in traccia legati alle particelle minerali o alla sostanza organica. Gli orizzonti di superficie interessati dal fenomeno erosivo sono quelli che hanno subito la maggior alterazione e quindi spesso anche i più ricchi in elementi in traccia. I trasferimenti laterali possono essere sia delle perdite che degli apporti per i suoli dove avviene la rideposizione.

## I metalli e le piante

La tossicità dei metalli nei confronti dei vegetali si manifesta generalmente in forma di clorosi fogliari, talvolta simili a quelle dovute a carenza di ferro, e di crescita stentata dell'apparato radicale ed aereo.

La sensibilità delle diverse specie è variabile e persino nell'ambito della stessa specie ci sono diversità di comportamento fra le varietà.

Le indagini sulla fitotossicità di questi elementi sono state condotte prevalentemente in laboratorio; esse hanno messo in evidenza che, all'aumentare del contenuto in metalli della soluzione nutritiva, l'effetto tossico porta ad una progressiva riduzione delle produzioni fino al loro annullamento.

D'altra parte l'assorbimento da parte delle piante non avviene allo stesso modo per tutti i metalli, cioè all'aumentare della loro concentrazione nella soluzione nutritiva la frazione assorbita dalla pianta aumenta in modo diverso a seconda dell'elemento considerato.

Anche la risposta della pianta all'aumentare del contenuto in metalli pesanti dei tessuti varia a seconda dell'elemento considerato; tale reazione negativa può comparire a livelli diversi di concentrazione del metallo e può consistere in riduzioni più o meno forti della crescita e della produzione della pianta.

Mercurio e cadmio sono tossici alle più basse concentrazioni, seguiti da selenio, cobalto e arsenico; cromo, rame, nichel e piombo presentano valori di fitotossicità dello stesso ordine di grandezza, mentre lo zinco è tossico solo a valori più alti. A questo proposito si deve ricordare che rame e zinco sono considerati elementi essenziali per la crescita delle piante a valori attorno a 10-20 mg/kg nel suolo. L'essenzialità per le piante induce un relativo arricchimento dell'elemento in superficie a causa del processo noto come *plant pumping* (Steinnes, 2009), le radici delle piante assimilano l'elemento in uno strato variabile a seconda della tipologia della pianta, dello spessore di alcune decine di centimetri, e lo riconsegnano al suolo sulla superficie a causa della ricaduta di parte o della totalità della pianta al termine del ciclo vitale o produttivo; i successivi processi di redistribuzione lungo il profilo del suolo sono molto lenti in relazione alla solubilità dell'elemento o al trasporto fisico operato dalla fauna del suolo o ancora al dilavamento delle particelle minerali.

L'apporto in metalli può tradursi in modificazioni sulla composizione chimica dei vegetali; le implicazioni principali

di tali alterazioni dello stato qualitativo, sono quelle relative ai consumatori primari e secondari. I metalli più rischiosi per il bioaccumulo animale o umano sono piombo, cadmio, cromo, rame, zinco, nichel e mercurio. Fra questi comunque vi sono diversi comportamenti; per alcuni il livello di fitotossicità è basso rispetto al livello di tossicità per gli animali e non consente quindi un accumulo del metallo nella pianta, perché questa subisce dei danni e non è più produttiva a bassi livelli di metalli nei tessuti vegetali, per altri invece si può avere un accumulo nella pianta senza effetti fitotossici con conseguente maggior pericolo per i consumatori primari.

## Normativa italiana e regionale

Sono principalmente due le norme italiane che trattano la presenza di metalli nel suolo: il decreto legislativo 99/1992 che prevede dei limiti alla concentrazione di metalli nei terreni per lo spandimento di fanghi di depurazione in agricoltura e il D.Lgs. 152/2006 che nella parte relativa alle bonifiche (Parte IV Titolo V), identifica le concentrazioni soglia di contaminazione di una serie di sostanze, tra le quali i metalli, il cui superamento impone l'avvio di una serie di verifiche sull'eventuale rischio per la salute umana.

La Direttiva CEE n. 278/86 "Protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura", recepita con il D.Lgs. 99/1992 e a livello regionale con la DGRV 2241/2005, contiene indicazioni relative alle modalità di recupero dei fanghi di depurazione in agricoltura. Secondo tale norma l'utilizzazione di fanghi è ammessa solo se i fanghi non contengono sostanze tossiche e nocive e/o persistenti e/o bioaccumulabili in concentrazioni dannose per il terreno, per le colture, per gli animali, per l'uomo e per l'ambiente in generale.

Secondo la normativa regionale per ottenere l'autorizzazione, di durata triennale, all'utilizzo di fanghi sul suolo deve essere presentata alla Provincia una relazione che attesti l'idoneità dei siti prescelti in relazione alle caratteristiche pedologiche, agronomiche, idrologiche, idrogeologiche e chimiche dei terreni, corredata dalle analisi dei terreni stessi per i parametri indicati nella tabella B1/2, che per i metalli ha gli stessi valori limite previsti dal D.Lgs. 99/1992 (tabella 2.2). In caso di terreni che presentino, anche per dotazione naturale, valori di concentrazione superiori ai limiti previsti dalla normativa, l'utilizzo dei fanghi non può essere autorizzato.

Il Decreto Legislativo n. 152 del 3 aprile 2006 "Testo Unico recante le Norme in Materia Ambientale" disciplina al titolo V (articoli 239-253) criteri, procedure e modalità di messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati. A tal fine all'art. 240, comma 1, lettera b) viene definita la Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) in relazione alla specifica destinazione d'uso come: *"i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del citato decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati"*.

Per la possibilità di applicare quest'ultima parte del disposto normativo, è stata quanto mai importante l'approvazione da parte della Regione Veneto di criteri di indagine univoci per la determinazione del valore di fondo naturale dei metalli nei suoli, avvenuta con DGRV 464 del 2/3/2010, allo scopo di poter distinguere tra situazioni di effettivo inquinamento causata da apporti esterni al suolo (processo esogeno) e situazioni di elevata concentrazione naturale degli elementi presenti nel suolo (processo endogeno).

Si deve tener conto del fatto che la legislazione fa riferimento solo ai contenuti estraibili in *aqua regia* (contenuto pseudo-totale) che corrisponde circa al 70-90% del totale (Alloway, 1995), parametro che risulta assolutamente inadeguato a descrivere la reale biodisponibilità dell'elemento.

Nella tabella 1 dell'allegato 5 alla parte IV, titolo V del D.Lgs. 152/2006 sono riportati i valori di CSC per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) e per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B). Salta all'occhio la mancanza di un limite per il ripristino dei suoli a fini agricoli; in realtà il decreto prevede l'emanazione di uno specifico regolamento interministeriale per le aree agricole (art. 241): *"Il regolamento relativo agli interventi di bonifica, ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento è adottato con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio di concerto con i Ministri delle attività produttive, della salute e delle politiche agricole e forestali"*. Attualmente, in mancanza di limiti specifici per i suoli agricoli, una nota dell'Istituto Superiore della Sanità stabilisce

che per questi possano essere applicati quelli relativi ai siti a verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) del D.Lgs. 152/2006.

È da evidenziare che i valori di concentrazione proposti nel presente volume sono riferiti alla sola frazione inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto previsto dal D.Lgs. 152/2006 che prevede di esprimere le concentrazioni riferendole alla totalità dei materiali secchi comprensiva dello scheletro, inferiore a 2 cm. Tale differenza porta ad una potenziale sovrastima dei valori riscontrati che è nulla nei casi in cui la frazione grossolana costituita dalle particelle con diametro compreso tra 2 e 20 mm non sia presente, tipicamente in tutte le aree della bassa pianura (figure 3.10 e 3.11), mentre può essere consistente, fino anche al 20-30% in più del valore calcolato come da D.Lgs. 152/2006, nei casi in cui la stessa frazione rappresenti fino al 20-30% del peso totale del suolo, situazione frequente nelle aree di montagna e dell'alta pianura veneta.

La gestione delle terre e rocce da scavo è regolamentata a livello nazionale dall'articolo 186 del D.Lgs. 152/2006 mentre, a livello regionale, dalla DGRV 2424/2008 che prevede che il loro riutilizzo possa avvenire solo se viene dimostrata tra l'altro l'assenza di rischio per la salute e per la qualità delle matrici ambientali. I valori di riferimento sono quelli previsti dal D.Lgs. 152/2006 nella tabella 1, dell'allegato 5 alla parte IV, titolo V. Il decreto afferma inoltre che *"qualora si rilevi il superamento di uno o più limiti tabellari, è fatta salva la possibilità di dimostrare che il superamento dei citati limiti sia determinato da fenomeni naturali o sia dovuto alla presenza di inquinamento diffuso"*.

Dal confronto tra i limiti previsti dalle diverse norme emerge una certa corrispondenza, in particolare per cadmio, mercurio, piombo e rame, tra i limiti fissati per l'utilizzo agricolo di fanghi/compost e quelli della concentrazione soglia di contaminazione per la bonifica dei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale; anche per gli altri metalli si rileva comunque una similitudine tra i valori individuati dalle due norme, se pure con un minor grado di corrispondenza.

Ciò evidentemente sta ad indicare un sostanziale consolidamento delle valutazioni sui livelli di concentrazione che possono causare danno al suolo e più in generale alla catena alimentare, anche in considerazione del principio di precauzione più volte stabilito dalle normative sanitarie ed ambientali europee e nazionali.

Metallo	Dir. 86/278/CEE	D.Lgs 99/92	D.Lgs. 152/2006	
			Col. A	Col. B
Antimonio	--	--	10	30
Arsenico	--	--	20	50
Berillio	--	--	2	10
Cadmio	1-3	1,5	2	15
Cromo	--	--	150	800
Cromo VI	--	--	2	15
Cobalto	--	--	20	250
Mercurio	1-1,5	1	1	5
Nichel	30-75	75	120	500
Piombo	50-300	100	100	1000
Rame	50-140	100	120	600
Selenio	--	--	3	15
Stagno	--	--	1	350
Tallio	--	--	1	10
Vanadio	--	--	90	250
Zinco	150-300	300	150	1500

Tabella 2.2: Limiti massimi imposti dalla legge alla concentrazione dei metalli pesanti nel suolo (mg/kg s.s.) per l'utilizzo di fanghi (D.Lgs 99/1992 e Dir. 86/278/CEE) e valori di concentrazione soglia di contaminazione nel suolo riferiti a siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (col. A) e commerciale e industriale (col. B) previsti dal D.Lgs 152/2006

## Limiti nelle normative di altri Paesi

In attesa che siano definiti riferimenti omogenei nell'Unione Europea per la qualità dei suoli rispetto alla concentrazione di metalli, alcuni stati hanno provveduto a definire valori guida o di riferimento per stabilire l'obbligatorietà di intervento o la necessità di limitazioni d'uso nel caso di superamento dei valori massimi ritenuti accettabili.

Stato	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Normativa e descrizione limite
Canada		3	40	750	150		150	375	600	Federal remediation criteria
Danimarca		0,5		500	500	1		40		Minimo suoli lievemente contaminati
		5		1000	1000	3		400		Massimo suoli lievemente contaminati
Germania	25	10		200		10	70	200		Federal Soil Protection Law: Giardini pubblici
	50	20		400		20	140	400		FSPL: Aree residenziali
	125	50		1000		50	350	1000		FSPL: Parchi-Aree naturali
	140	60		1000		80	900	1000		FSPL: Aree industriali-commerciali
	50	20			1300	2	1900	1200		FSPL: Prati
Gran Bretagna		3		600				500		Giardini familiari
		15		1000				2000		Aree verdi
Fiandre	45	2		130	200	10	100	200	600	Parchi naturali e zone agricole
	110	6		300	400	15	470	400	1000	Zone residenziali
	200	15		500	500	20	550	1500	1000	Zone ricreative
Francia		2		150	100	1	50	100	300	Fanghi di depurazione, Norme AFNOR (1985)
Paesi Bassi		0,8	20	100	36		35	85	140	Soglia A limite tra contaminato e non
		12	240	380	190		210	530	720	Soglia C rischio intollerabile per l'uomo
Quebec		1,5	15	75	50		50	200	100	Soglia A limite tra contaminato e non
		20	300	800	500		500	600	1500	Soglia C rischio intollerabile per l'uomo
Svezia	15	0,4	30	120	100	1	35	80	350	Suoli contaminati: valori guida
	45	1,2	90	360	300	3	105	240	1050	Suoli contaminati: valori di attenzione
	150	4	300	1200	1000	10	350	800	3500	Suoli contaminati: limite di contaminazione
Svizzera		0,8	25	75	50		50	50	200	Valori indicativi

Tabella 2.3: Limiti alla concentrazione di metalli pesanti nei suoli stabiliti dalla normativa di diversi paesi dell'Unione Europea e non; valori espressi in mg/kg

Il panorama della legislazione in tema di protezione del suolo risulta molto variegato tra i diversi Paesi e anche i limiti riportati in tabella 2.3 hanno significati ed usi alquanto diversi tra loro; talvolta vengono definiti come valori guida che orientano le decisioni delle amministrazioni, altre volte invece rappresentano dei veri e propri valori soglia il cui superamento comporta l'obbligo di intervento per la bonifica o la messa in sicurezza dell'area.

Risulta inoltre evidente una certa disomogeneità tra le diverse legislazioni nel definire i valori limite che oscillano spesso all'interno di un intervallo piuttosto ampio: arsenico 15-200 mg/kg, cadmio 0,4-60, cobalto 15-300, cromo 75-1200, rame 36-1000, mercurio 1-80, nichel 35-900 (escludendo il valore di 1900 per i prati tedeschi), piombo 40-2000 e zinco 100-3500.

# 3

## Materiali e metodi



Per la determinazione dei valori di fondo dei metalli nel suolo è stato utilizzato come documento di riferimento la norma ISO 19258/2005 (*Soil Quality – Guidance on the determination of background values*) che rappresenta una guida a livello internazionale per le modalità di campionamento, analisi ed elaborazione dei dati.

La norma fa innanzitutto una distinzione tra contenuto di fondo pedo-geochimico (*pedo-geochemical background content*) e contenuto di fondo naturale-antropico (*background content*): il primo, che può essere considerato come contenuto naturale di un elemento, individua la concentrazione di elementi che è generata dai fattori caratteristici della pedogenesi, quali ad esempio la composizione ed alterazione della roccia madre e le eventuali successive movimentazioni all'interno del suolo, il secondo si riferisce invece alla concentrazione di un elemento riferito ad un tipo di suolo, localizzato in un'area o regione definita, che comprende sia le concentrazioni apportate da sorgenti naturali, sia quelle diffuse non naturali, quali ad esempio la deposizione atmosferica e le pratiche agronomiche ordinarie per quella certa area o regione. Infatti, soprattutto per i suoli agrari, difficilmente si può affermare che esista una condizione "naturale", a causa dell'introduzione di tecniche di coltivazione intensive che prevedono spesso l'utilizzo di prodotti di sintesi; può quindi essere introdotto e definito il concetto di "naturale-antropico" come la condizione osservata normalmente in un suolo agrario nel quale lo strato superficiale, nel corso degli anni, è stato oggetto di deposizione e accumulo di metalli e metalloidi, ma non ad una concentrazione tale da influenzare le normali attività e funzioni del suolo ai fini agricoli. Anche i suoli di montagna non sono esenti da apporti antropici per trasporto e ricaduta atmosferica; esemplificativo è il caso del piombo derivante dal traffico veicolare.

### **Individuazione delle unità fisiografiche e deposizionali del Veneto**

La scelta dei siti di campionamento è stata effettuata seguendo quello che nella norma ISO 19258/2005 viene definito come "approccio tipologico", cioè in funzione del materiale di partenza e delle tipologie di suolo. Per questo motivo il territorio regionale è stato suddiviso in aree omogenee all'interno delle quali sono stati scelti i siti da analizzare. I criteri utilizzati sono stati diversi: per la pianura, dove i suoli si sono originati da materiali alluvionali e queste aree omogenee prendono il nome di unità deposizionali, il criterio è l'origine dei sedimenti dai quali si è formato il suolo, mentre nell'area montana, dove i suoli si sono formati dai materiali presenti sul posto e le aree omogenee sono state identificate con il nome di unità fisiografiche, l'elemento di differenziazione è costituito dalla litologia prevalente sulla quale si è sviluppato il suolo e la tipologia e i processi pedogenetici che caratterizzano il suolo stesso.

### **Raggruppamenti per materiale parentale e unità fisiografiche di montagna e collina**

Il contenuto in metalli nei suoli dell'area montano-collinare è fortemente legato al contenuto presente nelle rocce di partenza, come già evidenziato in precedenti lavori (Garlato, 2008, Sartori *et al.*, 2004). Litotipi diversi presentano concentrazioni dei vari metalli molto eterogenee, sebbene a volte rocce appartenenti alla stessa litologia presenti in aree relativamente lontane possano differire sensibilmente per i contenuti in elementi in traccia. All'eterogeneità del materiale di partenza si aggiungono i processi di formazione del suolo, spesso caratteristici

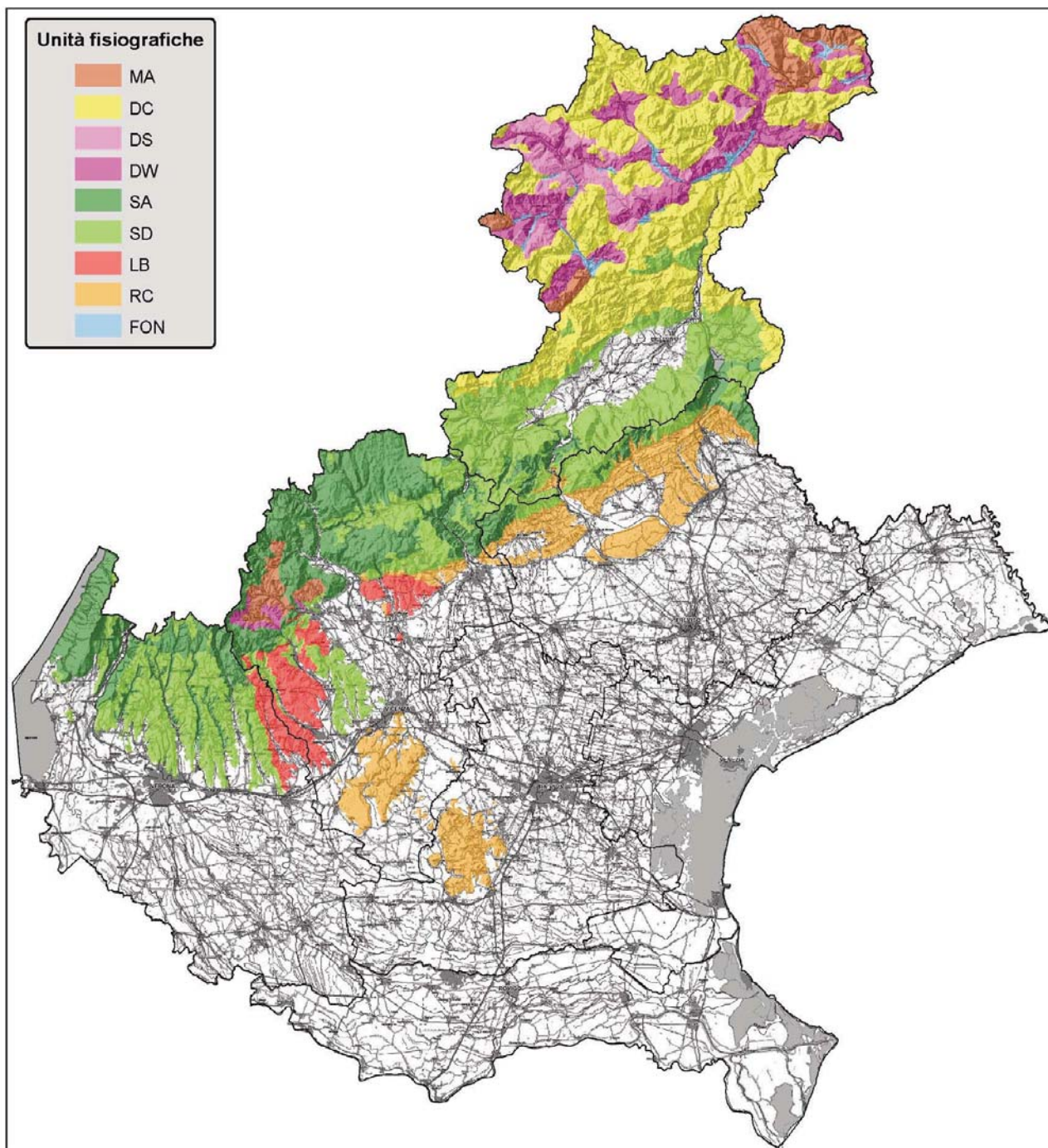


Figura 3.1: Unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare del Veneto. MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline; FON = fondovalle

dei diversi materiali parentali, che possono, attraverso la traslocazione, la lisciviazione e l'assimilazione dalle piante, concentrare o diluire il contenuto degli elementi in traccia nei diversi orizzonti del suolo.

La notevole eterogeneità che caratterizza l'ambiente montano e collinare, ha determinato un approccio parzialmente diverso rispetto a quello della pianura. I suoli sono stati prima raggruppati in base alle caratteristiche del materiale di partenza creando 12 insiemi (Raggruppamenti per materiale parentale: Dolomia – SDO, Calcari - SCA, calcari marnosi - SCM, conglomerati - SCG, calcareniti - SCR, marne - SMR, materiali calcarei misti - XCA, formazione di Werfen - WER, basalti - IBS, arenarie silicatiche - SAS, trachiti - ITR e filladi – MFI) sui quali è stata eseguita tutta l'elaborazione statistica, descritta nei capitoli successivi, la rimozione di eventuali valori anomali



(*outliers*) e la definizione dei valori di fondo. I raggruppamenti rappresentano gli insiemi più omogenei per il contenuto in metalli pesanti, ma non permettono una rappresentazione cartografica in quanto l'unico documento disponibile su tutto il territorio regionale, la carta dei suoli in scala 1:250.000, è suddivisa in poligoni molto spesso eterogenei dal punto di vista litologico. Il passaggio, infatti, da una litologia ad un'altra può avvenire più volte nell'arco di poche centinaia di metri (es. lungo uno stesso versante) e inoltre la presenza quasi ubiquitaria di depositi glaciali, spesso eterogenei dal punto di vista litologico, complica ulteriormente la creazione di aree litologicamente uniformi. Le unità fisiografiche (figura 3.1), che rappresentano invece dei "contenitori" geografici, sono state definite aggregando unità cartografiche della carta dei suoli, cercando di ridurre il più possibile l'eterogeneità del materiale parentale e la tipologia dei suoli presenti per minimizzare la variabilità del contenuto in elementi in traccia. Le unità fisiografiche così definite sono 8: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline. A queste si aggiunge l'unità dei fondovalle alpini e prealpini (FON) per la quale i dati sono stati elaborati con un procedimento diverso a causa delle poche osservazioni disponibili e delle notevoli differenze che possono caratterizzare porzioni diverse dei singoli fondovalle. Per la definizione dei valori di fondo dei fondovalle non sono state usate solo le osservazioni disponibili ma, per integrare il dataset e permetterne una trattazione statistica, sono state aggiunte tutte le osservazioni realizzate nelle unità fisiografiche contermini ai diversi fondovalle poiché è in queste aree che si originano i sedimenti che una volta rideposti dai corsi d'acqua danno origine ai suoli.

### Unità deposizionali di pianura

Nell'ambiente di pianura, nel quale i suoli si sono formati a partire dai materiali litologici apportati dai principali fiumi nei millenni passati, il principale elemento di differenziazione per il contenuto di metalli è costituito dall'origine dei sedimenti, pertanto per la determinazione del valore di fondo, la pianura veneta è stata suddivisa in funzione del materiale di partenza da cui ha avuto origine il suolo, ottenendo inizialmente 8 gruppi: pianura alluvionale di Tagliamento, Piave, Brenta, Adige, Po, fiumi prealpini a sedimentazione prevalentemente calcarea, fiumi prealpini a sedimentazione prevalentemente silicatica, pianura costiera. Successivamente sono state fatte ulteriori divisioni all'interno di alcuni di essi per prendere in considerazione ulteriori fattori di variazione: dalla pianura dei fiumi prealpini a sedimentazione calcarea è stato possibile isolare la pianura formata dalle alluvioni dell'Astico; la pianura costiera è stata divisa, in base al contenuto in calcare, in una parte nord-orientale e in una meridionale; la pianura dei fiumi prealpini a sedimentazione silicatica è stata divisa in una parte di pertinenza del Timonchio-Leogra, maggiormente influenzata dagli apporti di sedimenti originati dall'alterazione delle rocce del basamento cristallino e metamorfico affioranti nel recoarese, e in una dell'Agno-Guà, in cui i sedimenti fini si sono originati dall'alterazione dei basalti e si sono successivamente frammisti a quelli dell'Adige. In tutto sono state identificate 11 unità deposizionali (figura 3.2).

I campioni prelevati (20 superficiali e 20 profondi) nelle isole della laguna di Venezia sono stati esclusi dalla presente trattazione per la presenza di numerosi valori anomali (in particolar modo per mercurio, piombo, rame e stagno), in quanto richiedono un ulteriore approfondimento delle indagini e una trattazione specifica.

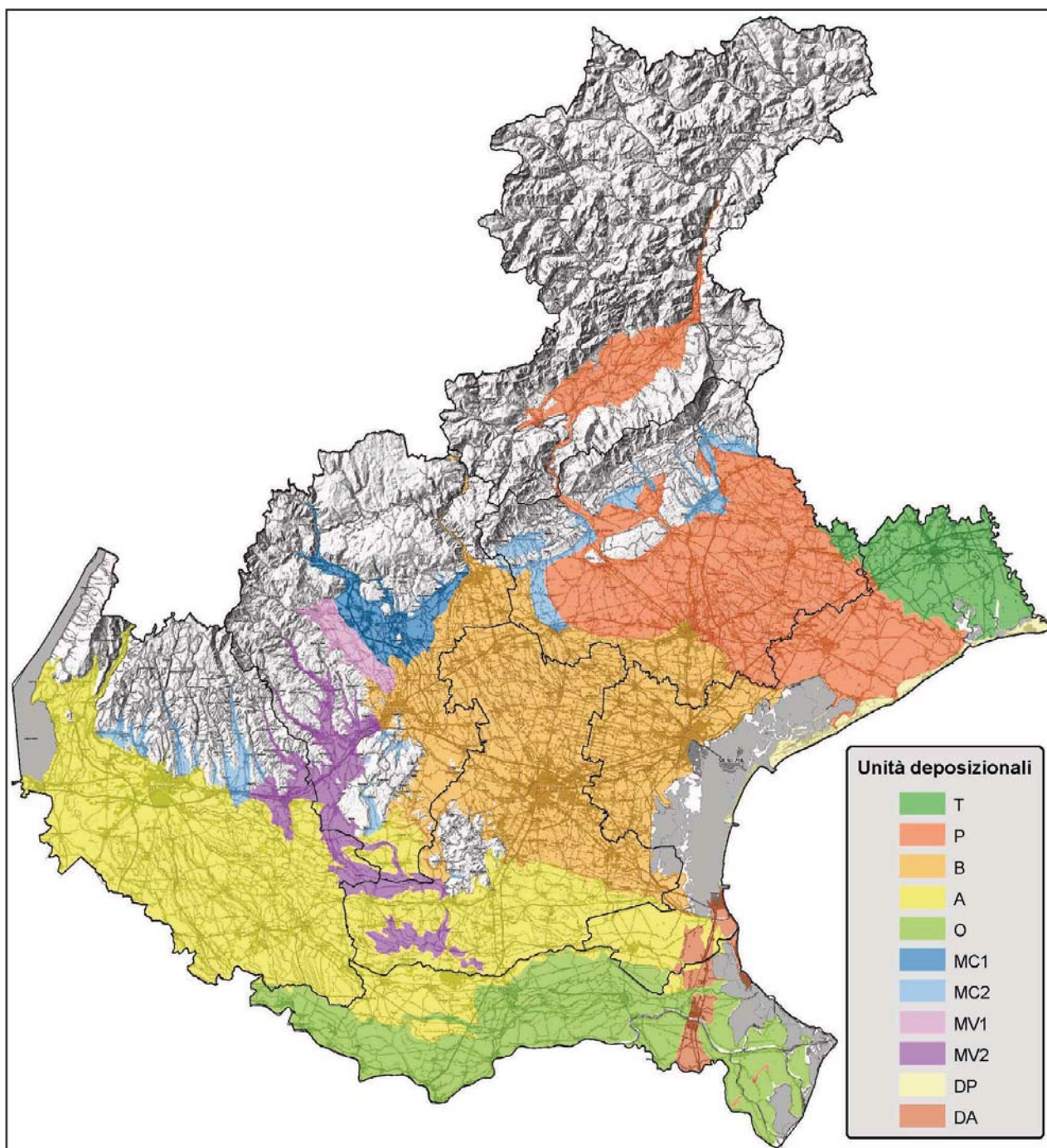


Figura 3.2: Unità deposizionali individuate nel territorio di pianura. T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

## Campionamento

I siti di campionamento sono stati individuati all'interno delle unità fisiografiche/deposizionali utilizzando in un primo momento i campioni raccolti nel corso del rilevamento pedologico, realizzato alla scala 1:50.000 per quasi i 2/3 del territorio di pianura e collina e in scala 1:250.000 per tutta l'area montana e il restante territorio. In particolare sono stati utilizzati i campioni provenienti dai profili (figura 3.3) rappresentativi delle principali unità tipologiche di suolo descritte nella carta dei suoli e, dove questi non erano sufficientemente numerosi, da trivellate (figura 3.4) appositamente eseguite e descritte. La non uniforme distribuzione dei punti campionati è giustificata dalla diversa densità di osservazioni disponibili, maggiore nelle aree cartografate alla scala 1:50.000 e minore nella restante superficie. Nella scelta dei siti di campionamento si è inoltre tenuto in considerazione l'uso del suolo, scegliendo cioè siti ad uso agricolo, avendo cura di evitare zone contaminate o troppo vicine a potenziali



Figura 3.3: Trincea scavata per la descrizione del profilo di suolo

fonti inquinanti (discariche, cave, grandi vie di comunicazione) e siti che presentavano evidenti tracce di rimaneggiamento o di intervento antropico.

Per la descrizione delle osservazioni è stato utilizzato il “Manuale per la descrizione del suolo” (ARPAV, 2004 e versioni successive) e la relativa scheda di descrizione. Tutte le osservazioni sono inserite in una banca dati informatizzata e sono georeferenziate.

La profondità di campionamento è stata scelta in funzione degli orizzonti pedologici, ma con metodologie differenziate tra pianura e montagna. In pianura i campioni per la determinazione del contenuto naturale sono stati prelevati in corrispondenza del primo orizzonte o strato pedologico sotto i 70 cm, ritenendo tale profondità sufficiente per poter escludere qualsiasi eventuale apporto antropico; per la determinazione del contenuto naturale-antropico si è campionato in corrispondenza del primo orizzonte individuato partendo dalla superficie, eliminando i primi 5-10 cm di suolo, fino ad una profondità massima di circa 40-50 cm sempre all'interno dell'orizzonte lavorato. In montagna si è operato in maniera diversa prelevando un campione superficiale dal primo orizzonte pedologico, di spessore variabile, e un secondo campione in corrispondenza del primo orizzonte pedologico sotto i 70 cm quando possibile o, quando il suolo era meno profondo, in corrispondenza dell'orizzonte più profondo campionabile; questo implica che in suoli molto sottili l'orizzonte profondo è stato campionato anche a pochi decimetri



Figura 3.4: Trivellata eseguita con trivella olandese manuale; le carote di terreno estratte vengono posizionate su di un telo per consentire la descrizione degli orizzonti pedologici e il campionamento

di profondità. Il campionamento è stato eseguito in un arco di tempo piuttosto lungo (1998-2009), prevalentemente in occasione del rilevamento pedologico di diverse aree in scala 1:50.000 e 1:25.000 (aree DOC del Piave e dei Colli Euganei, bacino scolante in laguna di Venezia, provincia di Treviso), successivamente con la realizzazione della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 il campionamento è stato esteso alle aree di pianura che erano rimaste scoperte, anche se con una densità inferiore, e alle aree montane e collinari. Campionamenti specifici e spesso a densità superiori sono stati eseguiti in aree dove era necessaria la determinazione del valore di fondo: nell'area contigua al sito d'interesse nazionale di Porto Marghera, nell'area contermina alla laguna di Venezia, in alcuni comuni dell'alto vicentino, nell'area adiacente al sito di interesse nazionale di Mardimago (RO) e infine nell'area interessata dalla costruzione del metanodotto Porto Viro - Cavarzere (figura 3.5).

I campioni analizzati e utilizzati per il presente lavoro sono stati complessivamente 2393, di cui 1363 superficiali e 1030 profondi. In pianura ricadono 1119 campioni superficiali e 835 profondi, mentre nell'ambiente montano-collinare 244 superficiali e 195 profondi. Il numero di campioni analizzati e disponibili in banca dati in realtà è superiore,

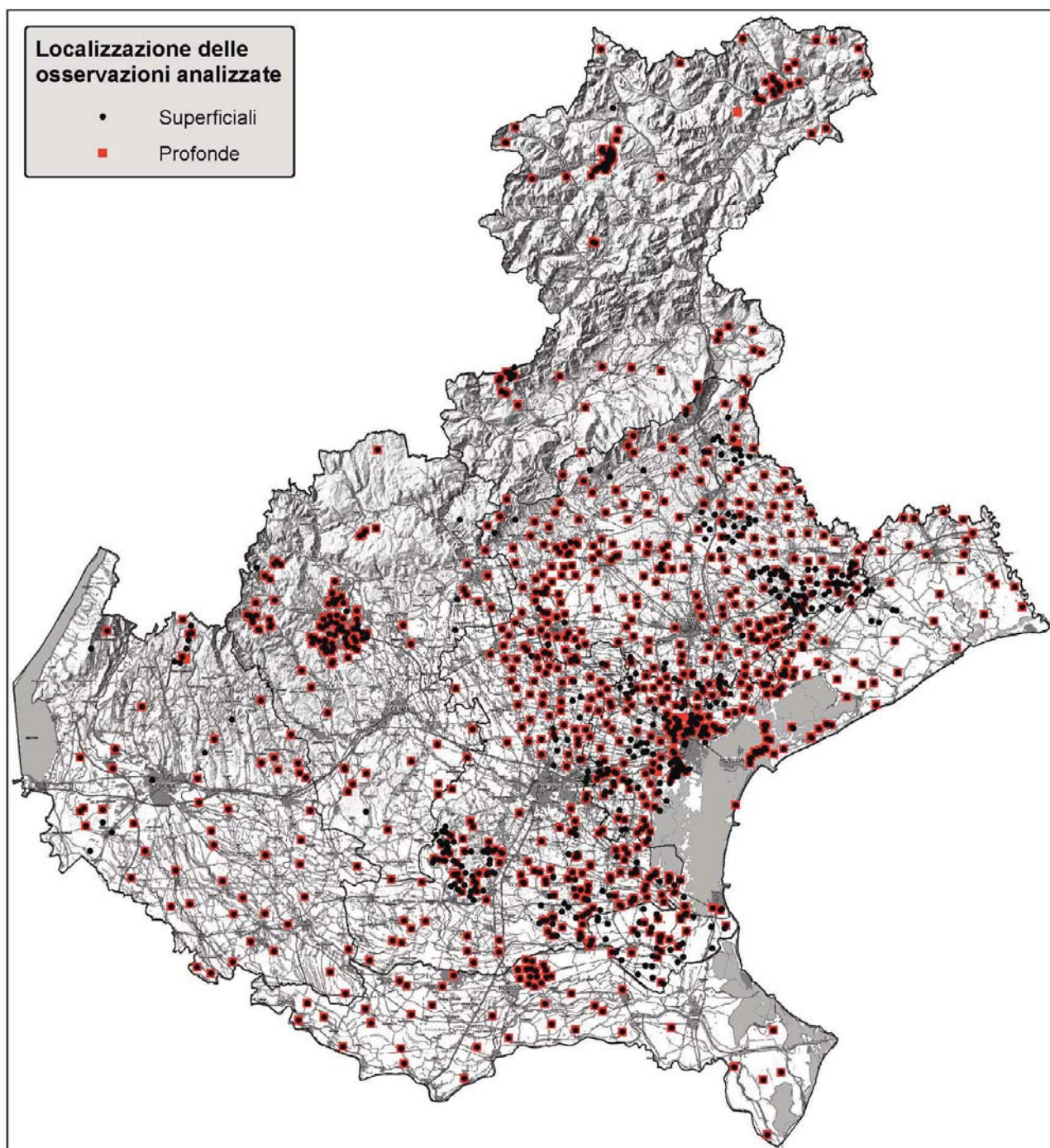


Figura 3.5: Localizzazione dei punti di campionamento per il contenuto in metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

perché per molti profili, in particolar modo nell'area montana e prealpina, sono stati analizzati tutti gli orizzonti descritti. La densità di campionamento finale negli orizzonti superficiali è stata di 0,075 oss/km<sup>2</sup> per tutto il territorio regionale, che corrispondono a 0,093 oss./km<sup>2</sup> per l'area di pianura e 0,041, per il territorio collinare e montano.

## Determinazione in laboratorio

Le determinazioni analitiche sono state effettuate presso il laboratorio ARPAV del Servizio Laboratori di Treviso che ha operato dal 1998 al 2009 presso la sede di Castelfranco Veneto, utilizzando metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale ed eseguite sulla frazione granulometrica inferiore ai 2 mm (terra fine). La possibilità di eseguire tutte le analisi presso il medesimo laboratorio, accreditato ai sensi della norma UNI EN ISO 17025 e assoggettato in modo continuativo ad una procedura di controllo dei risultati di analisi per mezzo della partecipazione ad un circuito di interconfronto internazionale (WEPAL), ha costituito la principale garanzia per l'affidabilità dei risultati ottenuti in un consistente arco temporale (10 anni circa).

Prima dell'analisi tutti i campioni sono stati essiccati all'aria e setacciati avendo cura di non introdurre, in alcuna fase del trattamento, contaminazioni da oggetti metallici. Le metodiche analitiche utilizzate per la maggior parte dei parametri sono quelle individuate dal D.M. del 13 settembre 1999 "Metodi ufficiali di analisi chimica sul suolo", e ad integrazione le metodiche USEPA ed ISO (tabella 3.1). Al termine delle analisi 300 g circa di ciascun campione sono stati archiviati in modo da poter essere successivamente rianalizzati. I metalli oggetto di determinazione sono antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, rame, mercurio, nichel, piombo, selenio, stagno, vanadio, zinco; per misurarne la concentrazione nel suolo è stata eseguita la determinazione degli elementi in forma "totale" (o *pseudo-total* secondo la terminologia anglosassone) cioè quelli presenti nella frazione estraibile. Per una migliore comprensione dei risultati relativi ai metalli, qualora non fosse già prevista l'analisi nell'ambito di indagini pedologiche, sono stati analizzati anche alcuni parametri del suolo che sono strettamente connessi con il comportamento chimico dei metalli pesanti e con la loro biodisponibilità in particolare:

- tessitura (le argille presenti nei suoli possono infatti determinare fenomeni di adsorbimento dei metalli);
- pH (le variazioni di pH influenzano la solubilità dei metalli);
- sostanza organica (la sostanza organica, come le argille, può influire sui processi di adsorbimento);
- capacità di scambio cationico (modifica e può influenzare i processi di adsorbimento);
- calcare totale.

DETERMINAZIONE	METODO	RIFERIMENTO
pH in acqua	metodo potenziometrico con rapporto suolo-acqua 1:2,5	DM 13.9.99 Met. III.1
Conducibilità elettrica	determinazione in estratto acquoso con rapporto suolo-acqua 1:2	DM 13.9.99 Met. IV.1
Carbonio organico	metodo di Walkley-Black: ossidazione con bicromato di potassio e analisi in automatico con spettrofotometro UV/VIS	UNICHIM M.U. 775/88
C.S.C.	estrazione con bario cloruro + TEA a pH 8,1	DM 13.9.99 Met. XIII.2
Calcare totale	metodo gasvolumetrico	DM 13.9.99 Met. V.1
Granulometria	per sedimentazione previa dispersione in sodio esametafosfato; frazionamento in sabbia (da 2 a 0,05 mm), limo (da 0,05 a 0,002 mm) e argilla (<0,002 mm).	DM 13.9.99 Met. IV integrato da DM 25.03.2002 Met. II.5
Berillio, Cadmio, Cobalto, Cromo, Rame, Nichel, Piombo, Vanadio, Zinco, Ferro, Manganese totali	mineralizzazione con aqua regia; lettura all'ICP con camera di Scott	DM 13.09.99 Met. XI.1 integrato dal DM 25.03.2002
Arsenico totale	mineralizzazione con aqua regia e derivatizzazione con soluzione riducente; lettura all'ICP con sistema idruri	EPA 7473
Antimonio totale	mineralizzazione con aqua regia e derivatizzazione con soluzione riducente; lettura all'ICP con sistema idruri	EPA 3015 e EPA 7062
Selenio, Stagno totali	mineralizzazione con aqua regia; lettura all'ICP con sistema idruri	Metodo interno
Mercurio totale	analisi per volatilizzazione sul t.q. con analizzatore AMA	Metodo interno

Tabella 3.1: Elenco dei metodi utilizzati dal laboratorio ARPAV di Treviso per la determinazione dei metalli pesanti e di alcuni parametri relativi al suolo

## Elaborazione dei dati

L'elaborazione statistica dei dati è stata condotta inizialmente sull'intero dataset, per una prima stima dell'andamento delle concentrazioni, successivamente per ciascuna unità deposizionale/fisiografica. Tutte le elaborazioni sono state eseguite con il programma Statistica, versione 8.0. Il numero di osservazioni all'interno delle unità è variabile, poiché le unità ed il numero relativo di siti sono stati stabiliti a tavolino ma poi perfezionati nel corso del rilevamento e durante l'elaborazione dei dati; per alcune unità, in particolar modo nell'area montana, il numero di dati a disposizione è risultato essere inferiore a 30, numero consigliato nella norma ISO 19258/2005 per la determinazione dei valori di fondo, ma comunque sufficiente per un'elaborazione statistica. Le elaborazioni all'interno di queste unità danno però soltanto una prima idea dell'andamento dei dati, con una probabilità di errore elevata, e per questo rimangono necessari ulteriori approfondimenti. Le unità con meno di 5 dati analitici sono state escluse dalle elaborazioni eseguite ai fini del presente lavoro. I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni prelevati dagli orizzonti superficiali sono stati elaborati separatamente da quelli relativi agli orizzonti profondi in quanto i due insiemi di dati costituiscono popolazioni diverse, l'una rappresentativa del valore di fondo naturale-antropico e l'altra del valore di fondo naturale o pedo-geochimico (MiPAF, 2007).

Sui dati sono state eseguite alcune elaborazioni di statistica descrittiva per ciascun elemento, mantenendo distinti i valori degli orizzonti superficiali da quelli profondi; per ogni variabile sono stati determinati media, mediana, minimo, massimo, percentili (5°, 25°, 75°, 90° e 95°), deviazione standard, errore standard, coefficienti di asimmetria (*skewness*) e di curtosi (*kurtosis*), test per la normalità.

Per alcuni metalli il numero di valori "non detect", ovvero a concentrazioni al di sotto del limite di misura (*Quantitation Limit*) è molto rilevante (es. cadmio e mercurio). Tale valore può essere definito come il livello più basso al quale una sostanza chimica può essere misurata con precisione, generalmente pari al limite di rilevabilità (*Detection Limit*) dello strumento moltiplicato per un fattore compreso fra tre e cinque. In base alle indicazioni di letteratura, in particolare del protocollo APAT per la determinazione dei valori di fondo dei metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale (APAT-ISS, 2006), i dati sono stati trattati utilizzando il metodo della sostituzione semplice ("Simple Substitution Method"), assegnando ai "non detect" un valore pari alla metà del *Quantitation Limit*. Quando il numero dei "non detect" è superiore al 15% del dataset, media e deviazione standard non sono idonee a descrivere la popolazione, pertanto i dati sono stati trattati utilizzando metodi non parametrici nel confronto tra gruppi ed è stata impiegata la mediana come parametro descrittore (Soliani, 2003). Nel testo il termine "limite di rilevabilità" viene utilizzato nell'accezione d'uso comune per indicare il valore espresso dal laboratorio nel rapporto di prova che indica il valore minimo determinabile.

Per ciascun gruppo di dati è stato verificato se la distribuzione era normale o gaussiana con i test di Kolmogorov-Smirnov e di Lilliefords (figura 3.6 e figura 3.7) e, in caso negativo, è stata effettuata la trasformazione dei dati scegliendo quella più appropriata con il metodo di Box-Cox (Soliani, 2003; figura 3.8). Sui dati, tal quali o trasformati a seconda dei casi, è stata eseguita la ricerca di eventuali *outliers*, che possono essere definiti come dei valori all'interno di un dataset che non sono rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso, perché sono quantitativamente in numero molto ridotto e qualitativamente assumono dei valori molto grandi o molto piccoli rispetto al resto del dataset (APAT-ISS, 2006). Gli *outliers* sono stati identificati utilizzando i grafici chiamati "box and whisker plot" (figura 3.9), a scatola e baffi, come suggerito dal documento ISO 19258 (2005); questi grafici riportano nella scatola la distribuzione dei dati tra il 25° e il 75° percentile, visualizzando cioè il 50% dei dati, e al suo interno la mediana; i baffi vanno dal 25° e 75° percentile rispettivamente fino al valore pari a una volta e mezzo l'intervallo interquartile (che è la differenza tra il 25° e il 75° percentile): i valori che ricadono al di fuori dei baffi sono identificati come *outliers*. La presenza di outliers è stata valutata di volta in volta per comprendere il significato di questi valori anomali ed eventualmente escluderli dalla determinazione del valore di fondo. Dal momento che il dataset era stato validato in precedenza, escludendo valori derivanti da errori di trascrizione, di codifica dei dati o di strumentazione, la presenza di valori outliers è riconducibile o a fenomeni di inquinamento puntuale oppure alla presenza di materiali parentali diversi da quelli dell'unità, deposizionale o fisiografica, in esame. I primi sono stati senz'altro esclusi dall'elaborazione mentre i secondi sono stati eliminati soltanto quando considerati dei veri "intrusi", spesso posti al confine tra due diverse unità.

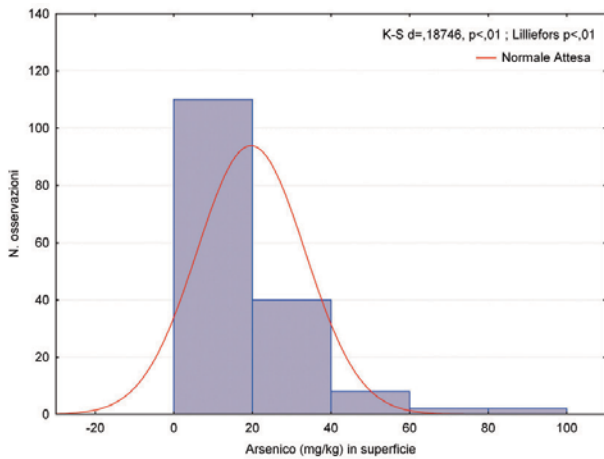


Figura 3.6: Istogramma di frequenza dell'arsenico negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale dell'Adige

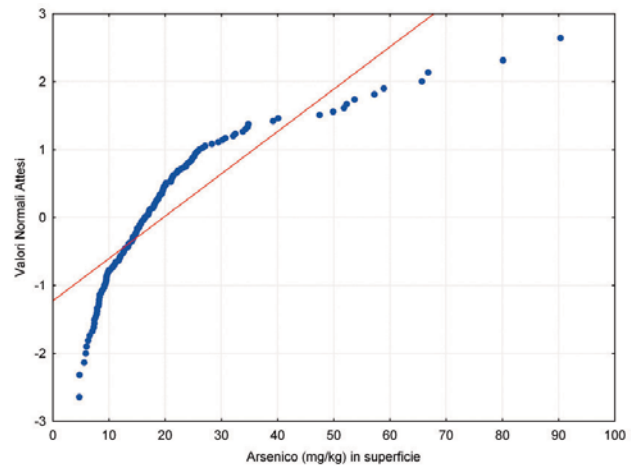


Figura 3.7: Distribuzione cumulativa di frequenza osservata rispetto ai valori normali teorici (normal probability plot) dell'arsenico negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale dell'Adige

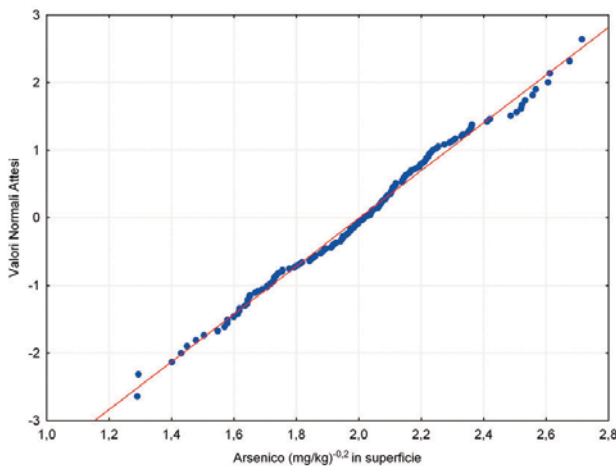


Figura 3.8: Distribuzione cumulativa di frequenza osservata rispetto ai valori normali teorici (normal probability plot) dell'arsenico dopo trasformazione di Box-Cox negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale dell'Adige

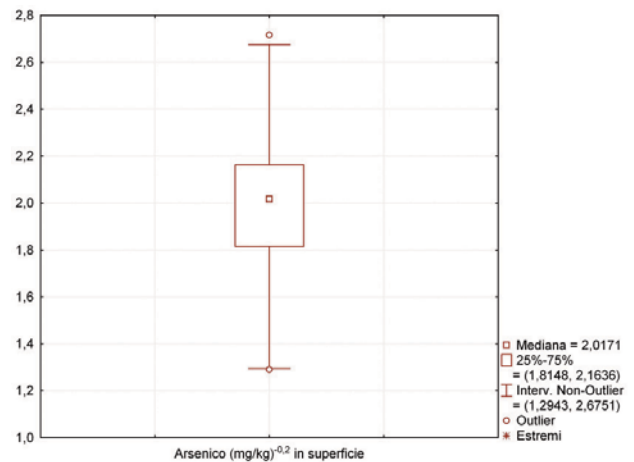


Figura 3.9: Grafico "box and whiskers" dell'arsenico dopo trasformazione di Box-Cox negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale dell'Adige; i pallini individuano gli outliers

Per ogni elemento in ciascuna unità sono inoltre state testate le correlazioni (correlazione parametrica di Pearson e non parametrica di Spearman) con i parametri principali del suolo, come il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, il calcare totale e il pH, e con gli altri metalli, utili nell'individuazione di eventuali associazioni dovute al materiale parentale o al comportamento geochimico oppure ad una fonte di apporto esogeno.

## Determinazione dei valori di fondo

Una volta eliminati gli eventuali *outliers* per ogni metallo è stato calcolato il valore di fondo, che corrisponde al valore del 95° percentile all'interno di ciascuna unità fisiografica/deposizionale, in linea con quanto previsto nel manuale APAT (2006). Per poter distinguere tra valore di fondo naturale-antropico e valore di fondo naturale o pedo-geochimico (MIPAF, 2007) sono stati tenuti distinti i valori delle concentrazioni negli orizzonti superficiali e profondi (es. vedi tabelle del capitolo 4), in modo tale da conservare le informazioni relative alle diverse profondità. Per una semplificazione a livello operativo, per ogni metallo e metalloide, si è scelto però di fornire un unico valore per ciascuna unità, riportato nel capitolo 5 (tabella 5.1), corrispondente al valore più elevato tra il fondo naturale-antropico e quello pedo-geochimico, così come previsto anche dalla DGRV 464/2010.

Si ricorda che i valori di fondo proposti nel presente volume, come già affermato nel capitolo relativo alla normativa, sono riferiti alla sola frazione fine inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto previsto

dal D.Lgs. 152/2006 che prevede di esprimere le concentrazioni riferendole alla totalità dei materiali secchi comprensiva anche della frazione inferiore a 2 cm dello scheletro. Questo non determina alcuna differenza dove lo scheletro è assente, come le aree di bassa pianura, mentre in alta pianura, ma anche in area collinare o montana, i valori di fondo calcolati potrebbero ridursi, tenendo in considerazione una parte dello scheletro, anche del 30%. A titolo indicativo nella figura 3.10 viene riportata la distribuzione sul territorio regionale dei suoli classificati in base alla percentuale di scheletro totale presente nel primo metro di suolo, espresso in volume, mentre la figura 3.11 mostra la distribuzione regionale dello scheletro con diametro inferiore a 2 cm.

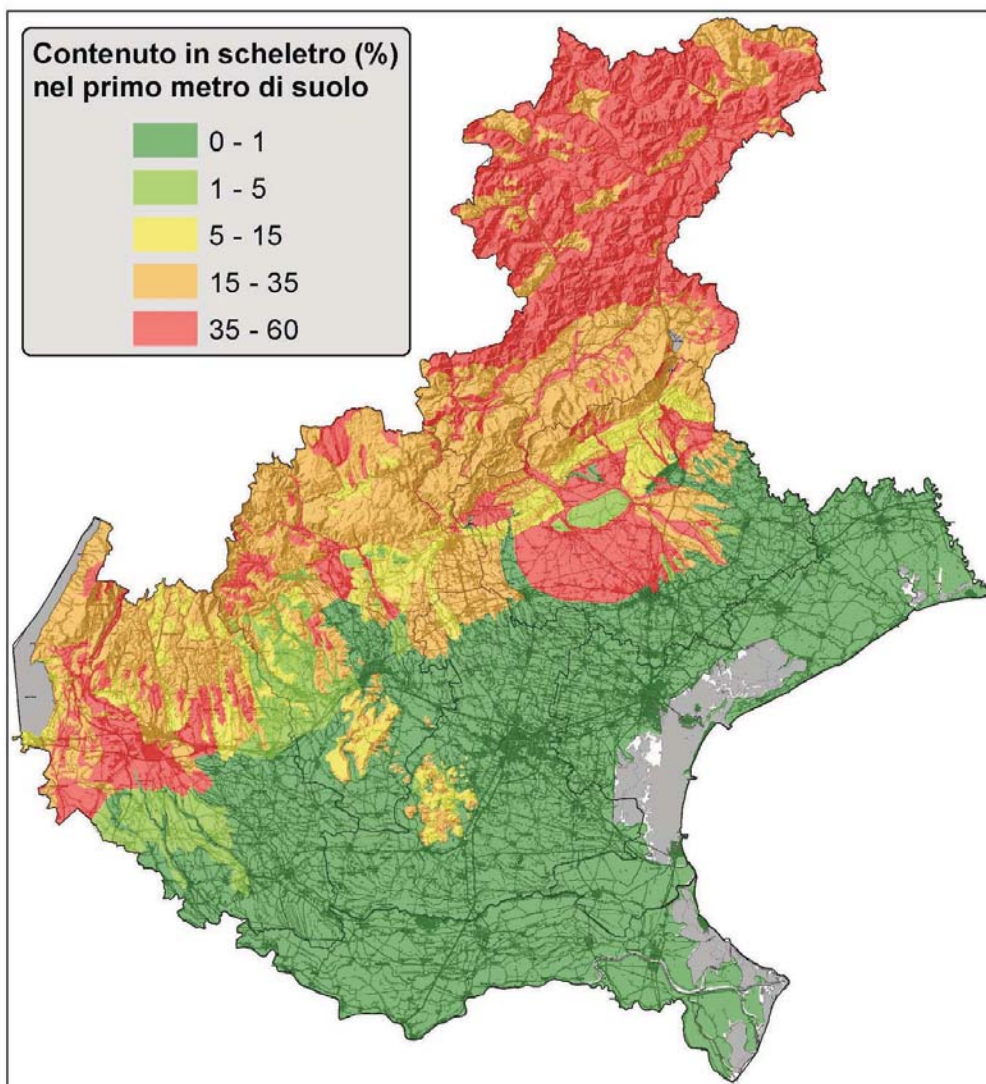


Figura 3.10: Presenza di scheletro, espressa in percentuale in volume, nel primo metro di suolo



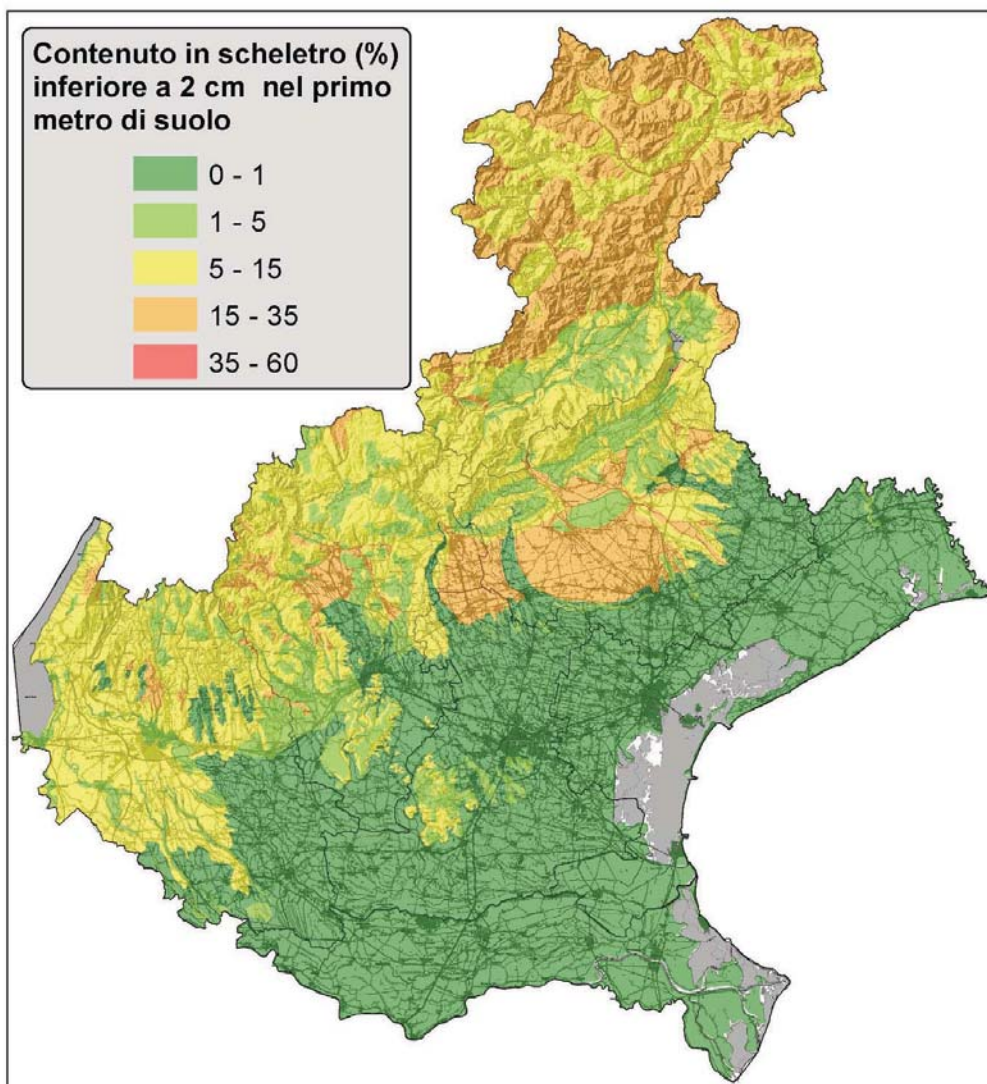


Figura 3.11: Presenza di scheletro inferiore ai 2 cm, come richiesto dal D.Lgs. 152/2006, espressa in percentuale in volume, nel primo metro di suolo

## Elaborazione cartografica

I valori di fondo determinati per ciascuna unità fisiografica/deposizionale sono stati rappresentati in cartografie specifiche per ciascun metallo, alle due profondità, e sono riportate all'interno dei paragrafi specifici (vedi come esempio la figura 3.12); in queste carte i valori sono raffigurati in quattro classi modulate sulla concentrazione soglia di contaminazione, prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs 152/2006 (e s.m.i.). Delle quattro classi due, di colore verde, rappresentano i valori al di sotto della soglia e due, di colore rosso, quelli al di sopra.

Verrà realizzata anche una cartografia ad una scala di maggior dettaglio, scaricabile come file pdf dal sito internet di ARPAV, alla sezione Suolo, avente come base cartografica la carta tecnica regionale, utile per l'identificazione precisa dei limiti delle varie unità.

Per ciascun metallo è stata realizzata inoltre una carta del fattore di arricchimento superficiale (figura 3.13) in cui viene visualizzato il rapporto tra i valori mediani dell'elemento in superficie e in profondità, che può essere utilizzato come indicatore della presenza di contaminazione. L'arricchimento superficiale può verificarsi infatti a causa dei processi pedogenetici naturali, ma in questo caso raramente supera il valore di 2 o 3, valori invece riscontrabili nel caso in cui gli apporti siano di origine antropica.

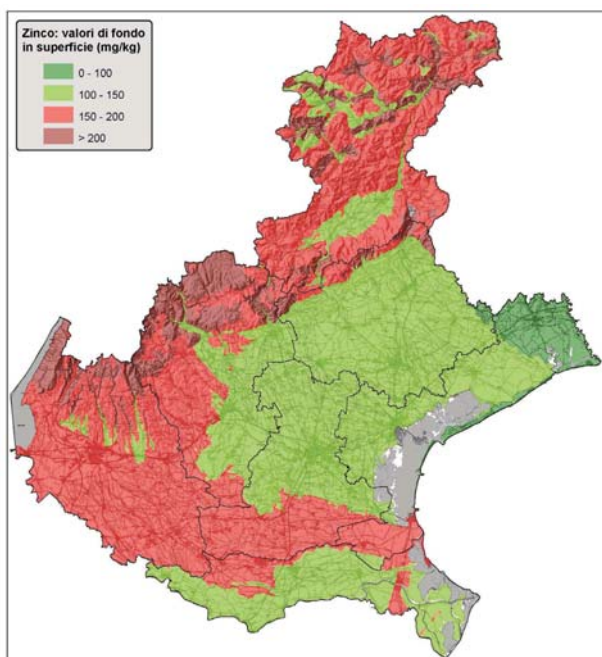


Figura 3.12: Esempio delle elaborazioni cartografiche prodotte: valore di fondo dello zinco negli orizzonti di superficie. In tonalità rosse i valori di fondo superiori alla concentrazione soglia di contaminazione prevista dal D.Lgs. 152/2006

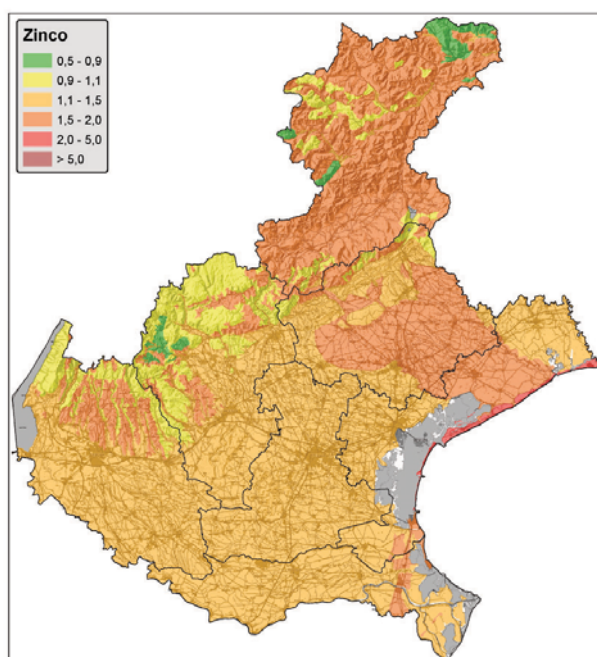


Figura 3.13: Esempio delle elaborazioni cartografiche prodotte: fattore di arricchimento dello zinco, rappresentato dal rapporto tra il contenuto mediano di zinco in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale

# 4

## Il contenuto di metalli e metalloidi nei suoli del Veneto



I dati campionati e analizzati sono stati elaborati su base statistica e cartografica prima utilizzando i dati dell'intero dataset e quindi suddividendo le osservazioni in base alle unità fisiografiche e deposizionali in cui ricadevano i punti di prelievo; sono stati poi definiti, per ogni unità, il valore di fondo naturale-antropico e quello naturale per ognuno dei 14 elementi presi in considerazione nel presente lavoro.

### Analisi delle variabili

Nelle tabelle 4.1 e 4.2 sono riportate le statistiche descrittive dell'intero dataset, suddiviso in orizzonti superficiali e profondi, senza esclusione degli *outliers*.

Il numero di campioni è molto variabile a seconda dei diversi metalli: per cadmio, cobalto, cromo, mercurio, nichel, piombo, rame e zinco sono disponibili oltre 1000 orizzonti analizzati sia in superficie che in profondità. All'opposto, con il numero più basso di campioni, troviamo berillio, selenio, stagno e vanadio, per i quali sono stati analizzati meno di 600 campioni.

I valori medi ricadono negli intervalli di concentrazione riscontrabili nei suoli di varie parti del mondo, riportati nella tabella 2.1; prendendo come riferimento le concentrazioni soglia di contaminazione del D.Lgs. 152/2006 per i siti a verde pubblico, privato e residenziale (colonna A), solo lo stagno presenta mediana e media superiori, mentre altri elementi presentano valori del 95° percentile superiori ai limiti di legge: arsenico, cobalto e vanadio ad entrambe le profondità indagate, rame e zinco solo nell'orizzonte di superficie.

Nelle tabelle viene anche riportata la percentuale di superamenti delle concentrazioni soglia di contaminazione del D.Lgs. 152/2006 (colonne A e B) e dei limiti previsti per lo spandimento di fanghi di depurazione del D.Lgs. 99/1992. Il metallo che più frequentemente supera i limiti di colonna A del D.Lgs.152/2006 è ancora lo stagno per il quale la quasi la totalità dei campioni superficiali (96%) e oltre l'80% di quelli profondi è superiore al limite; non si osserva invece alcun superamento per la colonna B (siti ad uso commerciale e industriale). Alcuni elementi, come rame e zinco, mostrano molti superamenti in superficie (7-8% dei campioni), meno numerosi in profondità (1-2%). Altri metalli presentano superamenti ad entrambe le profondità: sono, nell'ordine, arsenico, vanadio, cobalto e berillio.

Prendendo come riferimento la concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B), i superamenti sono molto rari: si osservano per arsenico, mercurio, rame, cromo e piombo (tra 0,1 e 1,2%), ai quali si aggiungono, solo in profondità, antimonio e vanadio.

Rispetto al D.Lgs. 99/1992 circa il 10% dei campioni sono superiori al limite previsto per nichel, rame e cromo.

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
N dati	764	1196	572	1363	1306	1363	1217	1363	1363	1320	558	558	572	1320
Media	1,06	15,1	1,07	0,47	12,4	49,9	0,27	37,6	35,7	54,9	0,28	<b>3,57</b>	62,5	95,6
Mediana	0,73	13	1,0	0,25	11	39	0,07	27	27	40	0,24	<b>2,4</b>	55	90
Dev. Std	1,58	10,4	0,47	0,63	7,2	40,0	3,71	31,0	65,0	53,3	0,22	6,34	32,8	41,6
Minimo	0,10	1,1	0,10	0,09	0,50	2,5	0,03	1,0	2,5	2,5	0,10	0,40	11	10
Massimo	23	97	3,4	14	61	820	127	337	1588	710	1,5	87	210	510
95° percentile	2,6	<b>33</b>	1,9	1,0	<b>23</b>	120	0,41	101	71	<b>150</b>	0,71	<b>6,7</b>	<b>140</b>	<b>167</b>
% superamenti D.Lgs 152/2006 col A	0,5	24,2	3,8	1,0	8,0	1,7	2,1	1,8	2,6	7,4	0,0	96,4	12,4	8,0
% superamenti D.Lgs 152/2006 col B	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
% superamenti D.Lgs 99/1992	*	*	*	2,2	*	8,7	1,9	13,5	2,6	9,9	*	*	*	0,3

Tabella 4.1: Statistica descrittiva di tutti i campioni analizzati: orizzonti superficiali. Nelle ultime tre righe la percentuale di campioni superiori ai limiti di legge.\* metallo non previsto dalla normativa

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
N dati	811	933	551	1029	1008	1029	934	1028	1028	1018	536	536	551	1020
Media	0,84	15,7	0,97	0,40	12,0	48,8	0,11	40,2	20,7	27,3	0,20	<b>2,55</b>	55,4	72,3
Mediana	0,52	11	0,93	0,25	10	35	0,03	27	15	23	0,10	<b>1,8</b>	46	69
Dev. Std	2,07	15,2	0,59	0,58	8,6	41,2	0,57	36,7	36,8	26,4	0,20	4,95	36,7	37,6
Minimo	0,10	0,40	0,10	0,22	0,50	2,5	0,03	1,0	2	2,5	0,10	0,10	5,0	9,2
Massimo	39	169	3,3	12	79	330	12	413	740	591	1,81	87,2	290	375
95° percentile	2,1	<b>39</b>	2,0	0,93	<b>26</b>	139	0,25	118	45	59	0,56	<b>4,6</b>	<b>130</b>	136
% superamenti D.Lgs 152/2006 col A	0,5	26,6	4,9	0,9	10,3	3,0	1,4	4,2	1,2	0,7	0,0	81,7	12,3	2,4
% superamenti D.Lgs 152/2006 col B	0,2	2,6	0,0	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0

Tabella 4.2: Statistica descrittiva di tutti i campioni analizzati: orizzonti profondi. Nelle ultime due righe la percentuale di campioni superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione

Nelle tabelle 4.3 e 4.4 sono riportate le statistiche descrittive per i soli suoli di pianura ma, a differenza di quanto presentato nelle tabelle precedenti, dal dataset sono stati esclusi tutti gli *outliers* individuati grazie alle elaborazioni statistiche effettuate sulle diverse unità fisiografiche e deposizionali.

Come visto per la totalità dei dati, soltanto lo stagno supera con i valori di media e mediana la concentrazione soglia di contaminazione del D.Lgs. 152/2006 (colonna A). Superamenti con il 95° percentile si osservano invece per arsenico, vanadio e rame, quest'ultimo solo in superficie.

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
N dati	617	1018	462	1118	1058	1111	1037	1102	1088	1056	461	459	462	1040
Media	0,91	15,6	1,03	0,42	11,2	45,9	0,17	35,2	30,8	54,3	0,25	<b>3,68</b>	57,0	90,6
Mediana	0,71	14	1,0	0,25	11	36	0,07	26	25	41	0,22	<b>2,5</b>	52	88
Dev. Std	0,65	9,7	0,44	0,33	5,1	31,0	0,77	27,1	42,5	45,1	0,19	6,63	26,7	31,8
Minimo	0,10	1,7	0,10	0,25	1,1	5,4	0,03	1,0	2,5	2,5	0,10	0,72	11	10
Massimo	6,3	80	3,0	6,5	49	180	21	180	730	373	1,5	87	190	220
95° percentile	2,2	<b>34</b>	1,8	0,89	18	112	0,41	99	57	<b>144</b>	0,63	<b>6,8</b>	<b>105</b>	149

Tabella 4.3: Statistica descrittiva per i campioni di pianura: orizzonti superficiali

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
N dati	669	784	458	823	813	822	803	807	806	797	461	458	460	813
Media	0,69	15,7	0,92	0,33	10,4	44,0	0,12	37	20	25	0,19	<b>2,7</b>	50	67,5
Mediana	0,52	12	0,91	0,25	9,8	32	0,03	26	14	22	0,10	<b>1,9</b>	45	65
Dev. Std	0,57	12,5	0,54	0,19	5,8	36,1	0,62	31	40	27	0,21	5,3	28	31,8
Minimo	0,10	1,4	0,10	0,25	0,50	2,5	0,03	1,0	3	2,5	0,10	0,10	5,0	10
Massimo	5,4	103	2,9	1,5	52	190	12	160	740	591	1,8	87	210	200
95° percentile	1,8	<b>39</b>	1,8	0,80	19	122	0,23	109	39	47	0,57	<b>4,7</b>	<b>99</b>	120

Tabella 4.4: Statistica descrittiva per i campioni di pianura: orizzonti profondi

In figura 4.1 è riportato un confronto grafico tra le concentrazioni superficiali, espresse in scala logaritmica, nei suoli di pianura del Veneto e quelle di Piemonte (ARPAP, 2003) e Lombardia (ERSAF, 2007). Sono evidenti i valori più elevati in Veneto di zinco e rame, in parte di origine antropica, apportati, il primo per lo più con le concimazioni organiche e il secondo con i trattamenti antiparassitari ai vigneti; sono evidenti anche i valori più bassi, rispetto al Piemonte, di cadmio e cromo, quest'ultimo di probabile origine naturale perché presente nelle rocce ultramafiche, comuni in Piemonte.

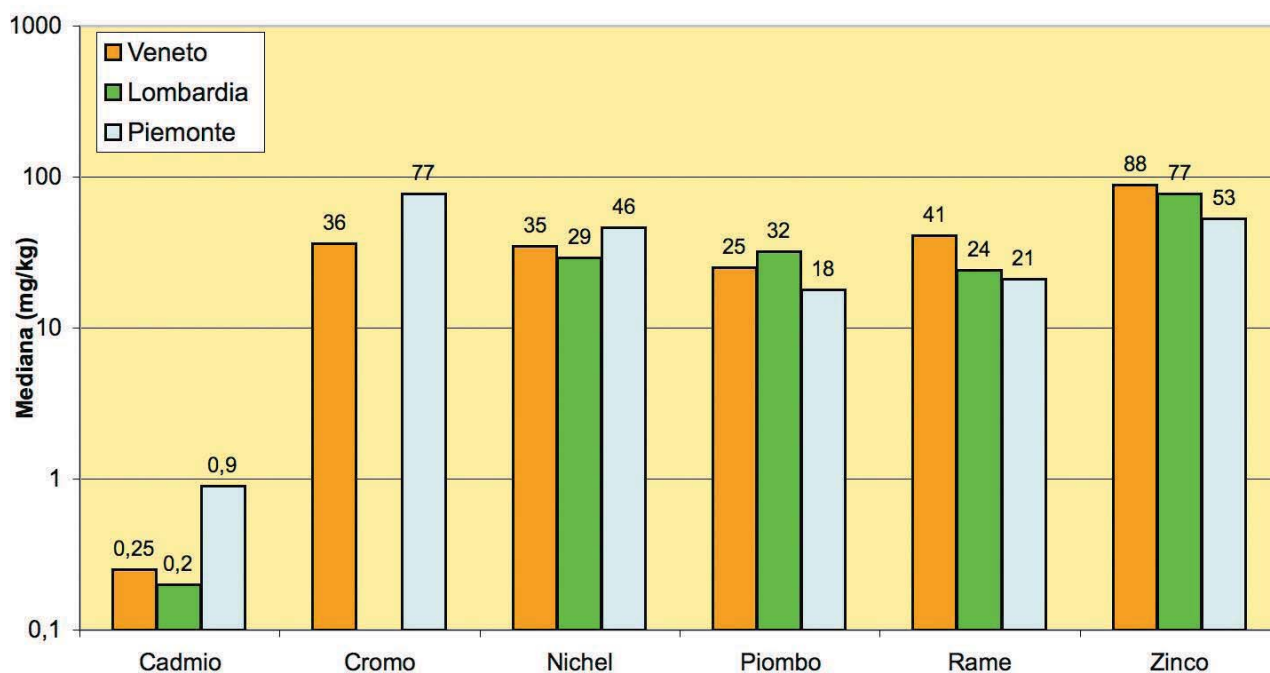


Figura 4.1: Confronto su scala logaritmica tra le concentrazioni medie dei metalli pesanti nell'orizzonte superficiale dei suoli del Veneto con i dati relativi alle regioni Lombardia e Piemonte (area di pianura)

Nelle tabelle 4.5 e 4.6 sono riportati i dati per i suoli della zona montana e collinare: anche in quest'area solo lo stagno presenta media e mediana sempre superiori alla concentrazione soglia di contaminazione del D.Lgs. 152/2006 (colonna A), mentre, per quanto riguarda il 95° percentile, sono più numerosi i superamenti rispetto alla pianura: a rame (solo in superficie anche in questo caso), arsenico e vanadio si aggiungono berillio, cobalto e zinco. Va segnalato anche il valore medio del vanadio in superficie (86,7 mg/kg) molto vicino alla concentrazione soglia di contaminazione.

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
N dati	119	156	99	237	236	241	167	240	243	232	84	87	99	243
Media	1,01	10,0	1,24	0,58	17,2	64,2	0,13	44,2	42,3	47,2	0,41	<b>2,24</b>	86,7	104,3
Mediana	0,89	8,8	1,2	0,25	16	54	0,11	35	38	36	0,36	<b>2,1</b>	72	100
Dev. Std	0,55	6,8	0,47	0,58	11,1	39,3	0,10	33,5	26,7	47,7	0,24	0,81	44,3	43,3
Minimo	0,23	1,1	0,50	0,25	1,2	8,4	0,03	4,2	3,6	3,7	0,10	0,35	18	19
Massimo	3,4	31	2,8	4,2	61	211	0,69	212	170	430	1,3	5,6	210	300
95° percentile	2,1	<b>26</b>	<b>2,2</b>	1,8	<b>45</b>	<b>150</b>	0,29	110	96	<b>120</b>	0,85	<b>3,5</b>	<b>180</b>	<b>186</b>

Tabella 4.5: Statistica descrittiva per i campioni di montagna e collina: orizzonti superficiali

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
N dati	110	116	87	185	184	189	124	186	192	190	73	73	85	192
Media	0,71	9,0	1,24	0,42	18,0	63,4	0,09	48,8	21,4	33,2	0,23	<b>1,70</b>	77,2	89,8
Mediana	0,55	7,4	1,1	0,25	15	53	0,06	37	20	27	0,21	<b>1,5</b>	63	85
Dev. Std	0,10	0,4	0,10	0,25	0,5	5,0	0,03	2,4	2,4	2,5	0,10	0,10	8,9	9,2
Minimo	0,60	6,1	0,70	0,37	13	44	0,10	38	14	20	0,16	1,0	51	42
Massimo	3,6	33	3,3	3,0	79	260	0,89	195	67	99	0,96	4,5	220	265
95° percentile	1,87	<b>20</b>	<b>2,6</b>	1,2	<b>41</b>	<b>157</b>	0,24	130	48	75	0,52	<b>3,5</b>	<b>180</b>	<b>160</b>

Tabella 4.6: Statistica descrittiva per i campioni di montagna e collina: orizzonti profondi

In figura 4.2 il confronto, sempre in scala logaritmica, tra i dati dei suoli dell'area montana-collinare e i valori trovati nei suoli del Trentino (Sartori *et al.*, 2004): in Veneto si hanno valori più elevati per cromo, nichel, zinco e rame, quest'ultimo probabilmente apportato con i trattamenti alla vite, coltura presente nell'area collinare, estesa in Veneto, meno nelle aree indagate in Trentino; solo il cadmio ha valori più elevati in Trentino, probabilmente perché qui sono più diffusi i suoli su calcari e calcari marnosi, particolarmente ricchi nell'elemento.

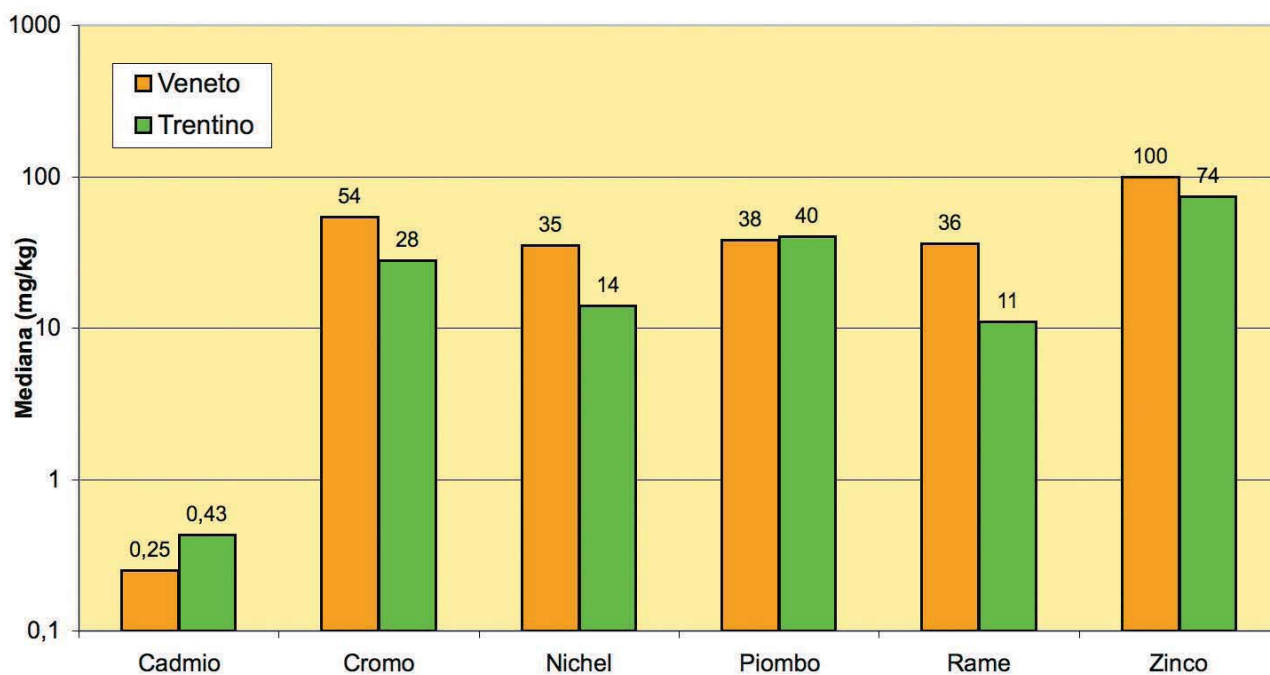


Figura 4.2: Confronto su scala logaritmica tra le concentrazioni medie dei metalli pesanti nell'orizzonte superficiale dei suoli veneti con i dati relativi al Trentino (area di collina e montagna)

Nelle figure 4.3 e 4.4 vengono messe a confronto le mediane dei diversi metalli e metalloidi per la pianura e per l'area montana e collinare: le differenze principali si verificano per cromo, vanadio, piombo, cobalto e nichel, che hanno mediane nettamente superiori in montagna rispetto alla pianura, perché in pianura i sedimenti hanno origine mista, con un conseguente effetto di "diluizione". Da notare che per il piombo, in profondità, le differenze si riducono notevolmente, prova dell'importante apporto di origine antropica in superficie, che in pianura, a causa delle lavorazioni, viene ridistribuito in un volume maggiore. Arsenico, stagno e rame hanno invece mediane più alte in pianura; per il rame questo si verifica solo in superficie a causa della maggiore diffusione dei vigneti in pianura e del loro impatto limitato all'orizzonte lavorato.

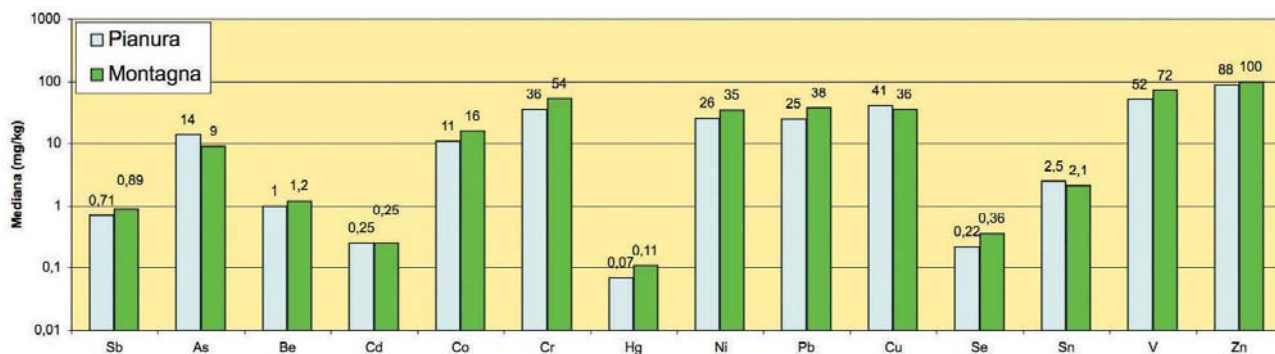


Figura 4.3 Confronto su scala logaritmica tra le concentrazioni mediane dei suoli di pianura e quelle dell'area montana e collinare: orizzonti superficiali

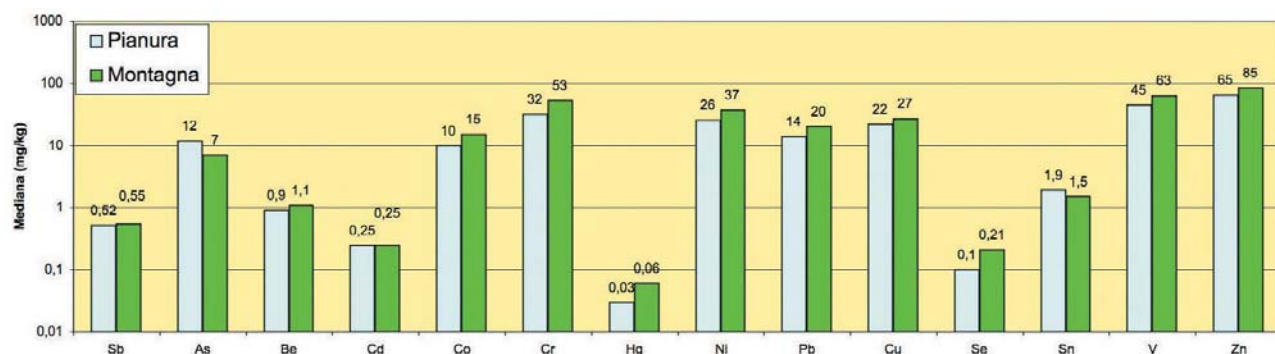


Figura 4.4 Confronto su scala logaritmica tra le concentrazioni mediane dei suoli di pianura e quelle dell'area montana e collinare: orizzonti profondi

In figura 4.5 è rappresentato il fattore di arricchimento (rapporto tra contenuto dell'elemento in superficie e quello in profondità) dei vari metalli nei suoli dei due ambienti, pianura e montagna/collina. Un fattore superiore a 2 è spesso significativo di apporti antropici ed è superato soltanto da mercurio e selenio in pianura, sebbene per questi due elementi il rapporto possa essere falsato dall'elevato numero di valori inferiori al limite di rilevabilità, soprattutto in profondità; un certo arricchimento in superficie (TEF > 1,2) si nota per gli stessi elementi anche in montagna. Antimonio, piombo, rame, stagno hanno un rapporto maggiore di 1,2 in entrambi gli ambienti, mentre lo zinco solo in montagna.

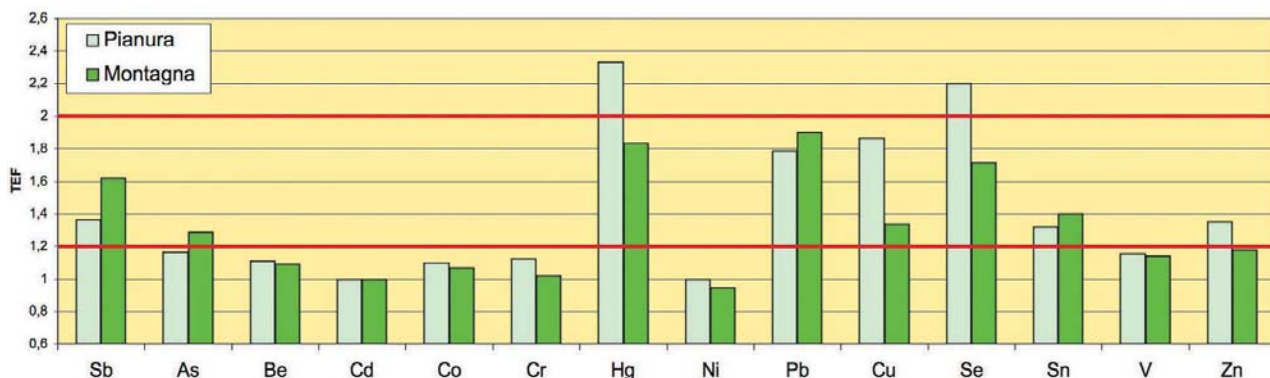


Figura 4.5: Confronto su scala logaritmica tra il fattore di arricchimento superficiale dei suoli di pianura e quelli dell'area montana e collinare.

## Correlazioni tra variabili

Le concentrazioni dei diversi metalli nel suolo dipendono dalla combinazione tra caratteristiche del materiale di partenza, caratteristiche dei suoli che ne influenzano il comportamento e fenomeni di inquinamento diffuso che possono apportare al suolo più metalli. Per questo motivo nei dataset distinti per ambiente (montagna-collina e pianura) e per profondità (superficiali e profondi), depurati dei valori individuati come *outliers*, sono state ricercate eventuali interazioni tra i vari elementi e tra questi e alcuni caratteri del suolo. Una prima idea del comportamento dei vari elementi può essere ricavata dall'analisi della correlazione, strumento che consente però soltanto un confronto a coppie. Per l'individuazione delle relazioni tra più variabili contemporaneamente si è pertanto fatto ricorso a tecniche di statistica multivariata (vedi paragrafo seguente).

Nelle tabelle da 4.7 a 4.10 sono riportate le matrici dei coefficienti di correlazione tra i 14 metalli e tra questi e il pH, il contenuto di carbonio organico, il calcare totale, l'argilla, la sabbia e la capacità di scambio cationico (CSC).

### Pianura

Negli orizzonti superficiali dei suoli di pianura (tabella 4.7) nichel e cromo appaiono fortemente correlati tra loro (coefficiente di correlazione  $r=0,94$ ) e, anche se meno strettamente, con il cobalto; il contenuto di piombo è correlato maggiormente con antimonio ( $r=0,70$ ), zinco e stagno ( $r$  di 0,59 e 0,47 rispettivamente), mentre il rame, fortemente influenzato dagli apporti antropici, non mostra correlazioni con nessun altro elemento; il vanadio sembra essere legato a cobalto e berillio ( $r$  di 0,71 e 0,64), l'arsenico ad antimonio, piombo, berillio, zinco e stagno, ma con correlazioni non particolarmente strette ( $r$  intorno a 0,5). Le correlazioni con il pH sono quasi tutte negative e deboli, pur se significative, così con il carbonio organico: sia il pH che il carbonio nella pianura veneta sono fattori che variano in un intervallo piuttosto stretto per poter evidenziare correlazioni. Per alcuni metalli come berillio, cobalto, cromo, nichel, selenio, vanadio (zinco e antimonio) sono rilevanti le correlazioni positive con l'argilla e negative con la sabbia; per gli stessi elementi sono significativi anche i legami con la CSC.

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Sb	1,00	0,52	0,51	0,20	0,34	0,14	0,42	0,03	0,70	0,09	0,13	0,56	0,44	0,62
As	0,52	1,00	0,50	0,39	0,34	0,14	0,08	0,13	0,55	-0,15	0,27	0,42	0,20	0,47
Be	0,51	0,50	1,00	0,17	0,47	0,30	0,20	0,15	0,45	0,10	0,17	0,52	0,64	0,58
Cd	0,20	0,39	0,17	1,00	0,14	-0,05	0,22	-0,01	0,29	0,06	0,13	0,07	0,11	0,35
Co	0,34	0,34	0,47	0,14	1,00	0,73	-0,07	0,73	0,36	0,02	0,38	0,16	0,71	0,50
Cr	0,14	0,14	0,30	-0,05	0,73	1,00	-0,16	0,94	0,08	-0,07	0,48	0,09	0,36	0,21
Hg	0,42	0,08	0,20	0,22	-0,07	-0,16	1,00	-0,17	0,18	0,10	-0,09	0,52	0,12	0,27
Ni	0,03	0,13	0,15	-0,01	0,73	0,94	-0,17	1,00	0,02	-0,07	0,51	-0,02	0,23	0,19
Pb	0,70	0,55	0,45	0,29	0,36	0,08	0,18	0,02	1,00	0,00	0,05	0,47	0,44	0,59
Cu	0,09	-0,15	0,10	0,06	0,02	-0,07	0,10	-0,07	0,00	1,00	0,01	0,04	0,14	0,14
Se	0,13	0,27	0,17	0,13	0,38	0,48	-0,09	0,51	0,05	0,01	1,00	0,06	0,24	0,19
Sn	0,56	0,42	0,52	0,07	0,16	0,09	0,52	-0,02	0,47	0,04	0,06	1,00	0,30	0,46
V	0,44	0,20	0,64	0,11	0,71	0,36	0,12	0,23	0,44	0,14	0,24	0,30	1,00	0,49
Zn	0,62	0,47	0,58	0,35	0,50	0,21	0,27	0,19	0,59	0,14	0,19	0,46	0,49	1,00
pH	-0,29	-0,23	-0,17	-0,05	-0,17	-0,15	0,02	-0,12	-0,30	0,09	-0,12	-0,08	-0,28	-0,15
Carbonio organico	0,19	0,27	0,11	0,18	0,18	0,26	0,00	0,28	0,12	0,03	0,58	0,01	0,28	0,07
Calcare	-0,23	-0,45	-0,48	-0,16	-0,47	-0,33	-0,06	-0,30	-0,43	0,11	-0,24	-0,21	-0,34	-0,43
Argilla	0,21	0,15	0,68	0,19	0,43	0,38	0,11	0,36	0,16	0,12	0,50	0,20	0,57	0,28
Sabbia	-0,19	-0,13	-0,54	-0,14	-0,36	-0,26	-0,04	-0,28	-0,07	-0,15	-0,35	-0,12	-0,39	-0,17
CSC	0,45	0,30	0,62	0,22	0,55	0,50	0,04	0,48	0,25	0,10	0,63	0,34	0,70	0,30

Tabella 4.7: Coefficienti di correlazione tra i contenuti in metalli pesanti e tra questi e alcuni caratteri del suolo negli orizzonti superficiali dei suoli di pianura; in rosso sono evidenziate le correlazioni significative per  $p<0,01$

Negli orizzonti profondi (tabella 4.8) vengono confermate alcune correlazioni forti, come quelle tra nichel, cromo e cobalto (con coefficienti  $r$  simili a quelli in superficie) e quelle tra piombo e antimonio, zinco e stagno ( $r$  tra 0,79 e 0,61) a cui si aggiunge il rame ( $r=0,60$ ), in profondità non influenzato dagli apporti antropici. Il vanadio oltre ad



essere fortemente correlato con berillio e cobalto, lo è anche con lo zinco; l'arsenico conferma, con coefficienti leggermente più elevati, le correlazioni con antimonio, piombo, berillio, zinco e stagno. Per quanto riguarda i parametri del suolo, le correlazioni risultano più forti rispetto agli orizzonti superficiali, in quanto non influenzati da fenomeni di arricchimento esterno; i legami più stretti sono ancora con argilla e capacità di scambio cationico, in particolare per berillio e vanadio ( $r$  di 0,71), ma anche per la maggior parte degli elementi ad esclusione di arsenico, cadmio e mercurio. Si nota, ad entrambe le profondità, la forte correlazione negativa tra il calcare totale e alcuni elementi come berillio, vanadio, nichel, cromo e cobalto: alcune unità deposizionali come quella del Po, del sistema dell'Agno-Guà e del Leogra-Timonchio, caratterizzate da sedimenti con un basso contenuto in calcare presentano contenuti di questi metalli molto alti.

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Sb	1,00	0,51	0,63	0,06	0,42	0,21	0,32	0,09	0,67	0,56	0,13	0,61	0,53	0,63
As	0,51	1,00	0,56	0,48	0,31	0,02	0,07	0,01	0,55	0,38	0,12	0,51	0,35	0,51
Be	0,63	0,56	1,00	0,15	0,54	0,39	0,20	0,25	0,57	0,58	0,20	0,73	0,78	0,77
Cd	0,06	0,48	0,15	1,00	0,12	-0,04	0,14	0,00	0,20	0,16	0,14	0,10	0,18	0,23
Co	0,42	0,31	0,54	0,12	1,00	0,73	-0,01	0,73	0,50	0,70	0,32	0,41	0,70	0,70
Cr	0,21	0,02	0,39	-0,04	0,73	1,00	-0,03	0,94	0,20	0,60	0,48	0,33	0,47	0,44
Hg	0,32	0,07	0,20	0,14	-0,01	-0,03	1,00	-0,06	0,15	0,14	0,06	0,40	0,21	0,17
Ni	0,09	0,01	0,25	0,00	0,73	0,94	-0,06	1,00	0,11	0,57	0,49	0,19	0,34	0,38
Pb	0,67	0,55	0,57	0,20	0,50	0,20	0,15	0,11	1,00	0,60	0,14	0,61	0,47	0,79
Cu	0,56	0,38	0,58	0,16	0,70	0,60	0,14	0,57	0,60	1,00	0,40	0,54	0,57	0,74
Se	0,13	0,12	0,20	0,14	0,32	0,48	0,06	0,49	0,14	0,40	1,00	0,24	0,28	0,24
Sn	0,61	0,51	0,73	0,10	0,41	0,33	0,40	0,19	0,61	0,54	0,24	1,00	0,52	0,69
V	0,53	0,35	0,78	0,18	0,70	0,47	0,21	0,34	0,47	0,57	0,28	0,52	1,00	0,64
Zn	0,63	0,51	0,77	0,23	0,70	0,44	0,17	0,38	0,79	0,74	0,24	0,69	0,64	1,00
pH	-0,28	-0,29	-0,36	-0,21	-0,25	-0,31	-0,10	-0,30	-0,27	-0,33	-0,46	-0,27	-0,40	-0,26
Carbonio organico	0,22	0,24	0,13	0,17	0,15	0,26	0,04	0,32	0,09	0,29	0,61	0,11	0,22	0,08
Calcare	-0,28	-0,37	-0,53	-0,21	-0,54	-0,45	0,00	-0,43	-0,54	-0,47	-0,34	-0,50	-0,44	-0,59
Argilla	0,38	0,17	0,71	0,11	0,48	0,48	0,18	0,44	0,29	0,49	0,42	0,43	0,71	0,53
Sabbia	-0,34	-0,22	-0,55	-0,12	-0,47	-0,39	-0,05	-0,39	-0,24	-0,49	-0,30	-0,36	-0,49	-0,50
Csc	0,49	0,22	0,64	0,15	0,49	0,49	0,09	0,45	0,26	0,53	0,63	0,45	0,69	0,41

Tabella 4.8: Coefficienti di correlazione tra i contenuti in metalli pesanti e tra questi e alcuni caratteri del suolo negli orizzonti profondi dei suoli di pianura; in rosso sono evidenziate le correlazioni significative per  $p < 0,01$

## Montagna

Negli orizzonti superficiali dei suoli dell'area montano-collinare (tabella 4.9) le correlazioni più forti sono quelle che intercorrono tra nichel, cromo, vanadio e cobalto con coefficienti di correlazione compresi tra 0,66 e 0,80 e tra berillio, stagno e zinco con coefficienti compresi tra 0,48 e 0,62. Allo stesso tempo il berillio risulta ben correlato ( $r$  maggiore di 0,50) con nichel, cromo e vanadio.

Mercurio, rame e piombo sono i metalli che mostrano minori legami con gli altri, molto probabilmente a causa degli apporti antropici; da notare che il rame mostra correlazioni significative, ma negative, con diversi metalli (antimonio, arsenico, mercurio e piombo). Da segnalare anche la correlazione tra selenio e mercurio con coefficiente pari a 0,60. Interessante è la correlazione del piombo con l'antimonio ( $r = 0,60$ ), più forte rispetto a quanto accade negli orizzonti profondi, che fa presupporre un'origine antropica attraverso le deposizioni atmosferiche per entrambi gli elementi, come ben documentato per il piombo. In generale, le relazioni tra metalli e caratteri chimico-fisici del suolo sembrano essere più deboli rispetto a quanto accade tra i diversi metalli: l'argilla è significativamente correlata a quasi tutti i metalli tranne che con antimonio, mercurio, piombo, selenio e vanadio, similmente a quanto accade per la sabbia ma con segno negativo. Il pH non presenta alcuna correlazione significativa, così come poche ne presenta il calcare totale e sempre di segno negativo (berillio, stagno e vanadio), mentre la sostanza organica è ben correlata con piombo, selenio, antimonio e mercurio.

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Sb	1,00	0,49	0,27	0,25	-0,31	-0,10	0,35	-0,20	0,60	-0,24	0,34	0,28	0,10	0,12
As	0,49	1,00	0,32	0,45	-0,10	0,13	0,26	-0,01	0,43	-0,21	0,35	0,31	0,15	0,23
Be	0,27	0,32	1,00	0,40	0,39	0,52	0,19	0,54	0,16	0,15	0,15	0,62	0,52	0,62
Cd	0,25	0,45	0,40	1,00	0,03	0,17	0,27	0,21	0,31	-0,02	0,39	0,34	0,14	0,43
Co	-0,31	-0,10	0,39	0,03	1,00	0,72	-0,09	0,76	0,02	0,24	-0,20	0,19	0,70	0,44
Cr	-0,10	0,13	0,52	0,17	0,72	1,00	-0,08	0,80	0,08	0,14	-0,09	0,30	0,71	0,40
Hg	0,35	0,26	0,19	0,27	-0,09	-0,08	1,00	-0,08	0,42	-0,21	0,62	0,24	-0,11	0,27
Ni	-0,20	-0,01	0,54	0,21	0,76	0,80	-0,08	1,00	0,00	0,34	-0,19	0,22	0,66	0,48
Pb	0,60	0,43	0,16	0,31	0,02	0,08	0,42	0,00	1,00	-0,19	0,45	0,38	-0,02	0,47
Cu	-0,24	-0,21	0,15	-0,02	0,24	0,14	-0,21	0,34	-0,19	1,00	-0,13	-0,13	0,06	0,14
Se	0,34	0,35	0,15	0,39	-0,20	-0,09	0,62	-0,19	0,45	-0,13	1,00	0,11	0,00	0,40
Sn	0,28	0,31	0,62	0,34	0,19	0,30	0,24	0,22	0,38	-0,13	0,11	1,00	0,37	0,48
V	0,10	0,15	0,52	0,14	0,70	0,71	-0,11	0,66	-0,02	0,06	0,00	0,37	1,00	0,31
Zn	0,12	0,23	0,62	0,43	0,44	0,40	0,27	0,48	0,47	0,14	0,40	0,48	0,31	1,00
pH	-0,05	0,04	0,21	0,00	0,07	0,05	-0,09	0,07	-0,14	0,05	-0,13	-0,18	-0,05	0,08
Carbonio organico	0,37	0,21	0,03	0,25	-0,20	-0,08	0,36	-0,18	0,49	-0,24	0,49	0,20	-0,01	0,10
Calcare	-0,03	-0,09	-0,53	0,01	0,01	0,02	-0,24	0,04	-0,08	0,05	-0,21	-0,41	-0,36	-0,02
Argilla	0,23	0,30	0,57	0,27	0,22	0,36	-0,03	0,32	-0,01	0,24	0,13	0,40	0,28	0,23
Sabbia	-0,28	-0,21	-0,46	-0,16	-0,14	-0,21	-0,08	-0,17	-0,06	-0,06	-0,22	-0,37	-0,17	-0,18
CSC	0,22	0,31	0,47	0,54	0,30	0,41	0,13	0,41	0,12	0,14	0,30	0,27	0,31	0,38
Scheletro	-0,06	0,09	-0,14	0,14	-0,15	-0,10	0,15	-0,07	-0,03	0,03	0,15	-0,22	-0,20	-0,13

Tabella 4.9: Coefficienti di correlazione tra i contenuti in metalli pesanti e tra questi e alcuni caratteri del suolo negli orizzonti superficiali dei suoli di montagna e collina; in rosso sono evidenziate le correlazioni significative per  $p < 0,01$

Negli orizzonti profondi (tabella 4.10) i coefficienti di correlazione aumentano notevolmente a causa del minor impatto degli apporti antropici e del rimescolamento trascurabile operato dalla vegetazione e dalla micro e mesofauna. Le correlazioni più forti sono quelle che intercorrono tra nichel, cromo, vanadio e cobalto con coefficiente  $r$  sempre maggiore di 0,70 e tra berillio, stagno e zinco, con coefficienti simili al primo gruppo. Allo stesso tempo, zinco e berillio sono sempre ben correlati ( $r$  maggiore di 0,60) con nichel, cromo, cobalto e vanadio e, sempre con quest'ultimi, ma in misura minore, anche lo stagno.

In mancanza di apporti antropici, presenti invece in superficie, piombo e rame mostrano legami più forti con gli altri metalli; mercurio, selenio e cadmio sono i metalli con le correlazioni più basse, molto probabilmente a causa dei numerosi campioni con concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità.

Per quanto riguarda i parametri del suolo, le correlazioni risultano più forti rispetto agli orizzonti superficiali: pH e calcare presentano correlazioni significative, ma negative, con numerosi metalli, in particolare con cobalto, piombo, rame, stagno, vanadio e zinco. Come avviene in superficie, la tessitura (argilla e sabbia) influenza notevolmente il contenuto in metalli, con concentrazioni maggiori nei suoli più argillosi e inferiori in quelli sabbiosi.

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Sb	1,00	0,63	0,30	0,23	-0,20	-0,03	0,19	-0,08	0,35	-0,04	0,26	0,34	0,09	0,08
As	0,63	1,00	0,51	0,42	-0,15	0,06	0,25	-0,01	0,53	0,10	0,48	0,62	0,19	0,27
Be	0,30	0,51	1,00	0,27	0,52	0,66	0,40	0,60	0,53	0,50	0,18	0,86	0,72	0,81
Cd	0,23	0,42	0,27	1,00	0,01	0,17	0,12	0,28	0,38	0,20	0,27	0,24	-0,08	0,33
Co	-0,20	-0,15	0,52	0,01	1,00	0,71	-0,04	0,72	0,24	0,51	-0,02	0,44	0,80	0,60
Cr	-0,03	0,06	0,66	0,17	0,71	1,00	-0,06	0,83	0,22	0,38	0,02	0,55	0,79	0,49
Hg	0,19	0,25	0,40	0,12	-0,04	-0,06	1,00	-0,04	0,50	0,06	0,40	0,39	0,13	0,28
Ni	-0,08	-0,01	0,60	0,28	0,72	0,83	-0,04	1,00	0,17	0,57	-0,08	0,51	0,80	0,57
Pb	0,35	0,53	0,53	0,38	0,24	0,22	0,50	0,17	1,00	0,30	0,50	0,66	0,32	0,53
Cu	-0,04	0,10	0,50	0,20	0,51	0,38	0,06	0,57	0,30	1,00	0,11	0,56	0,52	0,57
Se	0,26	0,48	0,18	0,27	-0,02	0,02	0,40	-0,08	0,50	0,11	1,00	0,31	0,09	0,25
Sn	0,34	0,62	0,86	0,24	0,44	0,55	0,39	0,51	0,66	0,56	0,31	1,00	0,72	0,76
V	0,09	0,19	0,72	-0,08	0,80	0,79	0,13	0,80	0,32	0,52	0,09	0,72	1,00	0,63
Zn	0,08	0,27	0,81	0,33	0,60	0,49	0,28	0,57	0,53	0,57	0,25	0,76	0,63	1,00
pH	-0,18	-0,15	-0,22	0,10	-0,27	-0,08	-0,21	-0,03	-0,41	-0,26	-0,30	-0,41	-0,28	-0,25
Carbonio organico	0,11	0,09	0,12	0,05	-0,12	-0,09	0,05	-0,12	0,00	-0,07	0,51	0,11	0,05	-0,13
Calcare	-0,11	-0,17	-0,69	0,03	-0,63	-0,50	-0,33	-0,46	-0,55	-0,46	-0,29	-0,64	-0,68	-0,59
Argilla	0,13	0,42	0,60	0,31	0,29	0,52	0,12	0,58	0,30	0,47	0,13	0,70	0,48	0,37
Sabbia	-0,05	-0,34	-0,46	-0,20	-0,19	-0,34	-0,19	-0,39	-0,21	-0,23	-0,19	-0,59	-0,30	-0,26
CSC	-0,14	-0,03	0,43	0,17	0,33	0,47	0,03	0,45	-0,02	0,21	-0,02	0,30	0,44	0,17
Scheletro	0,18	0,08	-0,45	0,05	-0,29	-0,33	-0,05	-0,28	-0,15	-0,15	0,00	-0,40	-0,51	-0,21

Tabella 4.10: Coefficienti di correlazione tra i contenuti in metalli pesanti e tra questi e alcuni caratteri del suolo negli orizzonti profondi dei suoli di montagna e collina; in rosso sono evidenziate le correlazioni significative per  $p < 0,01$

## Analisi delle componenti principali (PCA)

Per chiarire le interrelazioni tra i diversi metalli è stata effettuata un'analisi delle componenti principali (PCA, *principal component analysis*) che consente di ridurre il numero di variabili necessarie per spiegare le concentrazioni di metalli pesanti nel suolo e di verificare l'esistenza o meno di fattori comuni che ne determinano la distribuzione. La determinazione delle componenti principali e l'estrazione dei fattori è fatta a partire dalla matrice di correlazione con l'idea di ridurre il numero delle variabili sostituendole con dei "fattori" in grado di rappresentarle. Nel caso più semplice di due sole variabili, la relazione tra le due può essere esemplificata dalla linea di regressione che fornisce la migliore rappresentazione della relazione lineare tra le variabili. Potendo definire una variabile che approssimi la linea di regressione, questa variabile sarebbe in grado di riassumere le caratteristiche principali delle due variabili considerate. Questa nuova variabile, rappresentata dalla linea di regressione, viene definita "fattore" e può essere utilizzata per rappresentare le due variabili, riducendone così il numero ad una sola; questo fattore altro non è che una combinazione lineare delle due variabili originarie. L'estensione a  $n$  variabili è piuttosto complessa ma il principio di fondo è il medesimo del caso di due sole variabili (Ungaro, 2005/1).

Essendo l'analisi delle componenti principali basata sulla matrice di correlazione, è necessaria una trasformazione dei dati che ne standardizzi la varianza. Infatti se i dati non trasformati oscillano all'interno di intervalli di valori caratterizzati da differenti ordini di grandezza per le diverse variabili, quelle con i valori in assoluto maggiori tenderanno ad avere un maggior peso all'interno dei diversi fattori. Per questo motivo i dati sono stati trasformati nei loro logaritmi. L'analisi è stata eseguita sui dataset distinti per ambiente (pianura e montagna/collina) e per profondità.

### Pianura

Negli orizzonti superficiali di pianura l'analisi ha evidenziato che il 70% della varianza totale è spiegata da tre fattori (tabella 4.11): il primo spiega il 38% della varianza, il secondo il 24%, il terzo l'8%. I pesi fattoriali, ossia i coefficienti

di correlazione tra le variabili iniziali e i primi tre fattori, sono riportati nella tabella 4.12: all'interno del primo fattore pesano in maniera prevalente zinco, antimonio, cobalto, piombo, stagno, vanadio, berillio e arsenico, che rappresentano un primo raggruppamento (cluster) di variabili (figura 4.6). Al secondo fattore contribuiscono nichel, cromo, cobalto e selenio, che costituiscono il secondo gruppo di variabili; il terzo fattore è attribuito prevalentemente al cadmio, che nei suoli di pianura è presente a concentrazioni molto basse. In questi tre fattori non vengono inclusi mercurio e rame, il primo probabilmente perché in concentrazioni per lo più molto basse (nella maggior parte dei casi sotto il limite di rilevabilità), il secondo per i notevoli apporti antropici.

Fattori	Autovalore	Varianza %	Autovalori cumulati	Varianza cumulata %
1	5,29	37,77	5,29	37,77
2	3,40	24,31	8,69	62,08
3	1,11	7,89	9,80	69,98
4	0,99	7,07	10,79	77,05
5	0,89	6,37	11,68	83,42
6	0,57	4,09	12,25	87,50
7	0,51	3,62	12,76	91,13
8	0,33	2,37	13,09	93,50
9	0,25	1,77	13,34	95,26
10	0,22	1,55	13,55	96,81
11	0,20	1,43	13,75	98,25
12	0,13	0,91	13,88	99,16
13	0,09	0,62	13,97	99,77
14	0,03	0,23	14,00	100,00

Tabella 4.11: Orizzonti superficiali dei suoli di pianura: varianza totale spiegata per i 14 fattori della PCA

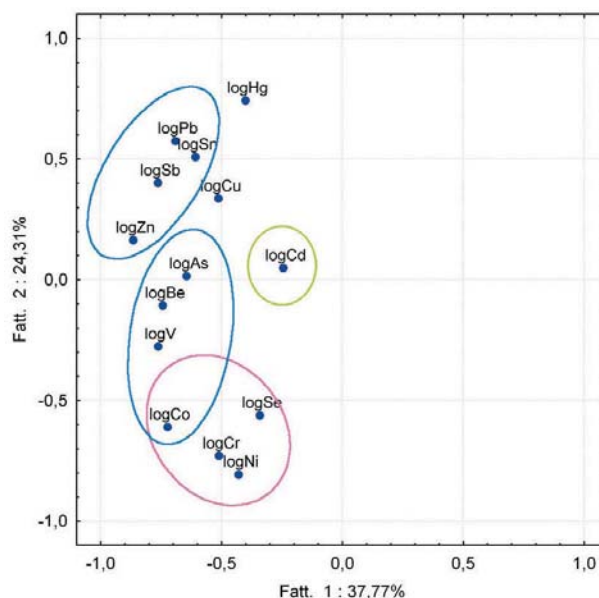


Figura 4.6: Orizzonti superficiali dei suoli di pianura: grafico dei primi due fattori della PCA e cluster di variabili; in azzuro il primo cluster, in rosa il secondo e in verde il terzo

	logSb	logAs	logBe	logCd	logCo	logCr	logHg	logNi	logPb	logCu	logSe	logSn	logV	logZn
Fattore 1	<b>-0,76</b>	<b>-0,64</b>	<b>-0,74</b>	-0,24	<b>-0,72</b>	-0,51	-0,40	-0,43	<b>-0,69</b>	-0,51	-0,34	<b>-0,61</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,86</b>
Fattore 2	0,40	0,01	-0,11	0,05	<b>-0,61</b>	<b>-0,73</b>	0,74	<b>-0,81</b>	0,57	0,34	<b>-0,56</b>	0,51	-0,28	0,16
Fattore 3	0,05	-0,12	-0,23	<b>-0,83</b>	0,01	0,29	0,17	0,22	0,09	-0,04	-0,02	0,39	-0,13	-0,09

Tabella 4.12: Orizzonti superficiali dei suoli di pianura: pesi fattoriali delle variabili per i primi tre fattori. I valori evidenziati in rosso indicano cluster di variabili

Negli orizzonti profondi possono essere considerati ancora tre fattori (tabella 4.13) che insieme spiegano il 73% della varianza totale: il primo spiega il 52% della varianza, il secondo il 14% e il terzo il 7%. Una buona parte della varianza è perciò spiegata dal primo fattore (tabella 4.14) che comprende un discreto numero di elementi: zinco, cobalto, vanadio, stagno, rame e piombo in misura prevalente e, secondariamente, antimonio, berillio e arsenico. Al secondo fattore contribuiscono nichel e cromo e al terzo il cadmio, come era accaduto negli orizzonti di superficie. Selenio e mercurio rimangono poco legati agli altri elementi.

Rispetto agli orizzonti superficiali i diversi elementi appaiono maggiormente correlati tra loro, come si osserva nel grafico di figura 4.7, essendo meno influenzati da apporti esterni. È esemplificativo il caso del rame che negli orizzonti superficiali non veniva compreso in nessuno dei fattori principali e che invece in quelli profondi fa parte del primo fattore. La figura 4.7 mette in evidenza i possibili raggruppamenti descritti con i fattori visti sopra: si nota molto bene che nichel e cromo mostrano una buona affinità tra loro, costituendo un gruppo a sé a cui può essere associato il cobalto anche se appare intermedio ai due raggruppamenti principali.

Fattori	Autovalore	Varianza %	Autovalori cumulati	Varianza cumulata %
1	7,31	52,18	7,31	52,18
2	1,92	13,71	9,22	65,89
3	1,04	7,41	10,26	73,29
4	0,88	6,26	11,14	79,55
5	0,76	5,39	11,89	84,95
6	0,59	4,21	12,48	89,16
7	0,41	2,91	12,89	92,07
8	0,33	2,33	13,22	94,40
9	0,23	1,67	13,45	96,06
10	0,20	1,44	13,65	97,51
11	0,14	1,02	13,79	98,52
12	0,11	0,76	13,90	99,28
13	0,07	0,51	13,97	99,80
14	0,03	0,20	14,00	100,00

Tabella 4.13: Orizzonti profondi dei suoli di pianura: varianza totale spiegata per i 14 fattori della PCA

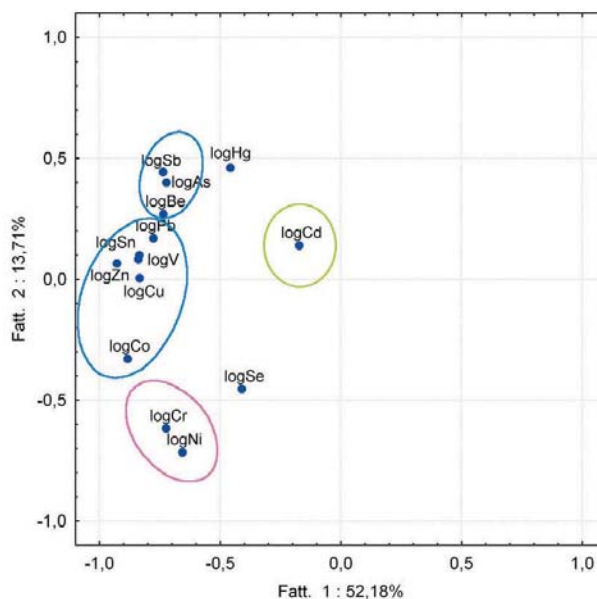


Figura 4.7: Orizzonti profondi dei suoli di pianura: grafico dei primi due fattori della PCA e cluster di variabili; in azzurro il primo cluster, in rosa il secondo e in verde il terzo

	logSb	logAs	logBe	logCd	logCo	logCr	logHg	logNi	logPb	logCu	logSe	logSn	logV	logZn
Fattore 1	<b>-0,74</b>	<b>-0,72</b>	<b>-0,74</b>	-0,17	<b>-0,88</b>	-0,72	-0,46	-0,66	<b>-0,78</b>	<b>-0,83</b>	-0,41	<b>-0,83</b>	<b>-0,84</b>	<b>-0,93</b>
Fattore 2	0,44	0,40	0,27	0,14	-0,33	<b>-0,62</b>	0,46	<b>-0,72</b>	0,17	0,00	-0,45	0,10	0,08	0,07
Fattore 3	-0,07	-0,04	-0,14	<b>0,88</b>	-0,10	-0,05	0,22	0,00	0,03	0,00	0,41	-0,08	-0,05	-0,04

Tabella 4.14: Orizzonti profondi dei suoli di pianura: pesi fattoriali delle variabili per i primi tre fattori. I valori evidenziati in rosso indicano cluster di variabili

## Montagna

Negli orizzonti superficiali di montagna e collina l'analisi ha evidenziato che il 71% della varianza totale è spiegata da tre fattori: il primo spiega il 34% della varianza, il secondo il 27%, il terzo il 10%. Per il primo fattore pesano in maniera prevalente nichel, cromo, cobalto e vanadio, mentre al secondo fattore contribuiscono stagno, antimonio e piombo. Nichel, cromo, cobalto e vanadio rappresentano anche un primo raggruppamento (*cluster*) di variabili (figura 4.8), un secondo è costituito da berillio, zinco e stagno, mentre un terzo cluster riunisce cadmio, selenio, piombo, arsenico, mercurio e antimonio. Il rame, a causa dei notevoli apporti antropici in particolare sui vigneti, rimane poco legato agli altri elementi.

Negli orizzonti profondi i primi due fattori spiegano oltre il 77% della varianza totale che diventa l'83% aggiungendo il terzo fattore. Una buona parte della varianza (58%) è risolta dal primo fattore dove pesano maggiormente berillio, zinco, vanadio e stagno. Rispetto agli orizzonti superficiali, come accade anche nei suoli di pianura, la correlazione tra i diversi elementi risulta maggiore (figura 4.9), essendo meno influenzati da apporti esterni come nel caso del rame. Un primo cluster con legami molto forti è formato, come in superficie, da nichel, cromo, cobalto e vanadio ai quali si aggiungono zinco, berillio, stagno e rame. Un secondo raggruppamento è composto da selenio, mercurio, arsenico, antimonio e cadmio, mentre il piombo sembra meno legato agli altri metalli.

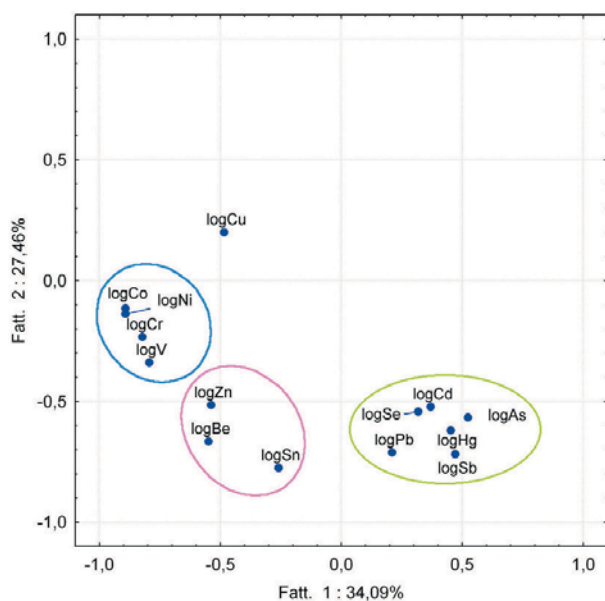


Figura 4.8: Orizzonti superficiali dei suoli di montagna e collina: grafico dei primi due fattori della PCA e cluster di variabili; in azzuro il primo cluster, in rosa il secondo e in verde il terzo

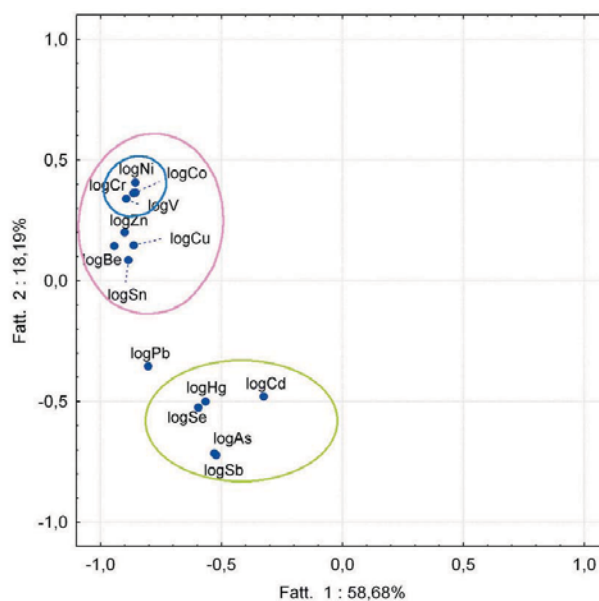


Figura 4.9: Orizzonti profondi dei suoli di montagna e collina: grafico dei primi due fattori della PCA e cluster di variabili; in azzuro il primo cluster, in rosa il secondo e in verde il terzo

## Cluster analysis

Per la ricerca delle interazioni tra i vari elementi è stata utilizzata anche una seconda tecnica di statistica multivariata, la *cluster analysis*, con la quale si è cercato di individuare due o più gruppi di elementi tenendo conto del loro grado di similarità o dissimilarità che può essere rappresentato graficamente con un dendrogramma (figure da 4.10 a 4.13) che permette di visualizzare i gruppi individuati. Nel grafico minore è la distanza, maggiore è il grado di similarità.

La *cluster analysis* dà dei risultati leggermente diversi rispetto alla analisi delle componenti principali. Per esempio negli orizzonti superficiali di pianura (figura 4.10) il legame più stretto risulta quello tra nichel e cromo, individuato anche dalla PCA, seguito da quello tra arsenico e cobalto, legame che si spiega meno facilmente. Nel complesso vengono individuati quattro raggruppamenti: il primo comprende berillio e antimonio, legati a loro volta con lo stagno, il secondo selenio e cadmio, legati secondariamente con il mercurio (si tratta dei tre elementi presenti con le concentrazioni più basse, che nella PCA erano isolati dal resto), il terzo arsenico e cobalto; il quarto gruppo infine individua tre coppie con legami piuttosto stretti, rame e piombo, cromo e nichel, zinco e vanadio che possono essere raggruppate ulteriormente tra loro. I quattro gruppi rimangono isolati oppure possono essere ulteriormente uniti due a due con dei legami più distanti.

Negli orizzonti profondi (figura 4.11) i raggruppamenti sono simili, vengono diversificati il rame, che anziché essere associato al piombo viene collocato tra le coppie nichel/cromo e zinco/vanadio, e il piombo che viene associato a cobalto/arsenico.

Risultati migliori possono essere raggiunti eseguendo l'analisi all'interno delle singole unità deposizionali ed eventualmente escludendo alcuni elementi numericamente meno rappresentati che possono ridurre l'affidabilità dell'elaborazione.

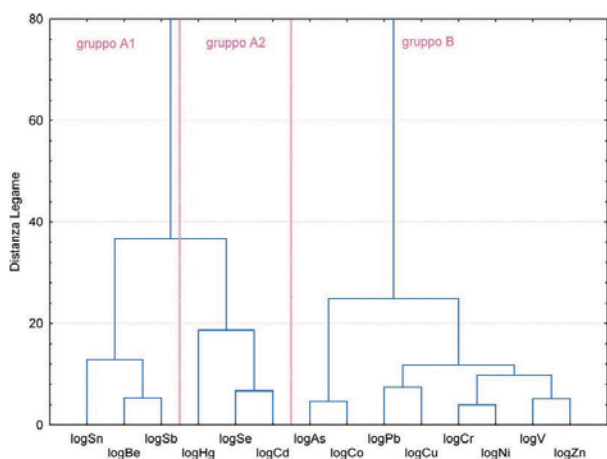


Figura 4.10: Orizzonti superficiali dei suoli di pianura: dendrogramma risultato della cluster analysis

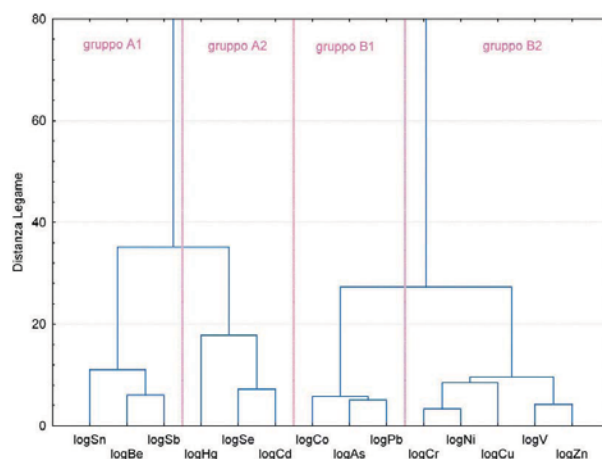


Figura 4.11: Orizzonti profondi dei suoli di pianura: dendrogramma risultato della cluster analysis

Anche nei suoli dell'area montana e collinare, rispetto all'analisi delle componenti principali, la *cluster analysis* dà dei risultati leggermente diversi soprattutto nella formazione dei diversi raggruppamenti. Sia nell'orizzonte superficiale (figura 4.12) che in quello profondo (figura 4.13) sono stati identificati gli stessi tre raggruppamenti: il primo comprende vanadio e cromo, ai quali si legano zinco, nichel e rame; nel secondo il cobalto, che nella PCA risulta fortemente correlato con vanadio, cromo e nichel, forma un secondo raggruppamento con piombo e arsenico, che si lega al primo raggruppamento ad un livello molto basso; il terzo raggruppamento, ben differenziato dai due precedenti, riunisce stagno, berillio, selenio, antimonio, cadmio e mercurio.

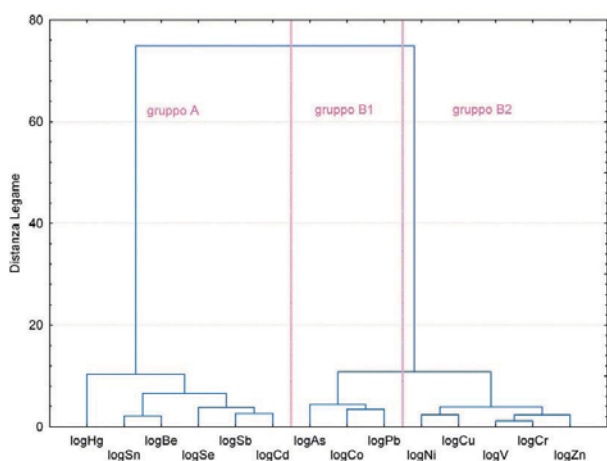


Figura 4.12: Orizzonti superficiali dei suoli di montagna e collina: dendrogramma risultato della cluster analysis

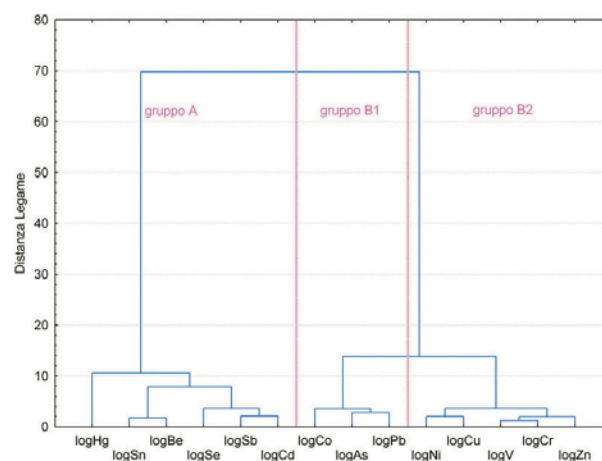


Figura 4.13: Orizzonti profondi dei suoli di montagna e collina: dendrogramma risultato della cluster analysis

# Antimonio

L'antimonio è un metalloide non essenziale per piante e animali, ma facilmente assimilabile dalle radici se presente in forma solubile nel suolo. Le caratteristiche geochemiche sono simili a quelle dell'arsenico ma è molto meno abbondante di quest'ultimo. È un elemento fortemente calcofilo, ha cioè una bassa affinità per l'ossigeno e si lega preferibilmente con lo zolfo formando solfuri altamente insolubili (De Vivo *et al.*, 2004). Può concentrarsi solo in condizioni riducenti dove si trova nello stato di ossidazione 3+.

Nel suolo ha una moderata mobilità e si trova adsorbito alle argille e agli idrossidi o può formare complessi con

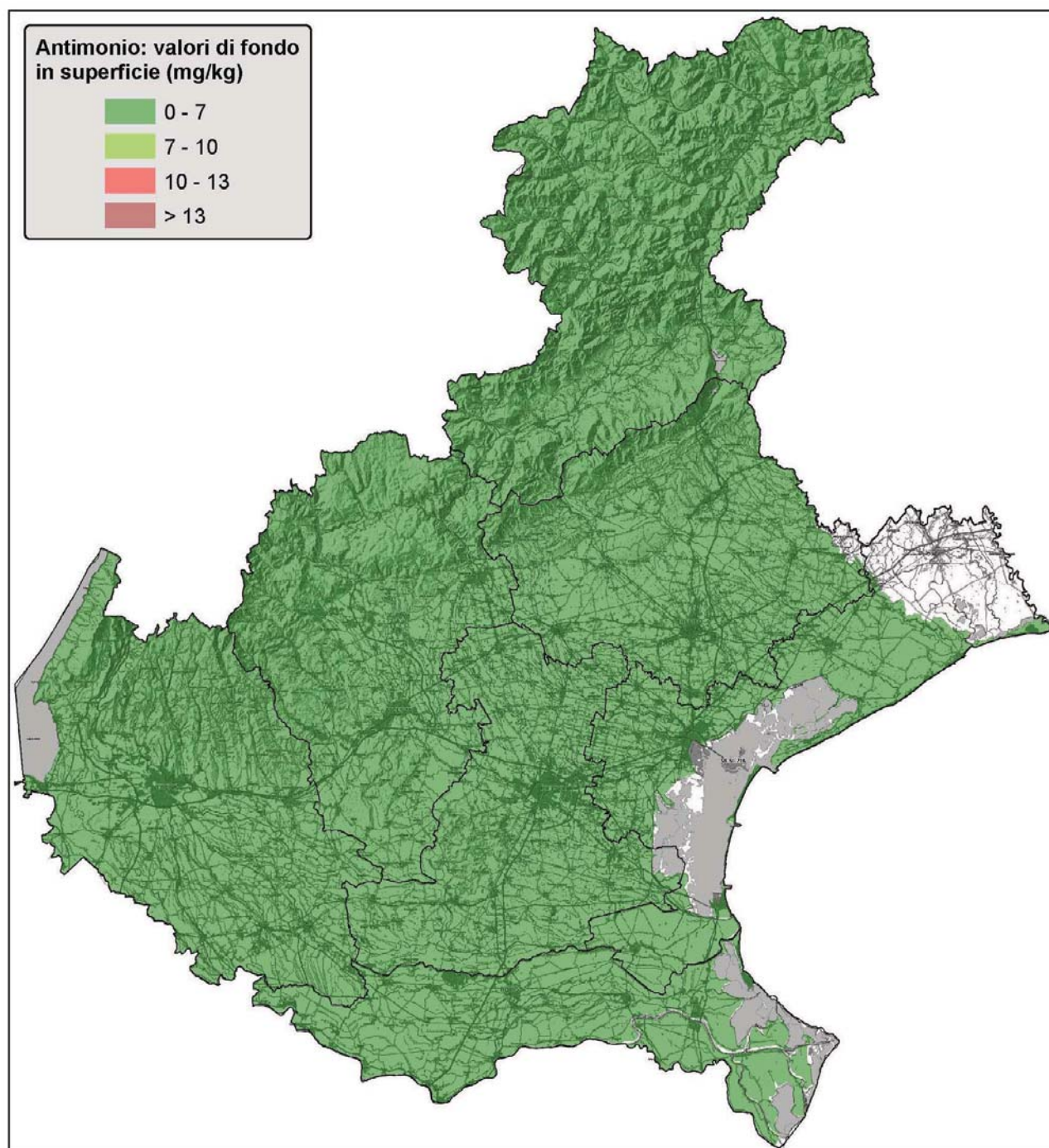


Figura 4.Sb.1: Valori di fondo (95° percentile) dell'antimonio in superficie nei suoli del Veneto



la sostanza organica (Alloway, 1995). Il range nei suoli oscilla tra 0,05 e 4,0 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001), con media pari a 1 mg/kg (Alloway, 1995).

L'antimonio si può trovare come inquinante nelle aree industriali soprattutto nei pressi di fonderie di rame, piombo e zinco e di industrie che fabbricano batterie (De Vivo *et al.*, 2004).

Nei suoli agricoli può essere apportato attraverso deposizioni umide e secche derivanti dalla combustione di combustibili fossili o con la distribuzione di ammendanti, concimi chimici o fanghi di depurazione (Alloway, 1995). È tossico per l'uomo ma essendo poco diffuso nell'ambiente la tossicità è in genere limitata all'esposizione professionale (De Vivo *et al.*, 2004). La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato "limite di legge", è di 10 mg/kg, per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 30 mg/kg, mentre non sono previsti limiti per lo spandimento al suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. 99/1992).

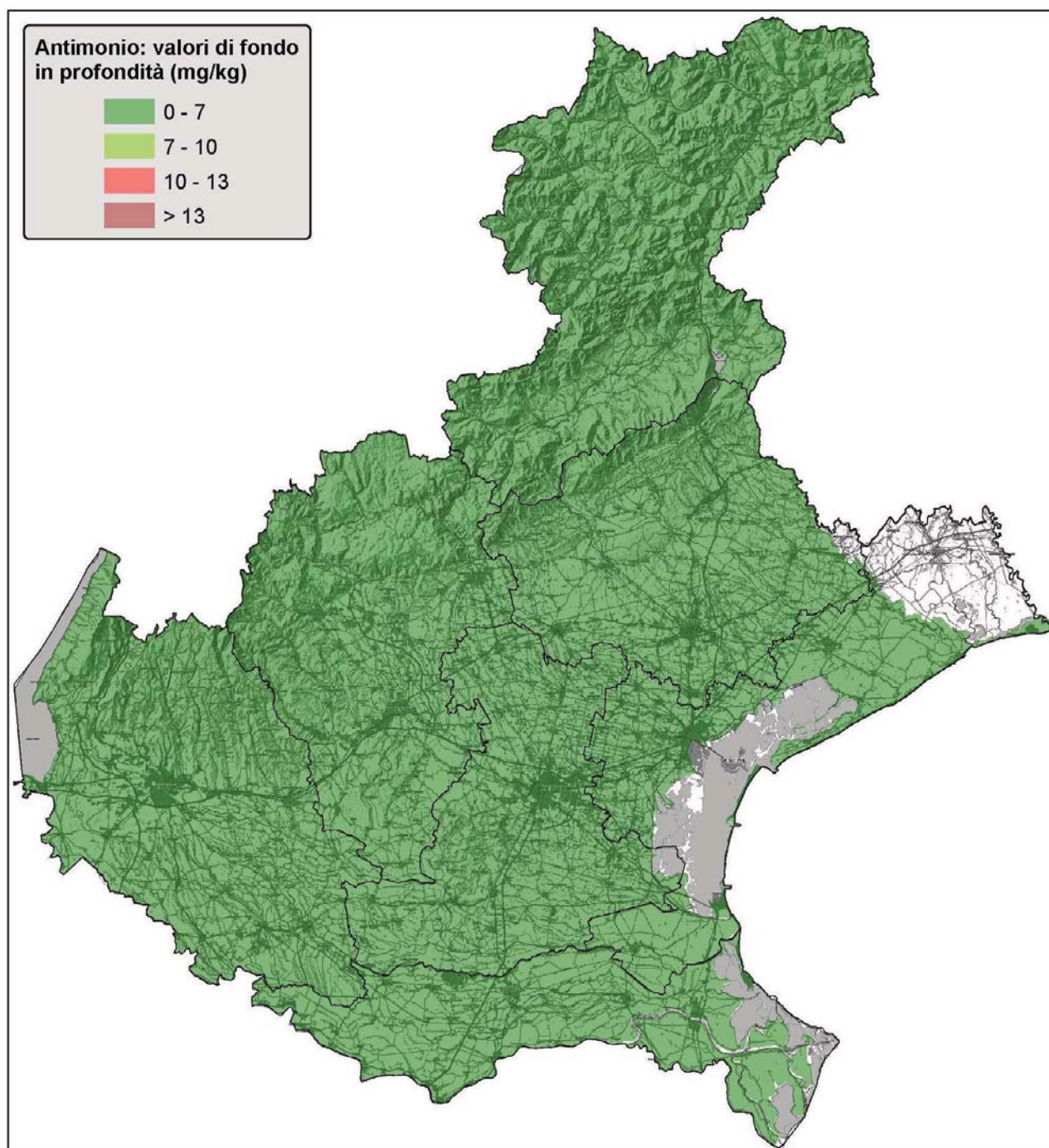


Figura 4.Sb.2: Valori di fondo (95° percentile) dell'antimonio in profondità nei suoli del Veneto

## Relazione tra antimonio, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

Sui dati disponibili in Veneto è stata indagata l'esistenza di relazioni tra l'antimonio e i parametri principali del suolo - come il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, calcare totale e pH - e tra l'antimonio e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione ( $p < 0,01$ ).

L'analisi della correlazione mostra che, nei suoli di montagna e collina, l'antimonio è poco correlato con gli altri metalli; mostra moderata affinità con l'arsenico in profondità ( $r = 0,63$ , figura 4.As.3) e con il piombo in superficie ( $r = 0,60$ , figura 4.Sb.3). Quest'ultimo rapporto sorprende, in quanto è nota la relazione tra contenuto in piombo, in particolare negli orizzonti superficiali, e inquinamento atmosferico ad opera del traffico veicolare e di conseguenza si potrebbe ipotizzare un certo legame del contenuto in antimonio con l'inquinamento atmosferico, allo stesso tempo però il fattore di arricchimento (figura 4.Sb.10) dell'elemento non è assolutamente paragonabile con quello riscontrato per il piombo. Si osservano correlazioni meno forti ma sempre significative con piombo e stagno in profondità e con arsenico, mercurio, selenio, cadmio e carbonio organico in superficie. Sempre in superficie l'antimonio presenta correlazione significativa, ma negativa, con cobalto e rame.

In pianura la correlazione con i parametri del suolo è risultata significativa per argilla e carbonio organico, ma con coefficienti di correlazione molto bassi ( $r$  intorno a 0,2 sia in superficie che in profondità); maggior significatività si è osservata nei confronti della capacità di scambio cationico (CSC,  $r = 0,45$  in superficie e 0,49 in profondità, figura 4.Sb.4), la quale è influenzata da entrambi i fattori. Per quanto riguarda le correlazioni con gli altri elementi indagati, quelle più forti sono con zinco e piombo (rispettivamente  $r = 0,63$  e 0,67, figura 4.Sb.5, in profondità, ma con valori simili in superficie), seguiti da berillio, stagno, arsenico e vanadio ( $r$  tra 0,5 e 0,6); non significativa è risultata la correlazione con nichel, cromo, cobalto, cadmio, selenio e mercurio.

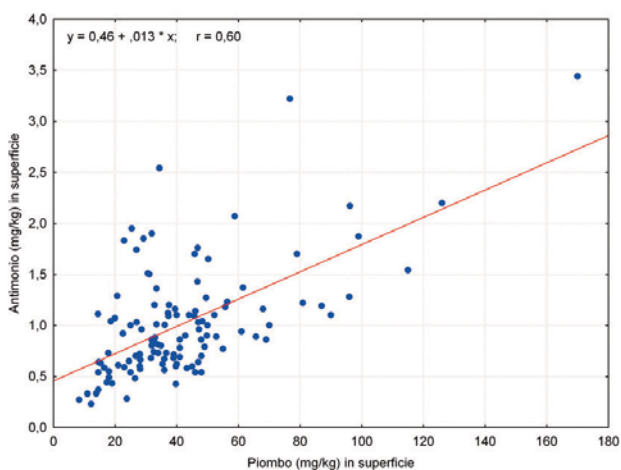


Figura 4.Sb.3: Correlazione tra contenuto totale di antimonio e piombo negli orizzonti di superficie dei suoli montani e collinari

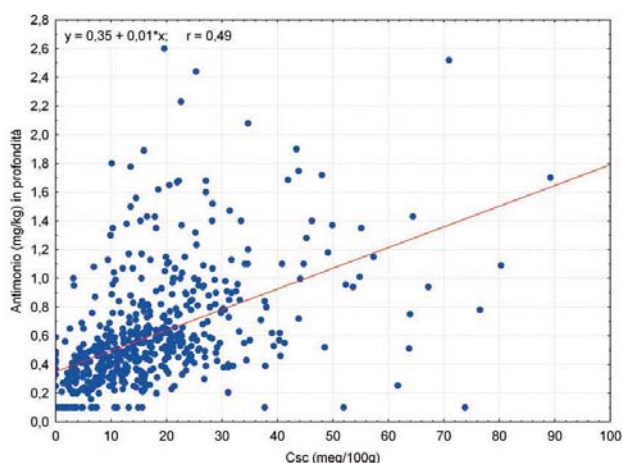


Figura 4.Sb.4: Correlazione tra contenuto totale di antimonio e la capacità di scambio cationico (CSC) negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

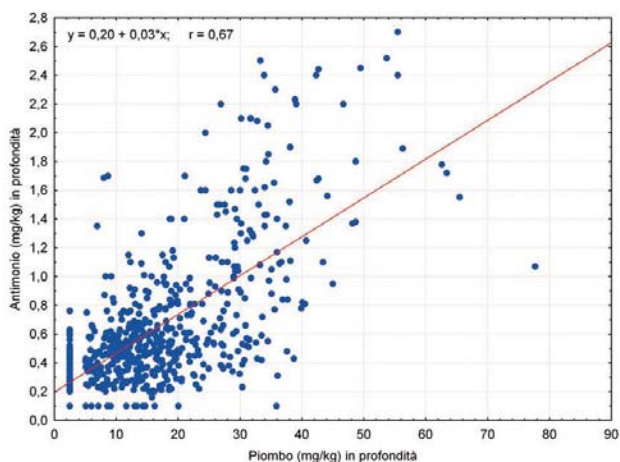


Figura 4.Sb.5: Correlazione tra contenuto totale di antimonio e di piombo negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

## Montagna

### Unità fisiografiche

Il numero di dati analitici disponibili è sensibilmente inferiore rispetto ad altri metalli (zinco, cromo, ecc.) e i siti analizzati in area montana e collinare sono 118; per tutte le unità fisiografiche sono disponibili dati sufficienti per una trattazione statistica, ma solo per le colline (RC) i suoli campionati sono più di 30, in linea con quanto raccomandato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo. Per tutte le unità alpine (MA, DC, DS, DW) il numero di dati analitici disponibili è inferiore a 10.

In tutte le unità fisiografiche non si osservano superamenti della concentrazione soglia di contaminazione del D.Lgs. 152/2006 per l'antimonio, pari a 10 mg/kg, né negli orizzonti di superficie, né in quelli profondi (campionati nel primo orizzonte al di sotto dei 70 cm).

I valori più elevati si osservano in superficie nei suoli delle Alpi su formazione di Werfen (DW) e in profondità nelle Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA) ma i valori di fondo sono sempre inferiori a 4 mg/kg e le mediane a 1,6 mg/kg. I valori minimi si osservano nell'unità delle Prealpi su basalti (LB).

Il confronto tra i diversi usi del suolo (figura 4.Sb.7) conferma quanto affermato nel paragrafo precedente, cioè un possibile apporto di origine atmosferica dell'antimonio: le concentrazioni medie nei suoli non coltivati (pascolo, conifere e latifoglie) sono nettamente più alti (mediane superiori a 0,97 mg/kg), rispetto ai suoli lavorati (seminativi e vigneti, mediane inferiori a 0,84 mg/kg) dove gli apporti, rimescolati su una profondità di circa 40-50 cm con le lavorazioni, vengono in qualche modo diluiti.

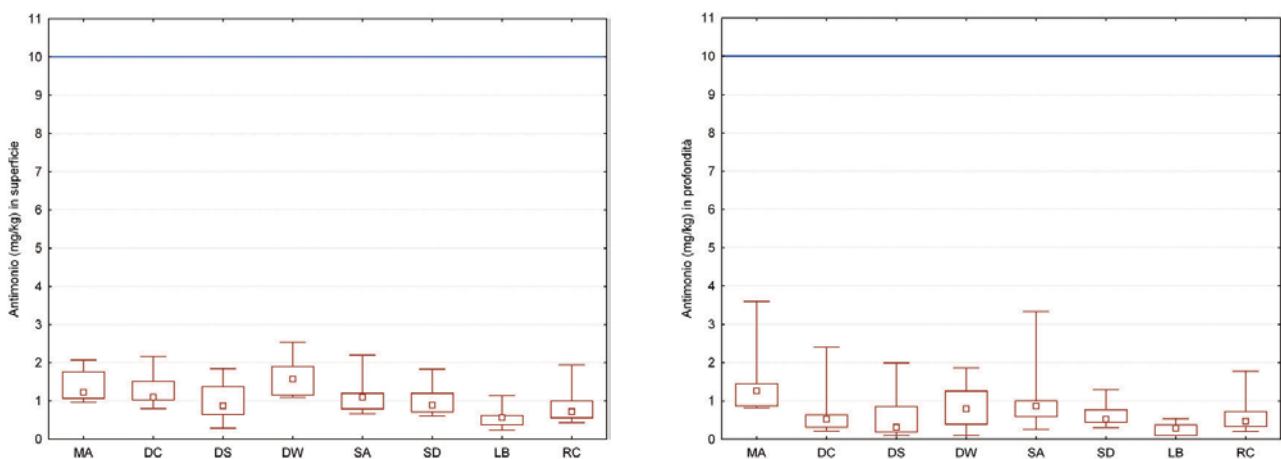


Figura 4.Sb.6: Contenuto totale di antimonio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	7	1,38	0,40	1,23	2,07
DC	9	1,31	0,44	1,10	2,17
DS	10	0,98	0,51	0,87	1,85
DW	6	1,64	0,57	1,57	2,54
SA	13	1,15	0,46	1,10	2,20
SD	26	1,05	0,59	0,89	1,83
LB	12	0,54	0,24	0,56	1,14
RC	35	0,84	0,51	0,72	1,95

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	7	1,48	0,97	1,26	3,60
DC	9	0,67	0,67	0,52	2,40
DS	8	0,60	0,64	0,32	1,99
DW	8	0,86	0,58	0,80	1,87
SA	12	1,01	0,79	0,86	3,34
SD	17	0,62	0,28	0,52	1,29
LB	12	0,27	0,16	0,28	0,54
RC	36	0,63	0,46	0,47	1,78

Tabella 4.Sb.1: Principali parametri statistici dell'antimonio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

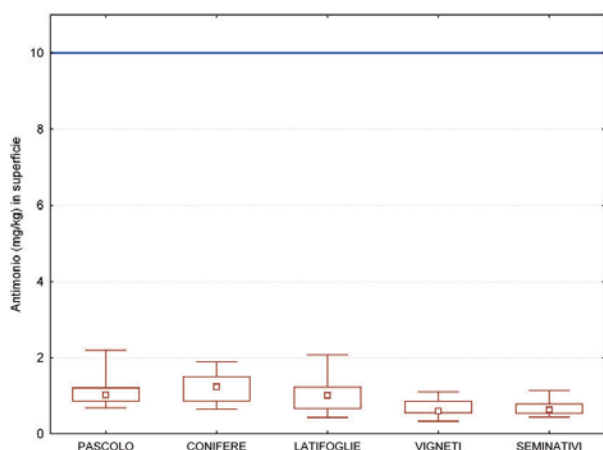


Figura 4.Sb.7: Contenuto totale di antimonio in superficie nei suoli montani e collinari suddiviso in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

## Raggruppamenti per materiale parentale

Raggruppando i dati analitici in base alla litologia del materiale parentale non sono disponibili dati per i suoli su trachiti (ITR) in superficie e sono presenti solo 5 suoli analizzati sullo stesso materiale parentale in profondità. I restanti raggruppamenti hanno meno di 10 dati con l'eccezione dei suoli su calcari (SCA), su calcari marnosi (SCM), su conglomerati (SCG), su basalti (IBS) e su arenarie silicatiche (SAS) che dispongono di un numero superiore. In tutti i raggruppamenti per materiale parentale i contenuti di antimonio sono piuttosto bassi, sempre inferiori a 4 mg/kg, quindi ben al di sotto del limite di legge di 10 mg/kg.

La mediana più elevata si ha negli orizzonti superficiali dei suoli su dolomia (SDO), pari a 1,47 mg/kg, mentre il valore di fondo più alto si osserva nei materiali calcarei misti (XCA) in superficie ed è pari a 3,44 mg/kg. I suoli meno ricchi in antimonio sono in genere quelli formati su basalti (IBS) e su trachiti (ITR).

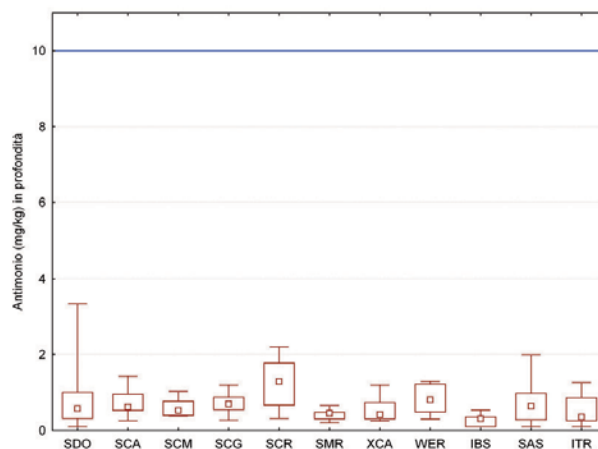
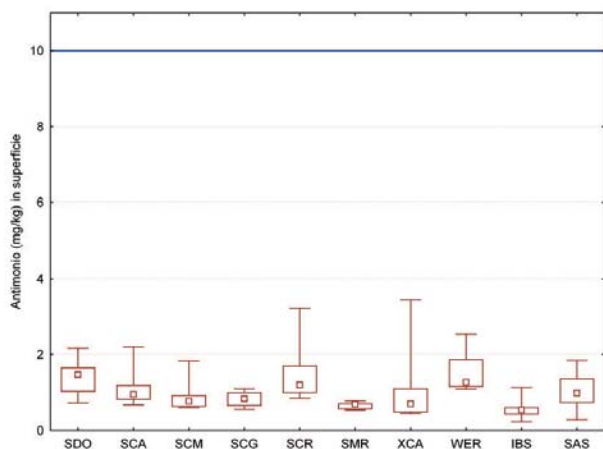


Figura 4.Sb.8: Contenuto totale di antimonio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	10	1,39	0,44	1,47	2,17
Calcari (SCA)	16	1,11	0,46	0,95	2,20
Calcari marnosi (SCM)	15	0,87	0,32	0,77	1,83
Conglomerati (SCG)	14	0,84	0,20	0,84	1,10
Calcareniti (SCR)	7	1,48	0,81	1,20	3,22
Marne (SMR)	8	0,66	0,09	0,69	0,78
Mat. calcarei misti (XCA)	10	0,99	0,90	0,71	3,44
Form. di Werfen (WER)	5	1,59	0,62	1,27	2,54
Basalti (IBS)	13	0,54	0,23	0,54	1,14
Arenarie silicatiche (SAS)	14	1,00	0,43	0,99	1,85

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	10	0,96	1,06	0,58	3,34
Calcari (SCA)	12	0,72	0,32	0,62	1,43
Calcari marnosi (SCM)	10	0,59	0,22	0,53	1,03
Conglomerati (SCG)	11	0,69	0,27	0,70	1,20
Calcareniti (SCR)	7	1,26	0,66	1,29	2,20
Marne (SMR)	9	0,42	0,15	0,45	0,66
Mat. calcarei misti (XCA)	10	0,54	0,31	0,42	1,20
Form. di Werfen (WER)	5	0,82	0,44	0,81	1,29
Basalti (IBS)	13	0,28	0,16	0,31	0,54
Arenarie silicatiche (SAS)	14	0,73	0,57	0,64	1,99
Trachiti (ITR)	5	0,57	0,48	0,35	1,26

Tabella 4.Sb.2: Principali parametri statistici dell'antimonio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

## Pianura

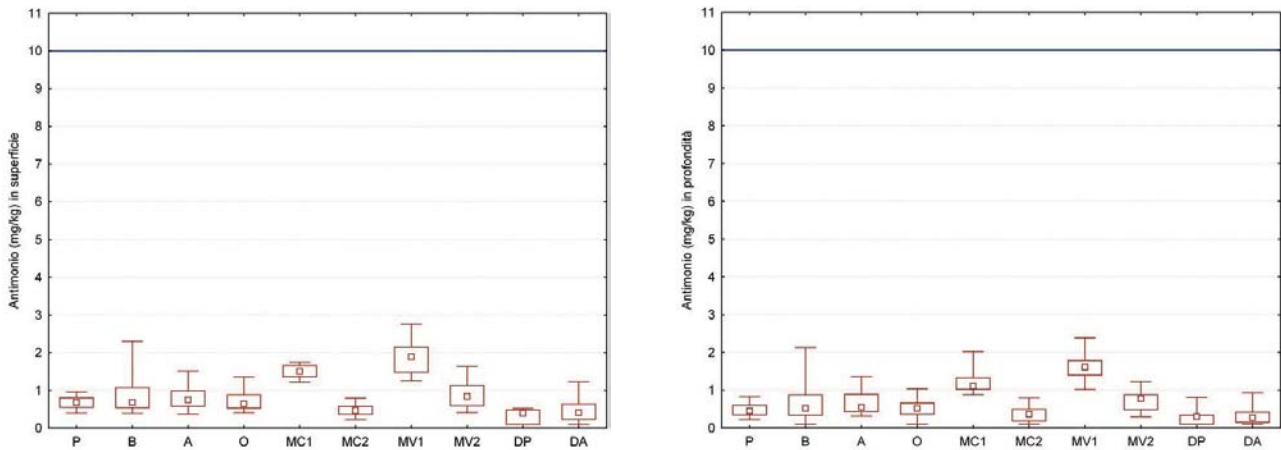


Figura 4.Sb.9: Contenuto totale di antimonio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	124	0,69	0,19	0,68	0,96
B	181	1,02	1,21	0,68	2,40
A	110	0,83	0,36	0,75	1,51
O	93	0,74	0,30	0,64	1,35
MC1	9	1,50	0,21	1,50	1,75
MC2	22	0,48	0,17	0,47	0,79
MV1	28	1,91	0,49	1,89	2,77
MV2	8	0,93	0,47	0,84	1,65
DP	5	0,32	0,21	0,39	0,52
DA	23	0,52	0,49	0,41	1,23

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	119	0,48	0,20	0,45	0,83
B	236	0,73	0,60	0,52	2,13
A	105	0,69	0,36	0,55	1,37
O	94	0,54	0,27	0,52	1,03
MC1	6	1,28	0,50	1,10	2,02
MC2	24	0,37	0,22	0,36	0,79
MV1	24	1,63	0,38	1,61	2,39
MV2	8	0,74	0,35	0,78	1,23
DP	9	0,33	0,28	0,30	0,81
DA	23	0,35	0,31	0,27	0,93

Tabella 4.Sb.3: Principali parametri statistici dell'antimonio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati disponibili per la pianura sono stati elaborati raggruppandoli nelle 11 unità deposizionali identificate geograficamente grazie alla carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti al 50.000). È stata omessa la pianura del Tagliamento in quanto non vi erano abbastanza dati da permettere l'elaborazione statistica. Per tutte le altre unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente sebbene per alcune (MC1, MC2, MV1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero previsto dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

In pianura non si osservano superamenti del limite di legge per l'antimonio né negli orizzonti di superficie, campionati cioè ad una profondità compresa tra 0 e 50 cm, né in quelli di profondità, campionati in corrispondenza del primo orizzonte omogeneo al di sotto dei 70 cm; i valori riscontrati sono sempre molto al di sotto del limite di 10 mg/kg. Le unità deposizionali con i contenuti medi più alti sono quelle del Brenta (B, 95° percentile di 2,40 mg/kg in superficie e 2,13 in profondità), in cui è elevato anche l'arsenico, e delle conoidi di Leogra-Timonchio (MV1, 95° percentile di 2,77 mg/kg in superficie e 2,39 in profondità) e di Astico (MC1, 95° percentile di 1,75 mg/kg in superficie e 2,02 in profondità), dove i valori sono paragonabili a quelli del materiale d'origine in ambiente montano (unità SA, 95° percentile 2,20 mg/kg in superficie e 3,34 in profondità).

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Sb.10 evidenzia il rapporto tra contenuto di antimonio in superficie e in profondità, calcolato sulle medie per ogni unità fisiografica/deposizionale; valori del rapporto superiori a 2-3 possono essere indicativi di apporti antropici. Le unità fisiografiche che presentano valori molto più alti in superficie rispetto alla profondità (in rosso, rapporto maggiore di 2) sono in area dolomitica su litotipi sia calcarei che silicatici (DC – Alpi su dolomia e DS – Alpi su litotipi silicatici). Solo nelle Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA), le concentrazioni in entrambe le profondità indagate sono confrontabili (rapporto pari a 1) a causa di una possibile mobilizzazione del metalloide in condizioni fortemente acide tipiche dei suoli di questa unità.

Nelle restanti unità montane e collinari e in tutte quelle di pianura le concentrazioni in superficie sono solo leggermente superiori a quanto osservato in profondità, probabilmente sia per un effetto di arricchimento in seguito all'assorbimento da parte delle piante, sia per un probabile apporto di origine atmosferica.

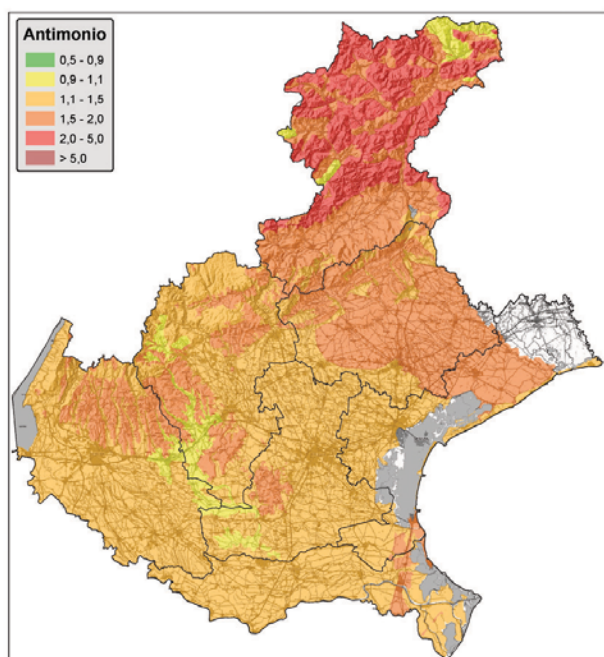


Figura 4.Sb.10: Rapporto tra il contenuto di antimonio in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale



# Arsenico

L'arsenico è un metalloide noto per la tossicità di alcuni suoi composti quali l'arsenico elementare, i composti organici e l'arsina ( $AsH_3$ ), fortunatamente non presenti nel suolo (ANPA, 1999).

L'arsenico nell'uomo è assorbito dal tratto gastrointestinale e si accumula prevalentemente nel fegato, reni, cuore e polmoni. È cancerogeno e teratogeno. Dal punto di vista chimico, l'arsenico è molto simile al suo omologo, il fosforo, al punto che lo sostituisce parzialmente in alcune reazioni biochimiche, e proprio questo ne determina l'effetto tossico (De Vivo *et al.*, 2004). L'assorbimento da parte delle piante non è elevato, così che anche in suoli

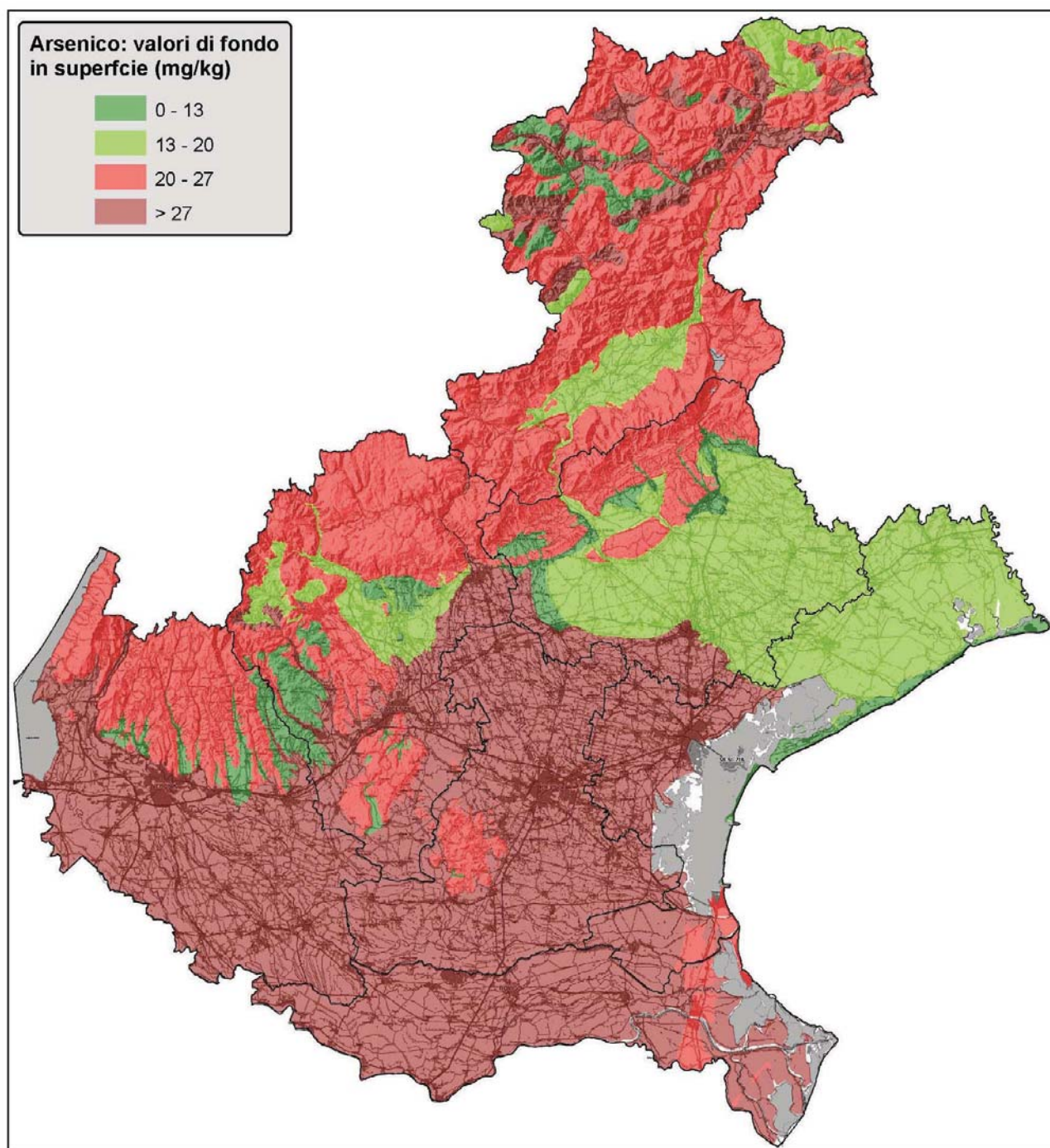


Figura 4.As.1: Valori di fondo (95° percentile) dell'arsenico in superficie nei suoli del Veneto



con elevate concentrazioni di arsenico le piante non presentano contenuti pericolosi dell'elemento per l'uomo. Viene rilasciato nell'ambiente principalmente dalla combustione del carbone e attraverso le acque, dove l'elemento può essere contenuto perché dissolto da alcuni suoli o rocce che lo contengono in concentrazioni elevate. L'arsenico può derivare anche da alcuni antiparassitari ed erbicidi, che erano usati soprattutto nel passato, e dall'uso di fertilizzanti fosfatici e organici. In passato l'arsenico è stato utilizzato come pigmento per pitture e nelle concerie e ha avuto grande importanza in campo medico (Alloway, 1995).

Il range nei suoli oscilla tra 1 e 70 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001), con media pari a 10 mg/kg (Alloway, 1995). Nel suolo si trova soprattutto sotto forma di solfuro, l'ossidazione porta alla formazione dell'ossido di arsenico (III e V) che è moderatamente solubile in acqua e quindi trasforma quest'ultima in acqua "arsenicale". L'acidità gioca un ruolo importante nella mobilità dell'elemento, in quanto all'aumentare del pH aumenta la dissoluzione degli arseniati di ferro e alluminio (elementi presenti in abbondanza nei suoli) e, quindi ne viene favorita

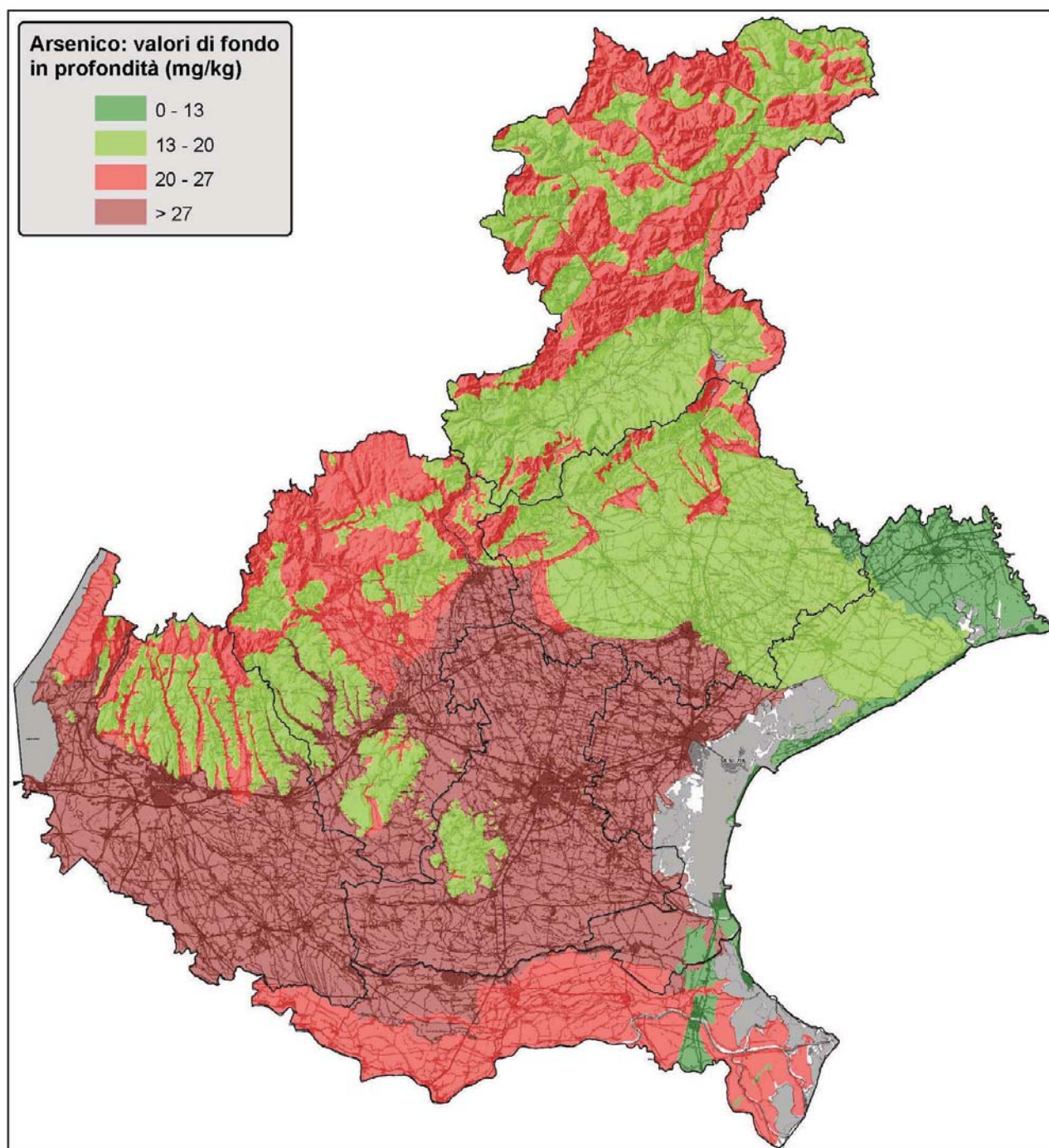


Figura 4.As.2: Valori di fondo (95° percentile) dell'arsenico in profondità nei suoli del Veneto

la mobilità. Anche il potenziale redox influenza la mobilità dell'arsenico in quanto ambienti riducenti riducono l'arsenico da V a III, forma molto più solubile, pertanto più assoggettabile alla lisciviazione (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Valori elevati tra 100 e 2500 mg/kg sono stati trovati da alcuni ricercatori nei suoli in prossimità di diverse fonderie di rame e altri metalli e valori di 700 mg/kg sono stati misurati anche in suoli agricoli in cui si impiegavano pesticidi e erbicidi contenenti arsenico. In suoli trattati con pesticidi arsenicali la persistenza di questi composti è notevole, con un tempo di emivita di 15 anni (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato "limite di legge", è di 20 mg/kg, mentre per i siti ad uso commerciale ed industriale (colonna B) il limite è di 50 mg/kg; non sono previsti invece limiti per lo spandimento al suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. 99/1992).

## Relazione tra arsenico, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

Utilizzando i dati disponibili in Veneto, è stata indagata l'esistenza di associazioni tra l'arsenico e i parametri principali del suolo - come il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, il calcare totale e il pH - e tra l'arsenico e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

L'analisi della correlazione mostra che nei suoli di montagna e collina l'arsenico è ben correlato, con probabilità  $p < 0,01$ , con antimonio ( $r = 0,49$  in superficie e  $r = 0,63$  in profondità, figura 4.As.3) e stagno ( $r$  pari a 0,31 e 0,62 rispettivamente). Per piombo, berillio e selenio mostra correlazioni meno forti, ma pur sempre significative. Non sembra correlato con nichel, cromo, cobalto e vanadio mentre per il rame mostra debole correlazione solo in superficie, ma negativa ( $r = -0,21$ ). Per quanto riguarda i caratteri del suolo mostra una correlazione negativa con l'argilla, sia in superficie ( $r = -0,30$ ) che in profondità ( $r = -0,42$ ).

Nei suoli di pianura, se si considera l'intero dataset, l'arsenico mostra correlazioni deboli con i principali caratteri del suolo sia negli orizzonti superficiali che in quelli profondi; le stesse correlazioni diventano più forti all'interno delle singole unità deposizionali. Per esempio nell'unità del Brenta l'arsenico è correlato con l'argilla ( $r = 0,36$  in superficie) e in quella dell'Adige oltre che con questo parametro ( $r = 0,49$  in superficie) anche con il carbonio organico ( $r = 0,56$ ) e la capacità di scambio cationico, a sua volta influenzata da argilla e carbonio organico ( $r = 0,61$ , figura 4.As.4). Le correlazioni tra l'arsenico e gli altri metalli sono simili in superficie e in profondità; l'elemento risulta correlato, con coefficienti di correlazione tra 0,51 e 0,56, con ferro, zinco, piombo (figura 4.As.5), berillio, antimonio e stagno; le correlazioni con cadmio ( $r = 0,57$  in profondità, figura 4.Cd.4), cobalto, vanadio e manganese ( $r$  tra 0,30 e 0,47) sono più deboli, assenti con rame in superficie, nichel, cromo, mercurio e selenio.

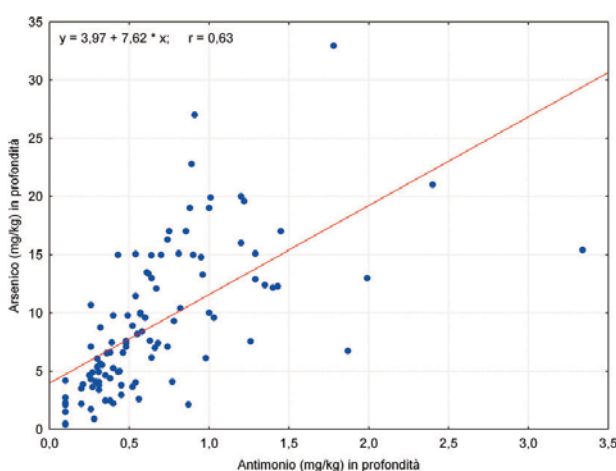


Figura 4.As.3: Correlazione tra contenuto totale di arsenico e antimonio negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

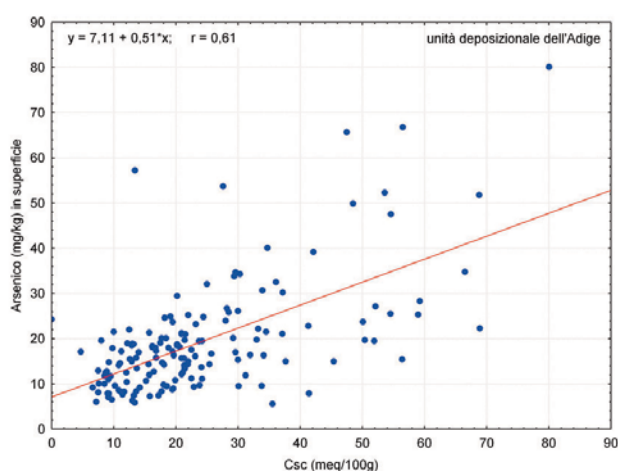


Figura 4.As.4: Correlazione tra contenuto totale di arsenico e la capacità di scambio cationico (CSC) negli orizzonti superficiali dei suoli dell'unità deposizionale dell'Adige

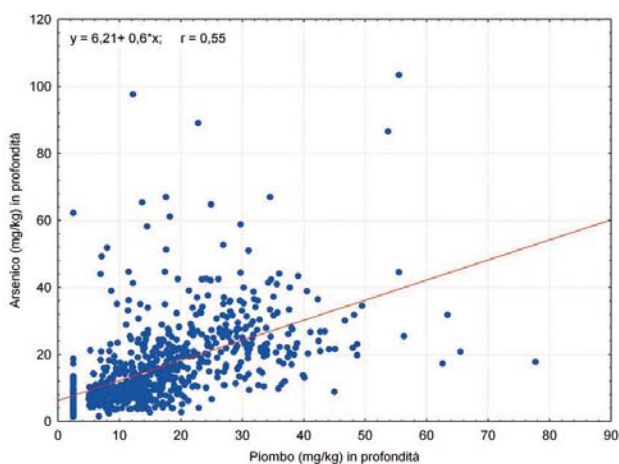


Figura 4.As.5: Correlazione tra contenuto totale di arsenico e di piombo negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

## Montagna

### Unità fisiografiche

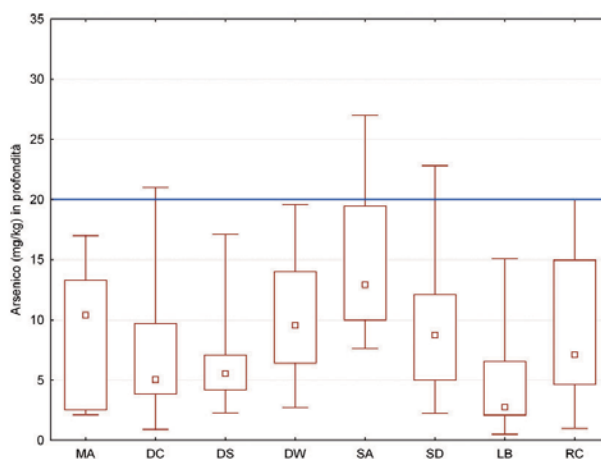
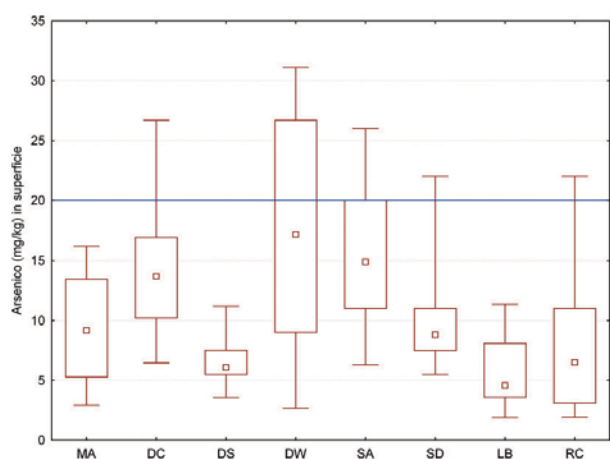


Figura 4.As.6: Contenuto totale di arsenico (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	8	9,4	4,9	9	16
DC	10	15,1	6,3	14	<b>27</b>
DS	10	6,7	2,3	6	11
DW	8	17,4	10,3	17	<b>31</b>
SA	15	15,7	5,7	15	<b>26</b>
SD	25	10,6	5,7	9	<b>22</b>
LB	14	5,8	3,0	5	11
RC	65	8,3	6,6	7	<b>22</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	7	9,3	5,6	10	17
DC	10	7,6	6,3	5	<b>21</b>
DS	9	7,1	4,8	6	17
DW	8	10,3	5,4	10	<b>20</b>
SA	12	14,5	5,9	13	<b>27</b>
SD	19	8,9	5,1	9	<b>23</b>
LB	13	5,1	4,6	3	15
RC	37	9,2	6,7	7	<b>20</b>

Tabella 4.As.1: Principali parametri statistici del arsenico in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

Il numero di siti analizzati in area montana e collinare è di 155, sensibilmente inferiore rispetto ad altri metalli (zinco, cromo, ecc.), ma sufficiente per una trattazione statistica nelle diverse unità fisiografiche, anche se per le Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA) e le Alpi su formazione di Werfen (DW) il numero di dati analitici è inferiore a 10. Soltanto l'unità delle colline (RC) ha più di 30 suoli campionati e analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo (figura 4.As.6 e tabella 4.As.1).

Le otto unità fisiografiche, derivate dall'aggregazione dei poligoni della carta dei suoli del Veneto, possono essere ulteriormente riunite in due gruppi, in base al contenuto in arsenico in superficie: il primo, costituito dai suoli delle Alpi su dolomia (DC) e su formazione di Werfen (DW) e delle Prealpi su calcari duri (SA), presentano mediane comprese tra 14 e 17 mg/kg e valori di fondo superiori alla concentrazione soglia di contaminazione (range tra 26 e 31 mg/kg) con valori massimi sulle Alpi su formazione di Werfen (DW). Tutte le altre unità fisiografiche hanno mediane inferiori a 10 mg/kg e valori di fondo inferiori a 20 mg/kg con l'eccezione dei suoli dell'area prealpina su calcari marnosi (SD) e delle colline (RC) che hanno 95° percentile pari a 22 mg/kg.

Rispetto a quanto osservato in superficie, negli orizzonti profondi si hanno concentrazioni nettamente più basse nei suoli delle Alpi su dolomia (DC) e su Werfen (DW), mentre nelle altre unità fisiografiche i valori sono confrontabili, confermando l'origine prevalentemente naturale dell'arsenico nei suoli di montagna e collina. Rimangono diversi superamenti del limite di legge (Alpi su dolomia - DC, Prealpi su calcari duri - SA e Prealpi su calcari marnosi - SD), non così accentuati rispetto a quanto accade in pianura.

## Raggruppamenti per materiale parentale

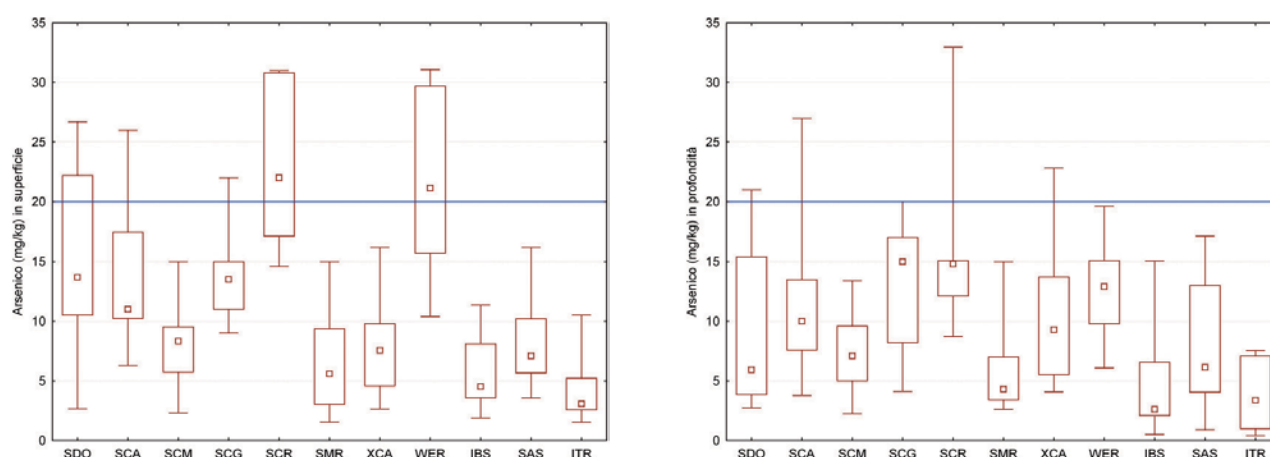


Figura 4.As.7: Contenuto totale di arsenico (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	13	15,4	7,4	14	<b>27</b>
Calcari (SCA)	16	13,6	6,2	11	<b>26</b>
Calcari marnosi (SCM)	16	8,2	3,5	8	15
Conglomerati (SCG)	14	13,5	3,4	14	<b>22</b>
Calcareniti (SCR)	7	<b>23,4</b>	6,5	<b>22</b>	<b>31</b>
Marne (SMR)	15	6,4	3,9	6	15
Mat. calcarei misti (XCA)	15	7,4	3,6	8	16
Form. di Werfen (WER)	6	<b>21,5</b>	8,1	<b>21</b>	<b>31</b>
Basalti (IBS)	15	5,6	2,9	5	11
Arenarie silicatiche (SAS)	14	8,2	3,6	7	16
Trachiti (ITR)	15	4,0	2,5	3	11

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	10	9,8	7,2	6	<b>21</b>
Calcari (SCA)	13	12,1	6,4	10	<b>27</b>
Calcari marnosi (SCM)	10	7,2	3,3	7	13
Conglomerati (SCG)	11	13,0	5,5	15	<b>20</b>
Calcareniti (SCR)	5	16,7	9,4	15	<b>33</b>
Marne (SMR)	9	5,9	3,9	4	15
Mat. calcarei misti (XCA)	12	10,2	5,7	9	<b>23</b>
Form. di Werfen (WER)	5	12,7	5,1	13	<b>20</b>
Basalti (IBS)	14	4,9	4,5	3	15
Arenarie silicatiche (SAS)	15	8,1	5,3	6	17
Trachiti (ITR)	6	3,8	3,1	3	8

Tabella 4.As.2: Principali parametri statistici del arsenico in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Raggruppando i dati analitici in base alla litologia del materiale parentale (figura 4.As.7 e tabella 4.As.2) si è verificata la completa assenza di dati sui suoli su filladi (MFI), affioranti principalmente nel Sappadino, nel Comelico, nell'Agordino e nella conca di Recoaro, che da studi per la realizzazione del foglio Udine della carta geochimica d'Italia in scala 1:250.000 (Ottonello e Serva, 2003) risultano avere dei valori alquanto elevati (fino a 50 mg/kg nei sedimenti fluviali). I restanti raggruppamenti hanno un discreto numero di dati ad eccezione delle calcareniti (SCR) e dei suoli su formazione di Werfen, dove il numero di profili di suolo analizzati è inferiore a 10.

In superficie i suoli più ricchi in arsenico sono quelli su calcareniti (SCR) e formazione di Werfen (WER) dove anche le mediane sono superiori ai limiti di legge e comprese tra 21 e 22 mg/kg con valori di fondo di poco superiori a 30 mg/kg, pur dovendo considerare tali valori con cautela visto lo scarso numero di dati. I suoli su dolomia (SDO), calcari duri (SCA) e conglomerati (SCG) presentano mediane comprese tra 10 e 15 mg/kg con 95° percentile compreso nel range 20-30 mg/kg, quindi superiore al limite di legge. I restanti raggruppamenti presentano concentrazioni più basse con valori di fondo inferiori a 17 mg/kg e mediane a 10 mg/kg.

Negli orizzonti profondi le concentrazioni sono leggermente più basse ma si osservano valori superiori al limite di legge per i suoli su calcareniti (SCR, 33 mg/kg), su calcari duri (SCA, 27 mg/kg), materiali carbonatici eterogenei (XCA, 23 mg/kg) e dolomia (SDO, 21 mg/kg). Le mediane sono comprese tra 13 a 15 mg/kg nei suoli su calcareniti (SCR), conglomerati (SCG) e formazione di Werfen (WER), mentre nei restanti raggruppamenti le mediane sono inferiori a 10 mg/kg.

## Pianura

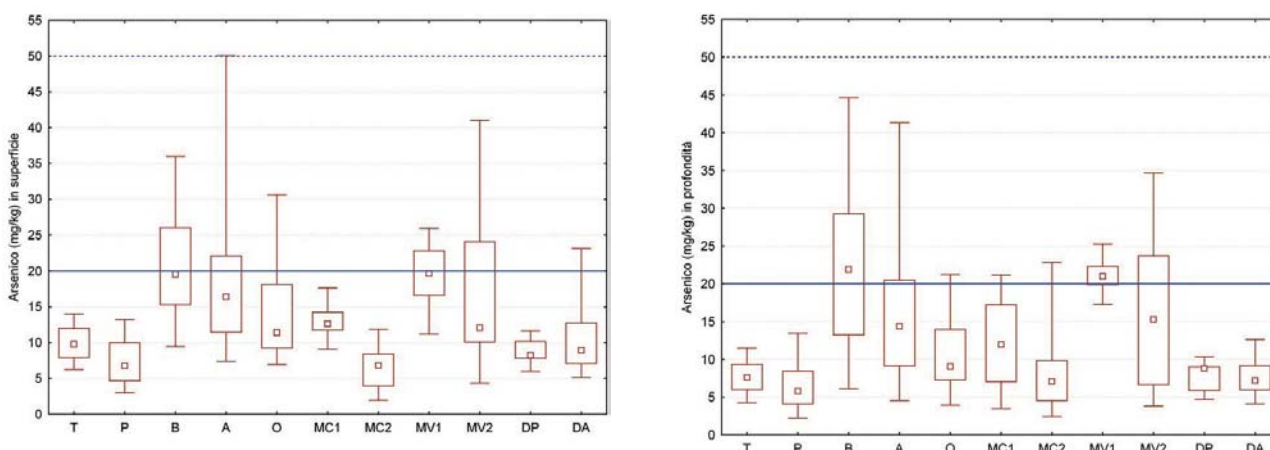


Figura 4.As.8: Contenuto totale di arsenico (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in blu tratteggiato il limite di colonna B

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	21	9,9	3,2	10	14
P	241	7,5	3,7	7	13
B	368	<b>20,9</b>	8,1	<b>20</b>	<b>36</b>
A	159	19,4	12,6	16	<b>50</b>
O	99	14,4	7,5	11	<b>31</b>
MC1	12	13,0	3,1	13	18
MC2	30	6,6	3,4	7	12
MV1	30	19,2	4,8	<b>20</b>	<b>26</b>
MV2	10	17,9	13,8	12	<b>41</b>
DP	8	8,8	2,2	8	12
DA	23	11,1	6,3	9	<b>23</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	19	7,9	2,7	8	12
P	145	6,7	3,7	6	14
B	279	<b>23,6</b>	14,8	<b>22</b>	<b>45</b>
A	129	16,7	11,6	14	<b>42</b>
O	97	10,6	5,3	9	<b>21</b>
MC1	9	12,1	6,7	12	<b>21</b>
MC2	24	8,8	6,3	7	<b>23</b>
MV1	23	<b>21,1</b>	2,5	<b>21</b>	<b>25</b>
MV2	10	16,7	11,7	15	<b>35</b>
DP	9	7,7	2,2	9	10
DA	21	7,8	3,0	7	13

Tabella 4.As.3: Principali parametri statistici dell'arsenico in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati disponibili per l'area di pianura sono stati elaborati raggruppandoli nelle 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000, ove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati sebbene per alcune (MC1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 suoli analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

Come si vede nella figura 4.As.8 in pianura si verifica il superamento del limite di legge in molte unità deposizionali. In particolare in superficie, perciò nell'orizzonte interessato dalle lavorazioni e campionato tra 0 e 50 cm di profondità, il limite viene superato con il 95° percentile nelle unità di Adige (A, 50 mg/kg), Brenta (B, 36 mg/kg), Po (O, 31 mg/kg), nei depositi del sistema del Leogra-Timonchio (MV1, 26 mg/kg) e dell'Agno-Guà (MV2, 41 mg/kg) e infine nel costiero meridionale (DA, 23 mg/kg). I valori mediani si mantengono sempre al di sotto del limite, lo raggiungono nelle unità del Brenta e del sistema del Leogra-Timonchio. Non è stata trovata alcuna relazione tra il contenuto di arsenico nel suolo e l'uso agricolo.

In profondità, nel primo orizzonte campionato al di sotto dei 70 cm, si osservano superamenti con il valore del 95° percentile, oltre che nella maggior parte delle unità sopra citate (A, 42 mg/kg, B 45 mg/kg, O, 21 mg/kg, MV1, 25 mg/kg, MV2, 35 mg/kg) anche in quelle delle conoidi dell'Astico (MC1, 21 mg/kg) e delle conoidi calcaree (MC2, 23 mg/kg). I valori mediani sono al di sopra del limite nelle unità del Brenta (B) e del sistema del Leogra-Timonchio (MV1).

Gli elevati valori riscontrati nella pianura del Brenta sono probabilmente ricollegabili ai giacimenti minerari contenenti arsenopirite (FeAsS) presenti in alta Valsugana (provincia di Trento), nei pressi di Levico e Roncegno. Questa ipotesi trova conferma con quanto è stato riportato in uno studio nel territorio comunale di Levico Terme (TN), dove il contenuto in arsenico in 120 siti variava da 7 a 125 mg/kg con un 90° percentile di 82 mg/kg (Rampanelli e Lorenzin, 2008). Analizzando il contenuto di arsenico nell'unità deposizionale del Brenta si è notato che nelle diverse province di suoli (livello L2 della carta dei suoli del Veneto, figura 4:As.9), individuate sulla base della morfologia e granulometria dei sedimenti (suddivisione tra alta e bassa pianura) e dell'età delle superfici (pianura antica e recente), i valori riscontrati sono molto diversi. In particolare nella bassa pianura antica (indicata con la sigla BA) il contenuto di arsenico è più alto rispetto a tutte le altre unità, sia in superficie che in profondità (tabella 4.As.4 e figura 4.As.10); queste differenze sono state confermate da test statistici parametrici (HSD diseguali) e non parametrici (test di Kruskal-Wallis).

Queste differenze tra pianura antica e recente si possono spiegare con i cambiamenti del bacino d'origine del materiale sedimentario dal pleistocene all'olocene, nel primo caso più ricco di arsenico. Nella pianura antica si osserva inoltre un contenuto mediamente superiore negli orizzonti profondi rispetto a quelli superficiali con valore del 95° percentile che nella bassa pianura antica (BA) arriva a 51 mg/kg, superiore a quello di 45 mg/kg individuato per l'intero bacino del Brenta; in questa pianura il contenuto di arsenico è più alto nei suoli a tessitura fine (con maggior contenuto di argilla) delle aree morfologicamente depresse e gradualmente più basso nei suoli con tessiture più grossolane della pianura indifferenziata e dei dossi (figura 4.As.11). Nella pianura recente (BR) il valore in superficie è mediamente più elevato di quello rilevato in profondità, pur essendoci, soprattutto in bassa pianura, contenuti localmente elevati anche negli orizzonti profondi (il 95° percentile è infatti di 38 mg/kg).

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
AA	14	16,8	4,7	18	<b>23</b>
AR	4	17,0	4,4	16	<b>22</b>
BA	218	<b>23,8</b>	8,0	<b>23</b>	<b>38</b>
BR	97	16,1	6,3	15	<b>26</b>
CL	35	18,1	6,4	17	<b>28</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
AA	14	<b>20,7</b>	11,9	18	<b>43</b>
AR	2	15,9	9,1	16	<b>22</b>
BA	168	<b>27,5</b>	14,7	<b>26</b>	<b>51</b>
BR	69	17,3	12,0	13	<b>38</b>
CL	26	17,7	15,9	15	<b>32</b>

Tabella 4.As.4: Principali parametri statistici dell'arsenico in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle province di suolo identificate nell'unità deposizionale del Brenta; dati espressi in mg/kg. Legenda AA= alta pianura antica; AR= alta pianura recente; BA= bassa pianura antica; BR= bassa pianura recente; CL= lagunare

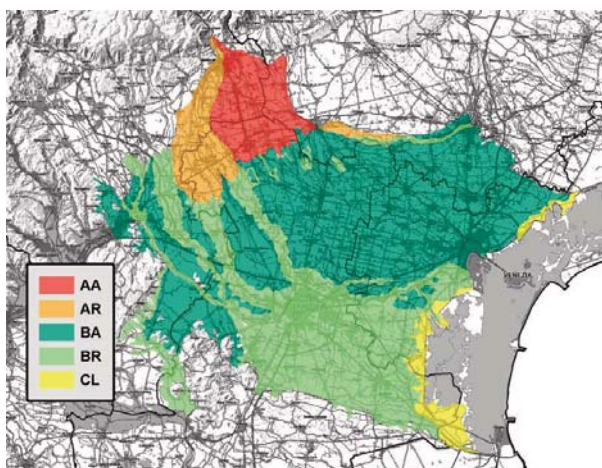


Figura 4.As.9: Unità deposizionale del Brenta: suddivisione nelle province di suolo (L2) della carta dei suoli del Veneto. AA= alta pianura antica; AR= alta pianura recente; BA= bassa pianura antica; BR= bassa pianura recente; CL=lagunare

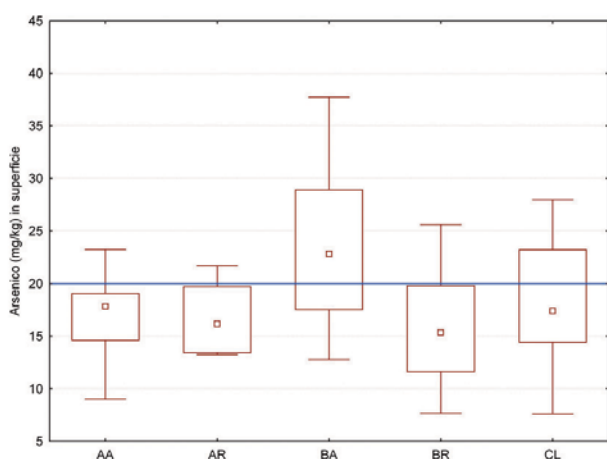


Figura 4.As.10: Contenuto totale di arsenico (mg/kg) in superficie nelle province di suolo identificate nell'unità deposizionale del Brenta. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

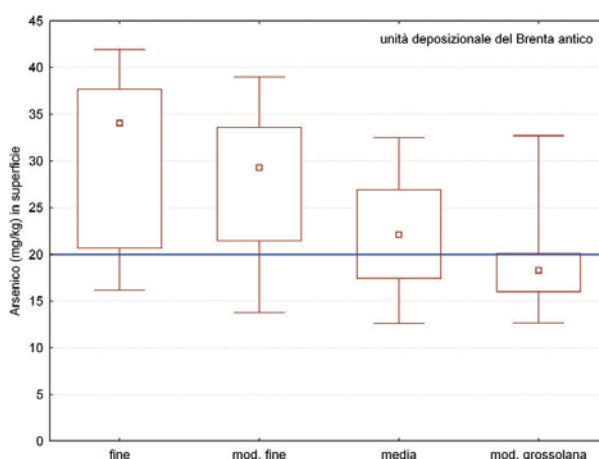


Figura 4.As.11: Contenuto totale di arsenico (mg/kg) in superficie nella bassa pianura antica del Brenta in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

Nell'unità deposizionale del Brenta, per buona parte ricadente nel bacino scolante in laguna di Venezia e rilevata ad una scala di semidettaglio (1:50.000), è stato realizzato un approfondimento riguardo al contenuto di arsenico impiegando metodologie geostatistiche che hanno permesso, a partire dai singoli punti campionati alle due profondità e tenendo conto della cartografia, di realizzare delle carte di distribuzione dell'elemento e della probabilità di superare i limiti di legge e i contenuti di fondo dell'elemento (Ungaro et al. 2008). Si riportano alcuni esempi delle cartografie realizzate. La figura 4.As.12 rappresenta la stima del contenuto di arsenico sia in superficie che in profondità: è evidente che la bassa pianura antica è un'area a maggior criticità rispetto a quella recente (localizzata a sud del Naviglio Brenta). Nella successiva figura 4.As.13 viene riportata la probabilità di superare il limite di legge, anche questa più elevata nella pianura antica rispetto a quella olocenica.

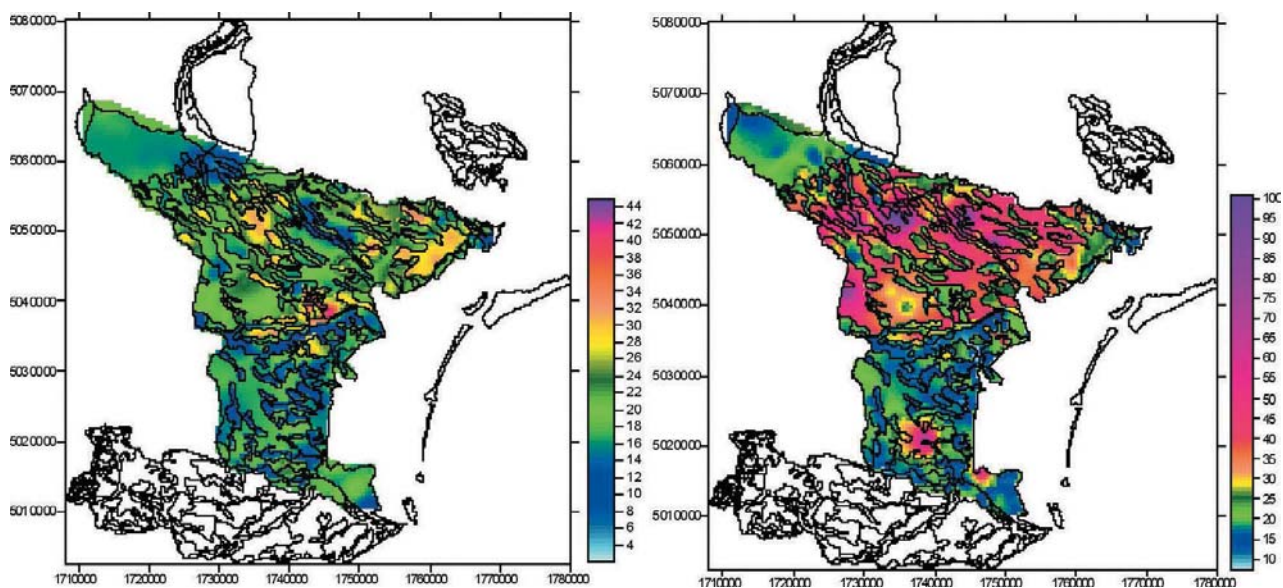


Figura 4.As.12.: Carta del contenuto di arsenico (mg/kg) stimato con la tecnica del krigaggio ordinario su blocchi di 500x500m nell'unità deposizionale del Brenta ricadente nel bacino scolante in laguna di Venezia, in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra); fonte: Ungaro et al., 2008

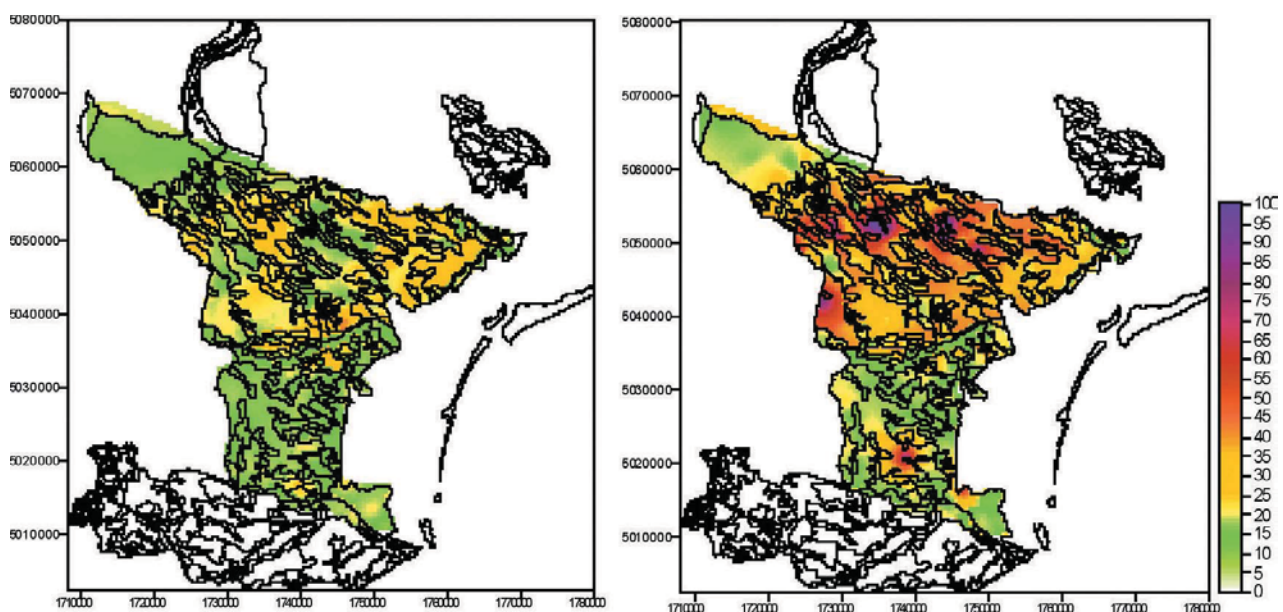


Figura 4.As.13.: Carta della probabilità di superare il limite di legge per l'arsenico di 20 mg/kg nell'unità deposizionale del Brenta ricadente nell'area del bacino scolante in laguna di Venezia; in rosso/violetto le aree con alta probabilità di essere al di sopra del limite, in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra); fonte: Ungaro et al., 2008

Nell'unità deposizionale dell'Adige i contenuti di arsenico sono mediamente più bassi rispetto all'unità del Brenta, ma raggiungono valori elevati in particolari situazioni (il 95° percentile arriva a 50 mg/kg in superficie e a 42 mg/kg in profondità), ovvero nei suoli delle depressioni e in particolare in quelle ricche di materiale organico. Una cartografia di maggior dettaglio rispetto al 250.000, attualmente non ancora completata, potrebbe fornire valori specifici per unità di paesaggio o pedologiche. E' tuttavia chiara la relazione con la tessitura e soprattutto con la sostanza organica (figura 4.As.14). Anche i valori alti del 95° percentile che si riscontrano nell'unità deposizionale dell'Agno-Guà (MV2), maggiori rispetto a quelli del Leogra-Timonchio (MV1), si possono spiegare con l'apporto di sedimenti dell'Adige, frequente in queste aree.



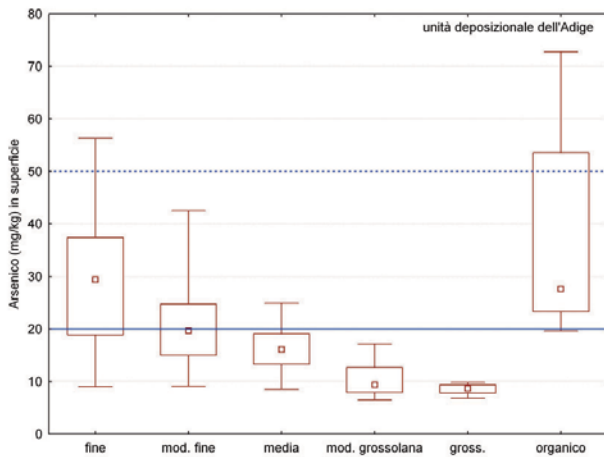


Figura 4.As.14: Contenuto totale di arsenico (mg/kg) in superficie nell'unità deposizionale dell'Adige in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= orizzonti ricchi in sostanza organica. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in blu tratteggiato il limite di colonna B

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.As.15 evidenzia il rapporto tra contenuto di arsenico in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, su ogni unità fisiografica/deposizionale; valori del rapporto superiori a 2-3 sono spesso un segnale della presenza di apporti antropici.

Le unità fisiografiche che presentano valori nettamente più alti in superficie rispetto alla profondità (in rosso) sono solo in area montana nella quale prevalgono le dolomie (DC – Alpi su dolomia) dove la mobilità del metallo è estremamente ridotta a causa della reazione alcalina e i suoli, poco evoluti, non presentano fenomeni di traslocazione delle argille. Nelle restanti aree montane e collinari le concentrazioni in superficie sono solo leggermente superiori o uguali a quanto osservato in profondità.

Nella maggior parte delle unità deposizionali di pianura si nota un maggior contenuto di arsenico in superficie rispetto agli orizzonti profondi, anche se il rapporto non è così elevato come in alcune unità fisiografiche di montagna, per l'effetto di diluizione causato dalle lavorazioni nei primi 40-50 cm; soltanto nelle unità del Brenta e dell'Agno-Guà il contenuto è superiore in profondità, per le caratteristiche del materiale parentale.

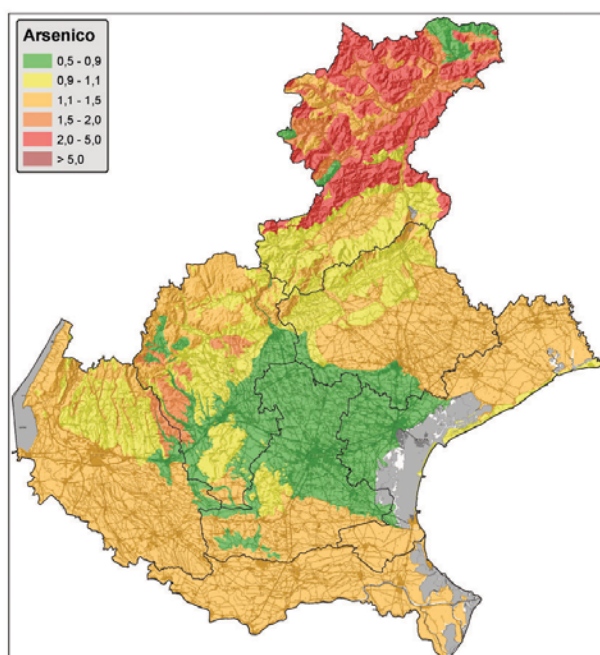


Figura 4.As.15: Rapporto tra il contenuto di arsenico in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale

# Berillio

Il berillio è un elemento non essenziale per la nutrizione e non stimola alcuna funzione biologica; è inoltre tossico per l'uomo e tende ad accumularsi nel fegato e nelle ossa. Studi epidemiologici hanno attestato la cancerogenicità del berillio nei mammiferi (ANPA, 1999).

Esiste in quantità molto piccole nei diversi tipi di rocce con valori inferiori a 10 mg/kg, tende a concentrarsi nei residui magmatici, formando minerali solo nell'ultima fase della solidificazione magmatica (ANPA, 1999).

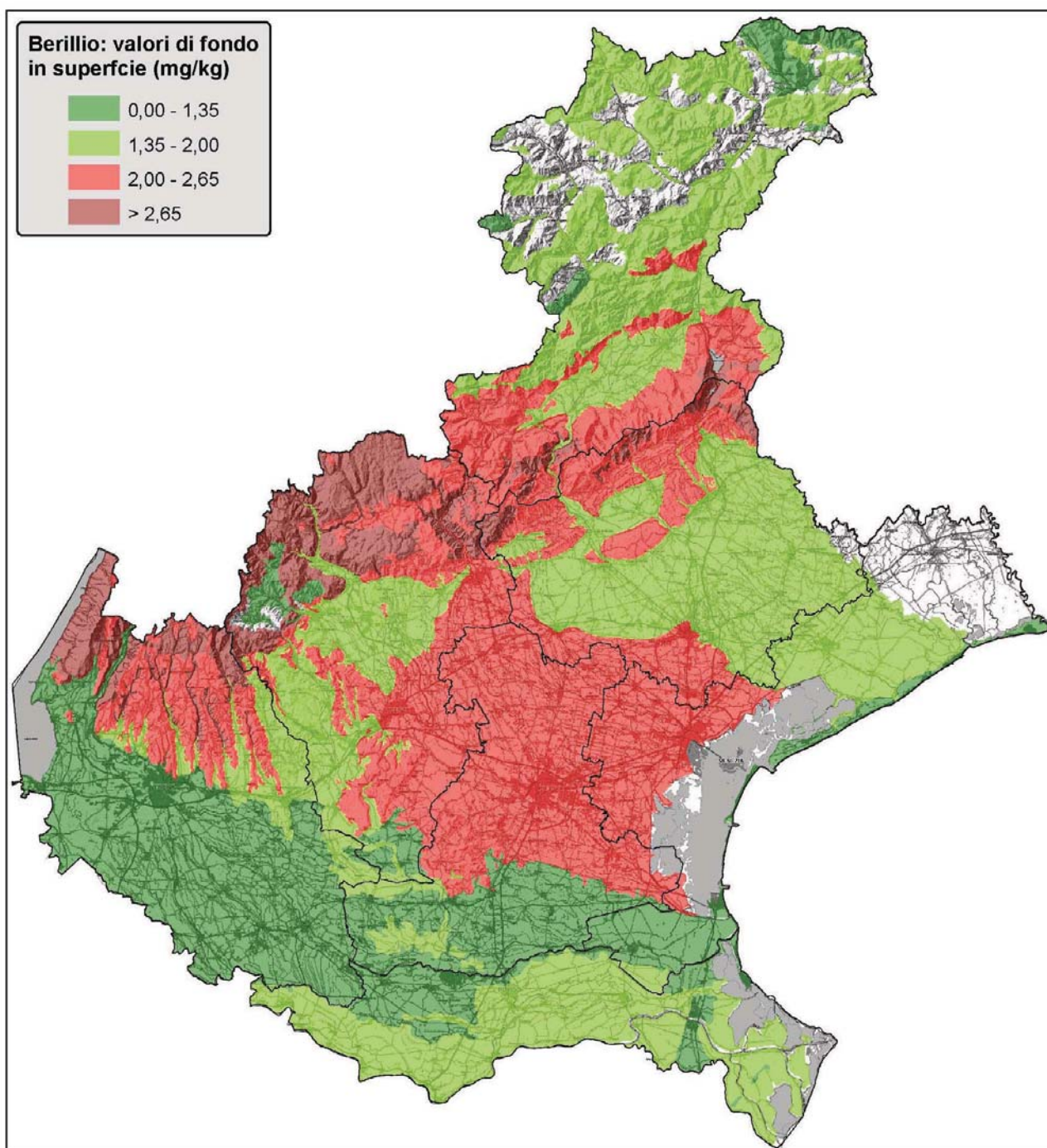


Figura 4.Be.1: Valori di fondo (95° percentile) del berillio in superficie nei suoli del Veneto

I valori medi riscontrati nei suoli variano da 1 a 15 mg/kg, mentre valori elevati fino a 50 mg/kg sono stati trovati nei suoli in prossimità di fonderie e centrali elettriche a carbone (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Sebbene sia considerato poco mobile, nei suoli forma sali solubili ( $\text{BeCl}_2$  e  $\text{BeSO}_4$ ), diventando disponibile e tossico per le piante. Il berillio ha alta affinità per la sostanza organica, per cui si accumula nel suolo negli orizzonti organici, inoltre, poiché si sostituisce all'alluminio e ad altri cationi bivalenti, è presente nelle argille montmorillonitiche (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazione, prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato "limite di legge", è di 2 mg/kg, valore molto basso se confrontato con i valori naturali presenti in diverse parti del mondo, mentre per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 10 mg/kg. Non sono previsti limiti per lo spandimento al suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. 99/1992).

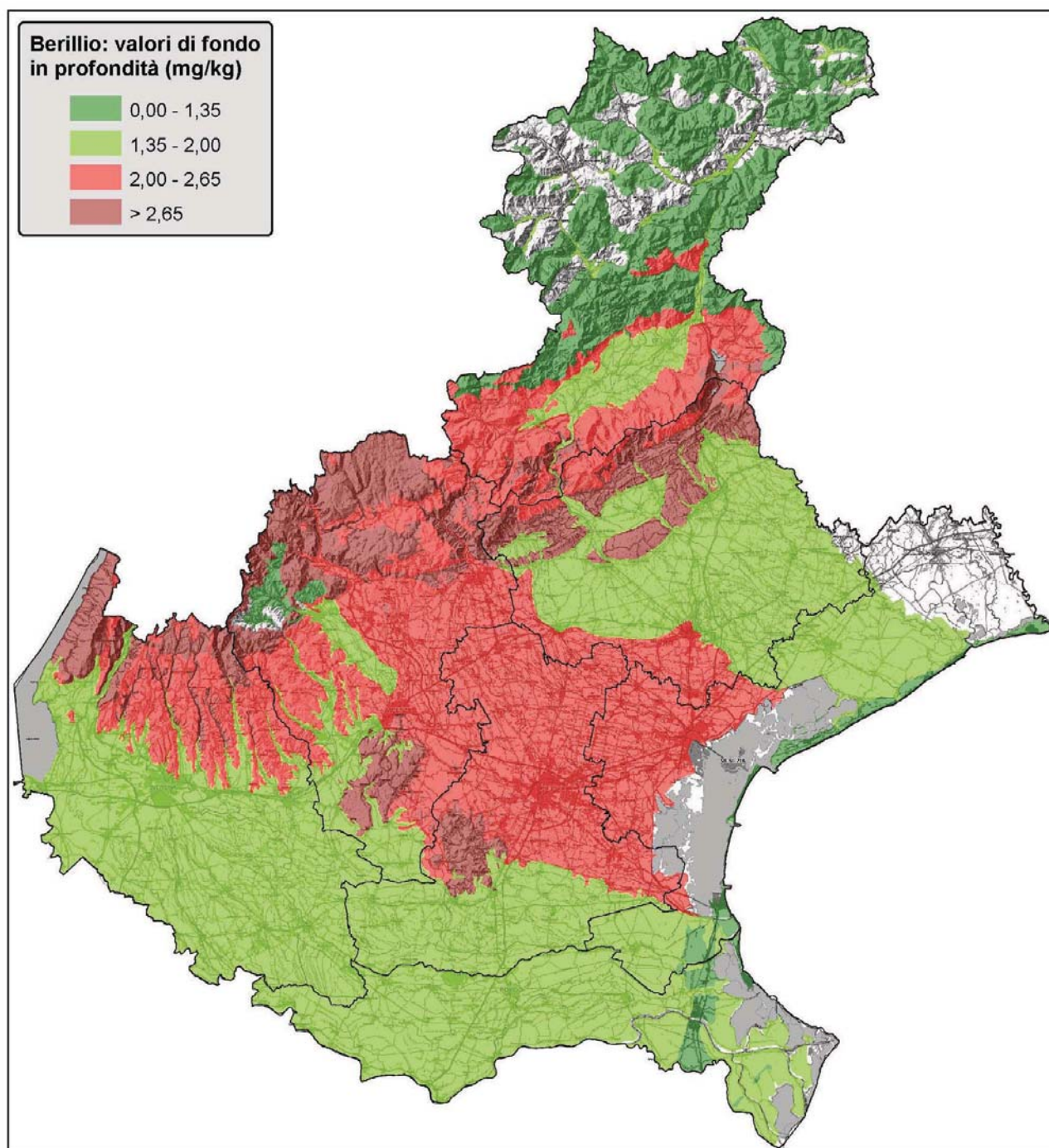


Figura 4.Be.2: Valori di fondo (95° percentile) del berillio in profondità nei suoli del Veneto

## Relazione tra berillio e caratteri del suolo del Veneto

Sui dati disponibili in Veneto è stata indagata l'esistenza di relazioni tra il berillio e i parametri principali del suolo - come il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, calcare totale e pH - e tra il berillio e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

L'analisi mostra che nei suoli di montagna e collina, come peraltro accade anche in quelli di pianura, il berillio è fortemente correlato, con probabilità  $p < 0,01$ , con stagno ( $r=0,62$  in superficie e  $r=0,86$  in profondità, figura 4.Be.3), zinco ( $r$  pari a  $0,62$  e  $0,81$  rispettivamente) e vanadio ( $r$  pari a  $0,52$  e  $0,72$ ). Mostra correlazioni meno forti, ma pur sempre significative, con la maggior parte degli altri metalli ad eccezione del selenio, con il quale non mostra nessuna relazione, né nel primo orizzonte né in quelli più profondi. Con antimonio, mercurio, piombo e rame mostra affinità significative in profondità, ma non in superficie essendo tutti questi elementi soggetti ad un più o meno intenso apporto di origine antropica alla superficie del suolo.

Per quanto riguarda i caratteri del suolo mostra buona correlazione negativa con il contenuto in calcare totale ( $r=-0,69$ , figura 4.Be.4) in profondità, e correlazione positiva con l'argilla ( $r$  compreso tra  $0,57$  e  $0,60$ ) e con la capacità di scambio cationico ( $r$  compreso tra  $0,43$  e  $0,47$ ), sia in superficie che in profondità, mentre non mostra affinità con la sostanza organica.

Nei suoli di pianura il berillio è correlato positivamente, sia in superficie che in profondità, con l'argilla ( $r=0,68$  in superficie,  $0,71$  in profondità, figura 4.Be.5) e la capacità di scambio cationico ( $r=0,68$  in superficie,  $0,71$  in profondità); è invece correlato negativamente con la sabbia ( $r=-0,55$ ) e con il calcare totale ( $r=-0,48$  in superficie,  $-0,53$  in profondità). Nei confronti degli altri elementi analizzati mostra molte correlazioni statisticamente significative, più strette negli orizzonti profondi; in questi le correlazioni più forti sono con vanadio ( $r=0,78$ , figura 4.Be.6), zinco ( $r=0,77$ ), stagno ( $r=0,73$ ) e antimonio ( $r=0,63$ ), seguiti da piombo, cobalto, arsenico e mercurio con coefficienti di correlazione tra  $0,50$  e  $0,60$ ; sono più deboli i legami con nichel, cromo, cadmio, mercurio e selenio. Da notare però che la scarsa correlazione con alcuni elementi come il cromo e il nichel dipende dal diverso rapporto di questi elementi con il berillio nelle varie unità deposizionali: si riporta a titolo di esempio il grafico di dispersione di berillio e cromo (figura 4.Be.7) nel quale sono evidenti due "nuvole" di dati che potrebbero essere interpolate con due rette di regressione molto diverse tra loro; separando i dati nelle singole unità deposizionali la correlazione aumenta notevolmente, nel caso del Brenta si passa da un  $r$  di  $0,39$  addirittura ad uno  $0,93$  (figura 4.Be.8), nel Piave a  $0,88$  e nel Po a  $0,58$ .

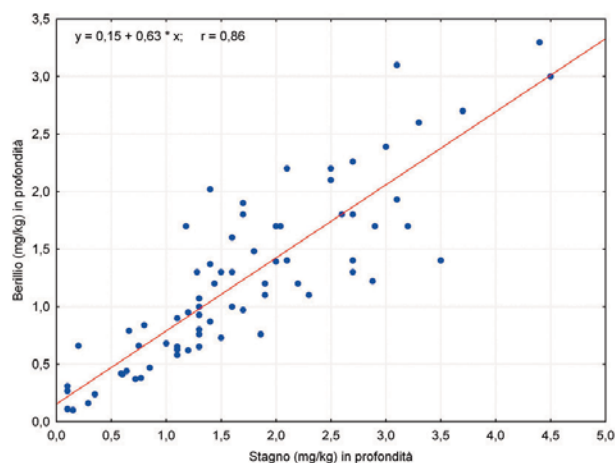


Figura 4.Be.3: Correlazione tra contenuto totale di berillio e di stagno negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

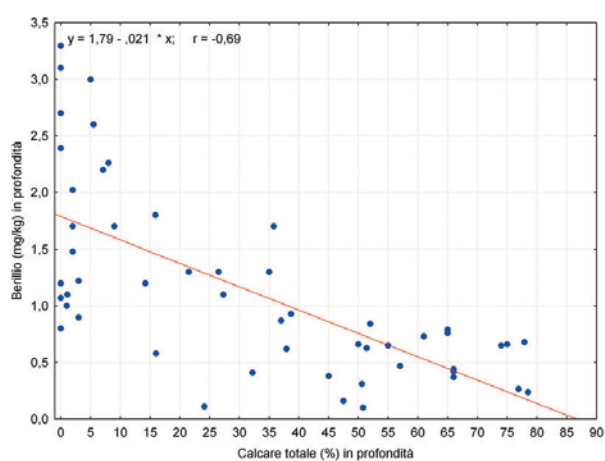


Figura 4.Be.4.: Correlazione tra contenuto totale di berillio e calcare totale negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

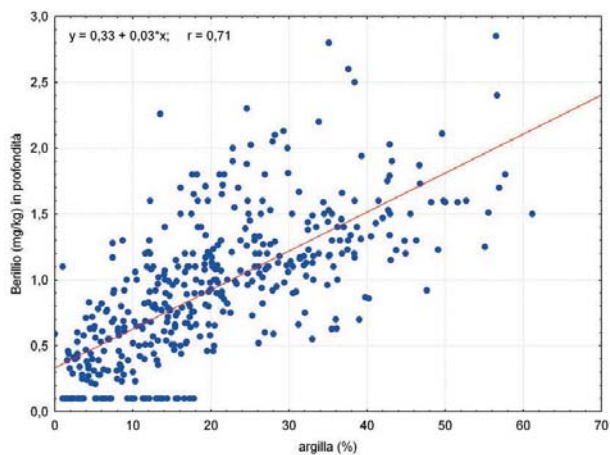


Figura 4.Be.5: Correlazione tra contenuto totale di berillio e l'argilla negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

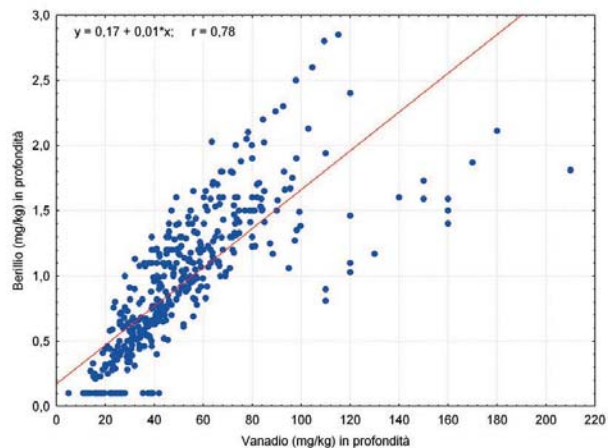


Figura 4.Be.6: Correlazione tra contenuto totale di berillio e di vanadio negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

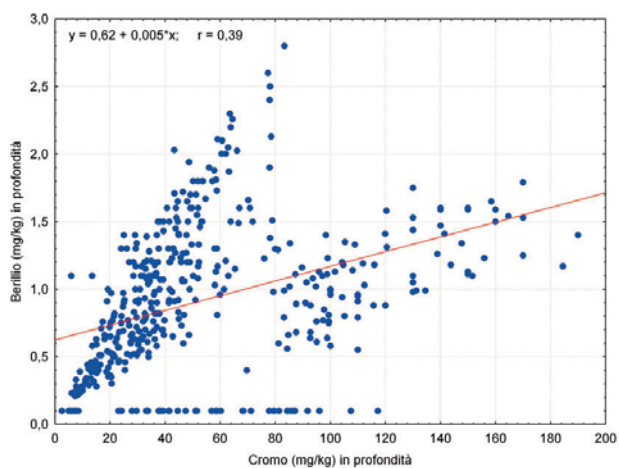


Figura 4.Be.7: Correlazione tra contenuto totale di berillio e cromo negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

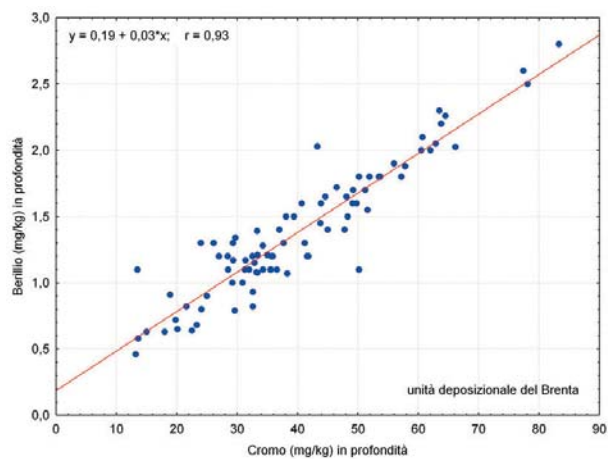


Figura 4.Be.8: Correlazione tra contenuto totale di berillio e cromo negli orizzonti profondi dei suoli dell'unità deposizionale del Brenta

## Montagna

### Unità fisiografiche

Il numero di dati analitici disponibili, solo 93 profili di suolo indagati, è molto basso e di gran lunga inferiore rispetto ad altri metalli (es. zinco, nichel, cromo). A causa dell'esiguo numero di dati non sono state indagate le unità delle Alpi su litotipi silicatici (DS) e su formazione di Werfen (DW) mentre per le Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA) e per le Alpi su dolomia (DC) sono disponibili meno di 10 dati analitici. Solo per le colline (RC) sono disponibili più di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo. Nell'orizzonte di superficie i valori più alti si osservano nei suoli delle Prealpi su calcari duri (SA), con mediana pari a 1,9 mg/kg, valore di poco inferiore alla concentrazione soglia di contaminazione, e valore di fondo pari a 2,8 mg/kg. Superamenti dei limiti di legge si hanno anche nelle Prealpi su calcari marnosi (SD) e nelle colline (RC) con valori compresi tra 2,1 e 2,3 mg/kg, ma mediane molto più basse (1,1-1,2 mg/kg). I suoli delle Prealpi su basalti (LB) mostrano mediane elevate (1,4 mg/kg) ma 95° percentile inferiore al limite di legge; i valori più bassi si trovano nelle Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA).

In profondità la situazione rimane molto simile con superamenti della concentrazione soglia di contaminazione per i suoli delle Prealpi su calcari duri (SA: 3,3 mg/kg), delle Prealpi su basalti (LB: 2,4 mg/kg), delle Prealpi su calcari marnosi (SD: 2,3 mg/kg) e delle colline (RC: 3,0 mg/kg), con mediane nelle prime due unità comprese tra 1,6 e 1,8 mg/kg. Il confronto tra valori negli orizzonti superficiali e profondi mostra una sostanziale uniformità, sinonimo di ridotti apporti di origine antropica, con l'eccezione dei suoli delle Alpi su dolomia (DC) che presentano valori nettamente più alti in superficie, spiegabili con l'immobilizzazione del metallo negli orizzonti superficiali a causa della reazione fortemente alcalina dei suoli.

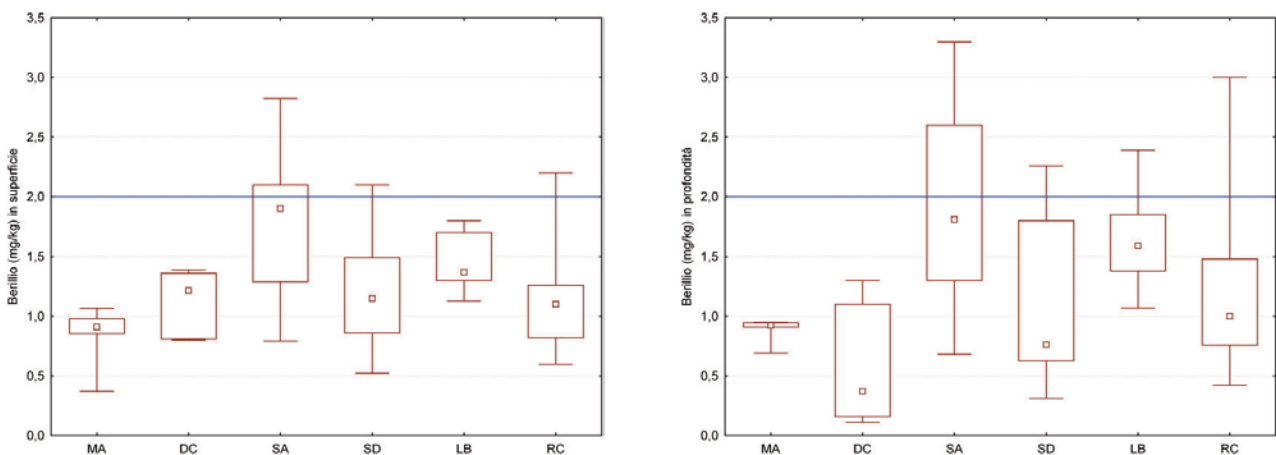


Figura 4.Be.9: Contenuto totale di berillio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	8	0,87	0,21	0,9	1,1
DC	7	1,13	0,25	1,2	1,4
SA	13	1,70	0,61	1,9	<b>2,8</b>
SD	18	1,17	0,42	1,2	<b>2,1</b>
LB	13	1,46	0,23	1,4	1,8
RC	34	1,12	0,43	1,1	<b>2,2</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	6	0,89	0,10	0,9	1,0
DC	7	0,53	0,47	0,4	1,3
SA	11	1,91	0,75	1,8	<b>3,3</b>
SD	11	1,05	0,68	0,8	<b>2,3</b>
LB	12	1,64	0,39	1,6	<b>2,4</b>
RC	34	1,18	0,63	1,0	<b>3,0</b>

Tabella 4.Be.1: Principali parametri statistici del berillio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

## Raggruppamenti per materiale parentale

Raggruppando i dati analitici in base alla litologia del materiale parentale si nota la mancanza di osservazioni per i suoli su formazione di Werfen (WER), su arenarie silicatiche (SAS) e su trachiti (ITR). I restanti raggruppamenti hanno pochi profili di suolo analizzati, meno di 10, ad eccezione dei suoli su calcari (SCA), su conglomerati (SCG), su calcari marnosi (SCM) e su basalti (IBS).

I nove raggruppamenti, possono essere ulteriormente raccolti, in base al contenuto in berillio, in due gruppi: il primo, costituito solo dai suoli su calcari (SCA) e su basalti (IBS) presentano mediane comprese tra 1,4 e 1,8 mg/kg e valori di fondo quasi sempre superiori alla concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (range tra 1,8 e 3,3 mg/kg) con valori massimi sui calcari negli orizzonti profondi. Tutte le altre unità fisiografiche hanno mediane inferiori a 1,3 mg/kg e superamenti del limite di legge solo per i suoli su calcari marnosi (SCM), su calcareniti (SCR), su marne (SMR) in superficie e su materiali calcarei misti (XCA) in profondità.

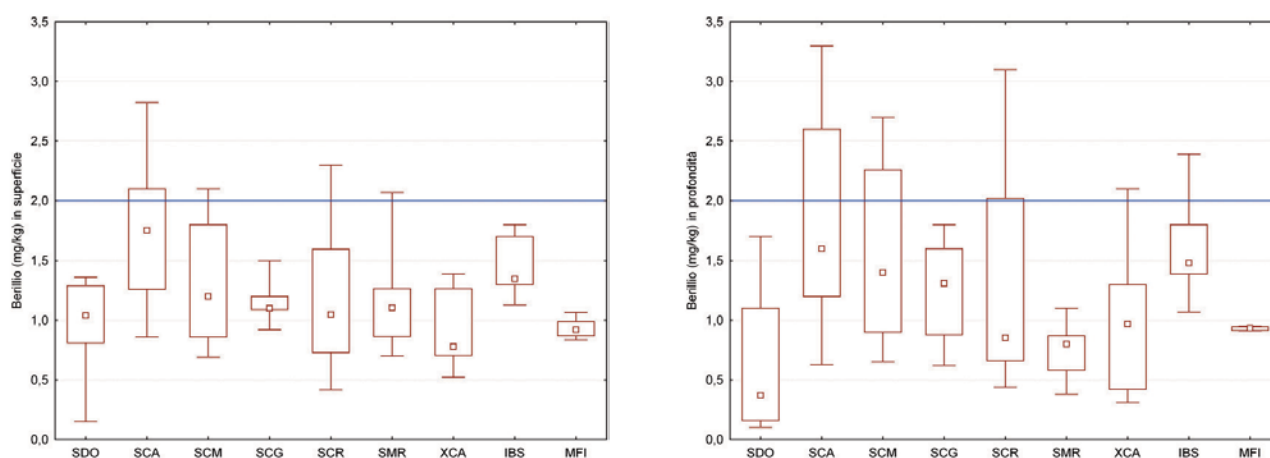


Figura 4.Be.10: Contenuto totale di berillio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	9	0,98	0,38	1,0	1,4
Calcari (SCA)	14	1,71	0,59	1,8	<b>2,8</b>
Calcari marnosi (SCM)	11	1,30	0,50	1,2	<b>2,1</b>
Conglomerati (SCG)	13	1,16	0,18	1,1	1,5
Calcareniti (SCR)	6	1,19	0,67	1,1	<b>2,3</b>
Marne (SMR)	8	1,16	0,42	1,1	<b>2,1</b>
Mat. calcarei misti (XCA)	8	0,93	0,33	0,8	1,4
Basalti (IBS)	14	1,45	0,22	1,4	1,8
Filladi (MFI)	7	0,94	0,08	0,9	1,1

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	9	0,61	0,59	0,4	1,7
Calcari (SCA)	11	1,78	0,90	1,6	<b>3,3</b>
Calcari marnosi (SCM)	6	1,55	0,83	1,4	<b>2,7</b>
Conglomerati (SCG)	12	1,25	0,40	1,3	1,8
Calcareniti (SCR)	6	1,32	1,03	0,9	<b>3,1</b>
Marne (SMR)	9	0,74	0,23	0,8	1,1
Mat. calcarei misti (XCA)	7	0,96	0,61	1,0	<b>2,1</b>
Basalti (IBS)	13	1,63	0,37	1,5	<b>2,4</b>
Filladi (MFI)	5	0,93	0,02	0,9	1,0

Tabella 4.Be.2: Principali parametri statistici del berillio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

## Pianura

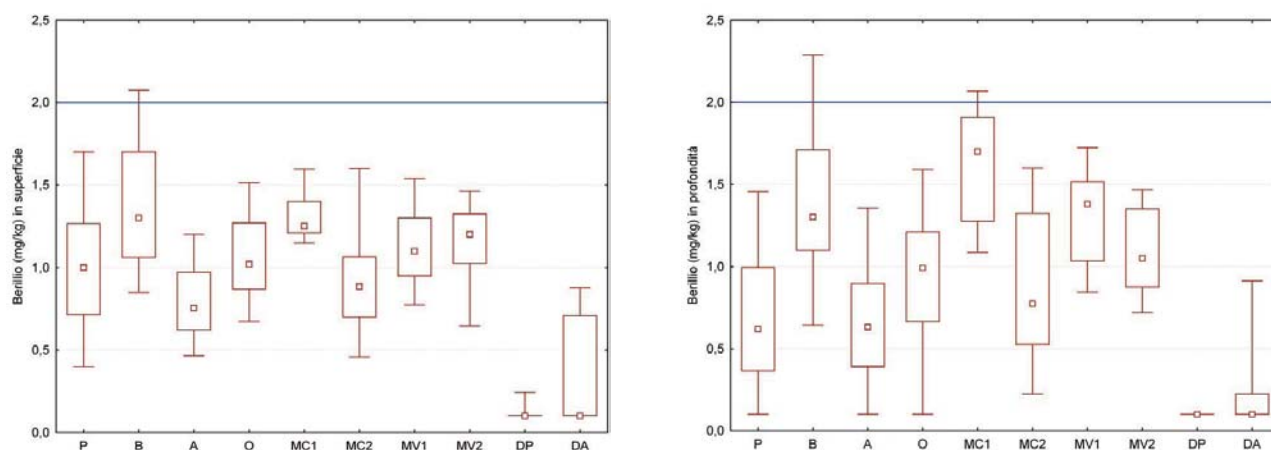


Figura 4.Be.11: Contenuto totale di berillio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	115	1,02	0,41	1,0	1,7
B	86	1,40	0,44	1,3	<b>2,1</b>
A	58	0,79	0,23	0,8	1,2
O	93	1,08	0,29	1,0	1,5
MC1	11	1,32	0,17	1,3	1,6
MC2	20	0,91	0,34	0,9	1,6
MV1	29	1,12	0,24	1,1	1,5
MV2	8	1,13	0,31	1,2	1,5
DP	5	0,14	0,08	0,1	0,2
DA	20	0,31	0,34	0,1	0,9

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	114	0,71	0,44	0,6	1,5
B	87	1,40	0,51	1,3	<b>2,3</b>
A	59	0,64	0,40	0,6	1,4
O	95	0,94	0,44	1,0	1,6
MC1	6	1,61	0,42	1,7	<b>2,1</b>
MC2	20	0,88	0,47	0,8	1,6
MV1	27	1,31	0,31	1,4	1,7
MV2	8	1,09	0,30	1,1	1,5
DP	4	0,10	0,00	0,1	0,1
DA	20	0,27	0,33	0,1	0,9

Tabella 4.Be.3: Principali parametri statistici del berillio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati disponibili per l'area di pianura sono stati elaborati tenendoli raggruppati nelle 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti al 50.000). È stata omessa la pianura del Tagliamento in quanto non vi erano abbastanza dati da permettere l'elaborazione statistica. Per tutte le altre unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente sebbene per alcune (MC1, MC2, MV1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 suoli analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo. Negli orizzonti superficiali soltanto nell'unità deposizionale del Brenta si verifica il superamento del limite di legge con il valore del 95° percentile (B: 2,1 mg/kg), mentre negli orizzonti profondi a questa unità (2,3 mg/kg) si aggiunge quella dei conoidi calcarei dell'Astico (MC1: 2,1 mg/kg). Ad entrambe le profondità i valori medi e mediani si mantengono sempre al di sotto del limite in tutte le unità considerate. Le unità nelle quali si osservano i valori medi e mediani più elevati sono quelle del Brenta (B, mediana 1,3 mg/kg in superficie e in profondità), dell'Astico (MC1, mediana 1,3 mg/kg in superficie e 1,7 in profondità) i cui contenuti sono in linea con quelli del materiale d'origine in montagna (SA, Prealpi su calcari duri, mediana 1,9 mg/kg in superficie e 1,8 in profondità), seguiti dalle unità di Leogra-Timonchio e Agno-Guà (MV1 e MV2, rispettivamente 1,4 e 1,1 mg/kg in profondità, coerenti con il contenuto nei materiali basaltici di 1,6 mg/kg in profondità) e da quelli del Po (O, con valori intorno all'unità ad entrambe le profondità).



Il legame con l'argilla visto sopra viene confermato esaminando il contenuto di berillio in funzione delle classi tessiturali degli orizzonti profondi (figura 4.B.12): si osserva una riduzione graduale passando dalle classi ad alto contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto. Anche gli orizzonti che vengono definiti organici (con più del 5% di carbonio organico) presentano un contenuto elevato anche se la correlazione con la sostanza organica non risulta elevata, probabilmente perché mascherata da altri fattori.

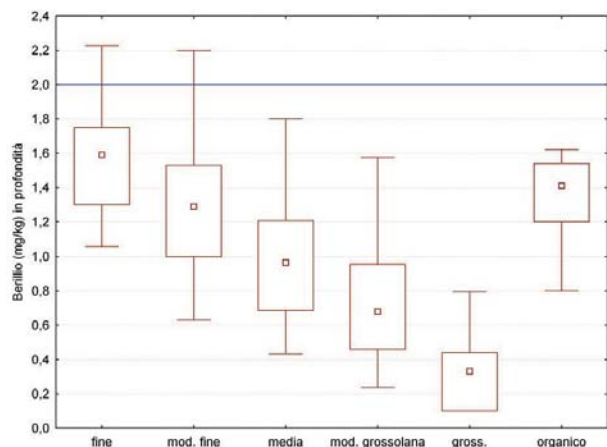


Figura 4.Be.12: Contenuto totale di berillio (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= orizzonti ricchi in sostanza organica. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Be.13 evidenzia il rapporto tra contenuto del berillio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane su ogni unità fisiografica/deposizionale; il rapporto rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. Valori del rapporto superiori a 2-3 sono spesso significativi di apporti antropici anche se, in particolari ambienti e usi del suolo (in particolare il bosco), possono manifestarsi arricchimenti anche per fattori naturali (es. *plant pumping*). Sia in montagna che in pianura non si osserva un particolare arricchimento dell'elemento in superficie, il rapporto è vicino all'unità nella gran parte delle unità deposizionali, ad indicare l'origine naturale dell'elemento nel suolo. Valori leggermente superiori in superficie si riscontrano nell'unità del Piave e in montagna nell'area alpina su dolomia.

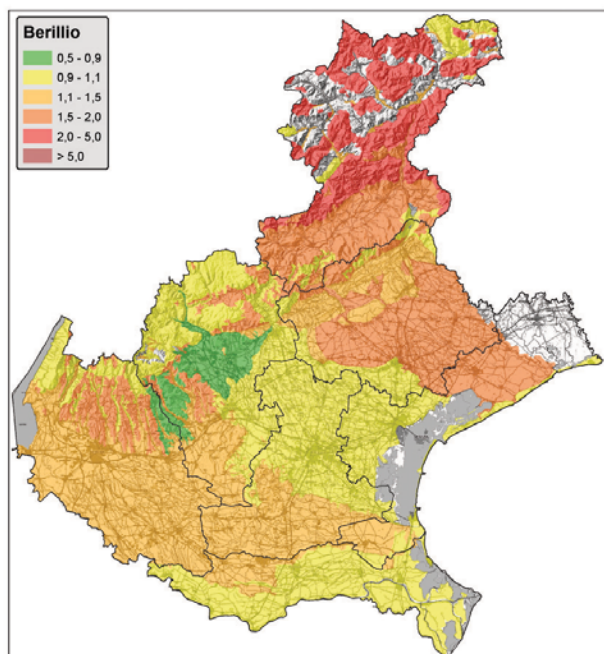


Figura 4.Be.13: Rapporto tra il contenuto di berillio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale

# Cadmio

Il cadmio non svolge funzioni biologiche essenziali per le piante e gli animali, ma anzi è altamente tossico. Le piante, una volta assorbito l'elemento, non riescono ad eliminarlo e pertanto tendono ad accumularlo prevalentemente nelle radici e in misura inferiore nella parte aerea della pianta; questo fenomeno limita fortunatamente il movimento del cadmio attraverso la catena alimentare (ANPA, 1999).

Difficilmente le concentrazioni trovate nell'ambiente portano ad intossicazioni acute, ma il rischio maggiore per la salute umana è dato dall'accumulo cronico (Alloway, 1995). Le fonti principali di contaminazione del suolo possono

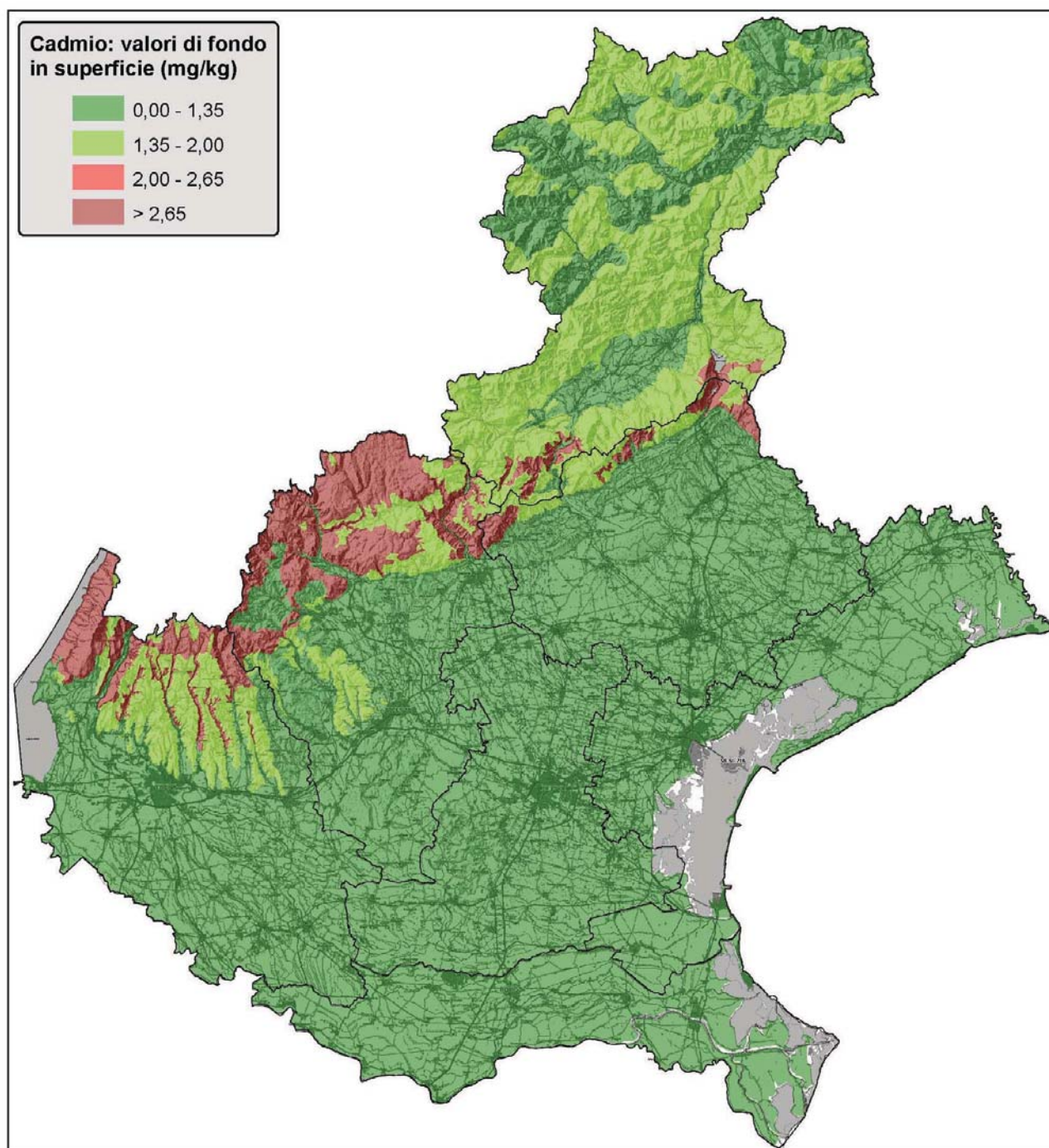


Figura 4.Cd.1: Valori di fondo (95° percentile) del cadmio in superficie nei suoli del Veneto

essere suddivise in tre gruppi:

- utilizzo in agricoltura di fanghi di depurazione e di fertilizzanti fosfatici che derivano da fosforiti, rocce naturalmente ricche di questo elemento;
- sorgenti industriali: miniere, fonderie di piombo e zinco e inquinamento atmosferico da industrie metallurgiche;
- numerose attività umane: principalmente traffico veicolare e combustione di combustibili fossili.

Il contenuto di cadmio nelle rocce di origine carbonatica ha una variabilità molto elevata, a differenza delle rocce ignee e metamorfiche dove è presente in concentrazioni molto basse (Baize, 1997).

In generale i suoli contengono valori inferiori a 1 mg/kg, valori medi nei suoli europei si aggirano tra 0,2 e 0,4 mg/kg (Alloway, 1995).

Il cadmio è un elemento fortemente calcofilo e di conseguenza è concentrato nei solfuri e mostra notevole affinità con la sostanza organica (De Vivo *et al.*, 2004); mostra mobilità superiori rispetto a rame e piombo (ERSAF, 2007)

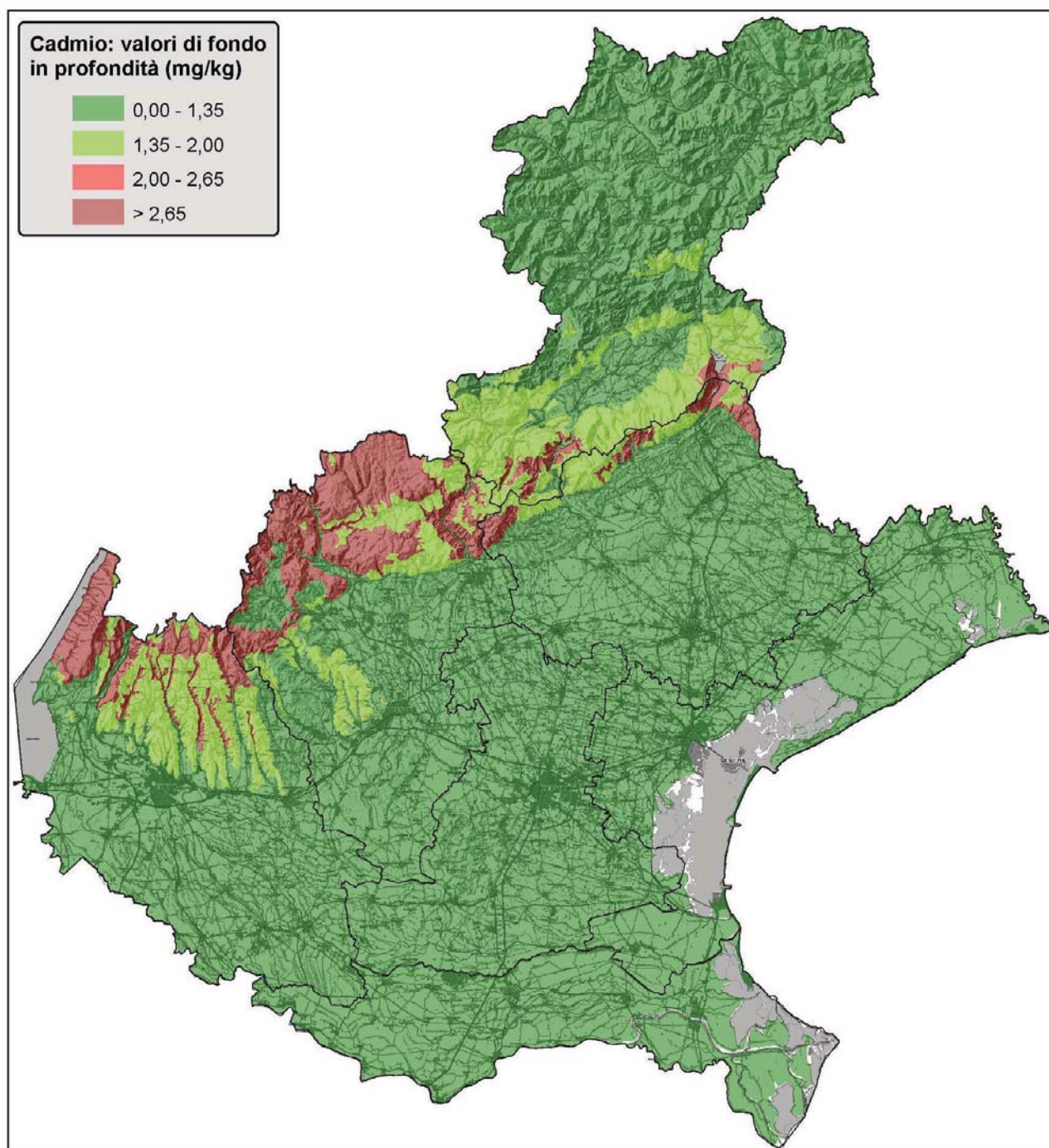


Figura 4.Cd.2: Valori di fondo (95° percentile) del cadmio in profondità nei suoli del Veneto

ed essendo facilmente biodisponibile, può passare nella catena alimentare tramite i vegetali oppure migrare in profondità con rischio di contaminazione delle falde freatiche. La mobilità del cadmio è fortemente legata al pH, aumentando tanto più si abbassa la reazione nel suolo, sebbene siano state osservate in letteratura migrazioni di cadmio anche in suoli neutri e alcalini (Baize, 1997).

La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato limite di legge, è di 2 mg/kg, per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 15 mg/kg, mentre lo spandimento di fanghi di depurazione è consentito solo se i suoli contengono meno di 1,5 mg/kg (D.Lgs. 99/1992).

## Relazione tra cadmio, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

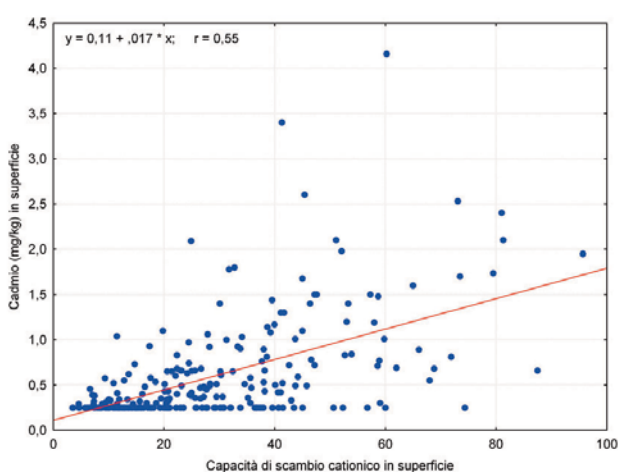


Figura 4.Cd.3: Correlazione tra contenuto totale di cadmio e la capacità di scambio cationico negli orizzonti superficiali dei suoli di montagna

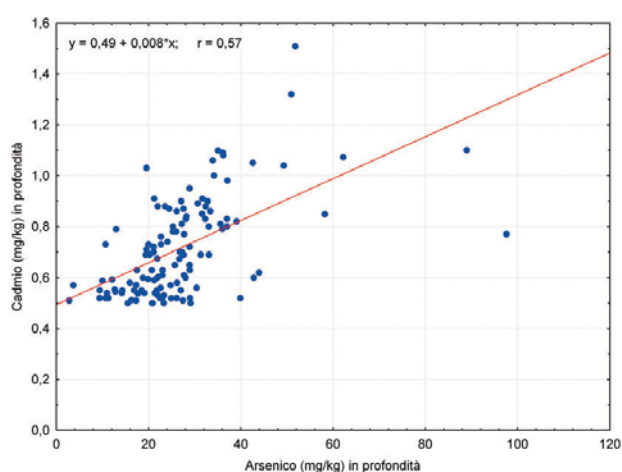


Figura 4.Cd.4: Correlazione tra contenuto totale di cadmio e arsenico negli orizzonti profondi dei suoli di pianura, ottenuta con l'esclusione dei valori di cadmio inferiori al limite di rilevabilità

Utilizzando i dati disponibili in Veneto è stata indagata l'esistenza di relazioni tra il cadmio e i parametri principali del suolo - come la capacità di scambio cationico, il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, il calcare totale e il pH - e tra il cadmio e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

Nei suoli montani oltre il 60% dei campioni presenta una concentrazione di cadmio inferiore al limite di rilevabilità pari a 0,5 mg/kg, di conseguenza le correlazioni con gli altri metalli sono abbastanza basse. Il metallo presenta una correlazione statisticamente significativa (per una probabilità  $p < 0,01$ ), sia in superficie che in profondità, con arsenico ( $r$  pari a 0,45 in superficie e 0,42 in profondità) e zinco (0,43 e 0,33 rispettivamente), mentre è correlato con berillio ( $r=0,40$ ) e selenio ( $r=0,39$ ) solamente in profondità. Non mostra correlazione con rame, cobalto e vanadio. Buona è la relazione con la capacità di scambio cationico in superficie (figura 4.Cd.3 con  $r=0,55$ ) e con l'argilla, meno stretto il legame con la sostanza organica.

Anche in pianura circa il 60% dei dati è inferiore al limite di rilevabilità pertanto le correlazioni con i parametri del suolo sono piuttosto deboli, così come con gli altri metalli: la correlazione più forte è stata riscontrata con l'arsenico in profondità ( $r=0,47$ ), come nei suoli di collina e montagna, correlazione che aumenta se testata considerando solo i dati di cadmio superiori al limite di rilevabilità ( $r=0,57$ , figura 4.Cd.4).

## Montagna

### Unità fisiografiche

Per tutte le unità fisiografiche (8) identificate per l'area montana e collinare, ottenute dall'elaborazione della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000, è disponibile un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati, ma solo l'area prealpina su calcari marnosi (SD) e le colline (RC) hanno più di 30 suoli campionati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4.Cd.5 e tabella 4.Cd.1).

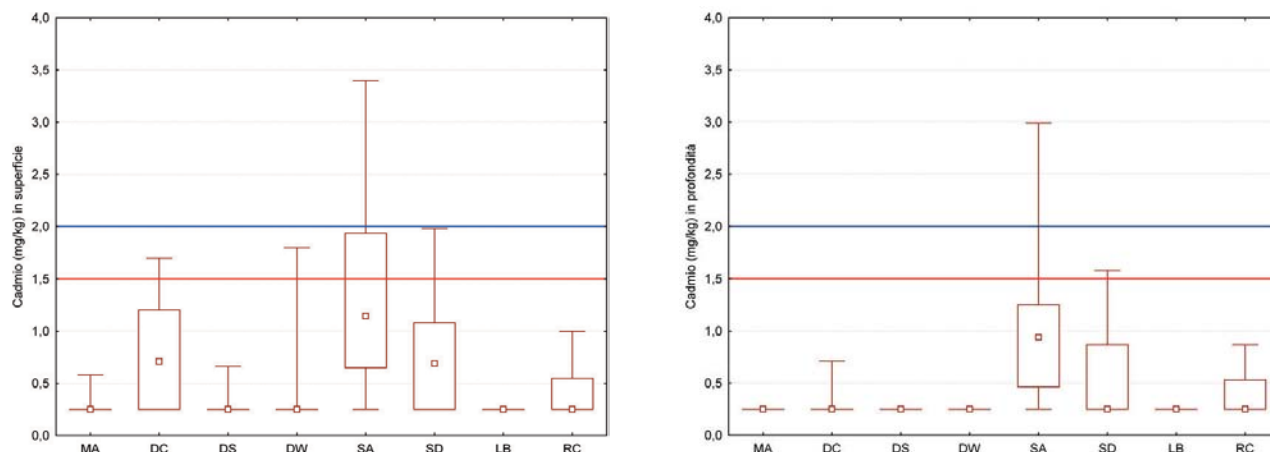


Figura 4.Cd.5: Contenuto totale di cadmio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	23	0,32	0,13	0,25	0,58
DC	15	0,77	0,47	0,71	1,70
DS	22	0,34	0,17	0,25	0,66
DW	15	0,37	0,40	0,25	1,80
SA	24	1,39	0,97	1,15	<b>3,40</b>
SD	47	0,87	0,57	0,69	1,98
LB	15	0,28	0,07	0,25	0,25
RC	74	0,44	0,26	0,25	1,00

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	23	0,27	0,06	0,25	0,25
DC	14	0,34	0,15	0,25	0,71
DS	20	0,27	0,07	0,25	0,25
DW	14	0,26	0,05	0,25	0,25
SA	16	1,00	0,66	0,94	<b>2,99</b>
SD	33	0,63	0,43	0,25	1,58
LB	14	0,26	0,03	0,25	0,25
RC	49	0,41	0,25	0,25	0,87

Tabella 4.Cd.1: Principali parametri statistici del cadmio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

In superficie, ovvero nel primo orizzonte pedologico campionato, si osservano valori di fondo superiori al limite di legge solo in area prealpina su calcari duri (SA, con 95° percentile pari a 3,40 mg/kg e mediana pari a 1,15 mg/kg), mentre nelle Prealpi su calcari marnosi (SD) il valore di fondo, seppure molto alto (1,98 mg/kg), non è superiore al limite. Valori elevati si osservano anche in profondità sia nei suoli su calcari duri (SA, 95° percentile: 2,99 mg/kg), che nei suoli su calcari marnosi (SD: 1,58 mg/kg), a conferma che il fattore principale che determina il contenuto di cadmio nel suolo è la natura del materiale di partenza. Vari lavori in bibliografia confermano contenuti molto elevati di cadmio nei suoli su calcari presenti in varie aree delle Alpi (Sartori et al., 2002; Baize, 1997; Baize e Tercé, 2002). In tali litotipi il cadmio è contenuto quasi esclusivamente nella struttura dei carbonati, dove sostituisce il calcio (Baize, 1997). Anche in area alpina a prevalenza di rocce carbonatico-dolomitiche (DC) sia il 95° percentile (1,70 mg/kg) che la mediana (0,77 mg/kg) mostrano, almeno in superficie, valori superiori alla media, mentre dove prevalgono suoli sulla formazione di Werfen il valore di fondo è elevato (1,80 mg/kg), ma la

mediana rimane molto bassa (0,25 mg/kg).

In profondità l'unica unità fisiografica in cui almeno il 50% dei campioni analizzati hanno valori superiori al limite di rilevabilità (0,50 mg/kg) è quella delle Prealpi su calcari duri (SA); in tutte le altre unità la mediana è pari a 0,25 mg/kg, valore che coincide con la metà del limite, in conseguenza del fatto che per i campioni al di sotto del limite di rilevabilità è stato utilizzato questo valore per le elaborazioni statistiche, secondo le indicazioni APAT per la determinazione dei valori di fondo nei siti di interesse nazionale (APAT, 2006).

Le concentrazioni superiori del metallo in superficie nell'unità delle Prealpi su calcari duri (SA), dell'ordine di circa il 20% (mediana 1,15 rispetto a 0,94 mg/kg misurata in profondità), si possono giustificare sicuramente con un certo apporto atmosferico di origine antropica, ma anche a causa del processo noto come *plant pumping* (Steinnes, 2009), per cui le radici delle piante assorbono l'elemento anche in profondità e, al termine del ciclo vitale della pianta, lo riconsegnano al suolo sulla superficie; i successivi processi di redistribuzione lungo il profilo del suolo sono molto lenti a causa della reazione fortemente alcalina dei suoli di questa unità. Questo fenomeno è attivo anche se il metallo non è indispensabile per le piante, situazioni in cui si realizza eventualmente ad un tasso inferiore (Romani *et al.*, 2010). A questo aspetto si aggiunge anche la maggiore alterazione dello scheletro, naturalmente ricco in cadmio, dei primi orizzonti che va ad arricchire il contenuto del metallo nell'orizzonte superficiale.

## Raggruppamenti per materiale parentale

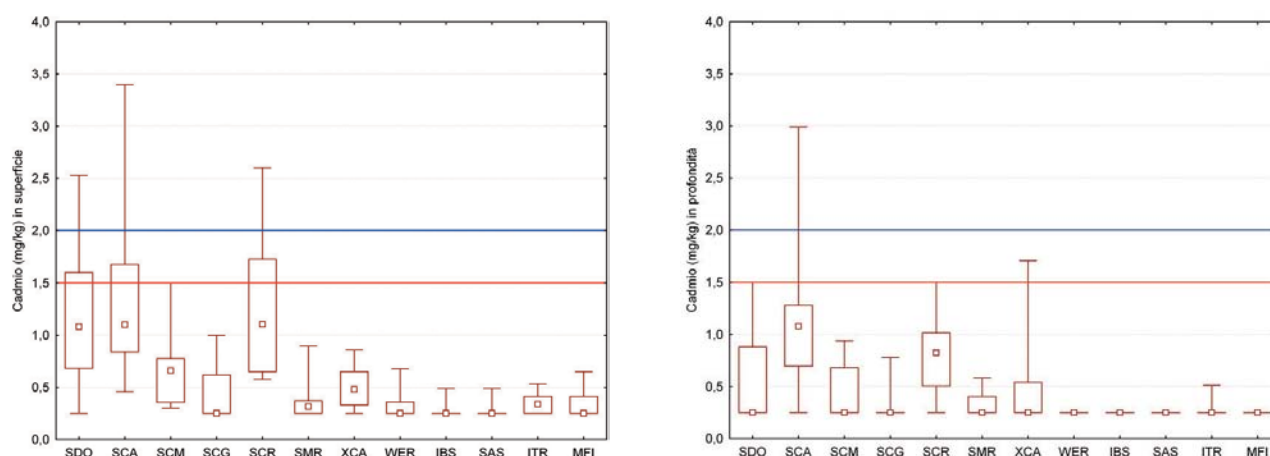


Figura 4.Cd.6: Contenuto totale di cadmio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	16	1,19	0,70	1,08	<b>2,53</b>
Calcari (SCA)	27	1,37	0,85	1,10	<b>3,40</b>
Calcari marnosi (SCM)	24	0,68	0,41	0,66	1,50
Conglomerati (SCG)	16	0,42	0,29	0,25	1,00
Calcareniti (SCR)	8	1,27	0,74	1,11	<b>2,60</b>
Marne (SMR)	18	0,36	0,17	0,25	0,90
Mat. calcarei misti (XCA)	23	0,53	0,22	0,25	0,86
Form. di Werfen (WER)	10	0,31	0,14	0,25	0,68
Basalti (IBS)	17	0,27	0,07	0,25	0,25
Arenarie silicatiche (SAS)	30	0,29	0,12	0,25	0,25
Trachiti (ITR)	20	0,35	0,10	0,25	0,53
Filladi (MFI)	17	0,34	0,14	0,25	0,65

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	11	0,61	0,42	0,25	1,50
Calcari (SCA)	16	1,10	0,58	1,08	<b>2,99</b>
Calcari marnosi (SCM)	15	0,47	0,24	0,25	0,94
Conglomerati (SCG)	14	0,33	0,16	0,25	0,78
Calcareniti (SCR)	8	0,82	0,38	0,83	1,50
Marne (SMR)	12	0,33	0,14	0,25	0,58
Mat. calcarei misti (XCA)	18	0,55	0,44	0,25	1,71
Form. di Werfen (WER)	10	0,27	0,06	0,25	0,25
Basalti (IBS)	16	0,26	0,03	0,25	0,25
Arenarie silicatiche (SAS)	29	0,26	0,04	0,25	0,25
Trachiti (ITR)	11	0,28	0,08	0,25	0,51
Filladi (MFI)	17	0,28	0,07	0,25	0,25

Tabella 4.Cd.2: Principali parametri statistici del cadmio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Prendendo in considerazione i suoli raggruppati in base alla litologia del materiale parentale, si trova conferma di quanto verificato nelle unità fisiografiche: in superficie i valori più alti si osservano nei substrati carbonatici come i calcari duri (SCA), la dolomia (SDO) e le calcareniti (SCR); tutti e tre i raggruppamenti superano, per il 95° percentile, i 2 mg/kg del limite di legge, con valori massimi sui calcari duri pari a 3,40 mg/kg, mentre le mediane rimangono sempre superiori a 1 mg/kg. Valori elevati si trovano anche nei calcari marnosi (SCM), con mediana pari a 0,66 mg/kg e 95° percentile uguale a 1,50 mg/kg. Gli altri raggruppamenti presentano concentrazioni nettamente inferiori con mediane pari o inferiori a 0,50 mg/kg, spesso con molti campioni che presentano concentrazioni di cadmio inferiori al limite di rilevabilità (pari a 0,50 mg/kg), e 95° percentile inferiore a 1 mg/kg. In profondità si conferma il trend osservato in superficie con valori massimi nei calcari duri (SCA) con 95° percentile ancora superiore al limite di legge (2,99 mg/kg) e valori ancora alti per dolomie (SDO), calcareniti (SCR) e materiali calcarei misti (XCA), anche se inferiori a quanto osservato in superficie e inferiori a 2 mg/kg. Nei suoli sulla formazione di Werfen (WER), sui basalti (IBS), sulle arenarie silicatiche (SAS) e sulle filladi (MFI) tutti i campioni analizzati hanno evidenziato concentrazioni di cadmio inferiori al limite di rilevabilità.

## Pianura

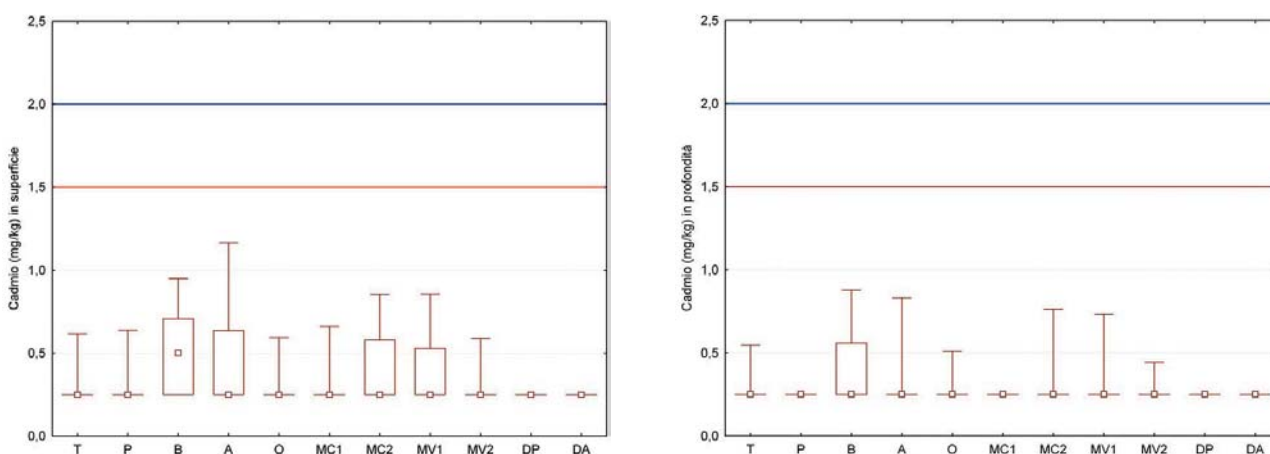


Figura 4. Cd.7: Contenuto totale di cadmio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	0,33	0,15	0,25	0,62
P	247	0,33	0,15	0,25	0,64
B	402	0,50	0,41	0,50	0,95
A	185	0,47	0,35	0,25	1,17
O	106	0,32	0,33	0,25	0,60
MC1	14	0,30	0,17	0,25	0,70
MC2	41	0,45	0,24	0,25	0,86
MV1	29	0,40	0,22	0,25	0,86
MV2	14	0,30	0,13	0,25	0,59
DP	10	0,25	0,00	0,25	0,25
DA	28	0,25	0,00	0,25	0,25

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	0,29	0,10	0,25	0,55
P	151	0,27	0,09	0,25	0,25
B	282	0,40	0,24	0,25	0,88
A	135	0,32	0,21	0,25	0,83
O	100	0,27	0,07	0,25	0,51
MC1	8	0,25	0,00	0,25	0,25
MC2	30	0,32	0,18	0,25	0,76
MV1	28	0,32	0,19	0,25	0,73
MV2	14	0,29	0,15	0,25	0,44
DP	9	0,25	0,00	0,25	0,25
DA	23	0,25	0,00	0,25	0,25

Tabella 4. Cd.3: Principali parametri statistici del cadmio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati disponibili per l'area di pianura sono stati elaborati raggruppandoli in 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000 ove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati sebbene per alcune (T, MC1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero previsto dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4.Cd.7 e tabella 4.Cd.3).

In pianura non si osservano superamenti dei limiti di legge né in superficie né in profondità. I contenuti sono nella maggior parte dei casi inferiori al limite di rilevabilità dell'elemento pari a 0,5 mg/kg; questo spiega il frequente valore di 0,25 mg/kg in medie, mediane e a volte 95° percentile, che coincide con la metà del limite, valore utilizzato nell'elaborazione statistica secondo le indicazioni APAT per la determinazione dei valori di fondo nei siti di interesse nazionale (APAT, 2006).

Valori superiori al limite di rilevabilità sono stati riscontrati più frequentemente nelle unità di Brenta e Adige, sia in superficie che in profondità.

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Cd.8 mostra il rapporto tra il contenuto di cadmio in superficie e quello in profondità, calcolato nelle mediane, per ogni unità fisiografica e deposizionale; il rapporto può essere utilizzato come indicatore di arricchimento o impoverimento superficiale. In area montana le unità fisiografiche con fattore di arricchimento superiore a 1 sono quelle in cui prevalgono materiali calcarei, calcari duri, calcari marnosi e dolomie, dove le concentrazioni in superficie sono sempre superiori a quelle osservate in profondità. Valori massimi, superiori a 2, si osservano nelle Alpi su dolomia (DC) dove però il rapporto è falsato dai numerosi campioni con concentrazione di cadmio inferiori al limite di rilevabilità in profondità. Stessa cosa accade in pianura dove non si registrano arricchimenti dell'elemento in superficie se non nel caso del Brenta dove però l'effetto è sovrastimato a causa della presenza di valori inferiori al limite di rilevabilità in profondità.

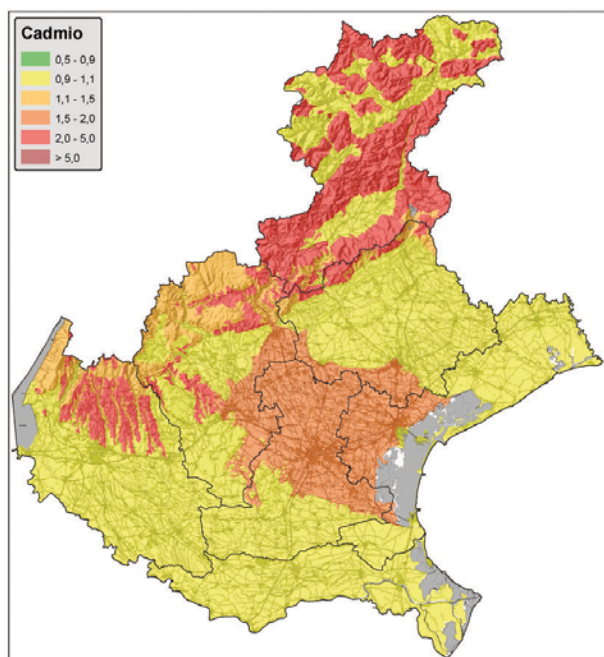


Figura 4.Cd.8: Rapporto tra il contenuto di cadmio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale





# Cobalto

Il cobalto è un elemento essenziale per le alghe verdi e i microrganismi azotofissatori, tra le piante superiori è elemento indispensabile per le azotofissatrici come le leguminose e gli ontani, ma non è chiaro se anche per le altre piante; per gli animali è un componente primario della vitamina B12, molecola necessaria per la produzione dei globuli rossi (De Vivo *et al.*, 2004), nei ruminanti è essenziale per alcuni processi batterici che hanno luogo nell'apparato digerente e per questo motivo viene somministrato come integratore (Alloway, 1995).

L'eccesso di cobalto può provocare il gozzo, patologia a carico della ghiandola tiroidea, e cardiomiopatie (De

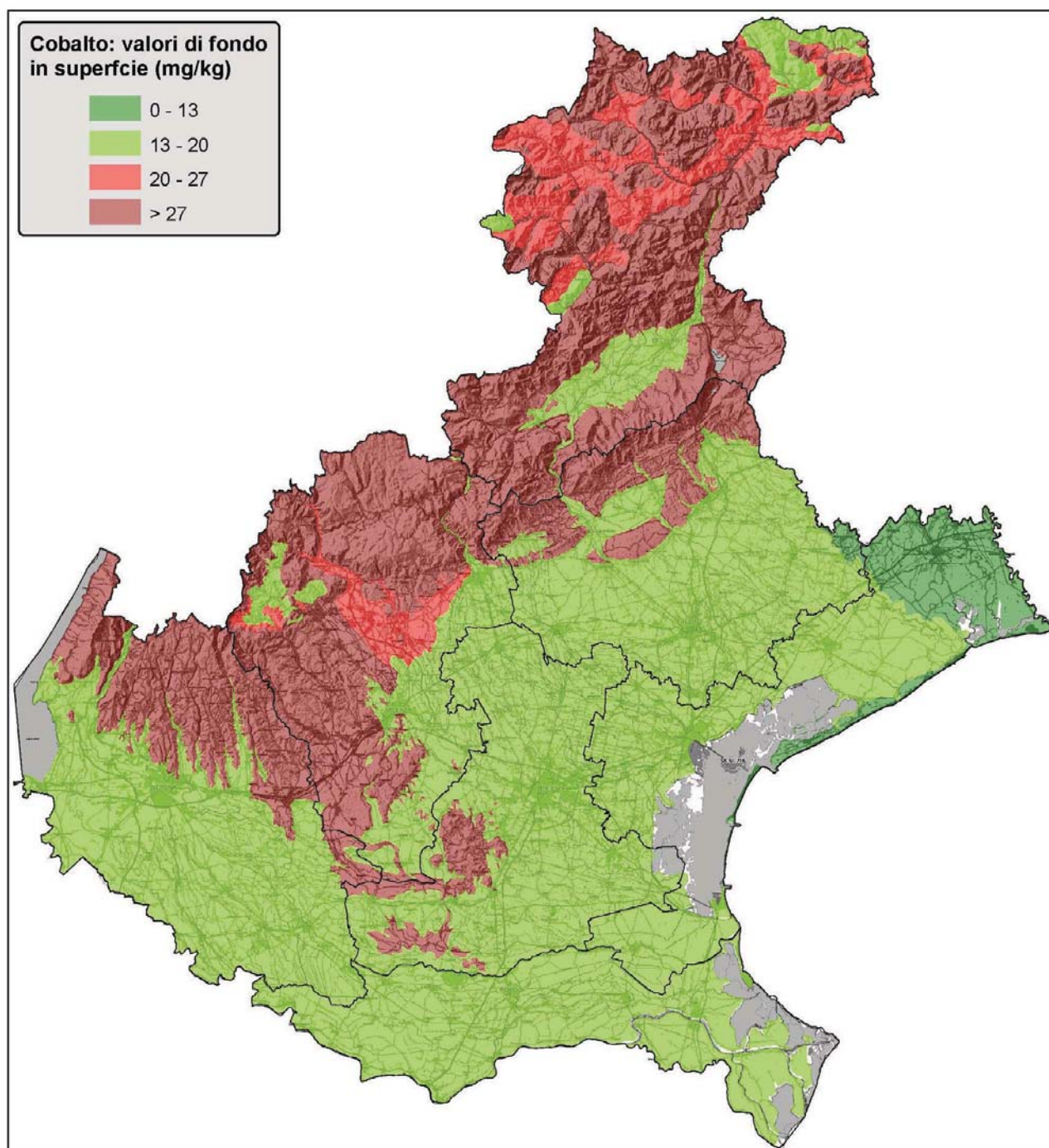


Figura 4.Co.1: Valori di fondo (95° percentile) del cobalto in superficie nei suoli del Veneto

Vivo *et al.*, 2004). È abbondante nei minerali ferro-magnesi come l'olivina, i pirosseni, gli anfiboli e la biotite, minerali comuni nelle rocce magmatiche basiche e ultrabasiche; al contrario è molto scarso nelle rocce magmatiche acide (es. trachiti e graniti), mentre nelle rocce sedimentarie il contenuto è in relazione ai materiali di origine (Alloway, 1995).

Il valore medio per i suoli a scala mondiale è pari a 8 mg/kg con un intervallo di variazione molto ampio, da 1 a 40 mg/kg, a seconda del materiale da cui si è originato il suolo (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Nei suoli si concentra negli orizzonti ricchi in sostanza organica e mostra una grande affinità con gli ossidi di ferro e manganese, ai quali si lega in forme praticamente insolubili. In condizioni alcaline l'elemento è immobile mentre il *leaching* è possibile nei suoli acidi o a idromorfia temporanea (Alloway, 1995). Possibili deficienze per i ruminanti sono spesso associate a suoli alcalini e calcarei (ANPA, 1999).

Forme di inquinamento da cobalto, sebbene poco comuni, sono legate alla presenza di fonderie di metalli non

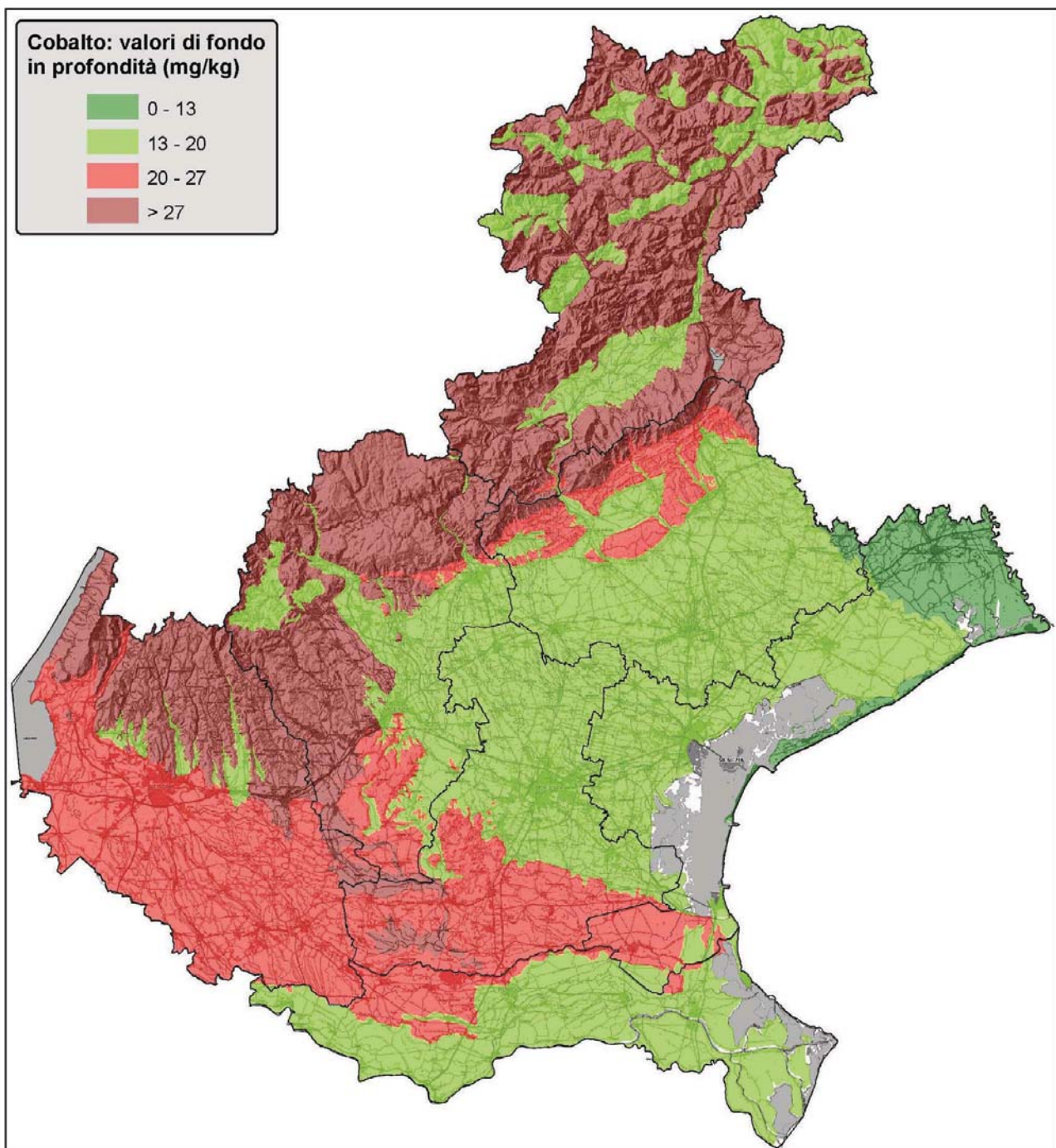


Figura 4.Co.2: Valori di fondo (95° percentile) del cobalto in profondità nei suoli del Veneto

ferrosi, mentre minore importanza rivestono la combustione di carbone e il traffico stradale; valori più elevati si riscontrano in suoli lungo arterie stradali ad alto traffico (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal DLgs 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato “limite di legge” è di 20 mg/kg, per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 250 mg/kg, mentre non sono previsti limiti per lo spandimento al suolo di fanghi di depurazione.

## Relazione tra cobalto, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

L'analisi della correlazione e della regressione sui dati disponibili mostra che nei suoli di montagna e collina il cobalto è fortemente correlato, con probabilità  $p < 0,01$ , con nichel ( $r = 0,76$  in superficie, figura 4.Co.3 e  $r = 0,72$  in profondità), cromo ( $r$  pari a  $0,72$  e  $0,71$  rispettivamente) e vanadio ( $r$  pari a  $0,70$  e  $0,80$ , figura 4.Co.4). Mostra correlazioni meno forti, ma pur sempre significative con zinco, berillio e rame mentre solo in profondità con stagno e piombo; per quest'ultimo un'eventuale correlazione per gli orizzonti superficiali in condizioni naturali non è più riscontrabile a causa dell'importante impatto antropico presente solo in superficie. Per quanto riguarda i caratteri del suolo vi è una buona correlazione con l'argilla e la capacità di scambio cationico, sia in superficie che in profondità. Il fatto che le correlazioni con i caratteri del suolo siano significative sia in superficie che in profondità è un buon indice che il metallo non abbia subito sensibili apporti di origine antropica.

Nei suoli di pianura risultano significative negli orizzonti profondi, ma anche in quelli superficiali, una correlazione positiva con l'argilla ( $r = 0,48$  in profondità e  $0,43$  in superficie) e negativa con il calcare totale ( $r = -0,54$  in profondità, figura 4.Co.5,  $-0,47$  in superficie); quest'ultima relazione conferma il maggior contenuto dell'elemento nel materiale non carbonatico. Forti risultano le correlazioni con molti altri metalli, soprattutto in profondità: nichel ( $r = 0,73$ , figura 4.Ni.4), cromo ( $r = 0,72$ , figura 4.Cr.4), vanadio, zinco (figura 4.Co.6), rame e ferro (tutti con  $r = 0,70$ ). Più debole, ma pur sempre valida risulta la relazione con piombo ( $r = 0,50$ ), stagno ( $r = 0,41$ ), antimonio ( $r = 0,42$ ) e arsenico ( $r = 0,31$ ); non sono significative invece le correlazioni con cadmio e mercurio. Negli orizzonti superficiali restano forti i legami con nichel, cromo e vanadio, mentre sono più deboli con zinco, rame, piombo e stagno, elementi per i quali in superficie vi è, in misura diversa, un apporto antropico diffuso.

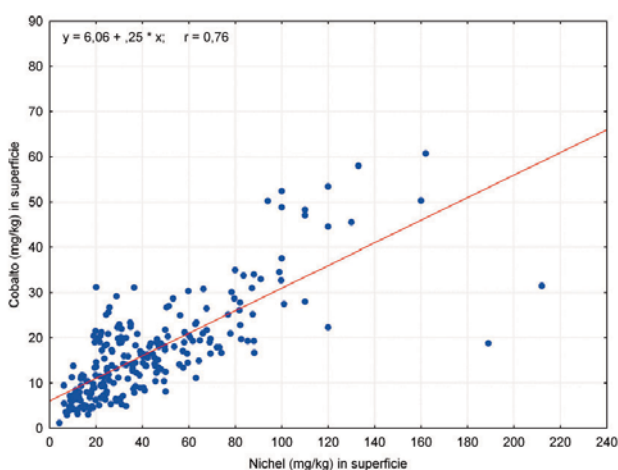


Figura 4.Co.3: Correlazione tra contenuto totale di cobalto e nichel negli orizzonti superficiali dei suoli montani e collinari

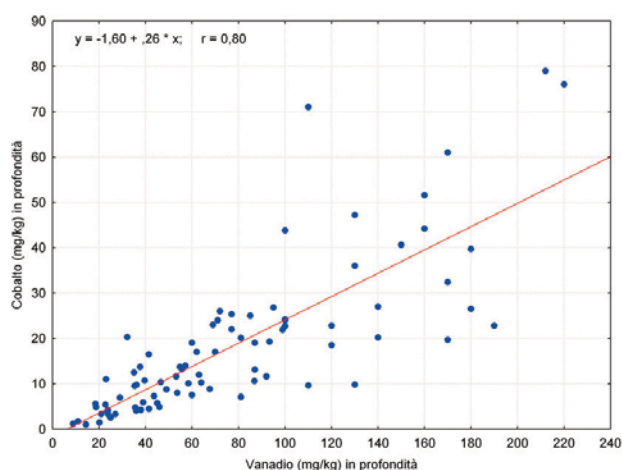


Figura 4.Co.4: Correlazione tra contenuto totale di cobalto e di vanadio negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

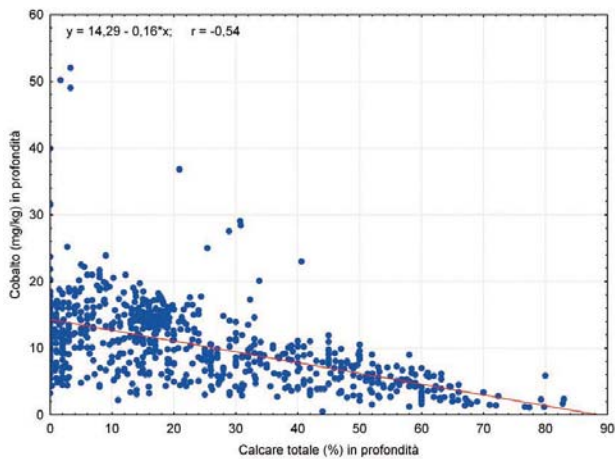


Figura 4.Co.5: Correlazione tra contenuto totale di cobalto e il calcare totale negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

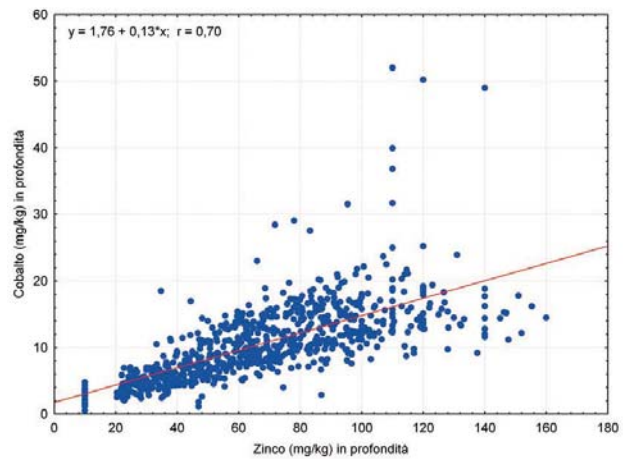


Figura 4.Co.6: Correlazione tra contenuto totale di cobalto e di zinco negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

## Montagna

### Unità fisiografiche

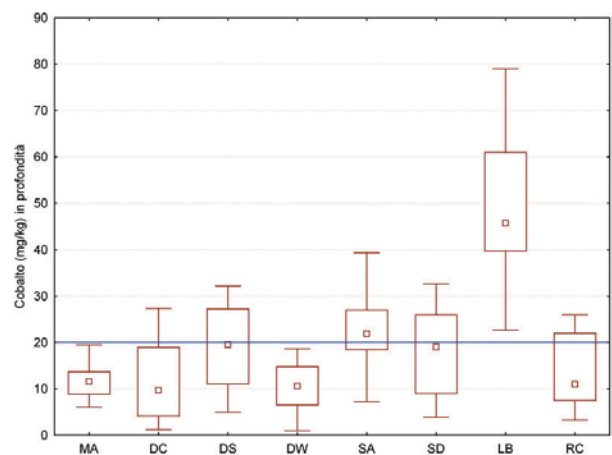
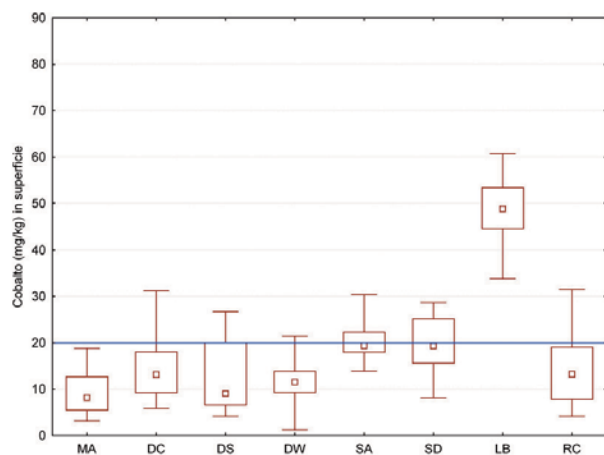


Figura 4.Co.7: Contenuto totale di cobalto (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	23	9,6	5,2	8	19
DC	14	14,7	7,6	13	<b>31</b>
DS	22	12,9	7,8	9	<b>27</b>
DW	17	11,5	5,4	12	<b>22</b>
SA	24	<b>20,3</b>	5,9	19	<b>30</b>
SD	46	19,2	6,8	19	<b>29</b>
LB	15	<b>48,2</b>	8,1	<b>49</b>	<b>61</b>
RC	73	14,0	7,7	13	<b>32</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	21	11,7	4,1	12	<b>20</b>
DC	13	11,6	9,7	10	<b>27</b>
DS	20	19,1	9,2	<b>20</b>	<b>32</b>
DW	15	10,5	5,5	11	19
SA	19	<b>22,2</b>	8,1	<b>22</b>	<b>39</b>
SD	33	17,4	9,6	19	<b>33</b>
LB	14	<b>49,4</b>	17,6	<b>46</b>	<b>79</b>
RC	47	14,2	8,4	11	<b>26</b>

Tabella 4.Co.1: Principali parametri statistici del cobalto in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

Nelle 8 unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare, ottenute dall'elaborazione della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000, è disponibile un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati, sebbene solo per le Prealpi su calcari marnosi (SD) e per le colline (RC) siano disponibili più di 30 suoli campionati, come consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo. In maniera simile a quanto accade per il cromo, il nichel e il vanadio, il cobalto presenta concentrazioni molto elevate in area prealpina su suoli formati da rocce basaltiche (LB); le concentrazioni sono elevate, sia nel primo orizzonte pedologico campionato che negli orizzonti più profondi, a conferma dell'origine naturale del metallo. I valori di fondo calcolati, pari a 61 mg/kg in superficie e ben 79 mg/kg in profondità, sono nettamente superiori al limite di legge; le mediane presentano concentrazioni circa doppie rispetto al limite (49 e 46 mg/kg rispettivamente). In tutte le altre unità fisiografiche, con l'eccezione delle Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA), i valori di fondo sono superiori al limite, con valori compresi tra 22 e 39 mg/kg, e massimi nelle unità dell'area prealpina e collinare.

L'area prealpina sia su calcari duri (SA) che su calcari marnosi (SD) presenta le concentrazioni più elevate con mediana pari circa a 20 mg/kg sia in superficie che in profondità; nelle Alpi su litotipi silicatici (DS) si osservano concentrazioni analoghe solo in profondità mentre i valori sono nettamente più bassi in superficie (mediana pari a 9 mg/kg), segno di una mobilitazione del metallo in presenza di reazione acida tipica dei suoli di tali unità. Nelle restanti unità le mediane sono inferiori a 15 in superficie e a 12 mg/kg in profondità.

L'uso del cobalto come integratore nell'alimentazione dei bovini non sembra essere fonte di apporto efficace di tale metallo nei suoli, poiché confrontando le concentrazioni nei suoli in funzione dell'uso del suolo (figura 4.Co.8) non si osservano nei pascoli valori più alti rispetto ad altri usi, diversamente di quanto accade, ad esempio, con lo zinco. Il motivo sta nelle concentrazioni consigliate nel mangime (CRPA, 2001) inferiori a 0,5 mg/kg, circa 100 volte inferiori alle concentrazioni consigliate per lo zinco e 10 volte inferiori a quelle per il rame. Nella stessa immagine le alte concentrazioni presenti nei seminativi sembrano dovute essenzialmente alla presenza nel dataset di un numero elevato di suoli formati su basalti, che presentano dotazioni naturali elevate, piuttosto che a cause legate direttamente con l'uso del suolo.

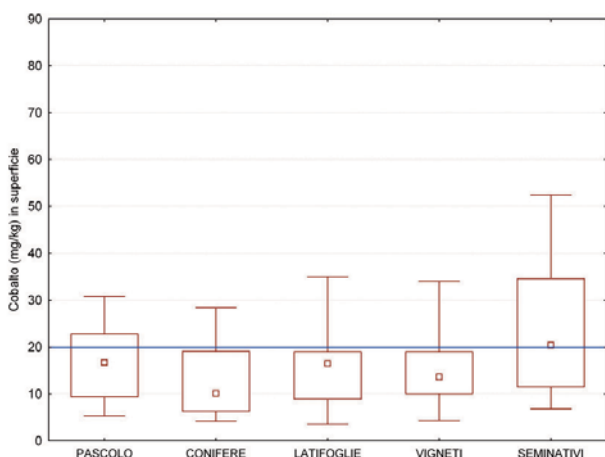


Figura 4.Co.8: Contenuto totale di cobalto in superficie nei suoli montani e collinari suddiviso in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006

Il confronto tra le unità fisiografiche della montagna e alcune unità di pianura (vedi figura 4.Co.7 e figura 4.Co.10), in particolare il Piave (P) e le conoidi pedemontane calcaree (MC2), suscita alcune perplessità. I materiali alluvionali che danno origine a queste unità di pianura si formano da bacini idrografici quasi esclusivamente ricadenti in territorio regionale. Il confronto tra la mediana dell'unità del Piave e le mediane delle unità fisiografiche che costituiscono il bacino del fiume Piave (principalmente DC, DS, DW, MA) dà risultati abbastanza confrontabili ma lo stesso non accade nel raffronto con il valore di fondo che nel caso dell'unità deposizionale del Piave rimane basso (15 mg/kg), mentre nelle unità montane assume valori nettamente superiori, fino a 31 mg/kg nelle Alpi calcaree (DC), forse arealmente l'unità più estesa. La ragione probabilmente sta nel fatto che i sedimenti fluviali, a maggior ragione se depositi in area di pianura e quindi molto lontani dalle zone di erosione, sono costituiti da materiali misti che quindi non hanno picchi di concentrazione che invece sono possibili in suoli che si formano da un substrato specifico. Un discorso analogo vale anche per le conoidi pedemontane calcaree (MC2) anche se la notevole variabilità interna all'unità e l'elevato numero di piccoli bacini idrografici che danno origine ai diversi conoidi richiederebbe maggiori approfondimenti.

## Raggruppamenti per materiale parentale

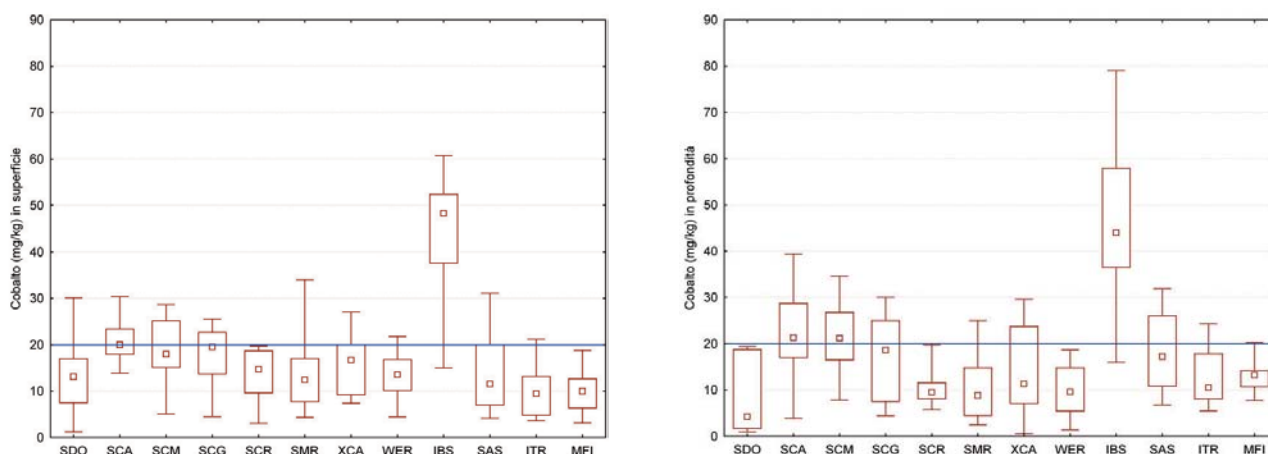


Figura 4.Co.9: Contenuto totale di cobalto (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	16	13,1	7,2	13	<b>30</b>
Calcari (SCA)	26	<b>21,0</b>	5,0	<b>20</b>	<b>30</b>
Calcari marnosi (SCM)	25	18,5	7,7	18	<b>29</b>
Conglomerati (SCG)	16	17,6	6,1	<b>20</b>	<b>26</b>
Calcareniti (SCR)	8	13,6	5,9	15	20
Marne (SMR)	18	13,9	8,6	12	<b>34</b>
Mat. calcarei misti (XCA)	22	16,5	7,2	17	<b>27</b>
Form. di Werfen (WER)	12	13,6	5,3	14	<b>22</b>
Basalti (IBS)	17	<b>45,5</b>	11,4	<b>48</b>	<b>61</b>
Arenarie silicatiche (SAS)	30	13,6	8,3	12	<b>31</b>
Trachiti (ITR)	21	9,9	6,0	9	<b>21</b>
Filladi (MFI)	17	10,0	4,6	10	19

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	11	8,7	7,6	4	19
Calcari (SCA)	19	<b>21,6</b>	9,6	<b>21</b>	<b>39</b>
Calcari marnosi (SCM)	17	<b>21,1</b>	7,6	<b>21</b>	<b>35</b>
Conglomerati (SCG)	14	17,0	9,0	19	<b>30</b>
Calcareniti (SCR)	7	10,5	4,4	10	<b>20</b>
Marne (SMR)	12	10,5	7,5	9	<b>25</b>
Mat. calcarei misti (XCA)	16	15,1	9,8	11	<b>30</b>
Form. di Werfen (WER)	11	10,2	5,5	10	19
Basalti (IBS)	16	<b>46,5</b>	18,6	<b>44</b>	<b>79</b>
Arenarie silicatiche (SAS)	29	18,0	8,6	17	<b>32</b>
Trachiti (ITR)	12	12,6	6,7	11	<b>24</b>
Filladi (MFI)	15	13,2	3,5	13	<b>20</b>

Tabella 2.Co.2: Principali parametri statistici del cobalto in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Prendendo in considerazione i suoli suddivisi in base alla litologia del materiale parentale, è disponibile un discreto numero di dati per i diversi raggruppamenti ad eccezione delle calcareniti (SCR), dove in profondità sono disponibili solo 7 dati (figura 4.Co.9 e tabella 2.Co.2).

I valori più alti in superficie si osservano nei suoli sviluppatasi sui basalti (IBS), in accordo con quanto verificato in bibliografia (Alloway, 1995; Kabata - Pendias e Pendias, 2001), dove sia il 95° percentile (61 mg/kg) che la mediana (48 mg/kg) superano il limite di legge. Le alluvioni che si originano da tali materiali danno origine anche in pianura (MV2 - depositi fluviali dell'Agno-Guà e parzialmente MV1 - conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio) a suoli con concentrazioni molto alte sia in cobalto che in tutti gli altri metalli tipici dei suoli che si formano sui basalti (cromo, nichel, vanadio e zinco).

Alte concentrazioni si trovano anche nei suoli originatisi da calcari duri (SCA), calcari marnosi (SCM) e conglomerati (SCG), con mediane intorno a 20 mg/kg e valori di fondo superiori al limite di legge e compresi tra 26 e 30 mg/kg. Tutti gli altri materiali parentali danno origine a suoli con contenuti moderati, con mediane inferiori a 17 mg/kg, ma valori di fondo quasi sempre superiori al limite tranne le filladi (MFI) e le calcareniti (SCR).

In profondità la situazione rimane pressoché invariata, segno di un'origine naturale del metallo; i valori più alti si osservano nei suoli su basalti (IBS). Gli unici raggruppamenti che presentano valore di fondo inferiore al limite di legge sono i suoli su filladi (MFI) e su calcareniti (SCR), come osservato in superficie, ai quali si aggiungono i suoli

su dolomia (SDO) e quelli su formazione di Werfen (WER). I restanti raggruppamenti mostrano mediane inferiori a 20 mg/kg, ma 95° percentile superiore. Sui materiali silicatici, filladi (MFI), arenarie silicatiche (SAS) e trachiti (ITR), si osservano valori più alti in profondità, con incrementi compresi tra il 30 e il 50%, a causa della maggior solubilità dell'elemento in condizioni di forte acidità tipiche di questi substrati. Anche nei suoli su calcari marnosi (SCM) si hanno valori leggermente più alti in profondità (mediana pari a 18 mg/kg in superficie rispetto a 21 mg/kg in profondità) giustificabili con la diffusa presenza in questo raggruppamento di suoli con traslocazione delle argille che possono trasportare una parte del metallo presente negli orizzonti superficiali verso quelli più profondi.

## Pianura

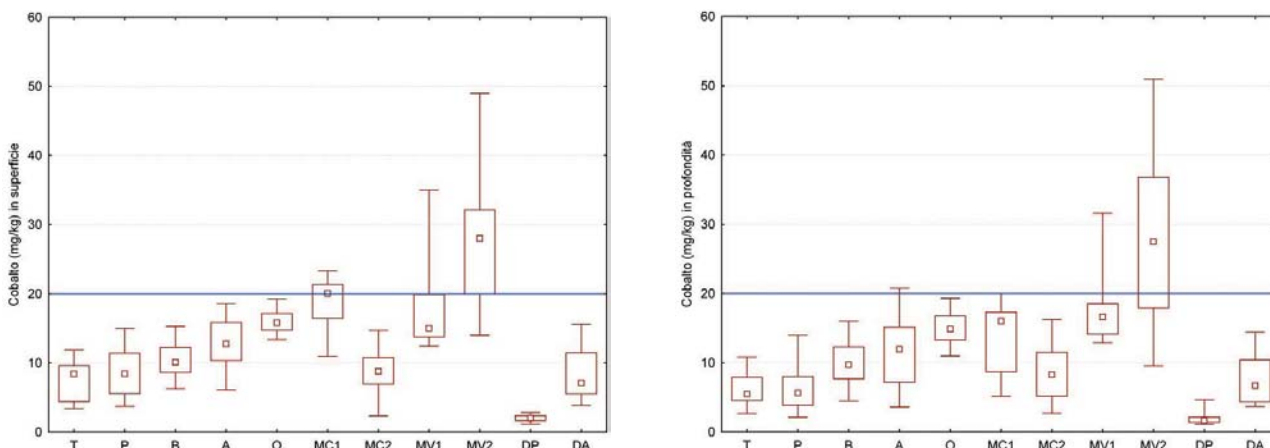


Figura 4.Co.10: Contenuto totale di cobalto (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	7,5	3,3	8	12
P	240	8,7	3,7	8	15
B	359	10,5	2,7	10	15
A	178	12,8	3,9	13	19
O	105	16,1	1,8	16	19
MC1	14	18,5	4,5	<b>20</b>	<b>23</b>
MC2	39	8,6	3,5	9	15
MV1	30	18,4	8,5	15	<b>35</b>
MV2	13	<b>29,5</b>	12,5	<b>28</b>	<b>49</b>
DP	10	2,0	0,6	2	3
DA	28	8,6	4,0	7	16

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	6,2	2,6	6	11
P	148	6,4	3,6	6	14
B	280	10,0	3,5	10	16
A	133	11,6	5,2	12	<b>20</b>
O	97	15,0	2,7	15	<b>20</b>
MC1	9	13,8	5,9	16	<b>20</b>
MC2	30	8,8	4,4	8	16
MV1	28	18,2	6,5	17	<b>32</b>
MV2	13	<b>28,7</b>	14,6	<b>28</b>	<b>51</b>
DP	9	2,2	1,4	2	5
DA	23	7,6	3,9	7	14

Tabella 4.Co.3: Principali parametri statistici del cobalto in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati disponibili per la pianura sono stati elaborati dopo raggruppamento in 11 unità deposizionali identificate geograficamente grazie alla carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000 ove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati, sebbene per alcune (T, MC1, MV2 e DP) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

Le figure 4.Co.1, 4.Co.2 e 4.Co.10 evidenziano in alcune unità dei superamenti del limite di legge, pari a 20 mg/kg,



sia per il 95° percentile che, più raramente, per i valori mediani. In superficie, vale a dire nell'orizzonte superficiale lavorato, campionato tra 0 e 50 cm, il limite viene superato nelle unità deposizionali dei sistemi del Leogra-Timonchio e dell'Agno-Guà (MV1 e MV2, 95° percentile pari rispettivamente a 35 e 49 mg/kg), ricche in materiale basaltico (in accordo con quanto osservato nell'ambiente montano nei suoli formati da litotipi basaltici (IBS) dove il valore mediano è di 48 mg/kg e il 95° percentile 61 mg/kg), e nelle conoidi dell'Astico (MC1, 95° percentile pari a 23 mg/kg), per l'apporto di materiale basaltico anche se non prevalente. Nell'unità dell'Agno-Guà (MV2) si osservano contenuti più alti nelle aree a valle, dove si ha una maggior presenza di suoli argillosi e organici. Valori prossimi al limite di legge si possono trovare nelle unità dell'Adige (A) e del Po (O), 95° percentile di 19 mg/kg. In profondità, cioè nel primo orizzonte campionato al di sotto dei 70 cm, si osservano superamenti del limite di legge oltre che nelle unità dei sistemi del Leogra-Timonchio e dell'Agno-Guà (MV1 e MV2, 95° percentile rispettivamente di 32 e 51 mg/kg) anche nell'unità deposizionale dell'Adige, Po (O) e delle conoidi dell'Astico (MC1), tutte con valori di 20 mg/kg. Il contenuto di cobalto varia in funzione delle classi tessiturali (figura 4.Co.11): negli orizzonti profondi si nota un contenuto basso nei suoli a tessitura grossolana e progressivamente più alto all'aumentare del contenuto di argilla; gli orizzonti ricchi in sostanza organica, con più del 5% di carbonio organico (definiti organici in figura), hanno un contenuto mediamente più alto rispetto a tutti i gruppi tessiturali considerati; si tratta di orizzonti presenti nelle unità deposizionali di Po e Adige a contenuto naturale di cobalto elevato, come visto in precedenza, e spesso a tessitura argillosa. Non sono state osservate differenze significative nel contenuto di cobalto al variare dell'uso del suolo.

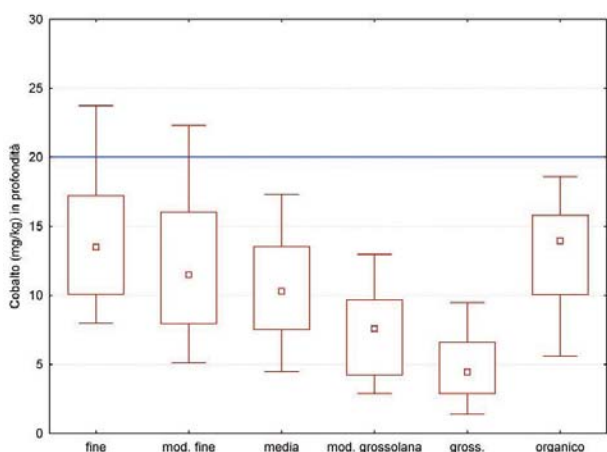


Figura 4.Co.11: Contenuto totale di cobalto (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= orizzonti ricchi in sostanza organica. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Co.12 evidenzia il rapporto tra contenuto di cobalto in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane per ogni unità fisiografica/deposizionale; il rapporto rappresenta un indicatore dell'eventuale accumulo o allontanamento nell'orizzonte superficiale. Valori del rapporto superiori a 2-3 sono spesso significativi di apporti antropici. Rispetto ad altri metalli il fattore di arricchimento del cobalto, nei suoli di montagna e collina, è relativamente basso, sempre inferiore a 2, a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono relativamente bassi. Situazione opposta si ha per le unità fisiografiche con rapporto inferiore all'unità, specialmente quelle con diffusa presenza di suoli acidi (MA - Alpi del basamento metamorfico e cristallino e DS - Alpi su litotipi silicatici) dove più probabile è la mobilizzazione del metallo. In pianura, pur essendo il contenuto in superficie maggiore rispetto a quello profondo, l'arricchimento superficiale è di scarsa entità; è maggiore nelle unità di Piave e Tagliamento dove però i contenuti sono piuttosto bassi.

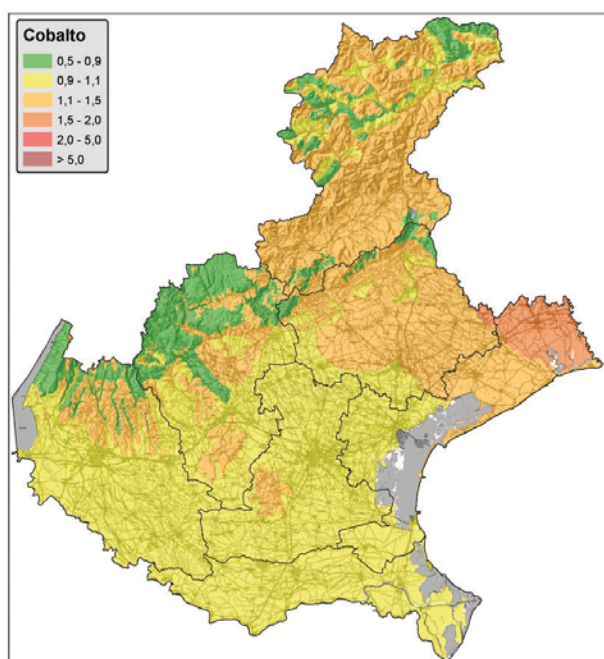


Figura 4.Co.12: Rapporto tra il contenuto di cobalto in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale



# Cromo

Il cromo è un elemento essenziale a basse concentrazioni per piante e animali, ma allo stesso tempo è tossico e cancerogeno nella forma esavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ).

Esiste in diversi stati di ossidazione, ma i più stabili sono  $\text{Cr}^{3+}$ , più comune in natura, e  $\text{Cr}^{6+}$ , di maggior interesse industriale e tossico per le piante e gli animali (Alloway, 1995).

Il cromo è abbondante nelle rocce magmatiche mafiche e ultramafiche in quanto nei primi stadi della cristallizzazione frazionata entra a far parte di minerali come spinelli e pirosseni (De Vivo *et al.*, 2004), mentre nelle rocce magmatiche acide e sedimentarie ha una concentrazione molto più bassa (Alloway, 1995).

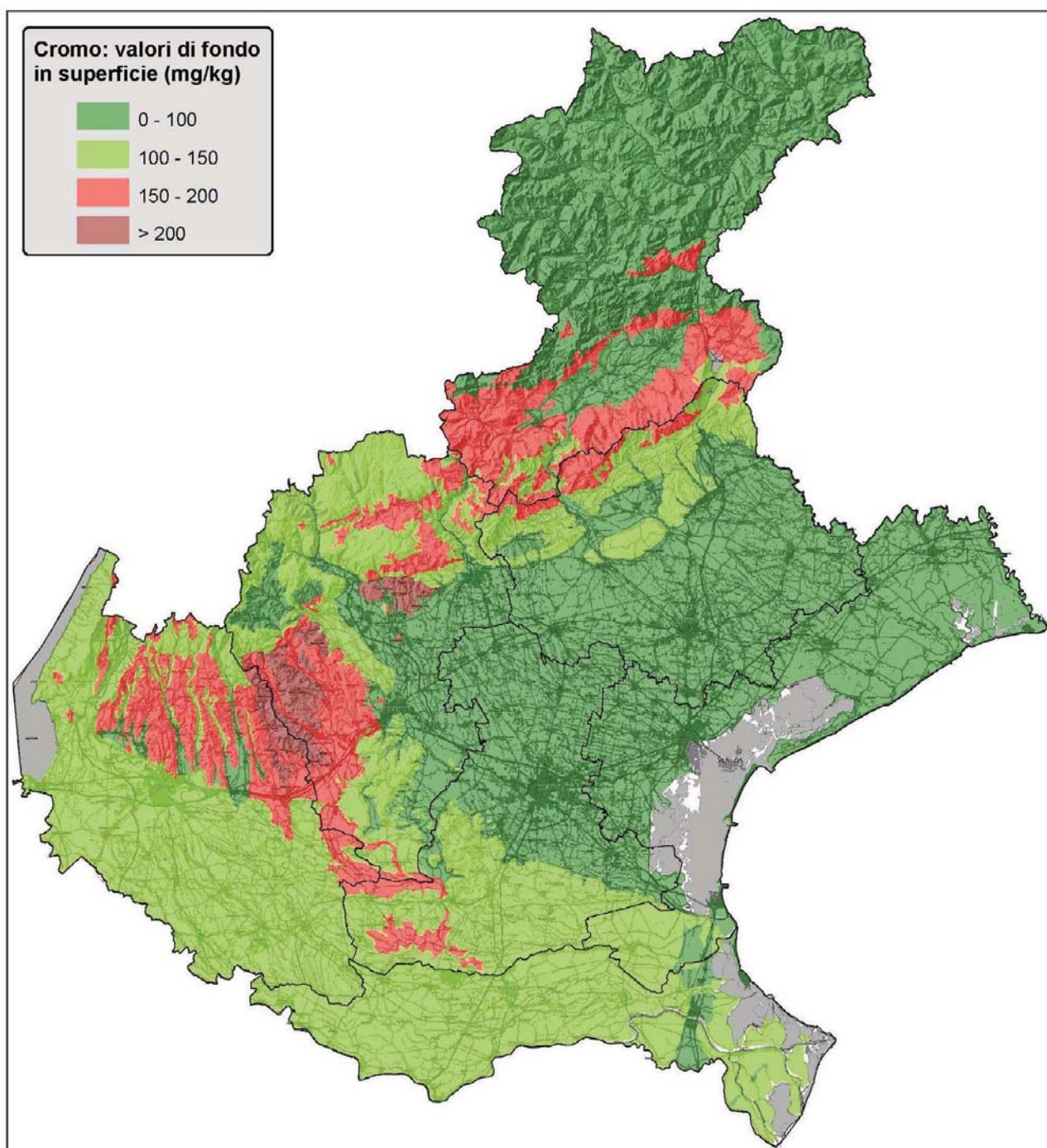


Figura 4.Cr.1: Valori di fondo (95° percentile) del cromo in superficie nei suoli del Veneto

Il  $\text{Cr}^{3+}$  è considerato un elemento stabile nel suolo poiché la sua solubilità decresce all'aumentare del pH e precipita con valori superiori a 5,5: questo determina una bassa concentrazione nelle piante, in particolar modo nella porzione fogliare. Il  $\text{Cr}^{6+}$ , invece, risulta molto instabile nel suolo ed è facilmente mobilizzato, sia in suoli acidi che alcalini (Kabata - Pendias e Pendias, 2001). La sostanza organica è fondamentale nello stimolare la riduzione da  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , rendendolo indisponibile per le piante. Una possibilità di mobilizzazione del cromo lungo il profilo di suolo è data dalla lisciviazione (traslocazione meccanica) delle argille, che possono trasportare in profondità l'elemento a loro associato (Baize, 1997). Nel suolo il  $\text{Cr}^{3+}$  si trova prevalentemente in forma insolubile all'interno degli ossidi e idrossidi di ferro e manganese (Alloway, 1995).

Il valore medio di cromo nei suoli del mondo è 65 mg/kg, con un range che oscilla tra 20 e 80 mg/kg.

Il contenuto nel suolo può aumentare a causa di inquinamento da diverse fonti: emissione in acqua e in atmosfera da impianti industriali (produzione di pitture, concerie e industrie ferriere), applicazione di fanghi di depurazione

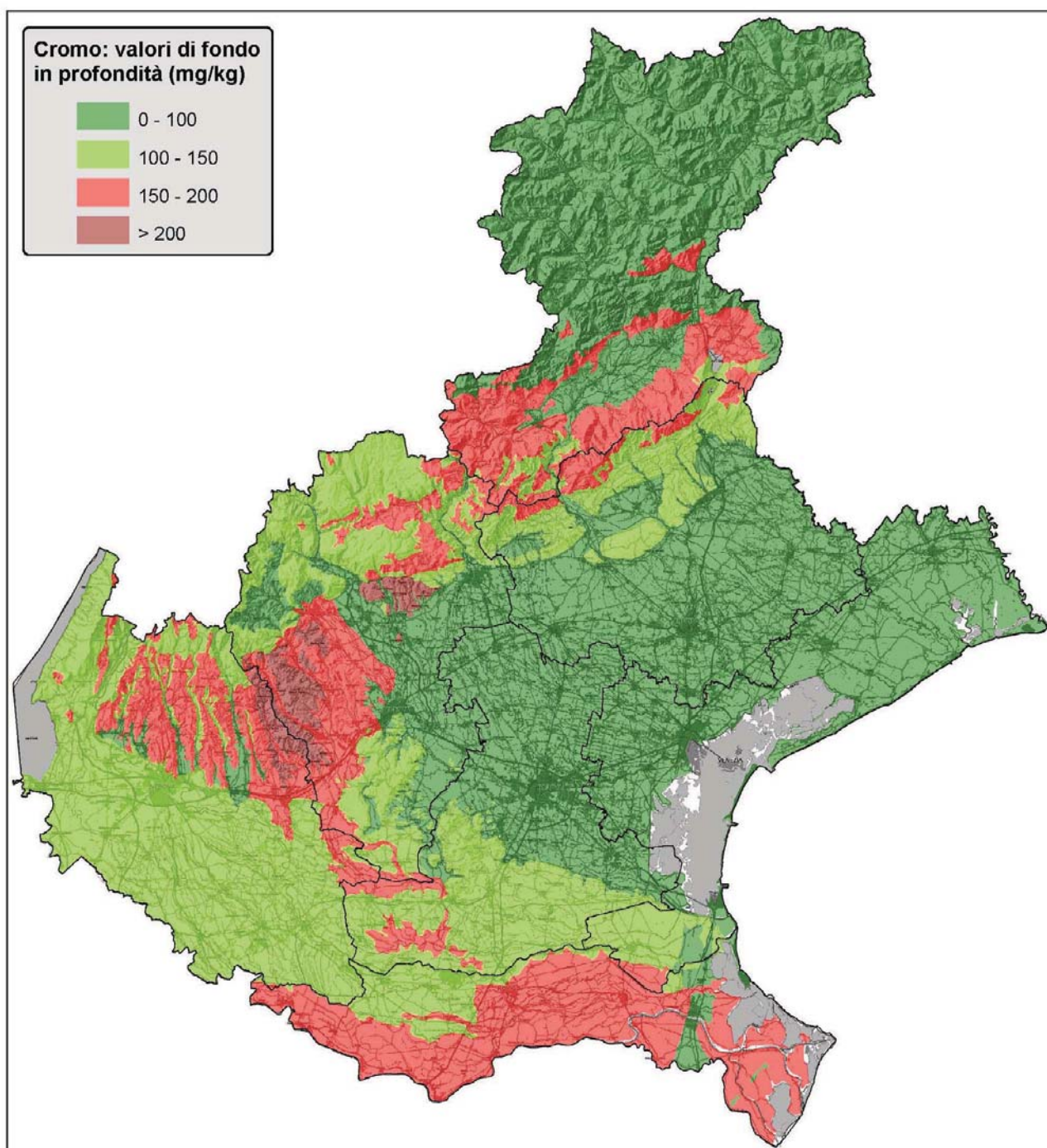


Figura 4.Cr.2: Valori di fondo (95° percentile) del cromo in profondità nei suoli del Veneto

(Canali et al., 1997) o uso di fertilizzanti organici o fosfatici minerali con elevato contenuto di cromo. L'assunzione di cromo dalle piante può essere efficacemente limitata attraverso calcitazioni, applicazione di fosforo e sostanza organica che risultano efficaci nel ridurre la tossicità in suoli inquinati dal metallo.

La concentrazione soglia di contaminazione prevista dal D.Lgs. 152/2006 è di 150 mg/kg per le aree residenziali e il verde urbano, di 800 mg/kg per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B); per quanto riguarda lo spandimento di fanghi di depurazione la legislazione nazionale non fa riferimento al cromo che invece compare nella normativa regionale (DGRV 2241/2005) con limiti variabili in funzione della reazione del suolo (50 mg/kg per  $\text{pH} < 6$ , 100 mg/kg per  $\text{pH}$  tra 6 e 7,5 e 145 mg/kg per  $\text{pH}$  maggiore di 7,5).

## Relazione tra cromo, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

L'analisi della correlazione e della regressione sui dati disponibili mostra che nei suoli di montagna e collina il cromo è fortemente correlato (con  $p < 0,001$ ), sia in superficie che in profondità, con nichel (coefficiente di correlazione  $r=0,80$  in superficie e  $r=0,83$  in profondità, figura 4.Ni.3), cobalto ( $r$  pari a 0,72 e 0,71 rispettivamente) e vanadio ( $r=0,71$  e  $r=0,79$ , figura 4.V.4 e figura 4.Cr.3). Con il berillio mostra una correlazione significativa solo in profondità, con coefficiente di correlazione pari a 0,66. Non mostra correlazione in superficie con rame e piombo, a differenza di quanto si verifica in profondità, a causa del forte apporto antropico di questi due metalli negli orizzonti più superficiali. Nessuna correlazione, sia in superficie che in profondità, esiste con mercurio, arsenico, selenio e antimonio mentre il legame con gli altri metalli e metalloidi è più debole. Nei confronti dei caratteri del suolo mostra moderata correlazione con il contenuto in argilla e la capacità di scambio cationico, sia in superficie che in profondità.

In pianura il cromo risulta correlato positivamente con l'argilla ( $r=0,48$ ) e negativamente con il calcare totale ( $r=-0,45$ ), in profondità; in superficie le stesse correlazioni sono significative ma non altrettanto forti ( $r=0,38$  per argilla e  $-0,32$  con il calcare totale). Il legame con il calcare è in linea con l'abbondanza in cromo delle unità deposizionali a basso contenuto di carbonati come il Po e i depositi fluviali dell'Agno-Guà. Tra gli altri metalli, il cromo risulta fortemente correlato con il nichel ( $r=0,938$ , figura 4.Ni.3), il cobalto ( $r=0,7254$ , figura 4.Cr.4) e il rame ( $r=0,60$ ); il legame con gli altri elementi analizzati è più debole (figura 4.Se.5 e figura 4.V.5), nullo con arsenico e cadmio. La relazione con il berillio è molto debole ( $r=0,39$ , figura 4.Be.7) ma diventa più forte separando i dati nelle singole unità deposizionali (si veda a proposito il capitolo relativo al berillio).

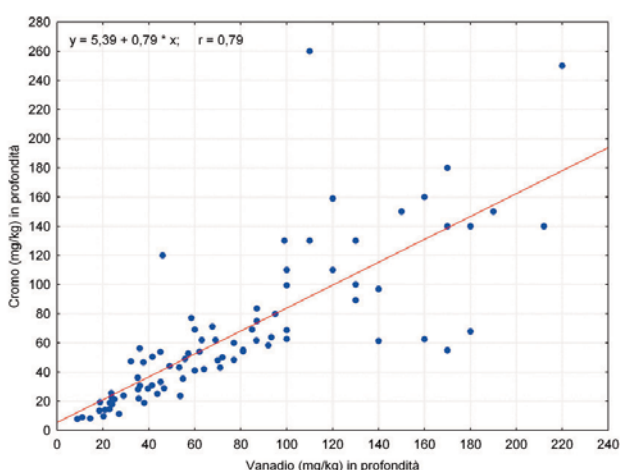


Figura 4.Cr.3: Correlazione tra contenuto totale di cromo e vanadio negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

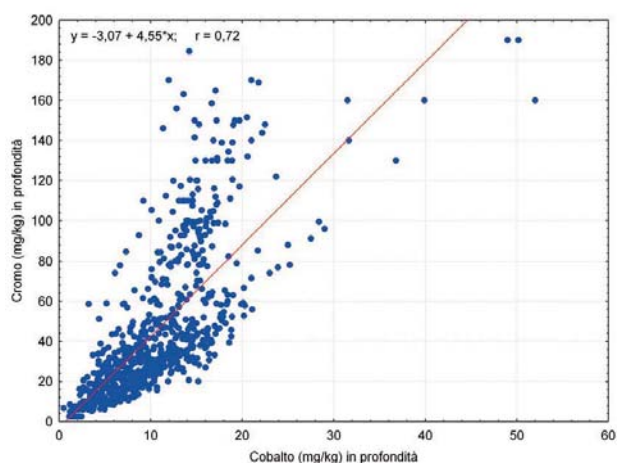


Figura 4.Cr.4: Correlazione tra contenuto totale di cromo e di cobalto negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

## Montagna

### Unità fisiografiche

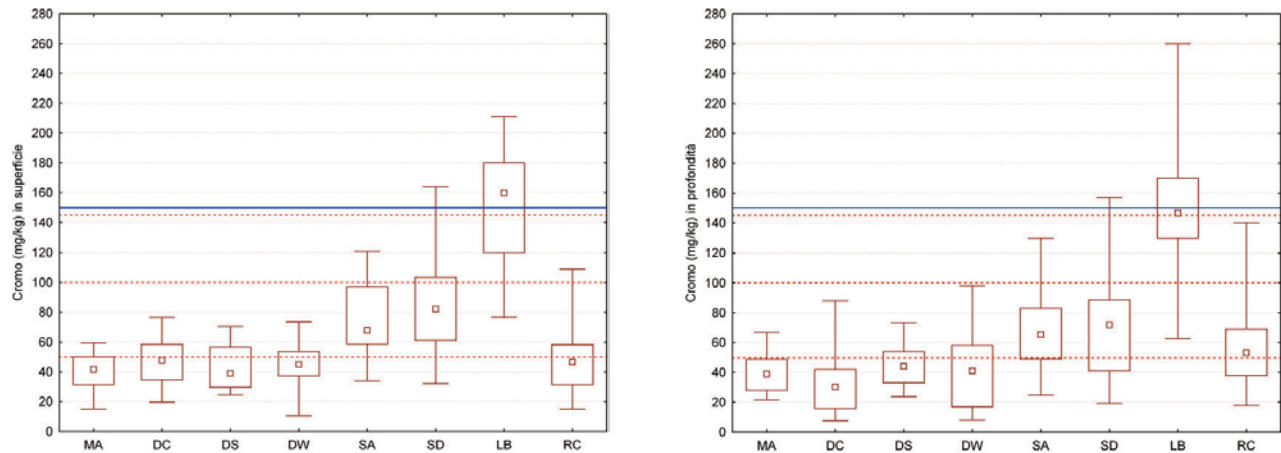


Figura 4.Cr.5: Contenuto totale di cromo (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite della DGRV 2241/2005

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	23	40,6	16,1	42	59
DC	15	47,9	17,7	48	77
DS	22	42,3	15,7	39	71
DW	17	44,0	16,2	45	74
SA	26	73,5	28,6	68	121
SD	48	86,3	37,7	82	164
LB	16	152,0	35,7	160	211
RC	72	49,6	25,4	47	109

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	23	40,5	15,5	39	67
DC	14	37,2	28,8	30	88
DS	20	45,2	15,3	44	73
DW	15	42,6	25,4	41	98
SA	21	71,3	34,2	65	130
SD	33	72,1	41,6	72	157
LB	14	153,2	52,5	147	260
RC	47	61,5	38,3	53	140

Tabella 4.Cr.1: Principali parametri statistici del cromo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

Il numero di dati analitici disponibili nelle diverse unità (figura 4.Cr.5 e tabella 4.Cr.1) è sufficiente per una trattazione statistica, sebbene solo le Prealpi su calcari marnosi (SD) e le colline (RC) abbiano più di 30 siti campionati e analizzati, numero di dati consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo.

Le otto unità fisiografiche, derivate dall'aggregazione dei poligoni della carta dei suoli del Veneto, possono essere ulteriormente riunite, per quanto riguarda la concentrazione del cromo presente negli orizzonti sia superficiali che profondi del suolo, in tre gruppi: il primo, costituito solo dai suoli delle Prealpi su basalti (LB), presenta concentrazioni di cromo estremamente elevate superiori al limite di legge per il valore di fondo (95° percentile pari a 211 mg/kg in superficie e 260 mg/kg in profondità); il valore mediano supera il limite in superficie (160 mg/kg) ed è poco al di sotto in profondità (147 mg/kg). Il secondo gruppo è costituito dai suoli presenti in area prealpina su calcari duri (SA) e su calcari marnosi (SD), con mediane comprese tra 65 e 82 mg/kg e valori di fondo compresi tra 120 e 164 mg/kg, con valori maggiori nell'unità dove prevalgono i calcari marnosi (SD). Tutte le restanti unità fisiografiche hanno contenuti in cromo nettamente più bassi con valori di fondo quasi sempre inferiori a 80 mg/kg e contenuto mediano inferiore a 50 mg/kg, in linea con quanto trovato in pianura nelle unità deposizionali di Piave e Tagliamento. Il fatto che negli orizzonti profondi le concentrazioni di cromo siano simili conferma l'origine prevalentemente naturale del cromo nei suoli di montagna e collina. Valori leggermente più alti in profondità si osservano, come per altri metalli e metalloidi, nei suoli a reazione acida (DS: Alpi su litotipi silicatici), dove il pH relativamente basso aumenta la solubilità

del metallo e la possibilità che questo venga lisciviato dalla superficie agli orizzonti più profondi. Anche nei suoli delle colline si osservano valori leggermente più alti in profondità (mediana pari a 47 mg/kg in superficie rispetto a 53 mg/kg in profondità), giustificabili con la diffusa presenza in questa unità di suoli con traslocazione delle argille che possono trasportare una parte del metallo dagli orizzonti superficiali a quelli profondi.

## Raggruppamenti per materiale parentale

Prendendo in considerazione i suoli suddivisi in base alla litologia del materiale parentale (figura 4.Cr.6 e tabella 4.Cr.2) i valori più alti in superficie si osservano nei suoli sviluppatasi sui basalti (IBS), dove sia il 95° percentile (211 mg/kg) che la mediana (155 mg/kg) superano il limite di legge. L'erosione di tali suoli e la successiva rideposizione in pianura ad opera del sistema fluviale dell'Agno-Guà dà origine ai suoli più ricchi in cromo presenti in pianura (unità deposizionale MV2, figura 4.Cr.8). Concentrazioni abbastanza alte si trovano sui suoli originatisi da calcari duri (SCA), calcari marnosi (SCM) e calcareniti (SCR) con mediane comprese tra 70 e 82 mg/kg e valori di fondo tra 120 e 173 mg/kg con superamento del limite per i suoli su calcari marnosi. Tutti gli altri materiali parentali danno origine a suoli con contenuti relativamente bassi con mediane inferiori a 56 mg/kg e valori di fondo inferiori a 110 mg/kg.

In profondità la situazione rimane pressoché invariata, confermando l'origine naturale del metallo, ma i superamenti del limite si hanno oltre che per i suoli su basalti (IBS, 95° percentile pari a 260 mg/kg), anche per i suoli su calcari duri (SCA, 95° percentile pari a 159 mg/kg), su calcareniti (SCR - 180 mg/kg) e su materiali calcarei eterogenei (XCA - 190 mg/kg). Valori abbastanza alti, come avviene in superficie, si osservano anche per i suoli su calcari marnosi (SCM), con mediana uguale a 78 mg/kg e valore di fondo pari a 118 mg/kg e, solo per il valore di fondo, nei suoli su marne (SMR con 95° percentile uguale a 120 mg/kg), mentre i restanti raggruppamenti mostrano valori relativamente bassi con mediane inferiori a 56 mg/kg e valori di fondo a 100 mg/kg.

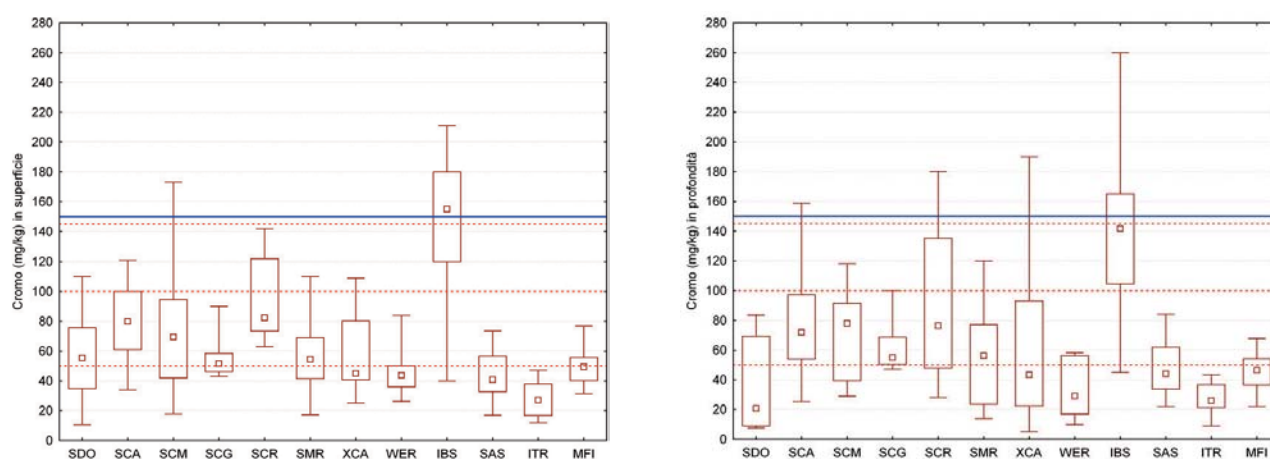


Figura 4.Cr.6: Contenuto totale di cromo (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite della DGRV 2241/2005

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	16	58,9	29,2	56	110
Calcari (SCA)	29	81,3	26,7	80	121
Calcari marnosi (SCM)	25	78,8	48,5	70	<b>173</b>
Conglomerati (SCG)	15	55,6	13,1	52	90
Calcareniti (SCR)	8	95,0	30,0	82	142
Marne (SMR)	17	57,1	26,4	54	110
Mat. calcarei misti (XCA)	23	57,5	28,9	45	109
Form. di Werfen (WER)	12	46,0	15,9	44	84
Basalti (IBS)	18	142,0	44,9	<b>155</b>	<b>211</b>
Arenarie silicatiche (SAS)	30	43,6	17,4	41	74
Trachiti (ITR)	21	27,9	13,5	27	47
Filladi (MFI)	16	48,1	12,0	50	77

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	10	35,6	31,7	21	84
Calcari (SCA)	21	81,6	40,5	72	<b>159</b>
Calcari marnosi (SCM)	16	70,2	28,6	78	118
Conglomerati (SCG)	13	60,5	14,3	55	100
Calcareniti (SCR)	8	90,9	54,0	76	<b>180</b>
Marne (SMR)	11	57,0	34,5	56	120
Mat. calcarei misti (XCA)	18	63,8	51,2	43	<b>190</b>
Form. di Werfen (WER)	11	34,5	18,4	29	58
Basalti (IBS)	16	142,4	57,6	142	<b>260</b>
Arenarie silicatiche (SAS)	29	48,6	18,8	44	84
Trachiti (ITR)	12	27,4	10,5	26	43
Filladi (MFI)	16	45,7	12,7	47	68

Tabella 4.Cr.2: Principali parametri statistici del cromo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg



## Pianura

Le elaborazioni dei dati disponibili per il cromo nell'area di pianura sono state eseguite raggruppando i dati secondo 11 unità deposizionali individuate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000 ove disponibile). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente, sebbene per alcune (T, MC1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

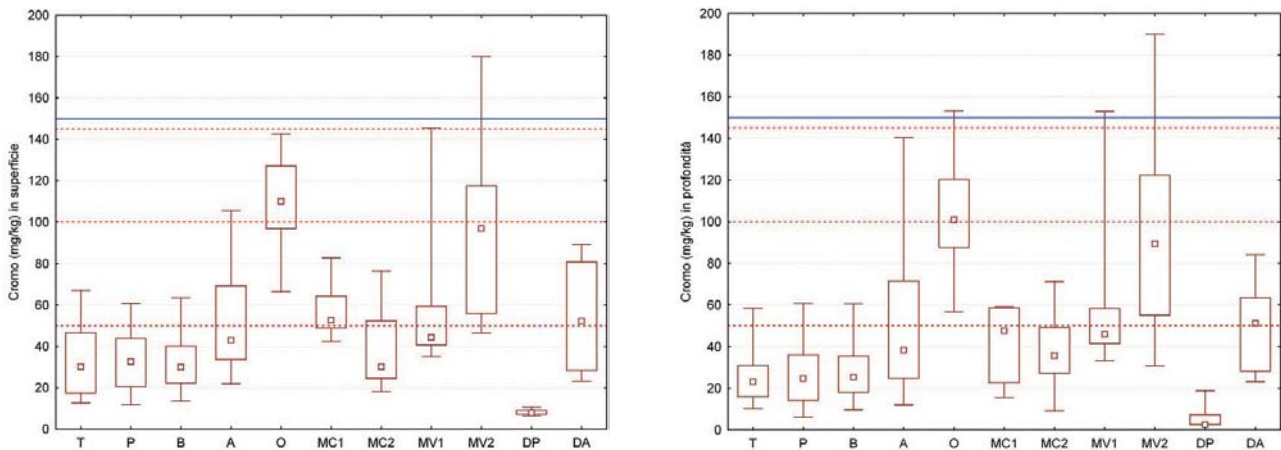


Figura 4. Cr. 7: Contenuto totale di cromo (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso i limiti della DGRV 2241/2005, variabili in funzione del pH del suolo

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	33,2	18,6	30	67
P	246	33,3	15,8	33	61
B	400	33,1	15,4	30	64
A	183	52,5	27,2	43	106
O	106	108,8	23,9	110	143
MC1	13	57,6	14,0	53	83
MC2	41	38,9	19,6	30	76
MV1	30	59,7	36,4	44	146
MV2	14	100,0	48,1	97	<b>180</b>
DP	8	8,2	1,6	8	11
DA	28	54,1	26,4	52	89

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	26,3	16,7	23	58
P	151	26,8	16,8	25	61
B	283	28,8	15,3	25	61
A	136	51,0	40,1	38	141
O	97	105,5	28,7	100	<b>153</b>
MC1	8	41,0	19,2	48	59
MC2	30	38,7	19,6	36	71
MV1	28	58,5	35,3	46	<b>153</b>
MV2	14	96,0	53,6	90	<b>190</b>
DP	9	6,3	7,5	3	19
DA	23	50,8	25,0	51	84

Tabella 4. Cr.3: Principali parametri statistici del cromo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

In superficie, in corrispondenza cioè dell'orizzonte superficiale lavorato, campionato tra 0 e 50 cm, non si osservano per il cromo (figura 4. Cr.7 e tabella 4. Cr.3) superamenti del limite nel suolo stabilito dal D.Lgs 152/2006 (colonna A, siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale) nella maggior parte delle unità deposizionali, ad eccezione dei depositi fluviali del sistema Agno-Guà (MV2, 95° percentile pari a 180 mg/kg). In generale, i valori più bassi si rilevano nelle unità deposizionali in prevalenza calcaree (T - Tagliamento, P - Piave, B - Brenta, DP – costiero settentrionale), valori più alti, si riscontrano nei suoli dove aumenta la componente di origine vulcanica (conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio MV1 e depositi fluviali del sistema Agno-Guà, MV2) e nel Po (O, mediana 110 mg/kg), infine valori intermedi tra i due gruppi precedenti si osservano nelle unità con materiale calcareo misto (Adige A,

costiero meridionale DA, conoidi calcaree MC1 e MC2). In profondità si nota lo stesso andamento, con contenuti bassi nei sedimenti calcarei e progressivamente più alti all'aumentare della componente vulcanica; il superamento del limite di legge da parte del valore del 95° percentile si verifica oltre che nell'unità dei depositi del sistema Agno-Guà (MV2, 190 mg/kg), anche nelle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1, 153 mg/kg) e nei depositi fluviali del Po (O, 153 mg/kg): in queste unità i valori degli orizzonti profondi sono leggermente maggiori di quelli superficiali, indice dell'origine naturale dell'elemento nel suolo. Nelle unità dell'Agno-Guà, ricche di sedimenti originatesi dall'alterazione dei basalti che, come si è visto nell'ambiente montano, sono il materiale parentale a contenuto più elevato in cromo, si osserva una notevole variabilità dovuta al mescolamento tra materiali di origine diversa: in questi ambienti si rendono indispensabili ulteriori approfondimenti e il ricorso a tecniche geostatistiche in grado di individuare e mappare il trend osservato. La figura 4.Cr.7 mostra il contenuto di cromo anche in relazione ai limiti previsti dalla normativa sullo spargimento dei fanghi, con limiti diversificati in base al pH e rappresentati dalle linee tratteggiate rosse. I limiti più restrittivi previsti dalla normativa, che però sono applicati solo a suoli con pH inferiore a 6, sono superati più frequentemente nei suoli con contenuto di argilla elevato e in unità deposizionali naturalmente ricche dell'elemento (per esempio unità del Po, vedi anche figura 4.Cr.9). Il contenuto di cromo varia notevolmente nei diversi gruppi tessiturali individuati (figura 4.Cr.8), più evidente in profondità, e si riduce passando dalle classi ad alto contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto; gli orizzonti organici, definiti tali in presenza di carbonio organico maggiore del 5%, presentano un contenuto mediamente più alto, ma si tratta di orizzonti presenti in gran parte nei bacini di Adige e Po, più ricchi di cromo. L'elevata variabilità verso l'alto dei dati all'interno di ogni classe tessiturale, è dovuta alla presenza di unità deposizionali, come quelle di Po e Agno-Guà, naturalmente più ricche dell'elemento rispetto ad altre (confronta figura 4.Cr.8 con figura 4.Cr.9). Non si osservano differenze significative tra il contenuto di cromo (in superficie) e l'uso del suolo (figura 4.Cr.10). L'elevata variabilità che si osserva nella figura è sempre dovuta all'elevato contenuto naturale in alcune unità deposizionali.

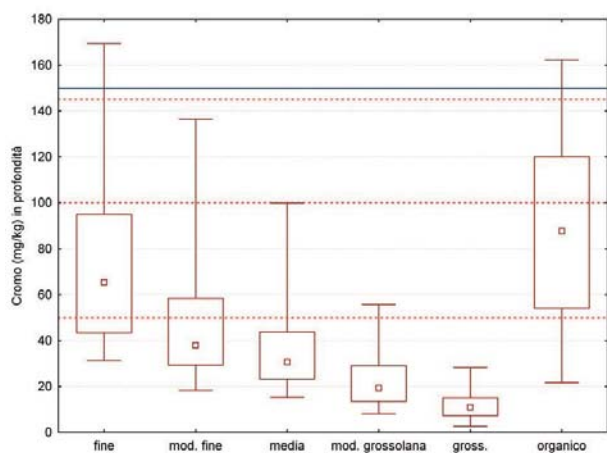


Figura 4.Cr.8: Contenuto totale di cromo (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= materiali organici. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

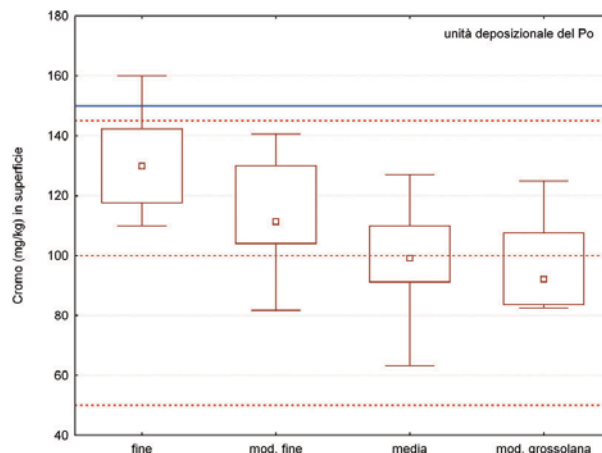


Figura 4.Cr.9: Unità deposizionale del Po: contenuto totale di cromo (mg/kg) in superficie nei suoli di pianura in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

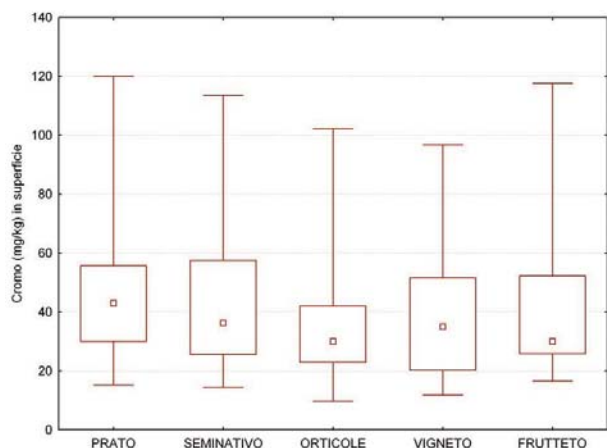


Figura 4.Cr.10: Contenuto totale di cromo (mg/kg) in superficie nei suoli di pianura suddivisi in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Cr.11 evidenzia il rapporto tra contenuto di cromo in superficie e in profondità, calcolato sulle mediane per ogni unità fisiografica/deposizionale; il rapporto rappresenta un indicatore dell'eventuale accumulo o allontanamento nell'orizzonte superficiale. Valori del rapporto superiori a 2-3 sono spesso significativi di apporti antropici. Rispetto ad altri metalli il fattore di arricchimento del cromo, nei suoli di montagna e collina, è relativamente basso, sempre inferiore a 2, a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono poco significativi.

In pianura si osserva un modesto effetto di arricchimento superficiale in gran parte delle unità deposizionali; fanno eccezione le unità di Leogra-Timonchio e Agno-Guà (MV1 e MV2), delle conoidi pedemontane calcaree (MC2), dove il contenuto in profondità è leggermente superiore e l'area costiera settentrionale (DP) in cui l'arricchimento sembra maggiore per effetto del basso contenuto dell'elemento nelle sabbie degli orizzonti profondi.

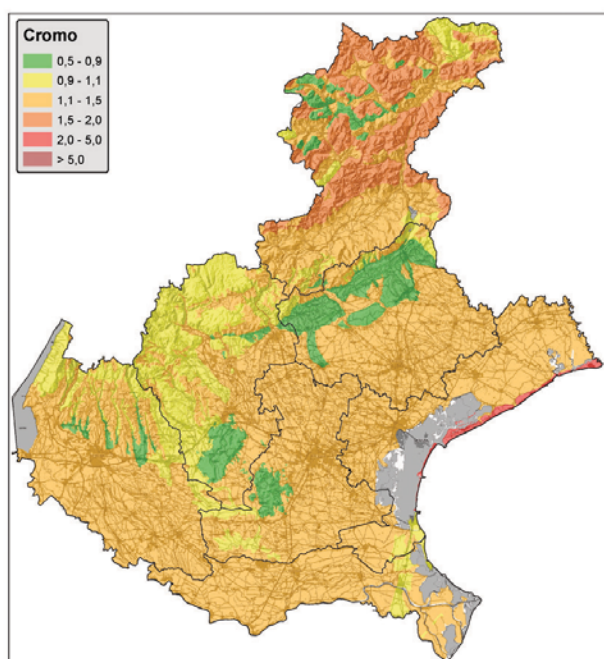


Figura 4.Cr.11: Rapporto tra il contenuto di cromo in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale

# Mercurio

È un elemento non essenziale nelle funzioni biologiche e altamente tossico per l'uomo e gli animali superiori in tutti i suoi composti chimici (Alloway, 1995). I vapori di mercurio sono assorbiti dai polmoni e provocano tossicità a livello del sistema nervoso centrale, poiché attraversano rapidamente le membrane cellulari; i sali inorganici e i composti organici sono invece assorbiti dal tratto gastrointestinale e si distribuiscono ai vari tessuti attraverso il sangue e hanno inoltre effetti teratogeni (De Vivo *et al.*, 2004).

Tra le forme organiche è importante il metilmercurio che viene prodotto da alcuni microrganismi in presenza dello ione  $Hg^{2+}$  e che ha effetti teratogeni, cancerogeni e mutageni. Fortunatamente la disponibilità per le piante del-

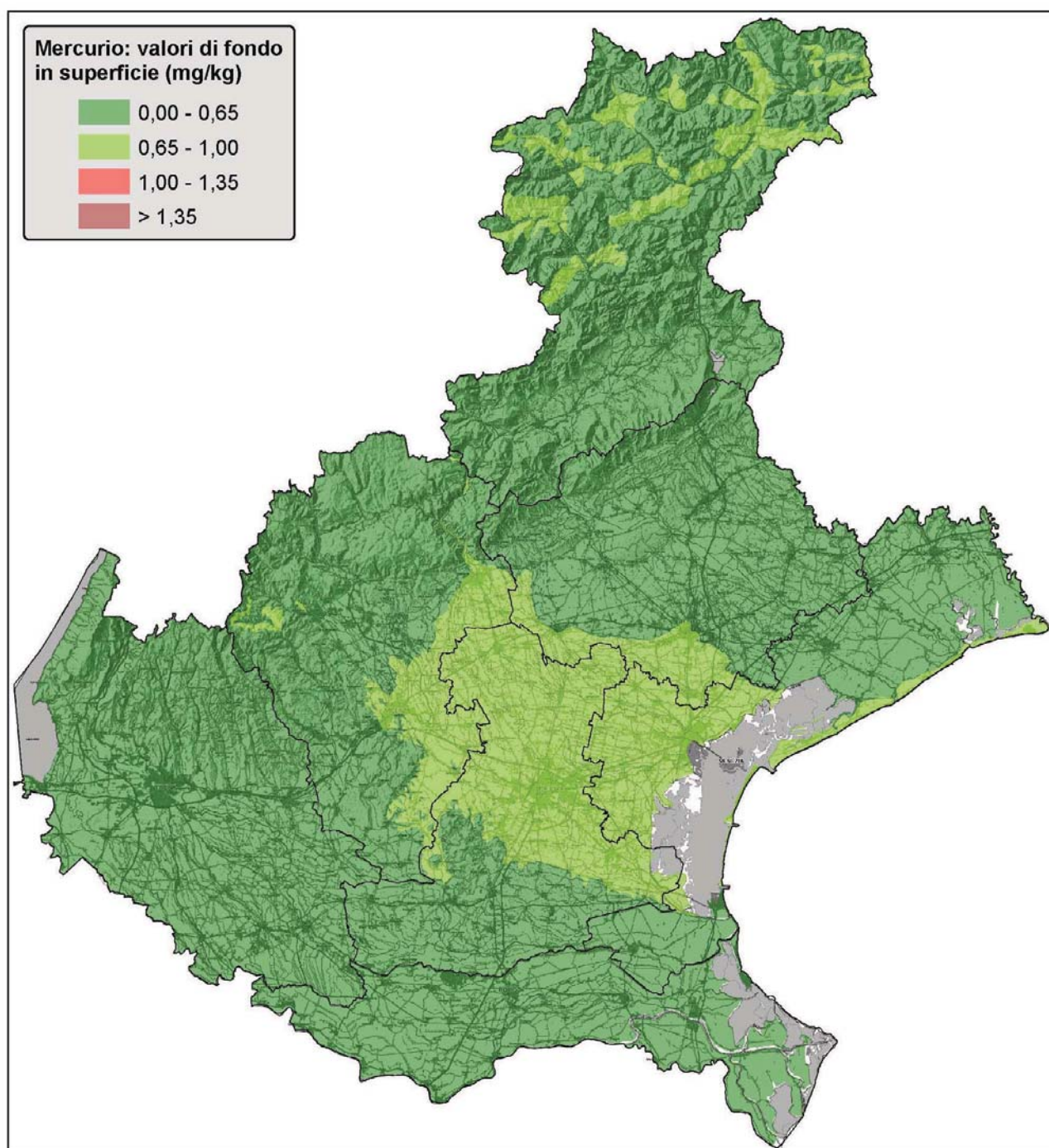


Figura 4.Hg.1: Valori di fondo (95° percentile) del mercurio in superficie nei suoli del Veneto

l'elemento nel suolo è bassa grazie all'effetto barriera esercitato dalle radici e di conseguenza il mercurio risulta poco fitotossico (Alloway, 1995).

È il più volatile tra i metalli/metalloidi e quindi maggiormente coinvolto nei processi di trasporto in atmosfera.

Il contenuto di mercurio nelle rocce è abbastanza basso e non si osservano notevoli variazioni tra le diverse tipologie se non quelle legate al contenuto di sostanza organica. Valori di fondo naturale nei suoli sono di difficile determinazione a causa dei fenomeni di inquinamento, ma in genere la concentrazione del mercurio in superficie non eccede 0,4 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Le fonti antropogeniche principali sono l'estrazione e la fusione per l'estrazione di rame e zinco, la combustione di combustibili fossili, i processi di produzione industriale in particolare di cloro e soda caustica e la combustione dei rifiuti. Per i suoli agricoli l'uso di fertilizzanti (fertilizzanti commerciali, in particolar modo quelli fosfatici, letame, liquami e fanghi di depurazione), le calcitazioni e l'uso di fungicidi e concianti per i semi contenenti mercurio

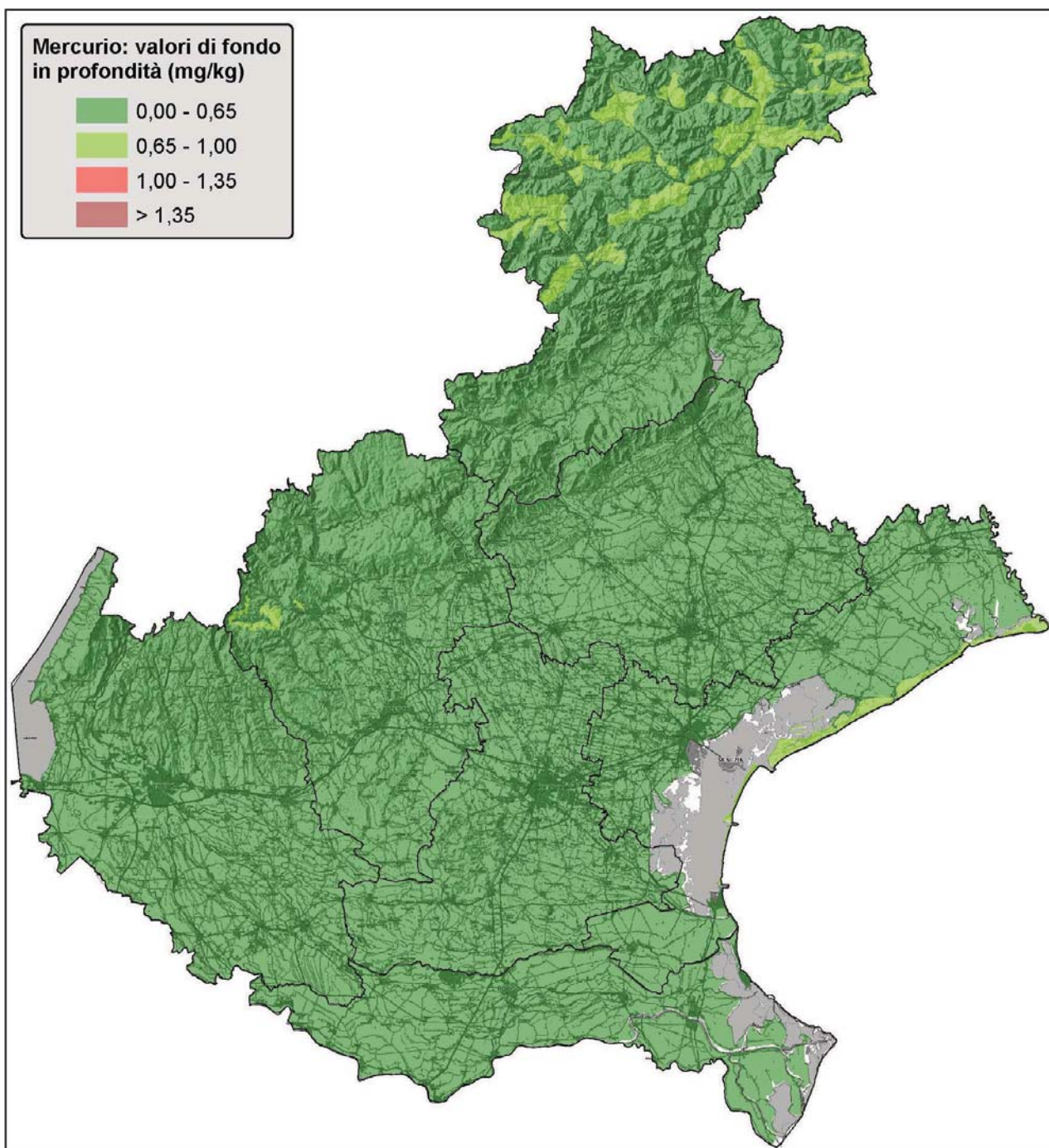


Figura 4.Hg.2: Valori di fondo (95° percentile) del mercurio in profondità nei suoli del Veneto

possono incrementarne sensibilmente il contenuto (Alloway, 1995).

L'accumulo di mercurio nel suolo è controllato principalmente dalla formazione e dalla precipitazione di complessi organici; di conseguenza la mobilità dipende dai processi di dissoluzione e degradazione della sostanza organica (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato "limite di legge", è di 1 mg/kg; lo stesso limite è previsto per lo spandimento al suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. 99/1992). La concentrazione soglia di contaminazione per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 5 mg/kg.

## Relazione tra mercurio, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

Utilizzando i dati disponibili è stata analizzata l'esistenza di relazioni tra il mercurio e i parametri principali del suolo e tra il mercurio e gli altri metalli attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

L'analisi mostra che, nei suoli di montagna e collina, il mercurio è poco correlato con gli altri metalli ad eccezione di selenio (figura 4.Hg.3) e piombo verso i quali mostra una moderata affinità ( $p < 0,01$ ), sia in superficie che negli orizzonti più profondi ( $r$  compresi tra 0,40 e 0,62). Come nel caso dell'antimonio, il legame con il contenuto di piombo negli orizzonti superficiali potrebbe essere collegato ad un certo apporto del metallo tramite deposizioni atmosferiche come confermato anche dal fattore di arricchimento (figura 4.Hg.9), che spesso mostra rapporti superiori a 2 sia in montagna che in pianura.

Nei confronti degli altri metalli il mercurio mostra correlazioni meno forti, ma sempre significative, con antimonio, arsenico, cadmio, zinco e rame (con  $r$  negativo), sia nel primo orizzonte che in quelli più profondi, e con berillio e stagno solo in profondità. Sempre in superficie il mercurio mostra una correlazione significativa con il carbonio organico. In pianura non sono state osservate correlazioni statisticamente significative con i principali parametri del suolo e, per quanto riguarda gli altri metalli analizzati, soltanto con lo stagno ( $r$  pari a 0,52 in superficie, figura 4.Hg.4, e 0,40 in profondità) e l'antimonio ( $r$  di 0,42 in superficie e 0,32 in profondità).

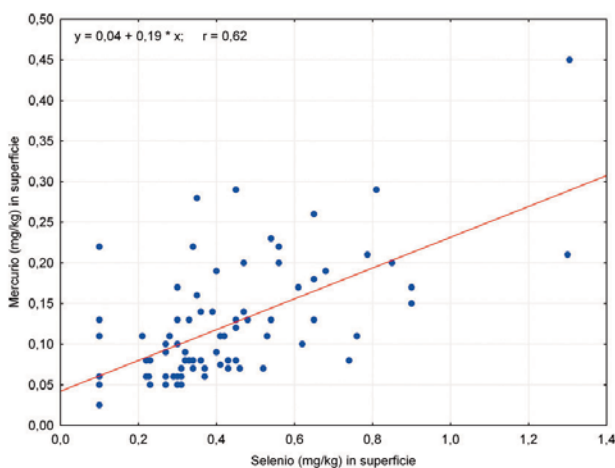


Figura 4.Hg.3: Correlazione tra contenuto totale di mercurio e selenio negli orizzonti superficiali dei suoli montani e collinari

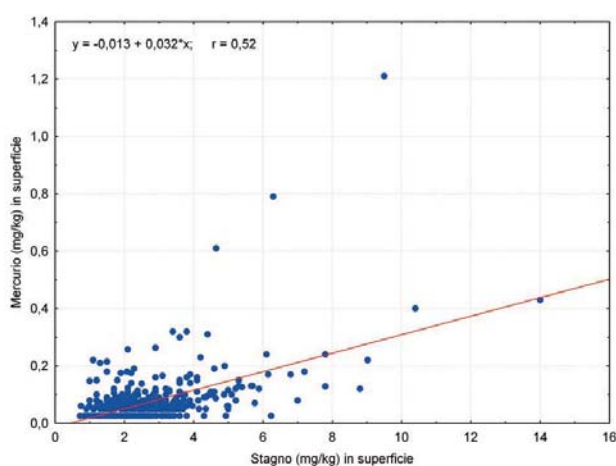


Figura 4.Hg.4: Correlazione tra contenuto totale di mercurio e stagno negli orizzonti superficiali dei suoli di pianura

## Montagna

### Unità fisiografiche

Per tutte le unità fisiografiche, ottenute dall'aggregazione delle unità della carta dei suoli in scala 1:250.000, sono disponibili dati sufficienti per una trattazione statistica ma solo per le colline (RC) i suoli campionati sono più di 30, in linea con quanto raccomandato dalla norma ISO 19258 per la determinazione dei valori di fondo (2005). Per tutte le unità alpine (MA, DC, DS, DW) il numero di dati analitici disponibili è inferiore a 10. In totale il numero di suoli analizzati è sensibilmente inferiore rispetto ad altri metalli (zinco, rame, nichel, cromo, ecc.) ed è pari a 167; tra questi circa il 12% in superficie e ben il 37% in profondità presentano concentrazioni di mercurio inferiori al limite di rilevanza. In tutte le unità fisiografiche non si osservano superamenti della concentrazione soglia di contaminazione del D.Lgs. 152/2006 pari a 1 mg/kg, né negli orizzonti di superficie, né in quelli più profondi (campionati generalmente nel primo orizzonte al di sotto dei 70 cm). I valori di fondo più elevati si osservano nei suoli delle Alpi su formazione di Werfen (DW) con 0,69 mg/kg in superficie e 0,89 mg/kg in profondità. In tutte le altre unità il valore di fondo è sempre inferiore a 0,5 mg/kg e le mediane inferiori a 0,2 mg/kg nel primo orizzonte e a 0,12 mg/kg negli orizzonti sottosuperficiali. Minimi si osservano, come per l'antimonio, l'arsenico e il selenio, nei suoli dell'unità delle Prealpi su basalti (LB), dove in profondità, come anche in area prealpina su calcari duri (SA), oltre la metà dei dati ha concentrazione di mercurio inferiore al limite di rilevanza (pari a 0,05 mg/kg). Il confronto tra il contenuto di mercurio e i diversi usi del suolo (figura 4.Hg.6) conferma un possibile apporto di origine atmosferica del metallo (già ipotizzato nel paragrafo precedente, vista la significativa correlazione con il piombo) in quanto le concentrazioni medie nei suoli

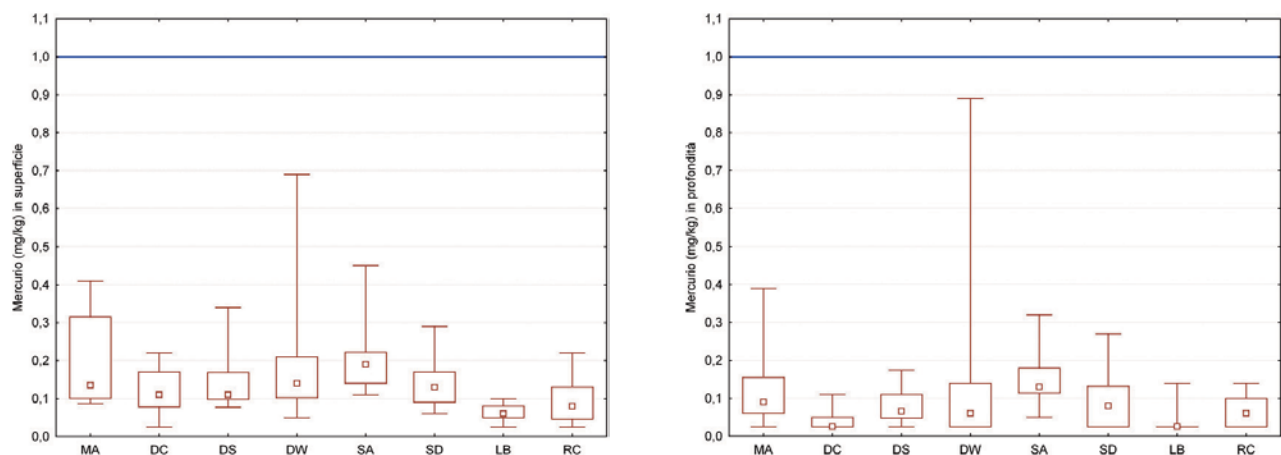


Figura 4.Hg.5: Contenuto totale di mercurio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006 e del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	8	0,20	0,13	0,14	0,41
DC	10	0,12	0,06	0,11	0,22
DS	10	0,15	0,08	0,11	0,34
DW	10	0,22	0,20	0,14	0,69
SA	19	0,20	0,08	0,19	0,45
SD	29	0,14	0,07	0,13	0,29
LB	15	0,06	0,02	0,06	0,10
RC	66	0,10	0,08	0,08	0,22

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	8	0,13	0,12	0,09	0,39
DC	9	0,05	0,03	0,03	0,11
DS	9	0,08	0,05	0,07	0,17
DW	10	0,18	0,28	0,06	0,89
SA	13	0,16	0,08	0,13	0,32
SD	19	0,10	0,07	0,08	0,27
LB	14	0,04	0,04	0,03	0,14
RC	41	0,07	0,04	0,06	0,14

Tabella 4.Hg.1: Principali parametri statistici del mercurio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

non coltivati (pascolo, conifere e latifoglie) sono nettamente più alte (mediane superiori a 0,12 mg/kg) rispetto ai suoli lavorati (seminativi e vigneti, mediane inferiori a 0,09 mg/kg), con differenze statisticamente significative tra i seminativi e, rispettivamente, pascoli e boschi di conifere. Nei suoli lavorati infatti gli apporti atmosferici che si depongono alla superficie del suolo sono poi rimescolati su una profondità di circa 30-50 cm, che corrisponde alla profondità media di lavorazione e in tal modo diluiti su un volume di suolo maggiore.

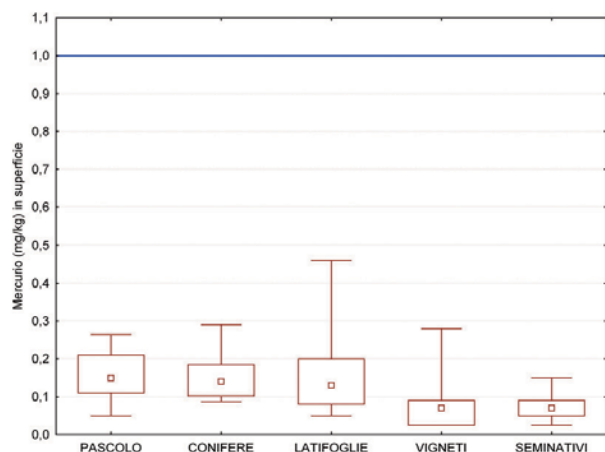


Figura 4.Hg.6: Contenuto totale di mercurio in superficie nei suoli montani e collinari suddiviso in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

### Raggruppamenti per materiale parentale

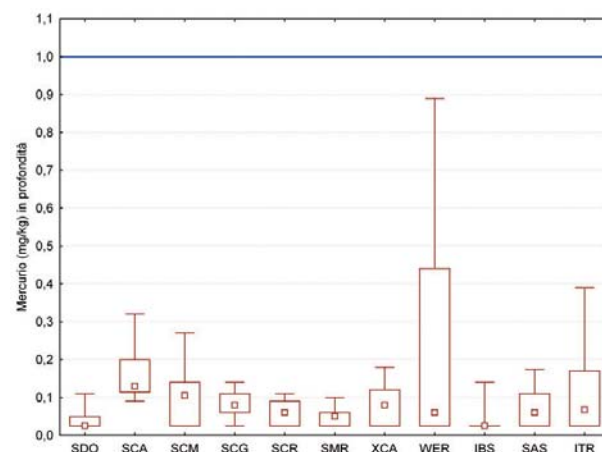
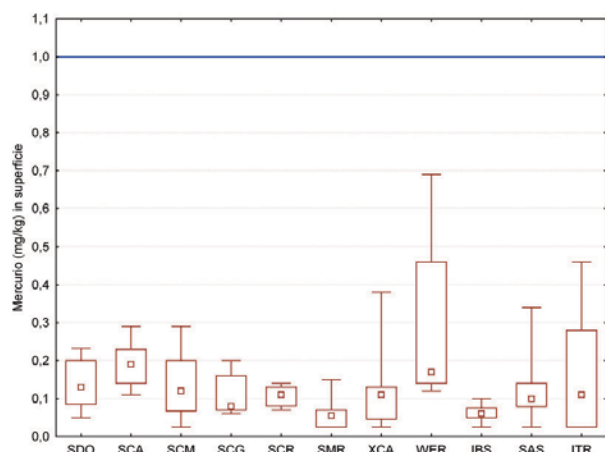


Figura 4.Hg.7: Contenuto totale di mercurio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006 e del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	12	0,14	0,06	0,13	0,23
Calcari (SCA)	23	0,20	0,08	0,19	0,29
Calcari marnosi (SCM)	16	0,14	0,08	0,12	0,29
Conglomerati (SCG)	15	0,11	0,05	0,08	0,20
Calcareniti (SCR)	7	0,11	0,03	0,11	0,14
Marne (SMR)	14	0,06	0,03	0,06	0,15
Mat. calcarei misti (XCA)	18	0,11	0,09	0,11	0,38
Form. di Werfen (WER)	7	0,28	0,22	0,17	0,69
Basalti (IBS)	16	0,06	0,02	0,06	0,10
Arenarie silicatiche (SAS)	15	0,12	0,07	0,10	0,34
Trachiti (ITR)	15	0,17	0,15	0,11	0,46

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	9	0,05	0,03	0,03	0,11
Calcari (SCA)	14	0,16	0,07	0,13	0,32
Calcari marnosi (SCM)	10	0,11	0,08	0,11	0,27
Conglomerati (SCG)	12	0,08	0,04	0,08	0,14
Calcareniti (SCR)	7	0,06	0,03	0,06	0,11
Marne (SMR)	9	0,05	0,03	0,05	0,10
Mat. calcarei misti (XCA)	13	0,08	0,05	0,08	0,18
Form. di Werfen (WER)	7	0,22	0,33	0,06	0,89
Basalti (IBS)	15	0,04	0,04	0,03	0,14
Arenarie silicatiche (SAS)	15	0,07	0,05	0,06	0,17
Trachiti (ITR)	6	0,12	0,14	0,07	0,39

Tabella 4.Hg.2: Principali parametri statistici del mercurio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg



Prendendo in considerazione i suoli, suddivisi in base alla litologia del materiale parentale, è disponibile un discreto numero di dati per i diversi raggruppamenti ad eccezione della formazione di Werfen (WER) e delle calcareniti (SCR) dove sono disponibili meno di 10 dati.

In tutti i raggruppamenti i contenuti di mercurio sono piuttosto bassi, generalmente inferiori a 0,5 mg/kg, quindi ben al di sotto del limite di legge di 1 mg/kg, con mediane inferiori a 0,20 mg/kg in superficie e a 0,15 mg/kg in profondità. Il valore di fondo più elevato si ha nella formazione di Werfen (WER) con 0,69 mg/kg in superficie e 0,89 in profondità che però è anche uno dei raggruppamenti con il più basso numero di dati tanto che il valore di fondo corrisponde alla concentrazione massima determinata. Valori minimi, come avviene anche per l'antimonio, l'arsenico e il selenio, si hanno nei suoli formati da basalti.

## Pianura

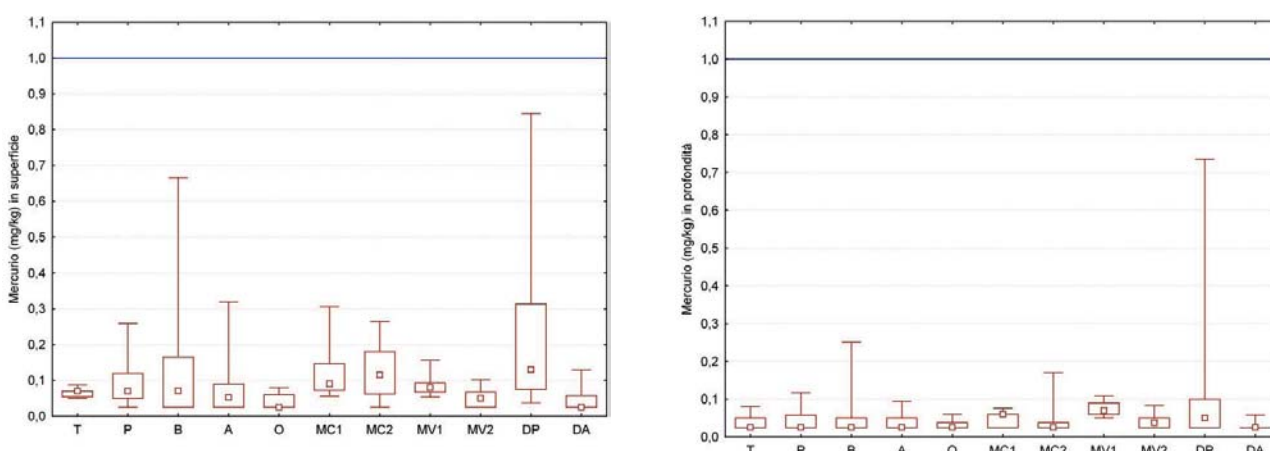


Figura 4.Hg.8: Contenuto totale di mercurio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006 e del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	14	0,07	0,01	0,07	0,09
P	243	0,10	0,08	0,07	0,26
B	385	0,15	0,22	0,07	0,67
A	162	0,08	0,09	0,05	0,32
O	100	0,04	0,03	0,03	0,08
MC1	14	0,13	0,10	0,09	0,31
MC2	34	0,12	0,08	0,12	0,26
MV1	28	0,09	0,03	0,08	0,16
MV2	10	0,05	0,03	0,05	0,10
DP	8	0,27	0,36	0,13	0,85
DA	22	0,05	0,05	0,03	0,13

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	21	0,04	0,02	0,03	0,08
P	149	0,05	0,06	0,03	0,12
B	287	0,06	0,11	0,03	0,25
A	130	0,05	0,05	0,03	0,09
O	100	0,03	0,01	0,03	0,06
MC1	9	0,05	0,02	0,06	0,08
MC2	23	0,05	0,05	0,03	0,17
MV1	23	0,08	0,02	0,07	0,11
MV2	10	0,04	0,03	0,04	0,08
DP	9	0,19	0,30	0,05	0,74
DA	22	0,03	0,01	0,03	0,06

Tabella 4.Hg.3: Principali parametri statistici del mercurio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati di mercurio disponibili per l'area di pianura sono stati elaborati raggruppandoli in 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti al 50.000 ove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati sebbene per diverse (T, MC1, MV1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

Nella pianura veneta non si osservano superamenti del limite di legge fissato per il mercurio a 1 mg/kg, né negli orizzonti di superficie (campionati ad una profondità tra 0 e 50 cm), né in quelli profondi (campionati nel primo orizzonte al di sotto dei 70 cm); il 32% dei dati superficiali e il 64% di quelli profondi sono inferiori al limite di rilevabilità di laboratorio pari a 0,05 mg/kg.

Le unità deposizionali in cui i contenuti sono più elevati sono quelle del Brenta (B, 95° percentile pari a 0,67 mg/kg in superficie e 0,25 in profondità) e del costiero settentrionale (DP, 95° percentile pari a 0,85 mg/kg in superficie e 0,74 in profondità).

## Fattore di arricchimento superficiale

Il fattore di arricchimento, rapporto tra contenuto di mercurio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane su ogni unità fisiografica/deposizionale e rappresentato in figura 4.Hg.9, evidenzia che in tutte le unità il contenuto del metallo è più elevato in superficie che in profondità, ad indicare un probabile arricchimento di origine antropica, anche se di entità variabile nelle diverse unità. Valori superiori a 2 si osservano in montagna nelle Alpi su dolomia (DC) e su formazione di Werfen (DW) mentre in pianura nel Tagliamento (T), Piave (P), Brenta (B), e Adige (A), tutte unità che in profondità hanno oltre il 50% dei campioni con concentrazioni di mercurio inferiori al limite di rilevabilità.

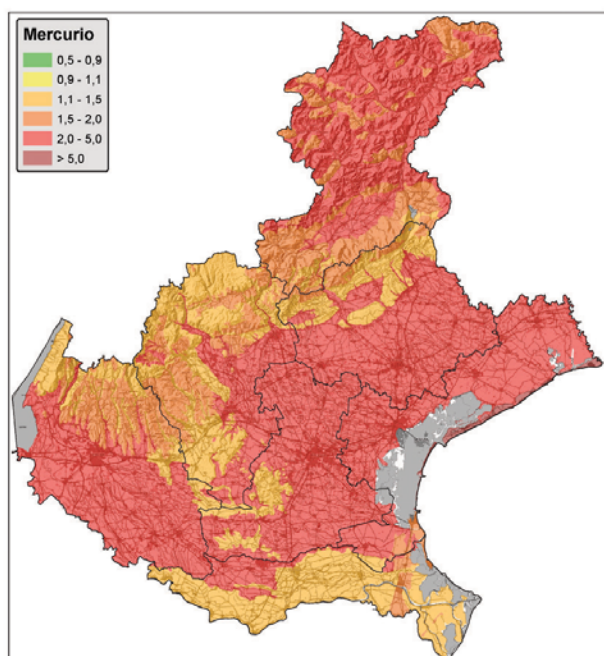


Figura 4.Hg.9: Rapporto tra il contenuto di mercurio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale



# Nichel

È un elemento essenziale per piante, animali e uomo, sebbene in quest'ultimo ne sia ancora sconosciuto il ruolo preciso, probabilmente legato agli enzimi coinvolti nel metabolismo dell'urea (De Vivo *et al.*, 2004). Per quanto riguarda i vegetali la concentrazione nei suoli è tale da non rendere necessari apporti specifici.

Come altri elementi in traccia, se presente in alte concentrazioni, il nichel è tossico per piante e animali e potenzialmente cancerogeno per l'apparato respiratorio (ANPA, 1999).

Si trova in alte concentrazioni nelle rocce ignee ultramafiche e mafiche, mentre quelle ignee acide e le rocce sedimentarie presentano concentrazioni basse (Alloway, 1995).

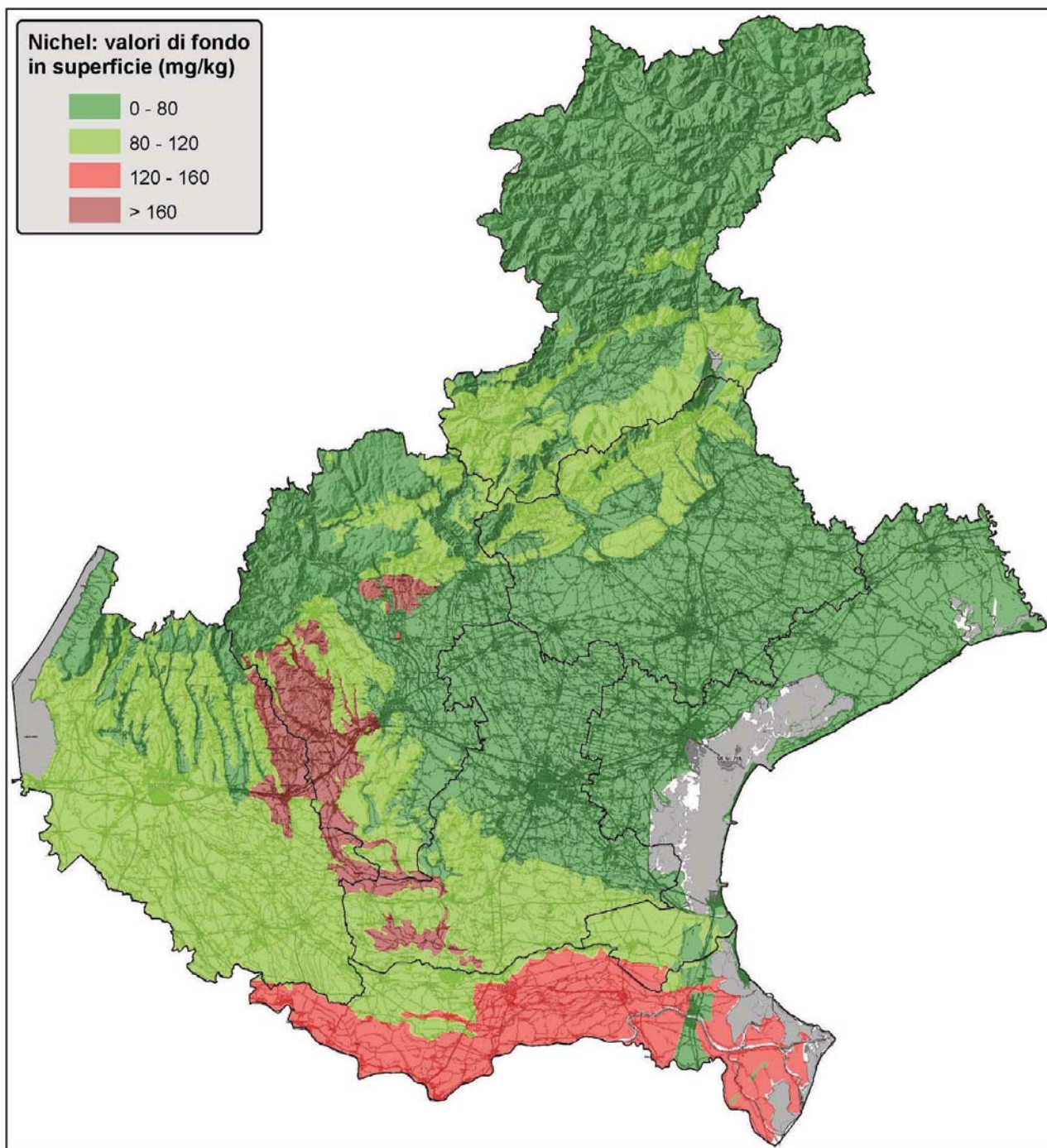


Figura 4.Ni.1: Valori di fondo (95° percentile) del nichel in superficie nei suoli del Veneto

La concentrazione media del nichel nei suoli del mondo è pari a 40 mg/kg (Alloway, 1995).

Il nichel geogeno è associato agli ossidi di ferro e manganese, ai carbonati o inserito come impurezza all'interno di diversi reticoli cristallini, al contrario di quello di origine antropica che si lega alla sostanza organica o ai carbonati. Spesso è fortemente correlato a cobalto, cromo, ferro e manganese (Baize, 1997).

Gli apporti antropogenici principali sono dovuti alla combustione di combustibili fossili, in particolare i motori diesel e la combustione di carbone (Alloway, 1995).

Gli apporti nei suoli agricoli sono principalmente dati dai fertilizzanti (per lo più fosfatici), mentre liquami e letami contengono basse concentrazioni dell'elemento (Alloway, 1995). Un apporto significativo può derivare dall'uso di fanghi di depurazione di origine civile o industriale (ERSAF, 2007).

La solubilità del nichel aumenta al diminuire del pH, in particolare con valori inferiori a 6, e della CSC (Alloway, 1995).

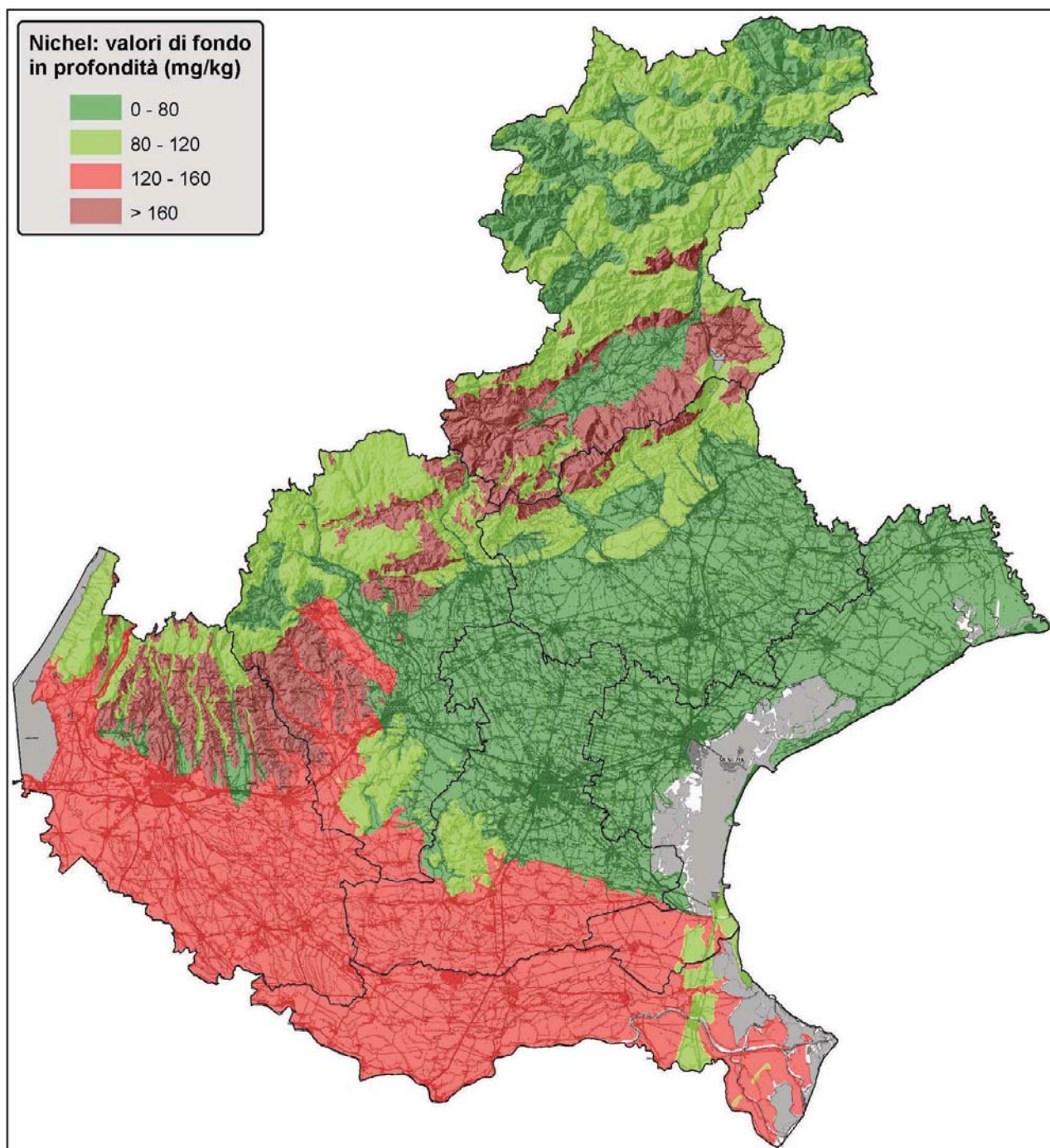


Figura 4.Ni.2: Valori di fondo (95° percentile) del nichel in profondità nei suoli del Veneto

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato limite di legge, è di 120 mg/kg, per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 500 mg/kg, mentre lo spandimento di fanghi di depurazione è consentito sui suoli agricoli solo se questi contengono meno di 75 mg/kg (D.Lgs. 99/1992).

## Relazione tra nichel, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

L'analisi della correlazione e della regressione sui dati disponibili mostra che nell'area montana e collinare il nichel negli orizzonti sottosuperficiali risulta fortemente correlato, ad un livello di significatività elevato ( $p < 0,01$ ), con il cromo (coefficiente di correlazione  $r=0,83$ ), il vanadio ( $r=0,80$ , figura 4.V.3) e il cobalto ( $r=0,72$ ); il legame con berillio, zinco, stagno, rame è più debole, mentre non si osservano correlazioni con arsenico, selenio, piombo e mercurio. Nei confronti dei parametri del suolo il nichel mostra affinità con la CSC ( $r=0,45$ ), mentre esiste una relazione inversamente proporzionale con il contenuto in carbonati ( $r=-0,46$ ), lo scheletro e la sabbia. In superficie (primo orizzonte campionato) le relazioni tra il contenuto di nichel e i caratteri del suolo o gli altri metalli sono simili ma più deboli rispetto a quanto verificato in profondità, sebbene rimanga sempre forte il legame con cromo e cobalto (figura 4.Co.3).

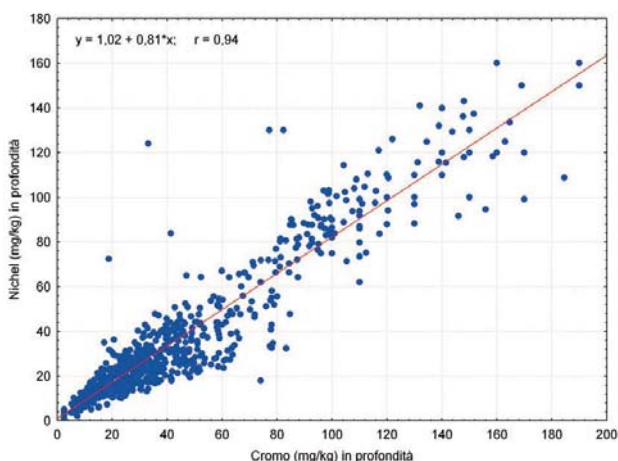


Figura 4.Ni.3: Correlazione tra contenuto totale di nichel e di cromo negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

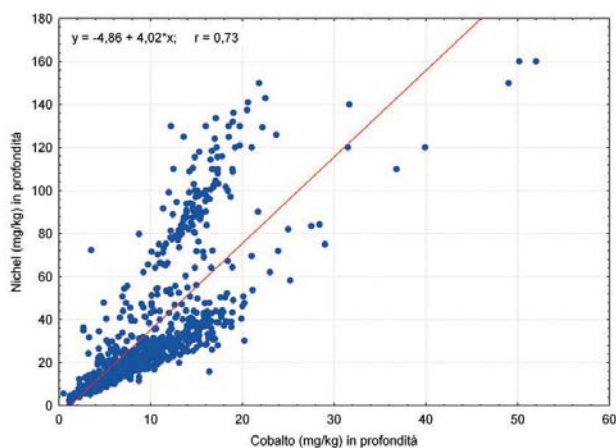


Figura 4.Ni.4: Correlazione tra contenuto totale di nichel e di cobalto negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

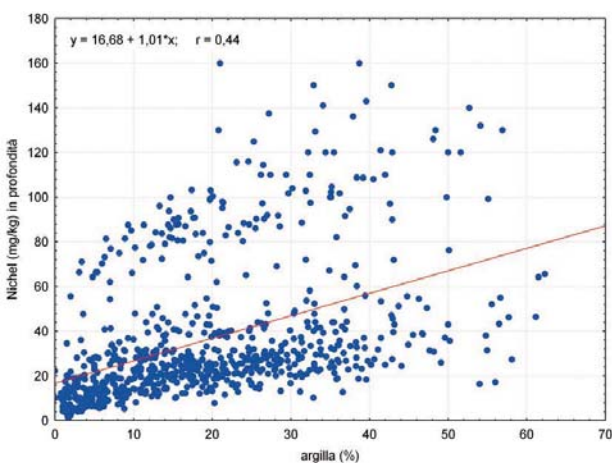


Figura 4.Ni.5: Correlazione tra contenuto totale di nichel e di argilla negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

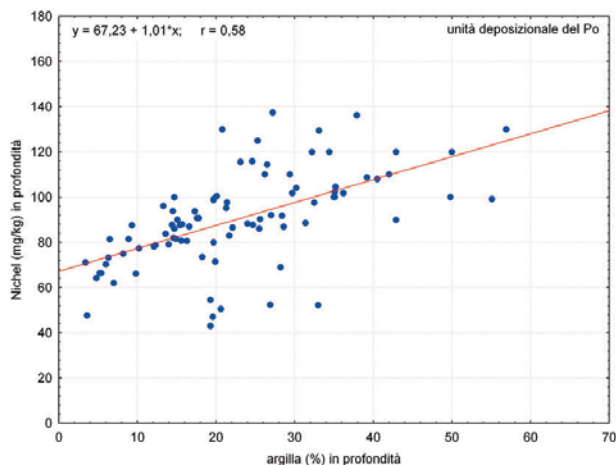


Figura 4.Ni.6: Correlazione tra contenuto totale di nichel e di argilla negli orizzonti profondi dei suoli dell'unità deposizionale del Po

Anche in pianura le correlazioni sia con i parametri del suolo che con gli altri metalli sono più forti in profondità (negli orizzonti campionati al di sotto dei 70 cm) rispetto alla superficie. In questo ambiente il nichel risulta fortemente correlato ad un livello di significatività elevato ( $p < 0,01$ ) con il cromo (coefficiente di correlazione  $r = 0,94$ , figura 4.Ni.3) e il cobalto ( $r = 0,74$ , figura 4.Ni.4), oltre che con rame e selenio (rispettivamente  $r = 0,57$  e  $0,49$ ); il legame con ferro, manganese, zinco, piombo, berillio, stagno e vanadio è più debole, non si osserva correlazione, invece, con cadmio, arsenico, antimonio e mercurio. Si noti come nel grafico di dispersione di figura 4.Ni.4 si possono individuare due popolazioni di dati interpolabili da due rette con pendenza diversa che riflettono il differente rapporto tra i due elementi in alcune unità deposizionali. Tra le correlazioni con i parametri del suolo sono risultate significative negli orizzonti profondi quella con l'argilla ( $r = 0,44$ ) e quella negativa con il calcare totale ( $r = -0,43$ ); per quanto riguarda il primo parametro dalla figura 4.Ni.5 si nota per valori di nichel elevati l'esistenza di una seconda "nuvola" di dati ad andamento parallelo alla retta di regressione: si tratta di valori attribuibili per lo più alle deposizioni del Po (figura 4.Ni.6), naturalmente più ricche in nichel.

## Montagna e collina

### Unità fisiografiche

Le elaborazioni statistiche per il nichel nell'area montano-collinare sono state eseguite suddividendo il territorio nelle 8 unità fisiografiche, individuate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000. Il numero di dati a disposizione è sempre sufficiente per una trattazione statistica, sebbene solo per l'area prealpina su calcari marnosi (SD) e per le colline (RC) siano disponibili più di 30 siti analizzati, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4.Ni.7 e tabella 4.Ni.1).

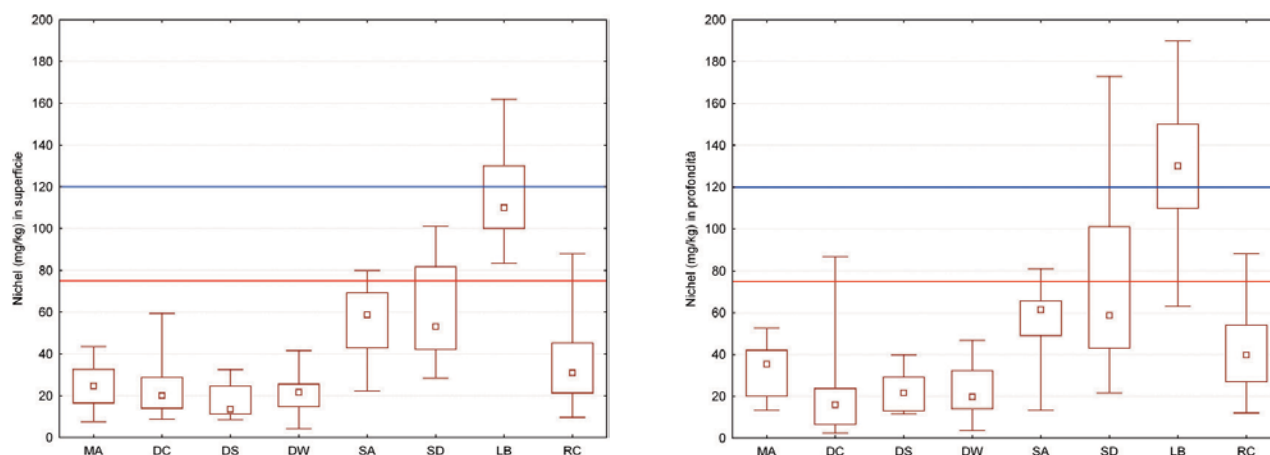


Figura 4.Ni.7: Contenuto totale di nichel (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	24	25,1	11,5	25	44
DC	15	23,9	14,6	20	60
DS	22	17,7	8,4	13	33
DW	17	21,5	9,4	22	42
SA	26	55,1	18,4	59	80
SD	47	60,4	23,8	53	101
LB	15	116,8	23,0	110	<b>162</b>
RC	72	39,0	33,8	31	88

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	24	32,3	13,2	35	53
DC	14	21,8	22,1	16	87
DS	20	22,9	9,6	22	40
DW	15	21,8	11,4	20	47
SA	18	54,3	19,4	61	81
SD	34	73,6	43,8	59	<b>173</b>
LB	14	<b>126,8</b>	34,8	<b>130</b>	<b>190</b>
RC	45	42,5	22,0	40	88

Tabella 4.Ni.1: Principali parametri statistici del nichel in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

In superficie, ovvero nel primo orizzonte pedologico campionato, l'unico valore di fondo superiore al limite di legge si ha nei suoli delle Prealpi originatisi da basalti (LB) che presentano un 95° percentile pari a 162 mg/kg e una mediana molto alta (110 mg/kg). Le restanti unità presentano valori nettamente più bassi con mediane inferiori ai 60 mg/kg; nelle unità delle Prealpi su calcari duri (SA) e su calcari marnosi (SD) e nelle aree collinari (RC) i valori di fondo sono però superiori al limite per lo spandimento dei fanghi di depurazione, pari a 75 mg/kg. Valori minimi si osservano in tutte le unità dell'area alpina con mediane inferiori a 25 mg/kg e 95° percentile inferiore a 60 mg/kg.

Negli orizzonti pedologici più profondi si osserva un andamento simile a quello osservato in superficie con valori di fondo superiori al limite di legge (D.Lgs. 152/2006) per l'unità prealpina su calcari marnosi (SD) oltre che per i suoli su basalti (LB). Questo conferma l'origine naturale del metallo nei suoli montani e collinari, mentre le concentrazioni più alte in profondità riscontrabili in diverse unità (MA, DS, SA, SD, LB, RC) dimostrano la relativa mobilità dell'elemento, in particolar modo nei suoli più acidi o in quelli caratterizzati dal movimento dell'argilla all'interno del profilo con rideposizione in profondità (SD). Le mediane in area alpina rimangono le più basse, con valori sempre inferiori a 35 mg/kg, mentre valori intermedi si trovano in area prealpina (mediane prossime a 60 mg/kg) e collinare (RC: 40 mg/kg).

### Raggruppamenti per materiale parentale

Prendendo in considerazione i suoli suddivisi in base alla litologia del materiale parentale, è disponibile un discreto numero di dati per i diversi raggruppamenti ad eccezione delle calcareniti (SCR) dove sono stati analizzati solo 8 suoli. I valori più alti in superficie si hanno nei basalti con valore di fondo pari a 162 mg/kg, superiore al limite di legge, e mediana molto alta (110 mg/kg). I restanti raggruppamenti presentano valori nettamente più bassi, con mediane sempre inferiori a 65 mg/kg, fino a valori inferiori a 32 mg/kg per i suoli su arenarie silicatiche (SAS), filladi (MFI), trachiti (ITR), conglomerati (SCG) e formazione di Werfen (WER); solo questi ultimi hanno valore di fondo inferiore al limite previsto per lo spandimento dei fanghi (75 mg/kg).

In profondità si conferma quanto detto per le unità fisiografiche: le dotazioni elevate del metallo sono quasi esclusivamente attribuibili ad una dotazione naturale escludendo significativi apporti antropici. I valori più alti si hanno nei basalti con valori superiori al limite di legge sia per la mediana (130 mg/kg) che per il 95° percentile (190 mg/kg). Valori molto alti per il 95° percentile si osservano anche sui materiali calcarei misti che possono essere giustificati dal trasporto in profondità del metallo legato alle argille nei suoli più evoluti, diffusi su tali materiali.

Allo stesso modo di quanto si osserva in superficie, i contenuti più bassi in nichel si trovano nei suoli su arenarie silicatiche (SAS), filladi (MFI), trachiti (ITR), e formazione di Werfen (WER) con mediane inferiori a 40 mg/kg e valori di fondo sempre inferiori a 60 mg/kg.

Come accennato nella descrizione delle unità fisiografiche il metallo mostra una discreta mobilità che, in assenza di apporti antropici in superficie, permette di osservare valori più alti in profondità su calcari (SCA), calcari marnosi (SCM), conglomerati (SCG), materiali calcarei misti (XCA), basalti (IBS), arenarie silicatiche (SAS), trachiti (ITR) e filladi (MFI).



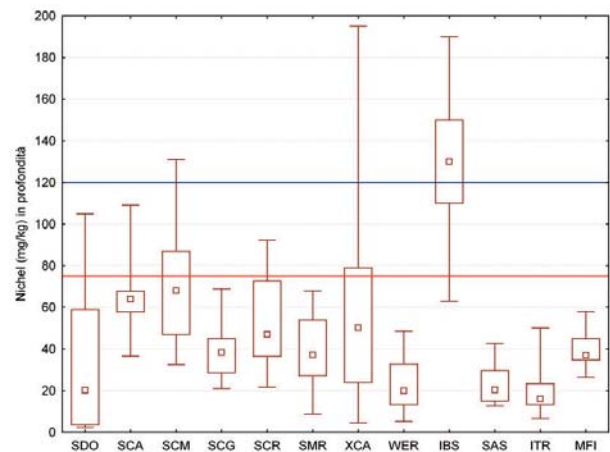
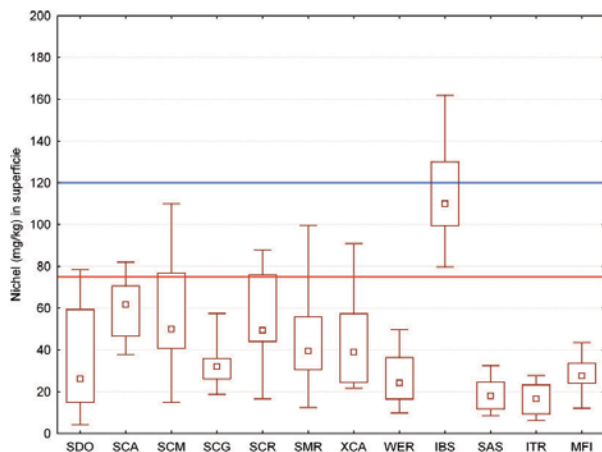


Figura 4.Ni.8: Contenuto totale di nichel (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	16	34,6	24,7	26	78
Calcari (SCA)	28	59,4	16,9	62	82
Calcari marnosi (SCM)	25	57,7	27,8	50	110
Conglomerati (SCG)	16	32,9	10,1	32	58
Calcareniti (SCR)	8	55,5	23,4	49	88
Marne (SMR)	18	43,9	22,8	40	100
Mat. calcarei misti (XCA)	23	49,7	37,4	39	91
Form. di Werfen (WER)	12	26,6	12,6	24	50
Basalti (IBS)	16	114,5	24,1	110	162
Arenarie silicatiche (SAS)	30	18,5	7,7	18	33
Trachiti (ITR)	20	16,2	7,5	17	28
Filladi (MFI)	17	28,3	8,6	28	44

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	11	31,5	34,4	20	105
Calcari (SCA)	16	64,5	15,5	64	109
Calcari marnosi (SCM)	17	72,2	30,5	68	131
Conglomerati (SCG)	14	39,5	14,4	38	69
Calcareniti (SCR)	8	53,3	25,3	47	92
Marne (SMR)	12	38,9	18,9	37	68
Mat. calcarei misti (XCA)	17	64,6	58,0	50	195
Form. di Werfen (WER)	11	23,5	13,7	20	49
Basalti (IBS)	15	125,7	33,8	130	190
Arenarie silicatiche (SAS)	29	23,7	9,4	20	43
Trachiti (ITR)	11	19,7	11,4	16	50
Filladi (MFI)	17	39,2	8,5	37	58

Tabella 4.Ni.2: Principali parametri statistici del nichel in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

## Pianura

I dati disponibili per la pianura sono stati elaborati raggruppandoli in 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000 dove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati, sebbene per alcune (T, MC1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4.Ni.9 e tabella 4.Ni.3).

Come si nota nella figura 4.Ni.9 in diverse unità sono stati riscontrati dei superamenti dei limiti di legge, anche se i valori mediani ne sono sempre al di sotto. In superficie (tabella 4.Ni.3) si osservano dei superamenti nei depositi fluviali dell'Agno-Guà (MV2, 95° percentile pari a 161 mg/kg) e valori uguali al limite di legge nel Po (O, 95° percentile pari a 120 mg/kg); poiché negli stessi bacini sono stati riscontrati contenuti elevati, addirittura maggiori, negli orizzonti profondi, si tratta di contenuto naturale e quindi si escludono eventuali apporti antropici. In profondità i valori del 95° percentile superano il limite di legge anche nelle unità deposizionali dell'Adige (A, 125 mg/kg) e nelle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1, 120 mg/kg); nel caso dell'Adige questi valori si spiegano con apporti di sedimenti del fiume Po dal momento che nella pianura meridionale le alluvioni dei due fiumi si sono spesso intersecate e sovrapposte. All'interno dell'unità dell'Agno-Guà (MV2) si osservano contenuti più alti nell'area a monte, dove maggiore è l'apporto dei basalti (IBS, mediana 110 mg/kg in superficie, 130 mg/kg in profondità) e più bassi a valle, dove l'effetto di diluizione con altri sedimenti è maggiore (figura 4.Ni.10). Questo spiega l'elevata variabilità dei dati in queste unità per le quali si rendono necessari ulteriori approfondimenti e il ricorso a metodologie geostatistiche che possano evidenziare e mappare il trend osservato.

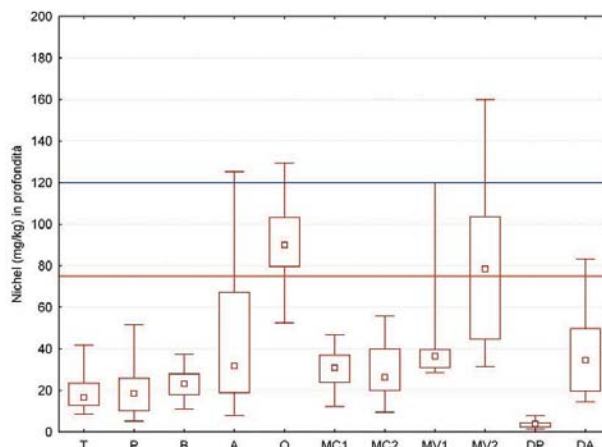
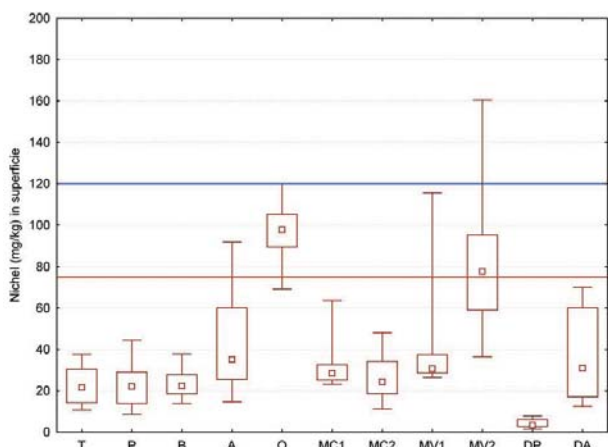


Figura 4.Ni.9: Contenuto totale di nichel (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	22,6	10,0	22	38
P	244	22,9	11,4	22	45
B	394	24,0	7,9	22	38
A	185	43,9	25,7	35	92
O	100	96,2	15,2	98	120
MC1	14	33,9	15,0	28	64
MC2	41	27,3	11,8	24	48
MV1	30	43,0	29,5	31	116
MV2	14	86,6	45,0	78	161
DP	10	4,3	2,4	3	8,0
DA	28	37,2	21,8	31	70

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	19,5	9,5	17	42
P	151	21,0	14,7	19	52
B	269	23,3	7,7	23	37
A	136	45,8	36,5	32	125
O	96	91,5	20,9	90	130
MC1	9	30,3	12,7	31	47
MC2	30	29,3	15,1	26	56
MV1	28	45,4	29,6	37	120
MV2	14	82,9	46,2	79	160
DP	8	3,9	2,5	4	8
DA	23	39,5	24,9	35	83

Tabella 4.Ni.3: Principali parametri statistici del nichel in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

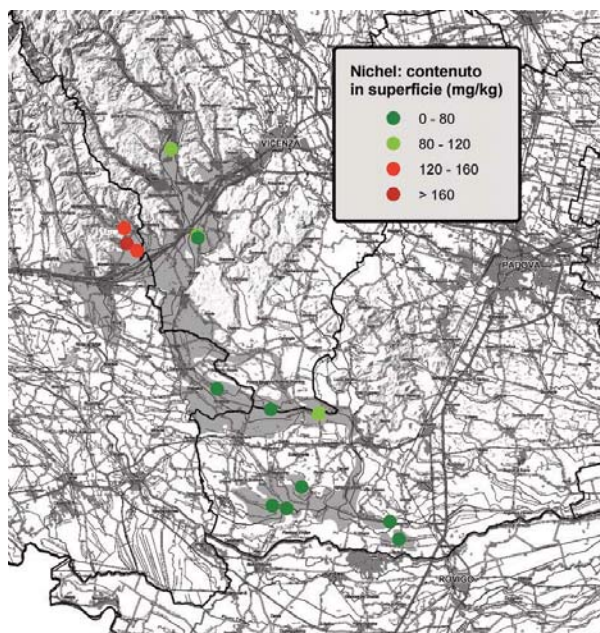


Figura 4.Ni.10: Contenuto di nichel (mg/kg) in superficie nei siti analizzati nei depositi fluviali dell'Agno-Guà (MV2)

La figura 4.Ni.9 riporta in rosso il limite del D.Lgs 99/1992 che norma l'utilizzo dei fanghi in agricoltura, di 75 mg/kg, limite che viene superato dalla maggior parte dei dati nelle unità del Po (O) e della pianura dell'Agno-Guà (MV2) ma spesso anche in quelle dell'Adige (A), delle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1), sia negli orizzonti superficiali che in quelli profondi, e talora in profondità nelle aree costiere meridionali (DA), interessate da notevoli apporti sedimentari del Po. Il limite ha finalità cautelative poiché in queste aree, già naturalmente ricche di nichel, un ulteriore apporto con i fanghi potrebbe aumentare la concentrazione dell'elemento a livelli di pericolosità per la salute umana.

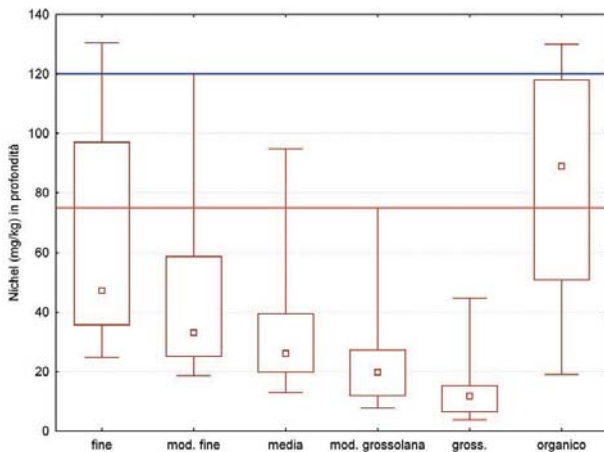


Figura 4.Ni.11: Contenuto totale di nichel (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiture USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= orizzonti ricchi in sostanza organica. In blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs 99/1992. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

Il contenuto di nichel varia in funzione delle classi tessiture (figura 4.Ni.11): negli orizzonti profondi si nota una riduzione graduale del contenuto di nichel passando dalle classi con più argilla verso quelle più sabbiose; gli orizzonti definiti organici (con più del 5% di carbonio organico) presentano un contenuto in nichel mediamente più elevato rispetto a tutti gli altri gruppi considerati: questi orizzonti sono comunque presenti soltanto nelle unità deposizionali di Po e Adige, naturalmente più ricche dell'elemento e sono spesso a tessitura fine. Le differenze tra gruppi sono risultate significative al test non parametrico di Kruskal-Wallis. L'elevata variabilità all'interno di ciascuna classe tessitura è ancora una volta attribuibile al contenuto naturale dell'elemento, che risulta elevato in alcuni materiali parentali. Nell'unità deposizionale del Po, dove il contenuto di nichel è particolarmente elevato, si notano delle differenze in funzione dei sistemi di suolo (L3) della carta dei suoli del Veneto (figura 4.Ni.12); i valori più bassi si riscontrano nei dossi (BR12), caratterizzati da tessiture grossolane, e i valori più alti nelle depressioni argillose e organiche (BR5 e BR6).

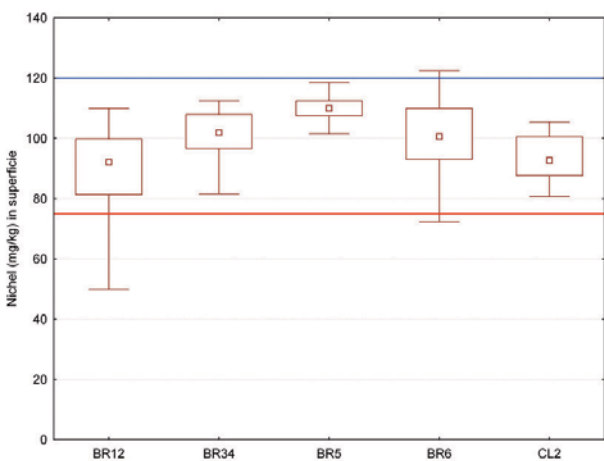


Figura 4.Ni.12: Contenuto totale di nichel (mg/kg) in superficie nei suoli dell'unità deposizionale del Po in base ai sistemi di suolo (L3) della carta dei suoli in scala 1:250.000. BR12= suoli su dossi, BR34= suoli della pianura indifferenziata, BR5= suoli in aree depresse, BR6= suoli in depressioni con depositi organici, CL2= suoli su aree lagunari. In blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs 99/1992. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Ni.13 evidenzia il rapporto tra contenuto di nichel in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane per ogni unità fisiografica/deposizionale; il rapporto rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. È evidente dalla figura che in Veneto non si osservano fattori di arricchimento superiori a 2 ed anzi in molte aree collinari e montane il rapporto è inferiore all'unità evidenziando una maggior concentrazione del metallo negli orizzonti pedologici più profondi. Questo fenomeno è tanto più evidente sui suoli a reazione acida (MA – Alpi del basamento cristallino e metamorfico e DS – dolomiti silicatiche), ma si osserva anche in suoli tendenzialmente a reazione neutra o subacida (LB Prealpi su basalti, SD – Prealpi su calcari marnosi e RC – colline) dove l'arricchimento del metallo in profondità è veicolato anche dalle argille che vengono traslocate in profondità lungo il profilo.

In pianura si osserva un rapporto tra il contenuto di nichel in superficie e quello in profondità nella maggior parte delle unità inferiore o uguale a 1 (unità di Brenta, Agno-Guà, costiere) o di poco superiore all'unità (Po, Piave, Tagliamento) in quanto l'apporto di origine antropica è limitato e si verifica una riduzione dell'elemento con l'asportazione con le colture agrarie, maggiore rispetto ad altri metalli poichè si tratta di un elemento essenziale per le piante.

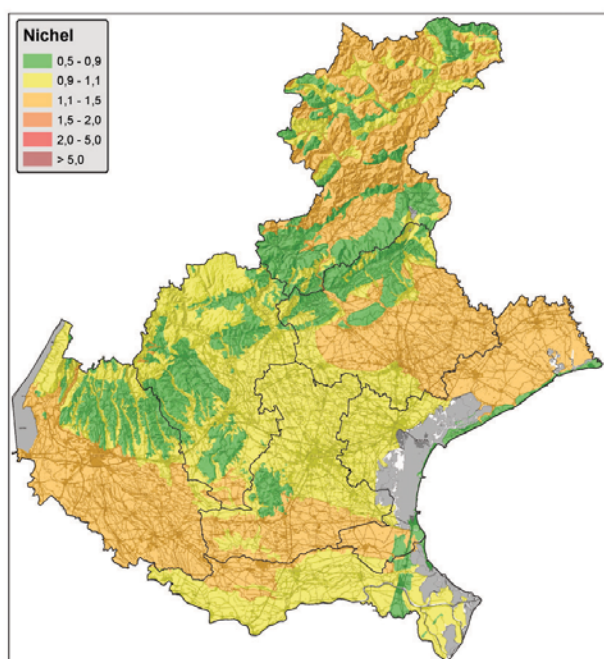


Figura 4.Ni.13: Rapporto tra il contenuto di nichel in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale



# Piombo

Il piombo non svolge funzioni biologiche essenziali per gli esseri viventi ed è tossico per le piante e per l'uomo; per quest'ultimo le principali vie di assorbimento sono il tratto gastrointestinale e il sistema respiratorio: una volta assorbito si lega all'emoglobina ed è eliminato con difficoltà (De Vivo *et al.*, 2004).

Presenta lunghi tempi di permanenza nel suolo, a confronto con la maggior parte degli inquinanti, a causa della bassa solubilità e del basso tasso di degradazione da parte dei microrganismi; rimane pertanto accessibile alla catena alimentare e al metabolismo umano per lungo tempo (Alloway, 1995).

A causa dell'affinità con  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , si trova nei k-feldspati, nelle miche e in minor misura nei plagioclasti, di

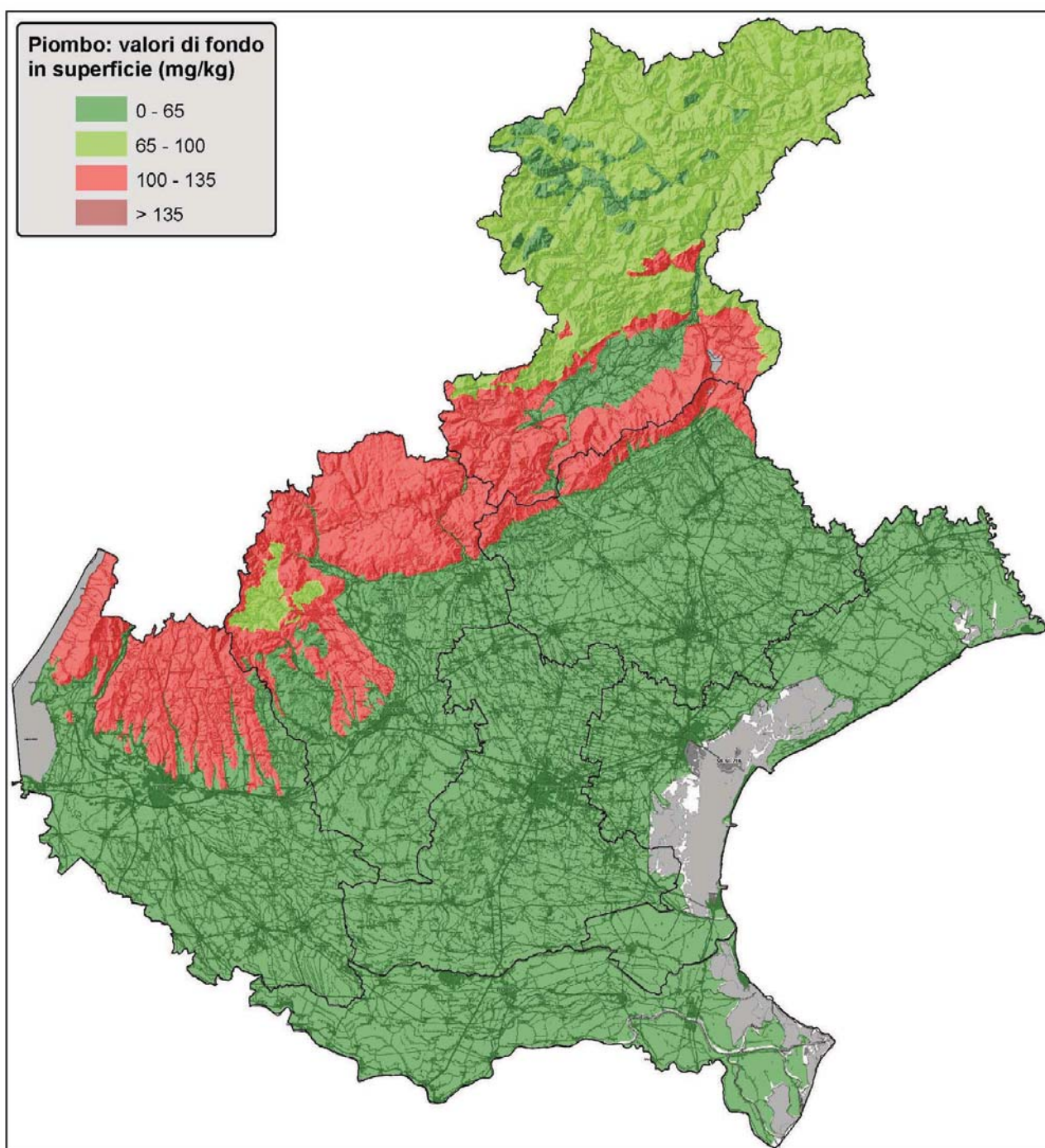


Figura 4.Pb.1: Valori di fondo (95° percentile) del piombo in superficie nei suoli del Veneto

conseguenza il suo contenuto aumenta al passare dalle rocce ultrabasiche a quelle acide ignee (De Vivo *et al.*, 2004). Gli apporti atmosferici sono consistenti e variano da 3 a 31 mg/m<sup>2</sup>\*anno in ambiente rurale, a 27-140 mg/m<sup>2</sup>\*anno in zone industriali e suburbane (Alloway, 1995).

I principali apporti antropici al suolo derivano da 5 gruppi di attività:

- utilizzo in passato di composti organo-metallici come antidetonanti nei motori a scoppio; si stima che in passato il 95% del piombo che ricadeva al suolo da deposizioni atmosferiche fosse legato al traffico stradale;
- sorgenti industriali;
- scarti di miniera;
- fanghi di depurazione;
- uso, principalmente nel passato, di pesticidi a base di piombo (arseniati di piombo) in frutticoltura, viticoltura e orticoltura.

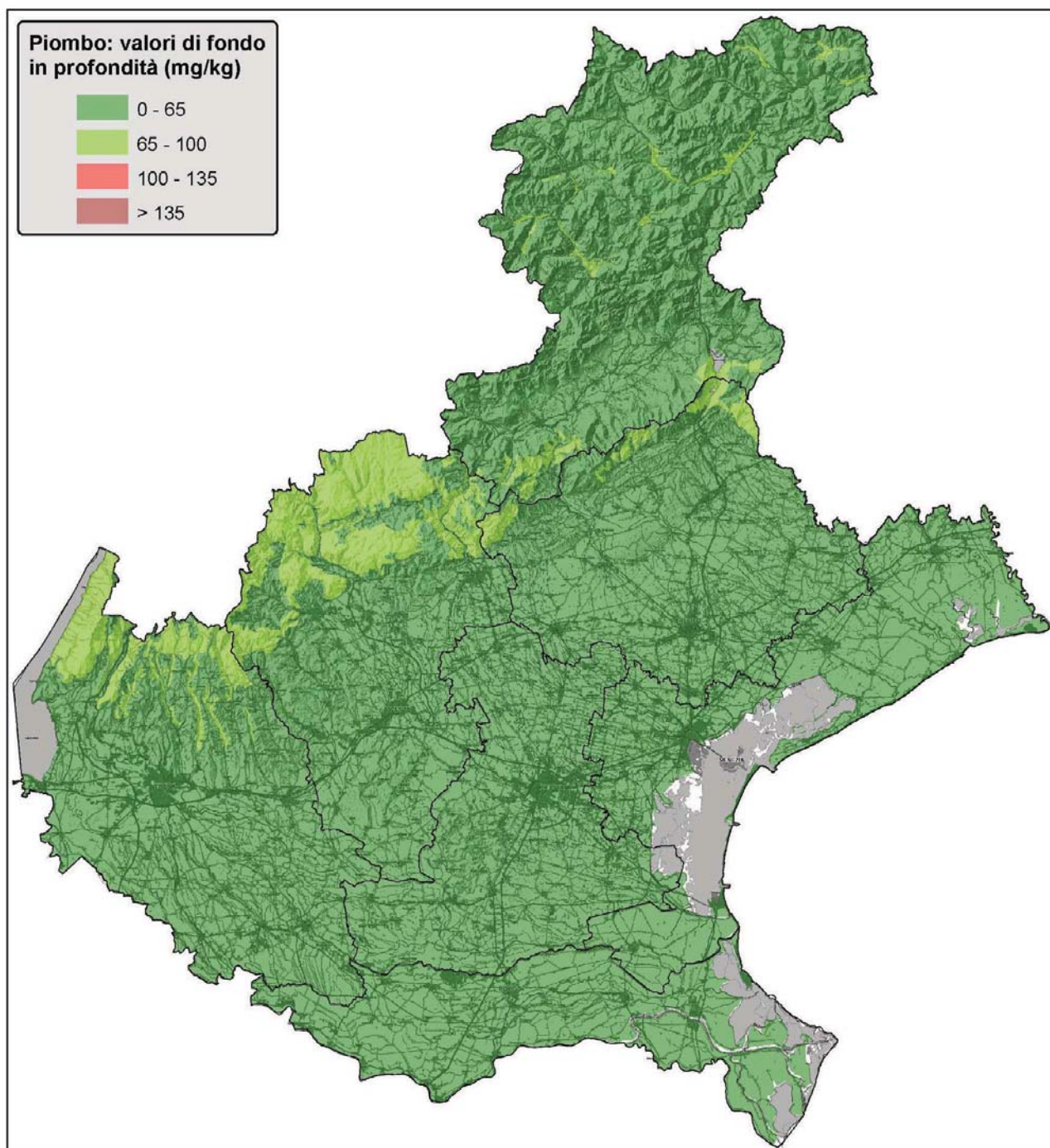


Figura 4.Pb.2: Valori di fondo (95° percentile) del piombo in profondità nei suoli del Veneto

A causa del diffuso inquinamento da piombo i suoli ne risultano spesso arricchiti, specialmente in superficie, rispetto alla dotazione naturale.

Il contenuto nei suoli non contaminati è compreso nell'intervallo di 10-30 mg/kg (Alloway, 1995), mentre nei suoli in prossimità dei centri urbani e industriali il contenuto varia da 30 a 100 mg/kg; valori superiori indicano delle sorgenti inquinanti prossime al suolo.

La mobilità, la solubilità e anche la biodisponibilità nel suolo sono molto basse in quanto il piombo si lega fortemente alla sostanza organica accumulandosi negli orizzonti di superficie (Baize, 1997).

La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato limite di legge, è di 100 mg/kg, concentrazione uguale a quella prevista per lo spandimento sul suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs 99/1992). La concentrazione soglia di contaminazione per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 1000 mg/kg.

## Relazione tra piombo, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

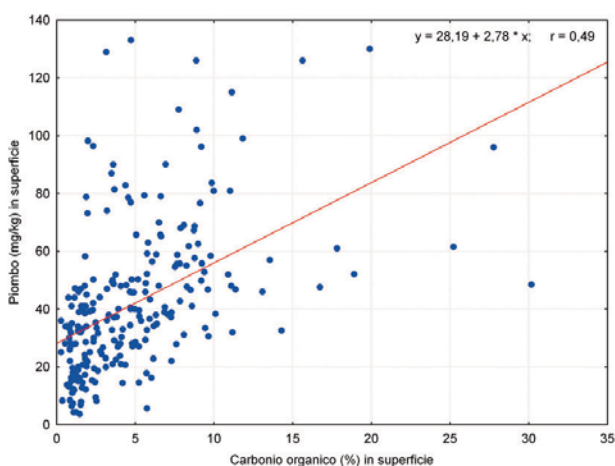


Figura 4.Pb.3: Correlazione tra contenuto totale di piombo e di carbonio organico negli orizzonti superficiali dei suoli montani e collinari

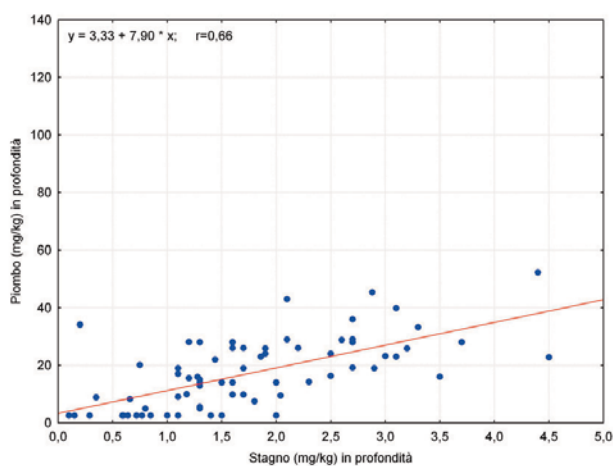


Figura 4.Pb.4: Correlazione tra contenuto totale di piombo e di stagno negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

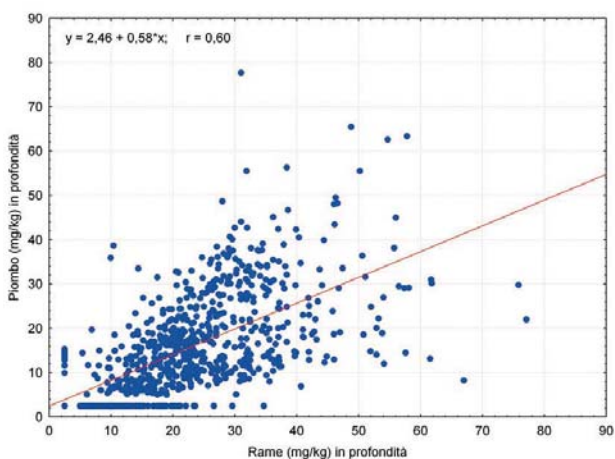


Figura 4.Pb.5: Correlazione tra contenuto totale di piombo e di rame negli orizzonti profondi dei suoli di pianura



Utilizzando i dati disponibili per i suoli del Veneto è stata indagata l'esistenza di relazioni tra il piombo e i parametri principali del suolo - come il contenuto di argilla, di sabbia, di carbonio organico, il calcare totale e il pH - e tra il piombo e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

Nell'area montana e collinare il piombo risulta ben correlato (alla probabilità  $p < 0,01$ ) al carbonio organico (figura 4.Pb.3) presente negli orizzonti di superficie ( $r=0,49$ ) e con il selenio ( $r=0,60$ ), l'antimonio ( $r=0,60$ , figura 4.Sb.3) e lo zinco ( $r=0,47$ ), mentre il legame con stagno, mercurio, arsenico e cadmio è sempre significativo ma meno forte. La correlazione con il rame è ancora significativa ma negativa ( $r=-0,19$ ). In profondità, dove gli apporti antropici sono meno rilevanti, il piombo è ben correlato allo stagno ( $r=0,66$ , figura 4.Pb.4) e a zinco, arsenico, berillio, mercurio e selenio. L'unico metallo per cui non mostra correlazioni significative è il nichel. Esiste un legame anche con calcare totale e reazione, anche se di segno negativo, mentre è positivo con l'argilla ( $r=0,30$ ).

In pianura si osservano correlazioni statisticamente significative con diversi metalli, soprattutto in profondità: zinco ( $r=0,79$ , figura 4.Zn.6), rame ( $r=0,60$ , figura 4.Pb.5), antimonio ( $r=0,67$ , figura 4.Sb.5), stagno ( $r=0,61$ ), berillio ( $r=0,57$ ) e arsenico ( $r=0,55$ , figura 4.As.5); le correlazioni con cobalto, vanadio e manganese sono risultate meno forti, decisamente più deboli infine con nichel, cadmio, cromo, mercurio e selenio. La correlazione con i parametri del suolo, considerando l'intera popolazione di dati relativi a orizzonti profondi, non ha dato risultati significativi, probabilmente per l'elevata incidenza di osservazioni con valori molto bassi. Risultati analoghi si ottengono per gli orizzonti superficiali nei quali invece la bassa correlazione è dovuta al consistente apporto di piombo per inquinamento diffuso in tutte le unità deposizionali.

## Montagna

### Unità fisiografiche

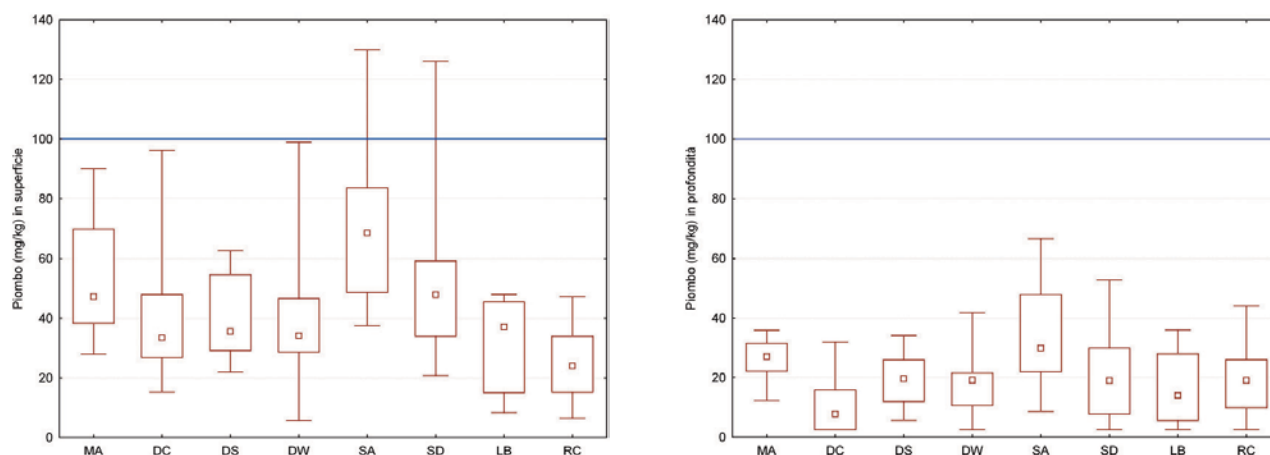


Figura 4.Pb.6: Contenuto totale di piombo (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006 e del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	24	52,6	21,6	47	90
DC	15	38,3	20,2	33	96
DS	22	42,1	18,9	36	63
DW	17	39,9	23,1	34	99
SA	26	71,8	28,8	69	130
SD	47	52,6	30,4	48	126
LB	16	30,3	15,3	37	48
RC	74	25,5	14,7	24	47

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	23	26,2	8,7	27	36
DC	14	10,8	10,1	8	32
DS	20	19,1	8,6	20	34
DW	14	19,1	10,5	19	42
SA	21	35,3	20,0	30	67
SD	35	20,3	14,5	19	53
LB	15	17,2	11,2	14	36
RC	48	19,5	12,3	19	44

Tabella 4.Pb.1 Principali parametri statistici del piombo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

Nelle 8 unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare è disponibile un numero di determinazioni analitiche sufficienti per l'elaborazione statistica dei dati, sebbene solo per le Prealpi su calcari marnosi (SD) e per le colline (RC) siano disponibili più di 30 dati analitici, secondo quanto raccomandato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo (figura 4.Pb.6 e tabella 4.Pb.1).

I valori di fondo naturale, calcolati per gli orizzonti pedologici di profondità nelle diverse unità fisiografiche presentano valori molto simili e ben al di sotto dei limiti di legge. Il range di valori del 95° percentile oscilla da un minimo di 32 mg/kg nelle Alpi su dolomia (DC) a un massimo di 67 mg/kg nelle Prealpi su calcari duri (SA). In questa unità fisiografica il valore osservato in profondità non è esente da apporti atmosferici poiché in queste aree sono diffusi suoli molto sottili e i campioni profondi utilizzati si trovano a una profondità poco superiore alla decina di centimetri. Le mediane sono sempre inferiori a 30 mg/kg.

In superficie si osservano valori nettamente più alti in conseguenza delle deposizioni atmosferiche, si veda a tal proposito la figura 4.Pb.12 alla fine del capitolo che rappresenta l'arricchimento avvenuto in superficie. I valori più alti sono nell'area prealpina sia su calcari duri (SA: mediana pari a 69 mg/kg) che su calcari marnosi (SD: mediana pari a 48 mg/kg), dove i valori di fondo naturale-antropico risultano superiori ai limiti di legge con valori pari a 130 e 126 mg/kg rispettivamente. Valori prossimi ai limiti di legge si osservano anche nelle Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA: 90 mg/kg), nelle Alpi su dolomia (DC: 96 mg/kg) e nelle Alpi su formazione di Werfen (99 mg/kg). I valori più alti che si riscontrano in area prealpina rispetto all'area alpina probabilmente sono dovuti ad un maggior tasso di deposizione osservabile in quest'area, non tanto a causa di una maggiore urbanizzazione, ma perché sono le più prossime alla pianura padana, dove si concentrano le attività economiche e produttive.

I valori degli orizzonti di superficie delle aree montane e collinari sono nettamente più alti di quanto si osserva in pianura, sebbene in pianura le deposizioni atmosferiche siano indubbiamente più consistenti; la ragione risiede nella diversità d'uso tra i suoli di pianura e quelli dell'area montana: in pianura, dove i suoli sono lavorati, gli apporti, probabilmente superiori in termini di quantità di massa, rispetto a quanto accade in area prealpina e alpina, vengono rimescolati su una profondità di circa 40-50 cm per le lavorazioni andando in tal modo a diluire la quantità totale. Nei suoli su bosco o pascolo, dove sono assenti le lavorazioni, il piombo che deriva dalle deposizioni atmosferiche tende a concentrarsi in superficie. Questo è confermato dalla figura 4.Pb.7 che suddivide i punti analizzati in area collinare-montana in base all'uso del suolo. Nei suoli coltivati come vigneti e seminativi i valori mediani in superficie sono sempre inferiori a 25 mg/kg; si raggiungono invece valori superiori a 40 mg/kg nei boschi e nei pascoli, dove di norma non si effettuano lavorazioni.

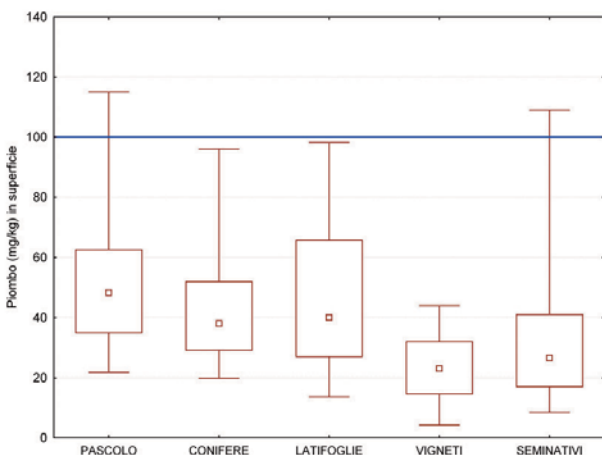


Figura 4.Pb.7: Contenuto totale di piombo (mg/kg) in superficie nei suoli di collina e montagna suddivisi in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentili (5°, 25°, 75° e 95°)

## Raggruppamenti per materiale parentale

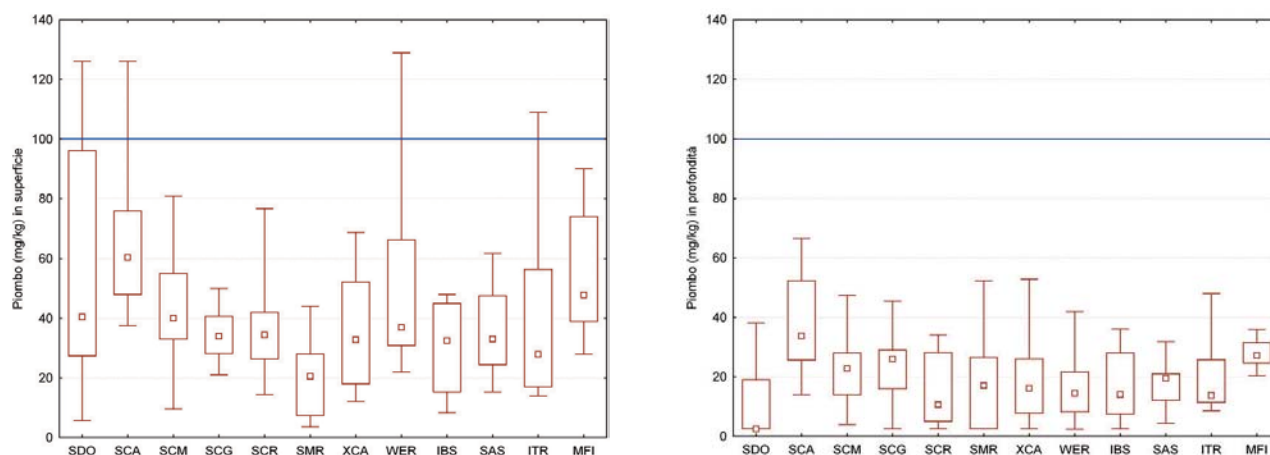


Figura 4.Pb.8: Contenuto totale di piombo (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006 e D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	16	54,8	38,5	40	<b>126</b>
Calcarei (SCA)	28	63,7	24,5	60	<b>126</b>
Calcarei marnosi (SCM)	25	42,7	19,3	40	81
Conglomerati (SCG)	16	34,7	8,5	34	50
Calcareniti (SCR)	8	37,1	18,8	34	77
Marne (SMR)	18	20,7	13,3	21	44
Mat. calcarei misti (XCA)	23	39,5	33,6	33	69
Form. di Werfen (WER)	12	51,8	33,7	37	<b>129</b>
Basalti (IBS)	18	29,7	14,6	33	48
Arenarie silicatiche (SAS)	30	35,8	14,7	33	62
Trachiti (ITR)	21	42,0	34,4	28	<b>109</b>
Filladi (MFI)	17	54,5	20,3	48	90

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	11	10,9	11,9	3	38
Calcarei (SCA)	21	38,2	18,8	34	67
Calcarei marnosi (SCM)	17	21,6	10,6	23	47
Conglomerati (SCG)	14	25,6	12,1	26	45
Calcareniti (SCR)	7	15,5	12,7	11	34
Marne (SMR)	12	18,5	17,0	17	52
Mat. calcarei misti (XCA)	18	17,9	13,2	16	53
Form. di Werfen (WER)	10	17,3	12,9	14	42
Basalti (IBS)	17	17,3	11,2	14	36
Arenarie silicatiche (SAS)	29	18,5	8,2	20	32
Trachiti (ITR)	12	18,8	11,6	14	48
Filladi (MFI)	16	27,6	4,4	27	36

Tabella 4.Pb.2 Principali parametri statistici del piombo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Prendendo in considerazione i suoli suddivisi in base alla litologia del materiale parentale, è disponibile un discreto numero di dati per i diversi raggruppamenti ad eccezione delle calcareniti (SCR), per le quali vi sono 8 dati in superficie e 7 in profondità. Come avviene nelle unità fisiografiche, i valori in superficie sono nettamente superiori a quanto si osserva in profondità. Per i suoli su dolomia (SDO: 126 mg/kg), su calcarei duri (SCA: 126 mg/kg), su formazione di Werfen (WER: 129 mg/kg) e su trachiti (ITR: 109 mg/kg) il 95° percentile risulta superiore al limite del D.Lgs 152/2006, mentre filladi, calcarei marnosi e calcareniti hanno valori intermedi. I valori più bassi si osservano sui suoli su marne (SMR: 44 mg/kg), basalti (IBS: 48 mg/kg) e conglomerati (SCG 50 mg/kg) che affiorano in area collinare e sono prevalentemente coltivati.

In profondità non si osservano superamenti del limite tabellare, con valori di fondo sempre inferiori a 55 mg/kg ad esclusione dei suoli su calcarei duri (SCA: 67 mg/kg), per i quali vale quanto detto per l'unità fisiografica delle Prealpi (SA): i dati dell'orizzonte profondo si riferiscono a strati posti a poche decine di centimetri dalla superficie e quindi a orizzonti molto spesso ancora influenzati dall'attività antropica. Anche le mediane rimangono molto basse, sempre inferiori a 35 mg/kg. Su nessuna litologia, neanche in quelle che danno origine ai suoli a reazione più acida, si osservano valori più elevati in profondità, poiché gli apporti atmosferici che si realizzano in superficie sono, o sono stati, superiori alle traslocazioni del metallo verso gli orizzonti profondi.

## Pianura

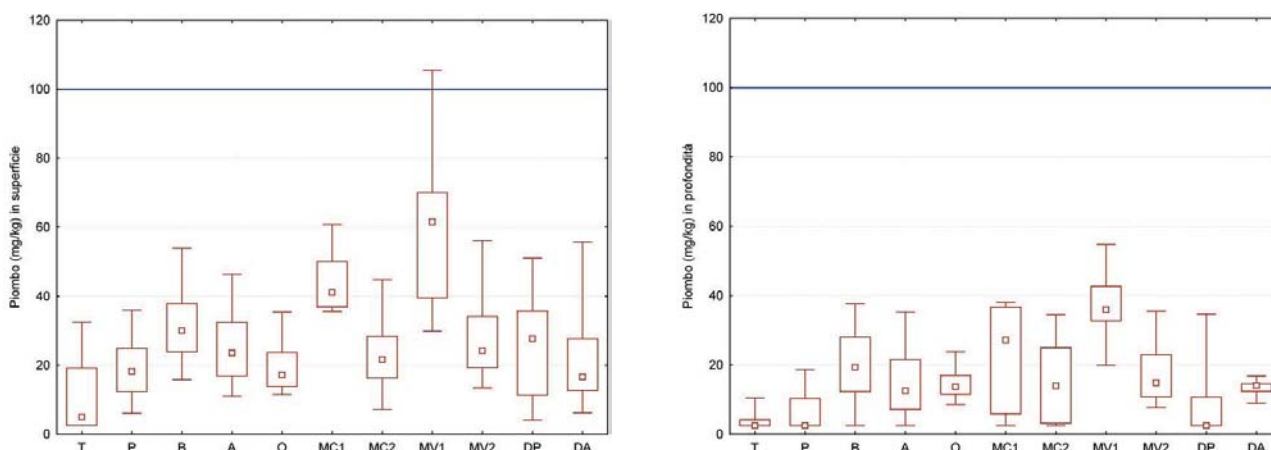


Figura 4.Pb.9: Contenuto totale di piombo (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006 e del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	11,3	11,4	5	33
P	246	19,1	9,2	18	36
B	385	31,8	11,4	30	54
A	177	25,9	11,6	24	46
O	105	20,2	8,8	17	35
MC1	14	44,4	10,2	41	61
MC2	40	22,7	10,7	22	45
MV1	30	59,9	25,4	62	<b>106</b>
MV2	14	28,7	14,4	24	56
DP	10	25,8	17,6	28	51
DA	25	22,5	15,8	17	56

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	4,2	3,3	3	11
P	143	6,8	5,5	3	19
B	286	20,4	11,2	19	38
A	135	15,8	11,9	12	36
O	93	14,7	5,0	14	26
MC1	9	22,0	15,2	27	38
MC2	30	15,0	11,8	14	35
MV1	25	37,3	10,5	36	55
MV2	13	17,9	11,1	15	36
DP	9	10,4	14,2	3	35
DA	20	13,5	2,6	14	17

Tabella 4.Pb.3 Principali parametri statistici del piombo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

Le elaborazioni dei dati disponibili per il piombo nell'area di pianura sono state eseguite raggruppandole secondo 11 unità deposizionali individuate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000 ove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica sebbene per alcune (T, MC1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4.Pb.9 e tabella 4.Pb.3).

L'elaborazione dei dati di pianura ha evidenziato per il piombo un contenuto più elevato in superficie che in profondità, in conseguenza dell'apporto diffuso di origine antropica riconducibile principalmente alle emissioni degli autoveicoli nel passato, quando il piombo era usato come additivo della benzina.

In superficie il limite del D.Lgs 152/2006 di 100 mg/kg viene superato soltanto nell'unità deposizionale delle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1, 95° percentile di 106 mg/kg, tabella 4.Pb.3). Oltre che in questa unità (MV1, mediana di 62 mg/kg) i valori maggiori si riscontrano nell'unità dell'Astico (MC1, mediana di 41 mg/kg), del Brenta (B, mediana di 30 mg/kg) e del costiero nord-orientale (DP, mediana di 28 mg/kg). In quasi tutti i casi si tratta delle unità nelle quali anche il contenuto naturale è più alto; fa eccezione l'unità costiera nord-orientale che registra un arricchimento superficiale piuttosto elevato. Si renderebbe utile per il piombo un approfondimento delle indagini, anche attraverso l'uso della geostatistica, per verificare la distribuzione geografica delle concentrazioni e mettere in relazione i contenuti di piombo con la principale fonte di pressione, il traffico automobilistico. Confrontando il contenuto di piombo con l'uso agricolo del suolo (figura 4.Pb.10), non si notano differenze significative tra i gruppi considerati pertanto sembrano trascurabili gli apporti con i fitofarmaci contenenti piombo. L'unico gruppo che si differenzia statisticamente dagli altri è il vigneto (test di Kruskal Wallis) ma per i valori più bassi: l'effetto notato dipende probabilmente, più che dall'uso del suolo, dal fatto che i vigneti sono prevalentemente nell'unità del Piave caratterizzata da un basso contenuto naturale di piombo. I contenuti più elevati spesso riscontrati nel prato possono essere spiegati con un minor rimescolamento con le lavorazioni rispetto ai seminativi.

In profondità il contenuto di piombo è sempre inferiore ai limiti di legge; i valori più alti si trovano nell'unità delle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1, mediana di 36 mg/kg), seguito dall'Astico (MC1, mediana di 27 mg/kg), valori mediamente alti, compresi tra 20 e 12 mg/kg nelle unità di Brenta (B), costiero meridionale (DA), bassa pianura dell'Agno-Guà (MV2), Po (O), Adige (A), valori bassi, inferiori al limite di rilevabilità di 5 mg/kg sono caratteristici delle unità di Tagliamento (T), Piave (P) e costiero settentrionale (DP). Il contenuto di piombo è maggiore negli orizzonti a tessitura fine e media (figura 4.Pb.11) e inferiore in quelli a tessitura grossolana e moderatamente grossolana; il test di confronto tra gruppi non parametrico di Kruskal Wallis ha evidenziato delle differenze statisticamente significative soltanto tra questi due ultimi gruppi e tutti gli altri, a conferma della correlazione non molto stretta tra l'elemento e l'argilla.

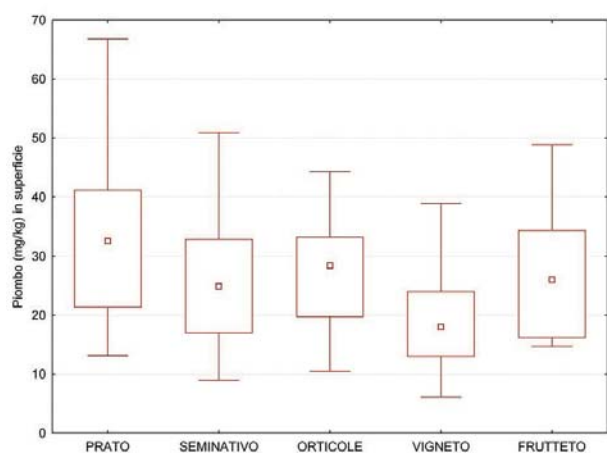


Figura 4.Pb.10: Contenuto totale di piombo (mg/kg) nei suoli di pianura suddivisi in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

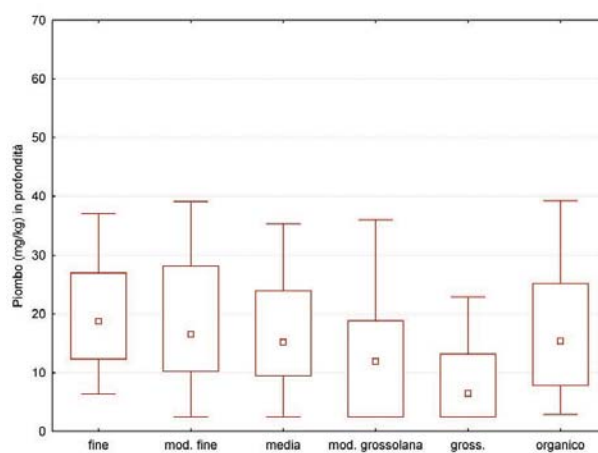


Figura 4.Pb.11: Contenuto totale di piombo (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiture USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= materiali organici. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

## Fattore di arricchimento superficiale

In generale si osserva come il contenuto di piombo in superficie sia sempre superiore a quello in profondità in conseguenza dell'apporto antropico diffuso (figura 4.Pb.12).

Il fattore assume valori superiori a 2 in quasi tutta l'area montana a causa dell'assenza del rimescolamento operato dalle lavorazioni e la conseguente concentrazione del metallo nell'orizzonte superficiale, dove avviene la deposizione atmosferica. Dove prevalgono suoli coltivati tale rapporto scende, rimanendo comunque superiore all'unità. Nell'ambiente di pianura il rapporto assume il valore più alto nell'unità del Piave, dove il contenuto naturale è basso, e i valori minimi nelle unità del Po e del costiero meridionale dove a un contenuto naturale molto basso si accompagna un apporto antropico non particolarmente elevato.

Considerando l'arricchimento medio in valore assoluto si notano incrementi elevati (intorno a 25 mg/kg) per le unità delle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1) e del costiero nord-orientale (DP), incrementi di circa 15 mg/kg per il Piave e per l'unità dell'Astico (MC1); valori minori si hanno per le unità di Tagliamento, Po e per il costiero meridionale (DA), aree non densamente popolate e dove il traffico veicolare è minore.

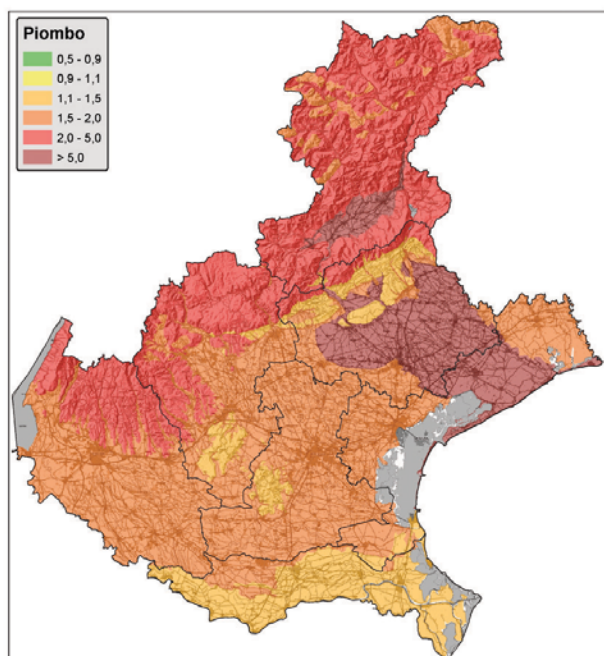


Figura 4.Pb.12: Rapporto tra il contenuto di piombo in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale



# Rame

È elemento essenziale per piante e animali essendo componente di numerose sostanze enzimatiche coinvolte in importanti processi biologici (De Vivo *et al.*, 2004) ed è per questo usato come integratore negli allevamenti intensivi assieme allo zinco (Alloway, 1995). Nell'uomo un elevato accumulo di rame può avere effetti negativi sul sistema nervoso, sul fegato e sui reni.

È più abbondante nelle rocce mafiche e intermedie, ricche in minerali ferro-manganesiferi, mentre è presente in concentrazioni molto basse nelle rocce carbonatiche.

Gli apporti antropici sono dovuti principalmente a tre fonti: apporti dall'agricoltura (fitofarmaci, trattamenti fungicidi

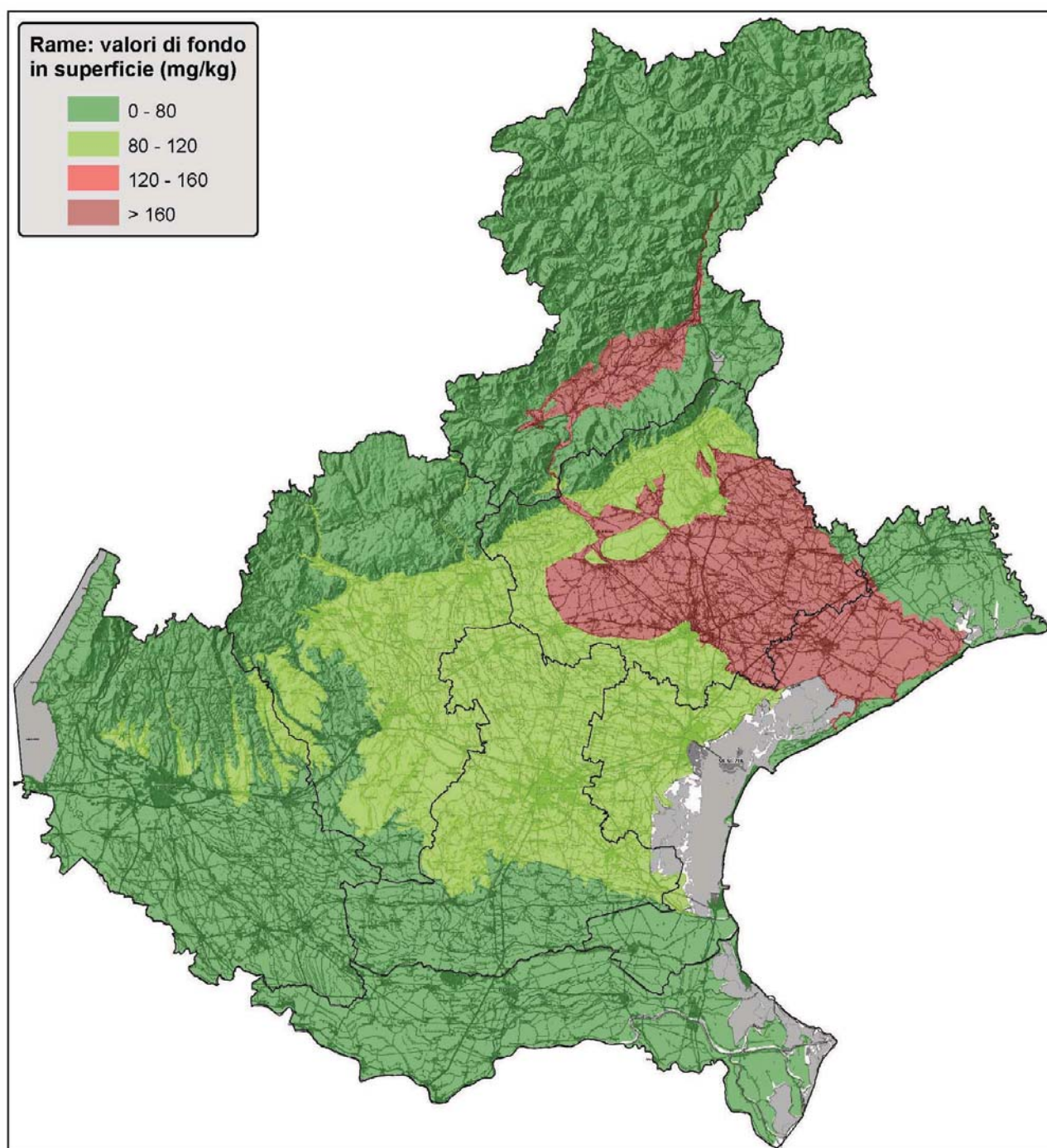


Figura 4.Cu.1: Valori di fondo (95° percentile) del rame in superficie nei suoli del Veneto



sulle viti e utilizzo di liquami zootecnici), apporti di origine industriale (attività metallurgiche legate alla produzione di composti di zinco, piombo e cadmio) e fonti urbane (fanghi di depurazione, compost).

Nel mondo il valore medio nel suolo è di circa 30 mg/kg (Alloway, 1995), ma valori più bassi si osservano nei suoli sabbiosi e maggiori nei suoli argillosi. Valori superiori a 100 mg/kg sono considerati anomali (ERSAF, 2007).

Nel suolo si trova legato ai complessi organici, adsorbito alle argille o sugli ossidi ed idrossidi di ferro, manganese e alluminio, o contenuto nel reticolo cristallino dei minerali (ERSAF, 2007). È considerato un metallo poco mobile se non in condizioni di estrema acidità (Baize, 1997).

La concentrazione soglia di contaminazione, prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 (e s.m.i.), è di 120 mg/kg, per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 600 mg/kg, mentre lo spandimento di fanghi di depurazione è consentito solo se i suoli (agricoli) contengono meno di 100 mg/kg (D.Lgs. 99/1992).

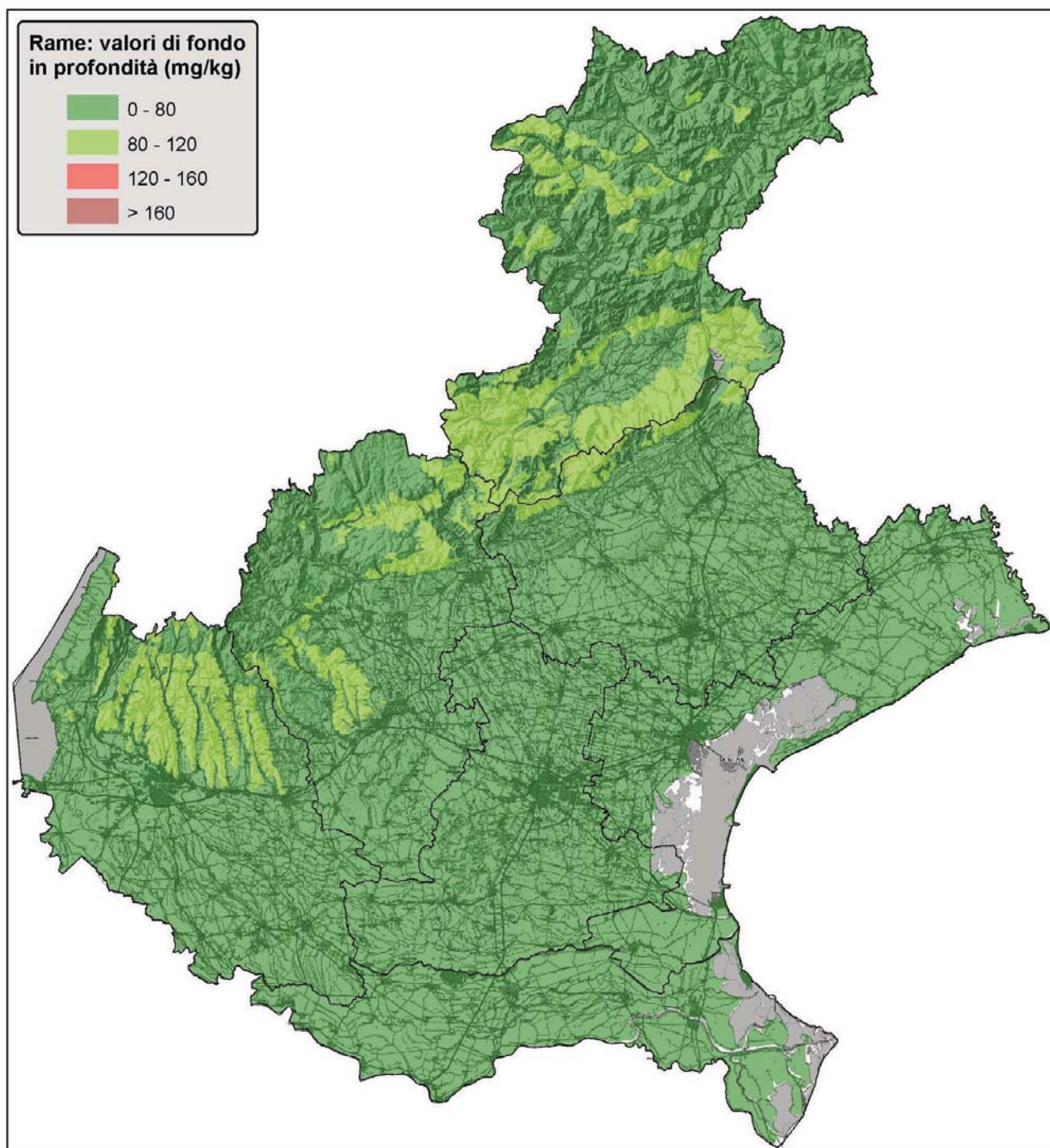


Figura 4.Cu.2: Valori di fondo (95° percentile) del rame in profondità nei suoli del Veneto

## Relazione tra rame, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

Sui dati disponibili è stata analizzata l'esistenza di relazioni tra il rame e i parametri principali del suolo e tra il rame e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

In area montana e collinare il rame presente negli orizzonti sottosuperficiali mostra correlazioni significative, per una probabilità  $p < 0,01$ , con stagno ( $r=0,56$ ; figura 4.Cu.3), zinco ( $r=0,53$ ), vanadio ( $r=0,52$ ) e cobalto ( $r=0,51$ ), mentre con i carbonati presenta correlazione significativa ma negativa ( $r=-0,45$ ). Negli orizzonti di superficie è correlato con nichel, cobalto e argilla, ma più debolmente rispetto agli orizzonti profondi, quasi certamente a causa degli apporti antropici che si verificano in particolar modo nei vigneti e nelle colture orticole.

Anche nei suoli di pianura le correlazioni sono risultate più forti negli orizzonti profondi, campionati in corrispondenza del primo orizzonte omogeneo al di sotto dei 70 cm, rispetto a quelli superficiali (orizzonte lavorato). In profondità, tra le correlazioni testate tra il rame e i principali parametri del suolo, sono risultate statisticamente significative quella con l'argilla ( $r=0,49$  significativo per  $p > 0,01$ , figura 4.Cu.4) e quella negativa con il calcare totale ( $r=-0,46$ ); più debole risulta invece la correlazione con il carbonio organico ( $r=0,23$ ); per quanto riguarda le relazioni con gli altri metalli sono significative con tutti i metalli e particolarmente forti con zinco ( $r=0,74$ , figura 4.Cu.5), cobalto, cromo, seguiti da berillio, stagno e piombo (figura 4Pb.5). In superficie le correlazioni sono risultate molto più deboli, con coefficienti di correlazione inferiori a 0,2, a causa probabilmente dell'apporto antropico che altera le relazioni.

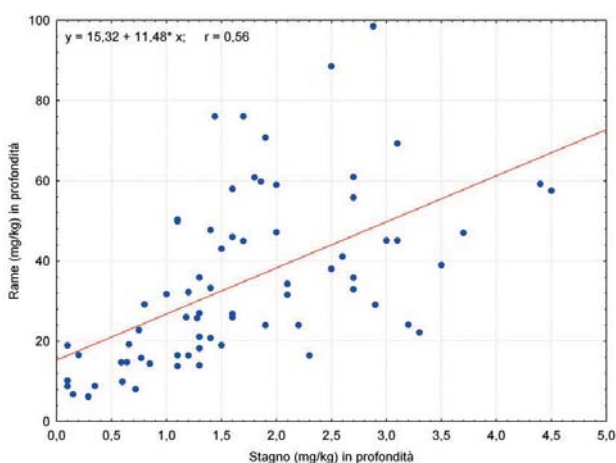


Figura 4.Cu.3: Correlazione tra contenuto totale di rame e stagno negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

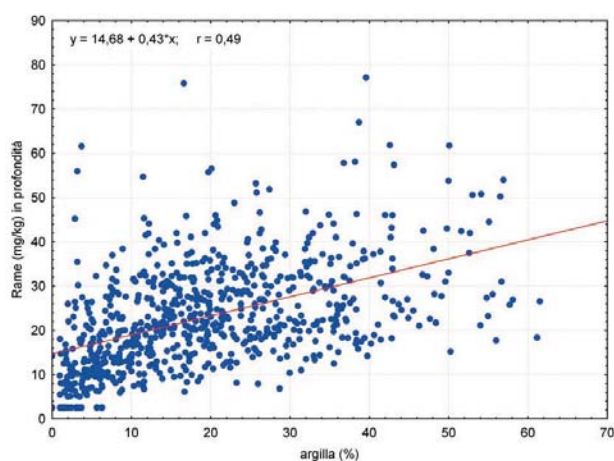


Figura 4.Cu.4: Correlazione tra contenuto totale di rame e di argilla negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

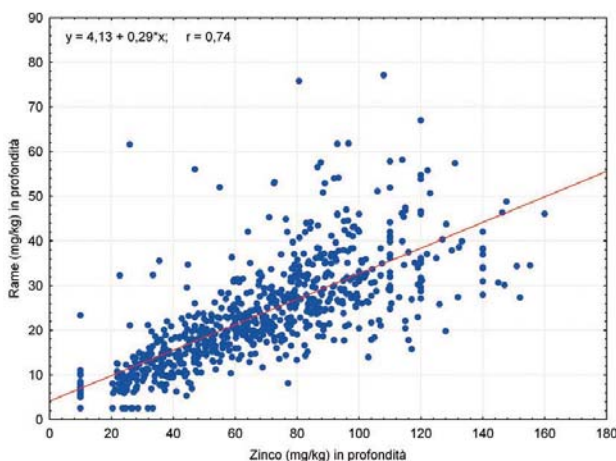


Figura 4.Cu.5: Correlazione tra contenuto totale di rame e di zinco negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

## Contenuto di rame nei suoli coltivati a vigneto

Diversamente a quanto fatto per gli altri metalli, dove non sono state effettuate elaborazioni specifiche per i diversi usi del suolo, per il rame si è scelto di separare tutti i campioni prelevati nei vigneti perché questi, ad una prima elaborazione, presentavano valori nettamente superiori rispetto agli altri usi, indipendentemente dall'unità fisiografica/deposizionale di origine (figure 4.Cu.6 e 4.Cu.7). Il fenomeno è dovuto ai numerosi trattamenti a base di rame che fin dalla seconda metà dell'800 vengono fatti per la lotta alla peronospora della vite e ad altri parassiti fungini, che hanno determinato l'accumulo dell'elemento nel suolo. Come si vede dalla figura 4.Cu.7, in pianura il vigneto presenta in assoluto i valori più elevati, seguito dal frutteto e dalle coltivazioni erbacee; tra queste ultime le orticole, pur essendo frequentemente trattate con fungicidi a base di rame, hanno valori bassi probabilmente a causa della tessitura grossolana dei suoli dove sono coltivate che evita un eccessivo accumulo.

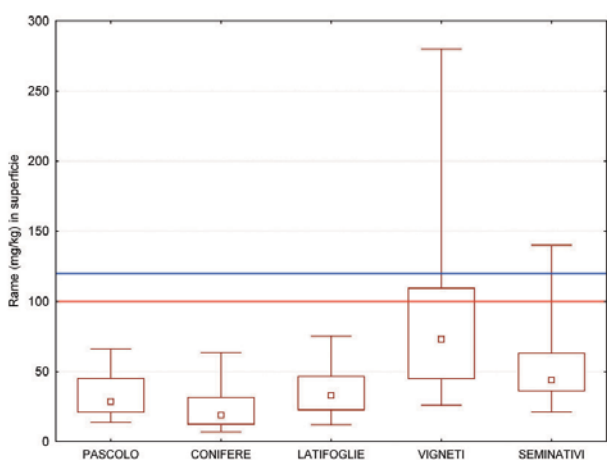


Figura 4.Cu.6: Contenuto totale di rame (mg/kg) in superficie nei suoli montani e collinari suddiviso in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

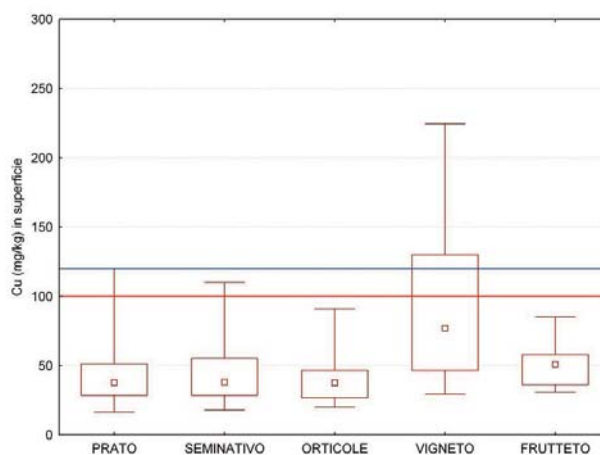


Figura 4.Cu.7: Contenuto totale di rame (mg/kg) in superficie nei suoli di pianura suddivisi in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

L'apporto annuo di rame con i trattamenti antiperonosporici è stato stimato (Stefanelli, 1993) intorno ai 30 kg/ha se effettuato con la classica poltiglia bordolese maggiormente usata nel passato (e talvolta usata ancora oggi); l'apporto è inferiore, pari a 20 kg/ha, con i prodotti commercializzati a base di solfato di rame, 18 kg/ha con l'ossicloruro tetraramico, 15 kg/ha con l'idrossido di rame. Parte dell'elemento distribuito viene asportato dalle colture e si ritrova nel prodotto raccolto, ma si tratta di una piccola quantità, stimata da 38 a 63 g/ha (Mantovi, 2003): la maggior parte viene perciò accumulata nel terreno. Gli altri possibili apporti da fonti agricole, con concimi o ammendanti organici, sono minori: considerando un apporto di azoto di 340 kg/ha per anno, possono essere apportati 1 kg/ha\*anno di rame con il letame bovino, 1,9 kg/ha\*anno con il liquame suino, 2,9 kg/ha\*anno con i fanghi di depurazione e infine da 1,9 a 3,3 kg/ha\*anno con i diversi tipi di compost (Mantovi, 2003).

Trattando separatamente i dati raccolti in Veneto su vigneto (tabella 4.Cu.1) si nota che si raggiungono valori anche di 300-400 mg/kg, perciò estremamente elevati rispetto a quelli che si rilevano per altri usi del suolo e negli orizzonti profondi. Dal momento che la vite è particolarmente diffusa in molte aree della regione (figura 4.Cu.8) e che l'utilizzo di prodotti a base di rame continua nel tempo, anche se in misura minore rispetto al passato grazie all'introduzione di nuovi prodotti, il contenuto di rame nei suoli è destinato ad aumentare.

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	Minimo	Massimo	95° percentile
vigneto	141	95,2	70,0	76	16	430	<b>231</b>

Tabella 4.Cu.1: Principali parametri statistici del rame negli orizzonti superficiali dei suoli coltivati a vigneto

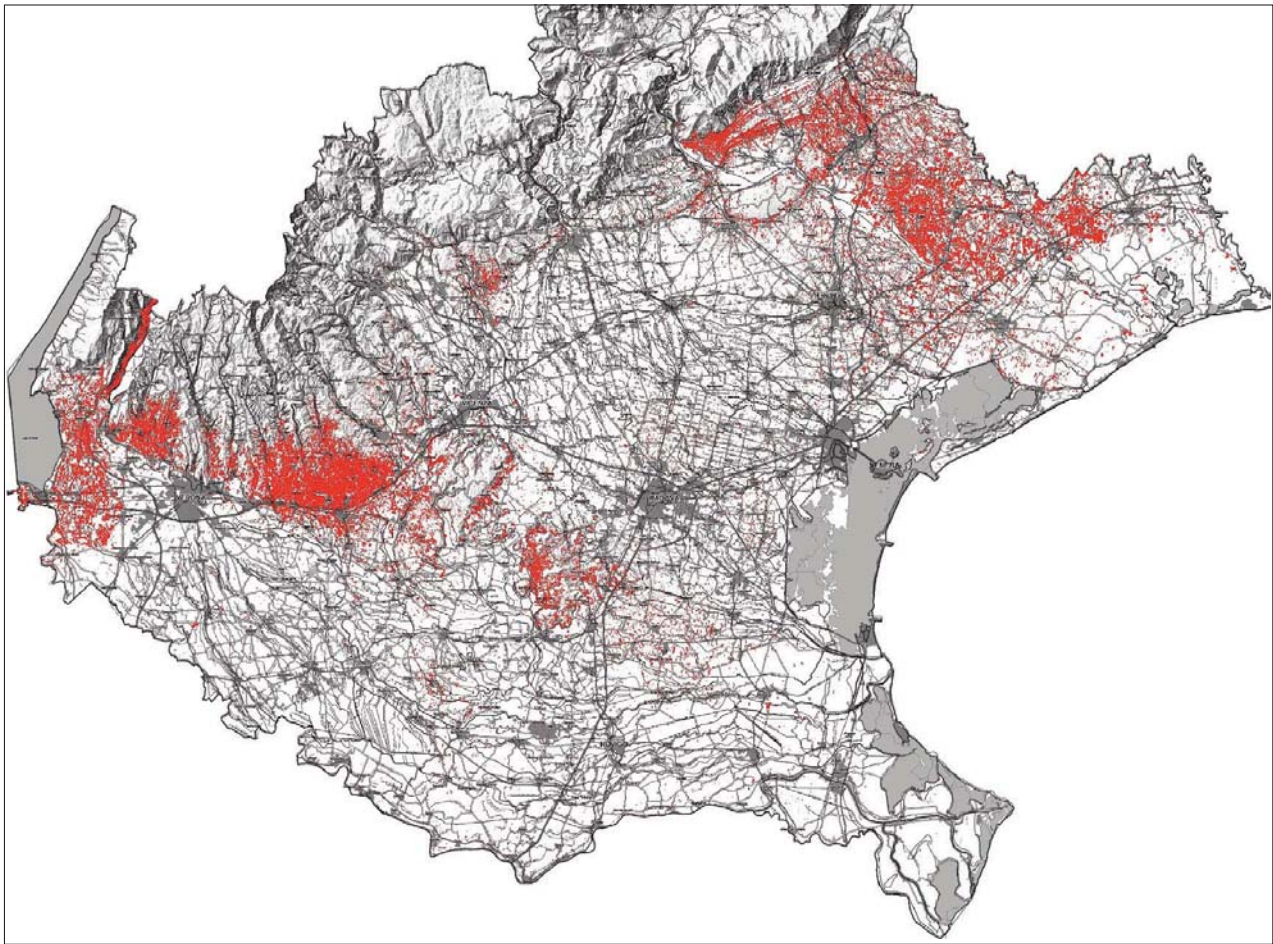


Figura 4.Cu.8: Localizzazione dei vigneti nel Veneto. Fonte: Regione Veneto, 2009

Per evitare, nell'ipotesi di movimenti di terra da un suolo coltivato a vigneto a uno non a vigneto, un eccessivo incremento del contenuto di rame, si è ritenuto di trattare separatamente i campioni raccolti nei vigneti rispetto agli altri usi del suolo e di definire dei valori di fondo distinti. I dati relativi ai suoli coltivati a vigneto (tabella 4.Cu.1) non sono stati distinti per unità ma trattati come un'unica popolazione dal momento che il fattore uso del suolo pesava notevolmente di più rispetto all'origine del materiale di partenza. Si è così definito un contenuto di fondo usuale per i vigneti pari a 231 mg/kg che può essere preso di riferimento per questi suoli coltivati a vite.

Pur avendo fatto questa distinzione in base all'uso del suolo, in diverse unità dove il vigneto è molto diffuso, il valore di fondo usuale è comunque influenzato da quello di suoli che hanno ospitato un vigneto nel passato e mantengono tuttora valori molto elevati. È il caso delle unità del Piave (P), dei depositi fluviali dell'Agno-Guà (MV2), dei conoidi calcarei (MC1 e MC2), delle colline (RC) e delle Prealpi su calcari marnosi (SD) e su basalti (LB).

## Montagna

### Unità fisiografiche

Nelle unità fisiografiche è disponibile un numero sufficiente di dati analitici, anche dopo l'eliminazione di tutti i campioni prelevati nei vigneti per i motivi sopraccitati (figura 4.Cu.9 e tabella 4.Cu.2). Le unità con più di 30 campioni analizzati, secondo quanto consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo, sono le Prealpi su calcari marnosi (SD) e le colline (RC, tabella 4.CU.2).

In nessuna unità si osservano superamenti per il 95° percentile, anche se negli orizzonti di superficie delle colline

(RC: 109 mg/kg) e dei Lessini su basalti (LB: 94 mg/kg) si osservano valori prossimi al limite; questi valori sono probabilmente imputabili ad una destinazione d'uso a vigneto nel passato, che ha lasciato traccia nel suolo.

Le mediane rimangono in generale molto basse (inferiori a 53 mg/kg) con massimi nelle zone dove più diffusa è la viticoltura e minimi nell'area alpina (MA, DC, DS e DW).

In profondità i valori sono ampiamente al di sotto dei limiti sia del D.Lgs. 152/2006 che del D.Lgs. 99/92 con 95° percentile sempre inferiore a 90 mg/kg e mediana inferiore a 50 mg/kg. Come per altri metalli anche per il rame si osservano valori più alti in profondità (mediana), rispetto alla superficie, in presenza di suoli a reazione acida che favoriscono la mobilizzazione del metallo (MA - Alpi del basamento cristallino e metamorfico e DS - Alpi su litotipi silicatici).

Nella figura 4.Cu.6 è evidente che, oltre ai vigneti, anche i seminativi presentano valori, sia per la mediana che per il 95° percentile, superiori al pascolo e al bosco. Questo fatto è probabilmente dovuto al tradizionale apporto di letame che, insieme all'uso di liquame e ai trattamenti con fitofarmaci, in particolare fungicidi, ha contribuito ad alzare la presenza di questo metallo negli orizzonti di superficie, nonostante l'effetto di diluizione operato con le lavorazioni.

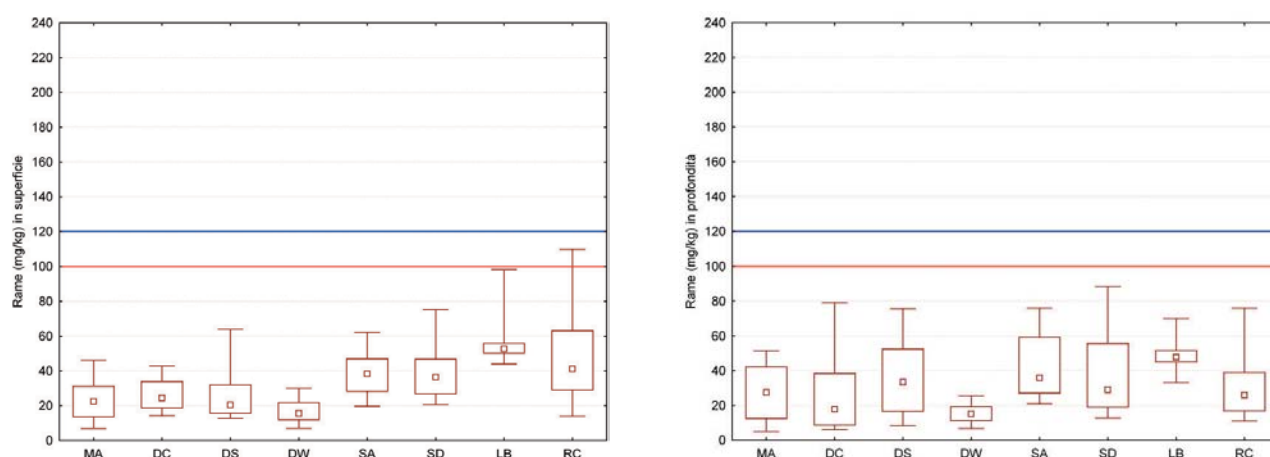


Figura 4.Cu.9: Contenuto totale di rame (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	24	23,4	12,2	23	46
DC	14	25,9	8,9	24	43
DS	22	28,9	18,5	21	64
DW	17	17,0	7,0	16	30
SA	23	38,1	12,4	38	62
SD	44	40,0	19,2	37	73
LB	13	58,9	16,9	53	94
RC	35	48,0	27,2	41	109

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	24	27,3	16,1	27	52
DC	14	24,6	20,6	18	79
DS	18	35,9	21,1	34	76
DW	15	15	6	15	26
SA	21	41,5	19,2	36	76
SD	34	38	23	29	89
LB	13	48,6	9,4	48	70
RC	49	32,7	21,1	26	76

Tabella 4.Cu.2: Principali parametri statistici del rame in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = basamento cristallino; DC = dolomiti a prevalenza di litotipi carbonatici; DS = dolomiti a prevalenza di litotipi silicatici; DW = dolomiti a prevalenza della formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = basse Prealpi su basalti; RC = colline

## Raggruppamenti per materiale parentale

Prendendo in considerazione i suoli suddivisi in base alla litologia del materiale parentale, è disponibile un discreto numero di dati per i diversi raggruppamenti ad eccezione delle marne (SMR), dei conglomerati (SCG) e delle calcareniti (SCR) per i quali in superficie sono disponibili meno di 10 dati a causa dell'eliminazione dei campioni su vigneto (tabella 4.Cu.3).

In superficie si osservano i superamenti per quanto riguarda il 95° percentile per le marne (SMR: 220 mg/kg), i conglomerati (SCG: 120 mg/kg) e basalti (IBS: 140 mg/kg), litotipi tutti affioranti nell'area prealpina e collinare, dove è diffusa la vite. Molto probabilmente tali valori sono legati proprio alla presenza di tale coltura nel passato. Per questi gruppi le differenze tra 95° percentile e mediana sono molto pronunciate (mediane sempre inferiori a 80 mg/kg), aspetto che conferma che la dotazione nel suolo derivata dal materiale di partenza è relativamente bassa, ma che gli apporti antropici in alcuni contesti (su vigneti ma anche su seminativi), sono significativi. Quanto appena detto è confermato sia dai valori in profondità (figura 4.Cu.10) sia dal grafico sull'uso del suolo (figura 4.Cu.6) dove è evidente che sia nei pascoli che nel bosco i valori (mediana e 95° percentile) sono alquanto bassi. In profondità i litotipi più ricchi in rame sono i basalti (IBS), i calcari grigi (SCA), i calcari marnosi (SCM) e i conglomerati (SCG) con valori mediani comunque relativamente bassi, compresi tra 33 e 48 mg/kg.

Sulle filladi (MFI) e sulle arenarie silicatiche (SAS) si osservano i valori più alti in profondità: le mediane aumentano da 27 mg/kg in superficie a 34 mg/kg per le filladi e da 21 a 24 mg/kg nelle arenarie silicatiche. La ragione è da ricercarsi nella maggior solubilità dell'elemento in suoli fortemente acidi tipici di questi substrati, che favorisce la migrazione negli strati più profondi.

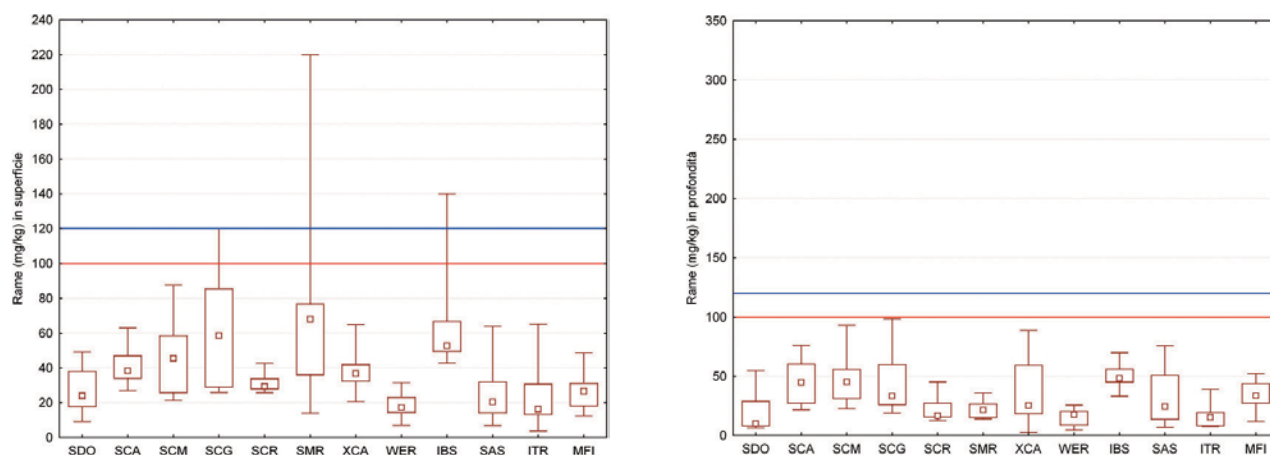


Figura 4.Cu.10: Contenuto totale di rame (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	16	26,5	11,9	24	49
Calcari (SCA)	25	42,1	13,2	38	63
Calcari marnosi (SCM)	23	46,5	24,4	45	88
Conglomerati (SCG)	8	61,6	36,2	59	120
Calcareniti (SCR)	6	31,5	6,1	29	43
Marne (SMR)	5	83,0	80,6	68	220
Mat. calcarei misti (XCA)	18	38,0	10,9	37	65
Form. di Werfen (WER)	12	18,9	7,1	17	31
Basalti (IBS)	15	63,2	26,7	53	140
Arenarie silicatiche (SAS)	30	26,9	17,7	21	64
Trachiti (ITR)	12	22,8	17,2	16	65
Filladi (MFI)	17	26,4	10,8	27	49

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	11	18,7	14,9	10	55
Calcari (SCA)	21	45,6	19,6	45	76
Calcari marnosi (SCM)	16	46,3	19,0	45	93
Conglomerati (SCG)	14	42,9	25,2	33	99
Calcareniti (SCR)	8	22,1	11,3	17	45
Marne (SMR)	12	21,9	7,6	21	36
Mat. calcarei misti (XCA)	18	35,1	24,9	25	89
Form. di Werfen (WER)	11	15,6	6,6	18	26
Basalti (IBS)	15	49,9	9,4	48	70
Arenarie silicatiche (SAS)	27	32,6	22,2	24	76
Trachiti (ITR)	12	15,9	8,8	15	39
Filladi (MFI)	17	34,8	12,5	34	52

Tabella 4.Cu.3: Principali parametri statistici del rame in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

## Pianura

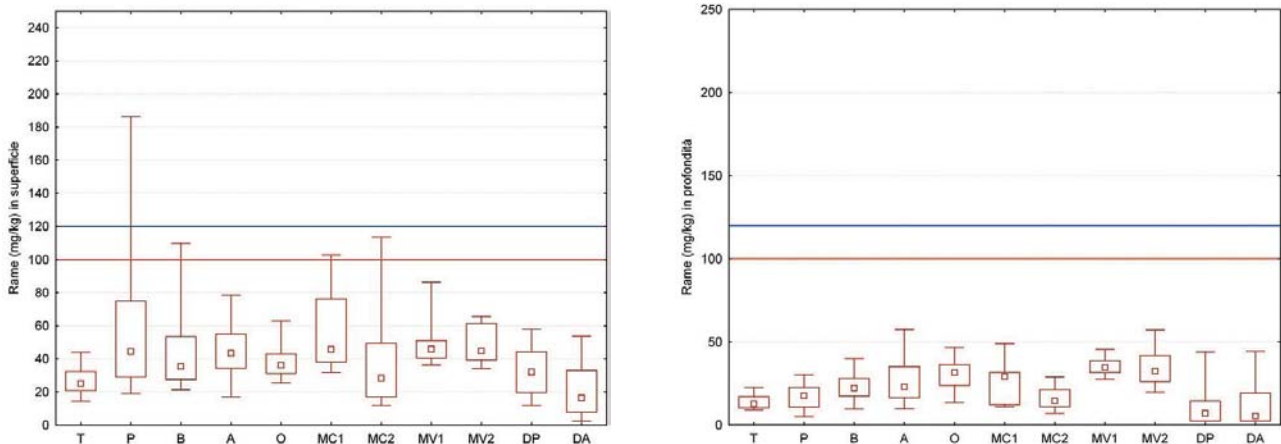


Figura 4. Cu.11: Contenuto totale di rame (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	16	27,1	10,3	25	44
P	182	63,7	56,2	45	186
B	349	45,6	29,1	35	110
A	165	45,7	17,3	44	79
O	101	38,8	11,6	36	63
MC1	11	58,7	27,4	46	103
MC2	33	42,2	39,1	28	114
MV1	29	49,8	15,8	46	86
MV2	8	48,8	13,2	45	66
DP	10	33,0	17,1	32	58
DA	28	23,3	22,1	16	54

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	14,1	4,4	13	23
P	149	17,0	8,0	18	30
B	268	23,2	8,9	22	40
A	131	27,1	15,0	23	58
O	94	30,8	10,1	32	46
MC1	9	27,6	14,8	29	49
MC2	29	16,5	7,5	14	29
MV1	28	35,6	6,5	35	45
MV2	14	35,6	13,4	33	57
DP	9	13,9	17,5	7	44
DA	23	13,9	15,9	5	44

Tabella 4. Cu.4: Principali parametri statistici del rame in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati disponibili per l'area di pianura sono stati elaborati raggruppandoli in 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000 dove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati sebbene per alcune (T, MC1, MV1, MV2 e DP) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4. Cu.11 e tabella 4. Cu.4).

In pianura si osservano delle concentrazioni notevolmente più elevate in superficie che in profondità, a causa degli apporti nei suoli agricoli con le deiezioni zootecniche, i fanghi, il compost, i fertilizzanti minerali e i fitofarmaci. Considerando la suddivisione della pianura in unità deposizionali, si nota che in superficie non viene mai superato il limite di legge nei valori medi e mediani; si osserva invece un superamento del limite di colonna A del D.Lgs 152/2006 con il 95° percentile nell'unità del Piave (P: 186 mg/kg) e del limite del D.Lgs 99/1992 per l'unità del Brenta (B: 110 mg/kg) e per i conoidi calcarei dell'Astico (MC1) e dei fiumi prealpini e collinari (MC2) con valori pari a 103 e 114 mg/kg rispettivamente. Nonostante l'esclusione dal dataset di tutti i campioni prelevati in vigneto, nel Piave e nei conoidi calcarei (unità MC1 e MC2), dove è particolarmente diffusa la coltivazione della vite, vi

sono ancora valori elevati probabilmente a causa dell'esistenza nella popolazione considerata di campioni prelevati in aree che nel passato erano coltivate a vite nelle quali l'accumulo di rame è avvenuto in quel periodo. Essendo le concentrazioni fortemente dipendenti dall'uso del suolo, la stessa unità del Piave presenta una elevata variabilità: alcune aree, come la Valbelluna e la conoide di Montebelluna, nelle quali il vigneto è meno diffuso, hanno contenuti di rame in superficie notevolmente più bassi.

Negli orizzonti profondi il contenuto di rame è piuttosto basso e non supera mai i limiti di legge. In generale si nota un aumento progressivo della concentrazione dell'elemento andando da nord-est verso sud-ovest, ovvero dalla pianura del Tagliamento a quella del Po, e di conseguenza al diminuire del contenuto di carbonati del suolo. I valori più elevati si riscontrano nella pianura del Leogra-Timonchio e dell'Agno-Guà (MV1 e MV2, mediana rispettivamente di 35 e 33 mg/kg), caratterizzata dalla presenza di basalti nei sedimenti; analogamente a quanto osservato per altri metalli, anche in questo caso i dati sono in linea con la concentrazione di rame dei basalti nell'ambiente montano.

Il legame con la tessitura e la sostanza organica è evidente nel box-plot di figura 4.Cu.12 dove le concentrazioni dell'elemento sono raggruppate in funzione delle classi tessiturali degli orizzonti profondi: si nota una riduzione graduale del contenuto di rame passando dalle classi ad alto contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto; gli orizzonti definiti organici (con più del 5% di carbonio organico) presentano un contenuto in rame mediamente più elevato rispetto a tutti gli altri gruppi considerati, fatto che si spiega con l'elevata affinità dell'elemento per la sostanza organica (Rashid, 1974).

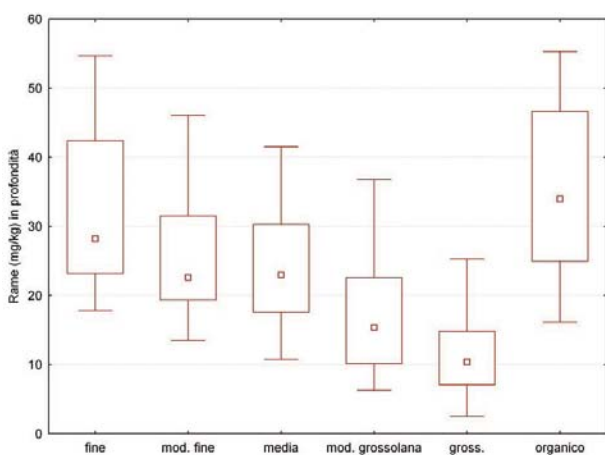


Figura 4.Cu.12: Contenuto totale di rame (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= orizzonti ricchi in sostanza organica. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)



## Fattore di arricchimento superficiale

Il fattore di arricchimento rappresentato in figura 4.Cu.13 evidenzia che le unità fisiografiche dove si osservano valori più alti in profondità rispetto alla superficie (in verde) sono solo in area montana su litotipi silicatici, Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA) e Alpi su litotipi silicatici (DS), dove la mobilità del metallo aumenta a causa della reazione acida dei suoli. Nelle restanti aree montane l'arricchimento in superficie è ridotto con fattore di arricchimento compreso tra 1,1 e 1,5 mentre tale indice assume valori maggiori nelle aree collinari dove più diffuse sono le aree coltivate e i conseguenti apporti antropici.

In pianura si osserva un rapporto sempre superiore a 1, per effetto degli apporti con gli antiparassitari e i liquami zootecnici; risulta particolarmente elevato nelle zone in cui è diffuso il vigneto in particolar modo nella pianura nord-orientale di Piave e Tagliamento, con un valore compreso tra 2 e 3, e nelle zone costiere, coltivate prevalentemente a orticole, dove si nota un arricchimento superficiale fino a 5 volte, a fronte di un contenuto molto basso negli orizzonti profondi, prevalentemente sabbiosi. Il rapporto più basso si rileva nella pianura del Po, dove sono poco diffusi sia la coltivazione della vite che gli allevamenti zootecnici.

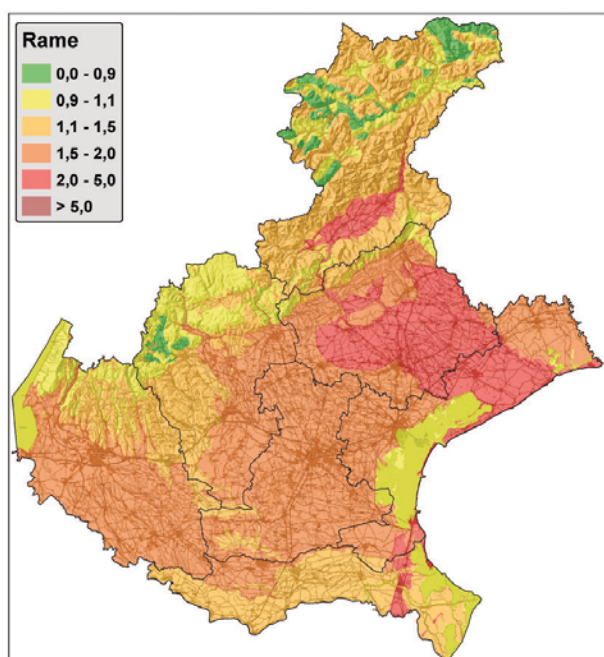


Figura 4.Cu.13: Rapporto tra il contenuto di rame in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale

# Selenio

Il selenio è un importante microelemento per gli organismi animali, è infatti un componente essenziale dell'enzima glutatione perossidasi che con la sua attività catalitica riduce eventuali agenti ossidanti presenti nelle cellule, proteggendole così dall'azione distruttiva di ossidanti e radicali liberi (De Vivo *et al.*, 2004). Non ci sono invece evidenze che suggeriscano la sua essenzialità per la crescita delle piante. Ad alte concentrazioni risulta tossico per gli animali e il range tra carenza e tossicità risulta molto stretto (Alloway, 1995). In genere è presente in alta concentrazione nelle marne e nei materiali carbonatici spesso originatisi in condizioni riducenti. Alte concentrazioni si trovano anche in rocce fosfatiche sebbene non vi sia correlazione tra il contenuto di fosfati e selenio (Kabata –

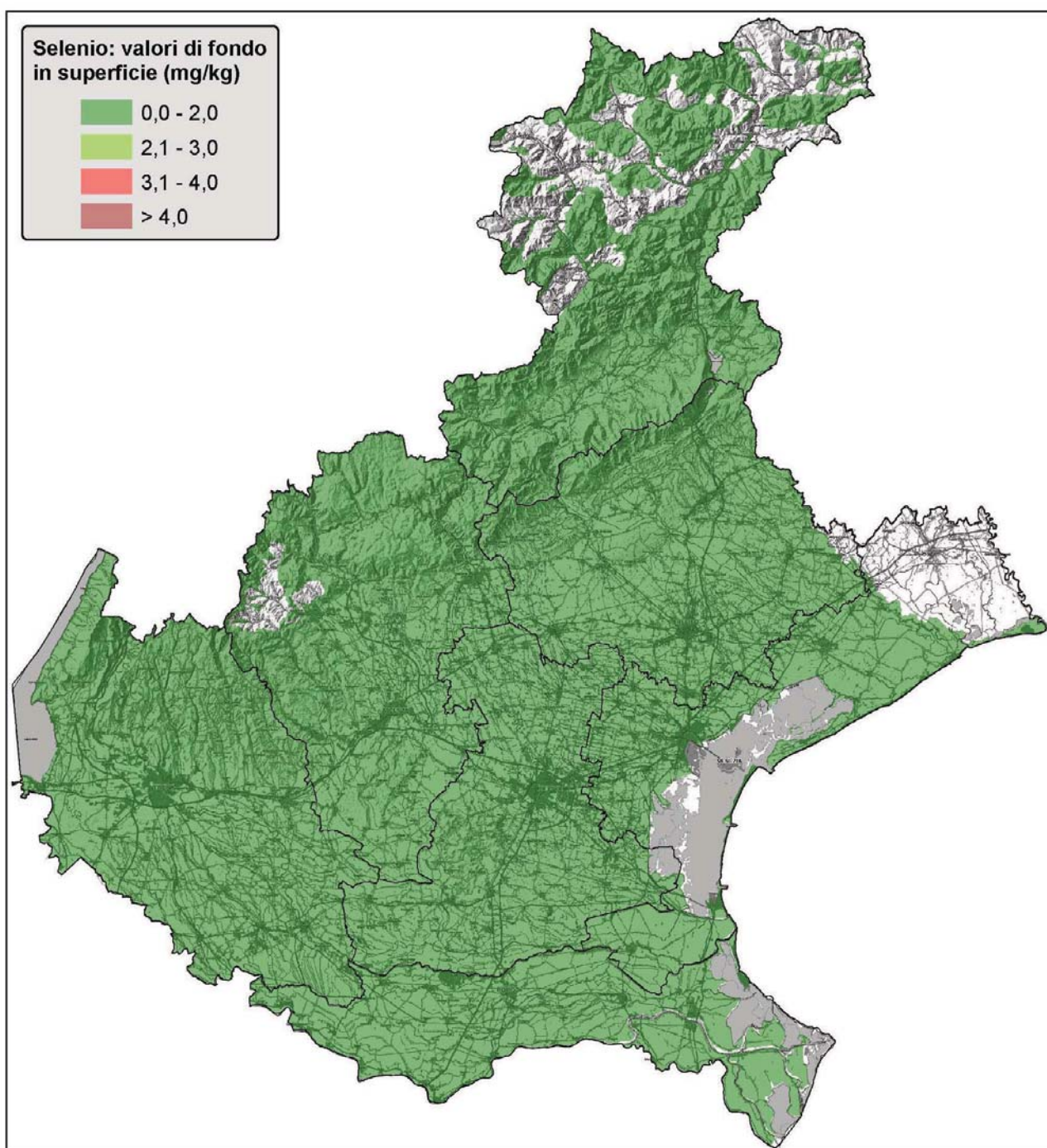


Figura 4.Se.1: Valori di fondo (95° percentile) del selenio in superficie nei suoli del Veneto

Pendias e Pendias, 2001). Nel suolo il contenuto di selenio dipende da quello del materiale di partenza, sebbene in alcune circostanze la deposizione atmosferica e apporti antropici possano aumentare la concentrazione dell'elemento (Kabata – Pendias e Pendias, 2001). Il contenuto medio nei suoli varia tra 0,2 e 2 mg/kg (Hooda, 2010), ma sono noti suoli con valori naturali molto più elevati (1000 mg/kg; Kabata – Pendias e Pendias, 2001). La fonte principale di selenio sono le eruzioni vulcaniche, ma elevate concentrazioni di selenio si osservano anche nei combustibili fossili, inclusi carbone e olio. In campo agricolo, oltre che come integratore nella dieta degli animali da allevamento, viene usato come pesticida, mentre il contenuto nei fanghi di depurazione, rispetto ad altri metalli pesanti, sembra relativamente basso (Alloway, 1995). La mobilità del selenio dipende dallo stato di ossidazione, aumentando tanto più aumenta quest'ultimo, per questo motivo nei suoli alcalini ben drenati è facilmente disponibile sotto forma di selenati, mentre in condizioni riducenti o con pH neutro è presente come selenite, forma meno disponibile. La solubilità aumenta anche in suoli con pH molto acido (Alloway, 1995).

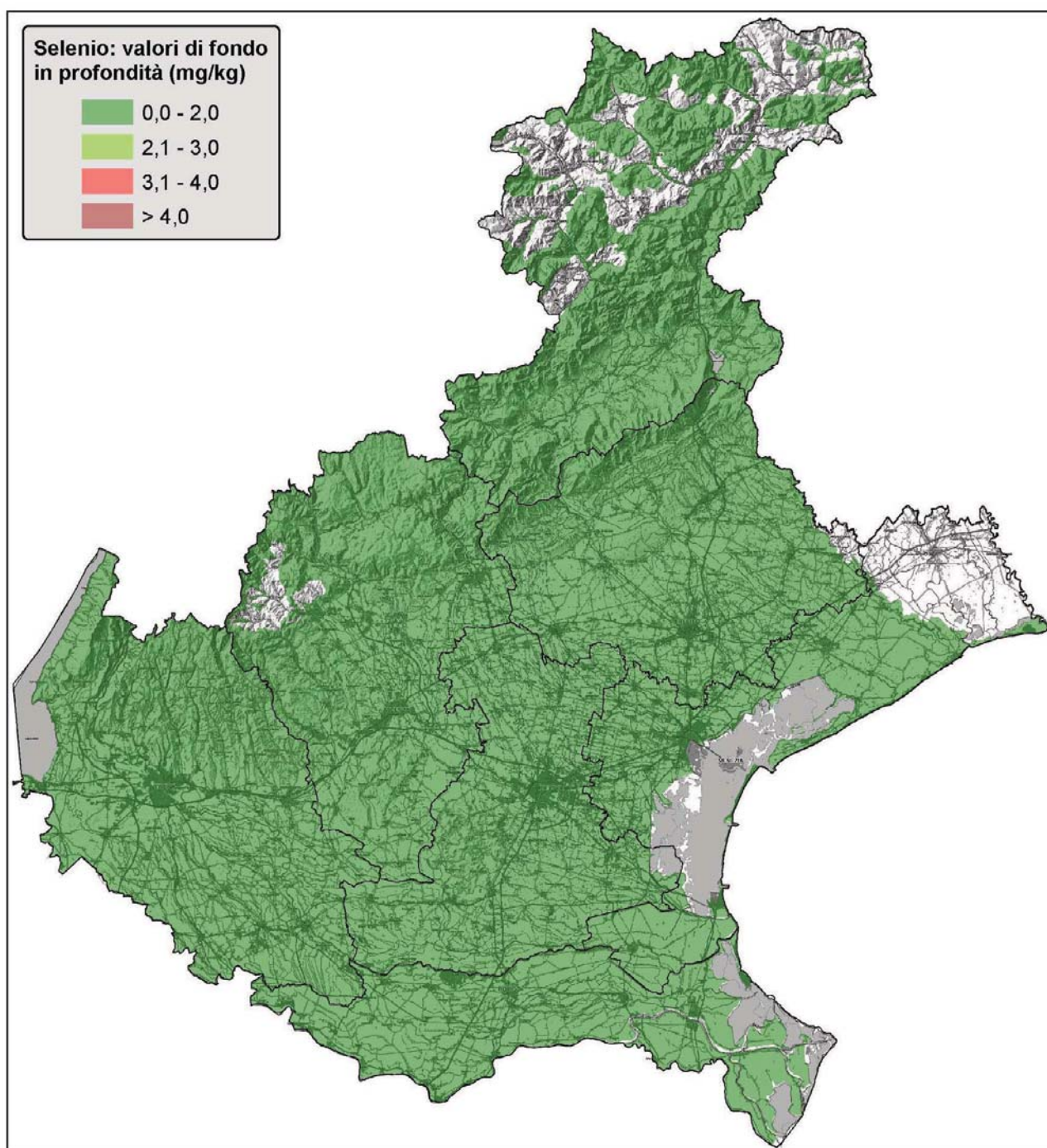


Figura 4.Se.2: Valori di fondo (95° percentile) del selenio in profondità nei suoli del Veneto

Nel suolo può essere presente in diverse forme organiche e inorganiche. Le forme organiche rappresentano circa il 20-25% del totale; il selenio inorganico include la forma anionica ( $\text{Se}^{2-}$ ), il selenio elementare, la selenite e il selenato, questi ultimi due solubili in acqua; una porzione significativa dell'elemento è legata alle sostanze umiche (Hooda, 2010). La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs 152/2006 (e s.m.i.) è di 3 mg/kg, per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 15 mg/kg mentre per lo spandimento di fanghi di depurazione (D.Lgs 99/1992; DGRV 2241/05) non sono previsti limiti per il suolo ma solo per i fanghi (5 mg/kg).

## Relazione tra selenio, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto.

Sui dati disponibili in Veneto è stata indagata l'esistenza di legami tra il selenio e i parametri principali del suolo - come il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, calcare totale e pH - e tra il selenio e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione. Nell'area montana e collinare il selenio risulta, rispetto ad altri metalli, relativamente poco correlato; mostra moderata affinità, sia nel primo orizzonte che in quelli più profondi, con piombo ( $r=0,45$  in superficie e  $r=0,50$  in profondità, con probabilità  $p<0,01$ ), arsenico ( $r$  pari a 0,35 e 0,48, rispettivamente) e mercurio ( $r$  pari a 0,62 e 0,40, figura 4.Hg.3). È correlato inoltre, solo in superficie, con zinco, cadmio e antimonio e con lo stagno in profondità.

La relazione tra contenuto in selenio e piombo, ma anche mercurio negli orizzonti superficiali, metalli entrambi fortemente legati all'inquinamento atmosferico, farebbe supporre un certo apporto del metallo di origine antropica, attraverso le deposizioni atmosferiche; apporto confermato anche dal fattore di arricchimento dell'elemento (figura 4.Se.9) che in area montana, dove prevalgono suoli non lavorati, risulta sempre abbastanza elevato.

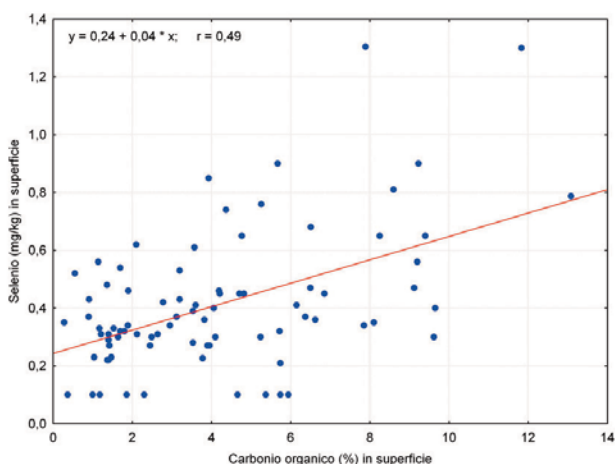


Figura 4.Se.3: Correlazione tra contenuto totale di selenio e carbonio organico negli orizzonti superficiali dei suoli montani e collinari

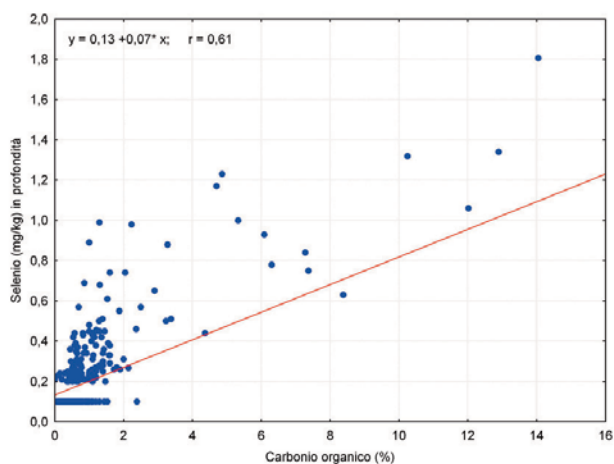


Figura 4.Se.4: Correlazione tra contenuto totale di selenio e carbonio organico negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

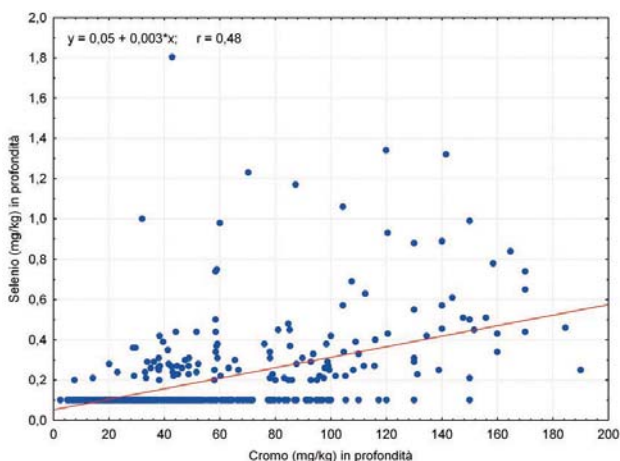


Figura 4.Se.5: Correlazione tra contenuto totale di selenio e cromo negli orizzonti superficiali dei suoli di pianura

Nei confronti dei parametri del suolo il selenio mostra affinità con il carbonio organico, sia in superficie che in profondità (figura 4.Se.3).

Nell'ambiente di pianura il selenio è correlato sia negli orizzonti di superficie, campionati cioè nel primo orizzonte lavorato tra 0 e 50 cm, che in quelli di profondità, ovvero nel primo orizzonte al di sotto dei 70 cm, con il carbonio organico (r di 0,58 in superficie e 0,61 in profondità, figura 4.Se.4), l'argilla (r 0,50 in superficie e 0,42 in profondità) e la capacità di scambio cationico (r 0,63 ad entrambe le profondità). Nei confronti dei metalli le correlazioni più forti sono con il nichel (r di 0,51 in superficie e 0,49 in profondità), il cromo (r di 0,48 in entrambe le profondità, figura 4.Se.5) e il rame ma solo in profondità (r=0,40). È interessante notare che nell'area montana e collinare tutti e tre questi elementi non mostrano correlazioni significative per nessuna delle profondità indagate.

## Montagna

### Unità fisiografiche

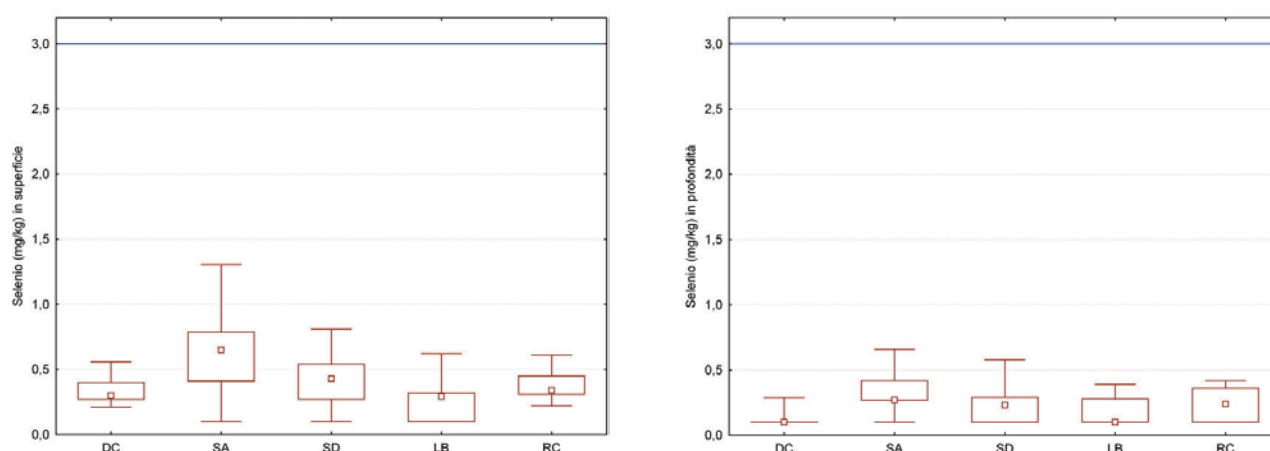


Figura 4.Se.6: Contenuto totale di selenio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
DC	7	0,34	0,11	0,30	0,56
SA	13	0,63	0,31	0,65	1,31
SD	18	0,42	0,20	0,43	0,81
LB	13	0,27	0,17	0,29	0,62
RC	30	0,38	0,14	0,34	0,61

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
DC	7	0,13	0,07	0,10	0,29
SA	9	0,34	0,17	0,27	0,66
SD	11	0,23	0,15	0,23	0,58
LB	12	0,18	0,12	0,10	0,39
RC	31	0,25	0,18	0,24	0,42

Tabella 4.Se.1: Principali parametri statistici del selenio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

Il numero di dati analitici disponibili in area montana e collinare è il più basso tra tutti i metalli e metalloidi indagati nel presente volume e i suoli analizzati sono solo 81, suddivisi in 5 unità fisiografiche derivate dall'aggregazione della carta dei suoli del Veneto (figura 4.Se.6 e tabella 4.Se.1); non sono disponibili dati per le Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA), per le Alpi su litotipi silicatici (DS) e su formazione di Werfen (DW). I suoli campionati nelle restanti unità fisiografiche sono sufficienti per una trattazione statistica anche se solo per le colline (RC) sono disponibili 30 suoli analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo; per le Alpi su dolomia (DC) il numero di dati è inferiore a 10.

In tutte le unità fisiografiche non si osservano superamenti del limite di legge che, per il selenio, è pari a 3 mg/kg,

né negli orizzonti di superficie né in quelli profondi. Rari sono i suoli con concentrazioni superiori a 1 mg/kg, numerosi sono invece i campioni che presentano concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità in laboratorio pari a 0,2 mg/kg: il 12% in superficie e ben il 29% in profondità dell'intero dataset. In questi casi il valore usato nell'elaborazione statistica è pari alla metà del limite di rilevabilità secondo quanto previsto dalle linee guida APAT (APAT- ISS, 2006) per la determinazione dei valori di fondo nei siti di interesse nazionale.

I valori più elevati si osservano nei suoli delle Prealpi su calcari duri (SA) ma il valore di fondo è sempre inferiore a 1,31 mg/kg e la mediana a 0,65 mg/kg. Minimi si osservano nell'unità delle Prealpi su basalti (LB) dove in profondità oltre il 50% dei dati presenta concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità.

## Raggruppamenti per materiale parentale

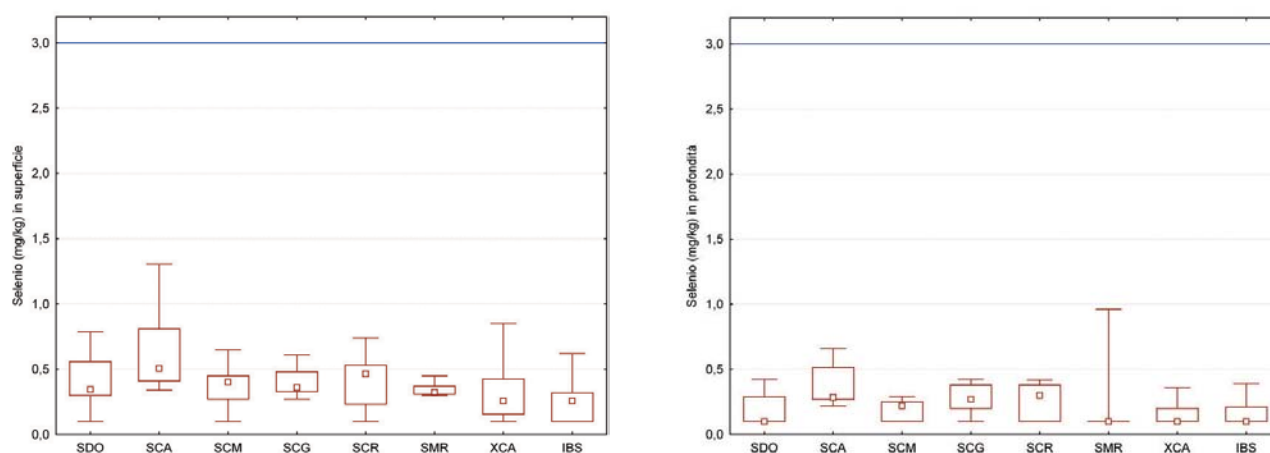


Figura 4. Se.7: Contenuto totale di selenio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	10	0,41	0,20	0,35	0,79
Calcari (SCA)	14	0,62	0,28	0,51	1,31
Calcari marnosi (SCM)	11	0,38	0,17	0,40	0,65
Conglomerati (SCG)	13	0,40	0,11	0,36	0,61
Calcareniti (SCR)	6	0,42	0,23	0,47	0,74
Marne (SMR)	6	0,35	0,06	0,33	0,45
Mat. calcarei misti (XCA)	8	0,33	0,25	0,26	0,85
Basalti (IBS)	14	0,26	0,16	0,26	0,62

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	9	0,18	0,12	0,10	0,42
Calcari (SCA)	10	0,37	0,16	0,29	0,66
Calcari marnosi (SCM)	6	0,20	0,08	0,22	0,29
Conglomerati (SCG)	11	0,27	0,11	0,27	0,42
Calcareniti (SCR)	6	0,27	0,14	0,30	0,42
Marne (SMR)	9	0,23	0,29	0,10	0,96
Mat. calcarei misti (XCA)	7	0,15	0,10	0,10	0,36
Basalti (IBS)	13	0,18	0,11	0,10	0,39

Tabella 4. Se.2: Principali parametri statistici del selenio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Raggruppando i dati analitici in base alla litologia del materiale parentale si nota la mancanza di determinazioni analitiche per i seguenti raggruppamenti: suoli su formazione di Werfen (WER), su arenarie silicatiche (SAS), su filladi (MFI) e su trachiti (ITR).

In tutti i raggruppamenti i contenuti di selenio sono molto bassi, sempre inferiori a 1,31 mg/kg in superficie e 0,66 mg/kg in profondità e quindi ben al di sotto della concentrazione soglia di contaminazione di 3 mg/kg, con mediane sempre inferiori a 0,51 mg/kg. I valori più elevati si hanno nei suoli su calcari (SCA) e minimi in quelli su basalti (IBS), come avviene anche per l'antimonio, l'arsenico e il mercurio.

## Pianura

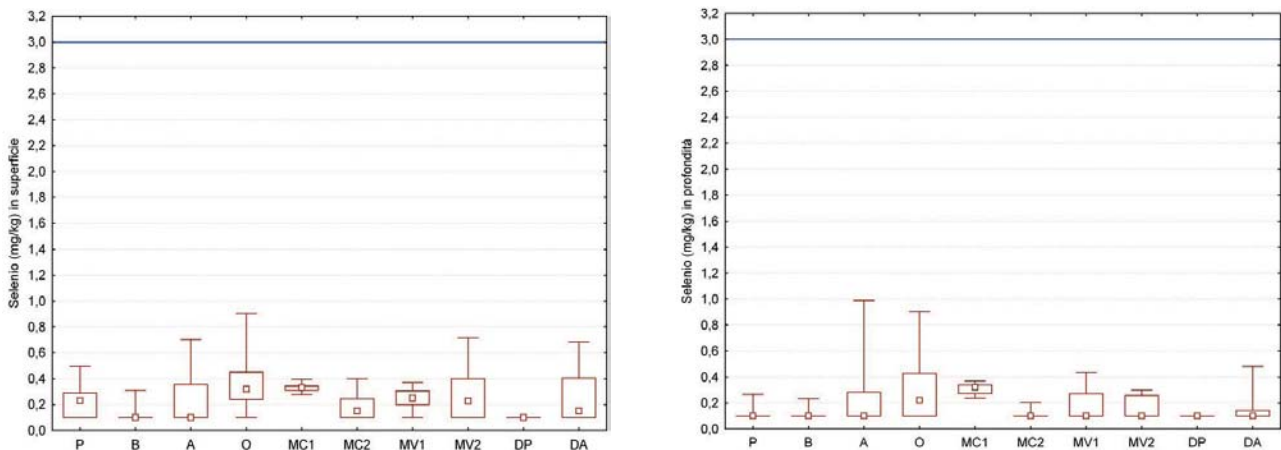


Figura 4.Se.8: Contenuto totale di selenio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	115	0,23	0,13	0,23	0,50
B	82	0,14	0,08	0,10	0,31
A	63	0,27	0,26	0,10	0,70
O	92	0,38	0,22	0,32	0,90
MC1	11	0,33	0,04	0,33	0,40
MC2	20	0,19	0,11	0,15	0,40
MV1	28	0,24	0,10	0,25	0,37
MV2	8	0,31	0,25	0,23	0,72
DP	5	0,10	0,00	0,10	0,10
DA	20	0,28	0,23	0,15	0,68

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	114	0,12	0,06	0,10	0,27
B	90	0,13	0,12	0,10	0,23
A	59	0,26	0,33	0,10	1,00
O	95	0,32	0,28	0,22	0,90
MC1	6	0,31	0,05	0,32	0,37
MC2	20	0,11	0,04	0,10	0,20
MV1	27	0,19	0,13	0,10	0,44
MV2	8	0,17	0,09	0,10	0,30
DP	5	0,10	0,00	0,10	0,10
DA	20	0,18	0,15	0,10	0,48

Tabella 4.Se.3: Principali parametri statistici del selenio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

I dati disponibili per l'area di pianura sono stati elaborati riunendoli nelle 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 e successivi approfondimenti al 50.000. È stata omessa la pianura del Tagliamento in quanto non vi erano abbastanza dati da permettere l'elaborazione statistica. Per tutte le altre unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente sebbene per alcune (MC1, MC2, MV1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 suoli analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

In generale in pianura i contenuti di selenio sono piuttosto bassi, raramente vengono superati valori di 1 mg/kg, quindi ben al di sotto del limite di legge di 3 mg/kg. Il 40% dei dati in superficie e il 70% in profondità sono al di sotto del limite di rilevabilità di 0,2 mg/kg. Si ricorda che questi dati sono stati sostituiti nell'elaborazione statistica con la metà del limite di rilevabilità secondo quanto previsto dalle linee guida APAT (APAT- ISS, 2006) e pertanto quando nei parametri statistici come media e mediana si riporta un valore 0,10 significa che gran parte dei dati è al di sotto del limite di rilevabilità stesso. Negli orizzonti superficiali i valori più elevati sono nelle unità del Po (O, mediana di 0,32 mg/kg), delle conoidi dell'Astico (MC1, mediana di 0,33 mg/kg), e dei depositi dei sistemi di Leogra-Timonchio e Agno-Guà (MV1 e MV2 con mediane simili, di 0,25 e 0,23 mg/kg). Nelle unità del Po e delle conoidi dell'Astico si conferma un valore mediamente più alto rispetto alle altre unità anche negli orizzonti profondi (O, mediana 0,22 mg/kg, MC1, 0,32); in generale in profondità le mediane sono al di sotto del limite di rilevabilità.

## Fattore di arricchimento superficiale

Il fattore di arricchimento, rapporto tra contenuto di selenio in superficie e in profondità, calcolato sulle mediane in ogni unità fisiografica/deposizionale (figura 4.Se.9), evidenzia che in tutte le unità il contenuto del metallo è più elevato in superficie che in profondità, ad indicare un probabile arricchimento di natura antropica, anche se di entità variabile nelle diverse unità. Valori superiori a 2 si osservano in montagna nelle Alpi su dolomia (DC) e nelle Prealpi su calcari duri (SA) e su basalti (LB), in pianura nei suoli del Piave (P) e dell'Agno-Guà (MV2); va evidenziato il fatto che in quasi tutte queste unità, oltre il 50% dei campioni in profondità presenta concentrazioni di selenio inferiori al limite di rilevabilità.

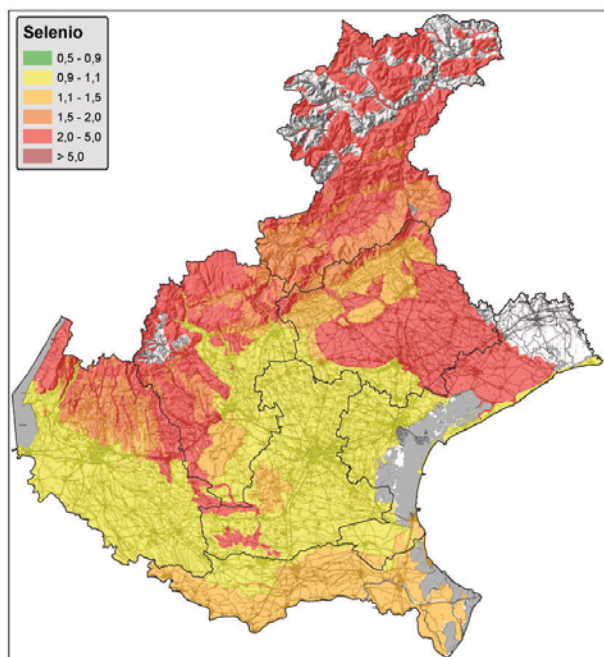


Figura 4.Se.9: Rapporto tra il contenuto di selenio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale





# Stagno

Non svolge funzioni biologiche essenziali per le piante e gli animali ma presenta un basso rischio per l'uomo in quanto in genere, se assimilato, non viene assorbito a causa della bassissima solubilità dei sali comunemente ingeriti; forme molto tossiche sono invece quelle organiche (ANPA, 1999).

Nelle rocce ha concentrazioni maggiori nei sedimenti argillosi e nelle marne (6-10 mg/kg) e valori molto bassi sia nelle rocce ultramafiche che in quelle calcaree (0,3-0,5 mg/kg). Il contenuto nel suolo dipende principalmente dal materiale di partenza e valori medi nei suoli si aggirano intorno a 1 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La mobilità dello stagno nel suolo dipende dal pH, ma rispetto ad altri metalli è poco mobile; si trova prevalentemente

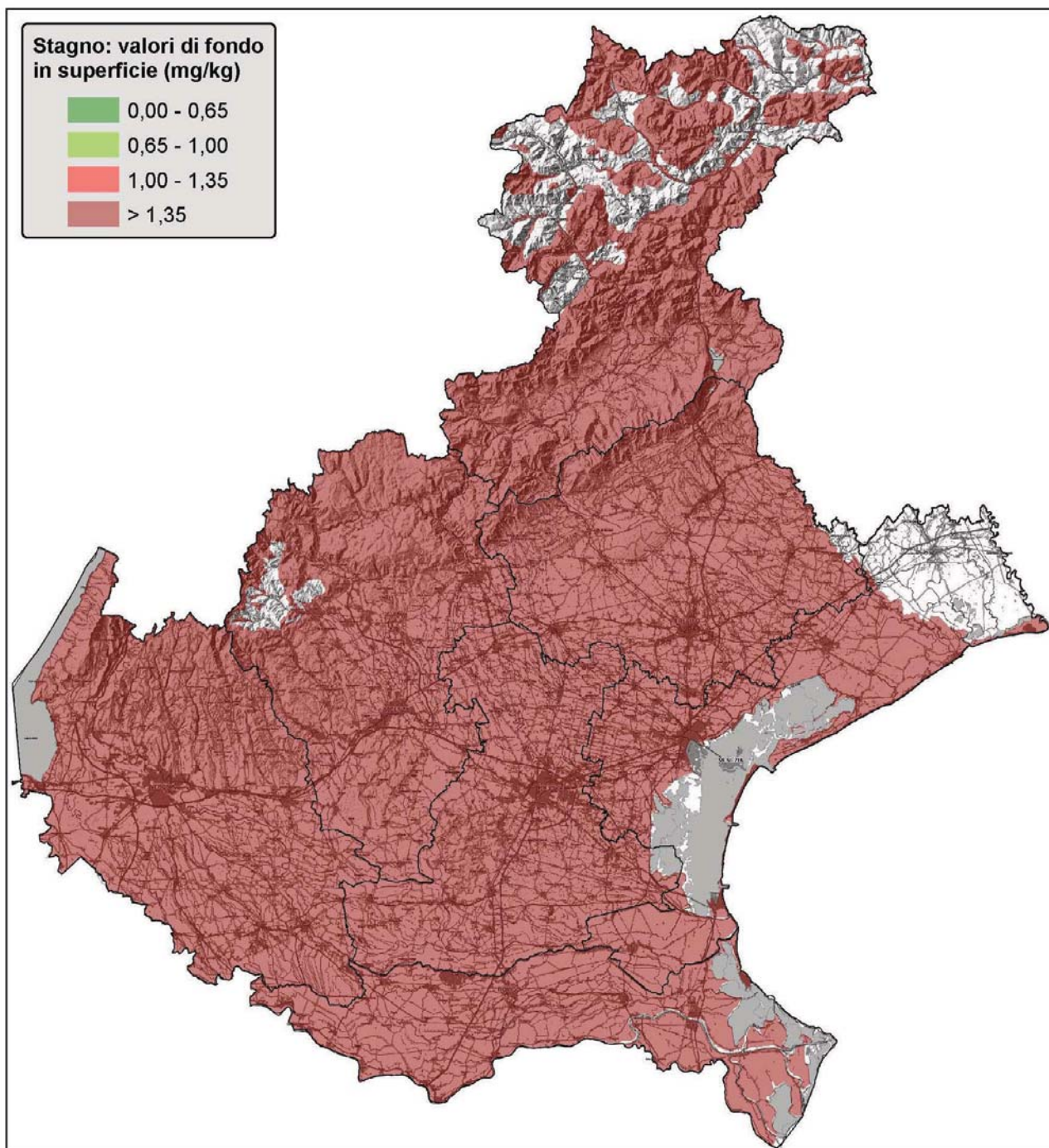
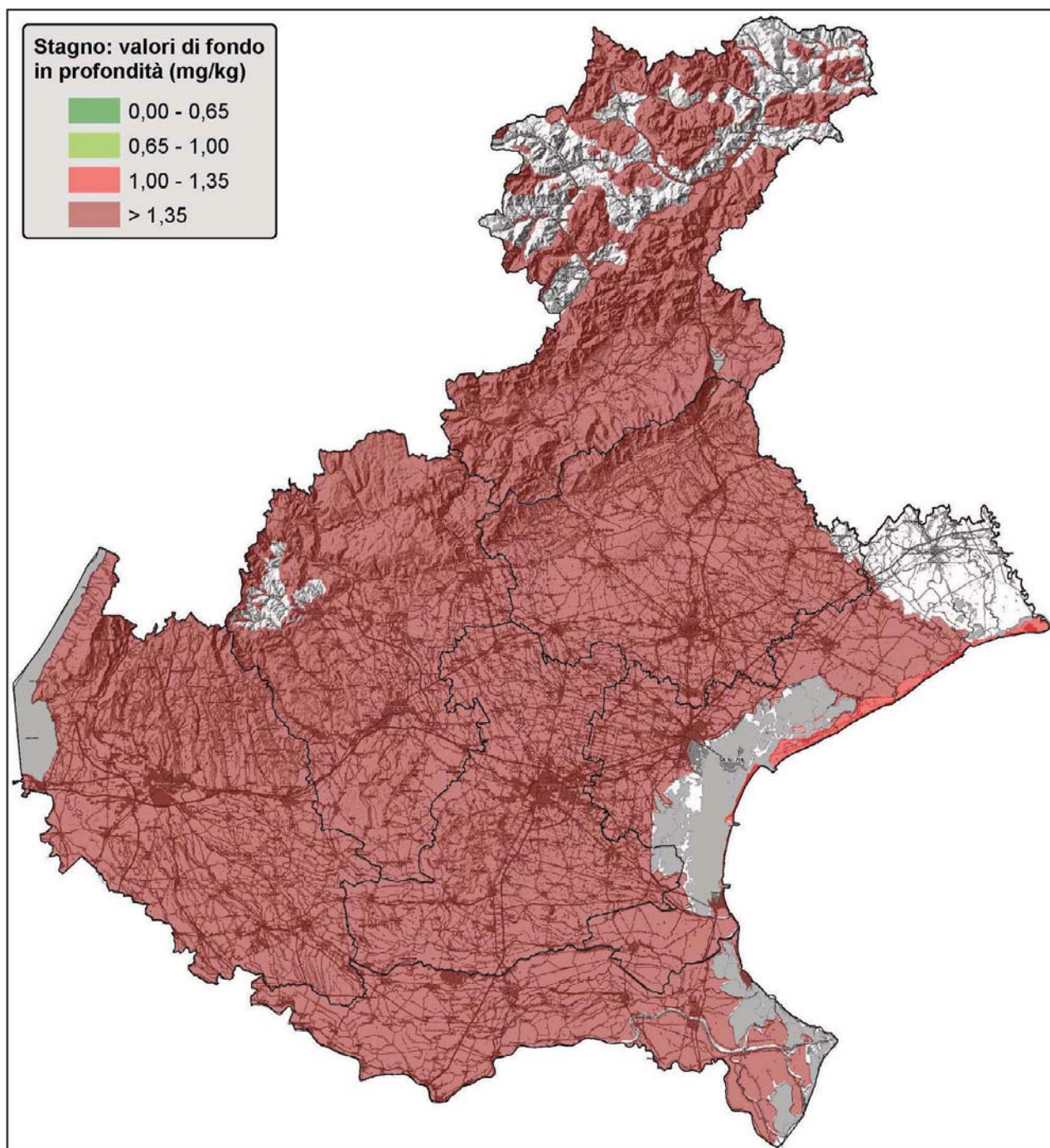


Figura 4.Sn.1: Valori di fondo (95° percentile) dello stagno in superficie nei suoli del Veneto

legato alla sostanza organica, sia in forma solubile che insolubile, e secondariamente è presente nel reticolo cristallino dei minerali argillosi. Pur non essendo elemento essenziale viene facilmente assorbito dalle piante, se presente in soluzione, ma si fissa principalmente nelle radici (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Le principali fonti di apporto nei suoli sono le deposizioni atmosferiche, in prossimità delle miniere di estrazione del metallo e di industrie metallurgiche, e l'uso di pesticidi in agricoltura. La concentrazione soglia di contaminazione previsto dal D.Lgs 152/2006 è di 1 mg/kg per le aree residenziali e il verde pubblico (colonna A) mentre nei siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) il limite è pari a 350 mg/kg. È ormai noto che il limite imposto dal decreto sia eccessivamente basso rispetto alla dotazione naturale dei suoli italiani e anche il confronto tra il limite di colonna A e quello di colonna B mostra il diverso approccio utilizzato tra questo metallo e gli altri presenti in tabella: in genere al passare dai siti urbani a quelli industriali la concentrazione aumenta di un ordine di grandezza o meno, nel caso dello stagno, invece, diventano due. Nessun limite è previsto nei suoli per lo spandimento di fanghi di depurazione.



Stagno

Figura 4.Sn.2: Valori di fondo (95° percentile) dello stagno in profondità nei suoli del Veneto

## Relazione tra stagno e caratteri del suolo nel Veneto

Sui dati disponibili in Veneto è stata indagata l'esistenza di associazioni tra lo stagno e i parametri principali del suolo - come il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, calcare totale e pH - e tra lo stagno e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

L'analisi della correlazione mostra che nei suoli di montagna e collina lo stagno è ben correlato con l'arsenico, con probabilità  $p < 0,01$ , e con l'argilla, in particolar modo in profondità ( $r = 0,70$ , figura 4.Sn.3, e  $r = 0,40$  in superficie); mostra buona affinità con diversi metalli, più forte in profondità, in particolare con berillio ( $r = 0,62$  in superficie e  $r = 0,86$  in profondità, figura 4.Be.4), zinco ( $r$  pari a  $0,48$  e  $0,76$  rispettivamente, figura 4.Zn.3), vanadio ( $r$  pari a  $0,37$  e  $0,72$ ) e piombo ( $r$  pari a  $0,38$  e  $0,66$ , figura 4.Pb.4). In profondità mostra correlazioni significative, anche se più deboli, anche con tutti gli altri metalli indagati con l'eccezione del cadmio.

Anche in pianura le correlazioni, testate per un  $p < 0,01$ , risultano più forti negli orizzonti profondi, campionati al di sotto dei 70 cm, rispetto a quelli di superficie, corrispondenti all'orizzonte lavorato di spessore in genere di 50 cm. Viene confermata la correlazione con l'argilla, maggiore in profondità ( $r = 0,43$ ), e con berillio ( $r = 0,52$  in superficie  $r = 0,73$  in profondità), zinco ( $r = 0,69$  in profondità, figura 4.Sn.4), piombo ( $r = 0,61$ ), vanadio ( $r = 0,52$ ) e mercurio ( $r = 0,52$ , figura 4.Hg.4); a questi si aggiungono antimonio ( $r = 0,61$ ), rame ( $r = 0,54$ ) e arsenico ( $r = 0,51$ ). Analizzando i dati per singola unità deposizionale le correlazioni spesso migliorano: è il caso ad esempio del Brenta dove il coefficiente di correlazione con il vanadio arriva a  $0,87$  (figura 4.Sn.5) e con il berillio a  $0,82$ .

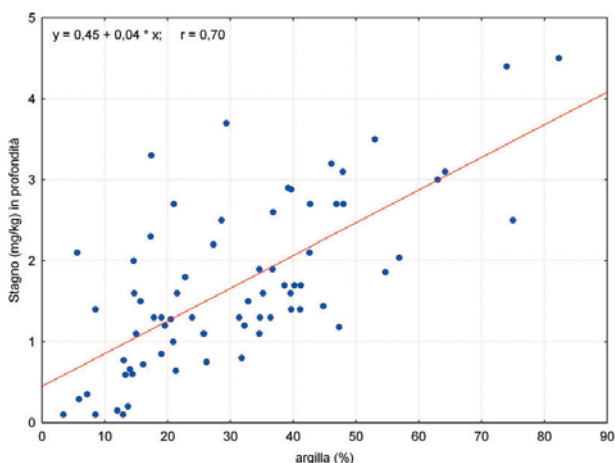


Figura 4.Sn.3: Correlazione tra contenuto totale di stagno e di argilla negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

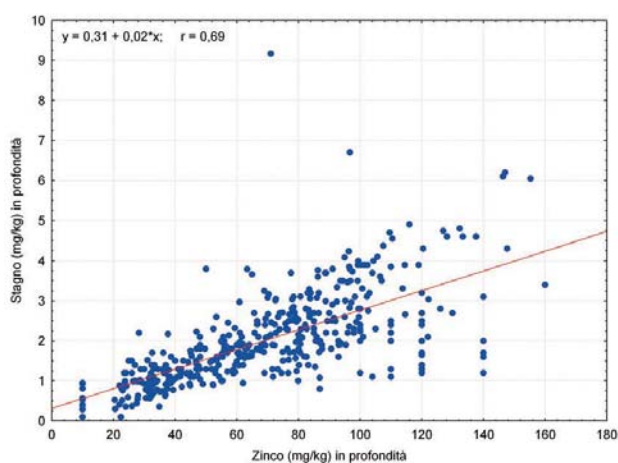


Figura 4.Sn.4: Correlazione tra contenuto totale di stagno e zinco negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

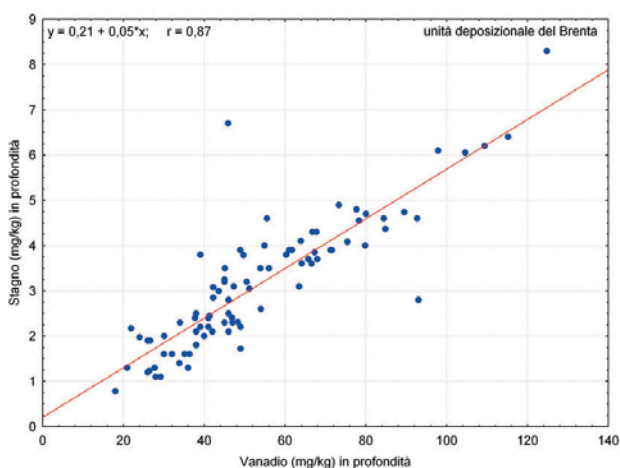


Figura 4.Sn.5: Correlazione tra contenuto totale di stagno e vanadio negli orizzonti profondi dei suoli dell'unità deposizionale del Brenta

## Montagna

### Unità fisiografiche

Il numero di dati analitici disponibili è sensibilmente inferiore rispetto ad altri metalli (zinco, cromo, ecc.) dato che i siti analizzati in area montana e collinare sono 84 suddivisi in 5 unità fisiografiche derivate dall'aggregazione della carta dei suoli del Veneto: non sono disponibili dati per le Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA), le Alpi su litotipi silicatici (DS) e su formazione di Werfen (DW). I suoli campionati nelle restanti unità fisiografiche sono sufficienti per una trattazione statistica anche se solo per le colline (RC) sono disponibili più di 30 suoli analizzati, mentre per le Alpi su dolomia (DC) il numero di dati è inferiore a 10.

La prima considerazione che emerge osservando la figura 4.Sn.7 è che tutte le unità fisiografiche indagate presentano valori medi in superficie nettamente superiori alla concentrazione soglia di contaminazione, con mediane sempre superiori a 1,9 mg/kg e valori di fondo sempre superiori a 2,7 mg/kg. I valori massimi si hanno nelle Prealpi su calcari duri (SA) con mediana pari a 3,2 mg/kg e 95° percentile uguale a 5,6 mg/kg.

In profondità la situazione rimane molto simile con valori leggermente più bassi a quanto verificato in superficie, solo in area dolomitica (DC) la mediana scende sotto il limite di legge (0,6 mg/kg), mentre i valori di fondo rimangono sempre superiori. Quanto detto certifica l'origine prevalentemente naturale dello stagno nei suoli a livelli costantemente superiori a 1 mg/kg e quindi l'incongruità del limite imposto dalla legge.

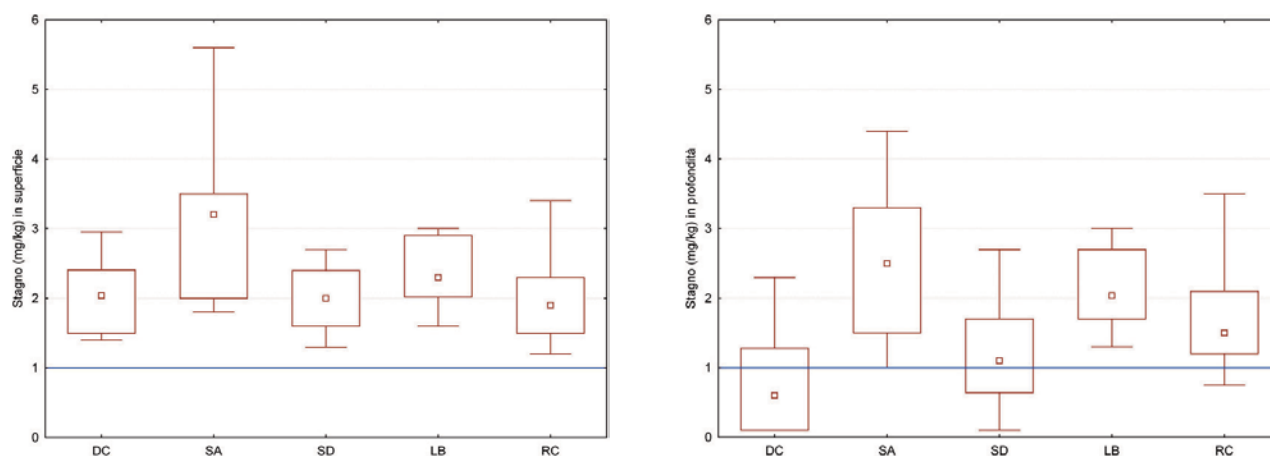


Figura 4.Sn.6: Contenuto totale di stagno (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
DC	7	<b>2,07</b>	0,54	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>
SA	13	<b>3,02</b>	1,09	<b>3,2</b>	<b>5,6</b>
SD	18	<b>2,03</b>	0,45	<b>2,0</b>	<b>2,7</b>
LB	13	<b>2,34</b>	0,48	<b>2,3</b>	<b>3,0</b>
RC	33	<b>2,09</b>	0,80	<b>1,9</b>	<b>3,4</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
DC	7	0,77	0,79	0,6	<b>2,3</b>
SA	10	<b>2,50</b>	1,13	<b>2,5</b>	<b>4,4</b>
SD	11	<b>1,28</b>	0,83	<b>1,1</b>	<b>2,7</b>
LB	11	<b>2,18</b>	0,56	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>
RC	31	<b>1,76</b>	0,91	<b>1,5</b>	<b>3,5</b>

Tabella 4.Sn.1: Principali parametri statistici dello stagno in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

## Raggruppamenti per materiale parentale

Raggruppando i dati analitici in base alla litologia del materiale parentale si osserva che i suoli su formazione di Werfen (WER), su arenarie silicatiche (SAS), su filladi (MFI) e su trachiti (ITR) non hanno un numero di determinazioni analitiche sufficiente per una trattazione statistica. I restanti raggruppamenti hanno pochi dati e solo i suoli su calcari (SCA), calcari marnosi (SCM), conglomerati (SCG) e basalti (IBS) hanno più di dieci dati analitici.

Come avviene per le unità fisiografiche anche tutti i raggruppamenti per materiale parentale presentano, in superficie, sia valori di fondo che mediane superiori alla concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs 152/2006. I valori più alti si hanno nei calcari (SCA) con mediana pari a 3,0 mg/kg mentre per il 95° percentile i valori massimi si osservano per i suoli su calcari marnosi (SCM: 5,6 mg/kg) e su marne (SMR: 5,0 mg/kg). I valori di fondo sono, in tutti i raggruppamenti, superiori a 2,5 mg/kg.

In profondità i valori sono sempre alti rispetto al limite di legge, ma leggermente inferiori a quanto visto in superficie. Valori massimi si hanno nuovamente nei calcari e minimi nella dolomia (SDO), unico raggruppamento che presenta mediana inferiore al limite (0,6 mg/kg).

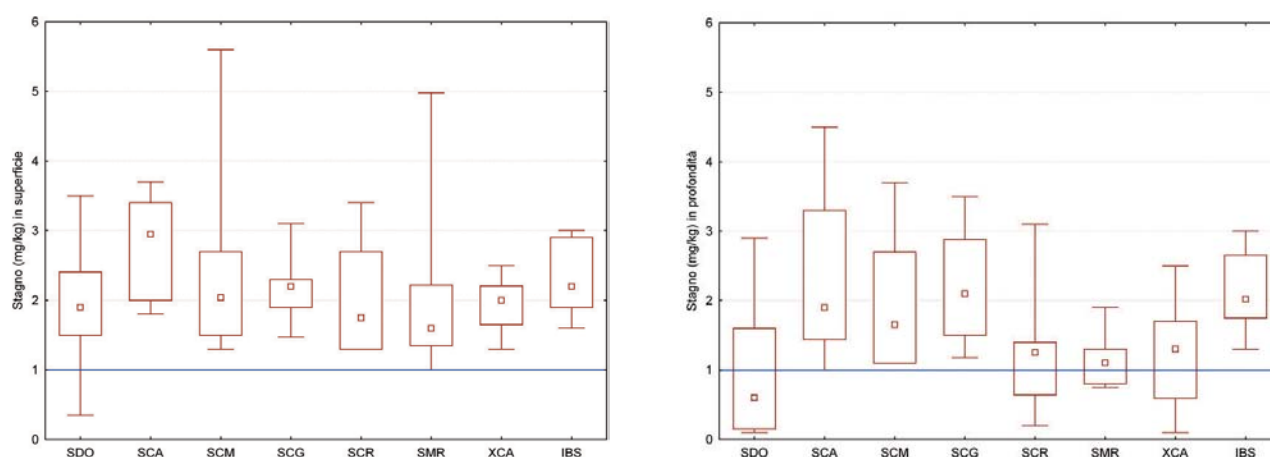


Figura 4.Sn.7: Contenuto totale di stagno (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	10	<b>1,98</b>	0,86	<b>1,9</b>	<b>3,5</b>
Calcari (SCA)	14	<b>2,74</b>	0,74	<b>3,0</b>	<b>3,7</b>
Calcari marnosi (SCM)	11	<b>2,30</b>	1,20	<b>2,0</b>	<b>5,6</b>
Conglomerati (SCG)	13	<b>2,19</b>	0,48	<b>2,2</b>	<b>3,1</b>
Calcareniti (SCR)	6	<b>2,03</b>	0,85	<b>1,8</b>	<b>3,4</b>
Marne (SMR)	9	<b>1,99</b>	1,20	<b>1,6</b>	<b>5,0</b>
Mat. calcarei misti (XCA)	8	<b>1,94</b>	0,40	<b>2,0</b>	<b>2,5</b>
Basalti (IBS)	14	<b>2,31</b>	0,48	<b>2,2</b>	<b>3,0</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	9	0,97	1,05	0,6	<b>2,9</b>
Calcari (SCA)	11	<b>2,36</b>	1,27	<b>1,9</b>	<b>4,5</b>
Calcari marnosi (SCM)	6	<b>1,98</b>	1,02	<b>1,7</b>	<b>3,7</b>
Conglomerati (SCG)	11	<b>2,17</b>	0,80	<b>2,1</b>	<b>3,5</b>
Calcareniti (SCR)	6	<b>1,31</b>	0,99	<b>1,3</b>	<b>3,1</b>
Marne (SMR)	9	<b>1,13</b>	0,39	<b>1,1</b>	<b>1,9</b>
Mat. calcarei misti (XCA)	7	<b>1,25</b>	0,77	<b>1,3</b>	<b>2,5</b>
Basalti (IBS)	12	<b>2,15</b>	0,55	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>

Tabella 4.Sn.2: Principali parametri statistici dello stagno in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

## Pianura

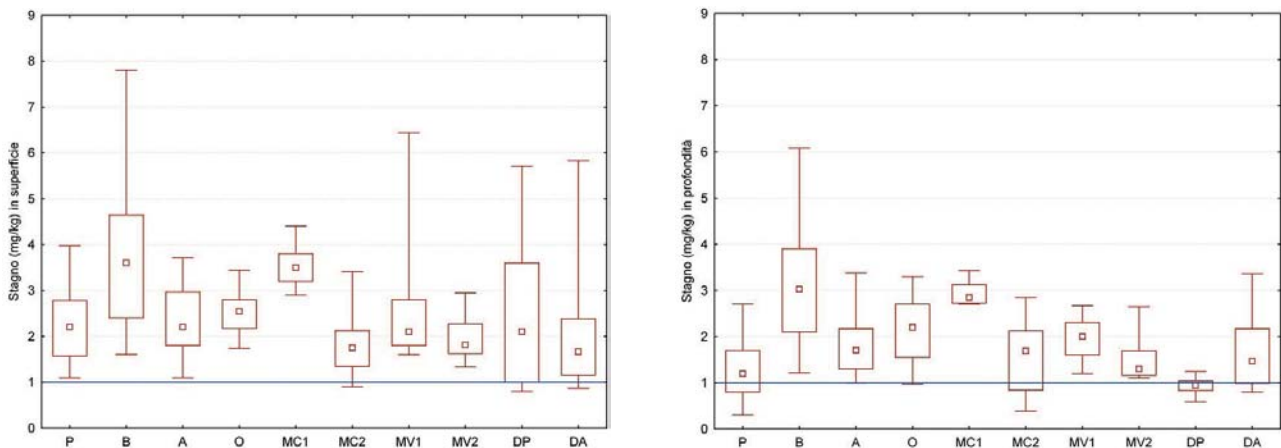


Figura 4. Sn.8: Contenuto totale di stagno (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	114	<b>2,27</b>	0,9	<b>2,2</b>	<b>4,0</b>
B	86	<b>3,94</b>	2,2	<b>3,6</b>	<b>7,8</b>
A	61	<b>2,38</b>	0,9	<b>2,2</b>	<b>3,7</b>
O	90	<b>2,58</b>	0,6	<b>2,6</b>	<b>3,5</b>
MC1	9	<b>3,54</b>	0,6	<b>3,5</b>	<b>4,4</b>
MC2	20	<b>1,90</b>	0,8	<b>1,8</b>	<b>3,4</b>
MV1	29	<b>2,73</b>	1,5	<b>2,1</b>	<b>6,4</b>
MV2	8	<b>2,00</b>	0,6	<b>1,8</b>	<b>3,0</b>
DP	5	<b>2,74</b>	2,3	<b>2,1</b>	<b>5,7</b>
DA	20	<b>2,36</b>	2,0	<b>1,7</b>	<b>5,8</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	114	<b>1,32</b>	0,8	<b>1,2</b>	<b>2,7</b>
B	90	<b>3,12</b>	1,4	<b>3,0</b>	<b>6,1</b>
A	57	<b>1,85</b>	0,8	<b>1,7</b>	<b>3,4</b>
O	94	<b>2,13</b>	0,7	<b>2,2</b>	<b>3,3</b>
MC1	6	<b>2,97</b>	0,3	<b>2,9</b>	<b>3,4</b>
MC2	20	<b>1,55</b>	0,9	<b>1,7</b>	<b>2,9</b>
MV1	27	<b>1,97</b>	0,5	<b>2,0</b>	<b>2,7</b>
MV2	8	<b>1,57</b>	0,7	<b>1,3</b>	<b>2,7</b>
DP	4	0,93	0,3	0,9	<b>1,3</b>
DA	20	<b>1,90</b>	1,9	<b>1,5</b>	<b>3,4</b>

Tabella 4. Sn.3: Principali parametri statistici dello stagno in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

Le elaborazioni dei dati disponibili per lo stagno nell'area di pianura sono state eseguite raggruppandoli secondo 11 unità deposizionali individuate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti al 50.000). È stata omessa la pianura del Tagliamento in quanto non vi erano abbastanza dati da permettere l'elaborazione statistica. Per tutte le altre unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente sebbene per alcune (MC1, MC2, MV1, MV2, DP e DA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

Come si vede chiaramente nella figura 4. Sn.8 e nella tabella 4. Sn.3 e a conferma di quanto osservato nell'ambiente montano, sia in superficie che in profondità il contenuto di stagno supera quasi sempre il limite di legge (1 mg/kg) sia nei valori mediani che nel 95° percentile; fa eccezione l'unità costiera settentrionale (DP) in profondità, dove i contenuti molto bassi possono essere messi in relazione alle tessiture prevalentemente sabbiose. La definizione di un valore di fondo naturale per questo elemento è perciò di fondamentale importanza per superare l'inadeguatezza del limite di legge.

Tra le unità deposizionali individuate in pianura quelle in cui il contenuto di stagno è più elevato sono il Brenta (B, mediana 3,6 mg/kg in superficie e 3,0 in profondità) e la conoide dell'Astico (MC1, mediana 3,5 mg/kg in superficie e 2,9 in profondità); in quest'ultima i valori osservati sono compatibili con quelli dei calcari (unità fisiografica SA, mediana 3,2 mg/kg in superficie e 2,5 in profondità) da cui si sono originati i sedimenti. Valori leggermente più

bassi si hanno per tutte le altre unità, le cui mediane variano da 1,7 a 2,6 mg/kg in superficie e da 0,9 a 2,2 mg/kg in profondità.

Il valore di fondo determinato nell'unità del Brenta è in linea con quello definito nell'area dell'entroterra veneziano limitrofa al sito di interesse nazionale di Porto Marghera (ARPAV *et al.*, 2002) pari a 6,5 mg/kg.

Il contenuto di stagno varia in funzione delle classi tessiturali (figura 4.Sn.9): negli orizzonti profondi si nota una riduzione del contenuto dell'elemento passando dalle classi ad alto contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto; gli orizzonti definiti organici, cioè con più del 5% di carbonio organico, hanno un contenuto di stagno mediamente più alto rispetto agli altri gruppi considerati, spiegabile con il probabile accumulo nella vegetazione palustre presente nel passato ed il successivo legame formatosi con la sostanza organica.

L'elevata variabilità che si osserva nei box-plot è dovuta al diverso contenuto di stagno nelle varie unità deposizionali; l'effetto si riduce infatti considerando soltanto i dati di un singolo bacino (es. bacino del Brenta, figura 4.Sn.10).

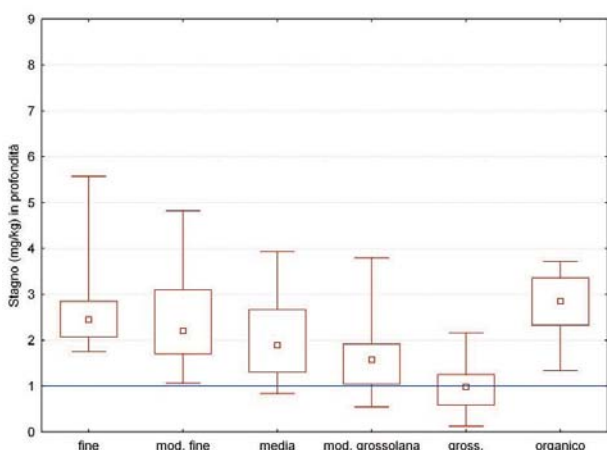


Figura 4.Sn.9: Contenuto totale di cromo (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= orizzonti ricchi in sostanza organica. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)

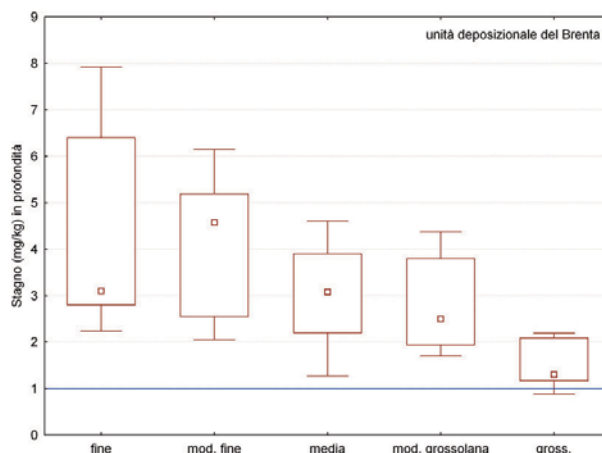


Figura 4.Sn.10: Unità deposizionale del Brenta: contenuto totale di stagno (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)



## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Sn.11 mostra il rapporto tra contenuto di stagno in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane per ciascuna unità fisiografica/deposizionale; il rapporto rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. Rispetto ad altri metalli il fattore di arricchimento dello stagno, nei suoli di montagna e collina, è relativamente basso, sempre inferiore a 2 con l'eccezione delle Alpi su dolomia (DC), a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono relativamente bassi e la mobilità del metallo è abbastanza ridotta, almeno nelle condizioni di pH più diffuse nei suoli del Veneto. Vale la pena ricordare che non sono disponibili elaborazioni per le unità fisiografiche su litotipi silicatici (DS e MA) dove la presenza di suoli a reazione acida potrebbe favorire la mobilità dello stagno verso gli orizzonti pedologici più profondi come si osserva per altri metalli (es. nichel, cromo e rame).

In pianura il rapporto è sempre superiore a 1, ma di poco, a conferma di quanto osservato nell'ambiente montano; gli apporti antropici sono pertanto limitati e non vi è traslocazione dell'elemento verso gli orizzonti profondi.

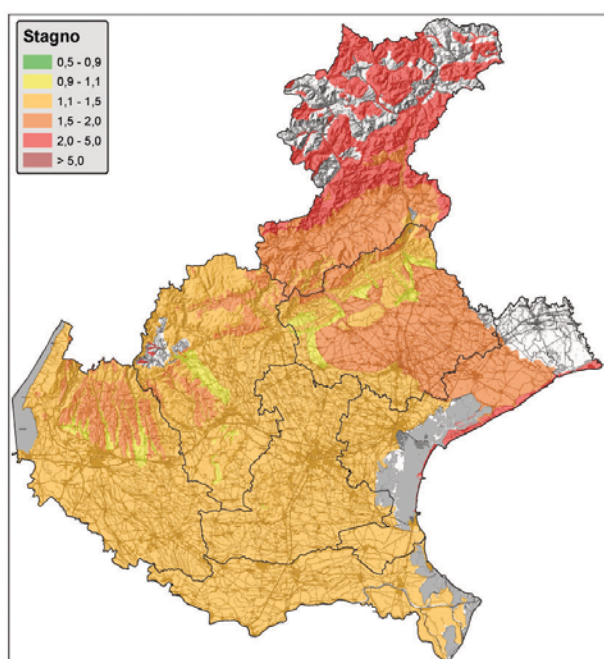


Figura 4.Sn.11: Rapporto tra il contenuto di stagno in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale

# Vanadio

Dal punto di vista biologico esistono ancora dubbi sul fatto che il vanadio svolga una funzione fisiologica essenziale per le piante sebbene sia fondamentale nella fotosintesi delle alghe verdi (Steinnes, 2009); risulta essenziale per polli e ratti, mentre per l'uomo la sua importanza non è stata provata (ANPA, 1999). L'azione tossica nell'uomo è confinata al tratto respiratorio e ha azione irritante per la pelle e gli occhi (De Vivo et al., 2004).

La deposizione atmosferica sembra giocare un ruolo importante nell'incremento del vanadio nei suoli e le principali fonti sono la combustione di carbone e olio e alcuni processi industriali (cementifici, fonderie e impianti di trattamento di rocce fosfatice). L'uso di fanghi di depurazione e di fertilizzanti fosfatici non rappresentano un input significativo

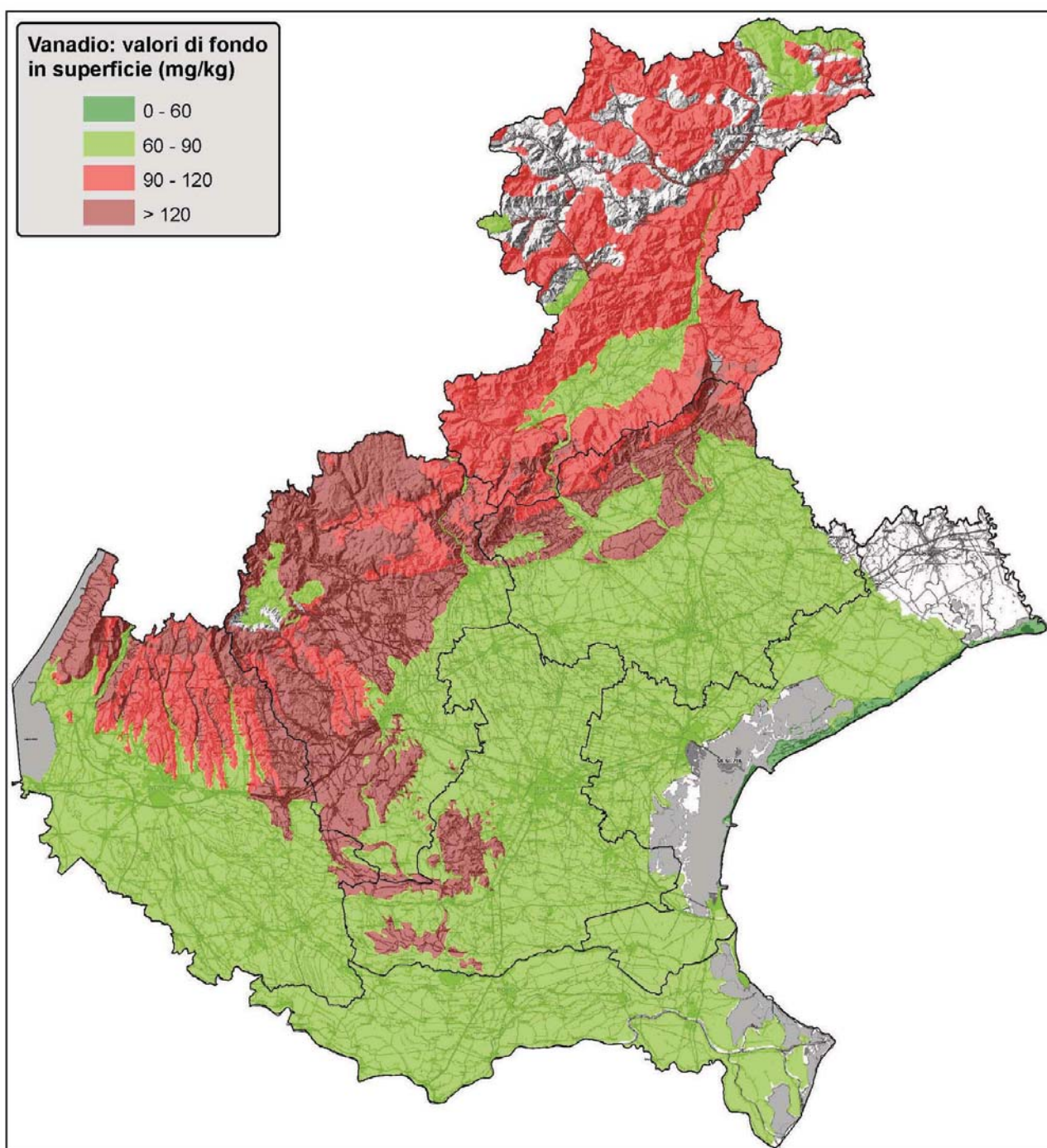


Figura 4.V.1: Valori di fondo (95° percentile) del vanadio in superficie nei suoli del Veneto

per i suoli agricoli (Alloway, 1995). Nelle rocce presenta concentrazioni molto variabili con valori massimi nelle rocce ultramafiche e nelle marne dove supera i 100 mg/kg mentre nelle rocce ignee acide ha concentrazioni molto basse (Alloway, 1995). Lo ione trivalente ha raggio ionico simile al ferro (3+) e quindi si rinviene frequentemente in sostituzione del ferro nei silicati ferro-magnesiaci (De Vivo *et al.*, 2004). Si lega alle sostanze organiche e può presentare concentrazioni elevate anche in alcuni tipi di carbone e petrolio (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Il valore medio nei suoli del mondo è di circa 100 mg/kg con range molto ampio compreso tra 20 e 500 mg/kg (Alloway, 1995). Il comportamento nel suolo non è ancora ben definito, ma sembra che una notevole percentuale sia legata agli ossidi di ferro (Kabata – Pendias e Pendias, 2001), mentre solo secondariamente è adsorbito nei minerali argillosi o legato in forma cationica alla sostanza organica (De Vivo *et al.*, 2004).

La mobilità è ridotta in ambiente alcalino mentre in condizioni non alcaline (a pH compresi tra 5,0 e 8,0) e/o riducenti può muoversi lungo il profilo (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

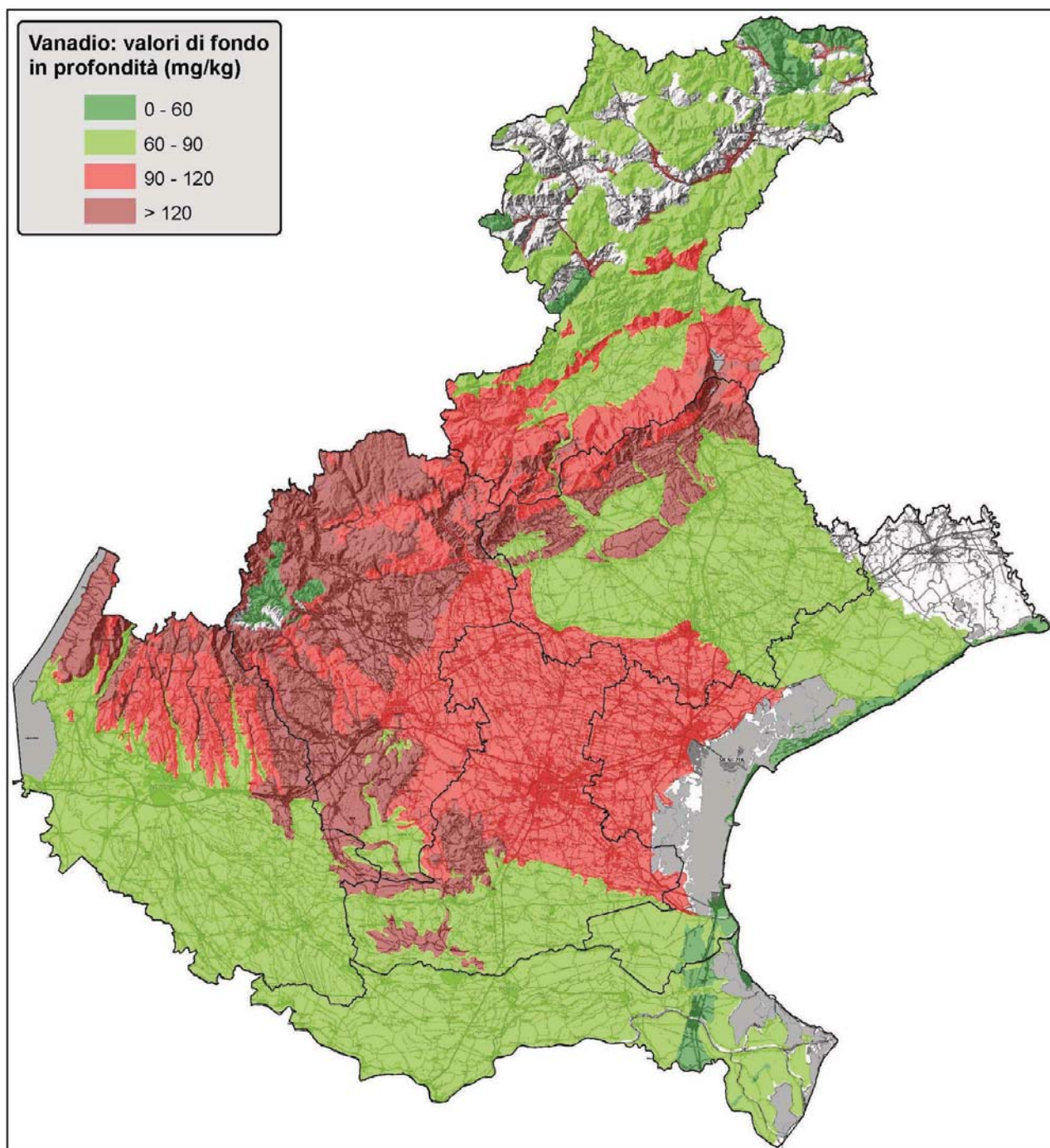


Figura 4.V.2: Valori di fondo (95° percentile) del vanadio in profondità nei suoli del Veneto

La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato "limite di legge", è di 90 mg/kg, mentre nei siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) il limite è pari a 250 mg/kg; nessun limite è previsto nei suoli per lo spandimento di fanghi di depurazione (D.Lgs 99/1992).

## Relazione tra vanadio, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

L'analisi della correlazione e della regressione sui dati disponibili mostra nei suoli di montagna e collina che il vanadio è fortemente correlato (con  $p < 0,01$ ), sia in superficie che in profondità, con nichel ( $r=0,66$  in superficie e  $r=0,80$  in profondità, figura 4.V.3), cobalto ( $r$  pari a  $0,70$  e  $0,80$ , figura 4.Co.4, rispettivamente) e cromo ( $r=0,71$  e  $r=0,79$ , figura 4.V.4). Con berillio, stagno e zinco mostra una correlazione particolarmente forte in profondità, con coefficienti di correlazione compresi tra  $0,63$  e  $0,72$ , mentre è più debole ma pur sempre significativa in superficie. Non mostra correlazione significativa in superficie con rame e piombo, ma soltanto in profondità, confermando il forte apporto antropico di questi due metalli negli orizzonti superficiali. Non esiste nessuna correlazione, sia in superficie che in profondità, con arsenico, antimonio, cadmio, mercurio e selenio. Nei confronti dei caratteri del suolo il vanadio si mostra moderatamente affine con la capacità di scambio cationico sia in superficie che in profondità ( $r=0,31$  e  $r=0,44$  rispettivamente) e con il calcare totale, di segno negativo ( $r=-0,36$  e  $r=-0,68$ ).

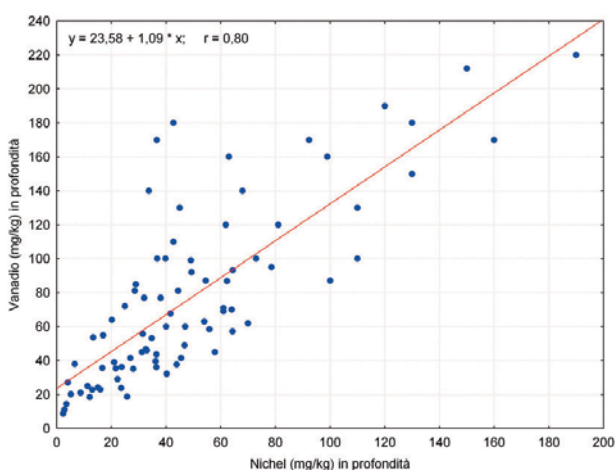


Figura 4.V.3: Correlazione tra contenuto totale di vanadio e nichel negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

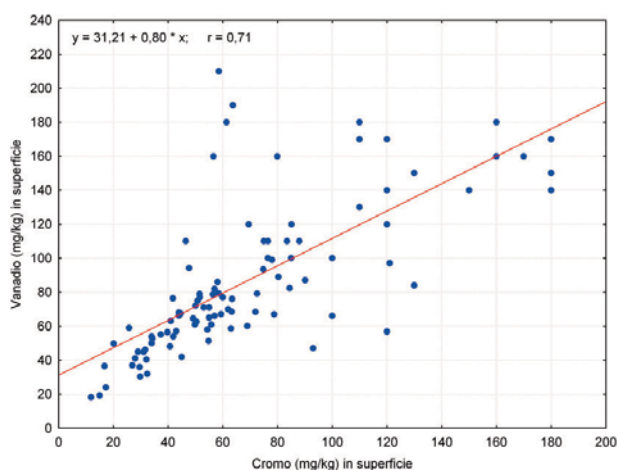


Figura 4.V.4: Correlazione tra contenuto totale di vanadio e di cromo negli orizzonti superficiali dei suoli montani e collinari

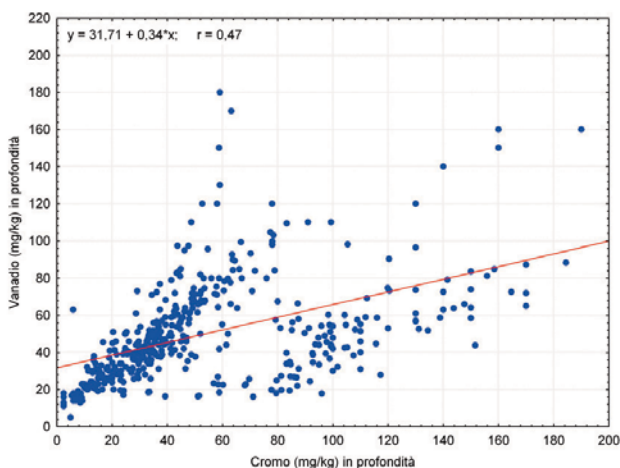


Figura 4.V.5: Correlazione tra contenuto totale di vanadio e di cromo negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

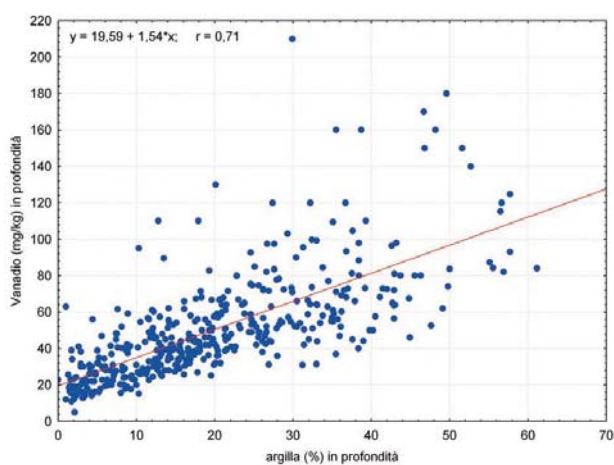


Figura 4.V.6: Correlazione tra contenuto totale di vanadio e argilla negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

In pianura il vanadio è correlato con molti metalli, con correlazioni più strette in profondità che in superficie. I legami più forti in profondità sono con berillio ( $r=0,78$ , figura 4.Be.6), cobalto ( $r=0,70$ ), zinco ( $r=0,64$ ), rame ( $r=0,57$ ), antimonio ( $r=0,53$ ) e stagno ( $r=0,52$ ). Le correlazioni con nichel e cromo, contrariamente a quanto osservato nei suoli di montagna e collina, non sono particolarmente forti, pur se significative ( $r$  pari rispettivamente a 0,34 e 0,47), esse migliorano nettamente elaborando i dati raggruppati per unità deposizionale. Si riporta ad esempio il grafico di dispersione di vanadio e cromo (figura 4.V.5) nel quale sono evidenti due popolazioni distinte di dati, una per valori di cromo fino a 60-80 mg/kg e una per valori superiori. Disaggregando i dati in base alle unità deposizionali il coefficiente di correlazione  $r$  assume valore di 0,65 nell'unità del Po, 0,74 nell'Adige, 0,88 nel Piave e 0,95 nel Brenta. Gli elementi con scarsa o nulla correlazione con il vanadio sono mercurio e cadmio. Nei confronti dei caratteri del suolo il vanadio è correlato molto fortemente con l'argilla ( $r=0,57$  in superficie e 0,71 in profondità, figura 4.V.6) e con la capacità di scambio cationico ( $r=0,70$  in superficie e 0,69 in profondità).

## Montagna

### Unità fisiografiche

Il numero di dati analitici disponibili, meno di 100, è sensibilmente inferiore rispetto ad altri metalli (zinco, cromo, ecc.) e non è sufficiente per una trattazione statistica nelle unità fisiografiche delle Alpi su litotipi silicatici (DS) e delle Alpi su formazione di Werfen (DW). Nelle restanti unità, solo le colline (RC) dispongono di più di 30 dati analitici, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo, mentre per le Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA) e le Alpi su dolomia (DC) sono disponibili meno di 10 siti

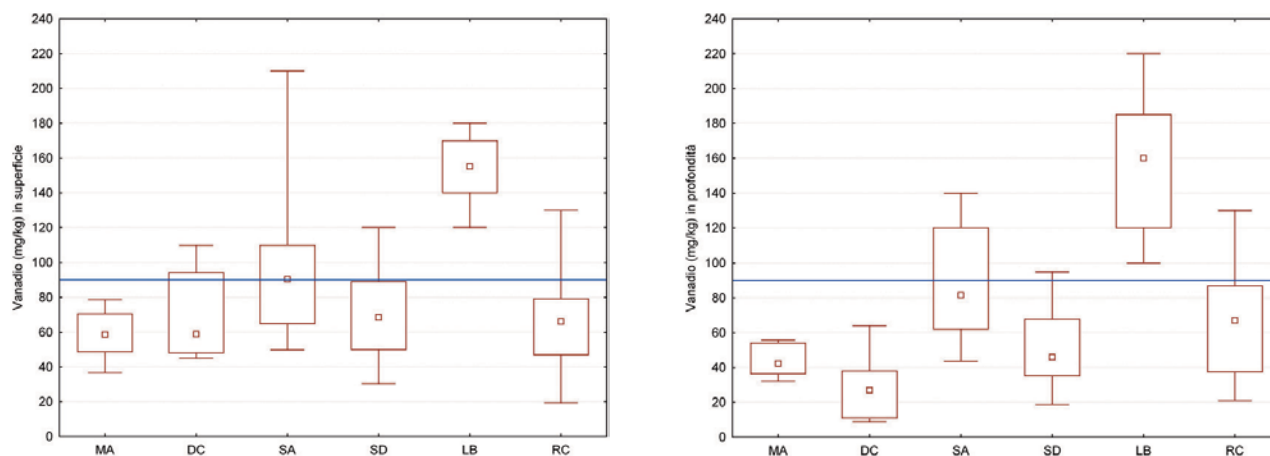


Figura 4.V.7: Contenuto totale di vanadio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	8	58,9	14,5	59	79
DC	7	69,8	24,8	59	<b>110</b>
SA	14	<b>102,6</b>	48,9	<b>91</b>	<b>210</b>
SD	18	68,7	25,2	68	<b>120</b>
LB	12	<b>154,2</b>	17,3	<b>155</b>	<b>180</b>
RC	35	68,3	31,0	66	<b>130</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	8	44,2	9,4	42	56
DC	7	29,8	18,8	27	64
SA	10	87,1	32,3	82	<b>140</b>
SD	10	52,0	25,3	46	<b>95</b>
LB	12	<b>156,8</b>	40,8	<b>160</b>	<b>220</b>
RC	32	68,0	36,3	67	<b>130</b>

Tabella 4.V.1: Principali parametri statistici del vanadio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

analizzati. I valori più alti in superficie si hanno nei suoli delle Prealpi su basalti (LB), con concentrazioni di vanadio estremamente elevate, superiori alla concentrazione soglia di contaminazione, previsto dal D.Lgs 152/2006 per le aree residenziali e a verde urbano, sia per il valore di fondo (95° percentile paria a 180 mg/kg) che per il valore mediano (155 mg/kg). Valori ancora elevati si osservano in area prealpina su calcari duri (SA) con mediane di poco superiori al limite (91 mg/kg) e valore di fondo pari a 210 mg/kg. Tutte le restanti unità fisiografiche hanno contenuti in vanadio inferiori, ma con valori di fondo superiori al limite e compresi tra 110 e 133 mg/kg. L'unica unità fisiografica con valore di fondo inferiore alla concentrazione soglia di contaminazione è l'area alpina su basamento cristallino e metamorfico (MA). Negli orizzonti profondi si conferma quanto si osserva in superficie, con concentrazioni di vanadio simili con l'eccezione dell'unità delle alpi su dolomia (DC), fatto che conferma l'origine prevalentemente naturale del vanadio nei suoli di montagna e collina; per i suoli dell'unità delle Prealpi su basalti (LB) il 95° percentile è addirittura superiore e pari a 220 mg/kg, valore di poco inferiore alla concentrazione soglia di contaminazione prevista per le aree industriali (colonna B, 250 mg/kg).

## Raggruppamenti per materiale parentale

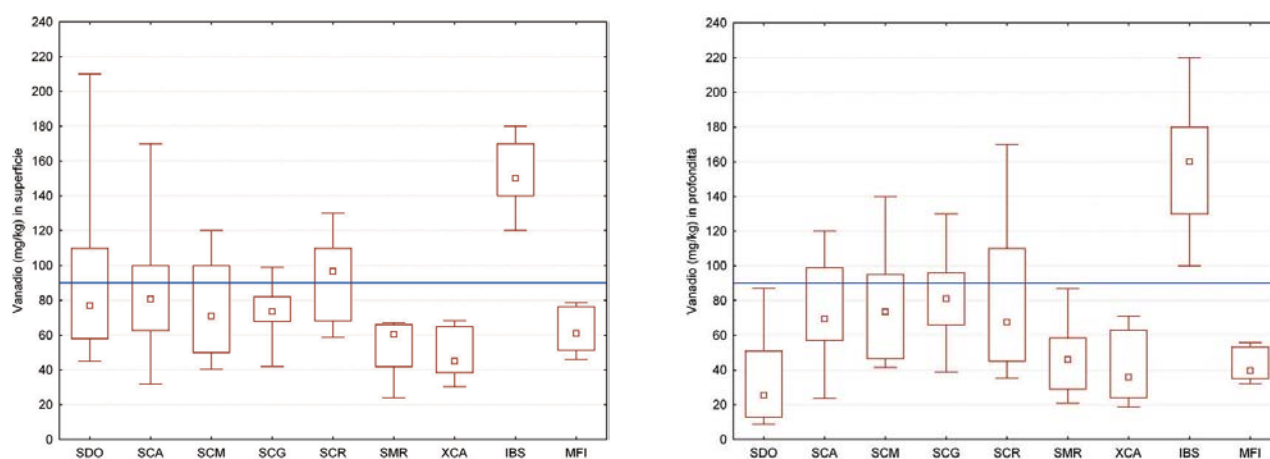


Figura 4.V.8: Contenuto totale di vanadio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	9	<b>98,7</b>	58,8	77	<b>210</b>
Calcari (SCA)	14	87,9	38,5	81	<b>170</b>
Calcari marnosi (SCM)	11	73,5	27,8	71	<b>120</b>
Conglomerati (SCG)	14	73,8	13,8	74	<b>99</b>
Calcareniti (SCR)	6	<b>93,4</b>	26,4	<b>97</b>	<b>130</b>
Marne (SMR)	8	53,5	16,0	61	67
Mat. calcarei misti (XCA)	8	49,5	14,8	45	69
Basalti (IBS)	13	<b>151,5</b>	19,1	<b>150</b>	<b>180</b>
Filladi (MFI)	7	62,1	12,2	61	79

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	8	34,3	27,8	25	87
Calcari (SCA)	10	75,8	31,9	70	<b>120</b>
Calcari marnosi (SCM)	6	78,3	37,0	74	<b>140</b>
Conglomerati (SCG)	12	79,9	25,4	81	<b>130</b>
Calcareniti (SCR)	5	85,6	55,2	68	<b>170</b>
Marne (SMR)	9	47,6	23,0	46	87
Mat. calcarei misti (XCA)	6	41,4	21,1	36	71
Basalti (IBS)	13	<b>154,8</b>	39,7	<b>160</b>	<b>220</b>
Filladi (MFI)	7	42,6	9,0	40	56

Tabella 4.V.2: Principali parametri statistici del vanadio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Prendendo in considerazione i suoli suddivisi in base alla litologia del materiale parentale, i valori più alti negli orizzonti superficiali si osservano nei suoli sviluppati sui basalti (IBS), dove sia il 95° percentile (180 mg/kg) che la mediana (150 mg/kg) superano di gran lunga la concentrazione soglia di contaminazione, prevista dal D.Lgs 152/2006. L'erosione di tali suoli e la successiva rideposizione in pianura ad opera del sistema fluviale dell'Agno-Guà da origine ai suoli più ricchi in vanadio. Concentrazioni ancora alte si trovano sui suoli originatisi da dolomia (SDO), calcari duri (SCA), calcari marnosi (SCM), conglomerati (SCG) e calcareniti (SCR) con mediane comprese tra 71 e 97 mg/kg e valori di fondo, superiori al limite, tra 99 e 210 mg/kg con valori massimi per le dolomie

(SDO) e i calcari duri (SCA). Tutti gli altri materiali parentali danno origine a suoli con contenuti relativamente bassi, con mediane inferiori a 61 mg/kg e valori di fondo inferiori a 80 mg/kg.

Negli orizzonti profondi la situazione è abbastanza simile, con l'eccezione dei suoli su dolomia (SDO), segno di una prevalente origine naturale del metallo, con superamenti del limite di legge per i suoli su basalti (IBS), sia per la mediana (160 mg/kg) che per il 95° percentile (220 mg/kg) e solo per il valore di fondo per i suoli su calcareniti (SCR: 95° percentile pari a 170 mg/kg), su calcari marnosi (SCM: 140 mg/kg), conglomerati (SCG: 130 mg/kg) e calcari duri (SCA: 120 mg/kg). Tutti gli altri raggruppamenti hanno mediane inferiori a 46 mg/kg e valore di fondo inferiori alla concentrazione soglia di contaminazione.

## Pianura

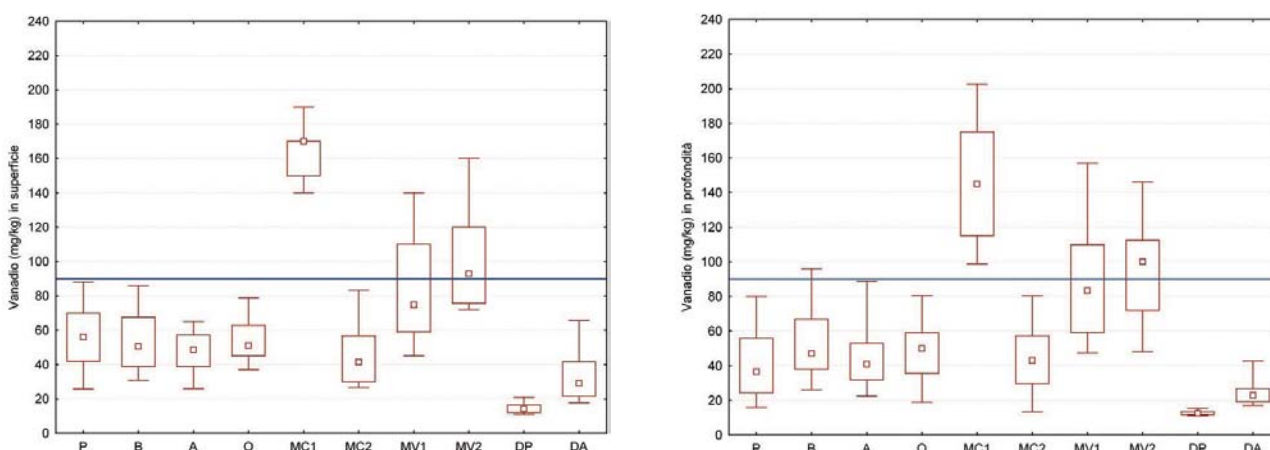


Figura 4.V.9: Contenuto totale di vanadio (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	115	56,8	19,5	56	87
B	87	54,9	20,0	51	86
A	59	47,3	12,3	49	64
O	93	54,5	12,7	51	78
MC1	9	<b>163,3</b>	15,0	<b>170</b>	<b>182</b>
MC2	20	46,6	18,5	42	81
MV1	29	85,1	34,6	75	<b>140</b>
MV2	8	<b>101,2</b>	30,5	<b>93</b>	<b>146</b>
DP	5	14,9	4,0	14	20
DA	20	33,1	15,2	29	61

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
P	114	41,6	21,6	37	80
B	89	53,6	22,6	47	<b>96</b>
A	59	45,1	18,8	41	89
O	95	48,7	17,7	50	80
MC1	6	<b>147,5</b>	43,8	<b>145</b>	<b>203</b>
MC2	20	44,7	22,7	43	80
MV1	27	<b>90,7</b>	37,5	83	<b>157</b>
MV2	8	<b>96,1</b>	37,6	<b>100</b>	<b>146</b>
DP	4	12,9	2,0	13	15
DA	20	25,7	10,3	23	43

Tabella 4.V.3: Principali parametri statistici del vanadio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale

Le elaborazioni dei dati disponibili per il vanadio nell'area di pianura sono state eseguite raggruppandoli secondo 11 unità deposizionali individuate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti al 50.000 ove disponibili). È stata omessa la pianura del Tagliamento in quanto non vi erano abbastanza dati da permettere l'elaborazione statistica. Per tutte le altre unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente sebbene per alcune (MC1, MC2, MV1, MV2, DP e DA) si disponga di meno

di 30 suoli analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo. Negli orizzonti superficiali, campionati entro 50 cm di profondità, si osservano dei superamenti della concentrazione soglia di contaminazione (CSC) del D.Lgs 152/2006 per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale, nell'unità deposizionale delle conoidi pedemontane dell'Astico (MC1, mediana 170 mg/kg, 95° percentile 182 mg/kg) e nelle unità dei sistemi del Leogra-Timonchio e dell'Agno-Guà (MV1, mediana 75 mg/kg, 95° percentile 140 mg/kg; MV2, mediana 93 mg/kg, 95° percentile 146 mg/kg), queste ultime ricche di materiale basaltico ad elevato contenuto di vanadio (IBS, mediana 150 mg/kg). Nelle unità MC1 e MV2 i dati disponibili sono però pochi e non distribuiti uniformemente, pertanto sono necessari ulteriori indagini per definire con maggiore attendibilità i valori di fondo. Nelle unità di Brenta, Piave, Adige, Po e delle conoidi pedemontane calcaree (MC2) i contenuti sono più bassi, con mediane da 42 a 56 mg/kg e 95° percentile da 64 a 87 mg/kg; i valori minimi risultano nelle unità costiere sabbiose (DA e DP).

Negli orizzonti profondi gli andamenti sono simili a quelli osservati in superficie, con superamenti del limite di legge nel valore di fondo per le unità di Astico e Agno-Guà alle quali si aggiunge l'unità del Brenta con un 95° percentile di 96 mg/kg. Le unità di Piave, Adige, Po e delle conoidi calcaree si mantengono al di sotto dei 90 mg/kg e le unità costiere hanno, come in superficie, i contenuti più bassi.

Il contenuto di vanadio varia in funzione delle classi tessiturali: è più alto nelle classi più argillose e più basso in quelle più sabbiose; questa relazione è più evidente all'interno di ciascuna unità deposizionale. Si riporta a titolo d'esempio il grafico box plot realizzato con i dati superficiali dell'unità del Brenta (figura 4.V.10). Non sembra invece esserci nessuna relazione tra il contenuto di vanadio in superficie e l'uso del suolo.

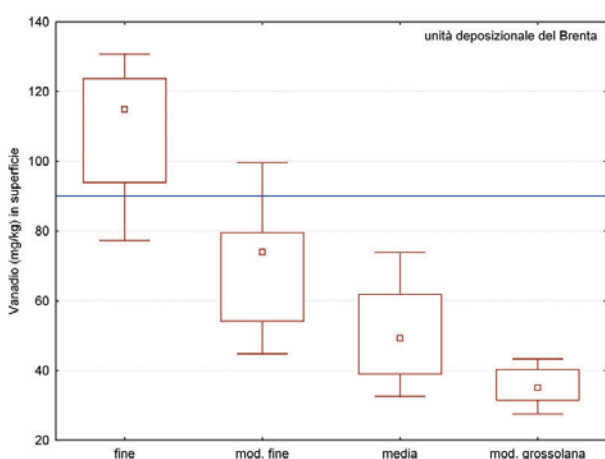


Figura 4.V.10: Unità deposizionale del Brenta: contenuto totale di vanadio (mg/kg) in superficie in base alle classi tessiturali USDA aggregate. Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°)



## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.V.11 mostra il rapporto tra contenuto di vanadio in superficie e in profondità, calcolato sulle mediane per ciascuna unità fisiografica/deposizionale; il rapporto rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. Rispetto ad altri metalli il fattore di arricchimento del vanadio, nei suoli di montagna e collina, è relativamente basso, sempre inferiore a 2 con l'eccezione delle Alpi su dolomia (DC), a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono relativamente bassi e la mobilità del metallo è abbastanza ridotta almeno nelle condizioni di pH più diffuse nei suoli del Veneto. Vale la pena ricordare che non sono disponibili elaborazioni per le unità fisiografiche delle Alpi su litotipi silicatici (DS) dove la presenza di suoli a reazione acida potrebbe favorire la mobilità del vanadio verso gli orizzonti pedologici più profondi come si osserva per altri metalli (es. nichel, cromo e rame).

In pianura non si osservano particolari arricchimenti in superficie: il rapporto si mantiene intorno a 1 per quasi tutte le unità deposizionali, è leggermente superiore solo nel Piave.

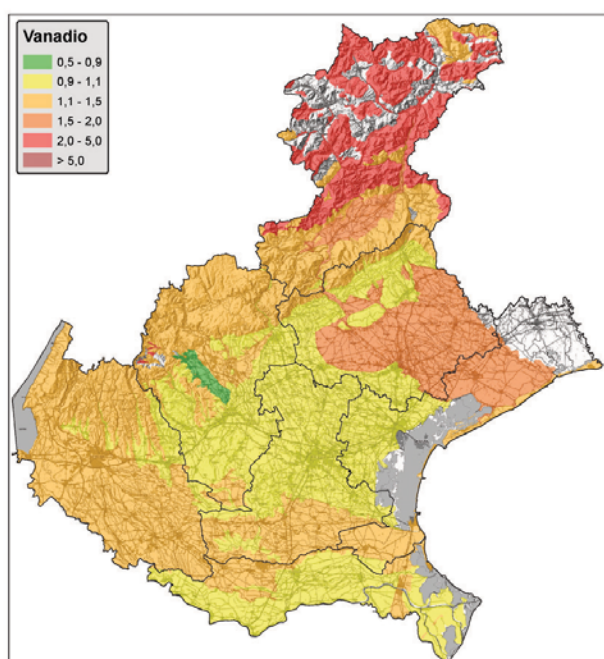


Figura 4.V.11: Rapporto tra il contenuto di vanadio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale

# Zinco

Lo zinco è un microelemento essenziale per l'uomo, gli animali e le piante superiori. Le piante lo assorbono principalmente come catione divalente ( $Zn^{2+}$ ), elemento indispensabile nella formazione di diversi enzimi. Per questo motivo se ne osserva un relativo arricchimento in superficie a causa del processo noto come *plant pumping* (Steinnes, 2009): le radici delle piante lo assorbono da uno strato di terreno dello spessore di alcune decine di centimetri, a profondità variabile a seconda della tipologia della pianta, e lo riconsegnano al suolo sulla superficie a causa della ricaduta di parte o della totalità della pianta al termine del ciclo vitale o produttivo; i successivi processi di redistribuzione lungo il profilo del suolo sono molto lenti e dipendono dalla solubilità dell'elemento, dal trasporto

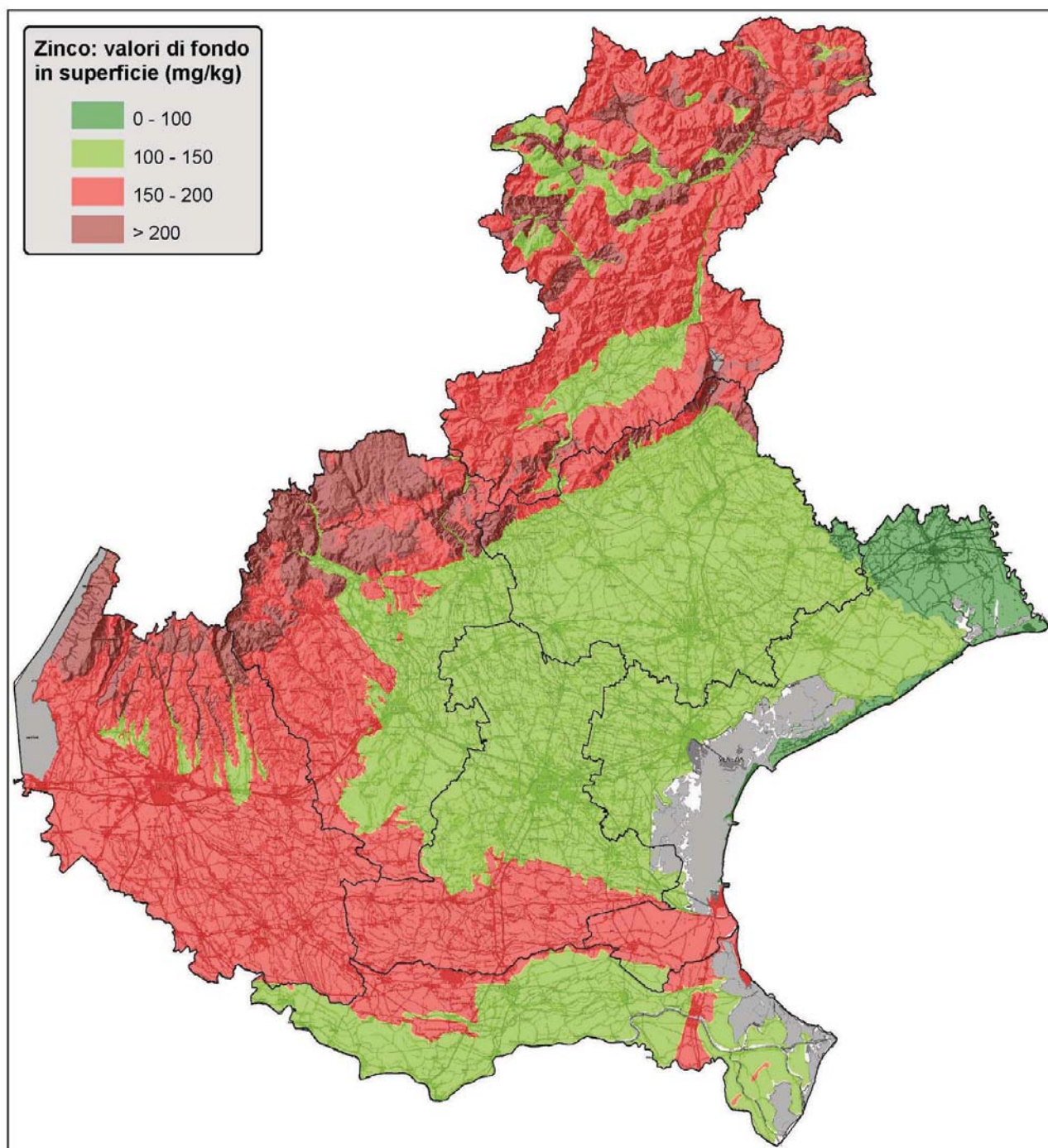


Figura 4.Zn.1: Valori di fondo (95° percentile) dello zinco in superficie nei suoli del Veneto

fisico operato dalla fauna del suolo e dal dilavamento delle particelle minerali.

Le colture più sensibili alla carenza di zinco sono il mais, il sorgo, i legumi, la vite e gli alberi da frutto, soprattutto il pesco. Pur non essendo considerato particolarmente fitotossico, tale situazione si verifica in un range di valori compreso tra 100 e 500 mg/kg (Kabata - Pendias e Pendias, 2001), comunemente raggiunto in molti suoli.

Nelle rocce vulcaniche il contenuto varia da 40 mg/kg nei graniti a 100 mg/kg nei basalti; nelle rocce sedimentarie si osservano valori molto diversi in base alla tipologia di sedimento: nei sedimenti argillosi e nelle marne si riscontrano valori compresi tra 80 e 120 mg/kg mentre le arenarie, i calcari e le dolomie hanno valori nettamente inferiori compresi tra 10 e 30 mg/kg (Alloway, 1995).

Nei suoli i valori più comuni variano tra 17 e 125 mg/kg (Kabata - Pendias e Pendias, 2001). Il contenuto totale dell'elemento è spesso legato al materiale di partenza sebbene contenuti molto alti (superiori a 150 mg/kg) siano spesso dovuti ad apporti antropici (Alloway, 1995). Le principali fonti di apporto di zinco al suolo sono le miniere per

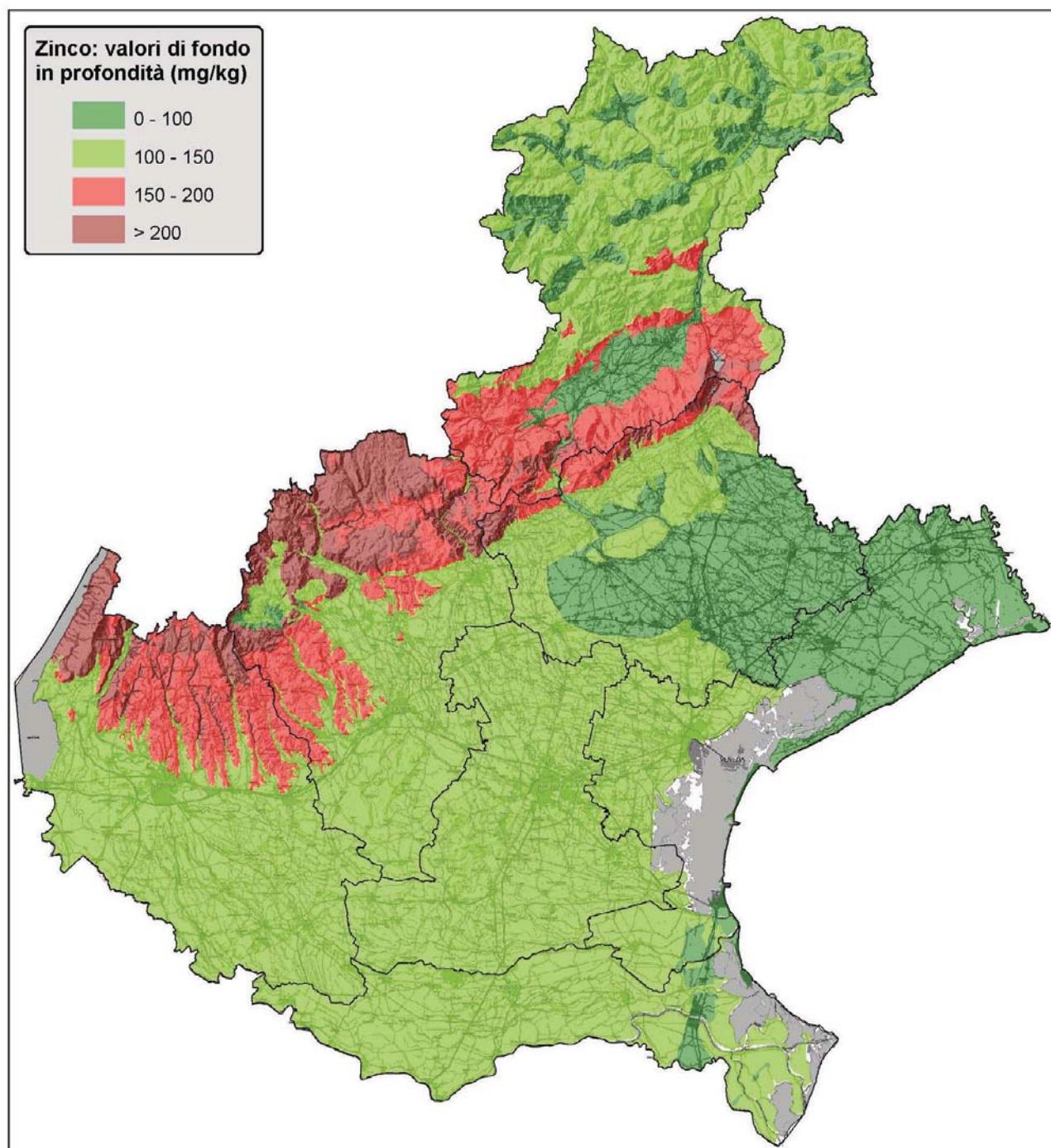


Figura 4.Zn.2: Valori di fondo (95° percentile) dello zinco in profondità nei suoli del Veneto

l'estrazione di metalli, le industrie che li trattano (galvaniche, fonderie, produzione di batterie, ecc.) e le emissioni generate dal traffico stradale; per i suoli agricoli fonti importanti sono le deiezioni zootecniche, in quanto lo zinco è usato come integratore alimentare per il bestiame, i fanghi di depurazione, il compost, i fertilizzanti e i pesticidi. Tutti i fertilizzanti, minerali e organici, e gli ammendanti contengono zinco, spesso come impurezza, così come molti fungicidi comunemente usati per la lotta fitosanitaria.

Lo zinco è considerato abbastanza mobile nel suolo sebbene, rispetto al contenuto totale, la concentrazione dell'elemento nella soluzione circolante del suolo sia molto bassa (Alloway, 1995). Il contenuto totale può essere suddiviso in tre frazioni: ioni liberi e complessi zinco-organici nella soluzione del suolo, zinco adsorbito e scambiabile nella frazione colloidale e infine minerali secondari e complessi insolubili nella fase solida del suolo. La distribuzione dello zinco nelle diverse forme dipende dalla concentrazione degli ioni  $Zn^{2+}$  in soluzione, dalla tipologia del complesso di scambio, dalla concentrazione dei complessi organici e infine dal pH e dal potenziale redox del suolo.

La concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) dal D.Lgs 152/2006 (e s.m.i.), di seguito chiamato "limite di legge", è di 150 mg/kg, per i siti ad uso commerciale/industriale (colonna B) è di 1500 mg/kg, mentre lo spandimento di fanghi di depurazione è consentito sui suoli agricoli solo se questi contengono meno di 300 mg/kg (D.Lgs 99/1992).

## Relazione tra zinco, caratteri del suolo e altri metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

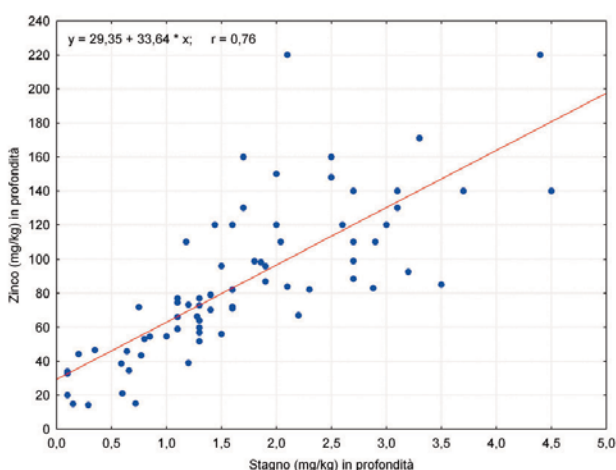


Figura 4.Zn.3: Correlazione tra contenuto totale di zinco e stagno negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

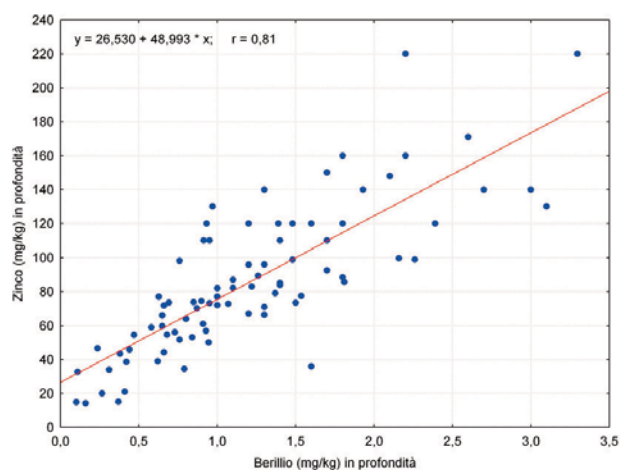


Figura 4.Zn.4: Correlazione tra contenuto totale di zinco e di berillio negli orizzonti profondi dei suoli montani e collinari

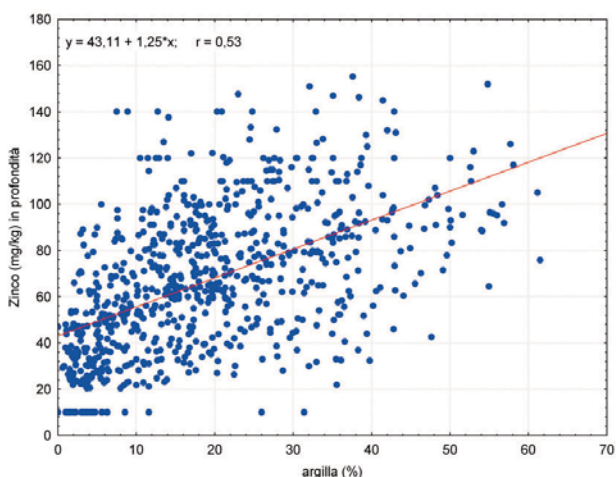


Figura 4.Zn.5: Correlazione tra contenuto totale di zinco e argilla negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

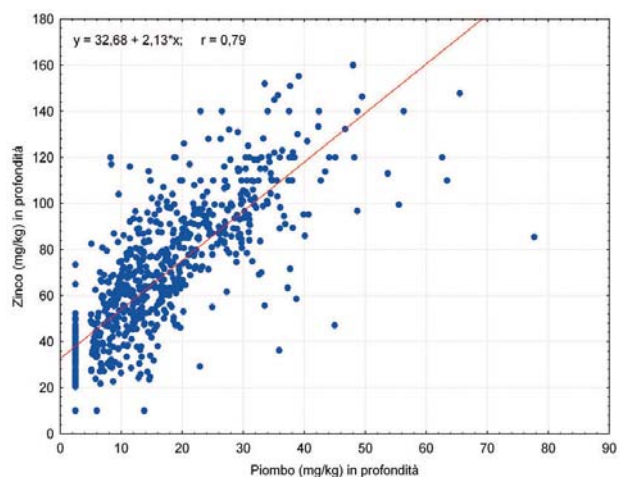


Figura 4.Zn.6: Correlazione tra contenuto totale di zinco e di piombo negli orizzonti profondi dei suoli di pianura

Utilizzando i dati disponibili per i suoli del Veneto è stata verificata l'esistenza di associazioni tra lo zinco e i parametri principali del suolo - come il contenuto di argilla, sabbia, carbonio organico, il calcare totale e il pH - e tra lo zinco e gli altri metalli, attraverso l'analisi della correlazione e della regressione.

Il contenuto in zinco nei suoli montani mostra, sia negli orizzonti superficiali che in quelli sottosuperficiali, correlazioni statisticamente significative con il contenuto in argilla (coefficiente di correlazione  $r=0,23$  in superficie e  $r=0,37$ , in profondità, per il livello di probabilità  $p<0,01$ ). Nei suoli di pianura questo legame viene confermato in profondità (campioni prelevati al di sotto dei 70 cm), risultando più forte, ( $r=0,53$  significativo per  $p<0,01$ , figura 4.Zn.5) mentre la relazione in superficie (campioni prelevati ad una profondità tra 0 e 50 cm) è più debole perché "mascherata" dagli apporti antropici che in pianura sono notevoli. Per quanto riguarda la sostanza organica non si osservano correlazioni significative né nei suoli di pianura né in quelli di montagna, sia in superficie che in profondità. Forti sono invece le relazioni tra zinco e altri metalli, in particolar modo in profondità, dove la concentrazione del metallo non è influenzata dagli apporti antropici; nell'area montana esistono relazioni significative molto forti con berillio ( $r = 0,81$ , figura 4.Zn.4), stagno ( $r = 0,76$ , figura 4.Zn.3), vanadio ( $r = 0,63$ ) e cobalto ( $r = 0,60$ ) mentre in pianura con piombo ( $r=0,79$ , figura 4.Zn.6), rame ( $r=0,74$ , figura 4.Cu.5), berillio ( $r=0,77$ ), cobalto ( $r=0,70$ , figura 4.Co.6), stagno ( $r=0,69$ , figura 4.Sn.4), vanadio ( $r=0,64$ ).

## Montagna e collina

### Unità fisiografiche

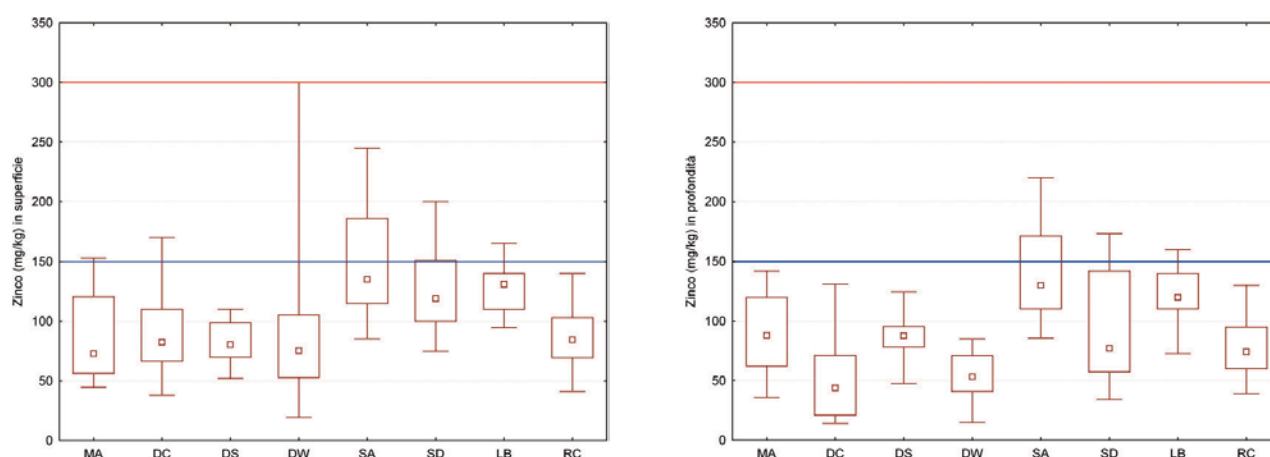


Figura 4.Zn.7: Contenuto totale di zinco (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	24	85,9	39,4	73	<b>153</b>
DC	15	92,2	35,7	82	<b>170</b>
DS	22	81,6	19,8	80	110
DW	16	88,4	64,5	75	<b>300</b>
SA	26	149,0	49,4	135	<b>245</b>
SD	48	126,5	37,7	119	<b>200</b>
LB	16	128,2	21,8	131	<b>165</b>
RC	74	87,6	28,9	85	140

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
MA	24	90,4	36,9	88	142
DC	14	54,0	39,2	44	131
DS	20	85,9	20,5	88	125
DW	14	54,4	20,1	53	85
SA	21	142,6	52,5	130	<b>220</b>
SD	35	90,7	45,1	77	<b>173</b>
LB	14	120,1	24,7	120	<b>160</b>
RC	48	80,1	25,1	74	130

Tabella 4.Zn.1: Principali parametri statistici dello zinco in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

Unità fisiografiche: MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline

In tutte le 8 unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare, ottenute dall'elaborazione della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000, è disponibile un numero di dati sufficiente per l'elaborazione statistica, sebbene solo per l'area prealpina su calcari marnosi (SD) e per le colline (RC) siano disponibili più di 30 campioni, come consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo (figura 4.Zn.7 e tabella 4.Zn.1). In superficie, ovvero nel primo orizzonte pedologico campionato, di spessore variabile ma comunque sempre inferiore a 20-30 cm, si osservano, con riferimento al 95° percentile, diversi superamenti del limite (D.Lgs. 152/2006). Soltanto due unità presentano valori di fondo inferiori a quelli previsti dalla normativa: la porzione silicatica dell'area dolomitica (DS) e le aree collinari (RC). I valori massimi (300 mg/kg) si osservano in area dolomitica dove prevale la formazione di Werfen (DW) e potrebbero essere legati alle deiezioni zootecniche degli animali al pascolo. Anche i superamenti riscontrati in altre unità fisiografiche (MA e DC) sembrano legati alla gestione del suolo: come già detto nella premessa, l'elevata concentrazione di zinco nelle deiezioni è legata al diffuso utilizzo in zootecnia di tale elemento come integratore alimentare con concentrazioni negli alimenti pari a circa 100 mg/kg e tasso di assimilazione da parte degli animali molto basso. Il fatto che i suoli montani non siano di norma lavorati produce un accumulo del metallo nei primi centimetri di suolo, fenomeno che non si osserva in pianura dove le lavorazioni che si spingono generalmente ad una profondità di 40-50 cm tendono a "diluire" in tale spessore gli apporti sulla superficie del suolo.

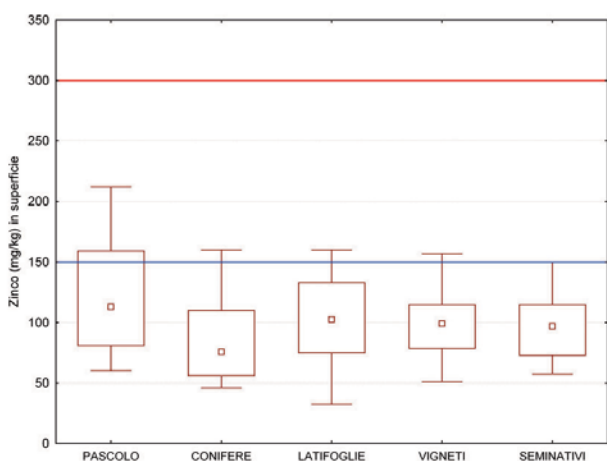


Figura 4.Zn.8: Contenuto totale di zinco in superficie nei suoli montani e collinari suddiviso in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

Il contributo dei pascoli è confermato dalla figura 4.Zn.8 che suddivide le osservazioni disponibili in base all'uso del suolo: i pascoli presentano i valori più alti sia per le mediane che per il 95° percentile (212 mg/kg) rispetto al bosco, ai seminativi e ai vigneti. I valori più bassi osservabili sui vigneti e i seminativi non devono ingannare in quanto in questi suoli le deposizioni sulla superficie, comunque notevoli, sono diluite attraverso il rimescolamento operato sull'orizzonte lavorato.

Le mediane molto alte per le zone prealpine su calcari duri (SA, 135 mg/kg) e i bassi Lessini su vulcaniti (LB, 131 mg/kg), confermate anche in profondità, evidenziano invece una elevata dotazione naturale di questi suoli.

In generale in profondità le concentrazioni diminuiscono nettamente e i superamenti del limite tabellare sono limitati alle unità fisiografiche SA, SD e LB per il 95° percentile, mentre le mediane rimangono alte, come avviene in superficie, per le unità in Prealpi su calcari duri (SA, 130 mg/kg) e i bassi Lessini su basalti (LB, 120 mg/kg).

Nell'unità del basamento cristallino (MA), dove prevalgono suoli su litotipi silicatici, si osservano mediane più alte in profondità che in superficie, molto probabilmente a causa della maggior mobilità dell'elemento in ambiente fortemente acido.

## Raggruppamenti per materiale parentale

Prendendo in considerazione i suoli delle aree montane e collinari, suddivisi in base alla litologia del materiale parentale, si può osservare che in superficie i valori più alti si trovano nei suoli sviluppati sui calcari (SCA), dove il 95° percentile (245 mg/kg) supera il limite di legge e la mediana presenta valori prossimi al limite (140 mg/kg), e nei basalti (IBS: 165 e 130 mg/kg rispettivamente); i valori in assoluto più alti si osservano nella formazione di Werfen su suoli utilizzati a pascolo (WER: 300 mg/kg). Anche i superamenti per il 95° percentile osservabili in altri raggruppamenti (dolomie - SDO, calcari marnosi - SCM, marne - SMR, filladi - MFI e parent material misti calcarei - XCA) sembrano più legati al pascolo che ad una alta dotazione naturale perché, a differenza di calcari e basalti, le mediane rimangono abbastanza basse. In profondità nessuna mediana supera il limite tabellare mentre si osservano superamenti per il 95° percentile per i calcari duri (SCA, 220 mg/kg), i calcari marnosi (SCM, 175 mg/kg), i materiali fluviali e glaciali calcarei (XCA, 163 mg/kg) e i basalti (IBS, 160 mg/kg). Anche in profondità si conferma che i litotipi più ricchi in zinco sono i calcari grigi (SCA) e i basalti (IBS) sebbene per i primi, caratterizzati da suoli molto sottili, i dati dell'orizzonte profondo si riferiscono a strati posti a poche decine di centimetri dalla superficie e quindi a orizzonti molto spesso ancora influenzati dall'attività antropica (in questo caso principalmente il pascolo). Per le filladi (MFI) è interessante osservare che i valori più alti si trovano in profondità (mediana 110 mg/kg contro 76 mg/kg in superficie), probabilmente per la maggior solubilità dell'elemento nell'ambiente acido tipico dei suoli su questi substrati, che favorisce la mobilità dei metalli verso gli strati più profondi.

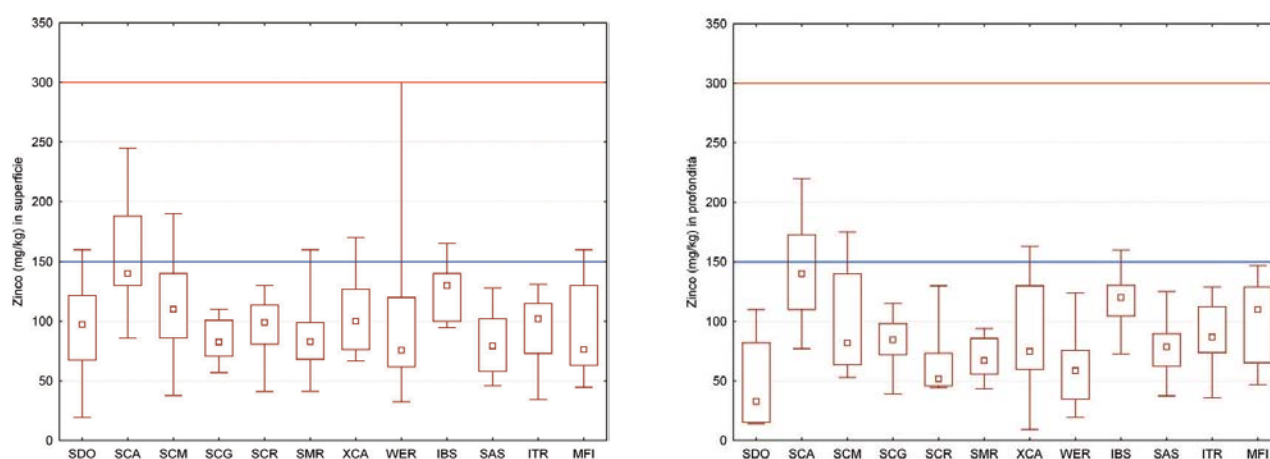


Figura 4.Zn.9: Contenuto totale di zinco (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs. 99/1992

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	16	93,2	39,7	98	<b>160</b>
Calcari (SCA)	29	<b>156,2</b>	45,4	140	<b>245</b>
Calcari marnosi (SCM)	25	113,3	42,6	110	<b>190</b>
Conglomerati (SCG)	16	86,2	16,4	83	110
Calcareniti (SCR)	8	94,7	27,8	99	130
Marne (SMR)	18	86,8	30,2	83	<b>160</b>
Mat. calcarei misti (XCA)	23	106,7	34,6	100	<b>170</b>
Form. di Werfen (WER)	11	108,8	82,1	76	<b>300</b>
Basalti (IBS)	18	126,8	21,5	130	<b>165</b>
Arenarie silicatiche (SAS)	30	79,9	25,4	79	128
Trachiti (ITR)	21	91,1	33,2	102	131
Filladi (MFI)	17	92,9	40,1	76	<b>160</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Dolomia (SDO)	11	49,6	36,5	33	110
Calcari (SCA)	21	145,2	53,4	140	<b>220</b>
Calcari marnosi (SCM)	17	99,7	41,1	82	<b>175</b>
Conglomerati (SCG)	14	83,3	20,8	84	115
Calcareniti (SCR)	7	64,0	30,8	52	130
Marne (SMR)	12	68,8	16,3	67	94
Mat. calcarei misti (XCA)	18	86,6	44,5	75	<b>163</b>
Form. di Werfen (WER)	10	60,1	31,6	59	124
Basalti (IBS)	16	117,2	24,4	120	<b>160</b>
Arenarie silicatiche (SAS)	29	76,8	23,8	79	125
Trachiti (ITR)	12	89,8	26,7	87	129
Filladi (MFI)	17	100,9	33,6	110	147

Tabella 4.Zn.2: Principali parametri statistici dello zinco in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei raggruppamenti per materiale parentale identificati per l'area montana e collinare; dati espressi in mg/kg

## Pianura

I dati disponibili per l'area di pianura sono stati elaborati raggruppandoli in 11 unità deposizionali identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (e successivi approfondimenti in scala 1:50.000, dove disponibili). Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati, sebbene per alcune (T, MC1, MV2 e DP) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4.Zn.10 e tabella 4.Zn.3). In generale nei suoli di pianura si notano, per lo zinco, valori più elevati in superficie che in profondità, per effetto dell'arricchimento dovuto all'apporto di fertilizzanti organici e minerali oltre che all'effetto di *plant pumping*. In superficie, perciò nell'orizzonte superficiale lavorato, campionato tra 0 e 50 cm, si osservano dei superamenti dei limiti di legge del D.Lgs. 152/2006 per il 95° percentile, in particolare nell'unità deposizionale dell'Adige (A, 155 mg/kg), nel costiero meridionale (DA, 181 mg/kg) e nelle conoidi del sistema Leogra-Timonchio e dell'Agno-Guà (MV1, 200 mg/kg e MV2, 164 mg/kg), ma mai nei valori medi e mediani.

I valori in superficie possono essere messi in relazione con i principali usi agricoli del suolo (figura 4.Zn.11): i valori mediamente più alti si trovano dove vengono coltivate le orticole in pieno campo, particolarmente presenti nell'area costiera meridionale (DA), che spesso sono trattate con fungicidi contenenti zinco e concimate con fertilizzanti

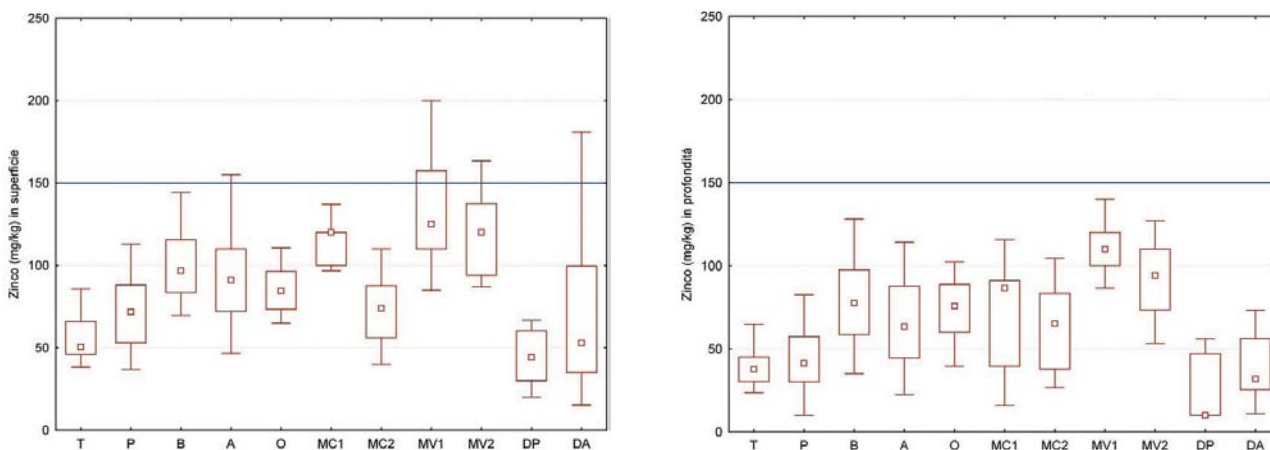


Figura 4.Zn.10: Contenuto totale di zinco (mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	22	55,5	15,7	51	86
P	240	73,1	25,3	72	113
B	351	101,0	23,8	97	144
A	175	94,6	34,4	91	<b>155</b>
O	98	85,8	15,5	84	111
MC1	14	114,4	16,4	120	137
MC2	41	73,2	23,5	74	110
MV1	30	133,1	34,5	125	<b>200</b>
MV2	14	118,0	27,5	120	<b>164</b>
DP	9	43,6	18,5	44	67
DA	28	76,2	55,5	53	<b>181</b>

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	22	40,6	13,4	38	65
P	150	43,9	22,1	41	83
B	275	78,7	28,8	78	128
A	136	64,9	28,9	63	114
O	98	74,8	20,4	76	104
MC1	9	71,2	38,4	87	116
MC2	30	63,6	28,9	65	105
MV1	27	114,9	19,4	110	140
MV2	14	92,8	27,3	94	127
DP	9	24,0	21,4	10	56
DA	23	40,7	21,7	32	73

Tabella 4.Zn.3: Principali parametri statistici dello zinco in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali identificate per l'area di pianura; dati espressi in mg/kg

Unità deposizionali: T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; A= Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2= conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2= depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale



organici; i valori più bassi sono nei suoli a vigneto che si distinguono statisticamente (test di Kruskal Wallis) dagli altri gruppi di uso del suolo. In profondità, ovvero nel primo orizzonte al di sotto dei 70 cm, non si osservano superamenti dei limiti di legge; i depositi del sistema Leogra-Timonchio (MV1, mediana di 110 mg/kg), e quelli dell'Agno-Guà (MV2, mediana di 94 mg/kg) hanno i valori più alti rispetto alle altre unità deposizionali; questi dati sono in linea con quelli riscontrati nell'ambiente montano sui basalti (IBS, mediana 120 mg/kg), rocce da cui hanno origine questi sedimenti; il minor contenuto nella parte a valle si spiega con un effetto di diluizione dovuto all'apporto di materiali calcarei. Si distinguono per i valori più bassi le unità del Tagliamento (T, mediana 38 mg/kg) e del Piave (P, mediana 41 mg/kg), i cui sedimenti sono principalmente carbonatici, e le aree costiere (DP e DA, mediana rispettivamente di 10 e 32 mg/kg) caratterizzate da tessiture sabbiose. Come si nota nella figura 4.Zn.12 lo zinco si trova in contenuto maggiore negli orizzonti a tessitura più argillosa e va diminuendo al diminuire del contenuto di argilla.

All'interno dell'unità dell'Adige (figura 4.Zn.13 e 4.Zn.14) si osservano delle differenze nel contenuto di zinco negli ambienti che possono essere distinti sulla base della carta dei suoli del Veneto (province di suoli, L2); in particolare si notano, in profondità, valori più alti nella pianura recente (BR), dove si ha una cospicua presenza di suoli con tessiture fini e organici, rispetto a quella antica (alta pianura - AA e bassa pianura - BA).

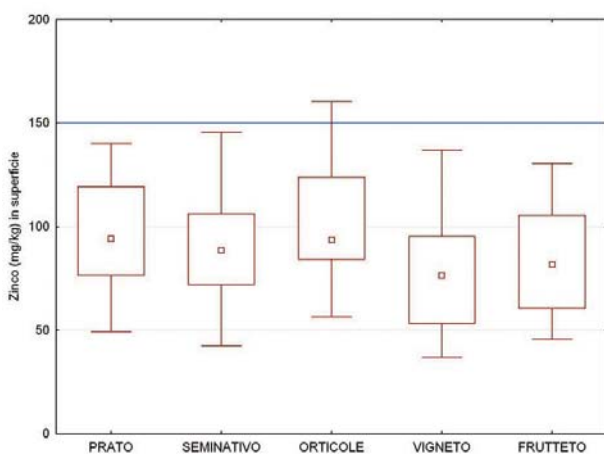


Figura 4.Zn.11: Contenuto totale di zinco (mg/kg) in superficie nei suoli di pianura suddivisi in base all'uso. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

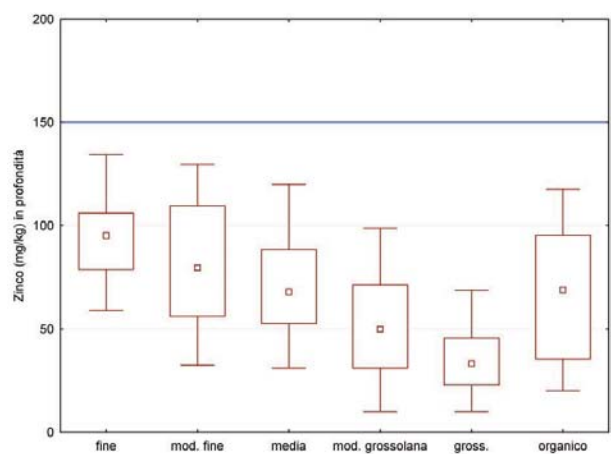


Figura 4.Zn.12: Contenuto totale di zinco (mg/kg) in profondità nei suoli di pianura in base alle classi tessiture USDA aggregate: Fine= A, AS, AL; Mod. fine= FSA, FA, FLA; Media= F, FL, L; Mod. grossolana= FS; Grossolana= SF, S; Organico= orizzonti ricchi in sostanza organica. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

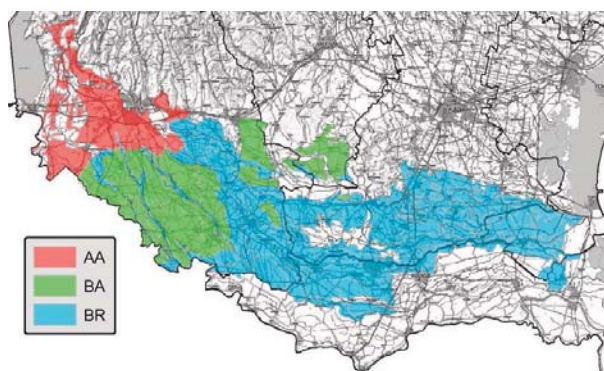


Figura 4.Zn.13: Unità deposizionale dell'Adige: suddivisione nelle tre province di suolo della carta dei suoli del Veneto. AA= alta pianura antica; BA= bassa pianura antica; BR= bassa pianura recente

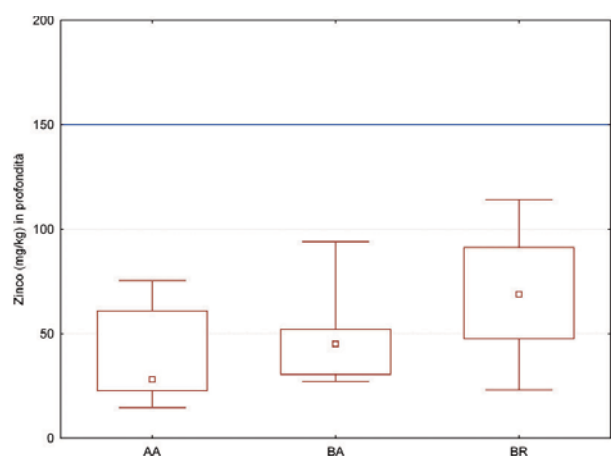


Figura 4.Zn.14: Contenuto totale di zinco (mg/kg) in profondità nell'unità dell'Adige in base alle province di suolo (L2) della carta dei suoli del Veneto. AA= alta pianura antica; BA= bassa pianura antica; BR= bassa pianura recente. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs. 152/2006

## Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Zn.15 evidenzia il rapporto tra contenuto dello zinco in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane su ogni unità fisiografica/deposizionale; il rapporto rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. Valori del rapporto superiori a 2-3 sono spesso significativi di apporti antropici anche se in particolari ambienti e usi del suolo (in particolare il bosco) possono manifestarsi arricchimenti anche per fattori naturali.

L'unità fisiografica che presenta valori più alti in profondità rispetto alla superficie (in verde), si trova soltanto in area montana su litotipi silicatici (MA – Alpi del basamento cristallino e metamorfico) dove la mobilità del metallo aumenta a causa della reazione acida dei suoli. Nelle restanti aree montane l'arricchimento in superficie è spesso superiore al 50% (fattore di arricchimento maggiore di 1,5) in particolar modo dove sono più diffusi i pascoli e i suoli presentano reazione alcalina e sono assenti processi di lisciviazione delle argille che contribuiscono a traslocare in profondità lo zinco.

In pianura il rapporto tra contenuto in superficie e in profondità è sempre superiore a 1 per lo più in conseguenza dell'arricchimento nei suoli coltivati attraverso fertilizzanti e antiparassitari; i maggiori incrementi in superficie si osservano nelle unità costiere (DA e in misura minore DP) e nelle unità del Piave nelle quali il contenuto naturale è più basso e pertanto l'apporto antropico ha, percentualmente, un'incidenza maggiore.

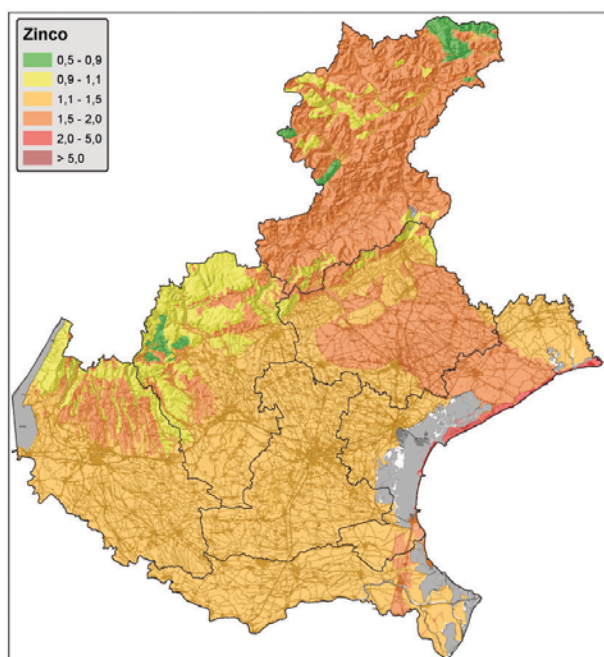


Figura 4.Zn.15: Rapporto tra il contenuto di zinco in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale

# 5

## Valori di fondo nelle unità fisiografiche e deposizionali del Veneto



Nella tabella 5.1 vengono riportati i valori di fondo per ogni metallo e metalloide definiti in ognuna delle 20 unità fisiografiche e deposizionali. Per una semplificazione a livello operativo, per ogni metallo e metalloide si è scelto di fornire un unico valore per ciascuna unità, corrispondente al valore più elevato tra il fondo naturale-antropico e quello pedo-geochimico. I due valori non sono stati tenuti separati, a differenza di quanto presentato nel capitolo 4, perché spesso nelle determinazioni dei metalli, sia per la normativa sulle terre e rocce da scavo sia in quella sulle bonifiche, non è presente la differenza tra i due valori fondo e lo spessore minimo di campionamento è il metro. In tale spessore quindi i massimi riscontrabili, in assenza di contaminazione puntuale, possono raggiungere il valore massimo trovato alle due profondità qui indagate.

Si ricorda inoltre, come già ribadito nel capitolo 3, che i valori di fondo proposti nel presente volume sono riferiti alla sola frazione fine inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro. Per ottenere il valore riferito, come previsto dal D.Lgs. n. 152/2006, alla totalità dei materiali secchi comprensiva anche della frazione inferiore a 2 cm dello scheletro, è sufficiente eseguire il calcolo a partire dalle percentuali di terra fine e scheletro determinate localmente.

È evidente che considerare anche lo scheletro nella determinazione del valore di fondo comporta una riduzione delle concentrazioni, rispetto a quelle calcolate sulla terra fine (inferiore a 2 mm) tanto maggiore quanto più scheletro, con dimensioni comprese tra 2 mm e 2 cm, è presente.

I metalli per i quali non si osserva nessun superamento delle concentrazioni soglia di contaminazione in nessuna unità fisiografica/deposizionale sono antimonio, mercurio e selenio.

Per il rame si ha un unico superamento nell'unità del Piave a causa della diffusione del vigneto. Anche per il cadmio superamenti si verificano solo in area prealpina su calcari duri anche se valori prossimi al limite si osservano sempre in Prealpi su suoli sviluppati su calcari marnosi.

Il piombo presenta valori superiori al limite solo in area prealpina, sia su calcari duri che marnosi, e nelle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1).

Arsenico, berillio, cobalto, cromo, nichel, vanadio e zinco superano la concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale in numerose unità, coinvolgendo una superficie significativa del territorio regionale; solo per l'arsenico nell'unità dell'Adige il valore di fondo corrisponde alla concentrazione soglia di contaminazione definito per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B).

Discorso a parte merita lo stagno che in tutte le unità fisiografiche e deposizionali del Veneto presenta valori di fondo superiori al limite, con valori massimi pari a oltre 7 volte il limite nel bacino del Brenta. Per quanto riguarda il limite previsto per lo stagno dal D.Lgs. 152/2006 per le aree a verde pubblico, privato e residenziale è evidente l'incongruità rispetto a quella che è la dotazione naturale dei suoli del Veneto e si rimanda al capitolo specifico per una trattazione di maggior dettaglio.

Le aree con il maggior numero di superamenti sono le Prealpi su basalti in area montana e i depositi fluviali del sistema Agno-Guà in pianura, che ricevono sedimenti proprio dall'alterazione dei basalti; in questi suoli zinco, nichel, cromo, cobalto, arsenico, stagno e vanadio presentano valori di fondo nettamente superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione. In pianura nelle unità del Po, Adige e Brenta sono numerosi i valori di fondo superiori al limite mentre all'estremo opposto troviamo il Tagliamento che non presenta nessun superamento, sebbene non

siano disponibili dati per stagno, berillio e vanadio, e il Piave che presenta superamenti solo per il rame, per i motivi sopra ricordati, e per lo stagno.

Significativi, in termini di superficie coinvolta e per la pericolosità dell'elemento, sono i superamenti del limite per l'arsenico nei depositi di Adige, Po e Brenta. In montagna l'unità che presenta il minor numero di superamenti è l'area alpina dove affiora il basamento cristallino e metamorfico (MA), dove solo lo zinco supera i limiti di colonna A. Per varie unità fisiografiche di montagna/collina e alcune di pianura, dove il numero di osservazioni è più basso (indicate con l'asterisco nella tabella 5.1) o vi è una distribuzione non omogenea nell'unità, i valori di fondo determinati saranno oggetto di ulteriori approfondimenti e pertanto potranno subire in futuro modifiche.

Unità fisiografiche/deposizionali	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA)	3,6*	17*	1,1*	0,58*	20*	67*	0,41*	53*	90*	52*	nd	Nd	79*	<b>153*</b>
Alpi su dolomia (DC)	2,4*	<b>27*</b>	1,4*	1,70*	<b>31*</b>	88*	0,22*	87*	96*	79*	0,56*	<b>3,0*</b>	<b>110*</b>	<b>170*</b>
Alpi su litotipi silicatici (DS)	2,0*	17*	Nd	0,66*	<b>32*</b>	73*	0,34*	40*	63*	76*	Nd	Nd	Nd	125*
Alpi su formazione di Werfen (DW)	2,5*	<b>31*</b>	Nd	0,25*	<b>22*</b>	98*	0,89*	47*	99*	30*	Nd	Nd	Nd	<b>300*</b>
Prealpi su calcari duri (SA)	3,3*	<b>27*</b>	<b>3,3*</b>	<b>3,40*</b>	<b>39*</b>	130*	0,45*	81*	<b>130*</b>	76*	1,31*	<b>5,6*</b>	<b>210*</b>	<b>245*</b>
Prealpi su calcari marnosi (SD)	1,8	<b>23</b>	<b>2,3*</b>	1,98	<b>33</b>	<b>164</b>	0,29*	<b>173</b>	<b>126</b>	89*	0,81*	<b>2,7*</b>	<b>120*</b>	<b>200</b>
Prealpi su basalti (LB)	1,1*	15*	<b>2,4*</b>	0,25*	<b>79*</b>	<b>260*</b>	0,14*	<b>190*</b>	48*	94*	0,62*	<b>3,0*</b>	<b>220*</b>	<b>165*</b>
Colline (RC)	2,0	<b>22</b>	<b>3,0</b>	1,00	<b>32</b>	140	0,22	88	47	109	0,61	<b>3,5</b>	<b>130</b>	140
Fondovalle alpini e prealpini (FON)	2,2**	<b>24**</b>	1,9**	0,81**	<b>29**</b>	75**	0,44**	46**	81**	61**	0,93**	<b>2,8**</b>	<b>180**</b>	138**
Tagliamento (T)	nd	14*	nd	0,62*	12*	67*	0,09*	42*	33*	44*	nd	nd	nd	86*
Piave (P)	1,0	13	1,7	0,64	15	61	0,26	52	36	<b>186</b>	0,50	<b>4,0</b>	87	113
Brenta (B)	2,4	<b>45</b>	<b>2,3</b>	0,95	16	64	0,67	38	54	110	0,31	<b>7,8</b>	<b>96</b>	144
Adige (A)	1,5	<b>50</b>	1,4	1,17	<b>20</b>	141	0,32	<b>125</b>	46	79	1,00	<b>3,7</b>	89	<b>155</b>
Po (O)	1,4	<b>31</b>	1,6	0,60	<b>20</b>	<b>153</b>	0,08	<b>130</b>	35	63	0,90	<b>3,4</b>	80	111
Conoidi dell'Astico (MC1)	2,0*	<b>21*</b>	<b>2,1*</b>	0,66*	<b>23*</b>	83*	0,31*	64*	61*	103*	0,40*	<b>4,4*</b>	<b>203*</b>	137*
Conoidi pedemontane calcaree (MC2)	0,8*	<b>23</b>	1,6*	0,86	16	76	0,26	56	45	114	0,40*	<b>3,4*</b>	81*	110
Conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1)	2,8*	<b>26</b>	1,7*	0,86	<b>35</b>	<b>153</b>	0,16*	<b>120</b>	<b>106</b>	86	0,44*	<b>6,4*</b>	<b>157*</b>	<b>200</b>
Depositi fluviali del sistema Agno-Guà (MV2)	1,6*	<b>41*</b>	1,5*	0,59*	<b>51*</b>	<b>190*</b>	0,10*	<b>161*</b>	56*	66*	0,72*	<b>2,9*</b>	<b>146*</b>	<b>164*</b>
Costiero nord-orientale (DP)	0,8*	12*	0,2*	0,25*	5*	19*	0,85*	8*	51*	58*	0,10*	<b>5,7*</b>	20*	67*
Costiero meridionale (DA)	1,2*	<b>23*</b>	0,9*	0,25*	14*	89*	0,13*	83*	56*	54*	0,68*	<b>5,8*</b>	61*	<b>181*</b>

Tabella 5.1: Valori di fondo, espressi mg/kg, nelle unità fisiografiche e deposizionali del Veneto, in rosso i valori maggiori o uguali alle concentrazioni soglia di contaminazione previsti per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) del D.Lgs. 152/2006; i valori sono riferiti alla frazione inferiore ai 2 mm senza considerare lo scheletro. \* numero campioni per la determinazione del valore di fondo inferiore a 30, quantità consigliata dalla norma ISO 19258 (2005); \*\* metodologia per il calcolo dei valori di fondo diversa rispetto alle altre unità fisiografiche/deposizionali, per dettagli vedi box a pag. 165

Occorre ribadire che i valori di fondo riportati in tabella 5.1 non possono essere considerati definitivi in quanto per molte unità fisiografiche e deposizionali il numero di dati è ancora basso sia in relazione a quanto proposto dalla norma ISO 19258 del 2005, che consiglia almeno 30 dati analitici, sia per la notevole estensione areale di alcune unità fisiografiche e deposizionali. Potrebbero quindi esservi localmente dei valori di fondo anche superiori a quelli proposti o viceversa fenomeni di contaminazione puntuale che sommandosi alle concentrazioni naturali, non determinano il superamento dei valori di fondo.

Come affermato in precedenza, lo studio effettuato sul territorio regionale, ha messo in luce, in alcune unità fisiografiche e deposizionali, valori di fondo di origine naturale superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione individuate dal D.Lgs. 152/2006 per i siti ad uso verde pubblico privato e residenziale. L'origine naturale da un lato rassicura, sia per l'assenza di fenomeni di contaminazione antropica che per la forma meno disponibile dei metalli rispetto a quelli immessi nell'ambiente dall'uomo, ma d'altro canto non si può escludere che queste concentrazioni elevate, anche se naturali, potrebbero costituire un rischio per la popolazione. Il rischio per la popolazione può essere determinato in modi diversi, ad esempio con indagini epidemiologiche o attraverso l'applicazione di modelli di analisi di rischio, come propone lo stesso D. Lgs. 152/2006. Tali applicazioni esulano dallo scopo del presente lavoro ma dovranno necessariamente essere sviluppate sempre di più nel prossimo futuro.

Un altro aspetto per il quale saranno necessari futuri approfondimenti riguarda i rapporti tra il contenuto totale in metalli, determinato nel presente lavoro, e le loro forme "biodisponibili" o "bioaccessibili" che rappresentano la

frazione che più facilmente può entrare in contatto con l'uomo.

I termini "biodisponibilità" e "bioaccessibilità" hanno un significato diverso: la biodisponibilità descrive la frazione in grado di raggiungere la circolazione sistemica degli organismi viventi, mentre la bioaccessibilità stima, in termini generali, la quantità di una determinata sostanza che si presenta in forme chimico-fisiche tali da essere potenzialmente accessibili da parte degli stessi organismi (APAT, 2006; Ajmone Marsan et al., 2008).

La frazione bioaccessibile rappresenta un'entità sicuramente più ampia della frazione che sarà effettivamente biodisponibile ed è una caratteristica che interessa in modo più diretto il suolo. Nel suolo, infatti, la quantità totale di un inquinante non è mai completamente bioaccessibile e, a sua volta, non tutta la quota bioaccessibile risulta essere biodisponibile per essere metabolizzata dai ricettori biologici. Le diverse frazioni sono determinate soprattutto dalla forma chimica e dalla quantità di inquinante utilizzata dallo specifico organismo target. La continua richiesta da parte della comunità scientifica internazionale dell'inserimento della biodisponibilità nelle procedure di analisi di rischio agro-ambientale sta portando alla stesura di documenti condivisi con l'obiettivo di definire le metodologie per la sua valutazione, necessaria per la previsione dei rischi collegati all'inquinamento dei suoli.



# Fondovalle alpini



I principali fondovalle alpini, come la valle del Boite, la valle dell'Ansiei, la val Vissdende e la valle del Cordevole rappresentati nell'immagine sovrastante sono costituiti da alluvioni miste derivate dai principali litotipi affioranti nei bacini idrografici di competenza. Le osservazioni disponibili sono molto limitate e possono esserci notevoli differenze nelle diverse porzioni dei singoli fondovalle; per questo sono stati trattati in modo diverso rispetto alle altre unità fisiografiche. Per la definizione dei valori di fondo dei fondovalle non sono state usate solo le poche osservazioni disponibili, ma, per integrare il dataset e permetterne una trattazione statistica, sono state aggiunte tutte le osservazioni disponibili nelle unità fisiografiche contermini ai diversi fondovalle, poiché è in queste aree che si originano i sedimenti che, una volta rideposti dai corsi d'acqua, daranno origine ai suoli. I valori di fondo non si riferiscono agli orizzonti superficiali e profondi, ma viene dato un unico valore ottenuto dall'elaborazione dell'intero dataset. Nello specifico sono state aggiunte tutte le osservazioni ricadenti nelle seguenti unità fisiografiche: Alpi su basamento metamorfico e cristallino (MA), Alpi su dolomia (DC), Alpi su litotipi silicatici (DS) e Alpi su formazione di Werfen (DW). Valori di fondo superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione si hanno per cobalto (29 mg/kg), arsenico (24 mg/kg), stagno (2,8 mg/kg) e vanadio (180 mg/kg), metalli che in diverse unità fisiografiche presentano superamenti dei limiti di legge.

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Antimonio (Sb)	64	1,06	1,02	0,66	2,17
Arsenico (As)	70	10,5	9,7	7	<b>24</b>
Berillio (Be)	40	0,94	0,93	0,5	1,9
Cadmio (Cd)	138	0,35	0,25	0,25	0,81
Cobalto (Co)	137	12,8	11,4	8	<b>29</b>
Cromo (Cr)	141	40,9	40,1	18	75
Mercurio (Hg)	73	0,14	0,10	0,15	0,44
Nichel (Ni)	143	23,3	20,1	13	46
Piombo (Pb)	142	32,8	29,3	21	81
Rame (Cu)	140	25,9	21,8	16	61
Selenio (Se)	20	0,29	0,25	0,27	0,93
Stagno (Sn)	20	<b>1,31</b>	1,34	<b>1,0</b>	<b>2,8</b>
Vanadio (V)	38	60,2	52,3	42	<b>180</b>
Zinco (Zn)	141	81,8	79,1	39	138

Tabella 5.2: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi nell'unità fisiografica dei fondovalle alpini e prealpini; dati espressi in mg/kg

# Bibliografia

Adriano D. C. (2001) - *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals* - Springer, New York

Ajmone Marsan F., Biasioli M., Poggio L., Madrid F. (2008) - *Disponibilità e bioaccessibilità di metalli in particelle del suolo di rilevanza per la salute umana* - Atti del II Congresso Nazionale "Qualità del suolo, alimenti e salute" Bari 22-24 ottobre 2008

Alloway B.J. (Ed.) (1995) - *Heavy metals in soils* - Blackie Academic & Professional, II edition, London

Amorosi A., Sammartino I. (2006) - *Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po costal plain* - Int. Journal of Earth Science, Springer

ANPA (1999) - *Il rischio in Italia da sostanze inorganiche* - Documenti 1/1999

APAT (2008) - *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi di rischio assoluta ai siti contaminati* - Rev. 2 del maggio 2008

APAT- ISS (2006) - *Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale* - Rev.0

APAT (2006) - *Studio dei valori di fondo dell'arsenico nei suoli ad uso residenziale. Sito di interesse nazionale di Porto Marghera*

ARPA Piemonte (2003) - *Rapporto sullo stato dell'ambiente in Piemonte* - Torino

ARPA Sardegna (2009) - *Determinazione dei valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso*

ARPA Veneto (2009) - *Determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dell'area del sito contaminato di interesse nazionale di via dei Mille a Mardimago (RO)* - Documento interno predisposto per il comune di Rovigo - [http://www.arpa.veneto.it/soilo/docs/documenti/soilo/rel\\_mardimago\\_4\\_03\\_09.pdf](http://www.arpa.veneto.it/soilo/docs/documenti/soilo/rel_mardimago_4_03_09.pdf)

ARPA Veneto (2008) - *Carta dei suoli della provincia di Treviso* - LAC, Firenze, 108 pp.

ARPA Veneto (2006) - *Monitoraggio del contenuto di metalli pesanti nel bacino scolante in laguna di Venezia* - Documento interno

ARPA Veneto (2005) - *Carta dei suoli del Veneto* - Grafiche Vianello, Ponzano (TV), 383 pp.

ARPA Veneto, Comune di Venezia, Provincia di Venezia (2002) - *Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano* - [http://www.arpa.veneto.it/dapve/docs/rel15\\_metalli\\_suolo\\_venezia.PDF](http://www.arpa.veneto.it/dapve/docs/rel15_metalli_suolo_venezia.PDF)

Baize D. (a cura di), (1997) - *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols* - INRA, Paris, 408 pp.

Baize D., Tercé M. (a cura di), (2002) - *Les éléments traces métalliques dans les sols* - INRA, Paris, 565 pp.



Binder S., Forney D., Kaye W., Paschal D. (1987) – *Arsenic exposure in children living near a former copper – Smelter bull.* environ.contam.toxicol, 39

Bini C., Michelutti G. (1997) - *Heavy metal bioaccumulation in forest soils of alpine environment* - In: Proc. IV ICOBTE - I. Iskandar (Ed.), Berkeley, 365-366

Buondonno A., Chersich S., Comolli R., Coppola E., Letizia A., Previtali F., Samaria M., Solaro S. (2003) - *Distribuzione di elementi potenzialmente tossici (PTE) all'interfaccia suolo ambiente in un transetto in Valchiavenna (Sondrio)* - In: Bollettino S.I.S.S. 52 (1-2), 689-699

Canali S., Tittarelli F., Sequi P., (a cura di), (1997) - *Chromium environmental issues* - Franco Angeli Editore

Cave M.R., Milodowski A.E., Friel E.N. (2004) - *Evaluation of a method for identification of host physico-chemical phases for trace metals and measurement of their solid-phase partitioning in soil samples by nitric acid extraction and chemometric mixture resolution* -Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, Vol. 4, 71-86

Comolli R., Ferrè C. (2004) - *Microvariabilità pedologica e distribuzione di elementi in traccia in suoli di ambiente alpino* – In Bollettino S.I.S.S. 53 (1-2), 285-291

CRPA (2001) - *Liquami zootecnici, manuale per l'utilizzazione agronomica* - Edizioni L'Informatore Agrario

De Vivo B., Lima A., Siegel F. R. (2004) - *Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici* - Liguori Editore, 449 pp.

Dotti N., Beccaris G., Pucci V. (2001) - *Proposta di metodologia per la determinazione del fondo naturale ed esempio applicativo* - ARPA Liguria

ERSAF (2007) - *Analisi del contenuto in rame e altri metalli nei suoli agricoli lombardi* - Quaderni della ricerca, n. 61

Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L. (2001) - *Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal source in soils* - Environmental pollution 114, 313-324

Garlato A., Sartori G., Ungaro F., Vinci I., Giandon P. (2008) - *Contenuto di metalli pesanti nei suoli montani e collinari del Veneto* - ARPA Veneto - Documento interno

Gasparetto G., Giandon P., Cappellin R. (2008) - *Contenuto naturale e naturale-antropico di metalli pesanti nei suoli dei dell'Alto Vicentino* - Atti del XXI Congresso Internazionale "Aspetti innovativi della moderna biologia"

Giandon P., Cappellin R., Ragazzi F., Vinci I. (2004) - *Confronto tra livello naturale e livello antropico dei metalli pesanti nei suoli della pianura veneta in relazione al materiale di partenza* - In: Bollettino S.I.S.S. 53 (1-2), 540-544

Giandon P., Fantinato L., Vinci I. (2000) - *Heavy metal concentration in soils of the Basin Draining in the Venice Lagoon* - Bollettino Società Italiana della Scienza del Suolo, 49 (1-2), 359-366

Hooda P.S. (2010) - *Trace elements in soil* - Wiley Publication, 596 pp.

Huang Y. C. (1994) - *Arsenic Distribution in Soils* - In Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization; Nriagu, J. O., Eds. - John Wiley & Sons: New York, 1994, 17-49

ISO - International Standards Organisation (2005) - *Soil quality - Guidance on the determination of background values*, n. 19258

ISS-ISPEL (2009) – Banca dati delle proprietà chimico fisiche e tossicologiche dei contaminanti - [http://www.apat.gov.it:80/site/\\_files/Suolo\\_Territorio/Banca\\_dati\\_ISS\\_ISPEL\\_Maggio\\_2009.xls](http://www.apat.gov.it:80/site/_files/Suolo_Territorio/Banca_dati_ISS_ISPEL_Maggio_2009.xls)

Kabata - Pendias A., Pendias H. (2001) - *Trace elements in soils and plants* - CRC Press, II Ed., Boca Raton

Manning B.A., Goldberg S. (1997) - *Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface* - Environ. Sci. Technol. 1997;31; 2005-2011

Mantovi P. (2003) - *Rischi di accumulo del rame nei terreni* - L'Informatore Agrario 42/2003

Michelutti G., Gottardo E. (1997) - *Inventario sullo stato dei suoli forestali del Friuli-Venezia Giulia* - Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia, Direz. Delle Foreste, Udine, 82 pp.

MiPAF - Ministero per le Politiche Agricole e Forestali (2007) - *Linea guida per la determinazione del valore di fondo naturale e naturale-antropico dei suoli agrari per metalli e metalloidi* - Osservatorio Nazionale Pedologico - Documento interno, versione 12 aprile 2007

Ottonello G., Serva L. (2003) - *Geochemical baseline of Italy* - Pacini editore, Pisa

Provincia di Milano (2003) - *Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati*

Ragazzi F., Zamarchi P. (2008) - *I suoli della provincia di Venezia* - Provincia di Venezia e ARPA Veneto, 268 pp.

Rampanelli G. Lorenzin M. (2008) - *Rilevazione dei metalli nel terreno del territorio comunale di Levico Terme, per la definizione del fondo naturale* - Convegno "Dall'emergenza delle bonifiche ad una gestione consapevole del territorio", Trento 3-4 luglio 2008

Regione Emilia Romagna (2007) - *La carta pedogeochimica. Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, Regione Emilia-Romagna* [http://www.regione.emilia-romagna.it/wcm/geologia/canali/suoli/carta\\_pedogeochimica/01\\_introduzione.htm](http://www.regione.emilia-romagna.it/wcm/geologia/canali/suoli/carta_pedogeochimica/01_introduzione.htm)

Romani M., Beltarre G., Cattani I. (2010) - *Quanto pesano acqua e varietà per limitare il cadmio nel riso* - L'Informatore Agrario n.12

Rossi O. (2009) - *Metodi statistici multivariati per l'analisi di dati ecologici ed ambientali* - Uni.Nova, Parma

Sartori G., Corradini F., Bini C., Gemignani S., Mancabelli A. (2004) - *Contenuto di metalli pesanti nei suoli del Trentino* - Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta Geologica, Vol. 79: 75-117

Soliani L. (2003) - *Statistica applicata alla ricerca biologica e ambientale* - Uni.Nova, Parma

Stefanelli G. (1993) - *Utilizzo del rame in viticoltura: luci e ombre su uno dei più importanti anticrittogamici* - Atti dell'Incontro Tecnico "Difesa delle colture" 12-13 novembre 1993 - <http://bionet.stm.it/info/cuprici.htm>

Steinnes E. (2009) - *Soils and geomedicine* - Environmental Geochemistry Health 31, 523-535

Ungaro F. (2005/1) - *Contenuto in metalli pesanti negli orizzonti superficiali dei suoli della pianura del Brenta. Analisi statistica e analisi spaziale esplorativa* - Rapporto 1.1 CNR-IRPI Firenze

Ungaro F. (2005/2) - *Contenuto in metalli pesanti negli orizzonti sottosuperficiali dei suoli della pianura del Brenta. Analisi statistica, analisi spaziale esplorativa e definizione dei livelli di fondo usuali* - Rapporto 2.1 CNR-IRPI Firenze

Ungaro F., Ragazzi, F. Cappellin R., Giandon, P. (2008) - *Arsenic concentration in the soils of the Brenta Plain (Northern Italy): mapping the probability of exceeding contamination threshold* - The Journal of Geochemical Exploration, 96/2-3, 117-131

Wong O., Whorton M., Foliar D.E., Lowengart R. (1992) - *An ecologic study of skin cancer and environmental arsenic exposure*. Int. Arch. Occup. Health, 64, 235-241.

## Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA)

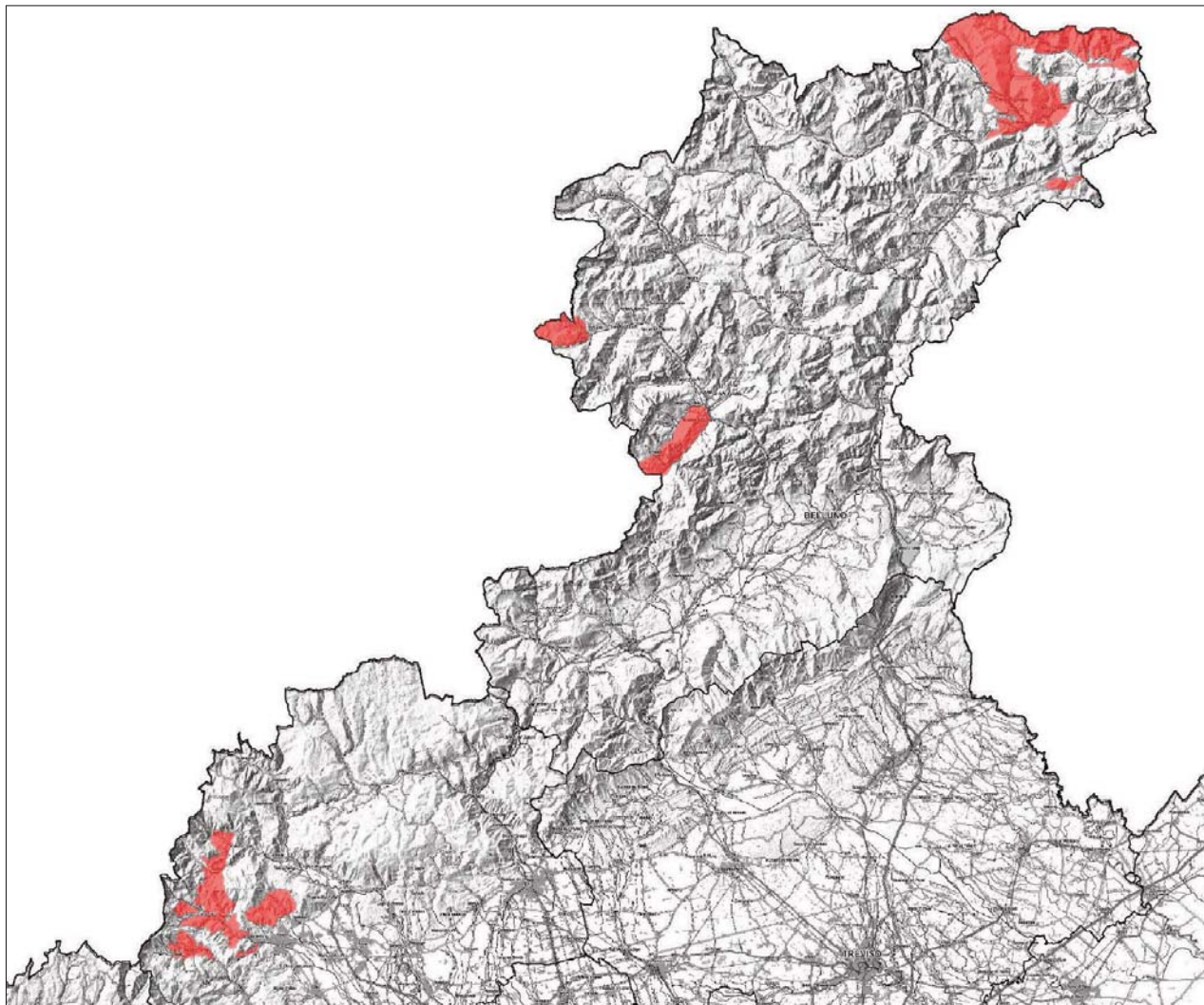


Tabella A.1 Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	7	1,38	0,40	1,23	2,07
As	8	9,4	4,9	9	16
Be	8	0,87	0,21	0,9	1,1
Cd	23	0,32	0,13	0,25	0,58
Co	23	9,6	5,2	8	19
Cr	23	40,6	16,1	42	59
Hg	8	0,20	0,13	0,14	0,41
Ni	24	25,1	11,5	25	44
Pb	24	52,6	21,6	47	90
Cu	24	23,4	12,2	23	46
V	8	58,9	14,5	59	79
Zn	24	85,9	39,4	73	<b>153</b>

Tabella A.2: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	7	1,48	0,97	1,26	3,60
As	7	9,3	5,6	10	17
Be	6	0,89	0,10	0,9	1,0
Cd	23	0,27	0,06	0,25	0,25
Co	21	11,7	4,1	12	<b>20</b>
Cr	23	40,5	15,5	39	67
Hg	8	0,13	0,12	0,09	0,39
Ni	24	32,3	13,2	35	53
Pb	23	26,2	8,7	27	36
Cu	24	27,3	16,1	27	52
V	8	44,2	9,4	42	56
Zn	24	90,4	36,9	88	142

## Alpi su dolomia (DC)

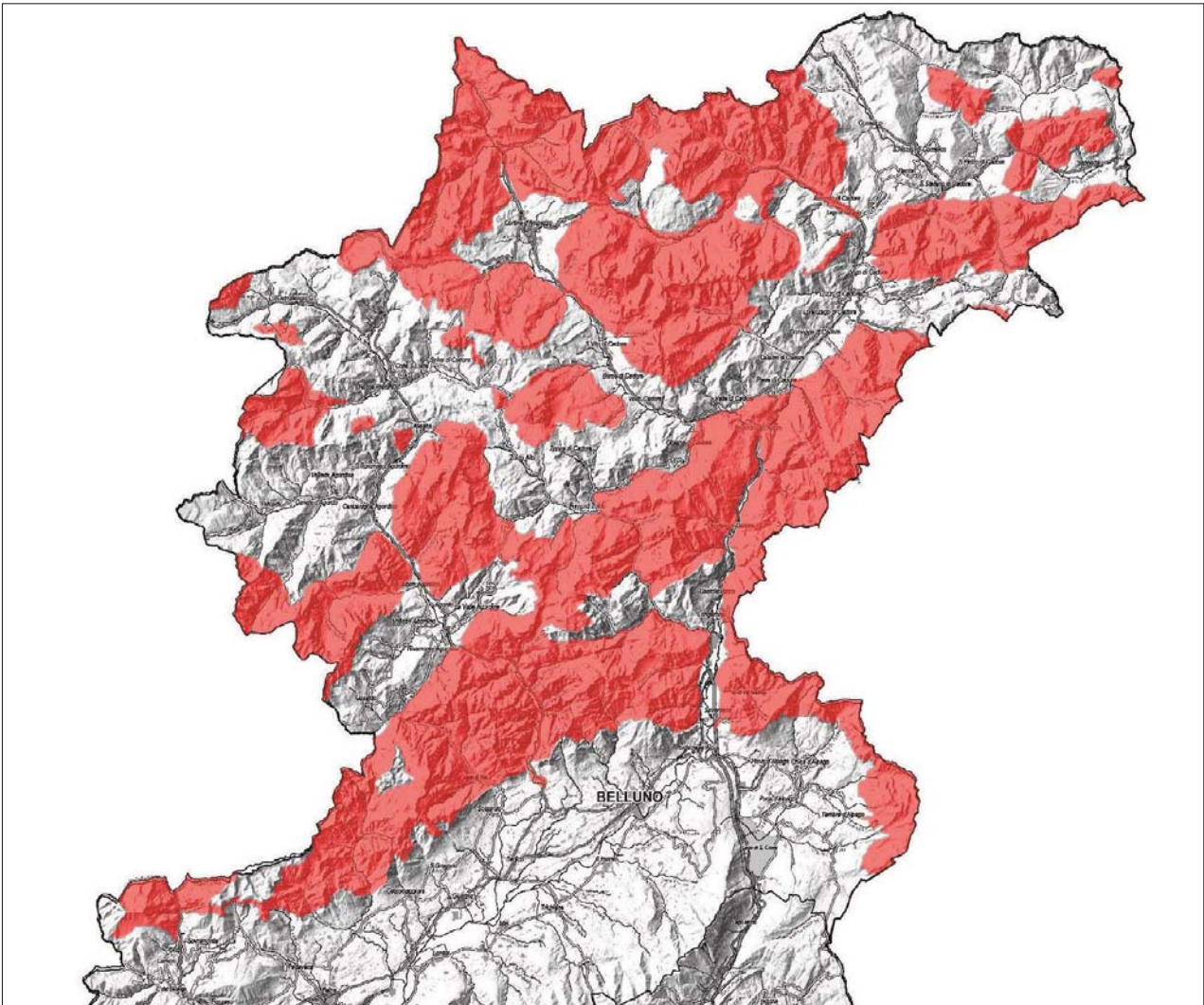


Tabella A.3: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle Alpi su dolomia (DC); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	9	1,31	0,44	1,10	2,17
As	10	15,1	6,3	14	<b>27</b>
Be	7	1,13	0,25	1,2	1,4
Cd	15	0,77	0,47	0,71	1,70
Co	14	14,7	7,6	13	<b>31</b>
Cr	15	47,9	17,7	48	77
Hg	10	0,12	0,06	0,11	0,22
Ni	15	23,9	14,6	20	60
Pb	15	38,3	20,2	33	96
Cu	14	25,9	8,9	24	43
Se	7	0,34	0,11	0,30	0,56
Sn	7	<b>2,07</b>	0,54	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>
V	7	69,8	24,8	59	<b>110</b>
Zn	15	92,2	35,7	82	<b>170</b>

Tabella A.4: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle Alpi su dolomia (DC); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	9	0,67	0,67	0,52	2,40
As	10	7,6	6,3	5	<b>21</b>
Be	7	0,53	0,47	0,4	1,3
Cd	14	0,34	0,15	0,25	0,71
Co	13	11,6	9,7	10	<b>27</b>
Cr	14	37,2	28,8	30	88
Hg	9	0,05	0,03	0,03	0,11
Ni	14	21,8	22,1	16	87
Pb	14	10,8	10,1	8	32
Cu	14	24,6	20,6	18	79
Se	7	0,13	0,07	0,10	0,29
Sn	7	0,77	0,79	0,6	<b>2,3</b>
V	7	29,8	18,8	27	64
Zn	14	54,0	39,2	44	131

## Alpi su litotipi silicatici (DS)

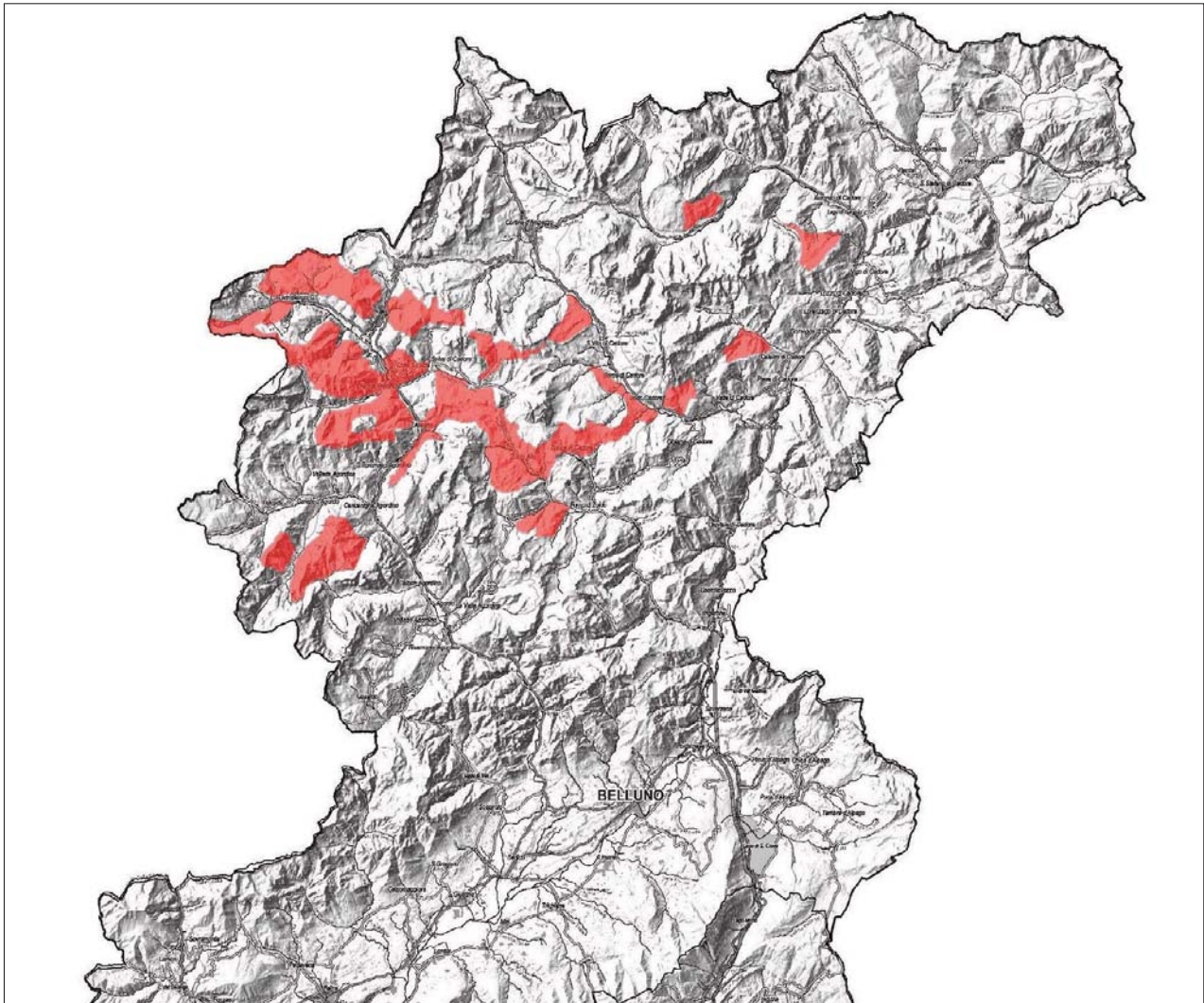


Tabella A.5: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle Alpi su litotipi silicatici (DS); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	10	0,98	0,51	0,87	1,85
As	10	6,7	2,26	6	11
Cd	22	0,34	0,17	0,25	0,66
Co	22	12,9	7,8	9	<b>27</b>
Cr	22	42,3	15,7	39	71
Hg	10	0,15	0,08	0,11	0,34
Ni	22	17,7	8,4	13	33
Pb	22	42,1	18,9	36	63
Cu	22	28,9	18,5	21	64
Zn	22	81,6	19,8	80	110

Tabella A.6: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle Alpi su litotipi silicatici (DS); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	8	0,60	0,64	0,32	1,99
As	9	7,1	4,8	6	17
Cd	20	0,27	0,07	0,25	0,25
Co	20	19,1	9,2	<b>20</b>	<b>32</b>
Cr	20	45,2	15,3	44	73
Hg	9	0,08	0,05	0,07	0,17
Ni	20	22,9	9,6	22	40
Pb	20	19,1	8,6	20	34
Cu	18	36,0	21,1	34	76
Zn	20	85,9	20,5	88	125

## Alpi su formazione di Werfen (DW)

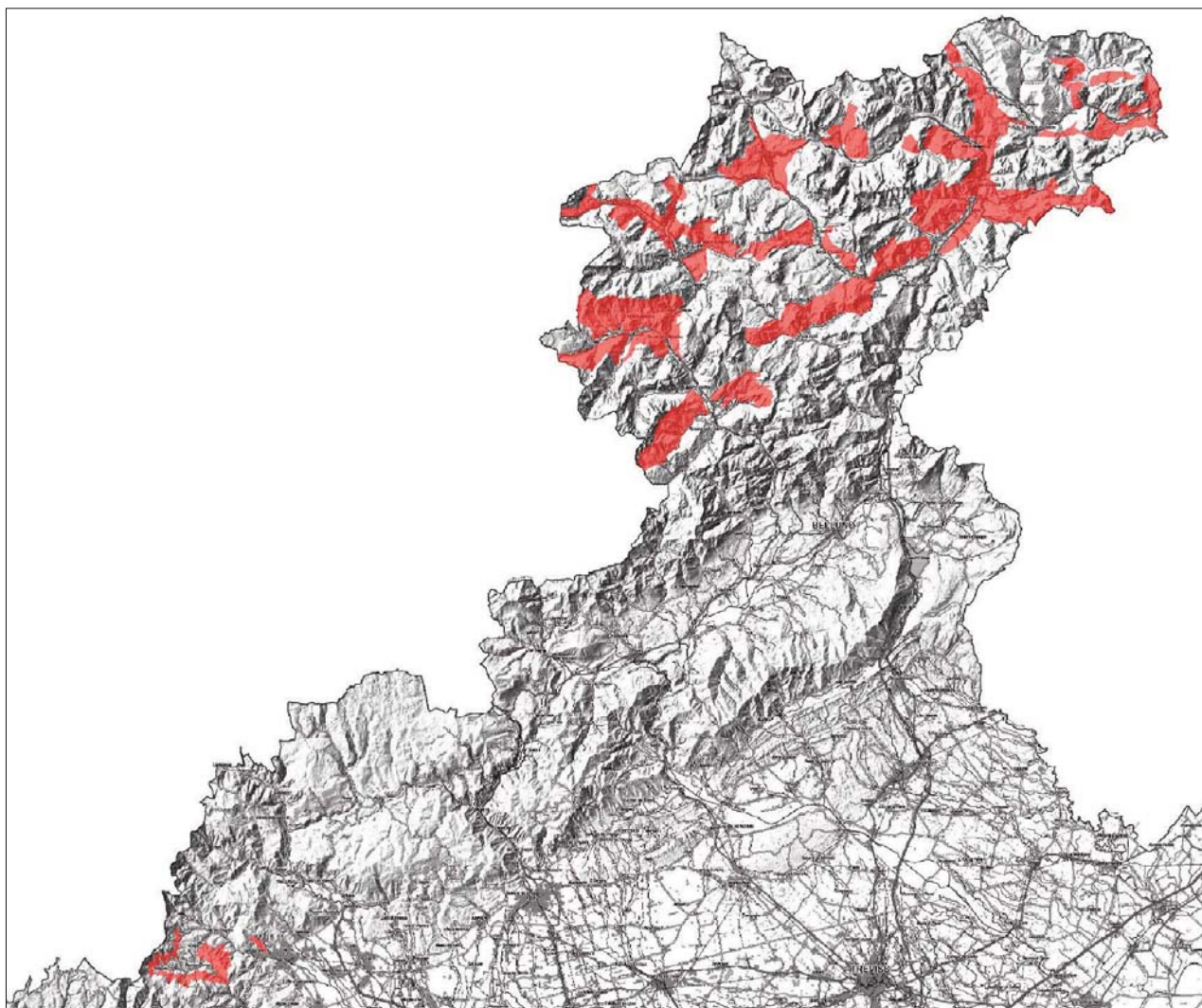


Tabella A.7: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle Alpi su formazione di Werfen (DW); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	6	1,64	0,57	1,57	2,54
As	8	17,4	10,3	17,2	<b>31</b>
Cd	15	0,37	0,40	0,25	1,80
Co	17	11,5	5,4	11,5	<b>22</b>
Cr	17	44,0	16,2	45,0	74
Hg	10	0,22	0,20	0,14	0,69
Ni	17	21,5	9,4	21,6	42
Pb	17	39,9	23,1	34,2	99
Cu	17	17,0	7,0	15,5	30
Zn	16	88,4	64,5	75,3	<b>300</b>

Tabella A.8: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle Alpi su formazione di Werfen (DW); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	8	0,86	0,58	0,80	1,87
As	8	10,3	5,4	10	<b>20</b>
Cd	14	0,26	0,05	0,25	0,25
Co	15	10,5	5,5	11	19
Cr	15	42,6	25,4	41	98
Hg	10	0,18	0,28	0,06	0,89
Ni	15	21,8	11,4	20	47
Pb	14	19,1	10,5	19	42
Cu	15	15,2	5,9	15	26
Zn	14	54,4	20,1	53	85

## Prealpi su calcari duri (SA)

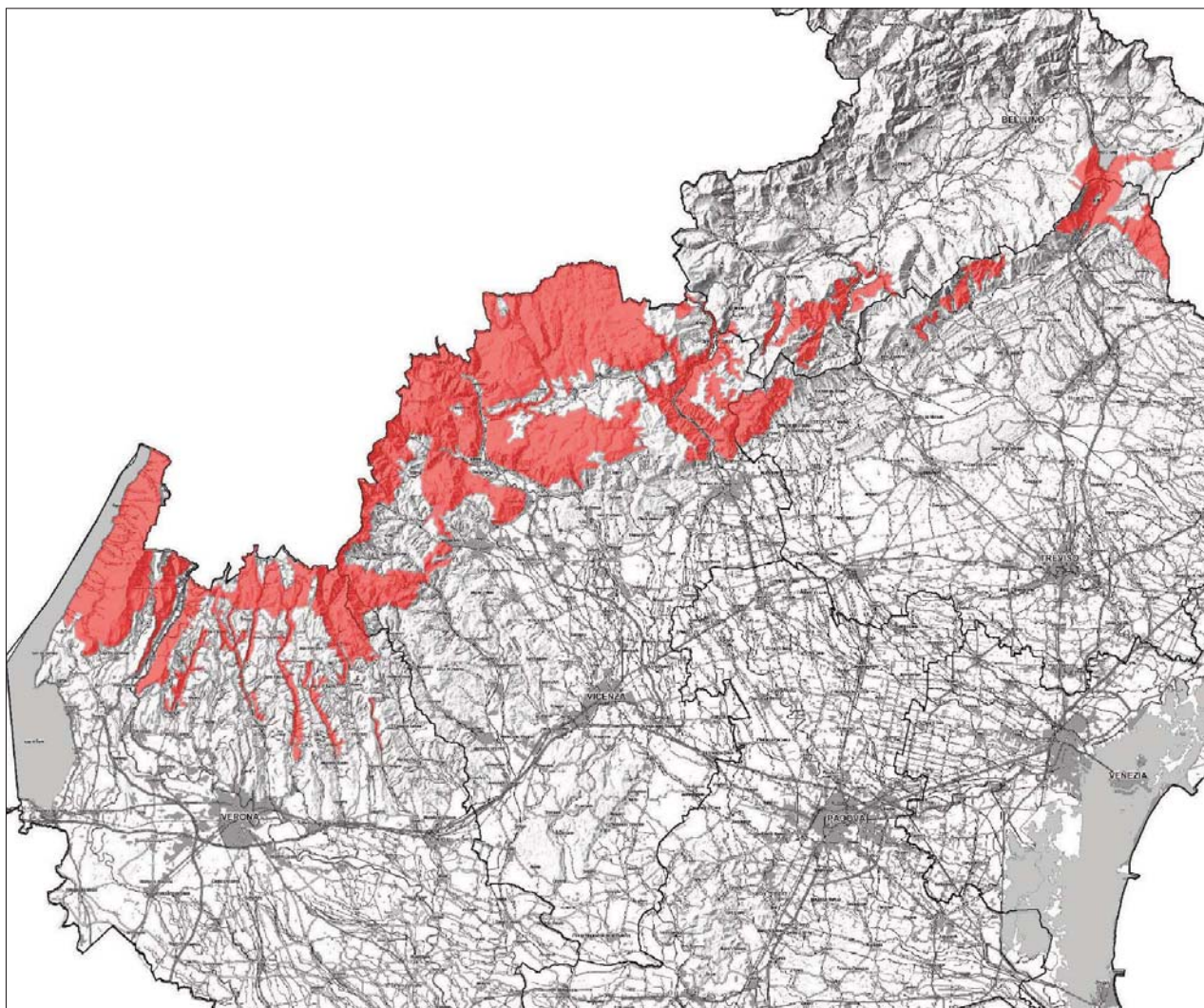


Tabella A.9: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle Prealpi su calcari duri (SA); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	13	1,15	0,46	1,10	2,20
As	15	15,7	5,7	15	<b>26</b>
Be	13	1,70	0,61	1,9	<b>2,8</b>
Cd	24	1,39	0,97	1,15	<b>3,40</b>
Co	24	<b>20,3</b>	5,9	19	<b>30</b>
Cr	26	73,5	28,6	68	121
Hg	19	0,20	0,08	0,19	0,45
Ni	26	55,1	18,4	59	80
Pb	26	71,8	28,8	69	<b>130</b>
Cu	23	38,1	12,4	38	62
Se	13	0,63	0,31	0,65	1,31
Sn	13	<b>3,02</b>	1,09	<b>3,2</b>	<b>5,6</b>
V	14	<b>102,6</b>	48,9	<b>91</b>	<b>210</b>
Zn	26	149,0	49,4	135	<b>245</b>

Tabella A.10: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle Prealpi su calcari duri (SA); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	12	1,01	0,79	0,86	3,34
As	12	14,5	5,9	13	<b>27</b>
Be	11	1,91	0,75	1,8	<b>3,3</b>
Cd	16	1,00	0,66	0,94	<b>2,99</b>
Co	19	<b>22,2</b>	8,1	<b>22</b>	<b>39</b>
Cr	21	71,3	34,2	65	130
Hg	13	0,16	0,08	0,13	0,32
Ni	18	54,3	19,4	61	81
Pb	21	35,3	20,0	30	67
Cu	21	41,5	19,2	36	76
Se	9	0,34	0,17	0,27	0,66
Sn	10	<b>2,50</b>	1,13	<b>2,5</b>	<b>4,4</b>
V	10	87,1	32,3	82	<b>140</b>
Zn	21	142,6	52,5	130	<b>220</b>

## Prealpi su calcari marnosi (SD)

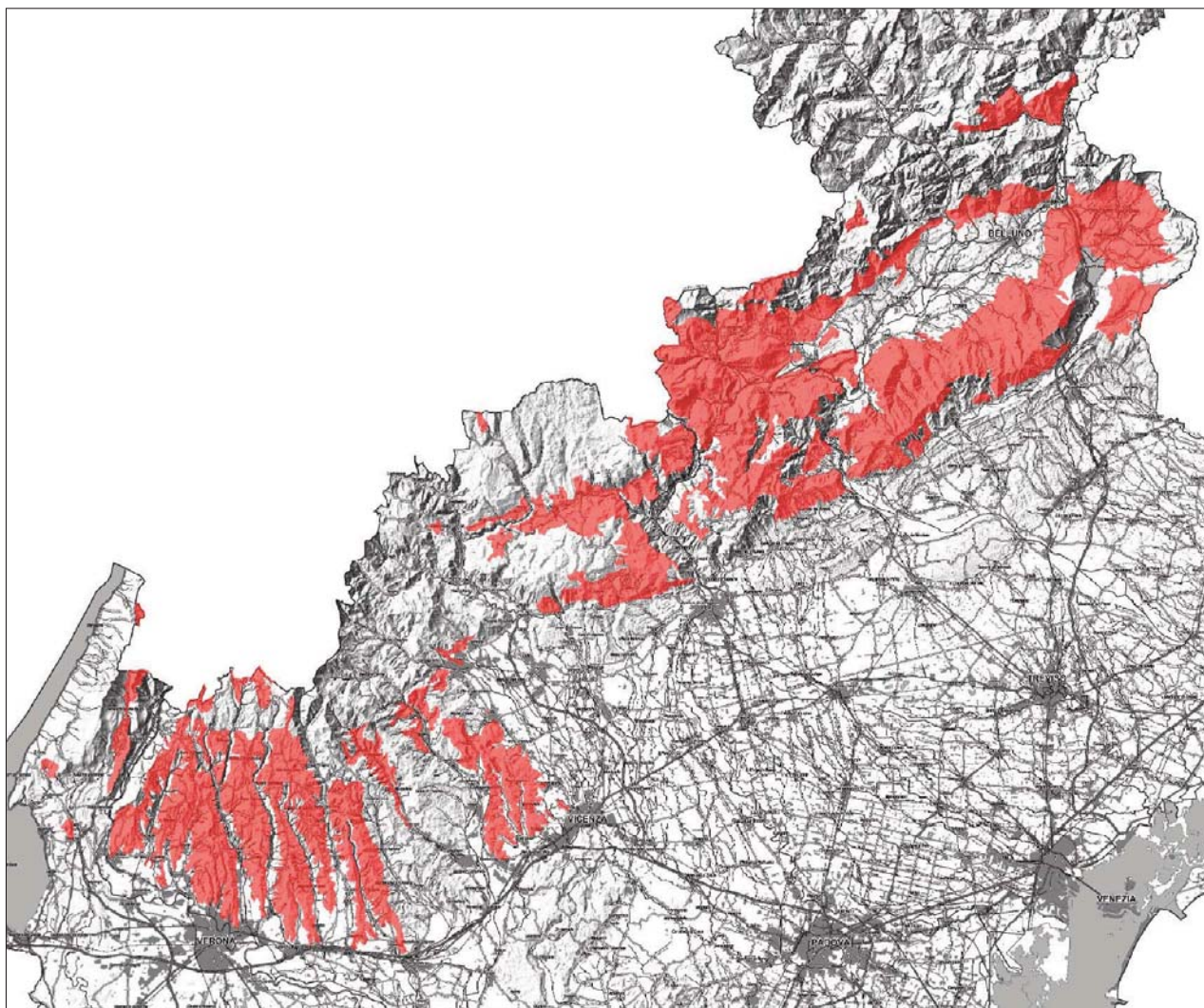


Tabella A.11: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle Prealpi su calcari marnosi (SD); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	26	1,05	0,59	0,89	1,83
As	25	10,6	5,7	9	<b>22</b>
Be	18	1,17	0,42	1,2	<b>2,1</b>
Cd	47	0,87	0,57	0,69	1,98
Co	46	19,2	6,8	19	<b>29</b>
Cr	48	86,3	37,7	82	<b>164</b>
Hg	29	0,14	0,07	0,13	0,29
Ni	47	60,4	23,8	53	101
Pb	47	52,6	30,4	48	<b>126</b>
Cu	44	40,0	19,2	37	73
Se	18	0,42	0,20	0,43	0,81
Sn	18	<b>2,03</b>	0,45	<b>2,0</b>	<b>2,7</b>
V	18	68,7	25,2	68	<b>120</b>
Zn	48	126,5	37,7	119	<b>200</b>

Tabella A.12: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle Prealpi su calcari marnosi (SD); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	17	0,62	0,28	0,52	1,29
As	19	8,9	5,1	9	<b>23</b>
Be	11	1,05	0,68	0,8	<b>2,3</b>
Cd	33	0,63	0,43	0,25	1,58
Co	33	17,4	9,6	19	<b>33</b>
Cr	33	72,1	41,6	72	<b>157</b>
Hg	19	0,10	0,07	0,08	0,27
Ni	34	73,6	43,8	59	<b>173</b>
Pb	35	20,3	14,5	19	53
Cu	34	37,8	22,9	29	89
Se	11	0,23	0,15	0,23	0,58
Sn	11	<b>1,28</b>	0,83	<b>1,1</b>	<b>2,7</b>
V	10	52,0	25,3	46	95
Zn	35	90,7	45,1	77	<b>173</b>



## Prealpi su basalti (LB)

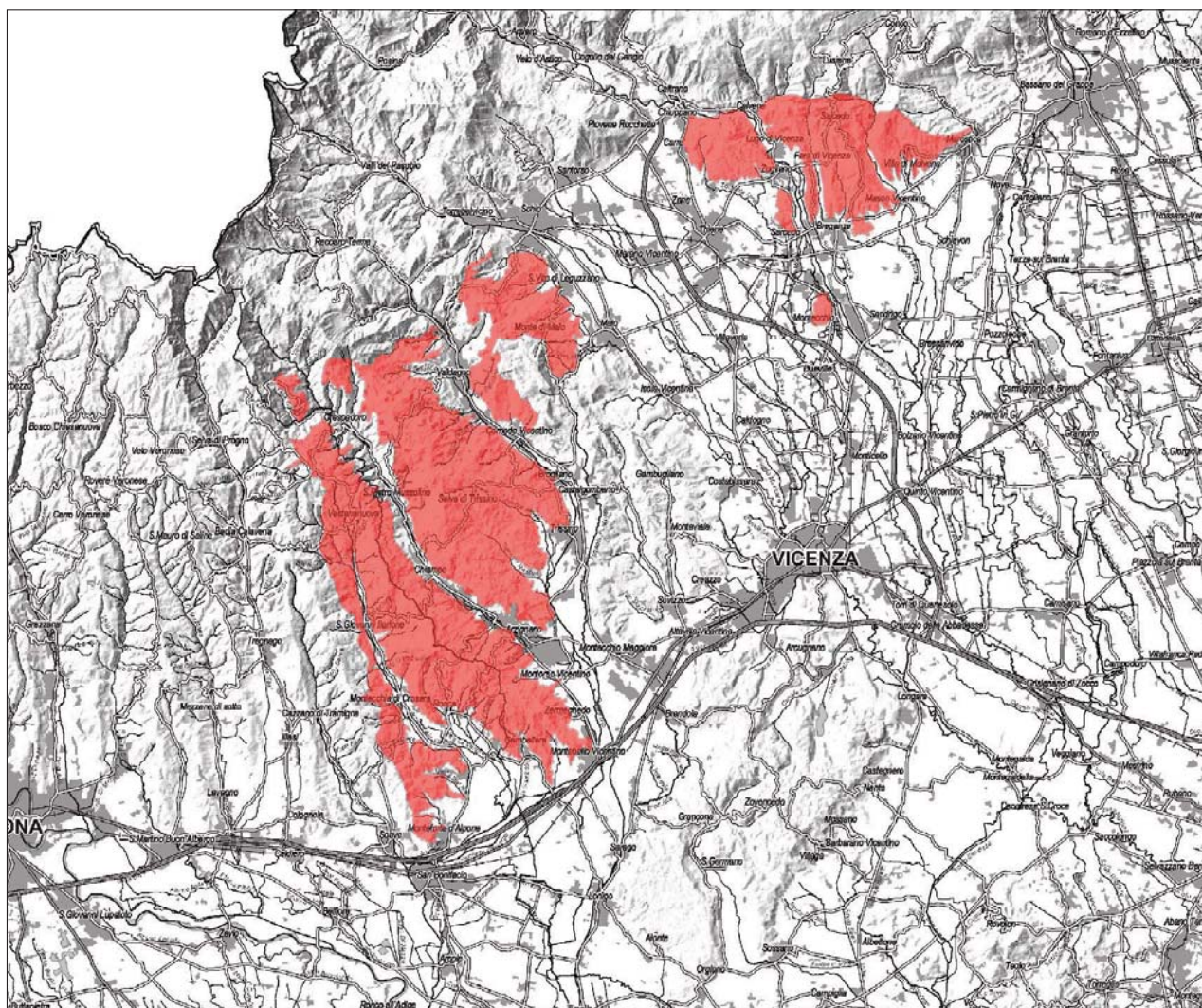


Tabella A.13: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle Prealpi su basalti (LB); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	12	0,54	0,24	0,56	1,14
As	14	5,8	3,0	5	11
Be	13	1,46	0,23	1,4	1,8
Cd	15	0,28	0,07	0,25	0,25
Co	15	<b>48,2</b>	8,1	<b>49</b>	<b>61</b>
Cr	16	<b>152,0</b>	35,7	<b>160</b>	<b>211</b>
Hg	15	0,06	0,02	0,06	0,10
Ni	15	116,8	23,0	110	<b>162</b>
Pb	16	30,3	15,3	37	48
Cu	13	58,9	17,0	98	94
Se	13	0,27	0,17	0,29	0,62
Sn	13	<b>2,34</b>	0,48	<b>2,3</b>	<b>3,0</b>
V	12	<b>154,2</b>	17,3	<b>155</b>	<b>180</b>
Zn	16	128,2	21,8	131	<b>165</b>

Tabella A.14: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle Prealpi su basalti (LB); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	12	0,27	0,16	0,28	0,54
As	13	5,1	4,6	3	15
Be	12	1,64	0,39	1,6	<b>2,4</b>
Cd	14	0,26	0,03	0,25	0,25
Co	14	<b>49,4</b>	17,6	<b>46</b>	<b>79</b>
Cr	14	<b>153,2</b>	52,5	147	<b>260</b>
Hg	14	0,04	0,04	0,03	0,14
Ni	14	<b>126,8</b>	34,8	<b>130</b>	<b>190</b>
Pb	15	17,2	11,2	14	36
Cu	13	48,6	9,4	48	70
Se	12	0,18	0,12	0,10	0,39
Sn	11	<b>2,18</b>	0,56	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>
V	12	<b>156,8</b>	40,8	<b>160</b>	<b>220</b>
Zn	14	120,1	24,7	120	<b>160</b>

## Colline (RC)

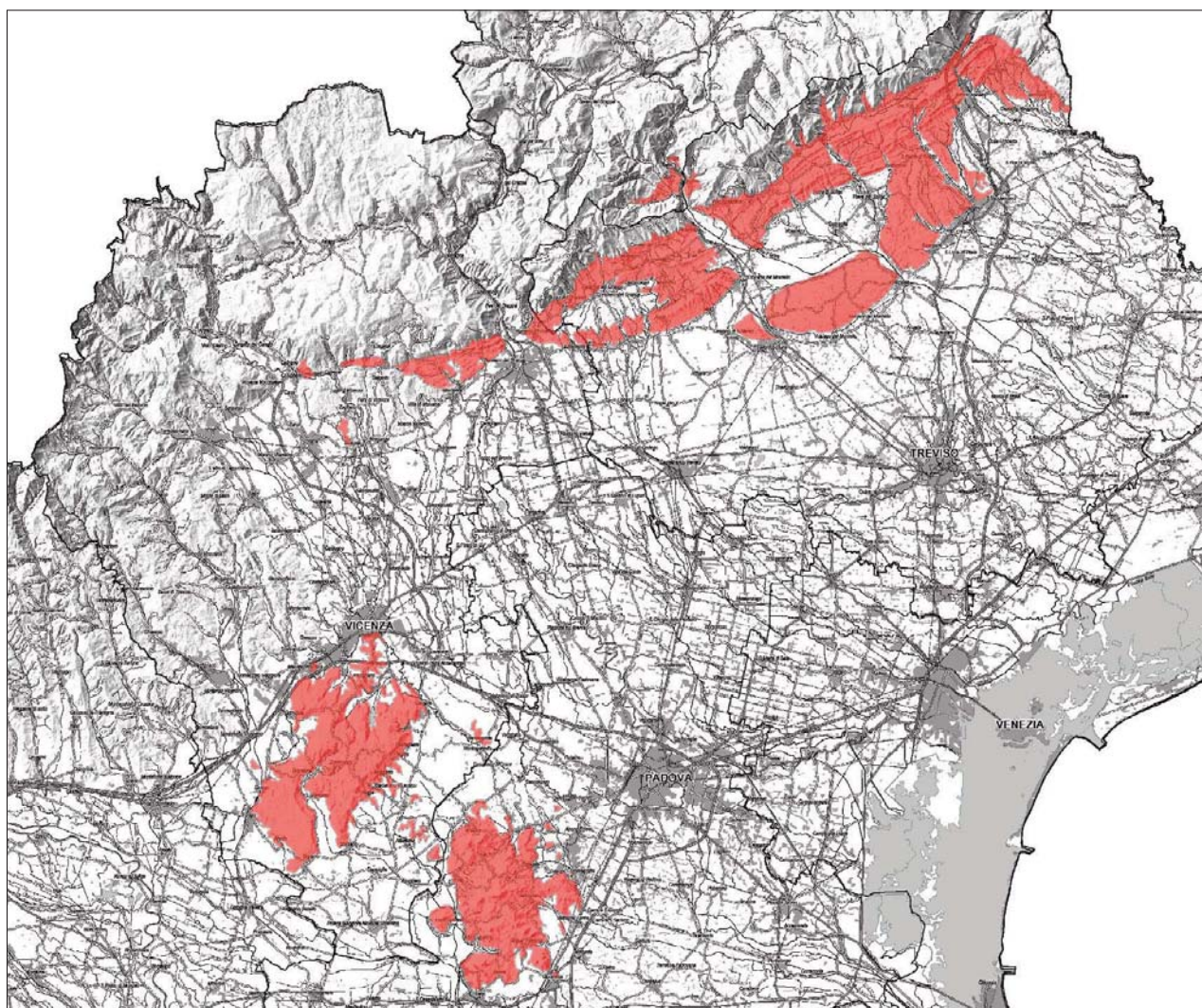


Tabella A.15: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità fisiografica delle colline (RC); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	35	0,84	0,51	0,72	1,95
As	65	8,3	6,6	7	<b>22</b>
Be	34	1,12	0,43	1,1	<b>2,2</b>
Cd	74	0,44	0,26	0,25	1,00
Co	73	14,0	7,7	13	<b>32</b>
Cr	72	49,6	25,4	47	109
Hg	66	0,10	0,08	0,08	0,22
Ni	72	39,0	33,8	31	88
Pb	74	25,5	14,7	24	47
Cu	35	48,0	27,2	41	109
Se	30	0,38	0,14	0,34	0,61
Sn	33	<b>2,09</b>	0,80	<b>1,9</b>	<b>3,4</b>
V	35	68,3	31,0	66	<b>130</b>
Zn	74	87,6	28,9	85	140

Tabella A.16: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità fisiografica delle colline (RC); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	36	0,63	0,46	0,47	1,78
As	37	9,2	6,7	7	<b>20</b>
Be	34	1,18	0,63	1,0	<b>3,0</b>
Cd	49	0,41	0,25	0,25	0,87
Co	47	14,2	8,4	11	<b>26</b>
Cr	47	61,5	38,3	53	140
Hg	41	0,07	0,04	0,06	0,14
Ni	45	42,5	22,0	40	88
Pb	48	19,5	12,3	19	44
Cu	49	32,7	21,1	26	76
Se	31	0,25	0,18	0,24	0,42
Sn	31	<b>1,76</b>	0,91	<b>1,5</b>	<b>3,5</b>
V	32	68,0	36,3	67	<b>130</b>
Zn	48	80,1	25,1	74	130

## Tagliamento (T)

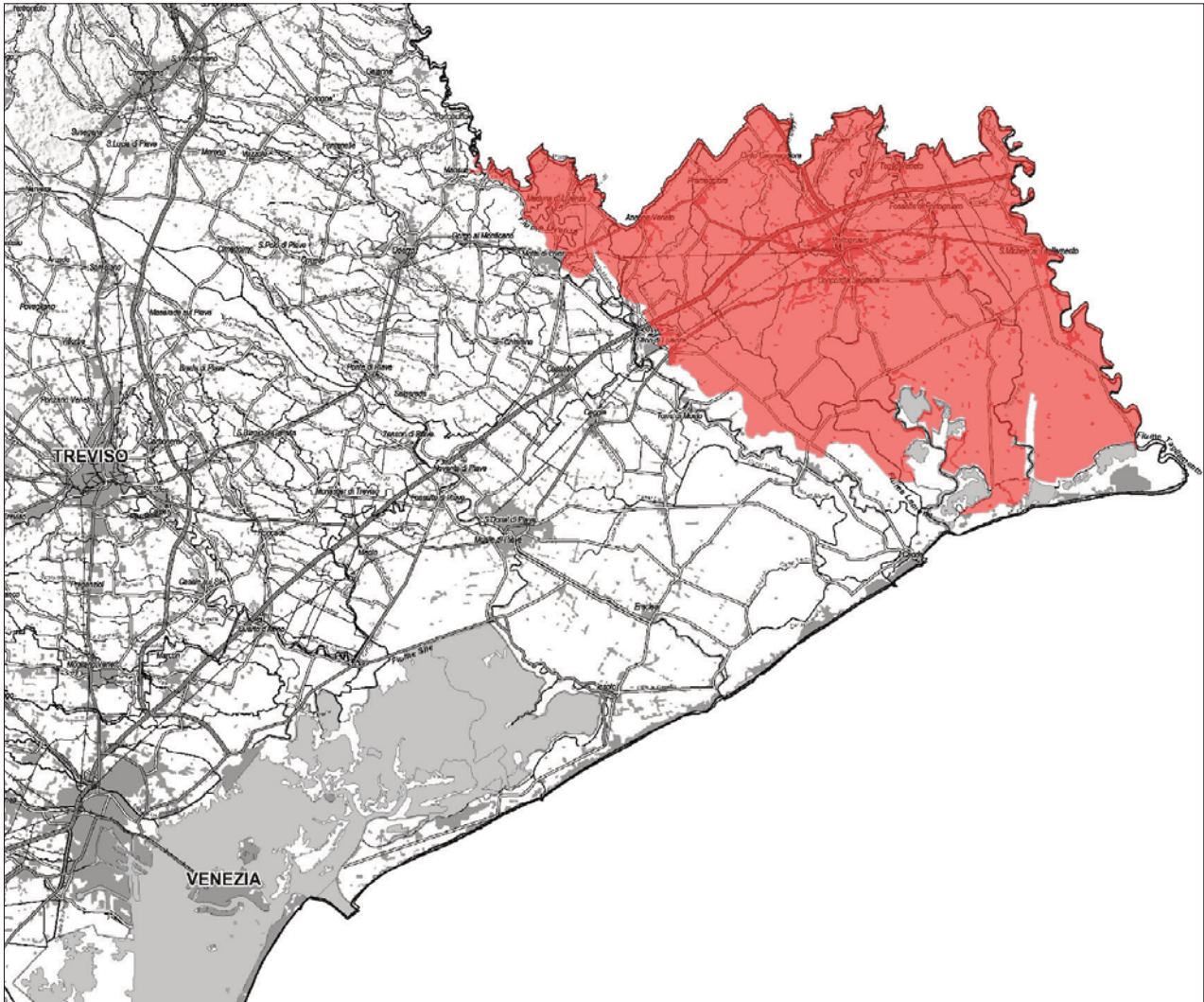


Tabella A.17: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale del Tagliamento (T); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
As	21	9,9	3,2	10	14
Cd	23	0,33	0,15	0,25	0,62
Co	23	7,5	3,3	8	12
Cr	23	33,2	18,6	30	67
Hg	14	0,07	0,01	0,07	0,09
Ni	23	22,6	10,0	22	38
Pb	23	11,3	11,4	5	33
Cu	16	27,1	10,3	25	44
Zn	22	55,5	15,7	51	86

Tabella A.18: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale del Tagliamento (T); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
As	19	7,9	2,7	8	12
Cd	23	0,29	0,10	0,25	0,55
Co	23	6,2	2,6	6	11
Cr	23	26,3	16,7	23	58
Hg	21	0,04	0,02	0,03	0,08
Ni	23	19,5	9,5	17	42
Pb	23	4,2	3,3	3	11
Cu	23	14,1	4,4	13	23
Zn	22	40,6	13,4	38	65

## Piave (P)

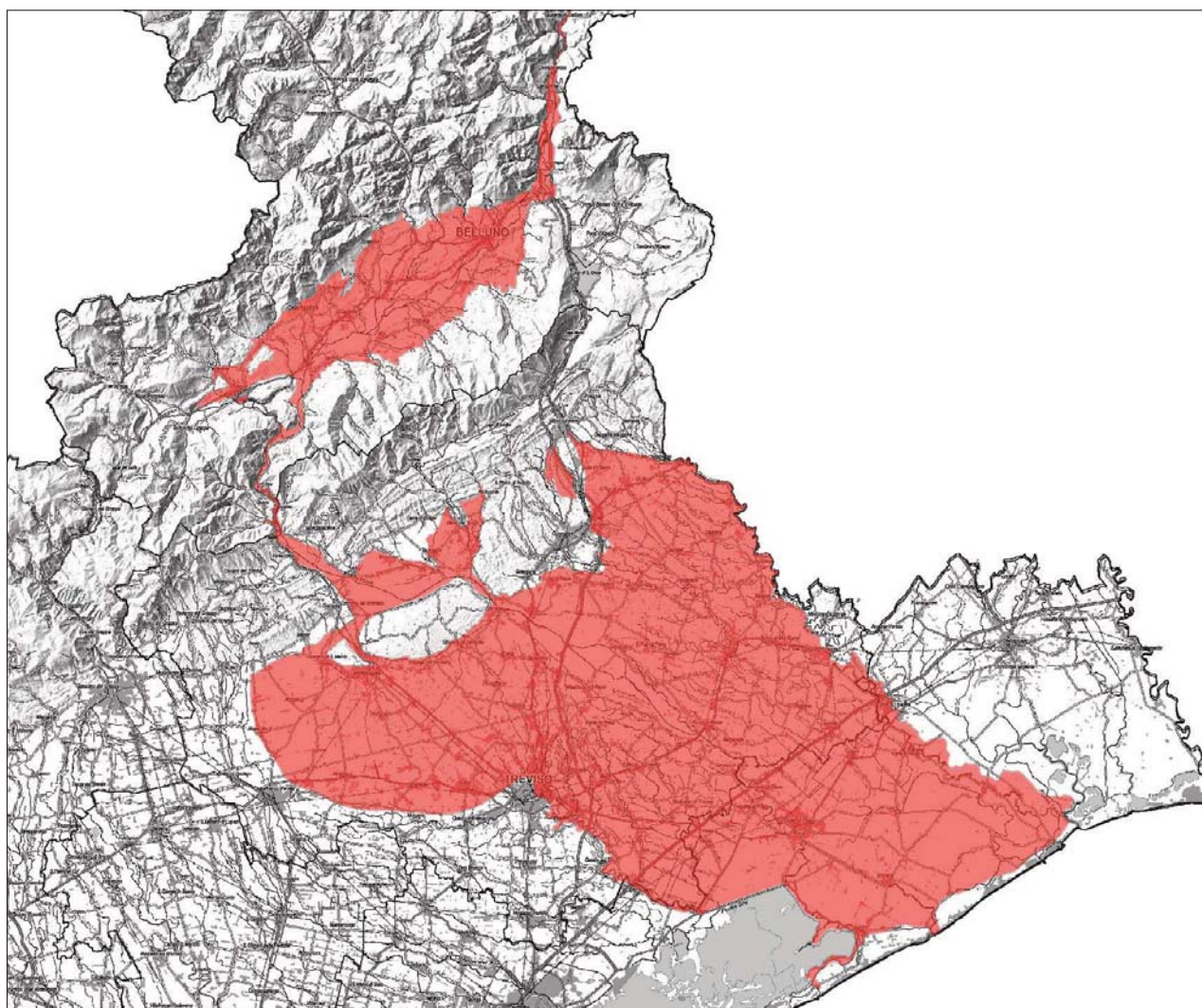


Tabella A.19: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale del Piave (P); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	124	0,69	0,19	0,68	0,96
As	241	7,5	3,7	7	13
Be	115	1,02	0,41	1,0	1,7
Cd	247	0,33	0,15	0,25	0,64
Co	240	8,7	3,7	8	15
Cr	246	33,3	15,8	33	61
Hg	243	0,10	0,08	0,07	0,26
Ni	244	22,9	11,4	22	45
Pb	246	19,1	9,2	18	36
Cu	182	63,7	56,2	45	<b>186</b>
Se	115	0,23	0,13	0,23	0,50
Sn	114	<b>2,27</b>	0,90	<b>2,2</b>	<b>4,0</b>
V	115	56,8	19,5	56	87
Zn	240	73,1	25,3	72	113

Tabella A.20: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale del Piave (P); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	119	0,48	0,20	0,45	0,83
As	145	6,7	3,7	6	14
Be	114	0,71	0,44	0,6	1,5
Cd	151	0,27	0,09	0,25	0,25
Co	148	6,4	3,6	6	14
Cr	151	26,8	16,8	25	61
Hg	149	0,05	0,06	0,03	0,12
Ni	151	21,0	14,7	19	52
Pb	143	6,8	5,5	3	19
Cu	149	17,0	8,0	18	30
Se	114	0,12	0,06	0,10	0,27
Sn	114	<b>1,32</b>	0,78	<b>1,2</b>	<b>2,7</b>
V	114	41,6	21,6	37	80
Zn	150	43,9	22,1	41	83

## Brenta (B)

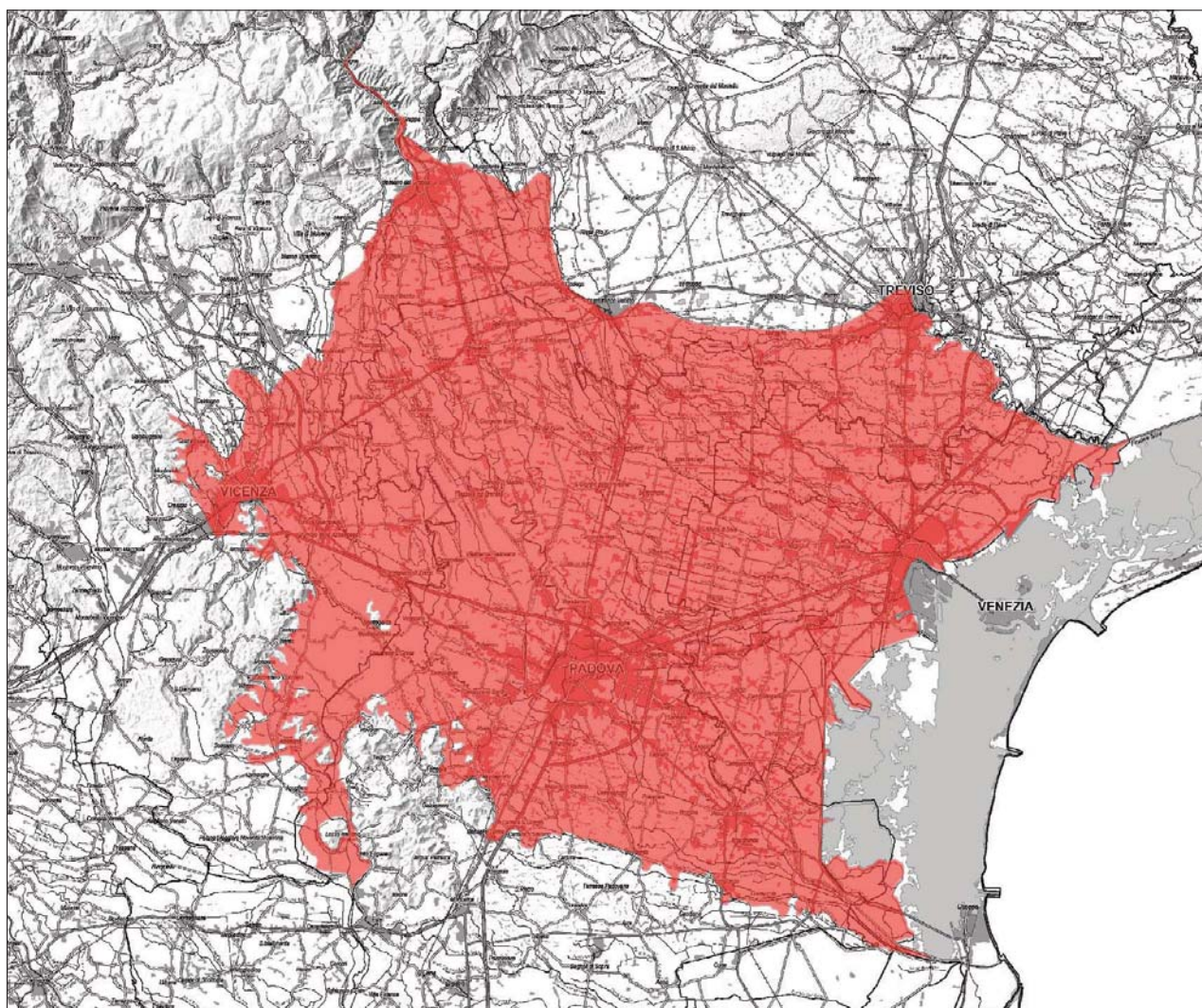


Tabella A.21: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale del Brenta (B); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	181	1,02	1,21	0,68	2,40
As	368	<b>20,9</b>	8,1	20	<b>36</b>
Be	86	1,40	0,44	1,3	<b>2,1</b>
Cd	402	0,50	0,41	0,50	0,95
Co	359	10,5	2,7	10	15
Cr	400	33,1	15,4	30	64
Hg	385	0,15	0,22	0,07	0,67
Ni	394	24,0	7,9	22	38
Pb	385	31,8	11,4	30	54
Cu	349	45,6	29,1	35	110
Se	82	0,14	0,08	0,10	0,31
Sn	86	<b>3,94</b>	2,17	<b>3,6</b>	<b>7,8</b>
V	87	54,9	20,0	51	86
Zn	351	101,0	23,8	97	144

Tabella A.22: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale del Brenta (B); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	236	0,73	0,60	0,52	2,13
As	279	<b>23,6</b>	14,8	<b>22</b>	<b>45</b>
Be	87	1,40	0,51	1,3	<b>2,3</b>
Cd	282	0,40	0,24	0,25	0,88
Co	280	10,0	3,5	10	16
Cr	283	28,8	15,3	25	61
Hg	287	0,06	0,11	0,03	0,25
Ni	269	23,3	7,7	23	37
Pb	286	20,4	11,2	19	38
Cu	268	23,2	8,9	22	40
Se	90	0,13	0,12	0,10	0,23
Sn	90	<b>3,12</b>	1,44	<b>3,0</b>	<b>6,1</b>
V	89	53,6	22,6	47	<b>96</b>
Zn	275	78,7	28,8	78	128

## Adige (A)

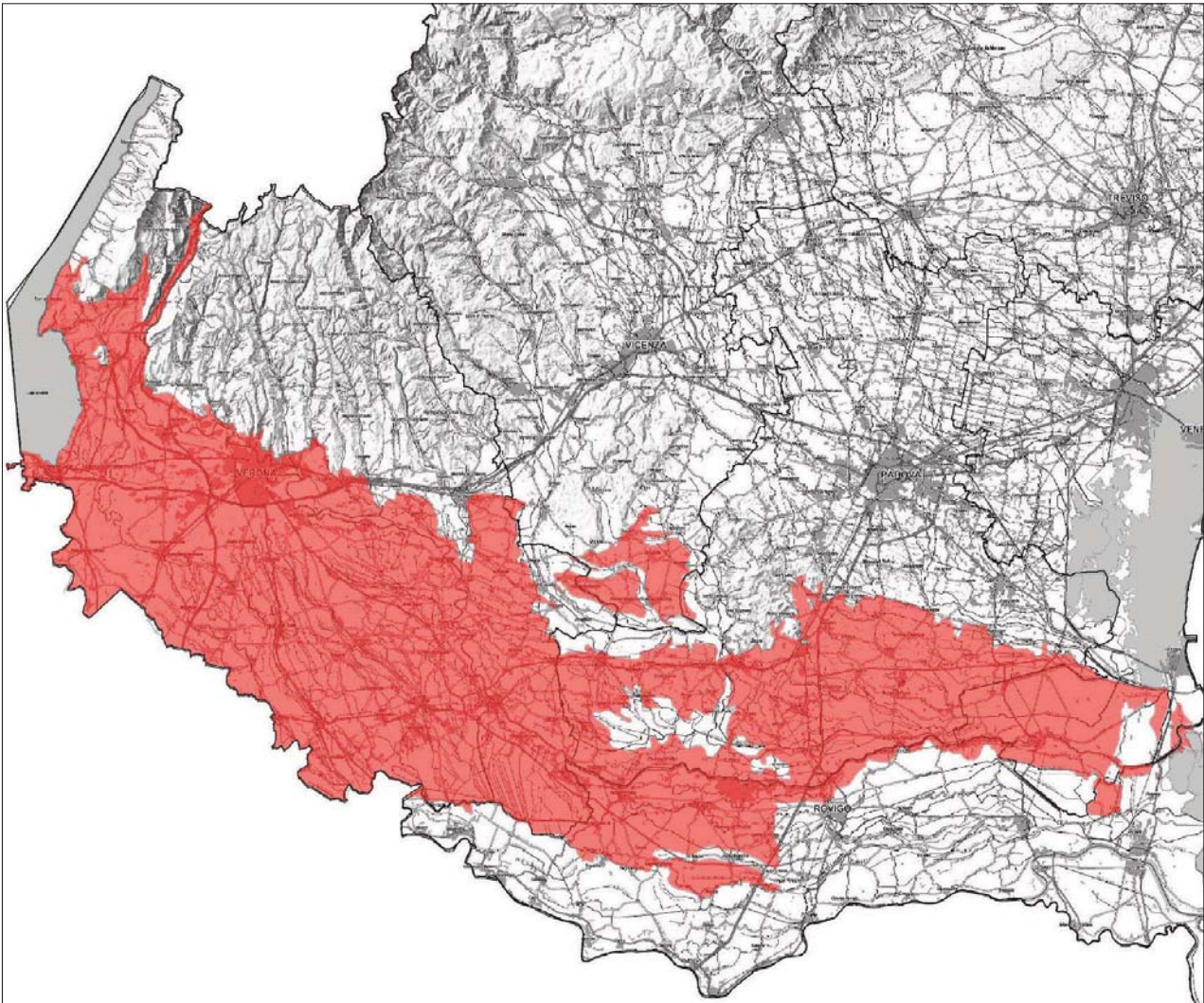


Tabella A.23: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale dell'Adige (A); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	110	0,83	0,36	0,75	1,51
As	159	19,4	12,6	16	<b>50</b>
Be	58	0,79	0,23	0,8	1,2
Cd	185	0,47	0,35	0,25	1,17
Co	178	12,8	3,9	13	19
Cr	183	52,5	27,2	43	106
Hg	162	0,08	0,09	0,05	0,32
Ni	185	43,9	25,7	35	92
Pb	177	25,9	11,6	24	46
Cu	167	46,5	18,8	44	83
Se	63	0,27	0,26	0,10	0,70
Sn	61	<b>2,38</b>	0,86	<b>2,2</b>	<b>3,7</b>
V	59	47,3	12,3	49	64
Zn	175	94,6	34,4	91	<b>155</b>

Tabella A.24: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale dell'Adige (A); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	105	0,69	0,36	0,55	1,37
As	129	16,7	11,6	14	<b>42</b>
Be	59	0,64	0,40	0,6	1,4
Cd	135	0,32	0,21	0,25	0,83
Co	133	11,6	5,2	12	<b>20</b>
Cr	136	51,0	40,1	38	141
Hg	130	0,05	0,05	0,03	0,09
Ni	136	45,8	36,5	32	<b>125</b>
Pb	135	15,8	11,9	12	36
Cu	131	27,1	15,0	23	58
Se	59	0,26	0,33	0,10	1,00
Sn	57	<b>1,85</b>	0,76	<b>1,7</b>	<b>3,4</b>
V	59	45,1	18,8	41	89
Zn	136	64,9	28,9	63	114

## Po (O)

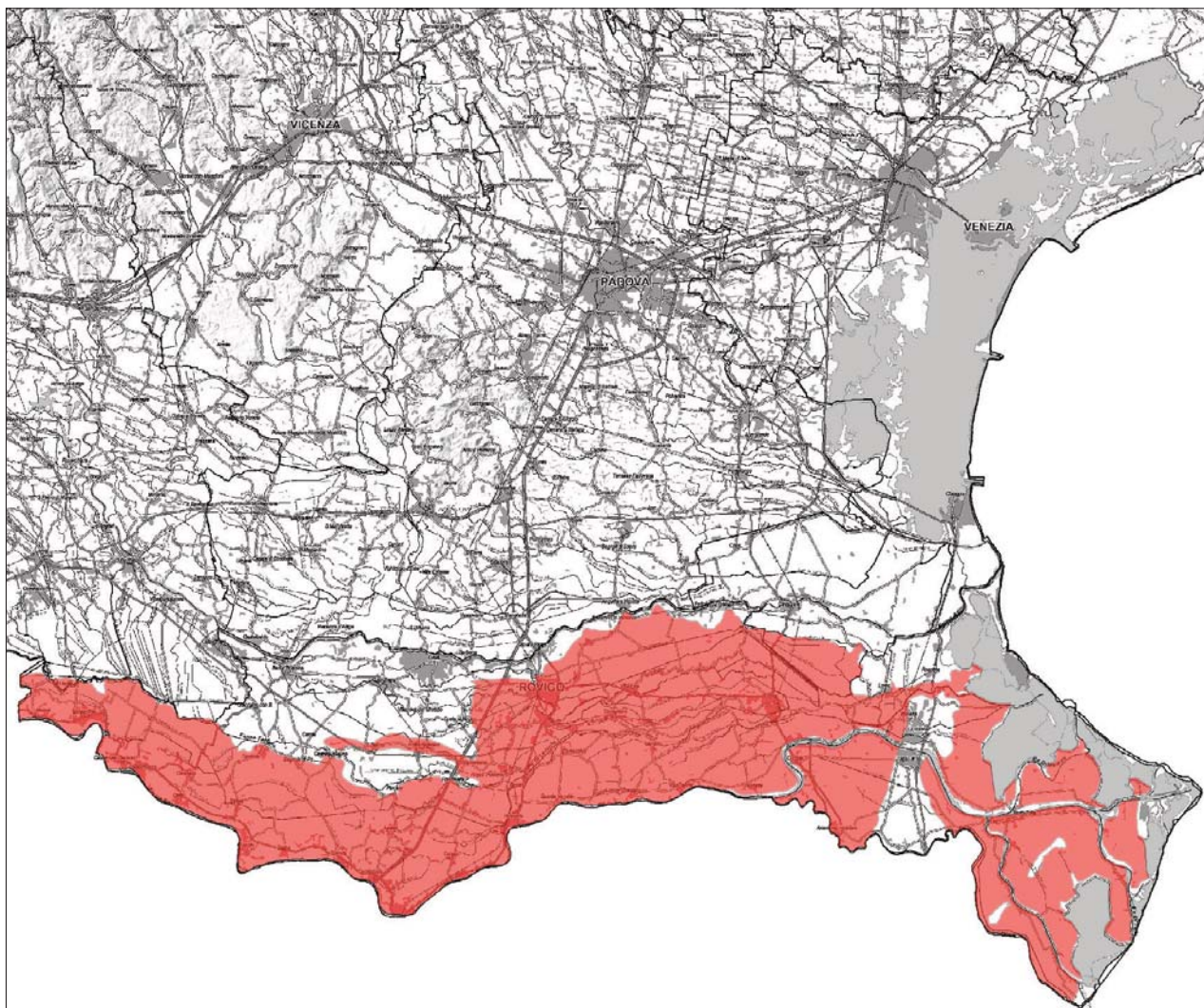


Tabella A.25: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale del Po (P); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	93	0,74	0,30	0,64	1,35
As	99	14,4	7,5	11	<b>31</b>
Be	93	1,08	0,29	1,0	1,5
Cd	106	0,32	0,33	0,25	0,60
Co	105	16,1	1,8	16	19
Cr	106	108,8	23,9	110	143
Hg	100	0,04	0,03	0,03	0,08
Ni	100	96,2	15,2	98	<b>120</b>
Pb	105	20,2	8,8	17	35
Cu	101	38,8	11,6	36	63
Se	92	0,38	0,22	0,32	0,90
Sn	90	<b>2,58</b>	0,55	<b>2,6</b>	<b>3,4</b>
V	93	54,5	12,7	51	78
Zn	98	85,8	15,5	84	111

Tabella A.26: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale del Po (P); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	94	0,54	0,27	0,52	1,03
As	97	10,6	5,3	9	<b>21</b>
Be	95	0,94	0,44	1,0	1,6
Cd	100	0,27	0,07	0,25	0,51
Co	97	15,0	2,7	15	20
Cr	97	105,5	28,7	100	<b>153</b>
Hg	100	0,03	0,01	0,03	0,06
Ni	96	91,5	20,9	90	<b>130</b>
Pb	93	14,7	5,0	14	26
Cu	94	30,8	10,1	32	46
Se	95	0,32	0,28	0,22	0,90
Sn	94	<b>2,13</b>	0,74	<b>2,2</b>	<b>3,3</b>
V	95	48,7	17,7	50	80
Zn	98	74,8	20,4	76	104

## Conoidi dell'Astico (MC1)

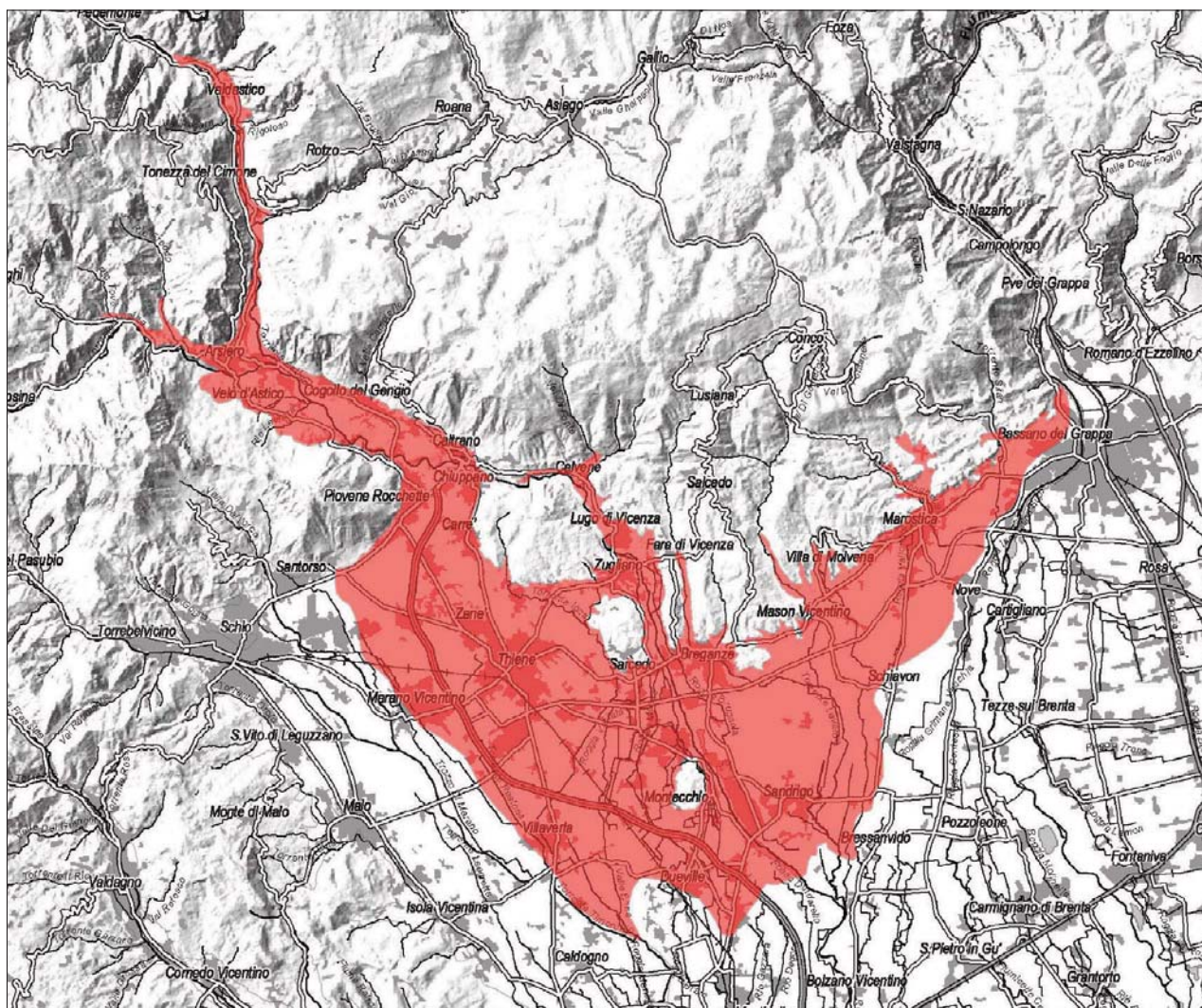


Tabella A.27: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale delle conoidi dell'Astico (MC1); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	9	1,50	0,21	1,50	1,75
As	12	13,0	3,1	13	18
Be	11	1,32	0,17	1,3	1,6
Cd	14	0,31	0,17	0,25	0,66
Co	14	18,5	4,5	<b>20</b>	<b>23</b>
Cr	13	57,6	14,0	53	83
Hg	14	0,13	0,10	0,09	0,31
Ni	14	33,9	15,0	28	64
Pb	14	44,4	10,2	41	61
Cu	11	58,7	27,4	46	103
Se	11	0,33	0,04	0,33	0,40
Sn	9	<b>3,54</b>	0,57	<b>3,5</b>	<b>4,4</b>
V	9	<b>163</b>	15,0	<b>170</b>	<b>182</b>
Zn	14	114,4	16,4	120	137

Tabella A.28: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale delle conoidi dell'Astico (MC1); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	6	1,28	0,50	1,10	2,02
As	9	12,1	6,7	12	<b>21</b>
Be	6	1,61	0,42	1,7	2,1
Cd	8	0,25	0,00	0,25	0,25
Co	9	13,8	5,9	16	<b>20</b>
Cr	8	41,0	19,2	48	59
Hg	9	0,05	0,02	0,06	0,08
Ni	9	30,3	12,7	31	47
Pb	9	22,0	15,2	27	38
Cu	9	27,6	14,8	29	49
Se	6	0,31	0,05	0,32	0,37
Sn	6	<b>2,97</b>	0,32	<b>2,9</b>	<b>3,4</b>
V	6	<b>147,5</b>	43,8	<b>145</b>	<b>203</b>
Zn	9	71,2	38,4	87	116



## Conoidi pedemontane calcaree (MC2)

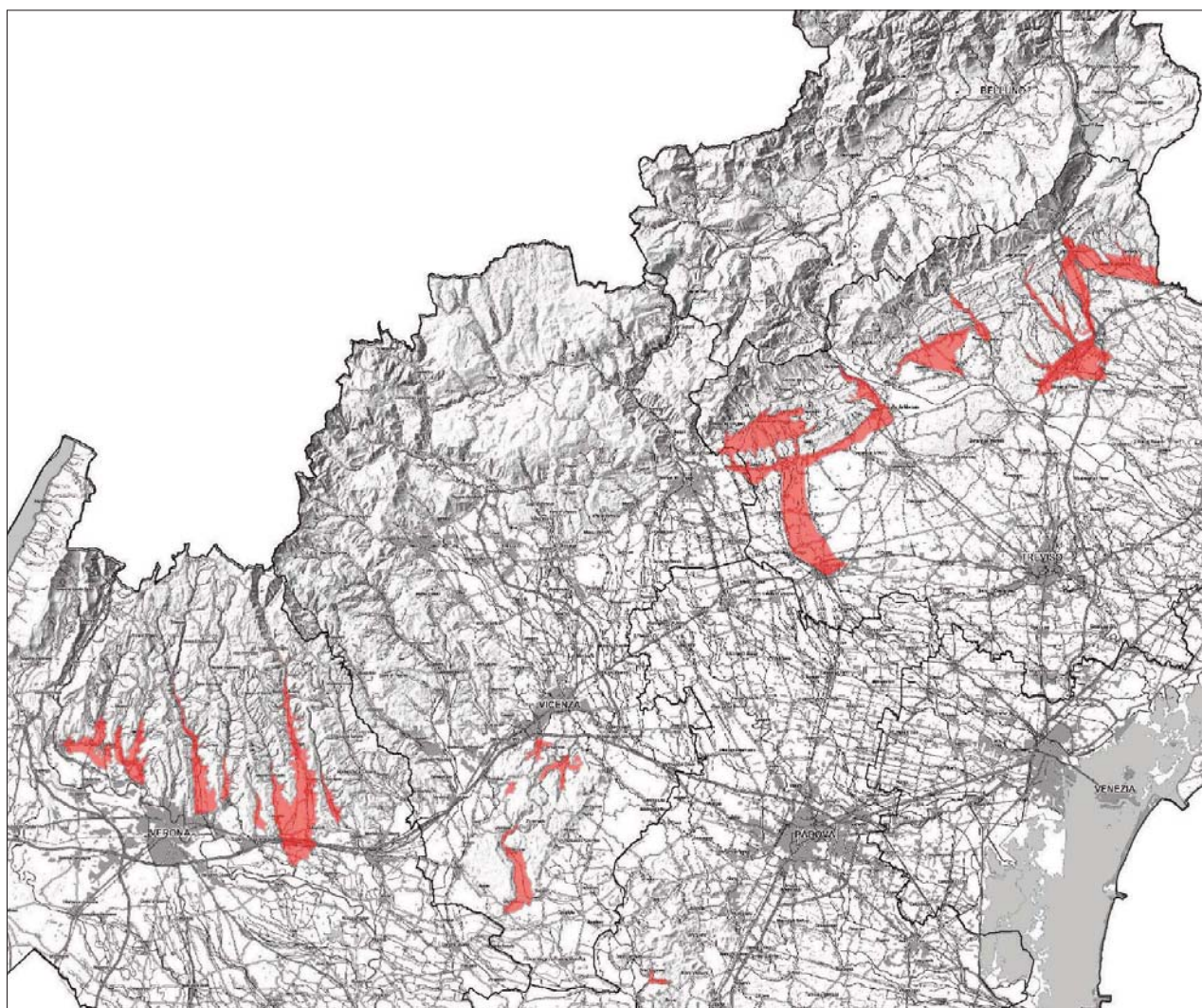


Tabella A.29: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale delle conoidi pedemontane calcaree (MC2); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	22	0,48	0,17	0,47	0,79
As	30	6,6	3,4	7	12
Be	20	0,91	0,34	0,9	1,6
Cd	41	0,45	0,24	0,25	0,86
Co	39	8,6	3,5	9	15
Cr	41	38,9	19,6	30	76
Hg	34	0,12	0,08	0,12	0,26
Ni	41	27,3	11,8	24	48
Pb	40	22,7	10,7	22	45
Cu	33	42,2	39,1	28	114
Se	20	0,19	0,11	0,15	0,40
Sn	20	<b>1,90</b>	0,80	<b>1,8</b>	<b>3,4</b>
V	20	46,6	18,5	42	81
Zn	41	73,2	23,5	74	110

Tabella A.30: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale delle conoidi pedemontane calcaree (MC2); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	24	0,37	0,22	0,36	0,79
As	24	8,8	6,3	7	<b>23</b>
Be	20	0,88	0,47	0,8	1,6
Cd	30	0,32	0,18	0,25	0,76
Co	30	8,8	4,4	8	16
Cr	30	38,7	19,6	36	71
Hg	23	0,05	0,05	0,03	0,17
Ni	30	29,3	15,1	26	56
Pb	30	15,0	11,8	14	35
Cu	29	16,5	7,5	14	29
Se	20	0,11	0,04	0,10	0,20
Sn	20	<b>1,55</b>	0,87	<b>1,7</b>	<b>2,8</b>
V	20	44,7	22,7	43	80
Zn	30	63,6	28,9	65	105

## Conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1)

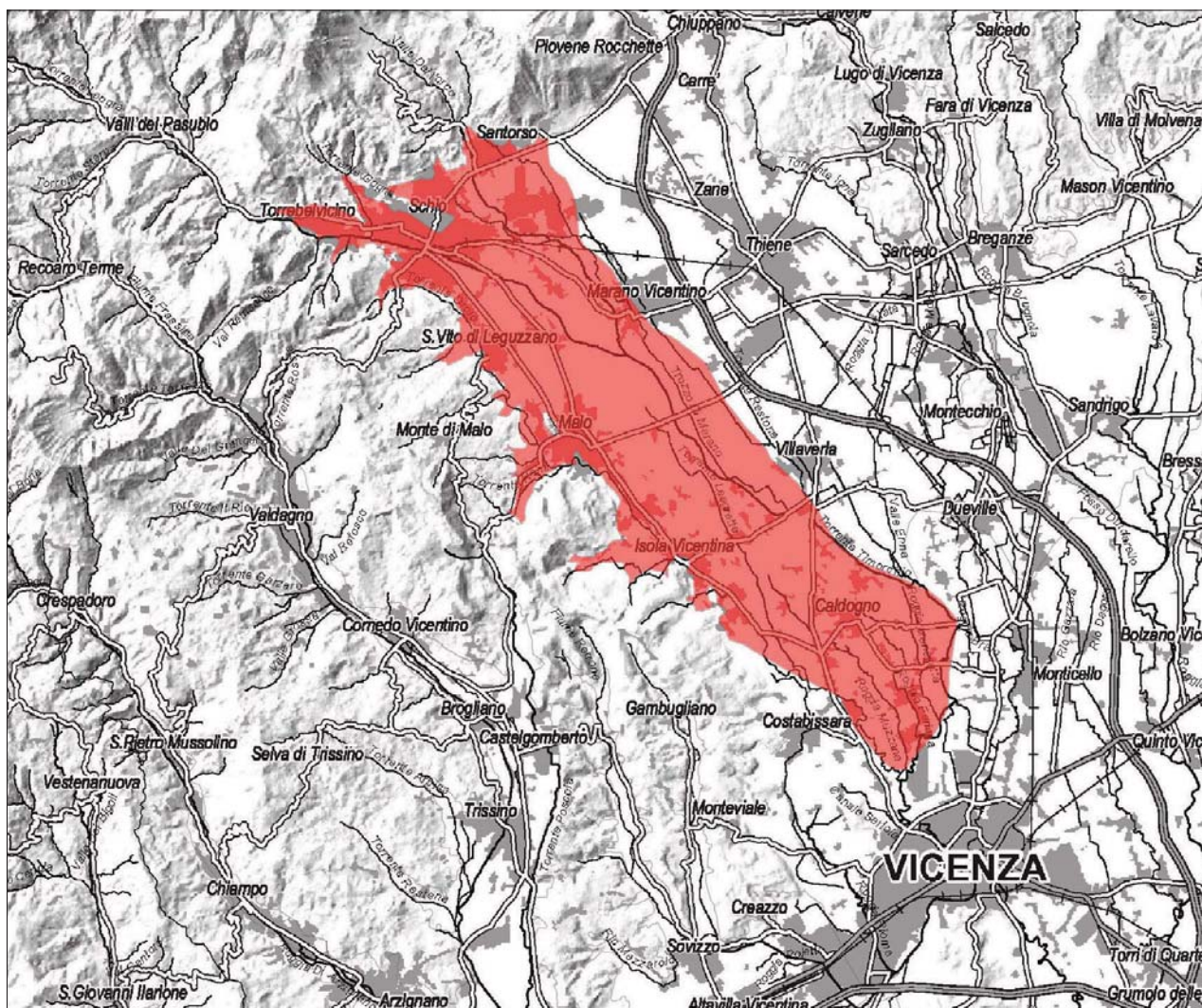


Tabella A.31: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale delle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	28	1,91	0,49	1,89	2,77
As	30	19,2	4,8	20	<b>26</b>
Be	29	1,12	0,24	1,1	1,5
Cd	29	0,40	0,22	0,25	0,86
Co	30	18,4	8,5	15	<b>35</b>
Cr	30	59,7	36,4	44	146
Hg	28	0,09	0,03	0,08	0,16
Ni	30	43,0	29,5	31	116
Pb	30	59,9	25,4	62	106
Cu	29	49,8	15,8	46	86
Se	28	0,24	0,10	0,25	0,37
Sn	29	<b>2,73</b>	1,54	<b>2,1</b>	<b>6,4</b>
V	29	85,1	34,6	75	<b>140</b>
Zn	30	133,1	34,5	125	<b>200</b>

Tabella A.32: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale delle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	24	1,63	0,38	1,61	2,39
As	23	<b>21,1</b>	2,5	<b>21</b>	<b>25</b>
Be	27	1,31	0,31	1,4	1,7
Cd	28	0,32	0,19	0,25	0,73
Co	28	18,2	6,5	17	<b>32</b>
Cr	28	58,5	35,3	46	<b>153</b>
Hg	23	0,08	0,02	0,07	0,11
Ni	28	45,4	29,6	37	<b>120</b>
Pb	25	37,3	10,5	36	55
Cu	28	35,6	6,5	35	45
Se	27	0,19	0,13	0,10	0,44
Sn	27	<b>1,97</b>	0,53	<b>2,0</b>	<b>2,7</b>
V	27	<b>90,7</b>	37,5	83	<b>157</b>
Zn	27	114,9	19,4	110	140

## Depositi fluviali del sistema Agno-Guà (MV2)

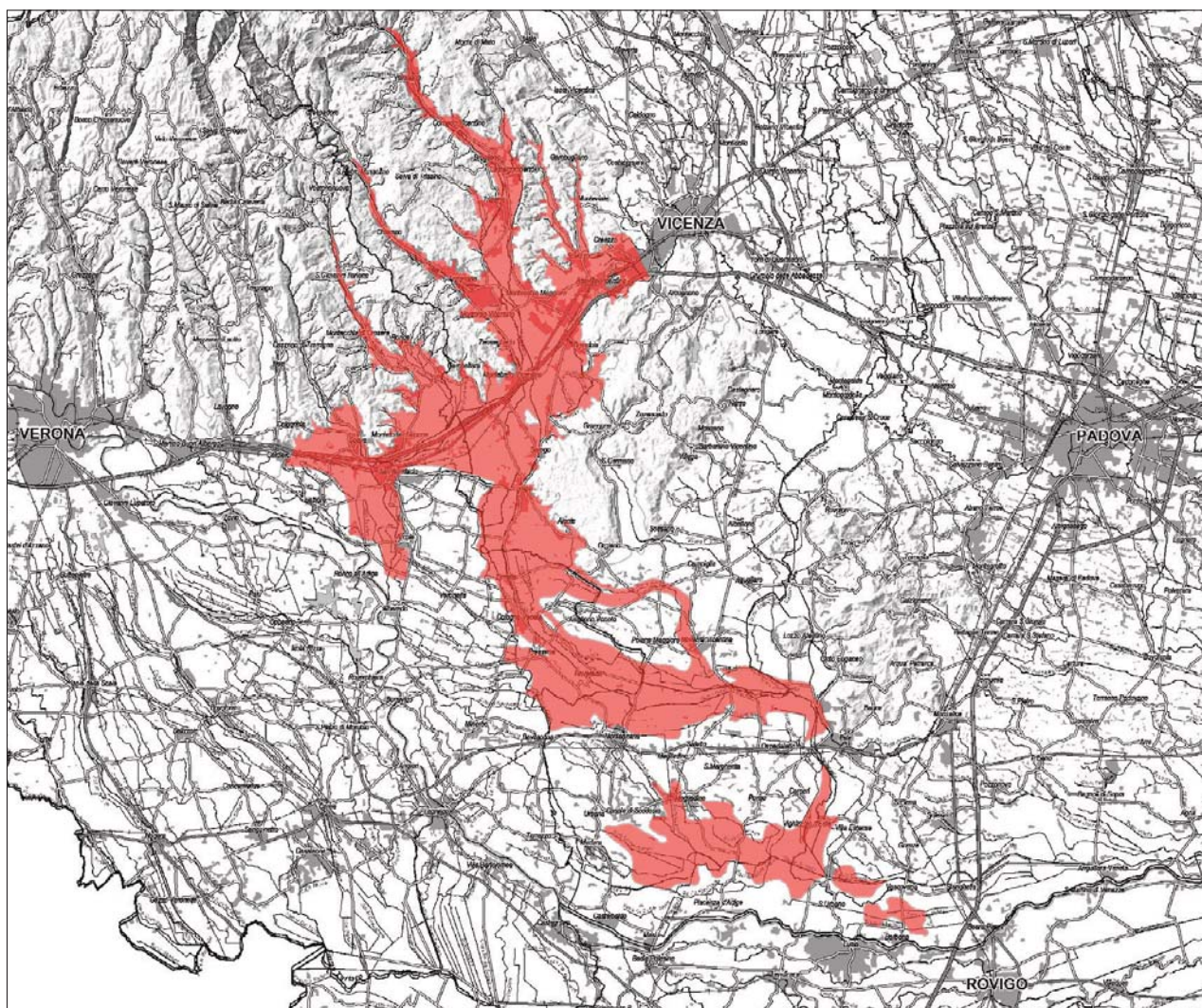


Tabella A.33: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale dei depositi fluviali del sistema Agno-Guà (MV2); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	8	0,93	0,47	0,84	1,65
As	10	17,9	13,8	12	<b>41</b>
Be	8	1,13	0,31	1,2	1,5
Cd	14	0,30	0,13	0,25	0,59
Co	13	<b>29,5</b>	12,5	<b>28</b>	<b>49</b>
Cr	14	100,0	48,1	97	<b>180</b>
Hg	10	0,05	0,03	0,05	0,10
Ni	14	86,6	45,0	78	<b>161</b>
Pb	14	28,7	14,4	24	56
Cu	9	70,1	64,9	48	<b>171</b>
Se	8	0,31	0,25	0,23	0,72
Sn	8	<b>2,00</b>	0,63	<b>1,8</b>	<b>2,9</b>
V	8	<b>101,2</b>	30,5	<b>93</b>	<b>146</b>
Zn	14	118,0	27,5	<b>120</b>	<b>164</b>

Tabella A.34: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale dei depositi fluviali del sistema Agno-Guà (MV2); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	8	0,74	0,35	0,78	1,23
As	10	16,7	11,7	15	<b>35</b>
Be	8	1,09	0,30	1,6	1,5
Cd	14	0,29	0,15	0,25	0,44
Co	13	<b>28,7</b>	14,6	<b>28</b>	<b>51</b>
Cr	14	96,0	53,6	90	<b>190</b>
Hg	10	0,04	0,03	0,04	0,08
Ni	14	82,9	46,2	79	<b>160</b>
Pb	13	17,9	11,1	15	36
Cu	14	35,6	13,4	33	57
Se	8	0,17	0,09	0,10	0,30
Sn	8	<b>1,57</b>	0,67	<b>1,3</b>	<b>2,6</b>
V	8	<b>96,1</b>	37,6	<b>100</b>	<b>146</b>
Zn	14	92,8	27,3	94	127

## Costiero nord-orientale (DP)



Tabella A.35: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale del costiero nord-orientale (DP); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	5	0,32	0,21	0,39	0,52
As	8	8,8	2,2	8	12
Be	5	0,14	0,08	0,1	0,2
Cd	10	0,25	0,00	0,25	0,25
Co	10	2,0	0,6	2	3
Cr	8	8,2	1,6	8	11
Hg	8	0,27	0,36	0,13	0,85
Ni	10	4,3	2,4	3	8
Pb	10	25,8	17,6	28	51
Cu	10	33,0	17,1	32	58
Se	5	0,10	0,00	0,10	0,10
Sn	5	<b>2,74</b>	2,26	<b>2,1</b>	<b>5,7</b>
V	5	14,9	4,0	14	20
Zn	9	43,6	18,5	44	67

Tabella A.36: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale del costiero nord-orientale (DP); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	9	0,33	0,28	0,30	0,81
As	9	7,7	2,2	9,0	10
Be	4	0,10	0,00	0,1	0,1
Cd	9	0,25	0,00	0,25	0,25
Co	9	2,2	1,4	2	5
Cr	9	6,3	7,5	3	19
Hg	9	0,19	0,30	0,05	0,74
Ni	8	3,9	2,5	4	8
Pb	9	10,4	14,2	3	34
Cu	9	13,9	17,5	7	44
Se	5	0,10	0,00	0,10	0,10
Sn	4	0,93	0,31	0,9	<b>1,2</b>
V	4	12,9	2,0	13	15
Zn	9	24,0	21,4	10	56

## Costiero meridionale (DA)

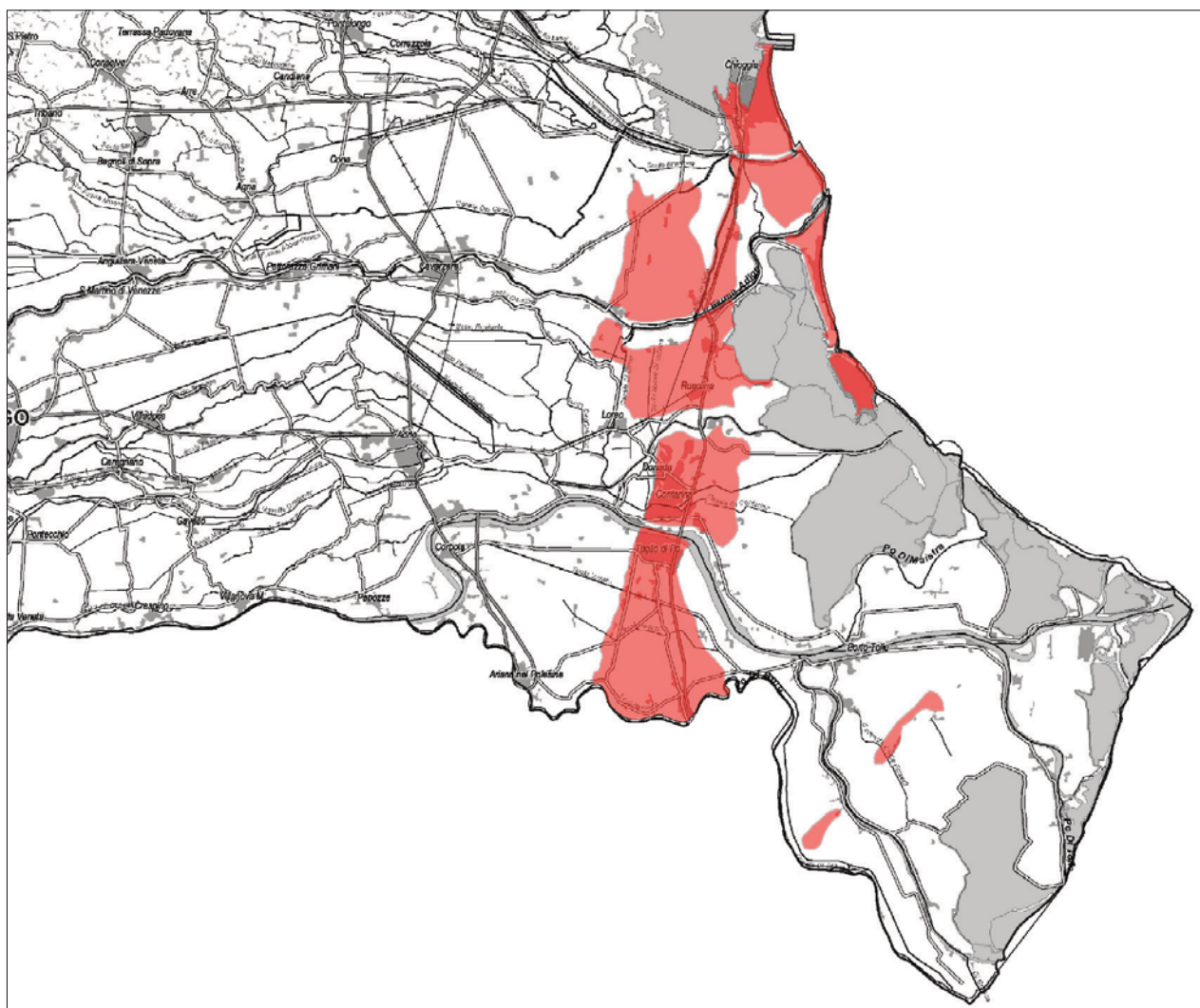


Tabella A.37: Principali parametri statistici dei metalli e metalloidi in superficie nell'unità deposizionale del costiero meridionale (DA); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	23	0,52	0,49	0,41	1,23
As	23	11,1	6,3	9	<b>23</b>
Be	20	0,31	0,34	0,1	0,9
Cd	28	0,25	0,00	0,25	0,25
Co	28	8,6	4,0	7	16
Cr	28	54,1	26,4	52	89
Hg	22	0,05	0,05	0,03	0,13
Ni	28	37,2	21,8	31	70
Pb	25	22,5	15,8	17	56
Cu	28	23,3	22,1	16	54
Se	20	0,28	0,23	0,15	0,68
Sn	20	<b>2,36</b>	2,05	<b>1,7</b>	<b>5,8</b>
V	20	33,1	15,2	29	61
Zn	28	76,2	55,5	53	<b>181</b>

Tabella A.38: Principali parametri statistici del contenuto in metalli e metalloidi in profondità nell'unità deposizionale costiero meridionale (DA); dati espressi in mg/kg

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Sb	23	0,35	0,31	0,27	0,93
As	21	7,8	3,0	7	13
Be	20	0,27	0,33	0,1	0,9
Cd	23	0,25	0,00	0,25	0,25
Co	23	7,6	3,9	7	14
Cr	23	50,8	25,0	51	84
Hg	22	0,03	0,01	0,03	0,06
Ni	23	39,5	24,9	35	83
Pb	20	13,5	2,6	14	17
Cu	23	13,9	15,9	5	44
Se	20	0,18	0,15	0,10	0,48
Sn	20	<b>1,90</b>	1,86	<b>1,5</b>	<b>3,4</b>
V	20	25,7	10,3	23	43
Zn	23	40,7	21,7	32	73



Dipartimento Provinciale di Treviso  
Servizio Suoli  
Via Santa Barbara, 5/a  
31100 Treviso, Italy  
Tel. +39 0422 558620/640/642  
Fax + 39 0422 558516  
e-mail: [ssu@arpa.veneto.it](mailto:ssu@arpa.veneto.it)

Progetto grafico: Pomilio Blumm (PE)

Stampa: Grafiche Brenta Limena  
Stampato su carta Ecolabel Dalum Cyclus



Finito di stampare nel mese di marzo 2011

**ARPAV**

Agenzia Regionale  
per la Prevenzione e  
Protezione Ambientale  
del Veneto

**Direzione Generale**

Via Matteotti, 27  
35137 Padova  
Italy  
Tel. +39 049 823 93 01  
Fax +39 049 660 966  
e-mail: [urp@arpa.veneto.it](mailto:urp@arpa.veneto.it)  
e-mail certificata: [protocollo@pec.arpav.it](mailto:protocollo@pec.arpav.it)  
[www.arpa.veneto.it](http://www.arpa.veneto.it)

ISBN: 978-88-7504-155-7