

RAPPORTI TECNICI

AREA GEOLOGIA, SUOLI E SISMICA

2022



**BIODISPONIBILITA'
DEI METALLI
PESANTI NEI SUOLI
AGRICOLI DELLA
PIANURA EMILIANO-
ROMAGNOLA**

Responsabile del progetto:

Nazaria Marchi

Area Geologia, Suoli e Sismica - Settore Difesa del Territorio – Regione Emilia-Romagna

nazaria.marchi@regione.emilia-romagna.it

Testi ed elaborazione dati:

Nazaria Marchi, Alessandra Aprea

Area Geologia, Suoli e Sismica - Settore Difesa del Territorio– Regione Emilia-Romagna

Analisi di laboratorio e consulenza sulle metodiche analitiche:

Laboratorio analisi multisito ARPAE di Ravenna

In copertina:

Arcimboldo, “Vertumo” - Wikipedia, marchio di pubblico dominio 1.0

Immagine coordinata:

Simonetta Scappini

Area Geologia, Suoli e Sismica - Settore Difesa del Territorio – Regione Emilia-Romagna

Il presente documento è rilasciato secondo i termini della licenza Creative Commons 4.0 Attribution (Attribuzione). I contenuti (salvo marchi, segni distintivi o altro diversamente specificato) possono essere riprodotti, distribuiti, comunicati, esposti, rappresentati e modificati rispettando la seguente condizione: citazione della fonte (“Regione Emilia-Romagna”) e il titolo del documento.

Una sintesi della licenza si trova alla pagina <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.it>

Per eventuali aggregazioni o rielaborazioni dei contenuti finalizzate alla realizzazione di prodotti diversi dall'originale, pur permanendo l'obbligo di citazione della fonte, si declina ogni responsabilità



Direzione Generale cura del territorio e dell'ambiente

Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli

Viale della Fiera 8, 40127 Bologna

telefono: 051 5274792

fax: 051 5274208

e-mail: segrgeol@regione.emilia-romagna.it

PEC: segrgeol@postacert.regione.emilia-romagna.it

Sito web: <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/cosa-fa-la-regione-2>

*Biodisponibilità effettiva verso le piante e le acque: risultati
analisi con i metodi del nitrato di ammonio (DIN ISO
19730:2009) e della cessione in acqua (Uni-EN 12457-2002)*

INDICE

1. Introduzione.....	3
2. Inquadramento normativo	5
3. Materiali e metodi.....	6
4. Il contenuto in metalli dei suoli emiliano-romagnoli di pianura	8
4.1. Biodisponibilità verso le piante	12
4.1.1. Descrizione statistica dei dati.....	12
4.1.2. Analisi per metalli.....	22
4.1.3. Approfondimento sulle correlazioni	25
4.1.4. Altri fattori di influenza.....	36
4.1.5. Uso del suolo	40
4.1.6. Conclusioni	41
4.1.7. Sicurezza alimentare: confronto con i limiti della normativa tedesca	42
4.2. Biodisponibilità effettiva verso le acque (metodo Uni-EN 12457-2002)	44
4.2.1. Descrizione statistica dei dati.....	44
4.2.2. Analisi per metalli.....	49
4.2.3. Approfondimento sulle correlazioni	52
4.2.4. Altri fattori di influenza sulla biodisponibilità verso le acque	62
4.2.5. Uso del Suolo	63
4.3. Confronto tra metodi	65
5.4 Conclusioni	67
5. Norme e atti	68
6. Bibliografia	69
Appendice: Biodisponibilità potenziale: risultati analisi DTPA.....	71

Scopo della pubblicazione

Lo scopo della presente pubblicazione è quello di sintetizzare i dati di biodisponibilità di alcuni metalli verso le piante e le acque raccolti tra il 2013 e il 2020 nell'ambito del progetto di cartografia pedogeochimica portato avanti dall'Area Geologia, Suoli e Sismica della Regione Emilia-Romagna.

Le analisi sono state effettuate dal Laboratorio Multisito ARPAE di Ravenna con il quale c'è stata anche una proficua collaborazione sulla scelta dei metodi analitici e la loro calibrazione. L'approccio è di tipo pedologico ed è mirato ad una descrizione dei dati in base al tipo di suoli e dell'uso senza entrare nel merito dei processi chimici al loro interno.

I metodi di riferimento sono rispettivamente lo standard ISO 17402:2008 per quanto riguarda le definizioni dei parametri relativi alla biodisponibilità e i metodi analitici utilizzati in relazione alle diverse funzioni del suolo e lo standard ISO 19258:2005 per quanto riguarda l'identificazione delle unità di riferimento sulle quali si è basata l'elaborazione statistica dei dati. Quest'ultimo è stato anche lo standard di riferimento per la cartografia regionale.

1. Introduzione

Come è ormai noto i suoli svolgono nell'ambiente importanti funzioni quali: produzione di biomassa, magazzinaggio, filtraggio e trasformazione di acqua, sostanza organica, minerali e sostanze chimiche, habitat e pool genico, ambiente fisico e culturale, fonte di materie prime [COM(2002)179]. Nel tempo queste funzioni sono state declinate come Servizi Ecosistemici per l'umanità (MEA 2005, Dominati et al., 2010) nella consapevolezza che lo stato del suolo incide in modo significativo sullo stato dell'ambiente e quindi sul benessere dell'uomo. In quest'ottica la mobilità dei metalli nei suoli ha dei riflessi sulla sicurezza alimentare, sulla qualità delle acque sotterranee, sulla biodiversità non solo nei casi di contaminazione puntuale ma in generale.

La peculiarità dei metalli è quella di essere sempre presenti nei suoli in quanto parte del patrimonio mineralogico delle rocce/sedimenti che li hanno generati: essi, perciò, hanno geneticamente un contenuto naturale di metalli pesanti variabile a cui si aggiunge nell'orizzonte più superficiale a contatto con l'atmosfera (chiamato anche "*topsoil*") il contributo legato alle attività umane dovuto all'uso del suolo, alla gestione agronomica e alla ricaduta atmosferica.

I metalli contenuti nello strato superficiale possono andare incontro ad assorbimento da parte delle piante per azione delle radici ed entrare nella catena alimentare oppure essere parzialmente solubilizzati dalle acque e raggiungere le falde sotterranee entrando comunque nella catena alimentare qualora le acque siano destinate alla potabilizzazione o all'irrigazione dei campi coltivati (Figura 1): è da tempo riconosciuto che la principale fonte di assunzione di metalli da parte dell'uomo e degli animali in genere è dovuta all'ingestione tramite l'alimentazione.

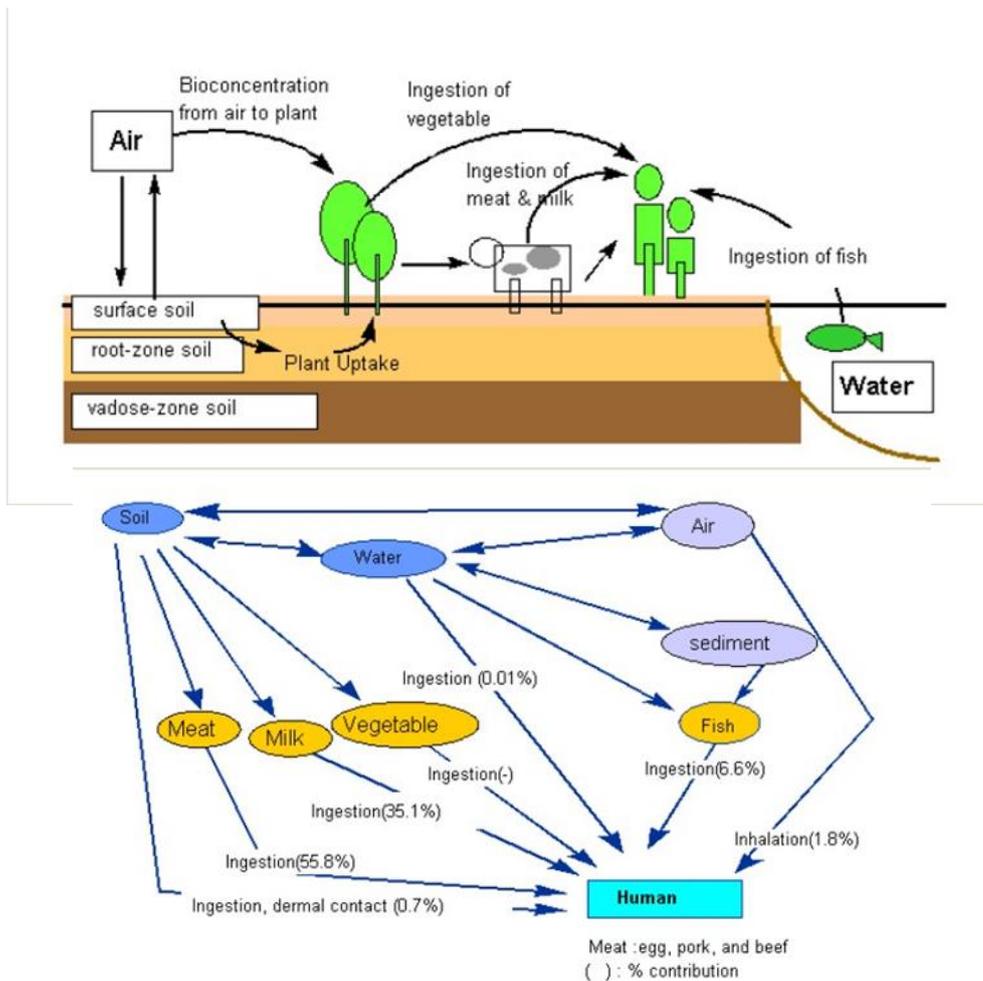


Figura 1 sopra: Il contributo del suolo come fonte di contaminazione. Sotto: interazione suolo-alimentazione. (Bratti, Colacci, RemTech,2008).

Diventa quindi importante non solo conoscere quanto metallo è contenuto nel suolo ma anche quanto può essere asportato dal fenomeno di adsorbimento radicale o solubilizzato perché questa frazione effettivamente **biodisponibile** verso le piante e le acque è quella che influisce significativamente sulla salute delle piante e dell'uomo.

Secondo quanto riportato nello standard ISO 17402:2008 Cap.3 par.3.1 la biodisponibilità è la quantità delle sostanze chimiche assunte e metabolizzate da recettori umani o biologici, o che sono disponibili per l'interazione con il sistema biologico. La Figura 2 schematizza come la biodisponibilità ambientale dei composti sia la parte determinabile attraverso le analisi chimiche del suolo mentre le analisi biologiche si occupano della biodisponibilità tossicologica ovvero dell'interazione tra i composti e gli organismi.

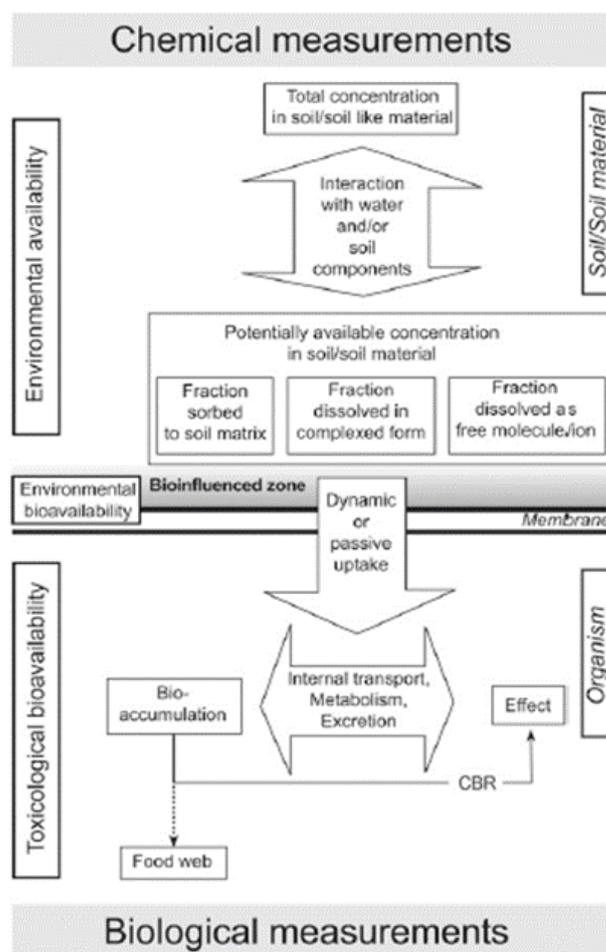


Figura 2. Schema concettuale del passaggio dalla concentrazione totale dei metalli agli effetti sugli organismi ISO 17042:2008.

2. Inquadramento normativo

I metalli in forma biodisponibile non sono contemplati in termini di valore-limite dalla normativa italiana; i dati di biodisponibilità sono stati utilizzati nell'ambito della caratterizzazione e classificazione delle aree agricole della "Terra dei fuochi" ai fini della loro idoneità o meno a produrre biomassa alimentare. Le analisi di biodisponibilità con il metodo DIN ISO 19730:2009 state associate a quelle in acqua regia e alle analisi sui vegetali per la definizione delle classi di rischio (A-D) dei suoli ai fini dell'uso agricolo (Relazione del 30 gennaio 2015 approvata con Decreto del Ministro delle politiche agricole alimentari e forestali di concerto con il Ministro dell'Ambiente e della tutela del territorio e del mare ed il Ministro della Salute, 12 Febbraio 2015).

Nel recente "decreto aree agricole" (Decreto 1° marzo 2019, n.46) nell'Allegato 3 (Criteri generali per la valutazione del rischio) al punto 1 (Approfondimento della caratterizzazione dell'area) si dice che si effettuano ulteriori accertamenti analitici sul suolo (es. test di bioaccessibilità e/o biodisponibilità, test di estrazione con chelanti ecc); nell'Allegato 4 si fa riferimento alla frazione biodisponibile come quella determinante per stabilire la compatibilità dell'ordinamento colturale o della messa a pascolo dei suoli inquinati. I contenuti biodisponibili verso le piante e le acque di alcuni metalli sono presenti nelle normative di alcuni paesi europei quali Austria, Germania, Repubblica Slovacca (Carlon 2007); in particolare nella norma tedesca viene fatto riferimento sia alla profondità di indagine (0-30 cm) che al metodo analitico da utilizzare ovvero DIN 19730:2008 fornendo poi "valori di attenzione" e "valori di azione" in base ai quali rispettivamente verificare uno stato di contaminazione potenziale o intervenire con azioni di bonifica. Alla base dei valori

riportati nella norma ci sono alcune migliaia di dati in nitrato di ammonio e numerose correlazioni tra i contenuti di metalli biodisponibilità nel suolo e i relativi contenuti nelle colture (Teryze K.,1998).

3. Materiali e metodi

Circa **342** campioni tra quelli utilizzati per la costruzione della cartografia pedo-geochimica regionale di cui è sempre noto il contenuto pseudo-totale con estrazione in acqua regia (metodo UNI EN 13346:2002+EPA6020B) sono stati analizzati con il nitrato di ammonio (metodo DIN ISO 19730:2009) e il test cessione in acqua (metodo UNI-EN 12457-2; 2004 e metodo UNI-EN 12457-2; 2004 modificato) (Figura 3). Tali metodi prevedono per ognuno dei metalli dei limiti di Quantificazione (di seguito indicato come LOQ) che vengono riportati nelle Tabelle 1a) e 1 b):

Nitrato di ammonio DIN ISO 19730:2009							
Lotto analisi	LOQ As	LOQ Cr	LOQ Ni	LOQ Cu	LOQ Pb	LOQ Sn	LOQ Zn
RA 2014	nd	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.03
PC 2015	0.001	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.03
PR 2015	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.03
RE 2016	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.03
FE 2017	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.03
MO 2018	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.03
BO 2019	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.03
FC+RN	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.03

Tabella 1a). Limiti di Quantificazione per metallo del metodo ISO-DIN 19730: 2009, i valori sono espressi in mg/kg

Cessione in acqua UNI-EN 12457-2; 2004							
Lotto analisi	LOQ As	LOQ Cr	LOQ Ni	LOQ Cu	LOQ Pb	LOQ Sn	LOQ Zn
RA 2014	nd	0.001	0.005	0.005	0.001	0.001	0.013
PC 2015	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
PR 2015	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
RE 2016	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.00125	0.015
FE 2017	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
MO 2018	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
BO 2019	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05
FC+RN	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05

Tabella 1b). Limiti di Quantificazione per metallo del metodo UNI-EN 12457-2:2004, i valori sono espressi in mg/kg. In verde sono segnalati i lotti di analisi dove è stato applicato il metodo modificato (vedi Figura 3)

Nel dataset utilizzato per l'analisi la quantità di dati minori del LOQ risulta significativa. In questo caso per permettere la trattazione statistica i valori del campione sono stati considerati pari alla metà del LoQ di riferimento. Di seguito si riporta l'impatto del LOQ per entrambi i metodi e per tutti i metalli.

Metallo	Valori < LOQ DIN ISO 19730:2009	% sul totale	Valori < LOQ UNI-EN 12457-2; 2004	% sul totale
Arsenico	115/322	35	51/264	19
Cromo	309/342	90	35/264	13
Nichel	6/342	1	1/264	0.3
Rame	3/342	0.8	0/264	0
Piombo	338/342	98	143/264	54
Stagno	342/342	100	264/264	100
Zinco	243/342	71	201/264	76

Tabella 2. Percentuale dei dati al di sotto dei LOQ suddivisi per metodo e metallo.

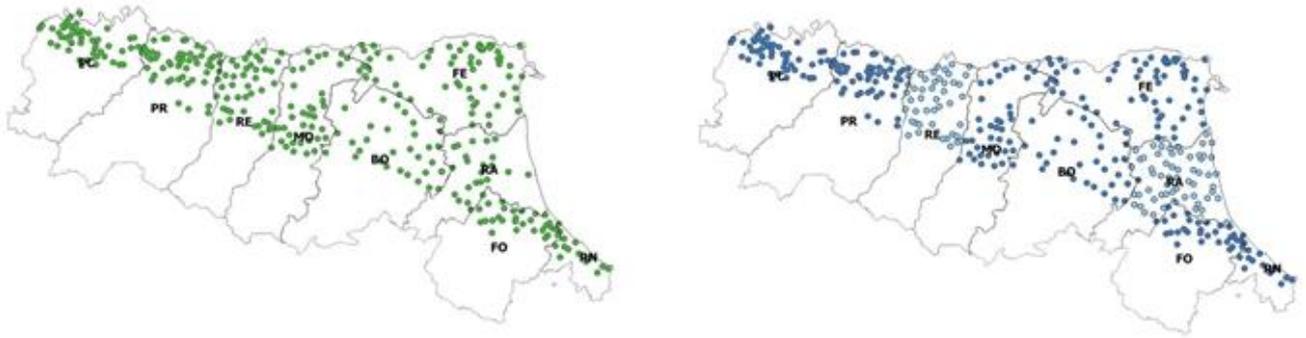


Figura 3. Siti di campionamento i cui campioni sono stati oggetto di analisi di biodisponibilità con l'estrazione in NH_4NO_3 (sx) e cessione in acqua (dx) nel periodo 2013-2020. In blu scuro siti di campionamento con cessione in acqua metodo UNI EN 12457-2: 2004 NON modificato (rapporto liquido/solido di 10 l/kg), in azzurro siti di campionamento in cui è stato utilizzato il metodo modificato (rapporto liquido -solido di 2,5 l/kg).

Per poter fare valutazioni più rappresentative delle tipologie dei suoli alla scala regionale i risultati delle estrazioni sono stati valutati per i medesimi **gruppi di suolo** ad affinità geochemiche ([Unità Genetico Funzionali](#)) già utilizzati per le cartografie dei valori di [fondo naturale](#) e [naturale-antropico](#) regionali, basate su **tessitura, grado di alterazione, provenienza del sedimento** su cui si origina il suolo nei diversi ambienti della Regione, Figura 3 (Marchi et al, 2016). I gruppi sono 13: le lettere A, B, C indicano la tessitura in ordine crescente e i numeri progressivi l'incremento del contributo ofiolitico nel materiale parentale, i gruppi A1 e D1 costituiscono un unicum in quanto rappresentano rispettivamente i suoli ad elevato grado di alterazione e quelli ad elevato contenuto di sostanza organica.

Questa procedura consente da un lato, di valutare se i diversi suoli hanno comportamenti diversi legati alle loro caratteristiche intrinseche o ai diversi usi agricoli, e dall'altro di identificare una "scala di biodisponibilità" dei singoli metalli, suggerendo quelle che possono essere aree o gestioni più critiche per questo aspetto. La numerosità di campioni per singola UGF varia molto e quindi alcuni risultati sono più consolidati di altri.

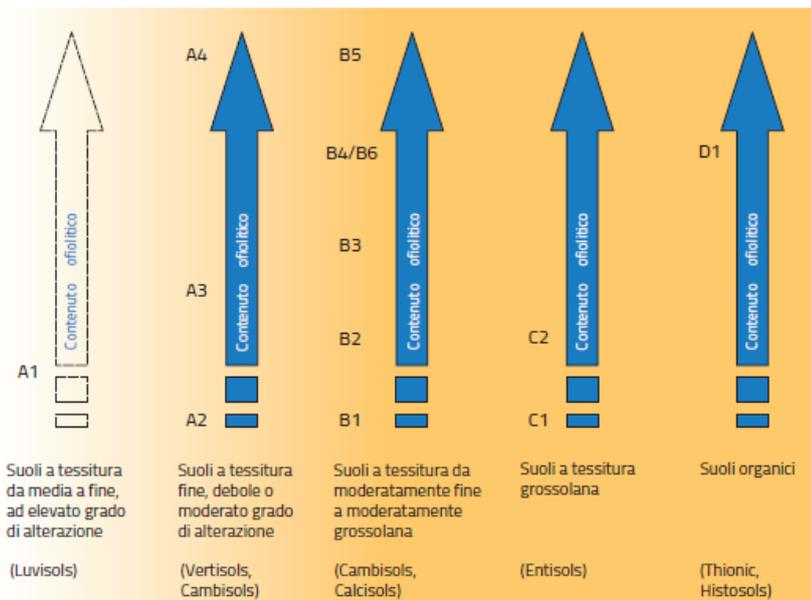


Figura 4a. Schema concettuale delle Unità Genetico funzionali: le lettere indicano la tessitura, i numeri crescenti l'entità del contributo ofiolitico. I suoli dell'UGF A1 sono gli unici ad elevato grado di alterazione

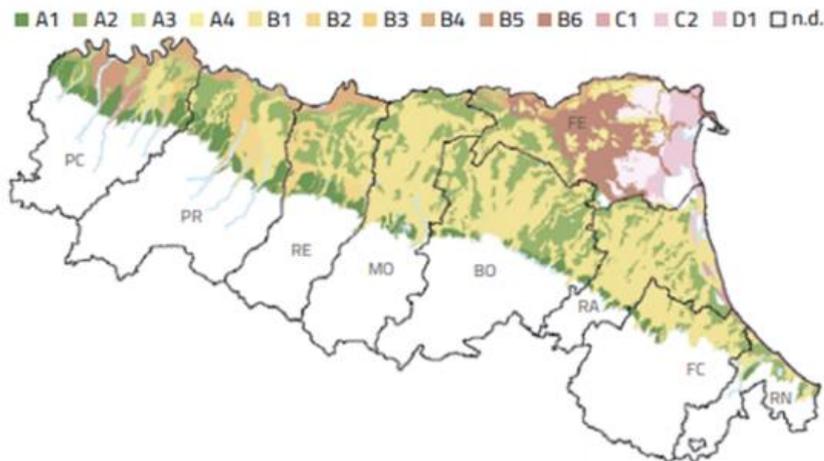


Figura 4b: distribuzione geografica delle UGF nella pianura emiliano-romagnola in base alla carta dei suoli a scala 1:50.000.

4. Il contenuto in metalli dei suoli emiliano-romagnoli di pianura

Dal 2005 la Regione Emilia-Romagna, in ottemperanza alla normativa ambientale di vari settori¹ ha avviato studi sui propri suoli ad uso agricolo sia sul contenuto naturale (*pedogeochemical content*), che rappresenta la concentrazione legata alla natura delle rocce e dei sedimenti che li hanno originati e dall'intensità dei processi pedogenetici, sia sul contenuto cosiddetto naturale-antropico (*background content*) che rappresenta la somma della concentrazione naturale di cui sopra e del contributo legato alla contaminazione diffusa originata dalla ricaduta atmosferica e dalla gestione agronomica. La metodologia applicata è lo Standard ISO 19258:2005 "Soil quality-Guidance on the determination of background values".

Gli studi hanno portato in primis alla redazione delle "Carte del Fondo naturale dei metalli pesanti nei suoli della pianura a scala 1:250.000" che rappresentano la distribuzione areale della concentrazione per classi a circa 100 cm di profondità di alcuni metalli potenzialmente tossici (Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, V): tale profondità è ritenuta dallo standard utilizzato al di fuori dell'influenza delle lavorazioni.

Per poter effettuare un'analisi geochimica completa i dati di base di questa carta sono stati determinati con il metodo della Fluorescenza ai Raggi X che quantifica il contenuto totale comprensivo della porzione legata alla frazione silicatica.

Successivamente sono state redatte le Carte del Fondo naturale-antropico che rappresentano la distribuzione areale per classi della concentrazione di alcuni metalli potenzialmente tossici (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn, V) nel primo orizzonte (20-30 cm), soggetto alle lavorazioni agricole e al *fall out* atmosferico. Il dataset di questa seconda cartografia è stato ottenuto con l'estrazione

¹ DECRETO LEGISLATIVO 27 gennaio 1992, n. 99 Attuazione della direttiva n. 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. (GU Serie Generale n.38 del 15-02-1992 - Suppl. Ordinario n. 28, DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152. Norme in materia ambientale. (GU Serie Generale n. 88 del 14-04-2006, DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 13 giugno 2017, n. 120 Regolamento recante la disciplina semplificata della gestione delle terre e rocce da scavo, ai sensi dell'articolo 8 del decreto-legge 12 settembre 2014, n. 133, convertito, con modificazioni, dalla legge 11 novembre 2014, n. 164. (GU Serie Generale n.183 del 07-08-2017)

in acqua regia che quantifica il contenuto pseudo totale non legato alla frazione silicatica dei suoli. (Figura 5).

La natura delle rocce presenti nella Regione Emilia-Romagna e dei sedimenti che da esse derivano fa sì che i sei metalli oggetto del presente studio nei suoli -As, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn-, si possano suddividere in due gruppi: quelli la cui concentrazione nell'orizzonte superficiale è legata prevalentemente alla componente naturale legata al contenuto di rocce ofiolitiche nel *parent material* come per Cromo e Nichel (bacini del Trebbia, Nure, Arda, Taro e Po, Marchi et al. 2016), e quelli dove prevale la componente antropica come Rame, Stagno e Piombo (Marchi N., Ungaro F. 2019,) e quelli dove è più complesso discriminare come Arsenico e Zinco.

Per il Rame la fonte antropica principale nella nostra Regione sono i reflui zootecnici che risultano arricchiti di questo metallo contenuto negli integratori alimentari per i suini (Bonazzi et al 1994) e nei fanghi di depurazione urbana o agroindustriale; un'altra fonte di origine antropica sono gli anticrittogamici a base di Rame utilizzati in particolar modo per il controllo della peronospora nella vite, nei frutteti e nelle ortive (Mantovi, 2003).

Lo Stagno è legato alla gestione ed in particolare all'uso degli organostannici come fitosanitari per le barbabietole da zucchero, dei quali i suoli conservano memoria nonostante essi siano stati banditi diversi anni fa; va ricordato che ad oggi lo Stagno non è più oggetto di valori limite nella normativa ambientale essendo stato modificato da "Stagno" a "composti organostannici" (legge 116 del 11/08/2014).

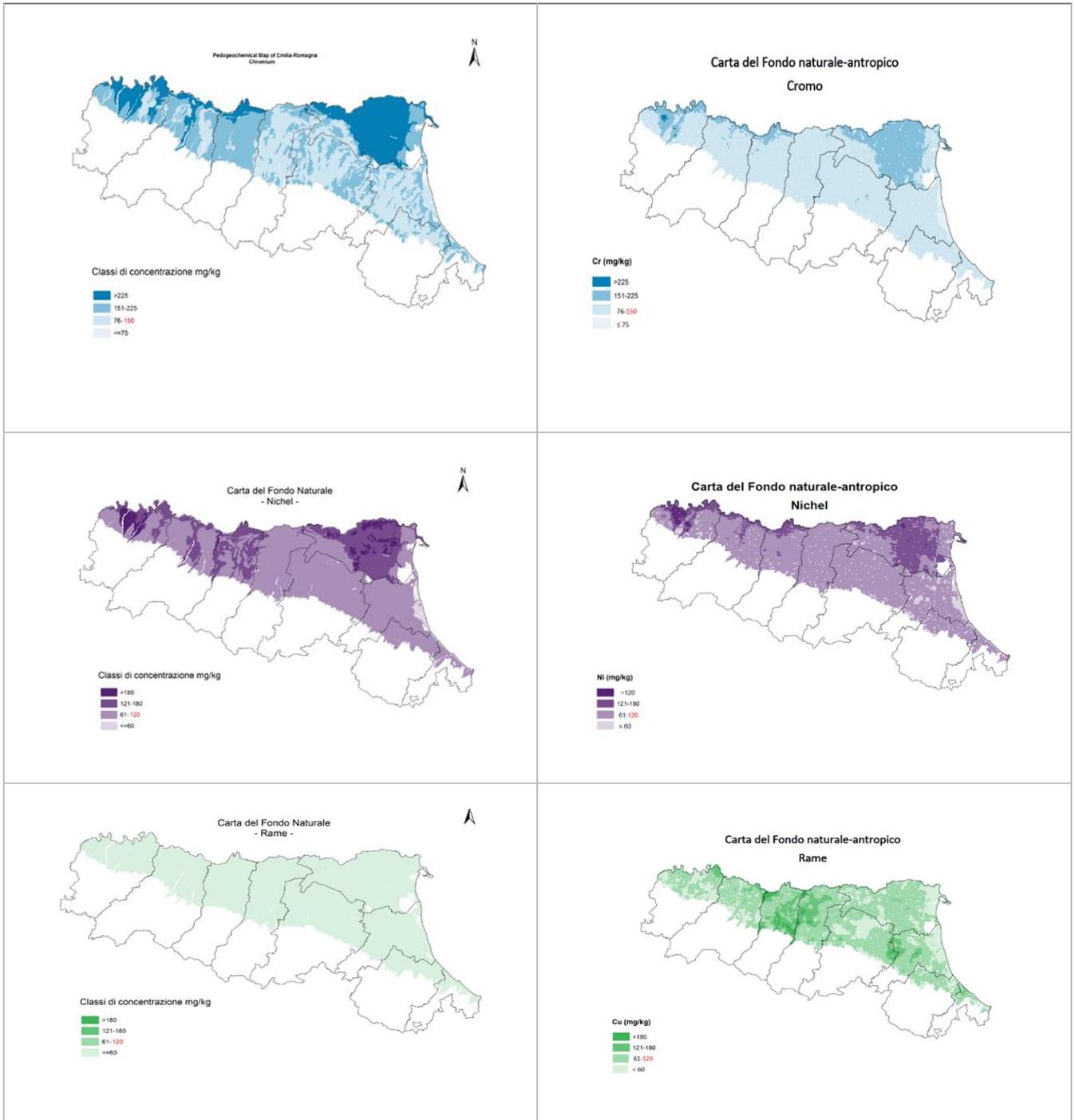
L'origine del Piombo nei suoli regionali è prevalentemente legata al fall out atmosferico non essendoci sedimenti naturalmente arricchiti di questo metallo: i valori di concentrazione sono assolutamente congruenti con quelli di altre realtà che hanno le stesse condizioni di base.

L'Arsenico risente della componente naturale dovuta all'accumulo in condizioni di scarso drenaggio, in presenza di sostanza organica indecomposta con presenza di solfuri ma è anche fortemente legato alla gestione agronomica in quanto contenuto nei fanghi reflui di depurazione urbana o agroindustriali, come additivo di diversi fitosanitari sebbene non più in uso (arseniati e arseniti) o a particolari colture come il riso.

Lo Zinco risente della componente naturale legata alla tessitura e alla provenienza (Marchi et al 2016) ma ha anche una componente antropica che lo associa al Rame localmente significativa nelle aree ad elevata distribuzione di fanghi zootecnici che risultano arricchiti di questo metallo contenuto negli integratori alimentari per i suini (Bonazzi et al 1994).

In Figura 5 si riportano a confronto le carte del contenuto di fondo naturale e quelle del contenuto di fondo naturale-antropico dei metalli in esame (per Arsenico e Stagno non sono state redatte le Carte del Fondo naturale). Le province di Reggio e Modena in regione sono quelle dove i valori di Rame e Zinco nel topsoil risultano particolarmente elevate, mentre le province di Ferrara, Piacenza, Parma e Reggio Emilia in ordine decrescente sono quelle principalmente interessate da valori elevati di Cromo e Nichel; l'Arsenico per i motivi di cui sopra ha valori maggiori nella provincia di Ferrara, nel margine appenninico, nella piana a meandri e nella zona tra Bologna e Ravenna storicamente vocata alla frutticoltura.

Piombo e Stagno hanno una distribuzione abbastanza uniforme.



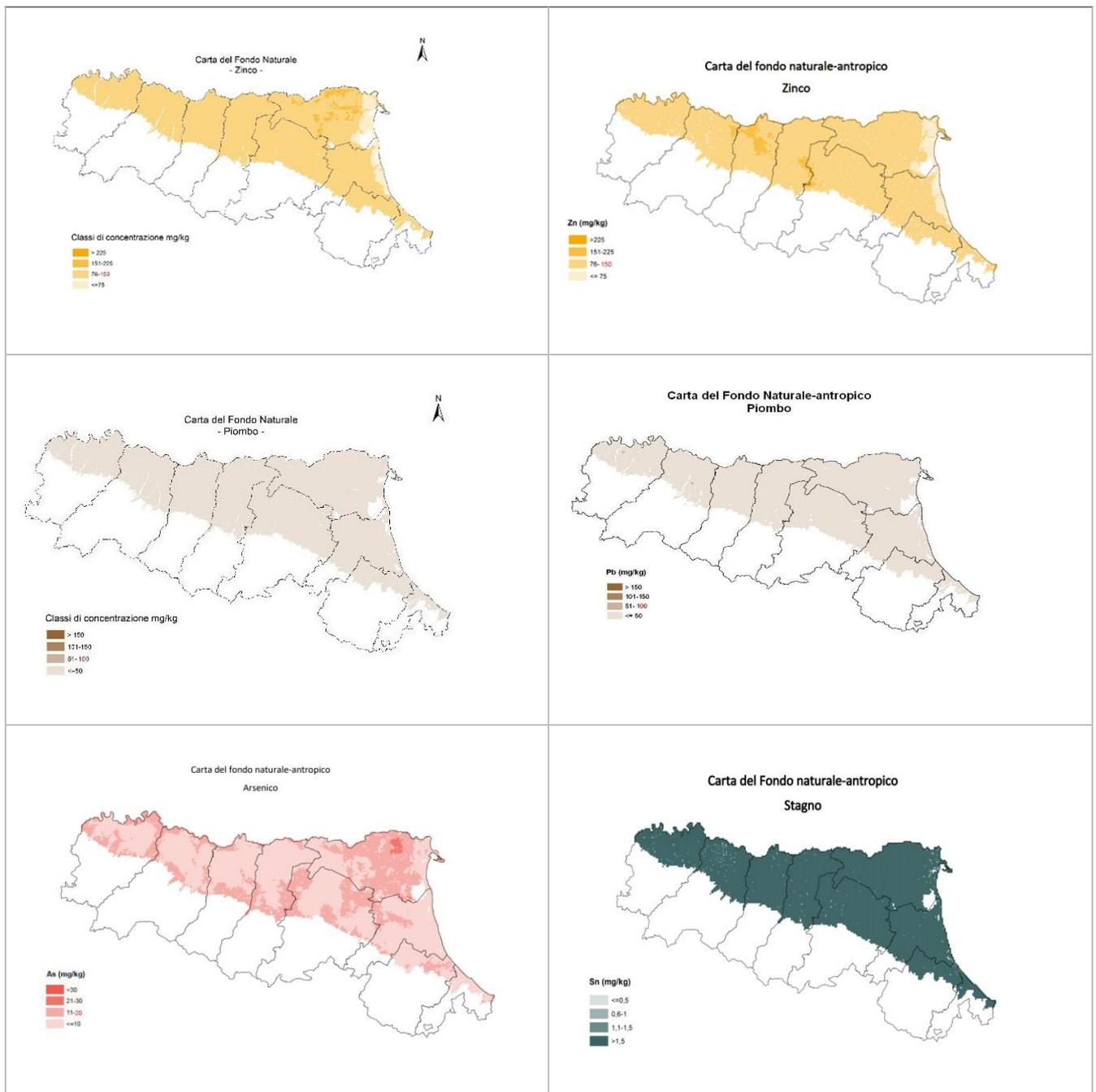


Figura 5. Carte del Fondo naturale e naturale-anthropico di As, Cr Cu, Ni Pb, Sn e Zn. Marchi et al, 2016, Marchi e Ungaro 2019.

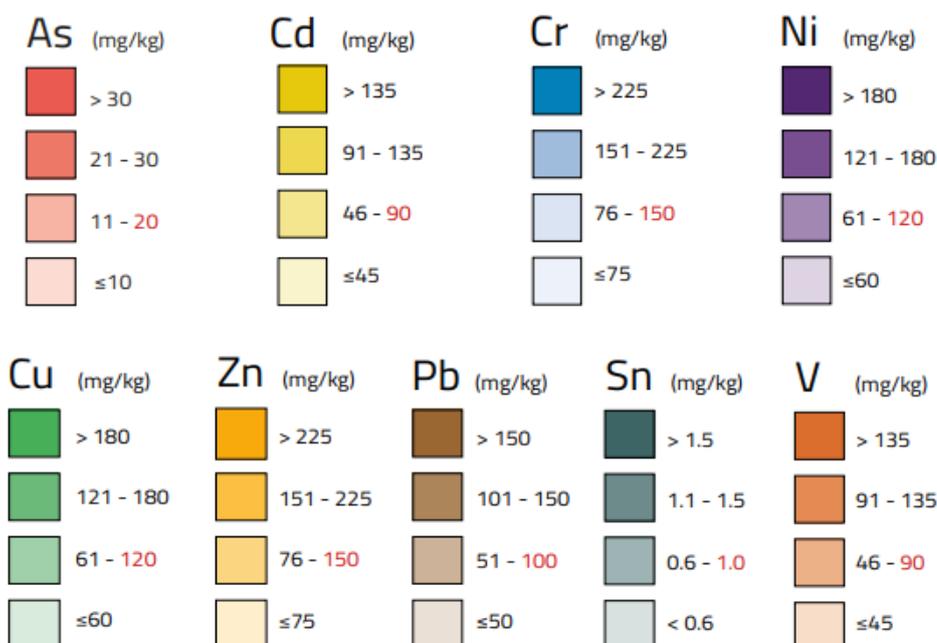


Figura 6. Schema di legenda per le “Carte del Fondo Naturale” e le “Carte del fondo naturale-antropico”. In rosso sono indicati, come riferimento, i limiti di legge per ogni metallo. Le classi della legenda delle carte sono classi di concentrazione basate sul valore limite per le aree verdi residenziali della Tabella 1, Colonna A Allegato 5, Parte IV. D.Lgs 152/06 (x): le classi di concentrazione sono separate da un valore pari a X/2.

4.1. Biodisponibilità verso le piante

Lo standard ISO 17042:2008 individua il metodo DIN ISO 19730:2009 come un metodo idoneo alla valutazione della biodisponibilità effettiva verso gli organismi del suolo e le radici delle piante in quanto determina la frazione scambiabile al variare della concentrazione di sali nella soluzione circolante, di conseguenza i target di questa determinazione analitica sono le funzioni di habitat e di produzione di biomassa del suolo. Per raggiungere i limiti di quantificazione alle concentrazioni normalmente presenti nei suoli della Regione è necessario l'utilizzo della lettura in ICP Massa analogamente a quanto è avvenuto per i dati in estrazione con acqua regia.

4.1.1. Descrizione statistica dei dati

I dati suddivisi per UGF sono stati trattati statisticamente tramite il programma R versione 4.0.4 descrivendo i principali indicatori statistici (Tabella 4) ed elaborando una rappresentazione grafica dei dati sotto forma di boxplot di confronto tra i metalli (Figure 7 e 8).

Dal riassunto dei principali indicatori statistici calcolati si possono trarre le seguenti informazioni:

- i potenziali outlier sono principalmente nei dati di Rame e Zinco;
- il Rame risulta essere il metallo maggiormente biodisponibile, a seguire Nichel e Zinco, con contenuti inferiori ma confrontabili per tutte le UGF. Arsenico, Cromo e Piombo (in quest'ordine), risultano avere una biodisponibilità di circa un ordine di grandezza inferiore (**Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn**)

- nei suoli torbosi dell'antico delta (UGF D1), la presenza di suoli acidi modifica la classifica a favore di Nichel e Zinco diventando **Ni>Zn>Cu>Cr>Pb>As>Sn**.
- Cromo, Stagno e Piombo hanno valori estremamente bassi e costanti legati al fatto che la maggior parte di essi è minore del LOQ e come tale i valori sono stati automaticamente trasformati pari alla metà del LOQ stesso.

La presenza di outlier in alcuni casi e la presenza di pochi campioni in altri determina delle differenze significative tra mediana e media per i singoli metalli delle varie UGF e pertanto si è deciso di utilizzare la **mediana** come metrica di confronto al fine di ottenere risultati maggiormente riproducibili.

Una volta identificati i potenziali *outlier* essi sono stati controllati per verificare che non si trattasse di errori analitici o di siti non rappresentativi; in seguito è stato fatto un controllo sulle popolazioni di dati per singola UGF e una volta escluse queste due possibili cause ci si è concentrati per comprendere i fattori che influenzano principalmente la biodisponibilità dei metalli attraverso la relazione con il contenuto totale, le caratteristiche intrinseche dei suoli e l'uso del suolo.

Analisi in nitrato di ammonio

Statistiche per Metallo per UGF

A1							A4							B3							B6						
n_samples	min	max	mean	median	sd		n_samples	min	max	mean	median	sd		n_samples	min	max	mean	median	sd		n_samples	min	max	mean	median	sd	
Arsenico	44	0.0010	0.0083	0.0025	0.0020	0.0016	Arsenico	9	0.0010	0.0042	0.0023	0.0023	0.0011	Arsenico	12	0.0015	0.0056	0.0027	0.0022	0.0012	Arsenico	14	0.0010	0.0121	0.0042	0.0034	0.0028
Cromo	44	0.0015	0.0086	0.0017	0.0015	0.0011	Cromo	9	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0000	Cromo	12	0.0015	0.0026	0.0016	0.0015	0.0003	Cromo	14	0.0015	0.0087	0.0023	0.0015	0.0020
Nichel	44	0.0015	0.2645	0.0509	0.0309	0.0549	Nichel	9	0.0087	0.0301	0.0177	0.0163	0.0068	Nichel	12	0.0172	0.0610	0.0383	0.0447	0.0157	Nichel	14	0.0088	0.0460	0.0288	0.0256	0.0121
Piombo	44	0.0005	0.0015	0.0012	0.0015	0.0004	Piombo	9	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0000	Piombo	12	0.0005	0.0015	0.0011	0.0015	0.0005	Piombo	14	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0000
Rame	44	0.0095	0.2580	0.0685	0.0499	0.0572	Rame	9	0.0185	0.0926	0.0449	0.0392	0.0220	Rame	12	0.0703	0.2782	0.1575	0.1385	0.0680	Rame	14	0.0017	0.3929	0.1053	0.0627	0.1157
Stagno	44	0.0005	0.0015	0.0010	0.0010	0.0004	Stagno	9	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000	Stagno	12	0.0005	0.0010	0.0008	0.0010	0.0003	Stagno	14	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000
Zinco	44	0.0150	0.3260	0.0374	0.0221	0.0489	Zinco	9	0.0150	0.0150	0.0150	0.0150	0.0000	Zinco	12	0.0150	0.0361	0.0191	0.0150	0.0067	Zinco	14	0.0150	0.0398	0.0206	0.0150	0.0094
A2							B1							B4							C2						
Arsenico	58	0.0005	0.0250	0.0028	0.0015	0.0036	Arsenico	88	0.0010	0.0200	0.0024	0.0015	0.0030	Arsenico	18	0.0010	0.0130	0.0045	0.0036	0.0030	Arsenico	10	0.0050	0.0610	0.0158	0.0085	0.0171
Cromo	66	0.0015	0.0030	0.0015	0.0015	0.0002	Cromo	99	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0000	Cromo	18	0.0015	0.0030	0.0016	0.0015	0.0004	Cromo	10	0.0015	0.0250	0.0065	0.0030	0.0078
Nichel	66	0.0035	0.2419	0.0278	0.0162	0.0328	Nichel	99	0.0015	0.0900	0.0211	0.0170	0.0152	Nichel	18	0.0107	0.0633	0.0434	0.0415	0.0142	Nichel	10	0.0270	0.1050	0.0589	0.0485	0.0251
Piombo	66	0.0005	0.0015	0.0015	0.0015	0.0002	Piombo	99	0.0005	0.0015	0.0015	0.0015	0.0002	Piombo	18	0.0005	0.0015	0.0014	0.0015	0.0002	Piombo	10	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0000
Rame	66	0.0182	0.7290	0.0999	0.0640	0.1086	Rame	99	0.0103	0.6960	0.1540	0.1079	0.1328	Rame	18	0.0447	0.7900	0.2091	0.1359	0.2004	Rame	10	0.0420	3.0000	0.1135	0.1135	0.9058
Stagno	66	0.0005	0.0015	0.0011	0.0010	0.0003	Stagno	99	0.0005	0.0015	0.0011	0.0010	0.0004	Stagno	18	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010	0.0001	Stagno	10	0.0010	0.0050	0.0015	0.0010	0.0012
Zinco	66	0.0090	0.1091	0.0187	0.0150	0.0133	Zinco	99	0.0150	0.0736	0.0182	0.0150	0.0097	Zinco	18	0.0150	0.0489	0.0181	0.0150	0.0089	Zinco	10	0.0150	0.0470	0.0182	0.0150	0.0101
A3							B2							B5							D1						
Arsenico	10	0.0005	0.0114	0.0037	0.0032	0.0030	Arsenico	21	0.0010	0.0130	0.0033	0.0020	0.0027	Arsenico	20	0.0013	0.0041	0.0025	0.0023	0.0008	Arsenico	17	0.0019	0.0157	0.0069	0.0060	0.0040
Cromo	10	0.0015	0.0076	0.0024	0.0015	0.0021	Cromo	21	0.0015	0.0080	0.0019	0.0015	0.0015	Cromo	20	0.0015	0.0029	0.0016	0.0015	0.0003	Cromo	17	0.0015	0.0303	0.0111	0.0090	0.0092
Nichel	10	0.0189	0.1054	0.0367	0.0297	0.0257	Nichel	21	0.0080	0.0880	0.0270	0.0230	0.0187	Nichel	20	0.0134	0.1882	0.0465	0.0313	0.0416	Nichel	17	0.0190	1.9973	0.2687	0.0530	0.5809
Piombo	10	0.0005	0.0015	0.0009	0.0005	0.0005	Piombo	21	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0000	Piombo	20	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0000	Piombo	17	0.0015	0.0567	0.0075	0.0015	0.0159
Rame	10	0.0485	0.2812	0.1046	0.0852	0.0675	Rame	21	0.0367	1.1300	0.2474	0.1670	0.2463	Rame	20	0.0640	0.1509	0.1022	0.1043	0.0254	Rame	17	0.0015	0.1032	0.0294	0.0130	0.0326
Stagno	10	0.0005	0.0010	0.0007	0.0005	0.0003	Stagno	21	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000	Stagno	20	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0000	Stagno	17	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0000
Zinco	10	0.0150	0.0445	0.0274	0.0291	0.0107	Zinco	21	0.0150	0.0320	0.0180	0.0150	0.0063	Zinco	20	0.0272	0.0551	0.0378	0.0369	0.0074	Zinco	17	0.0150	2.1224	0.2370	0.0303	0.5895

Tabella 4. Principali indicatori statistici applicati al dataset. L'intensità dei colori dal giallo al rosso per i valori di media e mediana indica sia la differenza riscontrata tra questi due parametri statistici sia l'entità del metallo estratto nelle varie UGF.

Boxplot Analisi in NH4NO3 - contenuto metalli per UGF

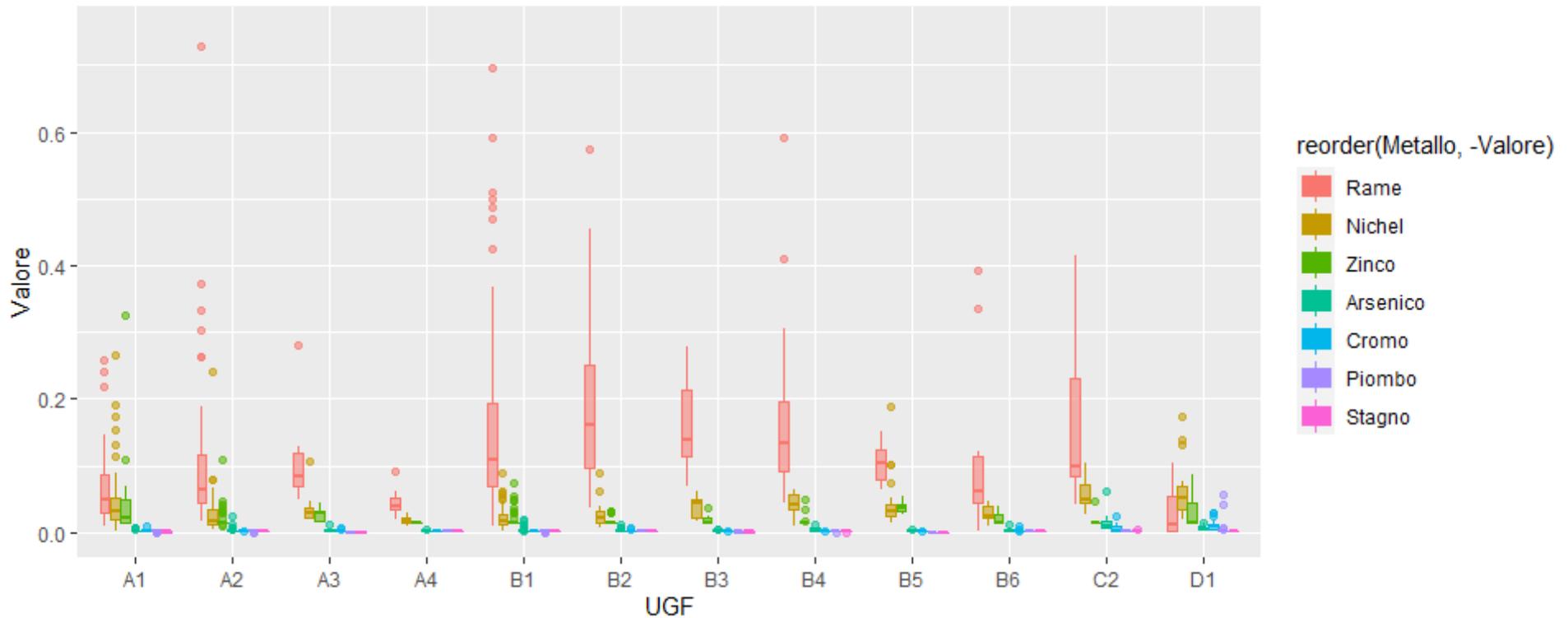


Figura 7. Box-plot dei dati relativi alle UGF: Rame, Nichel e Zinco si confermano come i metalli maggiormente biodisponibili verso le piante tranne nel caso della UGF D1 (suoli torbosi dell'antico delta) e mostrano potenziali outlier in molte UGF.

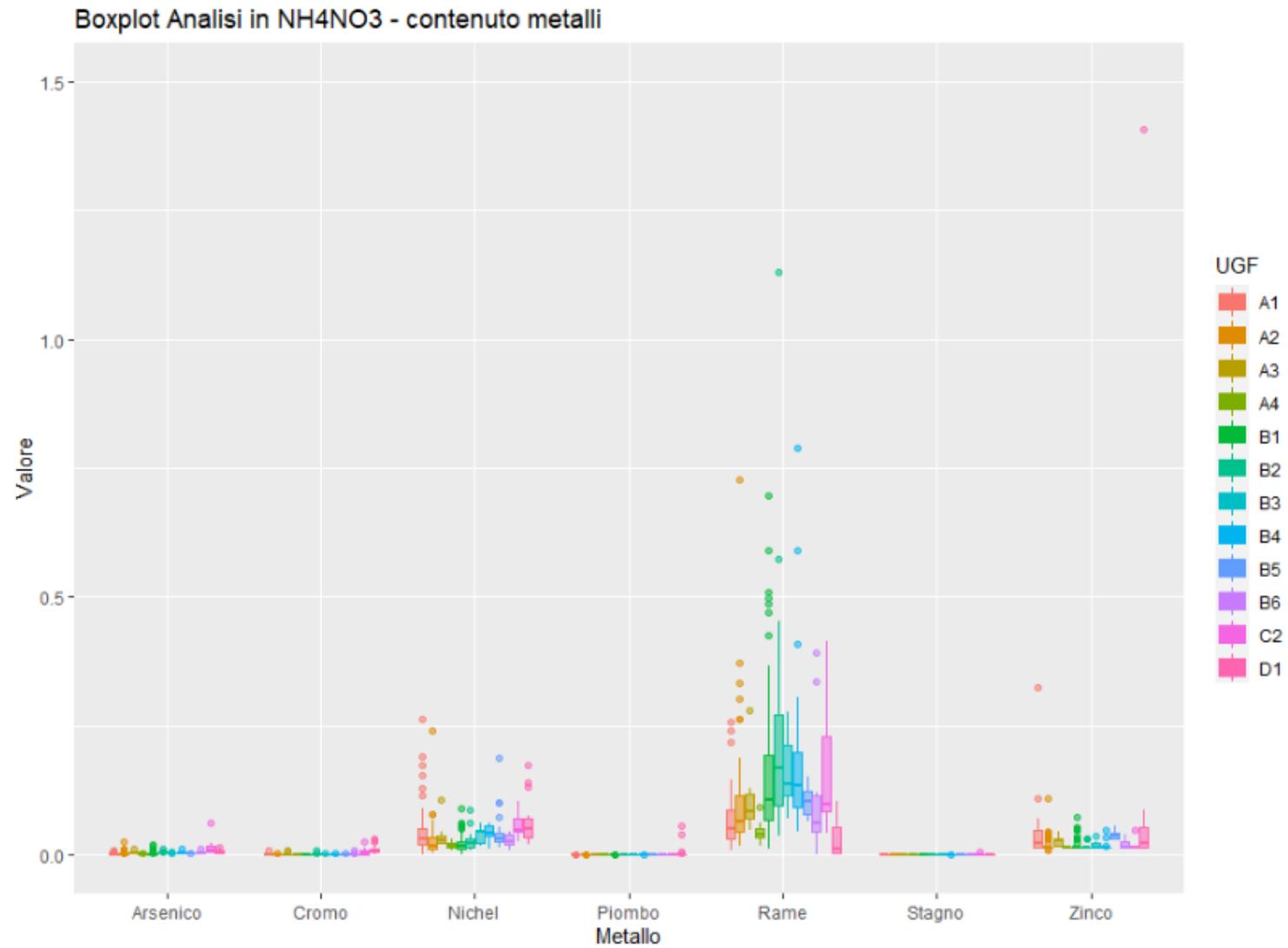


Figura 8. Box-plot dei dati relativi alle UGF accorpate per singolo metallo: Rame, Nichel e Zinco si confermano come i metalli maggiormente biodisponibili verso le piante e mostrano potenziali outlier in molte UGF.

La prima domanda che istintivamente ci si pone è quale siano le relazioni tra il contenuto biodisponibile e quello pseudo totale. Per rispondere sono stati messi a confronto i valori mediani di contenuto in acqua regia con quelli in nitrato di ammonio per ogni UGF (Tabella 5 e Figura 9). Sebbene Cromo, Nichel e Zinco siano i metalli presenti in quantità maggiori, essi risultano poco biodisponibili, mentre il Rame a fronte di un contenuto pseudo totale basso è quello invece che viene maggiormente estratto con il metodo in nitrato di ammonio.

Analisi in Acqua Regia Mediana per Metallo per UGF								Analisi in Nitrato di Ammonio Mediana per Metallo per UGF							
	Metallo								Metallo						
	Arsenico	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Zinco		Arsenico	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Zinco
Totale								Nitrato							
A1	9.0000	66.8000	43.9500	21.2000	32.3500	1.8000	68.6500	A1	0.0020	0.0015	0.0309	0.0015	0.0499	0.0010	0.0221
A2	6.6500	92.5000	63.3000	20.5000	44.9300	2.3000	96.9000	A2	0.0015	0.0015	0.0162	0.0015	0.0640	0.0010	0.0150
A3	7.1000	126.9500	97.6000	22.3000	38.3200	1.4750	99.0500	A3	0.0032	0.0015	0.0297	0.0005	0.0852	0.0005	0.0291
A4	11.8000	162.1000	126.6000	21.7000	43.7000	3.4000	96.8000	A4	0.0023	0.0015	0.0163	0.0015	0.0392	0.0010	0.0150
B1	6.7000	71.4500	53.1500	18.8500	55.5500	1.7500	85.6500	B1	0.0015	0.0015	0.0170	0.0015	0.1079	0.0010	0.0150
B2	6.7000	87.9000	67.0000	19.3000	70.0000	1.8900	101.7000	B2	0.0020	0.0015	0.0230	0.0015	0.1670	0.0010	0.0150
B3	6.1500	88.5000	100.6000	20.8000	49.0500	1.7600	87.0000	B3	0.0022	0.0015	0.0447	0.0015	0.1385	0.0010	0.0150
B4	7.5000	134.5000	100.7000	20.5000	45.7500	1.5000	91.7500	B4	0.0036	0.0015	0.0415	0.0015	0.1359	0.0010	0.0150
B5	6.9000	192.8000	164.4000	23.1000	45.9500	1.8000	97.0500	B5	0.0023	0.0015	0.0313	0.0005	0.1043	0.0005	0.0369
B6	8.8000	135.1000	96.3000	18.0000	36.3000	2.7000	82.6000	B6	0.0034	0.0015	0.0256	0.0015	0.0627	0.0010	0.0150
C2	4.6500	84.7500	51.1000	9.3500	29.7500	1.3000	39.4000	C2	0.0085	0.0030	0.0485	0.0015	0.1135	0.0010	0.0150
D1	15.0000	163.9000	105.7000	24.0000	43.1500	3.4000	89.3500	D1	0.0060	0.0090	0.0530	0.0015	0.0130	0.0010	0.0303
Media Valori	8.0792	117.2708	89.2000	19.9667	44.5667	2.0896	86.3250	Media Valori	0.0032	0.0022	0.0315	0.0013	0.0901	0.0009	0.0199

Tabella 5. sx) Contenuto in acqua regia **mediana** in mg /kgss per Unità Genetico Funzionale; dx) contenuto biodisponibile (NH4NO3) **mediana** in mg /kgss per Unità Genetico Funzionale a sinistra.

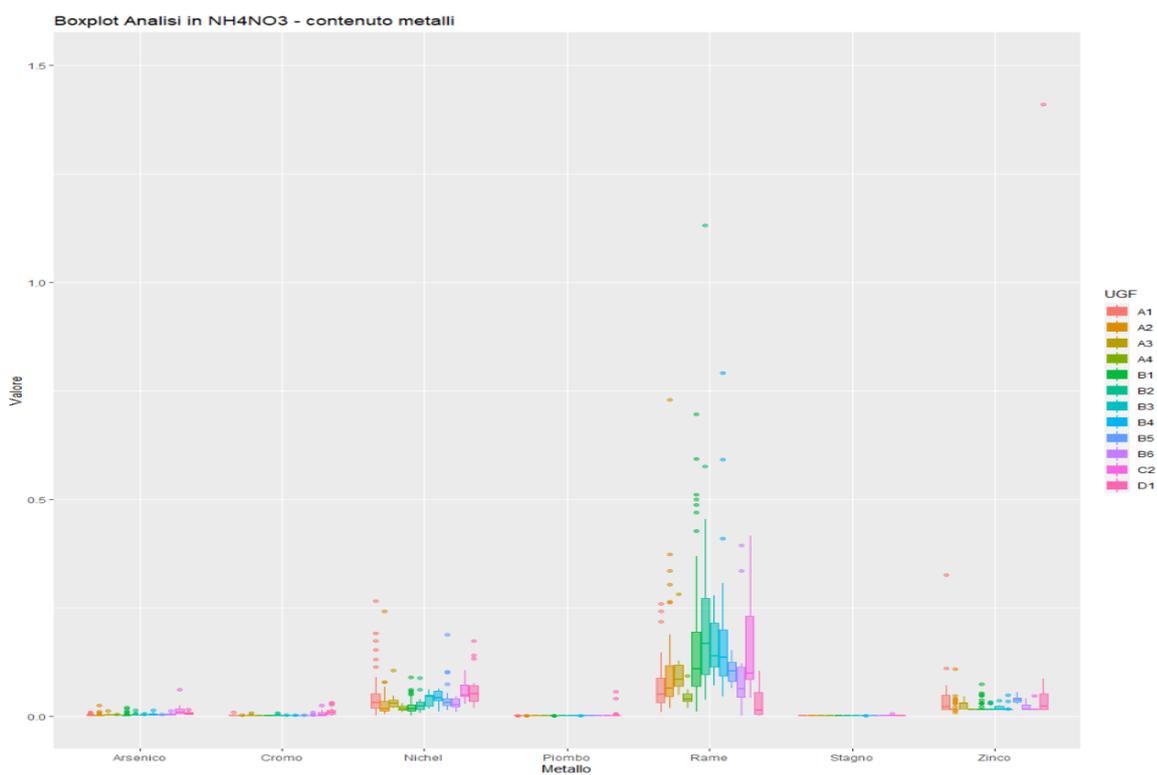
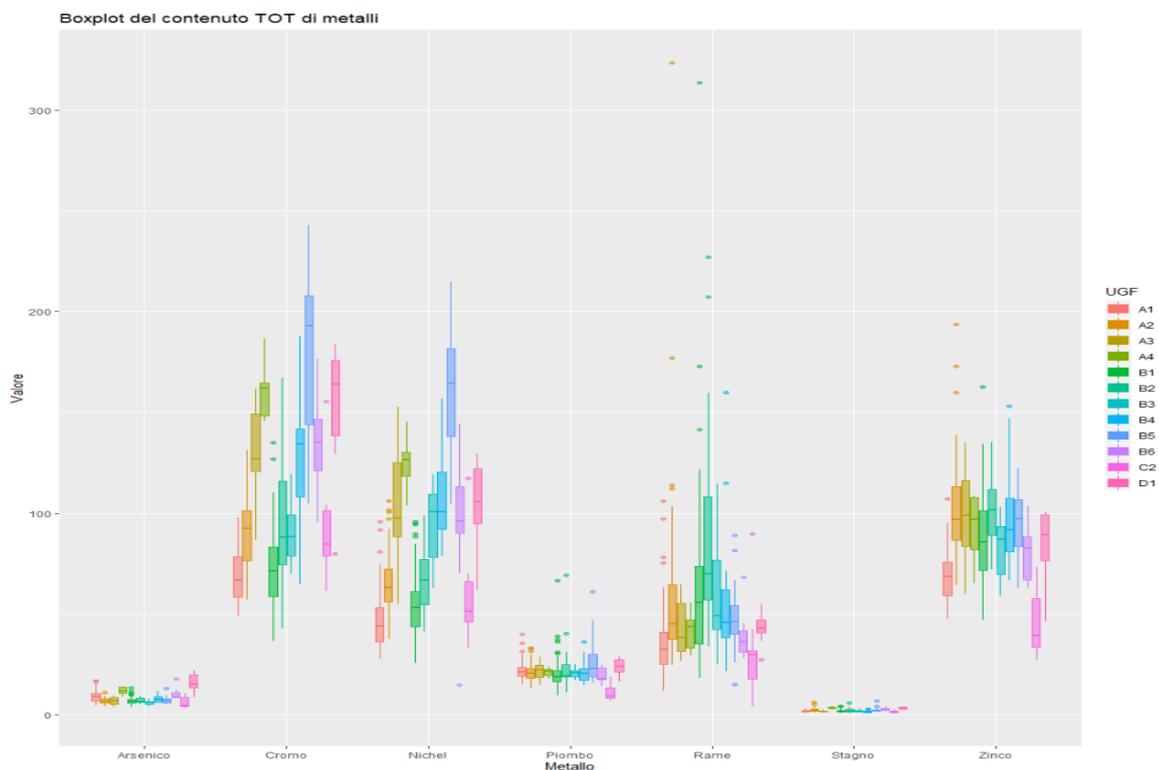


Figura 9a) Rappresentazione del contenuto pseudo totale - mediana- sotto forma di box-plot dei metalli per UGF; 9b) rappresentazione del contenuto biodisponibile -mediana- sotto forma di box-plot dei metalli per UGF. Cromo, Nichel e Zinco sono i metalli a maggior contenuto totale (in ordine decrescente) mentre Rame Nichel e Zinco sono i metalli maggiormente biodisponibili.

Successivamente è stata calcolata la percentuale di estrazione in nitrato di ammonio rispetto al contenuto pseudo totale di ogni metallo per ogni UGF (Tabella 6 e Figura 10) al fine di capire se la biodisponibilità abbia o meno un legame con il quantitativo pseudo totale, lasciando la correlazione attraverso diagrammi binari ad una fase successiva di analisi per associazioni di metalli.

Il 99% delle estrazioni percentuali sono inferiori allo 0.5% con diversi ordini di grandezza di differenza in termini di valore assoluto e ciò accade perché, mentre il contenuto pseudo totale è la somma delle frazioni del metallo incorporate con legami di varia natura a tutte le componenti del suolo (sostanza organica, ossidi-idrossidi, carbonati..), il contenuto determinato con il nitrato di ammonio è costituito dalla sola frazione scambiabile variabile in funzione della sua natura, della sua origine e dalle caratteristiche intrinseche del suolo, come già evidenziato in alcuni studi (Gawlik B.M., Bidoglio G., 2006; Violante et al., 2010) e confermato dall'analisi dei dati regionali.

La valutazione delle percentuali di estrazione della popolazione totale dei dati divisi per metallo evidenzia il Rame come il metallo più biodisponibile con un ordine di grandezza maggiore rispetto agli altri, seguito dallo Stagno, ma si tratta in quest'ultimo caso di un risultato fortemente condizionato dalla numerosità dei dati < al LoQ; a seguire troviamo il Nichel, Arsenico e Zinco ed infine, con un ordine di grandezza ancora inferiore, Piombo e Cromo. Analizzando le singole UGF i suoli della UGF C2 sono quelli con la percentuale maggiore di estrazione per tutti i metalli escluso il Cromo.

La Figura 10 rappresenta i risultati attraverso i boxplot delle UGF per singolo metallo.

	Arsenico		Cromo		Nichel		Piombo		Rame		Stagno		Zinco		Total	
	nsample	Mediana	nsample	Mediana												
A1	44	0.0244	44	0.0023	44	0.0707	44	0.0065	44	0.1565	41	0.0526	44	0.0346	305	0.0351
A2	54	0.0236	66	0.0016	66	0.0269	66	0.0073	66	0.1424	61	0.0585	66	0.0160	445	0.0190
A3	8	0.0347	10	0.0012	10	0.0292	10	0.0031	10	0.2026	8	0.0353	10	0.0346	66	0.0304
A4	9	0.0212	9	0.0009	9	0.0130	9	0.0069	9	0.1010	9	0.0294	9	0.0155	63	0.0155
B1	83	0.0234	99	0.0021	99	0.0333	99	0.0079	99	0.2291	88	0.0625	99	0.0180	666	0.0220
B2	10	0.0353	21	0.0017	21	0.0325	21	0.0078	21	0.2491	7	0.0529	21	0.0155	122	0.0173
B3	12	0.0379	12	0.0017	12	0.0416	12	0.0063	12	0.2695	11	0.0370	12	0.0218	83	0.0288
B4	13	0.0383	18	0.0011	18	0.0395	18	0.0071	18	0.3284	13	0.0667	18	0.0163	116	0.0276
B5	20	0.0330	20	0.0008	20	0.0213	20	0.0022	20	0.2132	20	0.0278	20	0.0377	140	0.0277
B6	11	0.0422	11	0.0012	11	0.0426	11	0.0083	11	0.2138	11	0.0370	11	0.0234	77	0.0271
C2	10	0.1413	10	0.0032	10	0.1086	10	0.0162	10	1.0438	10	0.0871	10	0.0381	70	0.0614
D1	8	0.0434	8	0.0066	8	0.0430	8	0.0063	8	0.1286	8	0.0298	8	0.0313	56	0.0313
Total	282	0.0280	328	0.0018	328	0.0344	328	0.0071	328	0.2020	287	0.0529	328	0.0196	2209	0.0240

Tabella 6. Estrazione percentuale per ogni metallo e ogni UGF rispetto al contenuto pseudo totale.

Boxplot della percentuale di metallo ceduta con il metodo nitrato di ammonio

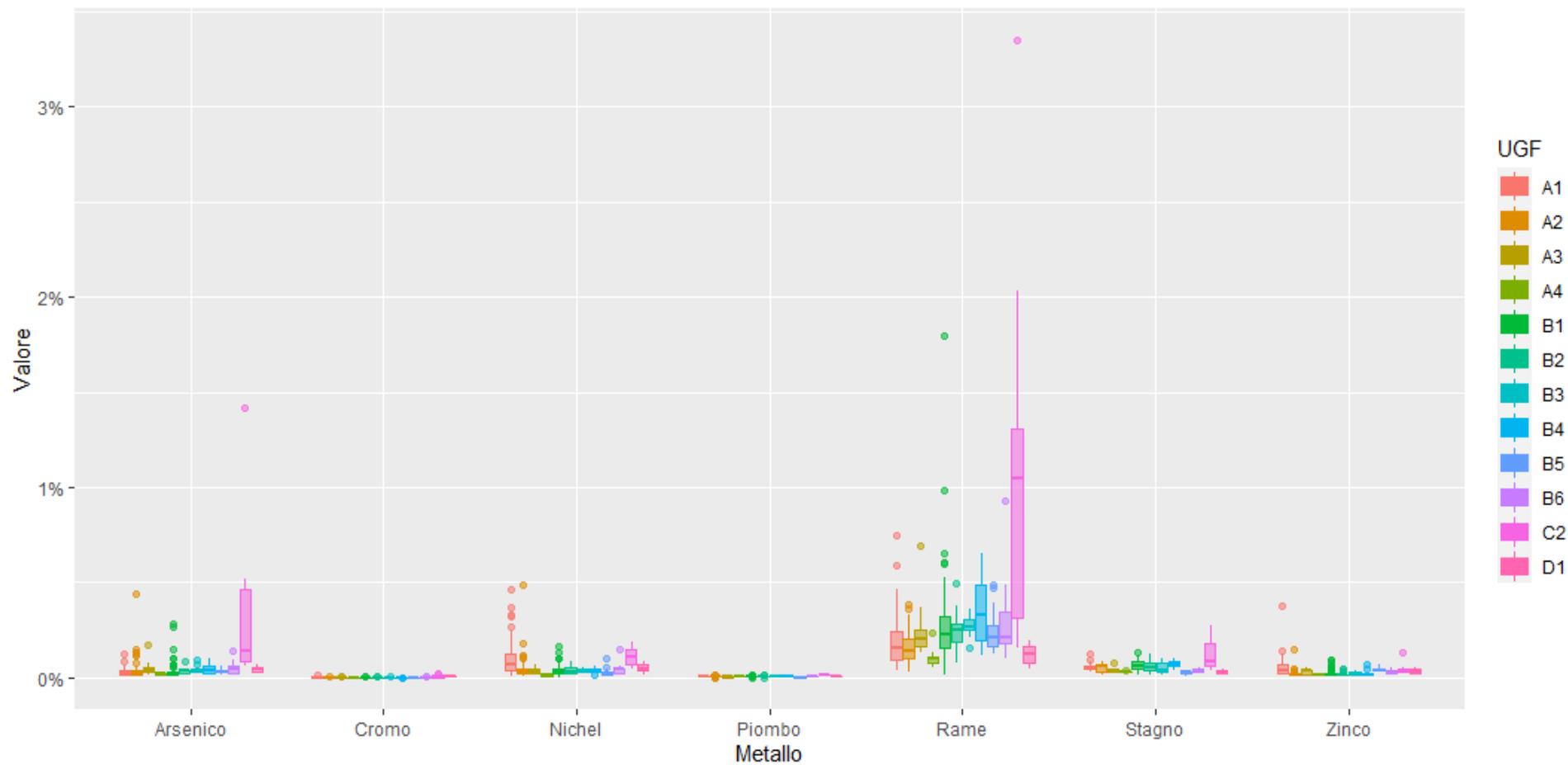


Figura 10. Percentuale media **di estrazione** con il nitrato di ammonio rispetto al contenuto medio totale.

4.1.2. Analisi per metalli

Cromo e Nichel

Come detto in precedenza questi due metalli sono associati nei suoli emiliano-romagnoli quando la provenienza del parent material è di matrice ofiolitica e la loro origine è prevalentemente naturale, sebbene influenzata anche dalle emissioni in atmosfera e dall' applicazione di ammendanti quali ad esempio fanghi di depurazione in particolare per il Nichel.

La Figura 11 riassume i risultati relativi a questi due metalli che si possono così sintetizzare (ponendo a R^2 pari a 0.7/0.8 come valore di riferimento per considerare "buona" la correlazione, vista la moderata o scarsa numerosità dei dati per alcune UGF): entrambi i metalli non presentano correlazione tra il contenuto totale e quello biodisponibile fatto salvo il Nichel nell' UGF B3 (R^2 pari a 0.95). Il Cromo presenta molti valori al di sotto del LoQ.

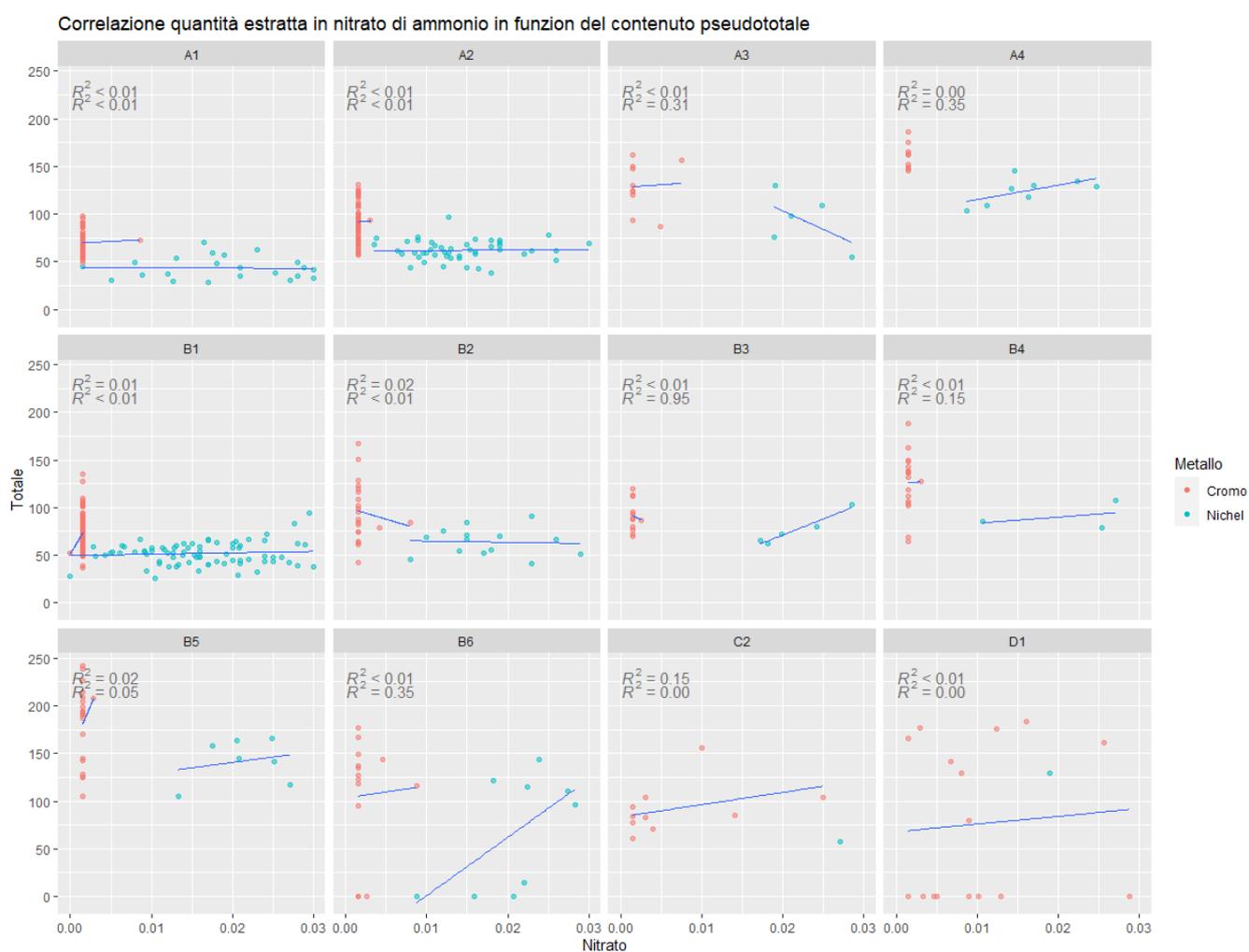


Figura 11. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per Cr e Ni suddiviso per UGF

Rame e Zinco

Rame e Zinco sono stati accomunati perché hanno la stessa “sorgente antropica” nelle aree ad elevato contenuto ovvero sono associati all’uso di reflui zootecnici ma non solo; gli apporti antropici per entrambi sono legati anche a trattamenti con fitofarmaci e fungicidi e all’uso di fanghi reflui e compost con la differenza che lo Zinco ha un maggiore contenuto di origine naturale rispetto al Rame legato alla natura del parent material, quindi non è sempre facile valutare l’impatto della componente antropica.

La Figura 12 riassume i risultati relativi a questi due metalli che in termini di biodisponibilità verso le piante hanno due comportamenti diversi che si possono così sintetizzare (sempre ponendo a R^2 pari a 0.7/0.8 il valore di “buona correlazione” vista la modesta o scarsa numerosità dei dati per alcune UGF): il Rame presenta una buona correlazione con il contenuto pseudo totale in molte delle UGF (A2, B2, B3, B4, C2, D1).

Per lo Zinco non si evidenzia una correlazione con il contenuto pseudo totale, i valori sono prevalentemente al di sotto del LoQ per cui mostra una sostanziale immobilità.

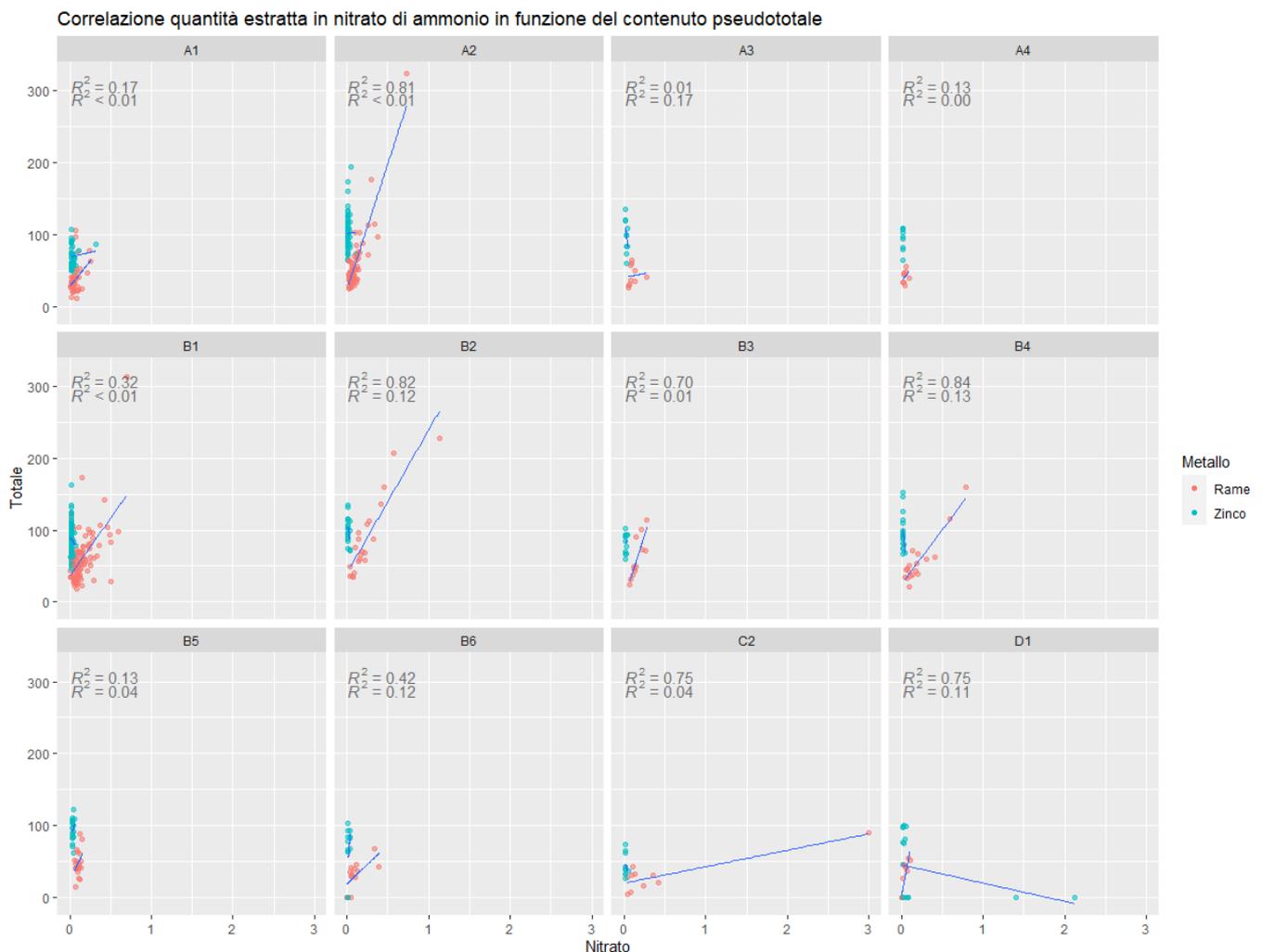


Figura 12. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per Cu e Zn suddiviso per UGF

Arsenico, Piombo e Stagno

Questi tre metalli, come detto in precedenza, hanno un'origine prevalentemente antropica anche se per l'Arsenico si può fare un discorso analogo allo Zinco in quanto c'è una componente di contenuto naturale in alcune aree della pianura regionale legata alle condizioni chimico fisiche del suolo (potenziale redox, pH) e quindi non è sempre facile valutare il peso della componente antropica.

La Figura 13 riassume i risultati relativi a questi tre metalli che in termini di biodisponibilità verso le piante hanno due comportamenti diversi che si possono così sintetizzare (ponendo a R2 pari a 0.7/0.8 il valore di "buona correlazione" vista la modesta o scarsa numerosità dei dati per alcune UGF): in nessun caso c'è correlazione tra il contenuto totale e quello biodisponibile. L'Arsenico tra i tre metalli in esame è quello maggiormente biodisponibile, anche se con valori di un ordine di grandezza inferiori a Rame, Zinco e Nichel e non vi sono particolari differenze tra le diverse UGF.

Per Stagno e Piombo i valori sono prevalentemente al di sotto del LoQ per cui mostrano una sostanziale immobilità.

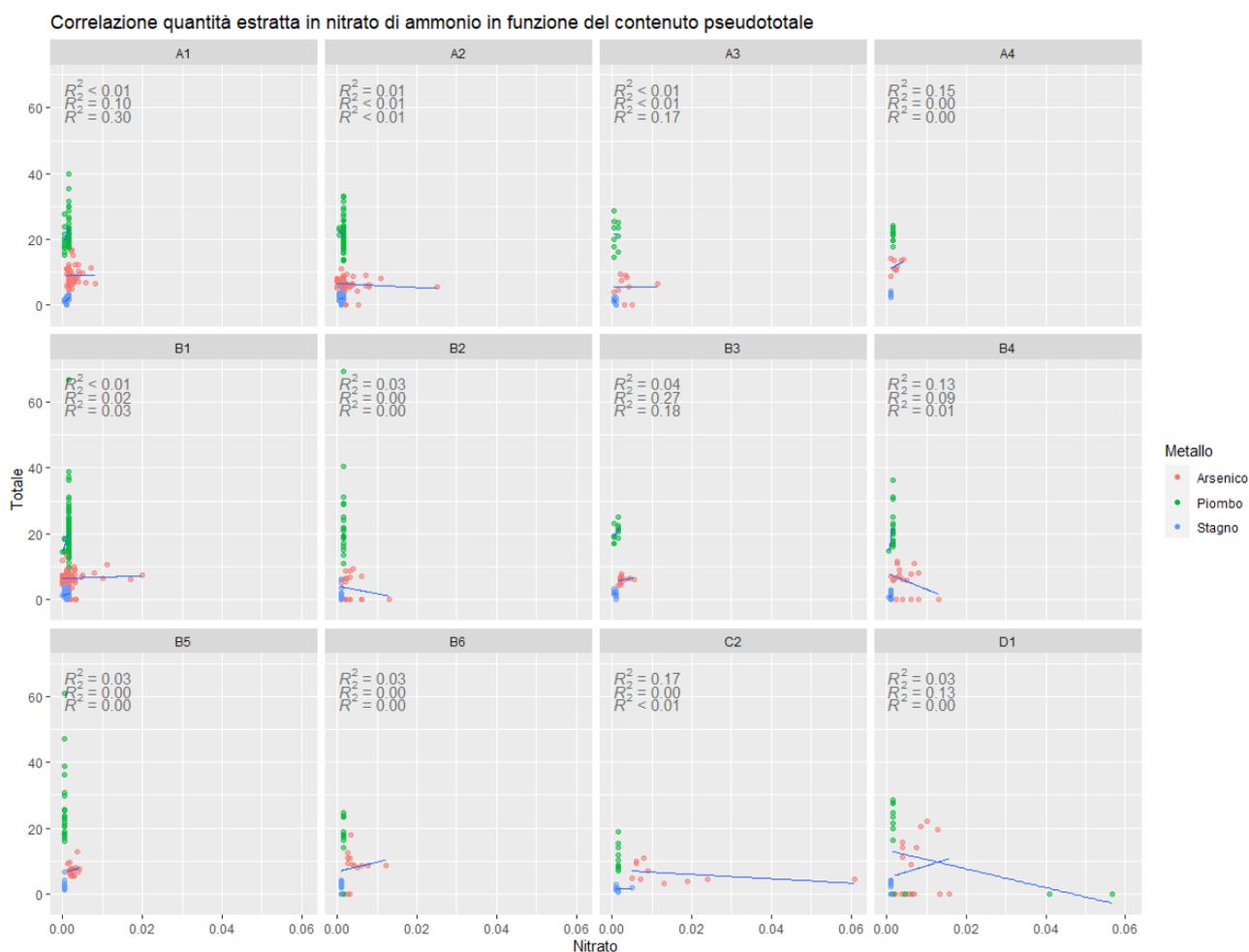


Figura 13. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per As e Pb e Sn suddiviso per UGF

4.1.3. Approfondimento sulle correlazioni

Sono state effettuate analisi tra le correlazioni dei diversi metalli, e a tale scopo si sono identificati i dati in funzione del metodo con cui sono stati estratti i metalli. Pertanto, nel seguito di questo documento si identificano con:

Codifica	Descrizione
Totale_ "nome metallo"	Contenuto del metallo ottenuto da estrazioni in acqua regia con il metodo UNI EN 13346:2002 per l'identificazione del contenuto pseudo totale
Acqua_ "nome metallo"	Contenuto del metallo ottenuto da estrazioni tramite cessione in acqua con metodo analitico (metodo UNI-EN 12457-2; 2004 e metodo UNI-EN 12457-2; 2004 modificato), per l'identificazione del contenuto biodisponibile verso le acque
Nitrato_ "nome metallo"	Contenuto del metallo ottenuto da estrazioni in nitrato di ammonio con il metodo DIN ISO 19730:2009, per l'identificazione del contenuto biodisponibile verso le piante

Nelle matrici che seguono verranno analizzate le correlazioni tra tutti i metalli, con un focus sulle relazioni tra contenuto totale e contenuto estratto con il metodo "nitrato di ammonio" che sono state evidenziate all'interno di un box verde, mentre in rosso sono state evidenziate le correlazioni che risultano significative (coeff di correlazione > 0.8 o <-0.8).

Come prima analisi (Figura 14) sono stati analizzati tutti i dati senza suddivisione per UGF e vi sono correlazioni positive tra i contenuti biodisponibili di Zinco-Nichel-Piombo ovvero aumentando l'estrazione di uno dei tre metalli aumenta anche quella degli altri due; tuttavia andandole a visualizzare nel dettaglio si vede come esse siano affette da dati non continui legati al limite di rilevabilità e pertanto in realtà la significatività non è sufficiente.

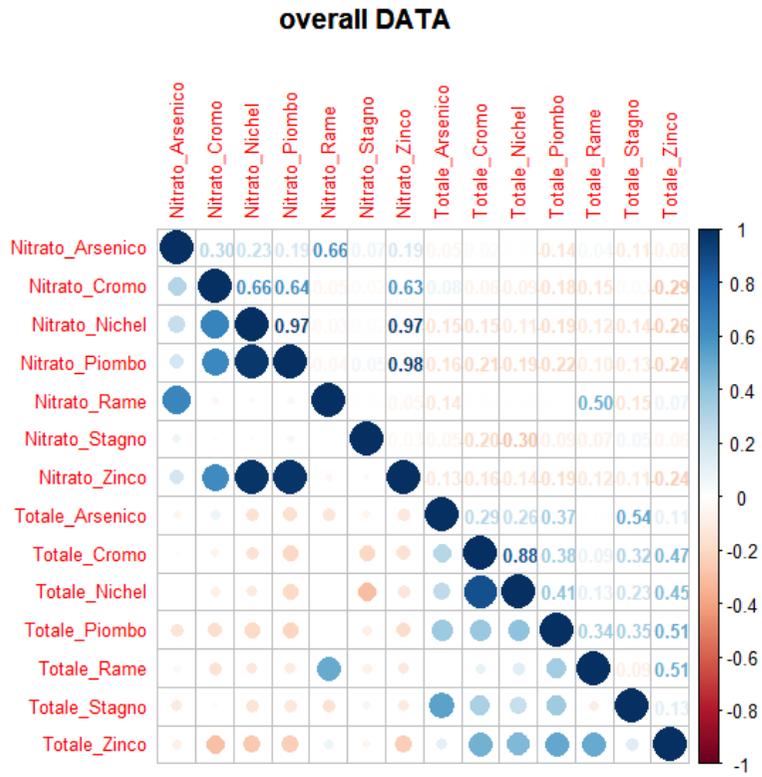
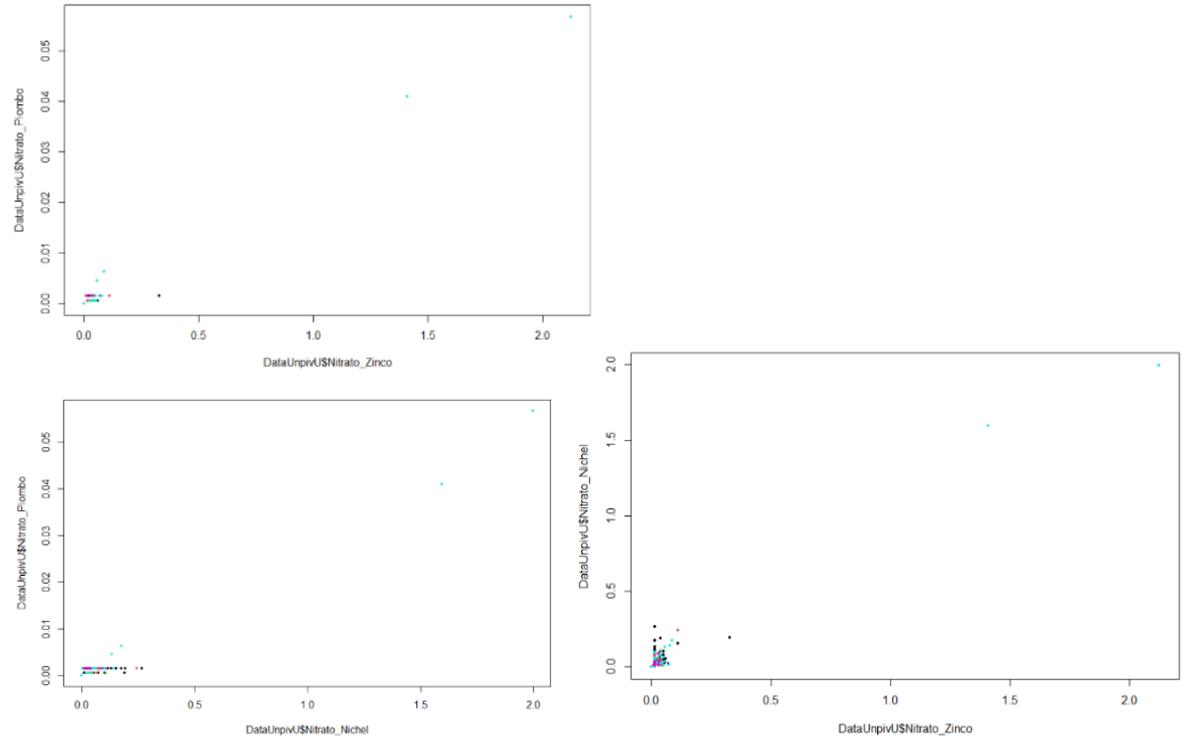


Figura 14(a). Matrice di correlazione tra i dati complessivi



(b) dettaglio delle correlazioni tra Zinco, Nichel e Piombo.

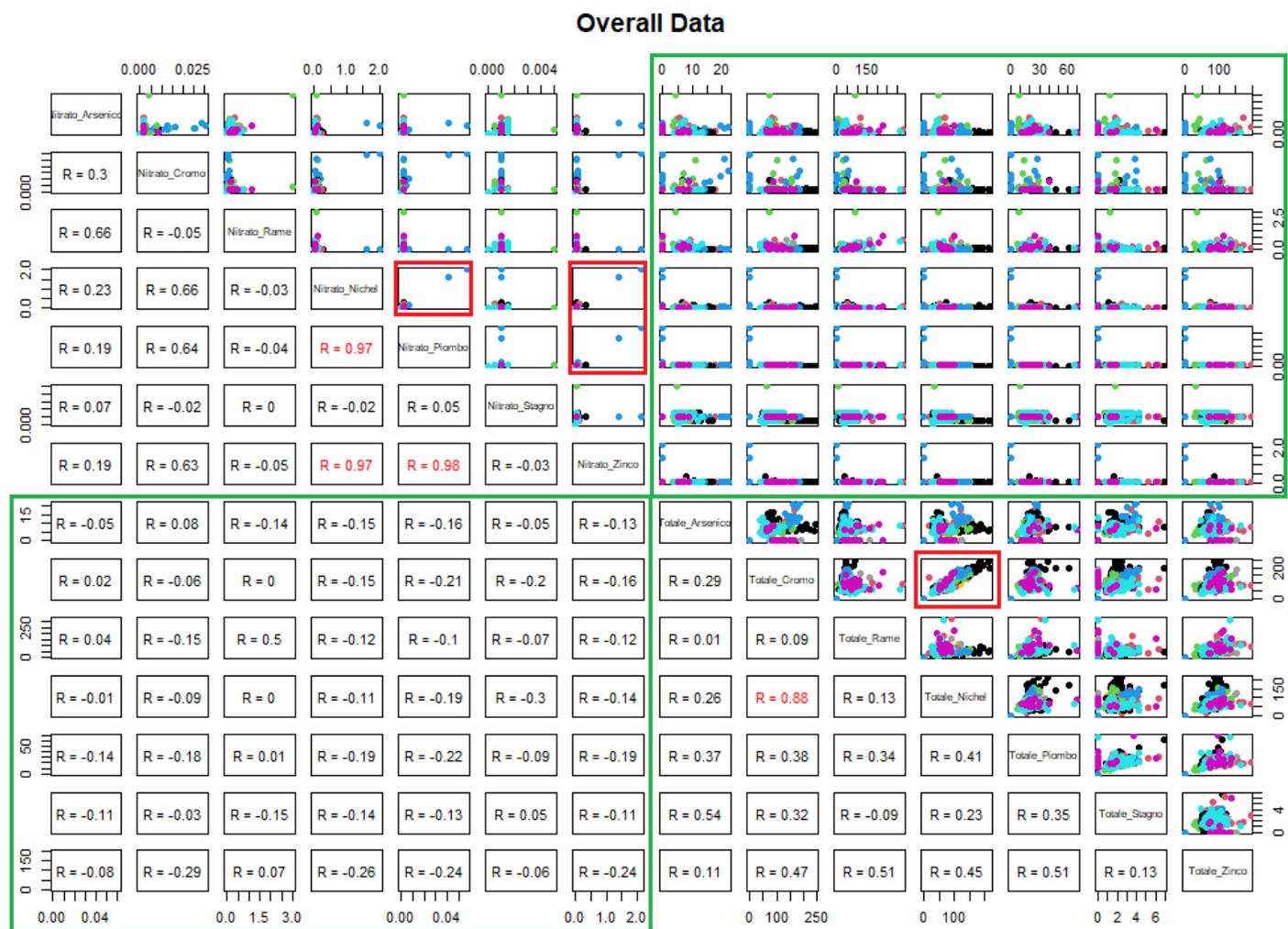


Figura 15. Matrice di correlazione con scatterplot di tutti i dati. Nel riquadro verde sono contenuti i coefficienti di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli.

Guardando nel dettaglio la distribuzione dei dati in funzione dei coefficienti di correlazione e identificando 0.8 (oppure -0.8) come coefficiente di correlazione significativo, non si rilevano correlazioni significative tra il contenuto estratto in funzione di quello totale presente per nessuno dei metalli (box verde in Figura 15), mentre come già spiegato in precedenza, vi sono correlazioni statisticamente significative (evidenziate in rosso) ma che non riguardano il rapporto tra contenuto totale ed estratto e che risentono dell'effetto della presenza di dati <LOQ.

Si è scelto quindi di analizzare le correlazioni esistenti suddividendo i suoli per tipologia ed analizzando la distribuzione dei dati.

Suoli UGF A1, A2, A3, A4:

Per quanto riguarda questo gruppo di UGF che comprende suoli fini a vario contenuto ofiolitico (A2, A3, A4) e suoli antichi (A1) si riscontra che nell'UGF A1 non c'è nessuna correlazione statisticamente significativa riscontrata tra i contenuti biodisponibili e quelli pseudo totali dei metalli analizzati. L'unica correlazione significativa è legata alla presenza di valori al limite di rilevabilità che ne alterano il risultato; **nell' UGF A2 la presenza del Rame biodisponibile è correlato alla quantità di Rame pseudo totale.**

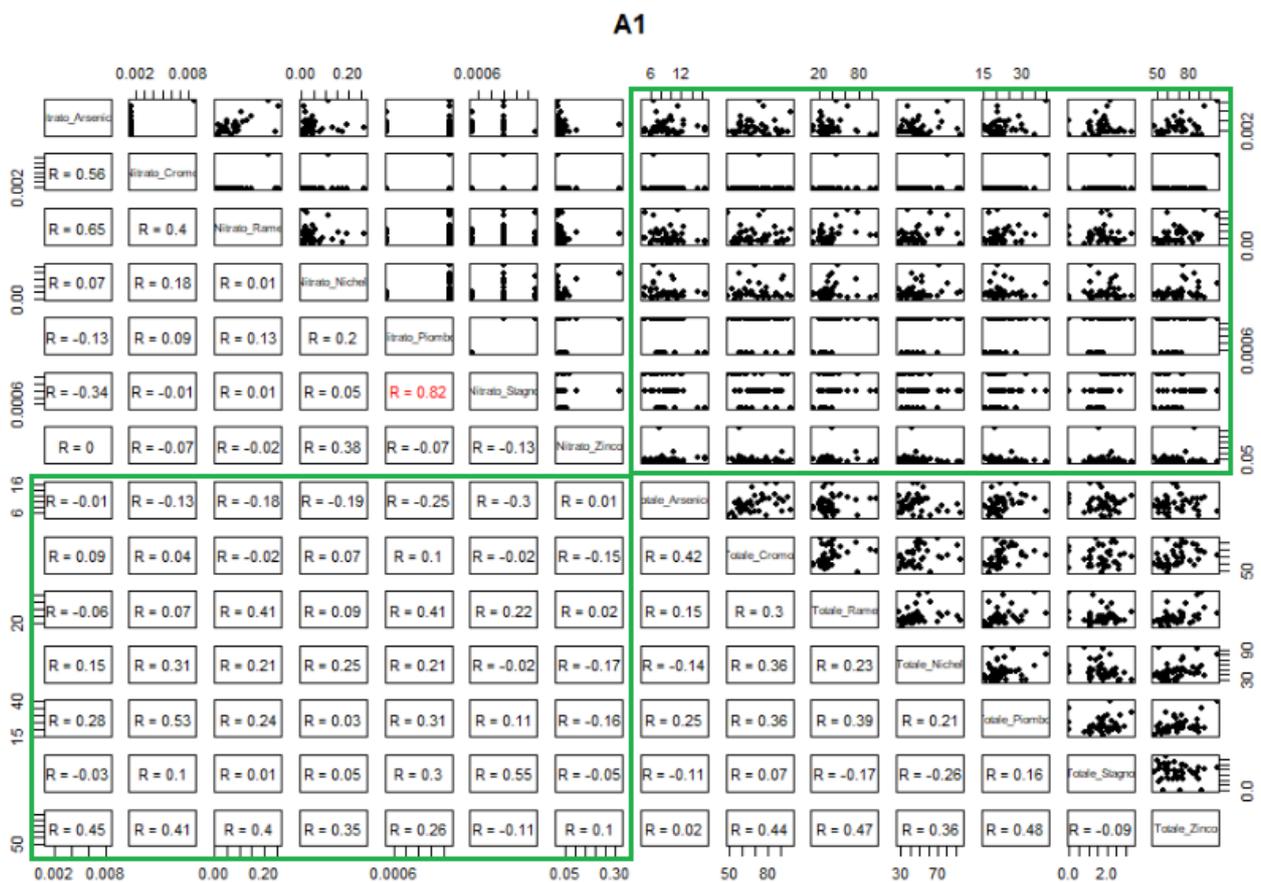


Figura 16a. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF coi suoli antichi (A1). Nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

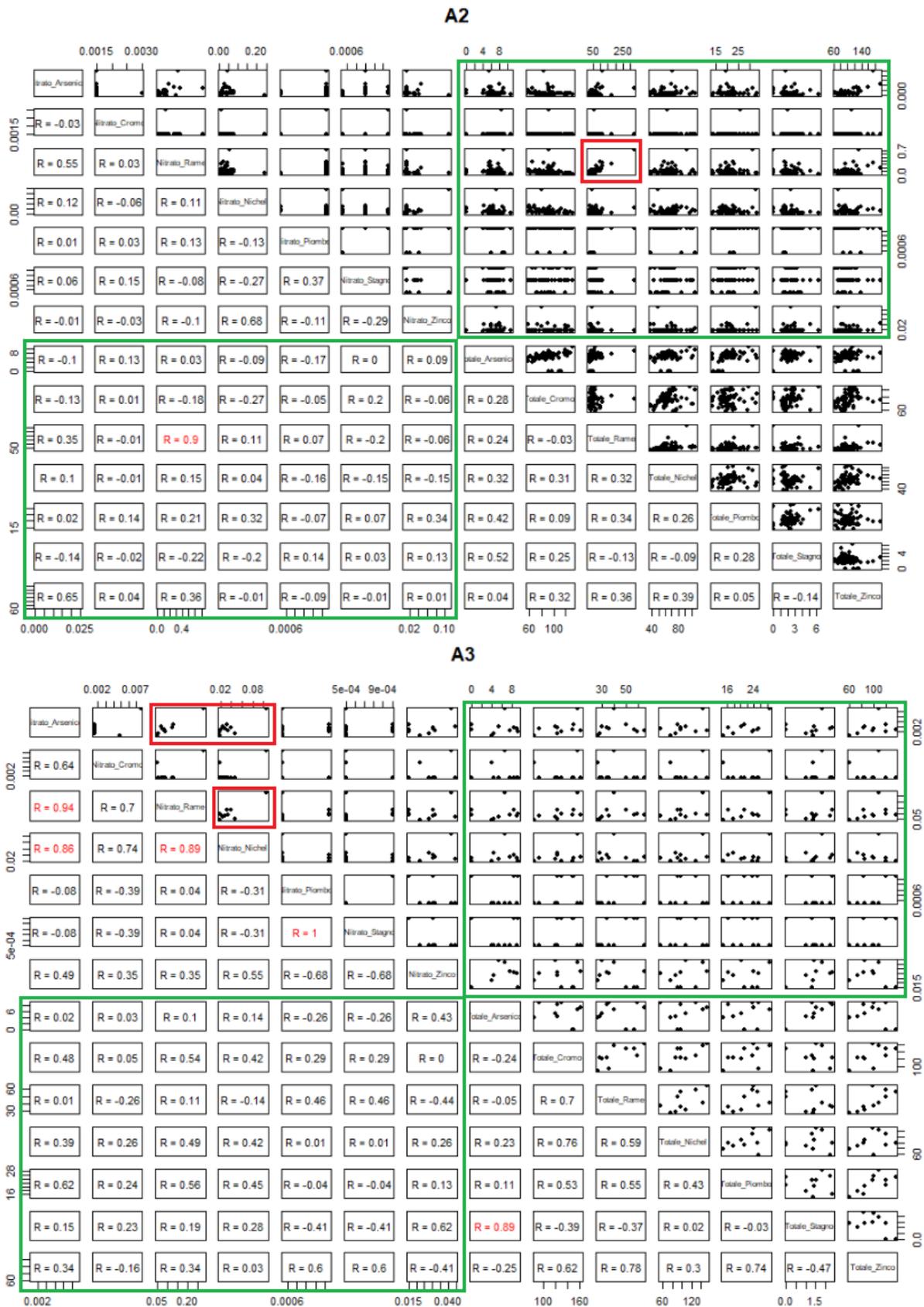


Figura 16b. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF a tessitura fine a vario contenuto ofiolitico (A2, A3). Nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

A4



Figura 16c. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF a tessitura fine col contenuto ofiolitico più alto (A4). Nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

Nelle UGF A3 e A4 si rilevano correlazioni positive tra i contenuti biodisponibili di Rame-Nichel-Arsenico ovvero esiste una correlazione tra la quantità estratta con il nitrato di ammonio per questi metalli (se estraggo tanto Rame estraggo un quantitativo maggiore anche di Arsenico e Nichel ecc.).

Suoli UGF B1, B2, B3, B4, B5, B6

Per quanto riguarda questo gruppo di UGF che comprende suoli moderatamente grossolani a vario contenuto ofiolitico (B1-B6) si riscontra che nella UGF B1 non c'è nessuna correlazione statisticamente significativa riscontrata tra i contenuti biodisponibili e quelli pseudo totali dei metalli analizzati; **nella UGF B2 la quantità del Rame biodisponibile è correlata alla quantità di Rame pseudo totale**. Si rilevano inoltre correlazioni positive tra i contenuti biodisponibili di Rame e Arsenico ovvero esiste una correlazione tra la quantità estratta con il nitrato di ammonio per questi metalli; nella UGF B3 la presenza del Rame e del Nichel biodisponibile è correlato alla quantità pseudo totale di questi metalli. Le altre correlazioni con coefficienti alti sono affette dai dati minori del LOQ come si vede dai corrispondenti scatterplot. **Nella UGF B4 la presenza del Rame biodisponibile è correlata alla quantità di Rame pseudo totale**.

Nelle UGF B5 e UGF B6 invece nessuna correlazione statisticamente significativa è stata riscontrata tra i contenuti biodisponibili e quelli pseudo totali dei metalli analizzati. Le correlazioni con coefficienti alti sono relative ai contenuti totali di alcuni metalli e pertanto non rappresentano un dato significativo ai fini della presente analisi.

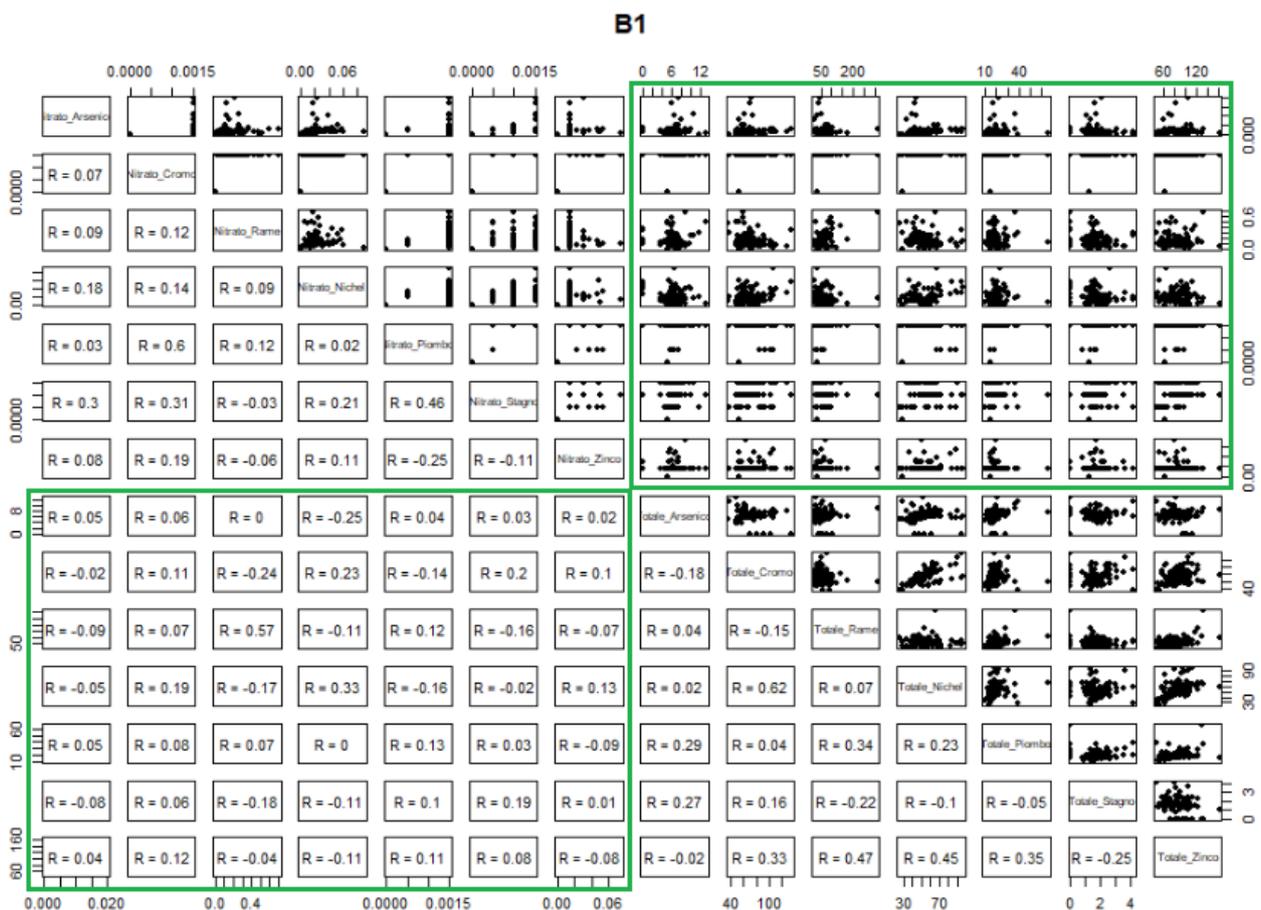


Figura 17a. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF a tessitura moderatamente grossolana a basso contenuto ofiolitico (B1). Nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

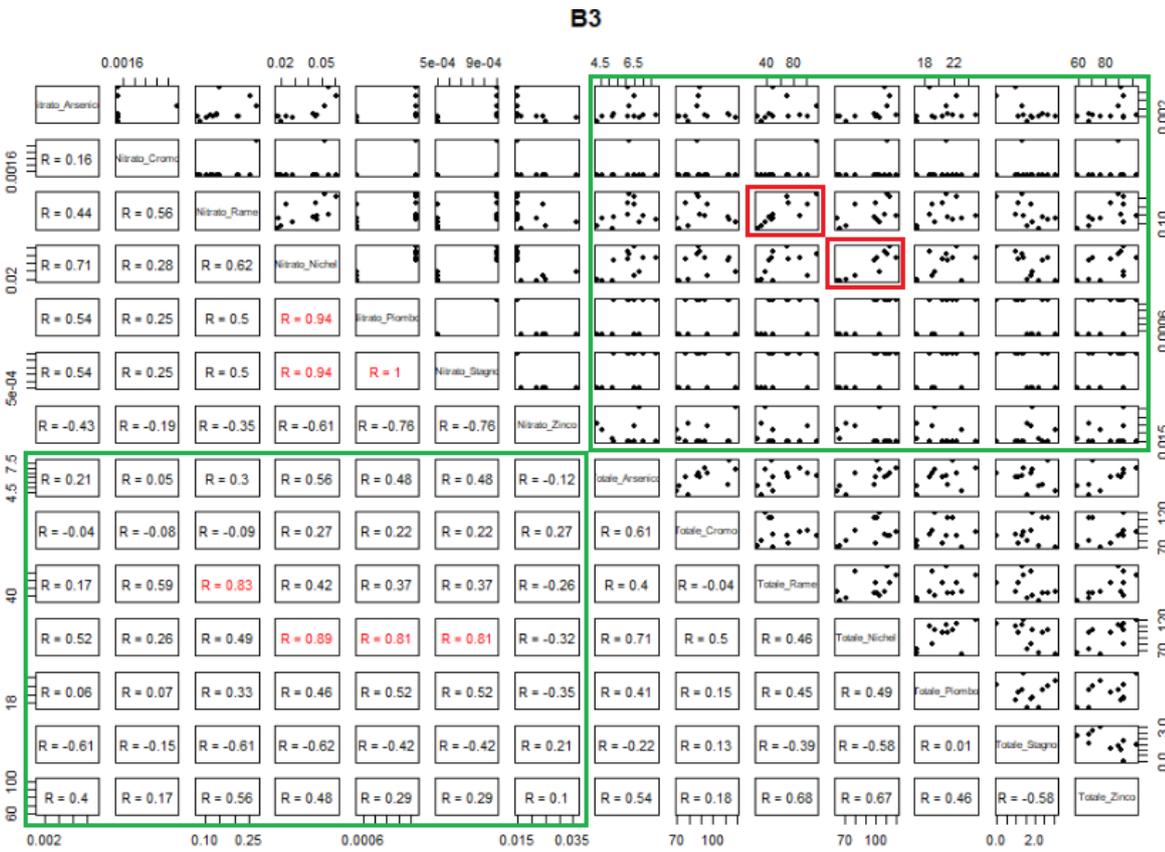


Figura 17b. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF a tessitura moderatamente grossolana da basso a moderato contenuto ofiolitico (B2- B3), nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

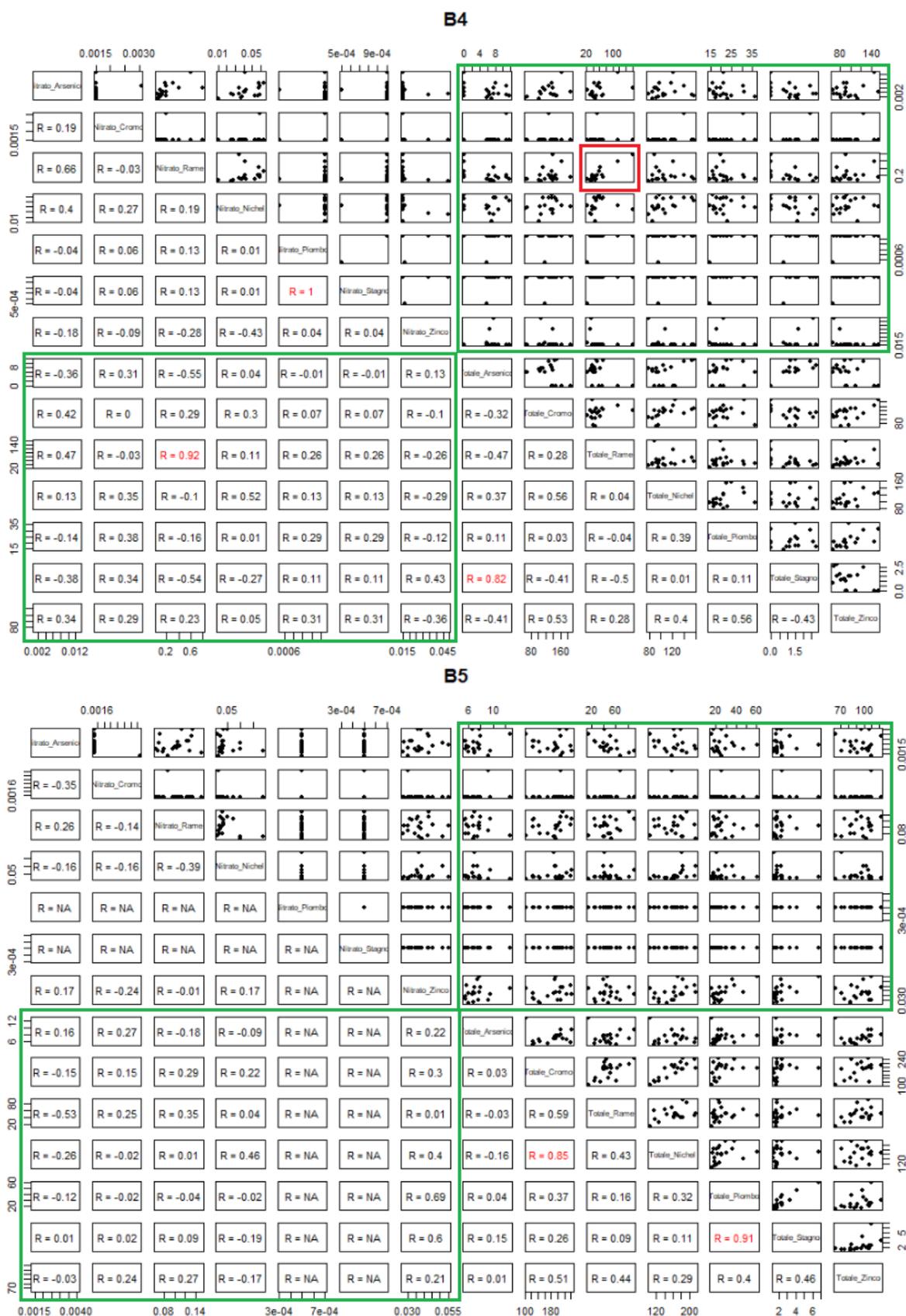


Figura 17c. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF a tessitura moderatamente grossolana da moderato ad alto contenuto ofiolitico (B4- B5). Nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.



Figura 17d. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF a tessitura moderatamente grossolana ad alto contenuto ofiolitico (B6). Nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

Suoli UGF C1, C2 e D1.

Per quanto riguarda questo gruppo di UGF che comprende i suoli grossolani della costa a vario contenuto ofiolitico (C1 e C2) si riscontra che nell'UGF C1 il numero di dati non è sufficiente per effettuare delle analisi statisticamente significative e pertanto non è stato riportato il grafico relativo; **nell' UGF C2 la presenza del Rame biodisponibile è correlata alla quantità di Rame pseudo totale.** Le altre correlazioni con coefficienti alti sono affette dai dati inferiori al LOQ come visibile nei corrispondenti scatterplot o sono relative ai contenuti totali tra alcuni metalli e pertanto non rappresentano un dato significativo ai fini della presente analisi; nella UGF D1 la presenza di Rame, Arsenico e Cromo biodisponibili è correlata alla quantità di Rame pseudo totale. Inoltre Arsenico e Cromo presentano una correlazione positiva in termini di quantità biodisponibile. Le altre correlazioni con coefficienti alti sono affette dai dati LOQ come visibile nei corrispondenti scatterplot o sono relative ai contenuti totali tra vari metalli e pertanto non rappresentano un dato significativo ai fini di tale analisi. L'approfondimento sulle correlazioni ha confermato di fatto quanto si evince dai diagrammi binari evidenziando però "legami" tra diversi metalli che potrebbero essere dovuti sia ad una comune origine antropica che contiene e rilascia contemporaneamente Rame, Cromo, Arsenico o Rame Nichel e Arsenico, oppure ad affinità di questi metalli in termini di mobilità nell'ambiente a determinate condizioni simulate dal metodo analitico.

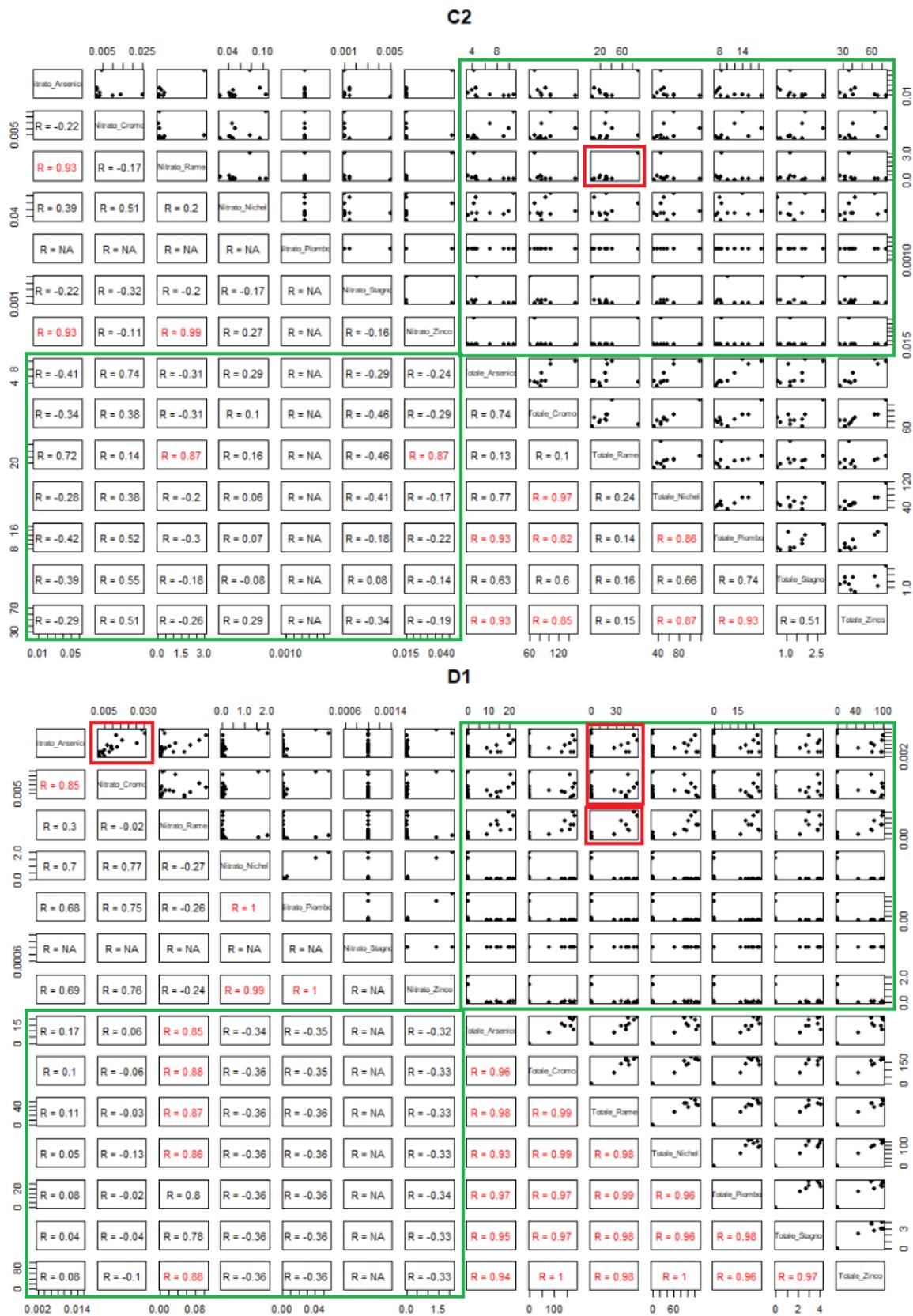


Figura 18. Matrice di correlazione con scatterplot delle UGF a tessitura grossolana a contenuto ofiolitico della costa (C2) e torbosi dell'antico delta (D1: Nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

4.1.4. Altri fattori di influenza

Oltre alla natura dei metalli (antropica o naturale) e alle caratteristiche intrinseche dei suoli indagate nei precedenti paragrafi allo stato attuale delle conoscenze si può cercare di indagare altri fattori che maggiormente influiscono sulla biodisponibilità effettiva dei metalli verso le piante.

Come è noto in letteratura (ISO 17402:2008, Peralta et al, 2002; Petruzzelli G., Pedron F., 2007) il **pH** è sicuramente uno dei fattori prevalenti assieme alla gestione agronomica legata all'uso del suolo; di conseguenza esso è stato il primo fattore preso in considerazione mettendo in relazione i valori in nitrato di ammonio e quelli di pH ottenuti con il Metodo III.1 del DM 13/09/99. In Figura 18 sono state confrontate le diverse tipologie di rette di regressione allo scopo di identificare quella che meglio rappresenta la distribuzione dei dati per i diversi metalli, le differenze tra i due modelli sono poco significative, ed in generale nessuno dei due modelli descrive in maniera esaustiva i dati anche a causa della presenza di numerosi dati LoQ. Il grado di correlazione con il pH non è particolarmente elevato analizzando i dati nel loro insieme in quanto al massimo R^2 è pari a 0.4, si nota però che Arsenico, Cromo, Nichel, Piombo e Zinco biodisponibili aumentano al diminuire del pH mentre il Rame e lo Stagno no.

In Figura 20 i dati vengono confrontati per singoli metalli e per UGF sull'intero range dei valori di pH. Nelle UGF C2 e D1 dove all'aumentare del pH aumenta la biodisponibilità del Rame; nelle UGF A2, A3 e D1 al diminuire del pH aumenta la biodisponibilità del Nichel, nelle UGF C2 e D1 al diminuire del pH aumenta la biodisponibilità del Cromo, lo stesso vale per lo Zinco affetto però da molti dati al di sotto del LoQ.

Infine, in Figura 21 i dati si concentrano sul range di pH tra 7 e 8 e qui si può apprezzare l'aumento di mobilità del Nichel e del Cromo anche con piccole variazioni di pH in diverse UGF.

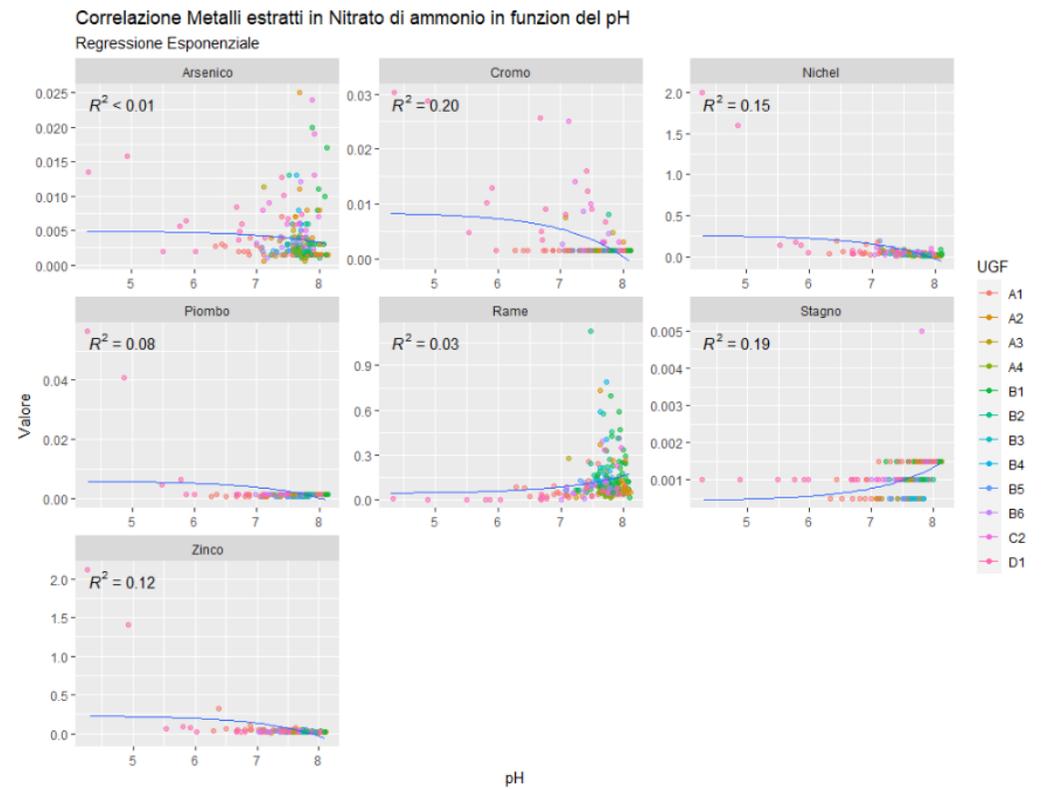
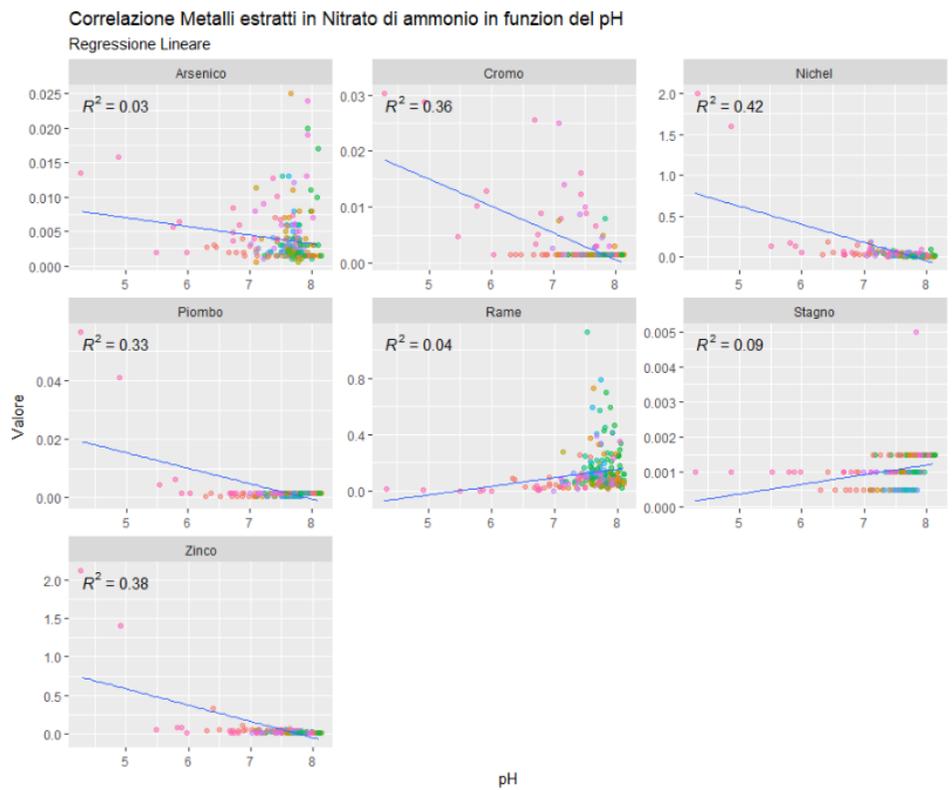


Figura 19. confronto tra il modello di regressione lineare a sinistra, e esponenziale a destra sulla popolazione complessiva dei dati.

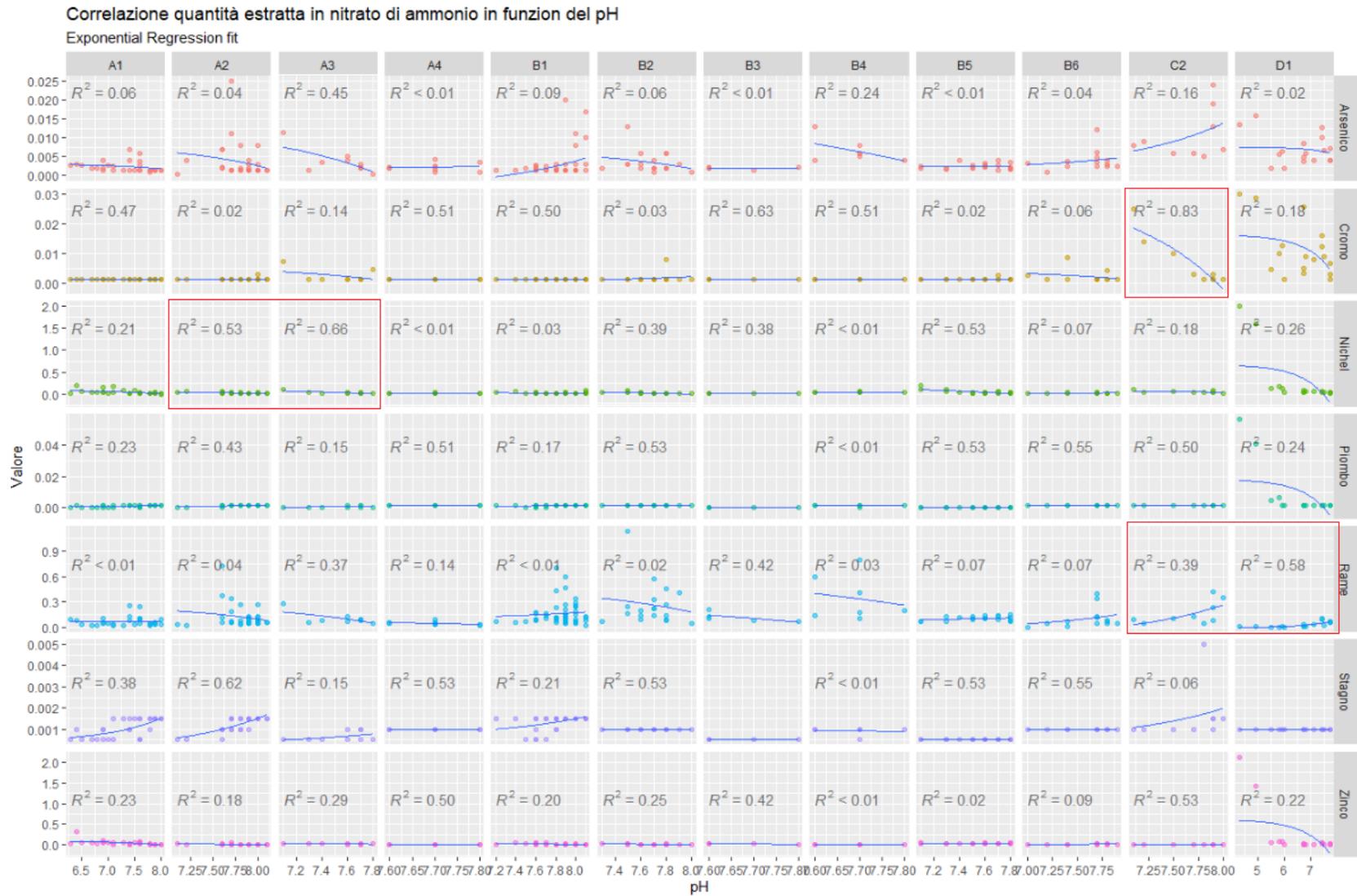


Figura 20. correlazione tra pH e metallo estratto in nitrato di ammonio per UGF.

Correlazione quantità estratta in nitrato di ammonio in funzione del pH

Exponential Regression fit

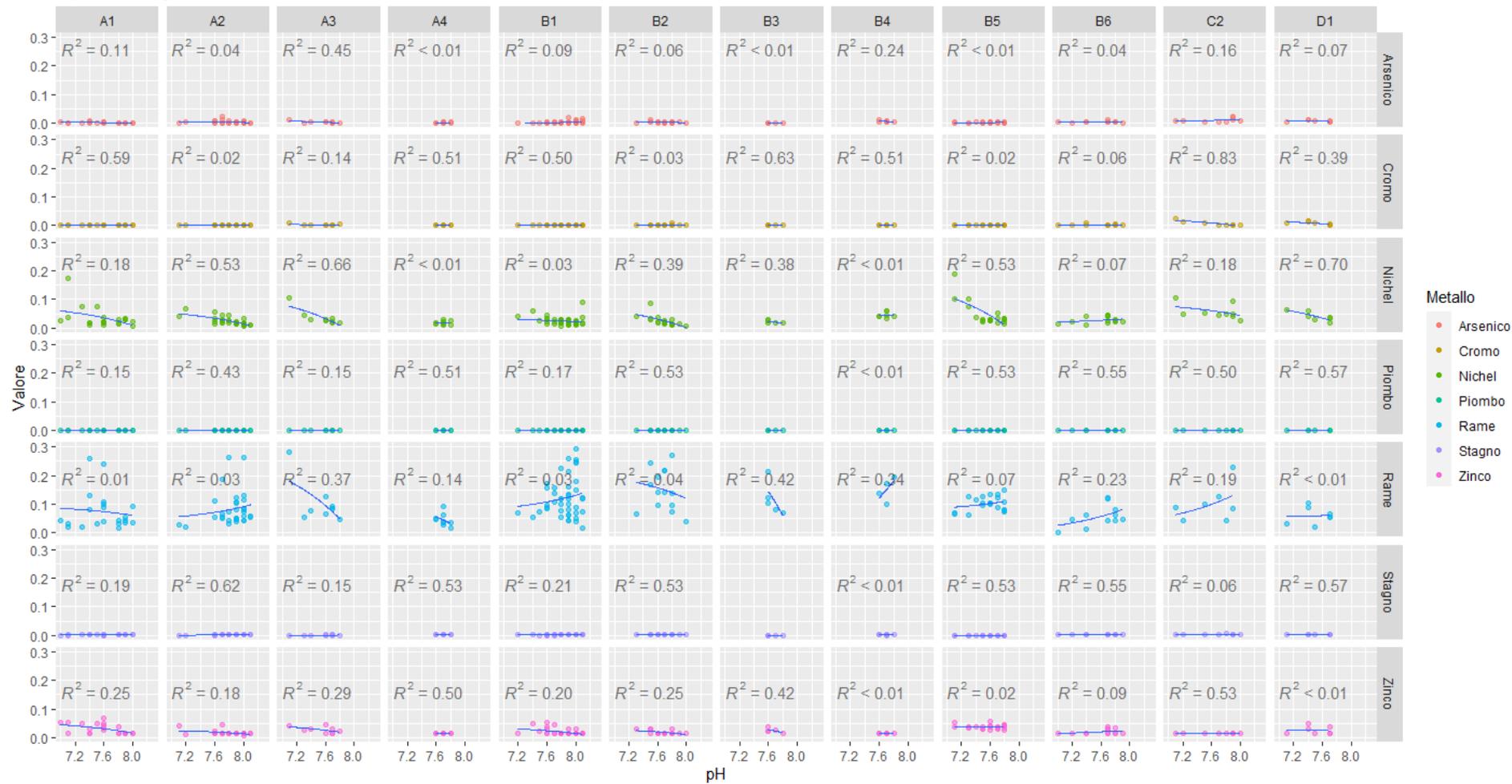


Figura 21. Focus su range pH 7-8 in cui vi sono la maggioranza dei dati.

4.1.5. Uso del suolo

Per analizzare l'influenza dell'uso del suolo sono stati riportati i valori mediani per coltura sia dei tre metalli maggiormente biodisponibili che di quelli meno biodisponibili. La coltura del riso è stata campionata nell'area dell'antico delta quindi i suoli dei siti ricadono prevalentemente nella UGF D1.

Colture	Confronto fra colture						
	Mediana per metallo, calcolato con metodo nitrato di ammonio						
	As	Cr	Ni	Pb	Cu	Sn	Zn
Foraggiere	0.002	0.002	0.26	0.002	0.092	0.001	0.015
Frutteti	0.002	0.002	0.016	0.002	0.126	0.001	0.015
pioppeti	0.004	0.002	0.040	0.002	0.138	0.001	0.015
Prati	0.002	0.002	0.025	0.002	0.080	0.001	0.015
Riso	0.004	0.005	0.037	0.002	0.005	0.001	0.015
Seminativi	0.002	0.002	0.025	0.002	0.087	0.001	0.015
Specie forestali	0.005	0.002	0.029	0.002	0.101	0.003	0.015
Vite	0.002	0.002	0.013	0.002	0.132	0.001	0.015

Tabella 7. Valori mediani dei tre metalli maggiormente biodisponibili nelle colture campionate. I valori sono espressi in mg/kg ss

Dalla tabella 7 rappresentata nei grafici della Figura 22 si evince che il Rame ha valori mediani >0.1 mg/kg per vite, frutteti, pioppeti e specie forestali; a seguire le foraggiere con 0.092, seminativi e prati stabili con valori molto simili pari rispettivamente a 0.87 e 0.080 mg/kg ss mentre il valore minimo, significativamente più basso, è quello dei siti sul riso.

Il Nichel, al contrario, ha valori più alti nei siti dei pioppeti e nel riso mentre nelle altre colture i valori sono più contenuti; lo Zinco ha valori sono sistematicamente sotto al LOQ.

Tra i metalli meno biodisponibili l'Arsenico è quello con i valori leggermente più elevati, che raddoppiano nel riso, nei pioppeti e nelle specie forestali; i valori di Stagno e Piombo rispettivamente con valori di 0.001 e 0.0015 sono fortemente influenzati dal LOQ, mentre il Cromo ha un significativo incremento nei siti delle risaie influenzato da bassi valori di pH come visto nel paragrafo precedente.

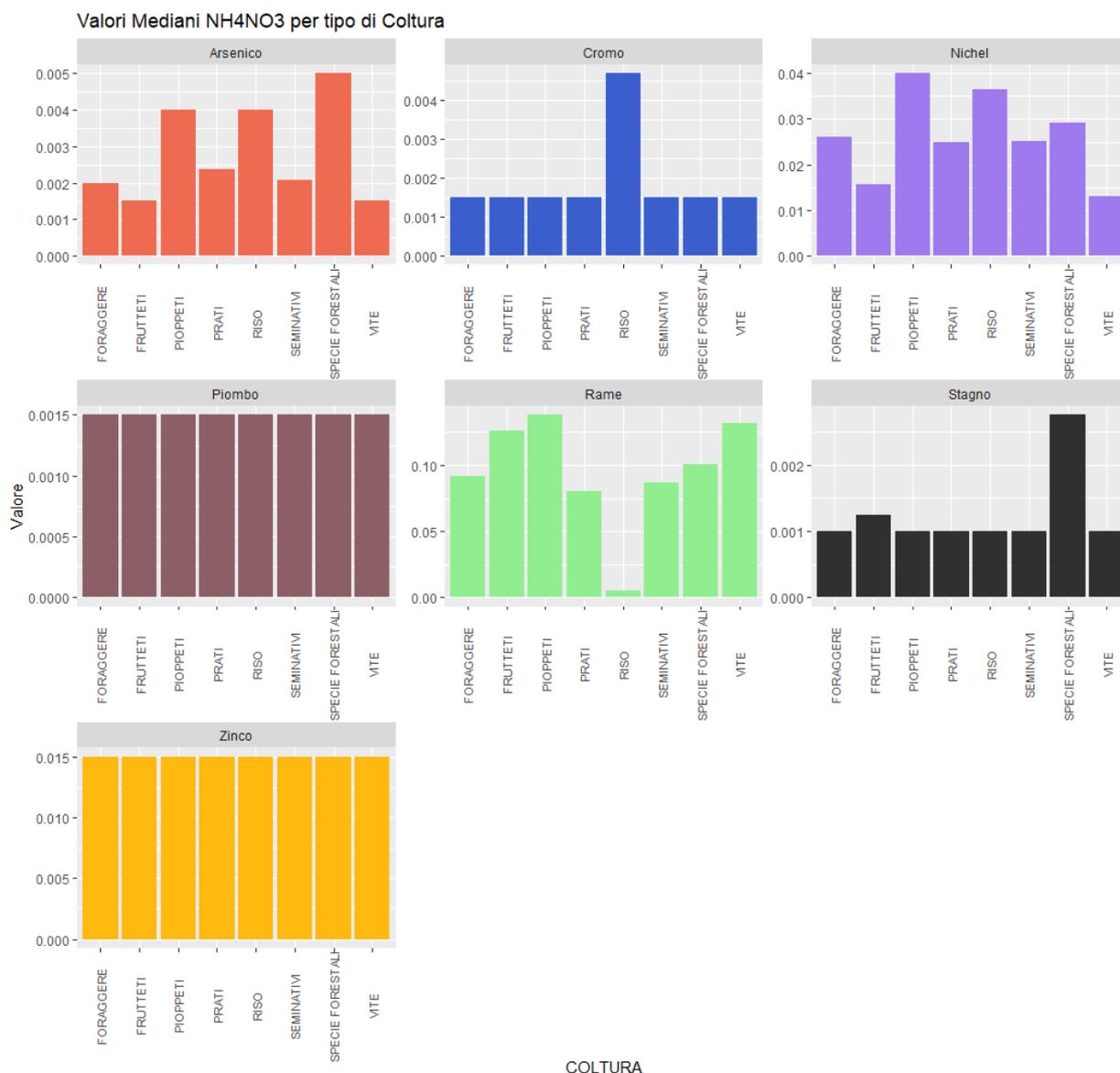


Figura 22. Valori mediani dei singoli metalli nelle colture campionate rappresentati attraverso istogrammi. I valori sono espressi in mg/kg ss

4.1.6. Conclusioni

I sette metalli analizzati sono suddivisibili in due gruppi ben distinti tra loro: il primo è costituito da Cu, Ni e Zn con valori di estrazione in nitrato di ammonio più alti (fino a 3 mg/kg per il Rame) e il secondo da Cr, Sn, As e Pb con valori sistematicamente più bassi di almeno un ordine di grandezza. L'origine delle concentrazioni dei metalli appartenenti al primo gruppo è prevalentemente antropica per il Rame, prevalentemente naturale per il Nichel; l'origine delle concentrazioni dei metalli appartenenti al secondo gruppo è prevalentemente naturale per il Cromo e prevalentemente antropica per Arsenico, Piombo e Stagno. Per i metalli del secondo gruppo non si ravvisa generalmente una correlazione tra il contenuto totale e quello biodisponibile mentre per quelli del primo gruppo la correlazione è più frequente per Rame e Nichel. L'analisi per Unità Genetico Funzionali individuate su base geochimica ha messo in evidenza i fattori principali che influenzano la biodisponibilità effettiva verso le piante che sono legati alle caratteristiche intrinseche dei suoli (tessitura e pH), all'origine del metallo (antropica o naturale) e alla sua natura che lo porta a legarsi a frazioni più o meno stabili del suolo (minerale o organica,

idrossidi etc) (Dal Cortivo C.,2014; Zampella MV., 2005; Gagliardi et al, 2018; Crovetto M., Sandrucci A., 2010). Le correlazioni tra i contenuti pseudo totali e biodisponibili mostrano alcuni pattern che vanno approfonditi quali Rame, Arsenico e Cromo, Rame Arsenico e Nichel i quali potrebbero essere legati ad una specifica matrice di origine.

4.1.7.Sicurezza alimentare: confronto con i limiti della normativa tedesca

Come già detto in precedenza la normativa ambientale italiana non contiene valori limite per i valori dei metalli biodisponibili perciò, al fine di verificare se le concentrazioni rilevate siano o meno significative, i valori medi e massimi delle UGF sono stati confrontati con i valori di attenzione (“Trigger Values”) della normativa tedesca (BBodSchG, 1998) di protezione del suolo ricavati sulla base di numerosi dati sperimentali di correlazione tra il contenuto ottenuto con l'estrazione in nitrato di ammonio (con il metodo DIN ISO 19730:2009 che è appunto quello utilizzato in Regione Emilia-Romagna) e il contenuto nelle piante (Gryschko R. et al 2005, Terytze K. 2006).

In Tabella 8 sono riportati i valori di attenzione per due tipi di uso dei suoli agricoli: quelli relativi alle aree con produzione agricola ed orticola al di sopra dei quali c'è il rischio di effetti sulla crescita delle piante e quelli relativi alle aree con produzione agricola al di sopra dei quali si valuta il rischio di ingresso dei metalli nella catena alimentare.

Elemento	Valore di attenzione in aree agricole e orti per evitare compromissioni nella crescita delle piante (mg/kg _{ss})	Valore di attenzione in aree agricole (mg/kg _{ss})
Arsenico	n.d.	0.4
Nichel	n.d.	1.5
Piombo	0.1	n.d.
Rame	n.d.	1
Tallio	0.1	n.d.
Zinco	n.d.	2

Tabella 8. Valori di attenzione per i suoli agricoli contenuti nella norma tedesca (metodo ISO DIN 19730:2009). BBodSchG, 1998

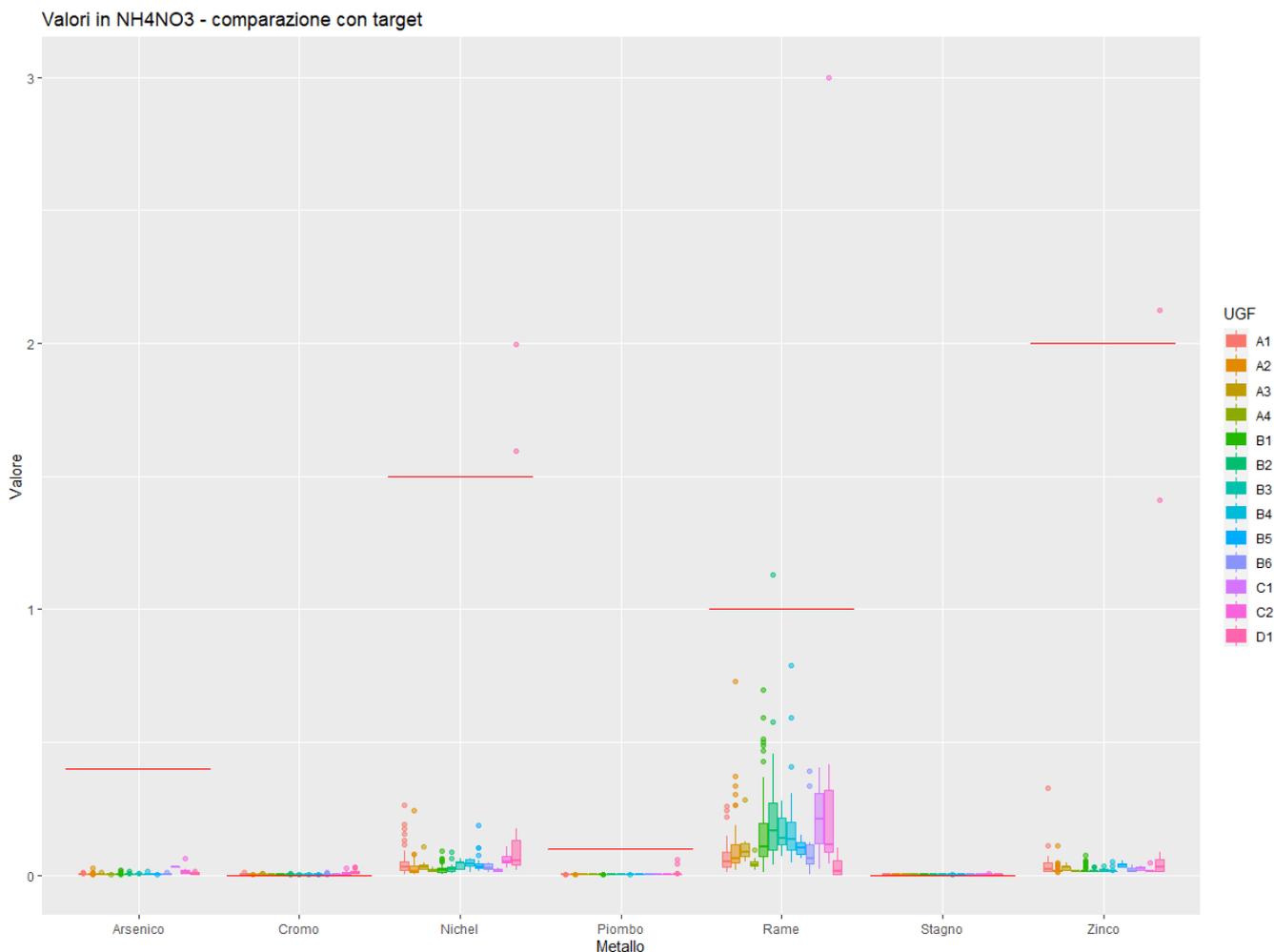


Figura 23. Grafico con i valori NH₄NO₃ delle UGF suddivisi per metallo e i trigger values della norma tedesca per le aree agricole.

Come si vede in Figura 23, che rappresenta i valori riscontrati nei suoli della pianura emiliano-romagnola, si riscontrano superamenti dei trigger values per le aree agricole nei valori massimi nei suoli grossolani della costa (UGF C2) e nei suoli dei dossi in area reggiana e modenese (UGF B2) per quanto riguarda il **Rame**; nei suoli torbosi e acidi del delta (UGF D1) per quanto riguarda **Zinco e Nichel**. Le tipologie di suoli più vulnerabili per l'ingresso di alcuni metalli nella catena alimentare attraverso le piante sono quindi quelle appartenenti alle UGF C2, B2 e D1 che identificano specifiche aree vulnerabili quali l'area costiera, l'area dell'antico delta e i dossi della pianura reggiana.

4.2. Biodisponibilità effettiva verso le acque (metodo Uni-EN 12457-2002)

Lo standard ISO 17042:2008 *“Soil quality-Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials”* individua il metodo analitico della cessione in acqua (UNI-EN 12457-2:2004) come idoneo alla valutazione della biodisponibilità effettiva verso le acque sotterranee in quanto rappresenta la forma del metallo che può essere solubilizzata. Per raggiungere i limiti di quantificazione delle concentrazioni normalmente presenti nei suoli di pianura della Regione Emilia-Romagna è stato necessario l'utilizzo di uno strumento di determinazione ICP Massa (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).

Su 104 campioni analizzati è stato utilizzato il metodo UNI-EN 12457-2; 2004 modificato con un rapporto solido/eluente 1:2.5 kg/l per testare una maggiore confrontabilità con i risultati in nitrato d'ammonio ma questa prassi è stata abbandonata nel tempo ai fini di attenersi rigidamente allo standard in modo da rendere i dati maggiormente confrontabili con quanto correntemente viene fatto in campo ambientale.

4.2.1. Descrizione statistica dei dati

Di seguito la Tabella 9 riassume la descrizione statistica (effettuata tramite il programma R versione 4.0.4.) dei dati suddivisi per UGF dove l'UGF C1 (suoli grossolani della costa di origine appenninica) non è stata contemplata in quanto troppo poco popolata.

Analisi in Acqua un rapporto solido/eluente 1:10 kg/l

Statistiche per Metallo per UGF						
	n_samples	min	max	mean	median	sd
A1						
Arsenico	28	0.0050	0.0266	0.0123	0.0116	0.0054
Cromo	37	0.0025	0.1748	0.0262	0.0160	0.0332
Nichel	37	0.0080	0.3034	0.0504	0.0330	0.0590
Piombo	37	0.0025	0.0896	0.0186	0.0095	0.0205
Rame	37	0.0520	1.0420	0.2009	0.1380	0.1989
Stagno	37	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	37	0.0250	1.8910	0.1636	0.0250	0.4173
A2						
Arsenico	40	0.0025	0.0570	0.0136	0.0117	0.0100
Cromo	50	0.0025	0.0316	0.0094	0.0080	0.0068
Nichel	50	0.0149	0.1060	0.0366	0.0272	0.0218
Piombo	50	0.0025	0.0280	0.0047	0.0025	0.0057
Rame	50	0.0730	0.6130	0.1752	0.1525	0.0967
Stagno	50	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	50	0.0250	0.4200	0.0384	0.0250	0.0574
A3						
Arsenico	7	0.0025	0.0380	0.0156	0.0140	0.0114
Cromo	7	0.0140	0.0360	0.0217	0.0200	0.0073
Nichel	7	0.0240	0.2250	0.0824	0.0720	0.0673
Piombo	7	0.0025	0.0140	0.0055	0.0050	0.0041
Rame	7	0.1030	0.3620	0.2025	0.1881	0.0784
Stagno	7	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	7	0.0250	0.1060	0.0479	0.0250	0.0317
A4						
Arsenico	9	0.0250	0.0510	0.0388	0.0380	0.0089
Cromo	9	0.0140	0.0330	0.0226	0.0230	0.0062
Nichel	9	0.0660	0.1260	0.0836	0.0840	0.0177
Piombo	9	0.0025	0.0200	0.0081	0.0060	0.0052
Rame	9	0.1250	0.1980	0.1499	0.1410	0.0229
Stagno	9	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	9	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0000
B1						
Arsenico	73	0.0025	0.0800	0.0184	0.0120	0.0175
Cromo	86	0.0025	0.0629	0.0161	0.0122	0.0131
Nichel	86	0.0077	0.1695	0.0400	0.0320	0.0252
Piombo	86	0.0025	0.0490	0.0073	0.0025	0.0086
Rame	86	0.0508	1.5890	0.2887	0.2321	0.2195
Stagno	86	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	86	0.0250	1.0530	0.1399	0.0250	0.2393
B2						
Arsenico	0	Inf	-Inf	NA	NA	NA
Cromo	2	0.0025	0.0372	0.0198	0.0198	0.0245
Nichel	2	0.0512	0.0718	0.0615	0.0615	0.0146
Piombo	2	0.0025	0.0160	0.0092	0.0092	0.0095
Rame	2	0.1401	0.3458	0.2429	0.2429	0.1455
Stagno	2	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	2	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0000
B3						
Arsenico	5	0.0070	0.0120	0.0094	0.0100	0.0023
Cromo	12	0.0025	0.0348	0.0151	0.0130	0.0112
Nichel	12	0.0280	0.0994	0.0571	0.0520	0.0240
Piombo	12	0.0025	0.0470	0.0090	0.0057	0.0123
Rame	12	0.1270	0.4421	0.2874	0.2587	0.1087
Stagno	12	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	12	0.0250	0.0548	0.0275	0.0250	0.0086
B4						
Arsenico	5	0.0191	0.0392	0.0250	0.0230	0.0081
Cromo	12	0.0025	0.0546	0.0183	0.0155	0.0166
Nichel	12	0.0301	0.1037	0.0637	0.0637	0.0208
Piombo	12	0.0025	0.0123	0.0058	0.0048	0.0036
Rame	12	0.1356	0.4484	0.2100	0.1853	0.0892
Stagno	12	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	12	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0000
B5						
Arsenico	20	0.0040	0.0200	0.0096	0.0090	0.0037
Cromo	20	0.0090	0.0370	0.0175	0.0165	0.0066
Nichel	20	0.0025	0.1540	0.0631	0.0535	0.0399
Piombo	20	0.0025	0.0710	0.0107	0.0065	0.0159
Rame	20	0.0880	0.2630	0.1868	0.1830	0.0435
Stagno	20	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	20	0.0250	0.0730	0.0303	0.0250	0.0135
B6						
Arsenico	14	0.0130	0.0560	0.0317	0.0340	0.0125
Cromo	14	0.0120	0.1300	0.0273	0.0185	0.0303
Nichel	14	0.0350	0.1550	0.0822	0.0790	0.0334
Piombo	14	0.0025	0.0200	0.0044	0.0025	0.0047
Rame	14	0.0860	0.4660	0.1803	0.1472	0.1150
Stagno	14	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	14	0.0250	0.0630	0.0277	0.0250	0.0102
C2						
Arsenico	10	0.0170	0.1110	0.0451	0.0415	0.0264
Cromo	10	0.0110	0.0870	0.0338	0.0270	0.0236
Nichel	10	0.0480	0.4110	0.1461	0.1235	0.1087
Piombo	10	0.0025	0.0210	0.0107	0.0100	0.0083
Rame	10	0.0510	2.7210	0.4869	0.2475	0.7931
Stagno	10	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0000
Zinco	10	0.0250	0.1270	0.0600	0.0475	0.0399
D1						
Arsenico	17	0.0220	0.0570	0.0401	0.0420	0.0113
Cromo	17	0.0070	0.3280	0.1388	0.1590	0.1103
Nichel	17	0.0560	0.3980	0.2498	0.2330	0.1154
Piombo	17	0.0025	0.0460	0.0151	0.0025	0.0155
Rame	17	0.0540	0.3140	0.1968	0.1940	0.0696
Stagno	17	0.0025	0.0040	0.0026	0.0025	0.0004
Zinco	17	0.0025	0.3110	0.0799	0.0530	0.0794

Tabella 9. Descrizione statistica del contenuto biodisponibile in acqua in mg /kgss delle diverse Unità Genetico Funzionali per i diversi metalli; le tre colonne colorate rappresentano la media, la mediana e la deviazione standard.

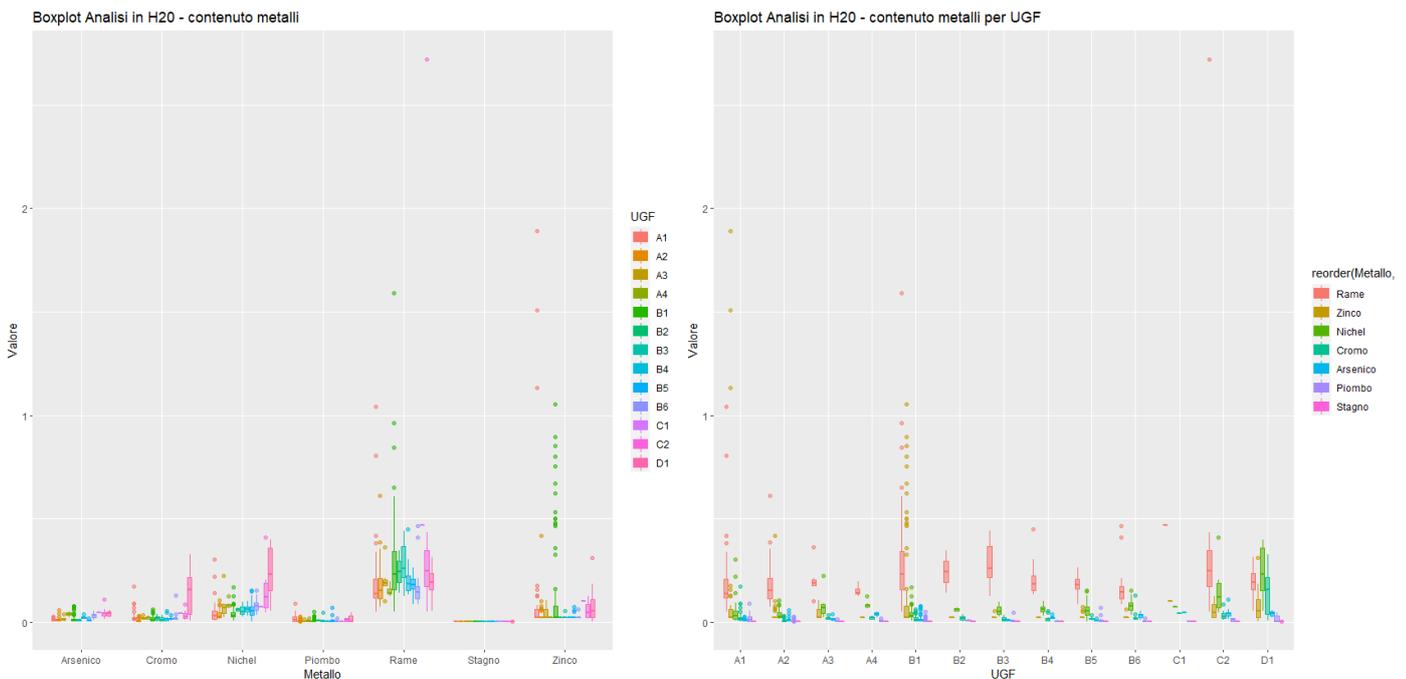


Figura 24. Contenuto frazione biodisponibile in acqua rappresentato tramite box-plot per metallo a sx e per UGF a dx.

Dalla descrizione statistica e dalla rappresentazione tramite box-plot appare evidente che la presenza di outlier in alcuni casi e la presenza di pochi campioni in altri, determina delle differenze significative tra mediana e media per i singoli metalli delle varie UGF, e questo ha portato a scegliere la **mediana** come metrica di confronto al fine di ottenere risultati maggiormente riproducibili.

In termini di contenuti biodisponibili **Rame** e **Nichel** si sono rivelati i metalli a maggiore biodisponibilità effettiva verso le acque; **Zinco**, **Cromo** e **Arsenico** presentano quantitativi simili in tutte le UGF ad eccezione il Cromo nella UGF D1 che risulta maggiore rispetto alle altre, mentre **Piombo** e **Stagno** hanno valori estremamente bassi e costanti in quanto legati al fatto che la maggior parte di essi è pari alla metà del LOQ.

Potenziati outlier si ritrovano in quasi tutte le UGF principalmente per Rame, Nichel e Zinco, quindi è stato fatto un controllo sui dati per escludere che si trattasse di un errore analitico, poi un controllo sulle popolazioni di dati per singola UGF e una volta escluse queste due possibili cause sono stati mantenuti all'interno della popolazione, cercando di comprendere i fattori che influenzano principalmente la biodisponibilità dei metalli attraverso:

- 1) la relazione con il contenuto totale;
- 2) le caratteristiche intrinseche dei suoli;
- 3) l'uso del suolo.

Per indagare sulla relazione tra la biodisponibilità verso le acque dei metalli e il loro contenuto pseudo-totale sono stati confrontati i valori mediani di contenuto in acqua regia e di cessione in acqua per ogni UGF (Tabella 10 e Figura 25): sottolineando gli esempi più eclatanti. Il Cromo ha una concentrazione pseudo totale di 192 mg/kg_{ss} nella UGF B5 ad elevato contenuto ofiolitico, ma il suo contenuto biodisponibile è tra i più bassi (0.090 mg/kg), mentre il Rame ha un contenuto pseudo totale pari a 70 mg/kg_{ss} nella UGF B2 con un contenuto biodisponibile di (0.24 mg/kg) ed il contenuto biodisponibile più elevato è relativo alla UGF B3 a fronte di uno pseudo totale di 49 mg/kg.

Analisi in Acqua Regia							
Mediana per Metallo per UGF							
	Metallo						
	Arsenico	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Zinco
Totale							
A1	9.0000	66.8000	43.9500	21.2000	32.3500	1.8000	68.6500
A2	6.6500	92.5000	63.3000	20.5000	44.9300	2.3000	96.9000
A3	7.1000	126.9500	97.6000	22.3000	38.3200	1.4750	99.0500
A4	11.8000	162.1000	126.6000	21.7000	43.7000	3.4000	96.8000
B1	6.7000	71.4500	53.1500	18.8500	55.5500	1.7500	85.6500
B2	6.7000	87.9000	67.0000	19.3000	70.0000	1.8900	101.7000
B3	6.1500	88.5000	100.6000	20.8000	49.0500	1.7600	87.0000
B4	7.5000	134.5000	100.7000	20.5000	45.7500	1.5000	91.7500
B5	6.9000	192.8000	164.4000	23.1000	45.9500	1.8000	97.0500
B6	8.8000	135.1000	96.3000	18.0000	36.3000	2.7000	82.6000
C1	5.0500	53.7500	33.8500	11.1000	22.0000	1.6950	50.6000
C2	4.6500	84.7500	51.1000	9.3500	29.7500	1.3000	39.4000
D1	15.0000	163.9000	105.7000	24.0000	43.1500	3.4000	89.3500
Media Valori	7.8462	112.3846	84.9423	19.2846	42.8308	2.0592	83.5769

Analisi metodo estrazione in Acqua per Metallo							
Mediana per Metallo per UGF							
	Metallo						
	Arsenico	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Zinco
Acqua							
A1	0.0090	0.0160	0.0330	0.0095	0.1380	0.0025	0.0250
A2	0.0100	0.0080	0.0272	0.0025	0.1525	0.0025	0.0250
A3	0.0140	0.0200	0.0720	0.0050	0.1881	0.0025	0.0250
A4	0.0380	0.0230	0.0840	0.0060	0.1410	0.0025	0.0250
B1	0.0116	0.0122	0.0320	0.0025	0.2321	0.0025	0.0250
B2	0.0000	0.0198	0.0615	0.0092	0.2429	0.0025	0.0250
B3	0.0000	0.0130	0.0519	0.0057	0.2587	0.0025	0.0250
B4	0.0095	0.0155	0.0637	0.0048	0.1853	0.0025	0.0250
B5	0.0090	0.0165	0.0535	0.0065	0.1830	0.0025	0.0250
B6	0.0340	0.0170	0.0700	0.0025	0.1563	0.0025	0.0250
C2	0.0415	0.0270	0.1235	0.0100	0.2475	0.0025	0.0475
D1	0.0285	0.0360	0.1370	0.0025	0.1740	0.0025	0.0250
Media Valori	0.0171	0.0187	0.0674	0.0056	0.1916	0.0025	0.0269

Tabella 10. Contenuti nelle Unità Genetico Funzionali a) mediane del contenuto biodisponibile in acqua; b) mediane del contenuto pseudo totale.

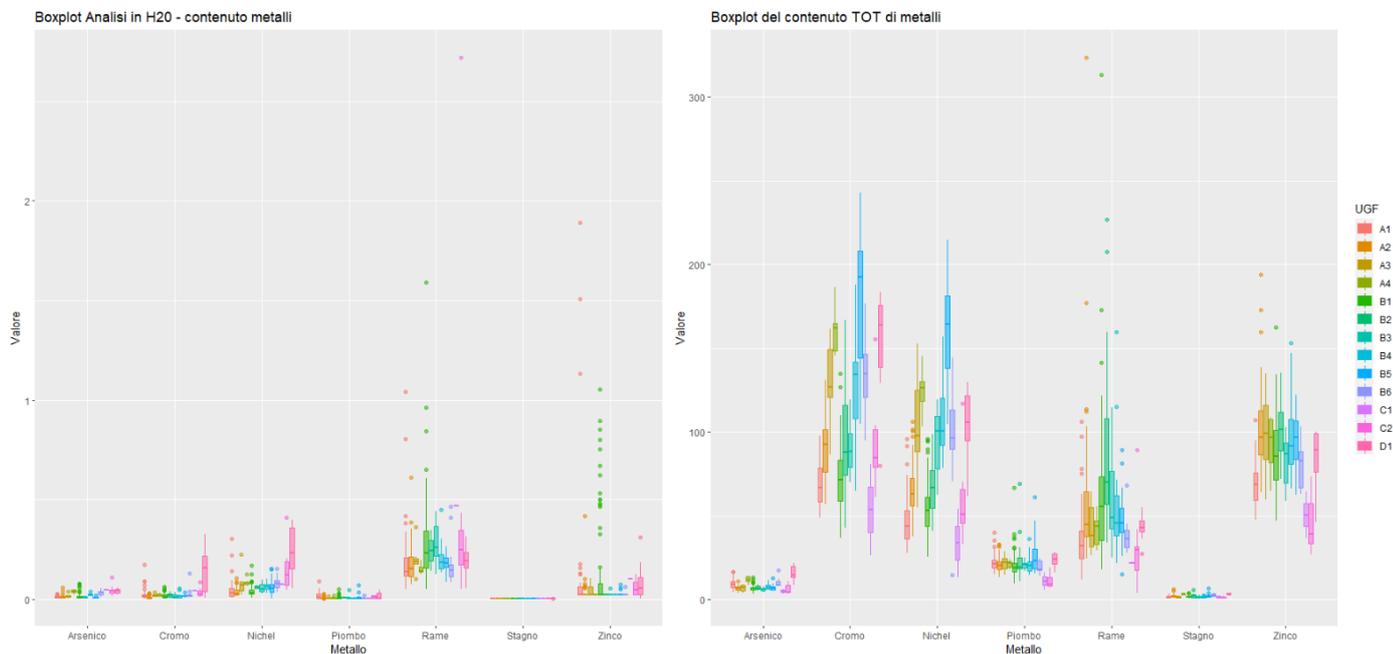


Figura 25. Rappresentazione tramite box-plot del contenuto pseudo totale (a dx) e biodisponibile verso le acque (a sx) dei metalli nelle UGF.

Tramite la mediana del valore biodisponibile e di quello pseudo totale è stata calcolata la percentuale di estrazione per ogni UGF della quale in Tabella 10 si riportano i risultati. Riassumendo i dati più significativi l'UGF C2 (suoli grossolani della piana costiera di origine padana) ha le percentuali di estrazione più elevate per Cu, As, Ni, Pb, Sn e Zn tenendo conto che i dati di Stagno e Piombo sono fortemente condizionati dai molti valori < LoQ; il Cromo ha

basse percentuali di estrazione in tutte le UGF ma il valore maggiore è relativo alla UGF D1 seguita dalla C2.

	Arsenico		Cromo		Nichel		Piombo		Rame		Stagno		Zinco		Total	
	nsample	Mediana	nsample	Mediana	nsample	Mediana	nsample	Mediana	nsample	Mediana	nsample	Mediana	nsample	Mediana	nsample	Mediana
A1	37	0.1102	37	0.0229	37	0.0613	37	0.0443	37	0.4566	35	0.1316	37	0.0439	257	0.0930
A2	48	0.1463	50	0.0085	50	0.0475	50	0.0125	50	0.3213	48	0.1112	50	0.0266	346	0.0465
A3	7	0.1974	7	0.0186	7	0.0831	7	0.0211	7	0.5421	7	0.1645	7	0.0418	49	0.0872
A4	9	0.2993	9	0.0140	9	0.0635	9	0.0282	9	0.3548	9	0.0735	9	0.0258	63	0.0670
B1	82	0.1776	86	0.0166	86	0.0596	86	0.0151	86	0.4350	78	0.1471	86	0.0352	590	0.0787
B2	2	0.0000	2	0.0252	2	0.0707	2	0.0388	2	0.4301	2	0.0933	2	0.0277	14	0.0526
B3	12	0.0000	12	0.0164	12	0.0534	12	0.0291	12	0.4989	11	0.1420	12	0.0301	83	0.0430
B4	10	0.1146	12	0.0117	12	0.0561	12	0.0270	12	0.4304	10	0.1610	12	0.0273	80	0.0441
B5	20	0.1319	20	0.0084	20	0.0368	20	0.0227	20	0.3858	20	0.1389	20	0.0282	140	0.0472
B6	11	0.2584	11	0.0139	11	0.0914	11	0.0140	11	0.3974	11	0.0926	11	0.0303	77	0.0658
C2	10	0.6232	10	0.0248	10	0.1875	10	0.1087	10	1.1957	10	0.1935	10	0.1501	70	0.2112
D1	8	0.2148	8	0.0264	8	0.1177	8	0.0104	8	0.4143	8	0.0746	8	0.0282	56	0.0770
Total	256	0.1592	264	0.0139	264	0.0588	264	0.0156	264	0.4260	249	0.1316	264	0.0314	1825	0.0706

Tabella 11. Percentuali di estrazione dei contenuti biodisponibili in acqua di tutte le UGF ad eccezione della C1 per la quale non c'è la numerosità ritenuta sufficiente per l'analisi statistica.

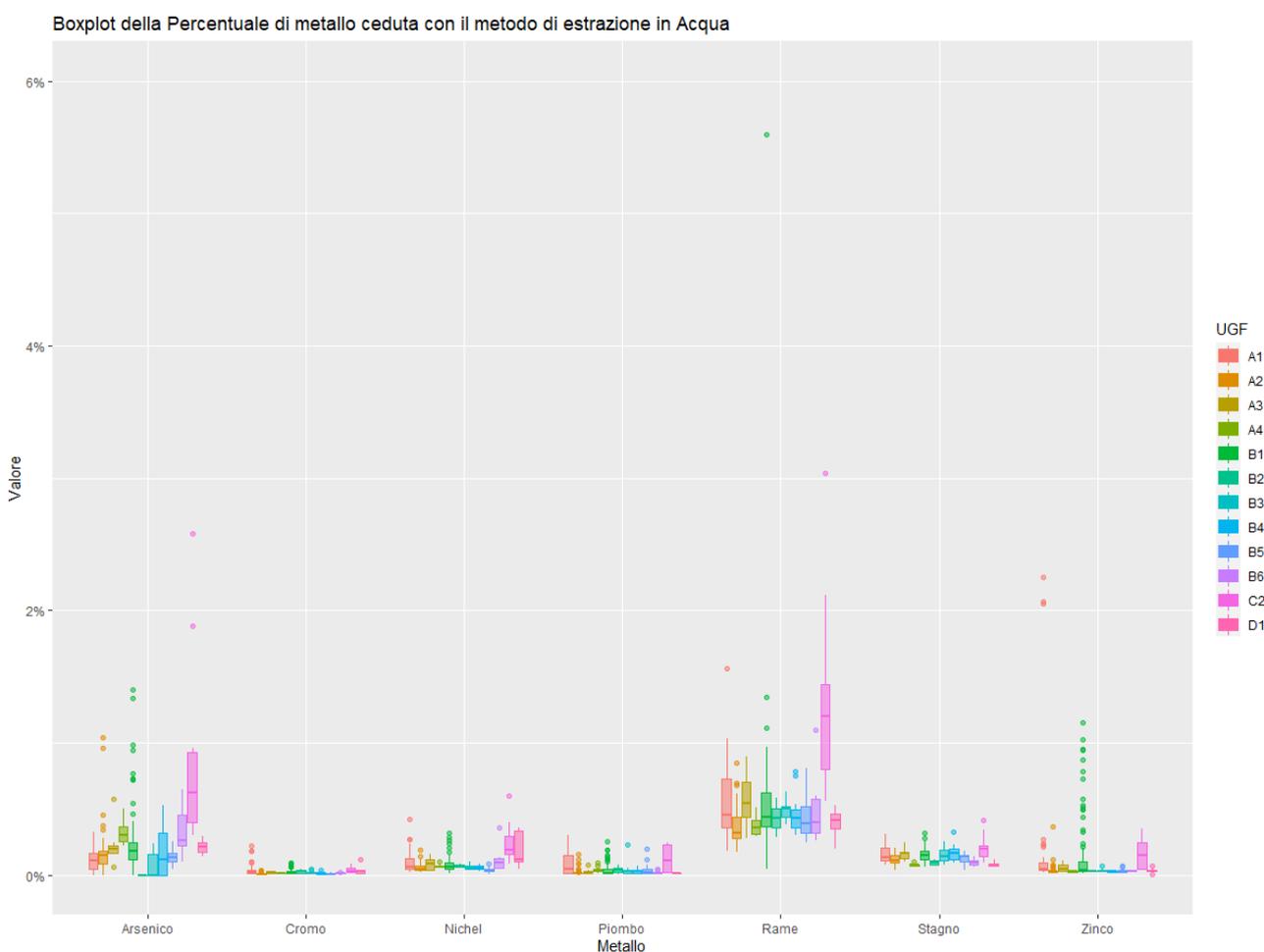


Figura 26. Percentuale mediana di estrazione in acqua rispetto al contenuto medio totale.

Inoltre, il 93% dei dati, considerando tutti i metalli, sono inferiori allo 0.5%. Superano lo 0.5% solo Rame, Arsenico e Zinco; il Rame si conferma come il metallo maggiormente biodisponibile.

4.2.2. Analisi per metalli

Alla luce dei dati generali presentati fino ad ora, per comprendere i fattori che influenzano principalmente la biodisponibilità dei metalli verso le acque è necessario porre attenzione alle caratteristiche intrinseche dei suoli che sembrano avere un ruolo determinante.

Pertanto, si è deciso di analizzare il comportamento dei suoli accorpendo i metalli in funzione della loro origine prevalente nei suoli di pianura emiliano-romagnoli, ovvero se antropica o naturale.

Cromo e Nichel

Come detto in precedenza questi due metalli si trovano associati in quantità significative nei suoli emiliano-romagnoli, quando la provenienza del parent material è di matrice ofiolitica e quindi la loro origine è prevalentemente naturale, con incrementi superficiali di natura antropica dovuti alle emissioni in atmosfera di alcune attività industriali e dall'uso di ammendanti quali ad esempio fanghi di depurazione.

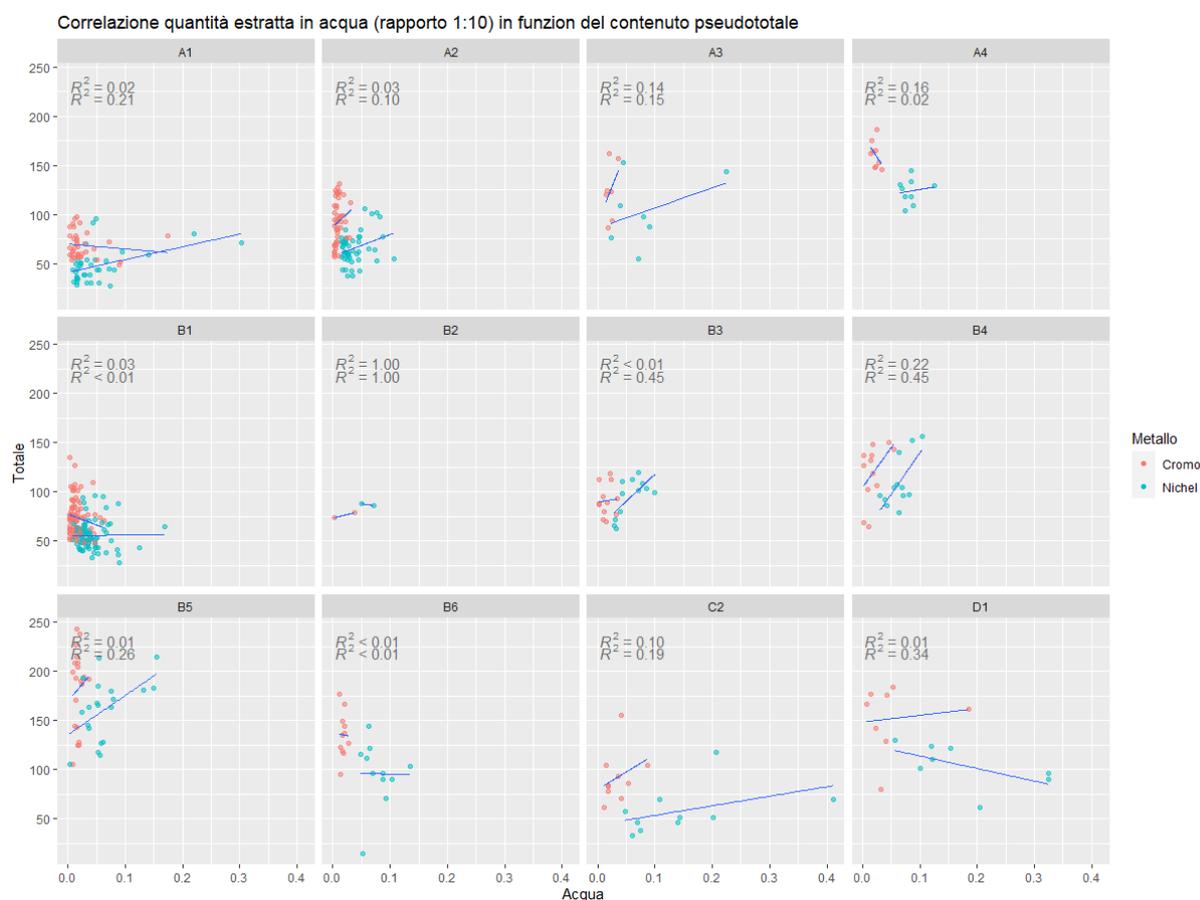


Figura 27. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello solubile per Cr e Ni suddiviso per UGF

Ponendo R^2 pari a 0.7/0.8 come valore di riferimento per considerare “buona” la correlazione, vista la moderata o scarsa numerosità dei dati per alcune UGF, questi due metalli hanno un comportamento simile, ovvero mostrano scarsa o nulla correlazione tra il contenuto totale e quello solubile; entrambi partono da valori pseudo totali elevati (Figura 27).

Rame e Zinco

Rame e Zinco sono stati accomunati perché hanno la stessa “sorgente antropica” legata alla gestione agronomica (essi sono infatti contenuti nei reflui zootecnici) sebbene ci sia una differenza in termini di contenuto in quanto lo Zinco è legato geneticamente anche alla componente fine del sedimento ed è presente in quantità mediamente maggiori in tutte le UGF.

Come si vede dalla Figura sottostante, i due metalli hanno comportamenti differenti nei suoli.

Il Rame presenta i valori di biodisponibilità verso le acque sotterranee più alti tra tutti i metalli studiati con una buona correlazione con il contenuto pseudo totale nelle UGF A1, B3, C2 e D1, e una moderata correlazione nelle UGF A2, B4, B6, B1, mentre nelle UGF A3, A4 e B5 la correlazione è molto bassa.

Per lo Zinco invece non c'è correlazione e i valori sono prevalentemente al di sotto del LOQ per cui mostra sostanzialmente di essere poco biodisponibile verso le acque in tutte le UGF.

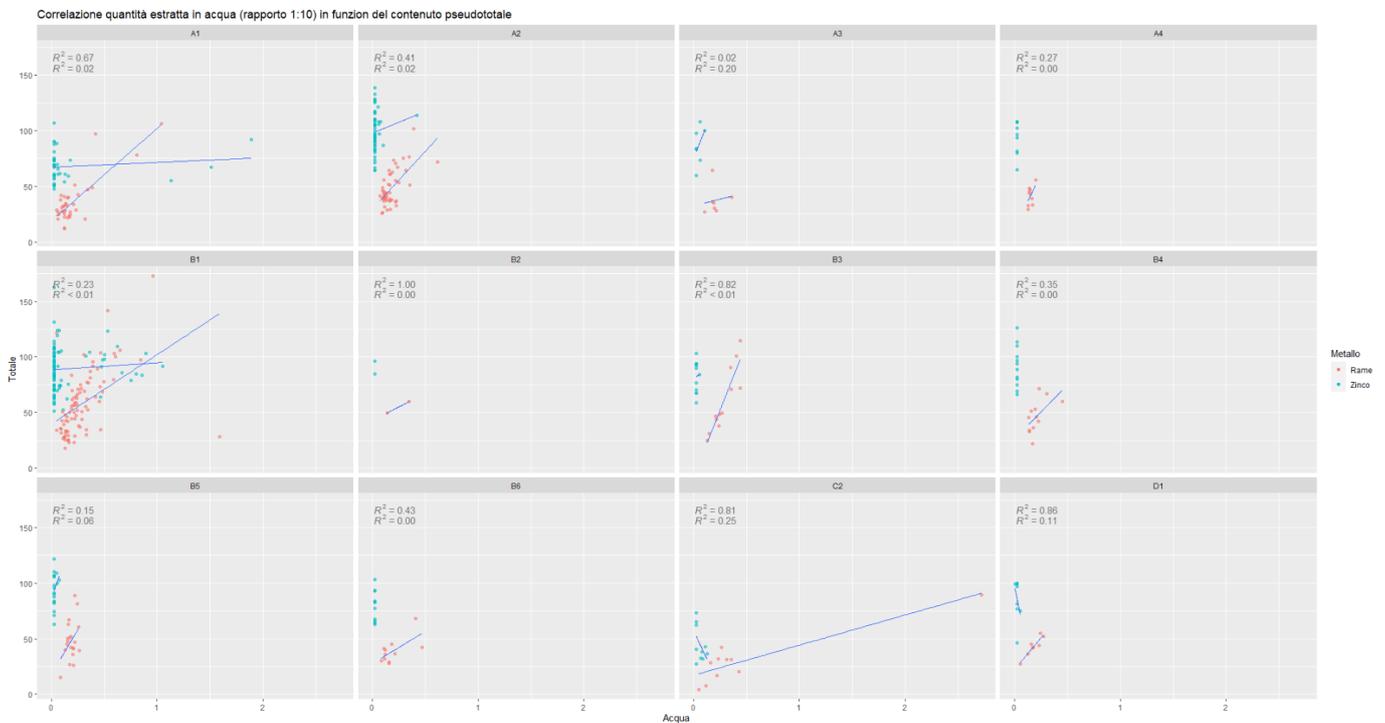


Figura 28. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per Cu e Zn suddiviso per UGF: in rosso i dati relativi al Rame in azzurro quelli relativi allo Zinco.

Arsenico, Piombo e Stagno

In termini di contenuto pseudo-totale questi tre metalli sono quelli con le concentrazioni più basse; in particolare il Piombo ha un contenuto mediano uguale 20 mg/kg in 10 UTS su 13, l'Arsenico <10 mg/kg in tutte le UTS e lo Stagno <5 mg/kg in tutte le UTS con valori minimi a volte minori di 1 mg/kg.

Ponendo a R^2 pari a 0.7/0.8 come valore di riferimento per considerare "buona" la correlazione, vista la moderata o scarsa numerosità dei dati per alcune UGF e analizzando la Tabella 10 si evince che questi tre elementi hanno una scarsa o nulla correlazione tra i due contenuti: solo l'Arsenico mostra una moderata correlazione ($R^2=0.55$) nella UGF D1 (suoli torbosi dell'antico delta) mentre il Piombo non mostra particolari differenze tra le diverse UGF; per lo Stagno i valori sono quasi esclusivamente al di sotto del LoQ.

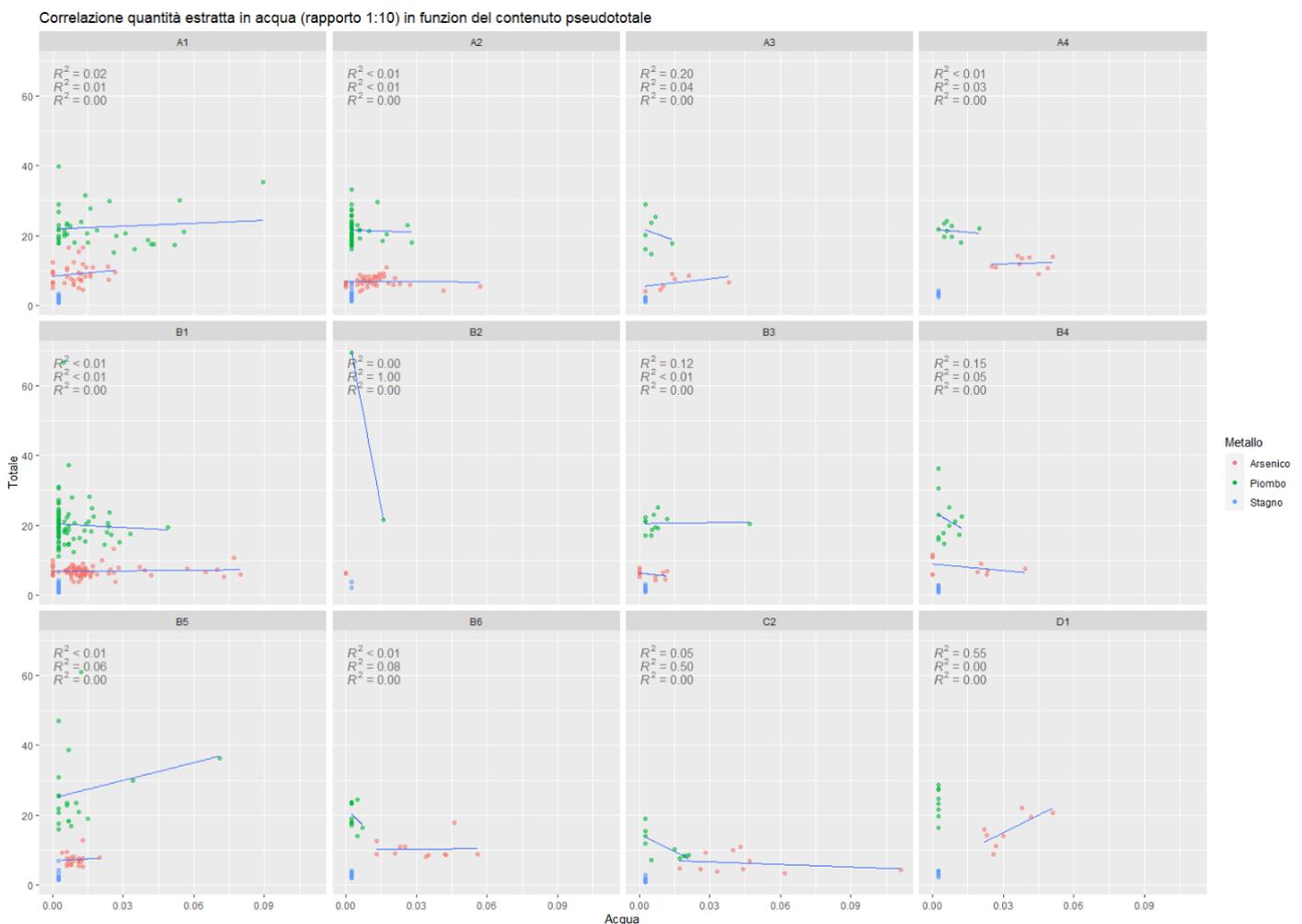


Figura 29. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per As e Pb e Sn suddiviso per UGF

4.2.3.Approfondimento sulle correlazioni

Sono state effettuate analisi tra le correlazioni dei diversi metalli, e a tale scopo si sono identificati i dati in funzione del metodo con cui sono stati estratti i metalli. Pertanto, nel seguito di questo documento, si identificano con le seguenti modalità:

Codifica	Descrizione
Totale_ "nome metallo"	Contenuto del metallo ottenuto da estrazioni in acqua regia con il metodo UNI EN 13346:2002 per l'identificazione del contenuto pseudo totale
Acqua_ "nome metallo"	Contenuto del metallo ottenuto da estrazioni tramite cessione in acqua con metodo analitico (metodo UNI-EN 12457-2; 2004 e metodo UNI-EN 12457-2; 2004 modificato), per l'identificazione del contenuto biodisponibile verso le acque
Nitrato_ "nome metallo"	Contenuto del metallo ottenuto da estrazioni in nitrato di ammonio con il metodo DIN ISO 19730:2009, per l'identificazione del contenuto biodisponibile verso le piante

Nelle matrici che seguono verranno analizzate le correlazioni tra tutti i metalli, con un focus sulle relazioni tra contenuto totale e contenuto estratto con il metodo "nitrato di ammonio" che sono state evidenziate all'interno di un box verde, mentre in rosso sono state evidenziate le correlazioni che risultano significative (coeff di correlazione > 0.7 o <-0.7).

Analizzando i dati complessivi senza suddivisione per UGF non si rileva una correlazione significativa tra contenuto pseudo totale e biodisponibile (coeff di correlazione > 0.7) per nessun metallo (box verde in Figura 30) mentre risulta molto evidente per il solo contenuto pseudo totale anche la correlazione tra Cr e Ni segnalata nei riquadri in rosso.



Figura 30. Matrice di correlazione con scatterplot di tutti i dati, nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo di cessione in acqua dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta: nel caso dei dati totali risulta significativa la correlazione tra contenuto pseudo totale di Cromo e Nichel.

Alla matrice di correlazione generale si affianca il grafico a barre “Ranked Cross-correlation” che classifica, in funzione del coefficiente di correlazione maggiore, le relazioni principali individuate ogni volta nei diversi dataset analizzati. Lo scopo di questa ulteriore tabella è portare alla luce relazioni e comportamenti peculiari nei diversi dataset analizzati: analisi dati generale (Figura 31) o analisi delle singole UGF (riportate nei seguenti paragrafi dedicati).

Ranked Cross-Correlations

15 most relevant

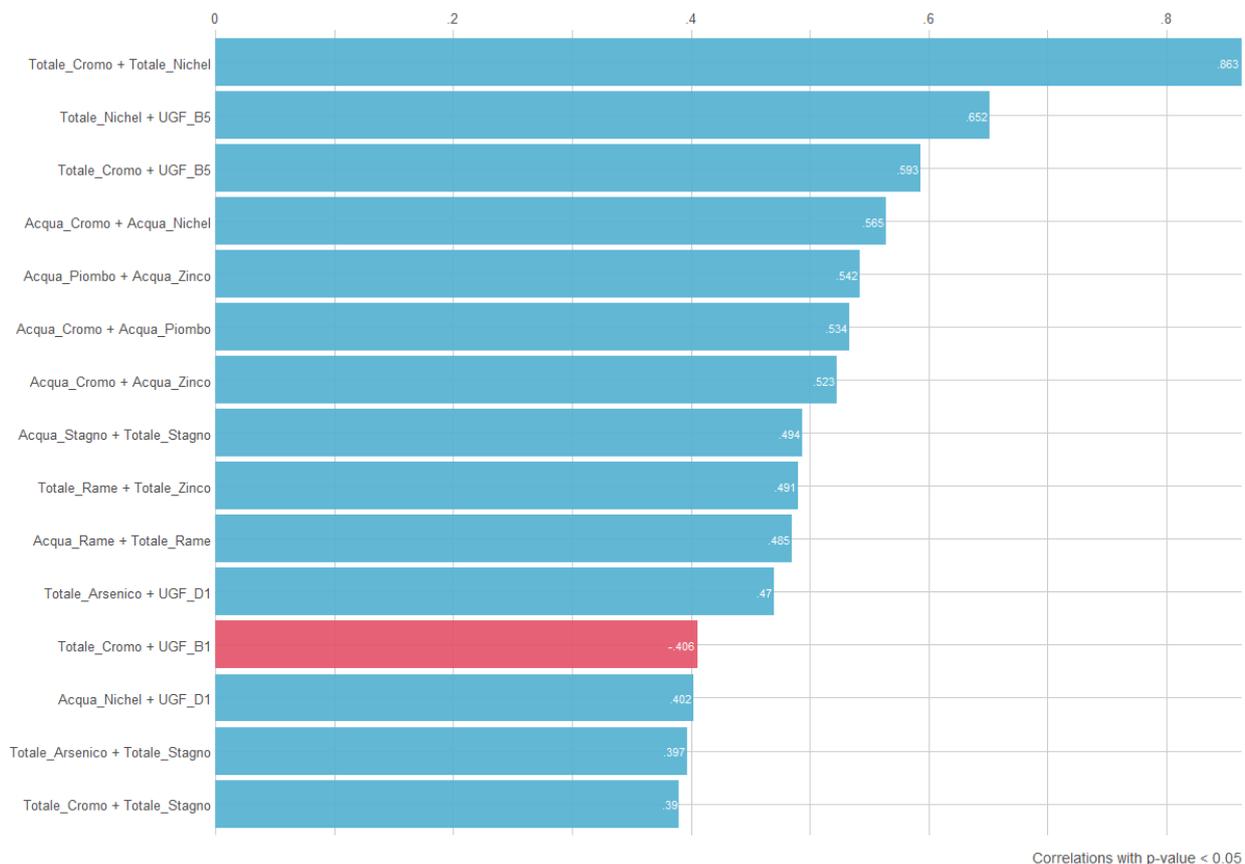
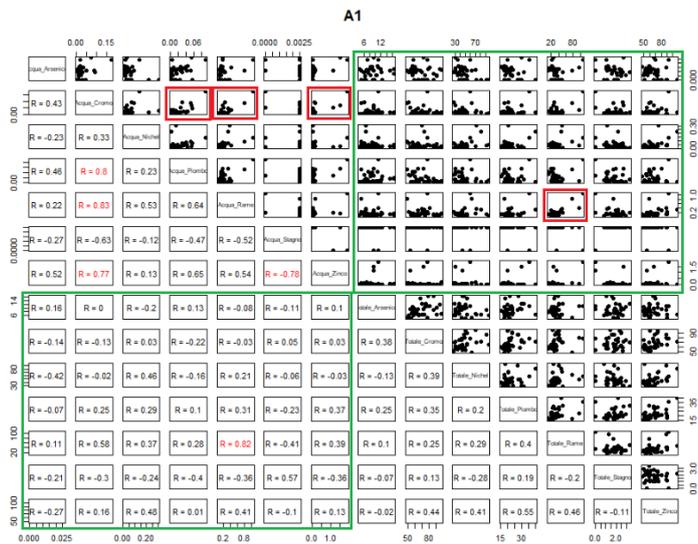


Figura 31: grafico a barre che rappresenta le prime 15 correlazioni in ordine di importanza che si evincono dall'analisi dei dati totali

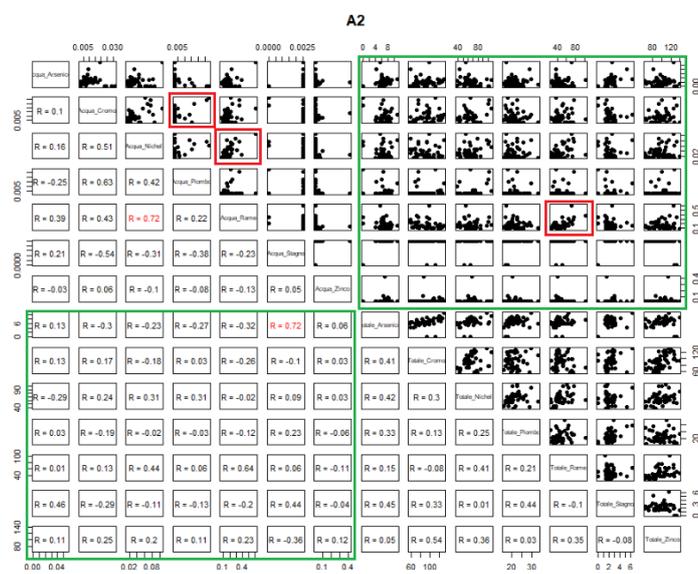
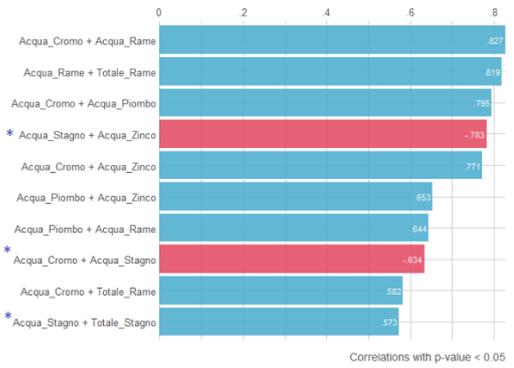
Con la stessa logica si è passati ad analizzare le correlazioni esistenti per tipologie di suoli (Unità Genetica Funzionali) e di seguito saranno visualizzati i risultati per macro gruppi: il gruppo delle UGF a tessitura fine ovvero A1, A2, A3, A4 e i gruppi delle UGF a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana/ grossolana ovvero B1, B2, B3, B4, B5, B6 e C2 ed infine l'UGF D1 che rappresenta i suoli ricchi in sostanza organica; la natura dei dati consente di ritenere significative le correlazioni maggiori o uguali a 0.7 (oppure -0.7). In alcuni casi inoltre i dati sono affetti da possibili errori legati alla presenza di molti valori LOQ (es. quelli relativi all'estrazione dello Stagno in acqua “acqua_Stagno”) e pertanto sono stati segnalati con un asterisco blu per indicarne la bassa attendibilità.

Suoli UGF A

- **UGF A1** (Fig.32). Nei suoli antichi la presenza del Rame biodisponibile è correlata alla quantità di Rame pseudo totale. Si rilevano poi correlazioni positive tra i contenuti biodisponibili di Cromo e quelli di Rame, Piombo e Zinco, ovvero se si estrae una data quantità di Cromo si estrae un quantitativo maggiore anche di Rame, Piombo e Zinco (si potrebbe ipotizzare una sorgente antropica comune a questi metalli per la frazione biodisponibile). C'è una correlazione significativa tra il contenuto biodisponibile di Zinco e di Stagno ma è viziato da un elevato numero di valori al di sotto del LOQ;
- **UGF A2** (Fig.32). Le due correlazioni con $r \geq 0.7$ sono relative al contenuto biodisponibile Nichel vs contenuto biodisponibile Rame e contenuto biodisponibile Stagno vs contenuto totale Arsenico, quest'ultimo viziato da numerosi valori inferiori al LOQ. Anche in questo caso la presenza del Rame biodisponibile è correlata alla quantità di Rame pseudo totale anche se con un coefficiente più basso;
- **UGF A3** (Fig.33). Questa UGF presenta molte correlazioni significative, tra le quali spiccano quella tra il Cromo e il Nichel totali che conferma la comune origine di questi due metalli, i quali in questi suoli presentano anche correlazione nella loro biodisponibilità in acqua. E' interessante notare anche la buona correlazione tra l'Arsenico biodisponibile e Nichel e Rame biodisponibili: se si estrae una data quantità di Arsenico si estrae un quantitativo maggiore anche di Nichel e Rame che potrebbe segnalare una sorgente comune per la frazione solubile di questi metalli;
- **UGF A4** (Fig.33). E' interessante notare che in questa UGF ci sono correlazioni significative praticamente solo tra i contenuti pseudo totali, con l'unica eccezione della correlazione significativa presente tra i contenuti biodisponibili di Cromo e Piombo. La quantità di Cromo pseudo totale, come ci si aspetta è correlata a quella del Nichel pseudo totale (trattandosi di una UGF a componente ofiolitica rilevante) ma i coefficienti sono significativi anche per Nichel e Rame, Cromo e Stagno, Stagno e Zinco.



Ranked Cross-Correlations
10 most relevant



Ranked Cross-Correlations
6 most relevant

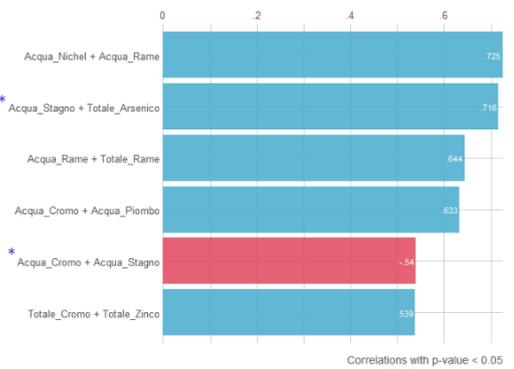
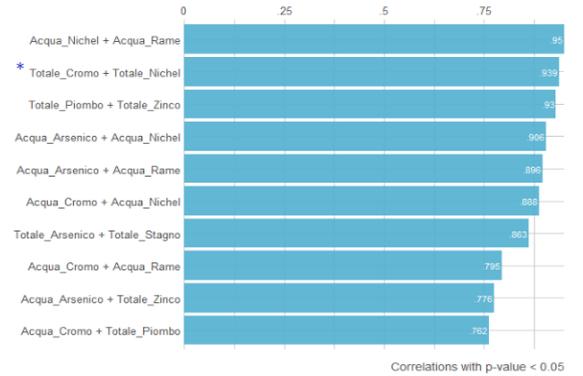


Figura 32. Matrici di correlazione e relativo grafico a barre che rappresenta le correlazioni più significative in funzione del coefficiente di correlazione calcolato: UGF A1 (suoli antichi del margine) e A2 (suoli a tessitura fine con scarsa o nulla componente ofiolitica).



Ranked Cross-Correlations
10 most relevant



Ranked Cross-Correlations
8 most relevant

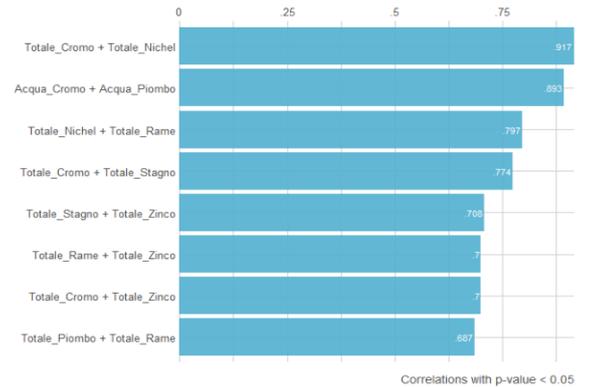
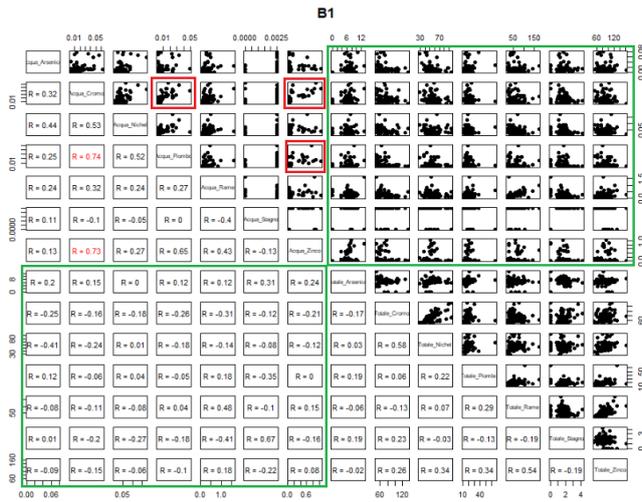


Figura 33. Matrici di correlazione e relativo grafico a barre che rappresenta le correlazioni più significative in funzione del coefficiente di correlazione calcolato. UGF A3 (suoli a tessitura fine con moderata/elevata componente oiolitica) e A4 (suoli a tessitura fine di origine situati nell'antico delta del Po)

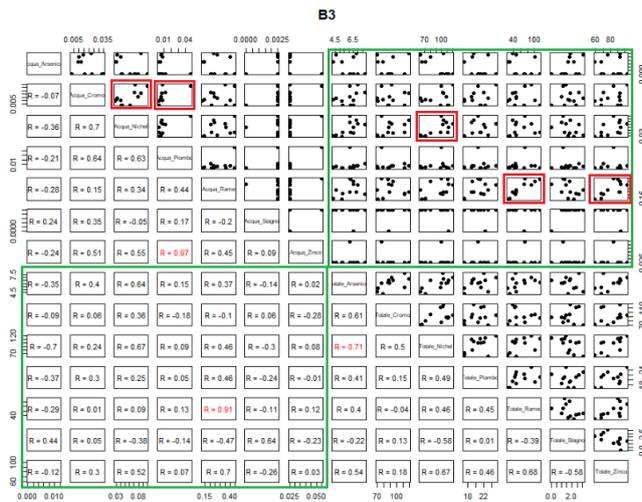
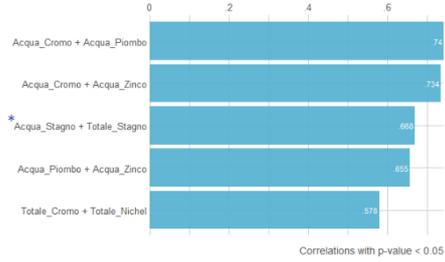
Suoli UGF B

Per quanto riguarda i suoli moderatamente grossolani talora con scheletro:

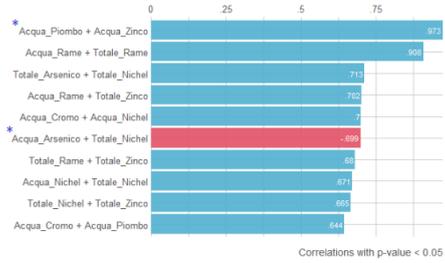
- **UGF B1** (Fig.34). Non è stata riscontrata nessuna correlazione statisticamente significativa tra i contenuti biodisponibili e quelli pseudo-totali dei metalli analizzati, mentre in termini di contenuto biodisponibile si rilevano correlazioni significative tra il Cromo e il Piombo;
- **UGF B2** (Fig.36). Questa UGF è stata perlopiù analizzata con il metodo della cessione in acqua modificato data la scarsità dei dati ottenuti con il metodo standard. Tra le correlazioni significative in ordine di importanza si riscontrano quella tra il contenuto solubile e quello totale di Rame e quella tra i contenuti totali di Cromo e Nichel: la prima assume una particolare importanza in quanto i suoli di questa UGF sono localizzati prevalentemente nella provincia di Reggio Emilia caratterizzata da un uso elevato di reflui zootecnici e da un alto numero di capi suini per ettaro nonché da elevate concentrazioni di Rame nell'orizzonte superficiale. Si può quindi ipotizzare che la natura del Rame apportato dalle pratiche agronomiche sia prevalentemente solubile.
- **UGF B3** (Fig.34). La presenza del Rame biodisponibile è significativamente correlata a quella del contenuto pseudo totale. Interessante la correlazione tra l'Arsenico e il Nichel pseudo totali e quella tra il contenuto solubile di Cromo e Nichel. Quest'ultima è presente con un coefficiente significativo mentre non risulta significativo il coefficiente del contenuto pseudo totale di questi metalli che ne segnala la comune origine ofiolitica;
- **UGF B4** (Fig.34). La presenza del Rame e dello Stagno biodisponibile alle acque sono correlate; altra correlazione significativa è tra Stagno biodisponibile e contenuto pseudo totale di Arsenico. In modo meno significativo sono correlati il contenuto biodisponibile e quello pseudo totale del Nichel.
- **UGF B5** (Fig.35). La correlazione più significativa è tra i contenuti pseudo totali di Piombo e Stagno e solo a seguire quella tra i contenuti pseudo totali di Cromo e di Nichel che conferma l'origine ofiolitica di questi metalli. In questo tipo di suoli anche le due frazioni biodisponibili sono correlate tra loro anche se meno significativamente;
- **UGF B6** (Fig.35). Sono correlati significativamente solo i contenuti pseudo totali, in particolare quelli dell'Arsenico con Cromo e Piombo, quelli del Cromo con Piombo e Stagno e quelli del Nichel con il Piombo;



Ranked Cross-Correlations
5 most relevant



Ranked Cross-Correlations
10 most relevant



Ranked Cross-Correlations
15 most relevant

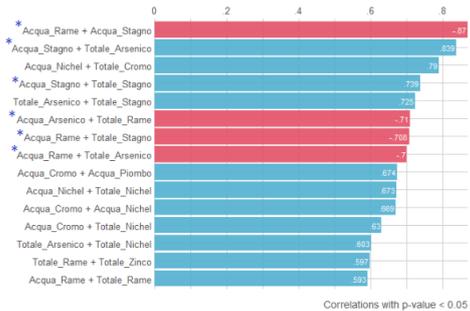


Figura 34. Matrici di correlazione e relativo grafico a barre che rappresenta le correlazioni più significative in funzione del coefficiente di correlazione calcolato. UGF B1 (suoli a tessitura media e moderatamente grossolana con scarsa o nulla componente ofiolitica), B3 (suoli a tessitura media e moderatamente grossolana con moderata o elevata componente ofiolitica) e B4 (suoli a tessitura media e moderatamente grossolana di origine padana)

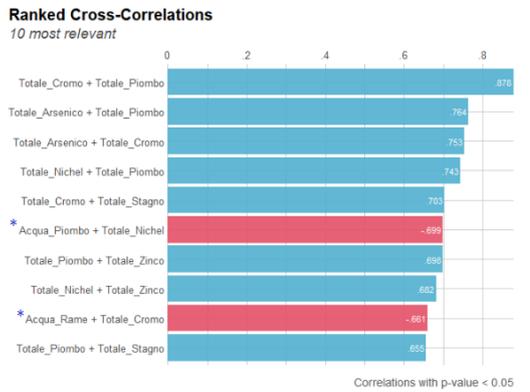
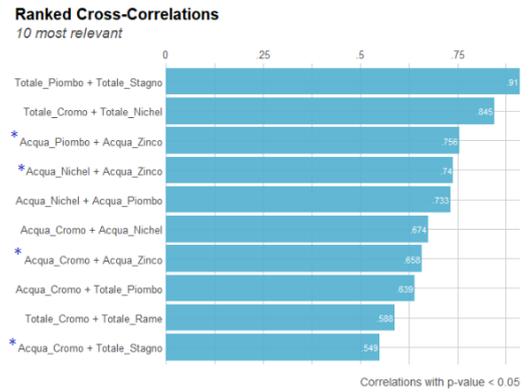
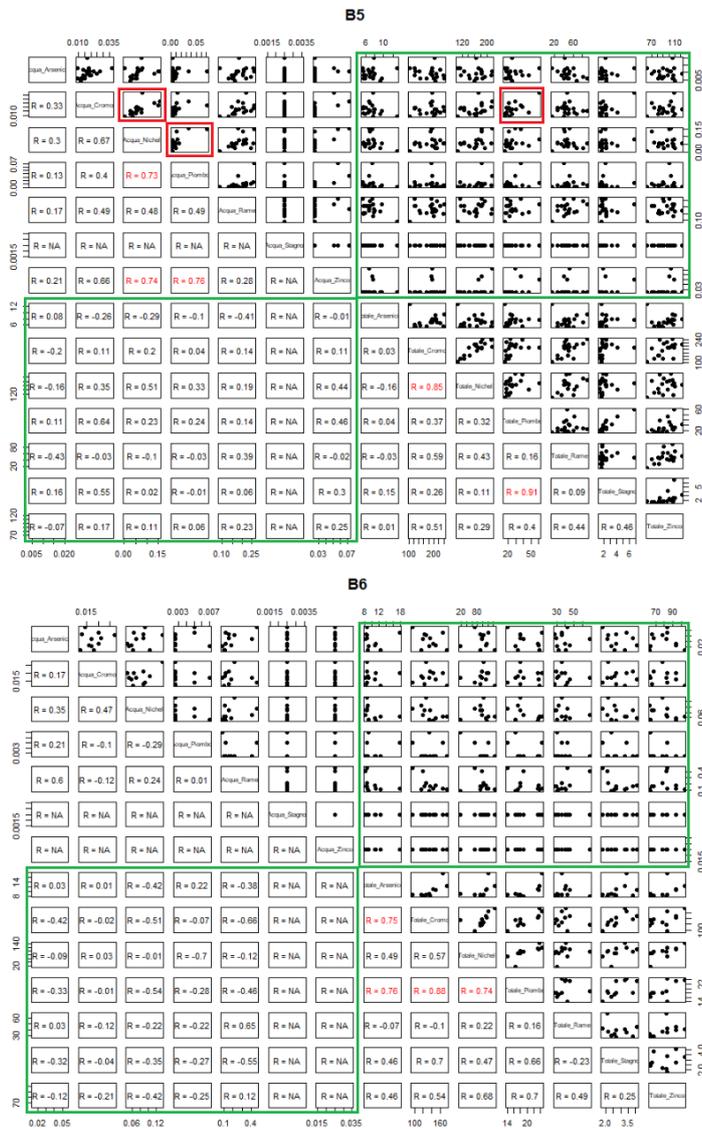


Figura 35. Matrici di correlazione e relativo grafico a barre che rappresenta le correlazioni più significative in funzione del coefficiente di correlazione calcolato. UGF B5 (suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana con frequente scheletro con elevata componente ofiolitica), B6 (suoli a tessitura da media a moderatamente grossolana situati nell'antico delta del Po)

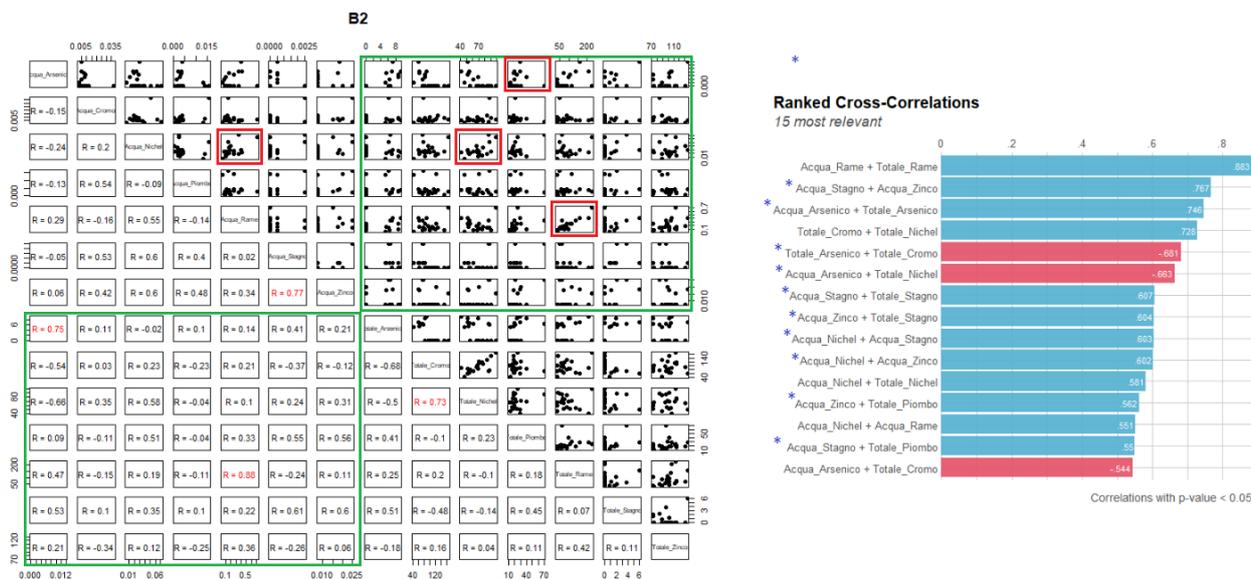


Figura 36. Matrici di correlazione e relativo grafico a barre che rappresenta le correlazioni più significative in funzione del coefficiente di correlazione calcolato. UGF B2 (suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana con componente ofiolitica moderata). Per quanto riguarda l'UGF B2, è stata fatta un'analisi andando a considerare i dati ricavati da entrambi i metodi di estrazione in acqua.

Suoli UGF C e D

- **UGF C1** (Fig.37). Il numero di dati non è sufficiente per effettuare delle analisi statisticamente significative e pertanto non è stato riportato il grafico relativo;
- **UGF C2** (Fig.37). Si segnala la correlazione tra la frazione biodisponibile del Rame con il suo contenuto pseudo totale ma sono numerose le correlazioni significative. Cromo e Nichel sono correlati sia per il contenuto pseudo totale che per la frazione solubile; gli stessi metalli sono correlati anche con Zinco e Piombo. Si segnalano anche le correlazioni tra Arsenico e Zinco, Arsenico e Nichel e Arsenico e Cromo.
- **UGF D1** (Fig.37). Il Rame e l'Arsenico biodisponibili sono correlati con i loro contenuti pseudo totali. Il Cromo è correlato con il Nichel ma anche con lo Zinco e il Rame; Arsenico e Rame sono correlati così come il Rame con lo Zinco e il Piombo con il Rame.



Figura 37. Matrici di correlazione e relativo grafico a barre che rappresenta le correlazioni più significative in funzione del coefficiente di correlazione calcolato. UGF C2 (suoli a tessitura grossolana di origine padana) e D1 (suoli a materiale organico umificato dell'antico delta del Po).

Da quanto evidenziato sopra si può dedurre che i suoli a tessitura più fine sono quelli con minore tendenza alla biodisponibilità della frazione solubile per tutti i metalli analizzati, i suoli antichi tendono a rilasciare il Rame mentre nei suoli moderatamente grossolani e grossolani tutti i metalli tendono ad essere più solubili anche in relazione al loro contenuto in particolare per Rame. I suoli torbosi dell'antico delta sono gli unici dove il contenuto di Arsenico solubile è correlato con quello pseudo totale.

Andrebbero indagate tutte le casistiche in cui le frazioni solubili sono correlate tra loro e quelle in cui metalli diversi sono correlati tra il contenuto pseudo totale e quello solubile attraverso uno studio di dettaglio.

4.2.4. Altri fattori di influenza sulla biodisponibilità verso le acque

Oltre alla natura dei metalli (antropica o naturale) e alle caratteristiche intrinseche dei suoli indagate nei precedenti paragrafi, allo stato attuale delle conoscenze si può cercare di indagare altri fattori che maggiormente influiscono sulla biodisponibilità effettiva dei metalli verso le acque. Come è noto in letteratura (ISO 17402:2008, Peralta et al, 2002; Petruzzelli G., Pedron F., 2007) il pH è un fattore importante, in certi casi prevalente anche sulla gestione agronomica legata all'uso del suolo.

L'influenza del pH è stata indagata attraverso un'analisi tra i valori di contenuto di metalli estratti in acqua con rapporto solido/eluente 1:10 kg/l e quelli di pH ottenuti con il Metodo III.1 del DM 13/09/99. I grafici di Figura 37 mostrano rapporti di dipendenza tra il pH e il contenuto solubile in particolare per Cromo, Nichel, Zinco e Piombo, che appaiono inversamente correlati a questo parametro, mentre il Rame non sembra dipendere da questo parametro. Facendo un focus sulle singole UGF, il Cromo mostra sostanziale immobilità ad eccezione delle UGF C2 e D1 nei quali aumenta la sua solubilità con pH inferiori a 7; il Nichel mostra una correlazione inversa con il pH nei suoli delle UGF A3, B5, C2 e D1; lo Zinco e il Piombo nei suoli della UGF D1 hanno una correlazione inversa. Ed infine la frazione solubile del Rame verso le acque sembra essere poco correlata ai valori di pH ad eccezione delle UGF A3 E B3.

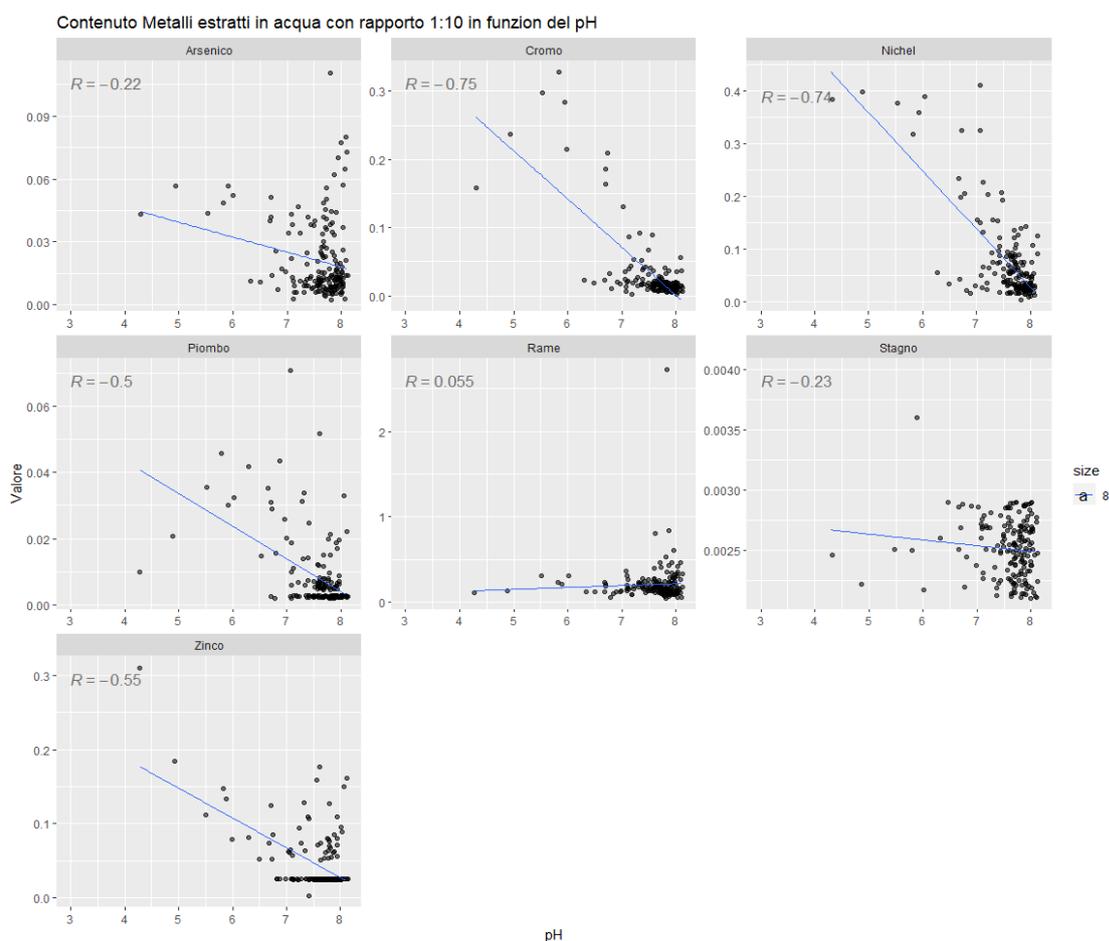


Figura 38. Contenuto dei metalli estratti in acqua con rapporto 1:10 in funzione del pH. Viene inoltre riportato in alto il coefficiente di correlazione calcolato con il metodo "Pearson".



Figura 39. Correlazione tra valori dei metalli estratti in acqua con i valori di pH di dati con rapporto 1:10 suddivisa per UGF.

4.2.5. Uso del Suolo

Per analizzare l'influenza dell'uso del suolo sono stati riportati i valori medi per coltura. La tabella 12 e la tabella 13 illustrano i risultati: spicca la coltura del riso, che vede i valori maggiori per Arsenico, Cromo, Nichel, Zinco e Piombo anche perché è localizzata quasi esclusivamente sui suoli torbosi a pH acido dell'antico delta.

Tra i metalli più biodisponibili il **Rame** ha i valori più elevati nella vite, nei frutteti e nelle specie forestali (0.3 mg/kg) mentre valori < 0.2 mg/kg per seminativi, prati, foraggere, pioppeti e riso; il **Nichel** ha valori più alti nei siti coltivati a riso (0.2 mg/kg) con un ordine di grandezza maggiore rispetto alle altre colture dove i valori sono molto più contenuti e simili tra loro, mentre i valori più bassi sono sulla vite; lo **Zinco** ha valori uniformi e molto bassi (0.025 mg/kg) ad eccezione dei siti relativi alle specie forestali e al riso dove si arriva rispettivamente a 0.101 e 0.079 mg/kg ss.

Tra i metalli meno biodisponibili l'**Arsenico** ha nelle risaie il valore significativamente più alto (0.042 mg/kg) seguito dai specie forestali (0.017 mg/kg) e frutteti (0.015 mg/kg); lo **Stagno** ha sistematicamente valori inferiori al LOQ; per quanto riguarda il **Piombo** i valori più elevati si riscontrano nel riso seguito dalle specie forestali mentre i più bassi in foraggere, frutteti e pioppeti;

infine il **Cromo** i valori più elevati si riscontrano nel riso con un ordine di grandezza maggiore rispetto agli altri usi.

Colture	Confronto fra colture						
	Mediana per metallo, calcolato con metodo in acqua						
	As	Cr	Ni	Pb	Cu	Sn	Zn
Foraggiere	0.009	0.009	0.036	0.002	0.170	0.002	0.025
Frutteti	0.015	0.014	0.042	0.002	0.310	0.002	0.025
pioppeti	0.008	0.002	0.039	0.002	0.195	0.002	0.025
Prati	0.009	0.012	0.028	0.004	0.158	0.002	0.025
Riso	0.042	0.163	0.233	0.021	0.179	0.002	0.079
Seminativi	0.013	0.014	0.042	0.005	0.183	0.002	0.025
Specie forestali	0.017	0.008	0.044	0.012	0.301	0.010	0.101
Vite	0.012	0.013	0.020	0.006	0.351	0.002	0.025

Tabella 12. Valori mediani dei tre metalli maggiormente biodisponibili nelle colture campionate. I valori sono espressi in mg/kg ss

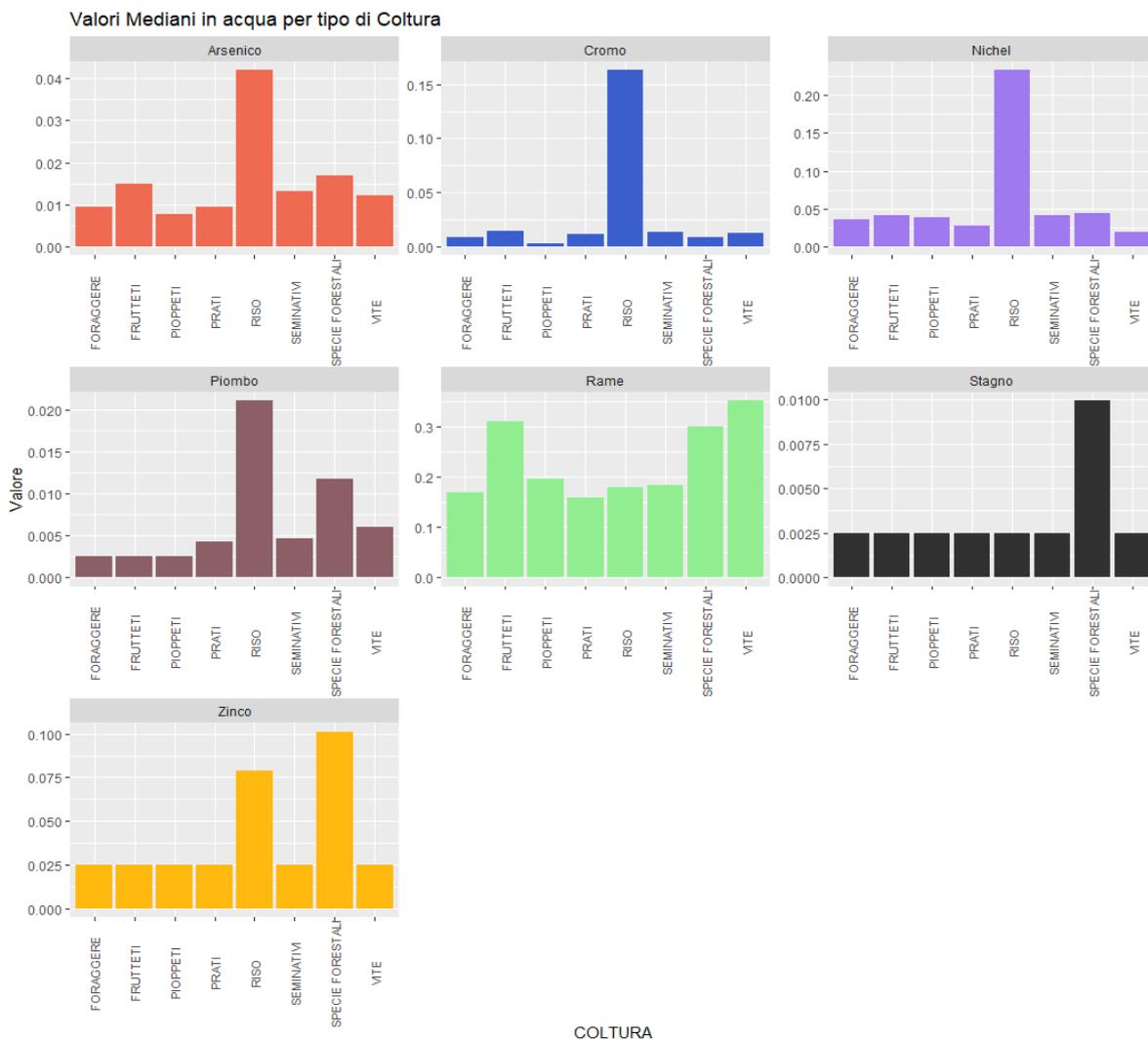


Figura 40. Valori mediani dei tre metalli meno biodisponibili nelle colture campionate. I valori sono espressi in mg/kg ss.

L'uso del suolo, associato alla distribuzione areale delle UGF, permette di individuare le aree maggiormente vulnerabili in termini di impatto della frazione solubile dei metalli pesanti sulle acque sotterranee che sono principalmente l'area dell'antico delta, l'area costiera e le aree di dosso in particolare della provincia di Reggio Emilia caratterizzate da suoli moderatamente grossolani, quest'ultima per il Rame.

4.3. Confronto tra metodi

In questo paragrafo si mettono a confronto i due metodi utilizzati per l'analisi del contenuto di metalli biodisponibili, ovvero quello in nitrato di ammonio (DIN ISO 19730:2009) e quello in acqua con rapporto solido/eluente 1: 10 kg/l (metodo del Uni-EN 12457-2002), allo scopo di identificare diversità di comportamento dei metalli ed evidenziare peculiarità per le combinazioni metallo/UGF. Di seguito le valutazioni suddivise per singolo metallo e riferite ai dati della tabella 14.

- **Arsenico:** la percentuale di estrazione con la cessione in acqua risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella ottenuta con nitrato di ammonio per tutte le UGF tranne la C2 (suoli a tessitura grossolana) dove le due estrazioni hanno lo stesso ordine di grandezza ma quella con nitrato di ammonio è pari a circa un quarto di quella in acqua.
- **Cromo:** la percentuale di estrazione con la cessione in acqua risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella ottenuta con nitrato di ammonio per tutte le UGF tranne la A2 (suoli a tessitura fine non ofiolitici) dove le due estrazioni hanno lo stesso ordine di grandezza ma quella con nitrato di ammonio è pari a circa un quinto di quella in acqua.
- **Nichel:** la percentuale di estrazione con la cessione in acqua risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella ottenuta con nitrato di ammonio per tutte le UGF tranne la D1 (suoli torbosi dell'antico delta) dove le due estrazioni hanno lo stesso ordine di grandezza ma quella con nitrato di ammonio è pari a circa un quarto di quella in acqua.
- **Piombo:** la percentuale di estrazione con la cessione in acqua risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella ottenuta con nitrato di ammonio per tutte le UGF.
- **Rame:** la percentuale di estrazione con la cessione in acqua risulta essere dello stesso ordine di grandezza rispetto a quella ottenuta con nitrato di ammonio per tutte le UGF con valori però sempre superiori.
- **Stagno:** la percentuale di estrazione con la cessione in acqua risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella ottenuta con nitrato di ammonio per tutte le UGF tranne la A4, la B6 e la D1 (suoli torbosi dell'antico delta) dove le due estrazioni hanno lo stesso ordine di grandezza ma quella con nitrato di ammonio è sempre inferiore.
- **Zinco:** la percentuale di estrazione con la cessione in acqua risulta essere dello stesso ordine di grandezza rispetto a quella ottenuta con nitrato di ammonio per tutte le UGF con valori però sempre superiori. Unica eccezione è costituita dall'UGF C2.

Per tutti i metalli, a parte il Rame, la frazione solubile risulta maggiore di quella biodisponibile verso le piante e le UGF C2 e D1 costituiscono le più frequenti eccezioni a questa condizione probabilmente per le loro caratteristiche intrinseche più "estreme" rispetto a quelle delle altre UGF quali rispettivamente la tessitura grossolana in certi casi quasi esclusivamente sabbiosa, l'elevato contenuto di sostanza organica legato e l'acidità.

Confronto tra metodi

Mediana per Metallo per UGF

	Metallo						
	Arsenico	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Zinco
A1							
Acqua	0.0090	0.0160	0.0330	0.0095	0.1380	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.1102	0.0229	0.0613	0.0443	0.4566	0.1316	0.0439
Ced%Nitrato	0.0236	0.0023	0.0685	0.0064	0.1362	0.0517	0.0298
Nitrato	0.0019	0.0015	0.0318	0.0015	0.0435	0.0010	0.0150
A2							
Acqua	0.0100	0.0080	0.0272	0.0025	0.1525	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.1463	0.0085	0.0475	0.0125	0.3213	0.1112	0.0266
Ced%Nitrato	0.0229	0.0016	0.0268	0.0072	0.1282	0.0600	0.0158
Nitrato	0.0015	0.0015	0.0162	0.0015	0.0560	0.0010	0.0150
A3							
Acqua	0.0140	0.0200	0.0720	0.0050	0.1881	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.1974	0.0186	0.0831	0.0211	0.5421	0.1645	0.0418
Ced%Nitrato	0.0387	0.0013	0.0396	0.0025	0.2114	0.0350	0.0368
Nitrato	0.0035	0.0015	0.0335	0.0005	0.0766	0.0005	0.0308
A4							
Acqua	0.0380	0.0230	0.0840	0.0060	0.1410	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.2993	0.0140	0.0635	0.0282	0.3548	0.0735	0.0258
Ced%Nitrato	0.0212	0.0009	0.0130	0.0069	0.1010	0.0294	0.0155
Nitrato	0.0023	0.0015	0.0163	0.0015	0.0392	0.0010	0.0150
B1							
Acqua	0.0116	0.0122	0.0320	0.0025	0.2321	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.1776	0.0166	0.0596	0.0151	0.4350	0.1471	0.0352
Ced%Nitrato	0.0231	0.0021	0.0333	0.0077	0.2222	0.0681	0.0172
Nitrato	0.0015	0.0015	0.0191	0.0015	0.1022	0.0015	0.0150
B2							
Acqua	0.0000	0.0198	0.0615	0.0092	0.2429	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.0000	0.0252	0.0707	0.0388	0.4301	0.0933	0.0277
Ced%Nitrato	0.0261	0.0036	0.0561	0.0046	0.1670	0.0373	0.0166
Nitrato	0.0017	0.0028	0.0488	0.0015	0.0961	0.0010	0.0150
B3							
Acqua	0.0000	0.0130	0.0519	0.0057	0.2587	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.0000	0.0164	0.0534	0.0291	0.4989	0.1420	0.0301
Ced%Nitrato	0.0379	0.0017	0.0416	0.0063	0.2695	0.0370	0.0218
Nitrato	0.0022	0.0015	0.0447	0.0015	0.1385	0.0010	0.0150
B4							
Acqua	0.0095	0.0155	0.0637	0.0048	0.1853	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.1146	0.0117	0.0561	0.0270	0.4304	0.1610	0.0273
Ced%Nitrato	0.0331	0.0012	0.0390	0.0069	0.2181	0.0640	0.0164
Nitrato	0.0026	0.0015	0.0405	0.0015	0.0983	0.0010	0.0150
B5							
Acqua	0.0090	0.0165	0.0535	0.0065	0.1830	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.1319	0.0084	0.0368	0.0227	0.3858	0.1389	0.0282
Ced%Nitrato	0.0330	0.0008	0.0213	0.0022	0.2132	0.0278	0.0377
Nitrato	0.0023	0.0015	0.0313	0.0005	0.1043	0.0005	0.0369
B6							
Acqua	0.0340	0.0170	0.0700	0.0025	0.1563	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.2584	0.0139	0.0914	0.0140	0.3974	0.0926	0.0303
Ced%Nitrato	0.0422	0.0012	0.0426	0.0083	0.2138	0.0370	0.0234
Nitrato	0.0037	0.0015	0.0283	0.0015	0.0828	0.0010	0.0150
C2							
Acqua	0.0415	0.0270	0.1235	0.0100	0.2475	0.0025	0.0475
Ced%Acqua	0.6232	0.0248	0.1875	0.1087	0.1957	0.1935	0.1501
Ced%Nitrato	0.1413	0.0032	0.1086	0.0162	0.0438	0.0871	0.0381
Nitrato	0.0085	0.0030	0.0485	0.0015	0.1135	0.0010	0.0150
D1							
Acqua	0.0285	0.0360	0.1370	0.0025	0.1740	0.0025	0.0250
Ced%Acqua	0.2148	0.0264	0.1177	0.0104	0.4143	0.0746	0.0282
Ced%Nitrato	0.0434	0.0066	0.0430	0.0063	0.1286	0.0298	0.0313
Nitrato	0.0067	0.0085	0.0473	0.0015	0.0540	0.0010	0.0226

Tabella 13. Confronto tra mediane delle estrazioni percentuali in nitrato di ammonio e cessione in acqua rispetto a quelle del contenuto pseudo totale per UGF.

5.4 Conclusioni

La tabella sottostante mette a confronto le graduatorie in ordine decrescente dei metalli in termini di contenuto pseudo totale, biodisponibili verso le piante e biodisponibili verso le acque.

Relativamente alle graduatorie dei contenuti **pseudo totali** è interessante notare come, nelle Unità Genetico Funzionali con “contenuto ofiolitico” crescente sia fini che grossolane, il Cromo passi dalla seconda alla prima posizione mentre il Nichel ha un comportamento leggermente diverso in quanto nei suoli a tessitura fine (A2, A3, A4) rimane dopo lo Zinco che evidentemente è associato ai minerali argillosi e come tale rimane prevalente. Lo Zinco rimane nei suoli a tessitura media o moderatamente grossolana a scarsa o nulla (UGF B1 e B2) componente ofiolitica il metallo prevalente. L' UGF B3 è un'eccezione in quanto il Nichel sovrasta il Cromo e dato che essa è ristretta ad un areale ben preciso questo può essere dovuto ad un tipo di ofioliti particolarmente alterate nelle quali domina il Nichel.

Relativamente alle graduatorie dei contenuti **in nitrato di ammonio**, utilizzato per simulare la biodisponibilità di tali metalli verso le piante esso ha evidenziato sostanzialmente che il Rame è il metallo più biodisponibile per tutte le UGF. A seguire i metalli più biodisponibili risultano essere Nichel e Zinco, con contenuti inferiori ma confrontabili per tutte le UGF. Gli altri metalli Arsenico, Cromo e Piombo (in quest'ordine), risultano avere una biodisponibilità di circa un ordine di grandezza inferiore. Questo si riscontra in tutte le tipologie di suolo eccetto per tutte le Unità Genetico Funzionali eccetto D1, in cui la presenza di suoli acidi modifica la classifica a favore di Nichel e Zinco diventando Ni>Zn>Cu>Cr>Pb>As. Cromo, Stagno e Piombo hanno valori estremamente bassi e costanti legati al fatto che la maggior parte di essi è minore del LOQ.

Il metodo di estrazione in acqua, utilizzato per simulare la biodisponibilità di tali metalli verso le acque ha evidenziato sostanzialmente che anche in questo caso il Rame è il metallo più biodisponibile per tutte le UGF a seguire il Nichel; Zinco, Cromo e Arsenico presentano quantitativi paragonabili (fa eccezione il Cromo in D1 che risulta maggiore rispetto agli altre UGF). Piombo e Stagno hanno valori estremamente bassi e costanti legati al fatto che la maggior parte di essi è pari alla metà del LOQ (Cu>Ni>Zn>Cr>As >Pb;Sn).

UGF	Ordine dei contenuti pseudo totali	Scala dei contenuti biodisponibili verso le piante	Scala dei contenuti biodisponibili verso le acque
A1	Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr-Pb-Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>Cr>As>Pb>Sn *Loq
A2	Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr-Pb-Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq
A3	Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>Cr>As>Pb>Sn *Loq
A4	Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq
B1	Zn>Cr>Cu>Ni>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq
B2	Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq
B3	Ni>Cr>Zn>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>Cr>As>Pb>Sn *Loq
B4	Cr>Ni>Zn>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq
B5	Cr>Ni>Zn>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Zn>Ni>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>Cr>As>Pb>Sn *Loq
B6	Cr>Ni>Zn>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>As>Zn>Cr>Pb>Sn *Loq
C2	Cr>Ni>Zn>Cu>Pb>As>Sn	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq	Cu>Ni>Zn>As>Cr>Pb>Sn *Loq
D1	Cr>Ni>Zn>Cu>Pb>As>Sn	Ni>Zn>Cu>Cr>As>Pb>Sn *Loq	Ni>Cu>Cr>Zn>As>Pb>Sn *Loq

Tabella 14. Tabella riassuntiva dell'ordine di estrazione dei diversi metodi analitici utilizzati suddiviso per UGF.

5. Norme e atti

Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG), (1998)

[COM(2002)179]. Verso una strategia tematica per la protezione del suolo.

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 13 giugno 2017, n. 120 Regolamento recante la disciplina semplificata della gestione delle terre e rocce da scavo, ai sensi dell'articolo 8 del decreto-legge 12 settembre 2014, n. 133, convertito, con modificazioni, dalla legge 11 novembre 2014, n. 164. (17G00135) ([GU Serie Generale n.183 del 07-08-2017](#))

DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152. Norme in materia ambientale. (GU Serie Generale n. 88 del 14-04-2006)

DECRETO LEGISLATIVO 27 gennaio 1992, n. 99 Attuazione della direttiva n. 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. ([GU Serie Generale n.38 del 15-02-1992 - Suppl. Ordinario n. 28](#))

Ministero dell'ambiente, 1998. Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22. ([GU Serie Generale n.88 del 16-04-1998 - Suppl. Ordinario n. 72](#))

Ministero delle politiche agricole e forestali, 2010. Metodi di analisi chimica del suolo. [Decreto Ministeriale 13/09/99. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo"](#).

Decreto 46/2019. Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152".

Draft preamble to the Codex General Standard for Contaminants and toxins, Codex Alimentarius Commission, Alinorm 95/12A, Appendix VI – 1995

[ISO 17402:2008 "Soil quality-Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials"](#).

[ISO 19258: 2005 " Soil Quality - Guidance on the determination of background values.](#)

[DIN ISO 19730:2009.](#) Soil Quality - Extraction Of Trace Elements From Soil Using Ammonium Nitrate Solution.

[Terra dei Fuochi. Relazione sulle attività svolte dal 23/12/2013 al 29/01/2015](#)

UNI EN 12457-2:2004. Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi - Parte 2: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni)

6. Bibliografia

Alloway BJ, 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, London.

Amlinger F., Pollak M., Favoino E. [ENV. A.2/ETU/2001/0024, \(2004\). Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilizers.](#)

ARPAV. Disponibilità dei metalli nei suoli del Veneto. Primi risultati con l'uso di diversi estraenti. Novembre 2019. Pubblicazione on-line. https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/suolo/file-e-allegati/documenti/metalli-pesanti/disponibilita%20dei%20metalli%20nei%20suoli%20del%20Veneto_2019.pdf

Bratti A., Colacci A. Convegno "Caratterizzazione chimica e tossicologica degli inquinanti nel terreno: un approccio integrato per la stima del rischio per la salute umana" Presentazione "Introduzione al tema". RemTech, 2008

[Baldoni G., Mantovi P., Piccinini S. \(2004\). Un'esperienza di prove a lunga scadenza su terreni e colture agrarie. ARPA rivista N.5.](#)

[Carlou, C. \(Ed.\) \(2007\). Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. European Commission. JRC, Ispra. EUR 22805-EN. 306pp.](#)

Crovetto G.M, Sandrucci A. Allevamento animale e riflessi ambientali. Fondazione Iniziative zooprofilattiche e zootecniche Brescia, marzo 2010.

Dal Cortivo Cristian. Accrescimento e accumulo di metalli pesanti in piante alimurgiche del Veneto

Dominati, E., Patterson, M. & Mackay, A. (2010). A framework for classifying and quantifying the natural capital and ecosystem services of soils. Ecological Economics 69, 1858-1868. doi:10.1016/j.ecolecon.2010.05.002

Gatta G., Gagliardi A., Disciglio G., Lonigro A., Francavilla M., Tarantino E., Giuliani M.M. "IRRIGAZIONE DEL CARCIOFO CON ACQUE REFLUE DEPURATE: VALUTAZIONE DEL CONTENUTO DI METALLI PESANTI NEL SUOLO E NEI CAPOLINI ", Fiera Macfrut, Seminario Scientifico GRUSI ANBI CER Rimini maggio 2018

Gawlik B.M., Bidoglio G., 2006. Background values in European soils and sewage sludges. PART III. Conclusions, comments and recommendation

[Gupta S.K. et al. \(1996\). The importance of mobile, mobilizable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three level risk assessment and risk management. The Science of the Total Environment, 178:11-20.](#)

Kabata-Pendias A, Pendias H, 2001. Trace elements in soils. 3rd edition. CRC Press., Boca Raton, FL.

Mantovi P. (2003), Rischi di accumulo del Rame nei terreni. L'informatore Agrario 42/2003:67-70.

Marchi N. Guermandi M, Amorosi A., Sammartino I.(2016). Note illustrative Carta del fondo naturale della Pianura Emiliano-Romagnola (Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn).

Marchi N. (2018)_First results on the bioavailability of some metals in the soils of the emilia-romagnola plain. FAO. 2018. *Proceedings of the Global Symposium on Soil Pollution 2018*. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations. 976 pp. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. [FAO](#)

[Marchi N., Ungaro F. \(2019\). Note illustrative della Carta del fondo naturale- antropico della Pianura emiliano-romagnola \(As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn\)](#)

[MEA, 2005. Millennium Ecosystem Assessment: Ecosystems and Human Well-being 5. Island Press Washington, DC.](#)

Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL, Gomez E, Tiemann KJ, Parsons JG, Carrillo G, 2002. Effect of mixed cadmium, copper, nickel and zinc at different pHs upon *alfalfa* growth and heavy metal uptake. *Environmental Pollution* 119(3): 291-301.

Petruzzelli G, Pedron F, 2007. Meccanismi di biodisponibilità nel suolo di contaminanti ambientali persistenti. In: Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R (a cura di) *Impatto sulla Salute dei Siti Inquinati: Metodi e Strumenti per la Ricerca e le Valutazioni*. Rapporti ISTISAN 07/50: 68-75.

[Regione Lombardia, ERSAF \(2007\). Analisi del contenuto in Rame e altri metalli nei suoli agricoli lombardi.](#)

[Rossi G., Patanella F. \(2016\). I metalli pesanti nel sistema suolo-pianta. *Ecoscienza* 1/2016.](#)

[Toselli M., Schiatti P., Ara D., Bertacchini A., Quartieri M. The accumulation of copper in soils of the Italian Region Emilia-Romagna. \(2009\). *Plant Soil Environ.*, 55, 2009 \(2\):74-79.](#)

[Ure A.M.\(1996\). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment*,178:3-10.](#)

Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.* 10 (3), 268.

Zampella, Maria Vittoria (2006) *Distribuzione e biodisponibilità di metalli in traccia in suoli e sedimenti della Valle del torrente Solofrana (Italia meridionale)*. [Tesi di dottorato] (Inedito)

Appendice: Biodisponibilità potenziale: risultati analisi DTPA

In questa appendice si riportano le elaborazioni delle analisi in DTPA sulla base dei 205 dati raccolti fino alla fine del 2017. Successivamente questo metodo analitico è stato abbandonato.

La biodisponibilità potenziale viene valutata in base all'efficacia di specifiche soluzioni estraenti di rimuovere i metalli dai siti di legame dei colloidi organici e inorganici presenti nel suolo tenendo presente le caratteristiche chimico fisiche della pedosfera e il chimismo di ogni elemento. Il pH del suolo rappresenta uno dei parametri più importanti nella valutazione della disponibilità dei metalli e per questa ragione dal punto di vista metodologico è importante diversificare dei protocolli di estrazione in funzione del pH. La soluzione estraente formata da acido dietilentriamminopentacetico, di seguito indicata come "DTPA" (metodo DM13/09/99 XII.I), viene generalmente adottato per l'estrazione di metalli in suoli non acidi.

L'analisi in DTPA è stata eseguita su 205 campioni di cui è noto il contenuto totale di metalli pesanti ottenuto con estrazione in acqua regia-metodo UNI EN 13346 (Figura 1). Per poter fare valutazioni più rappresentative alla scala regionale i risultati delle due estrazioni (frazione biodisponibile con DTPA e contenuto totale con acqua regia) sono stati valutati suddividendoli per gruppi di suolo ad affinità geochemiche (Unità Genetico Funzionali), basate su tessitura, grado di alterazione, provenienza del sedimento su cui si origina il suolo e sul contenuto in sostanza organica. I gruppi sono 13: le lettere A, B, C indicano la tessitura in ordine crescente e i numeri progressivi l'incremento del contributo ofiolitico nel materiale parentale, i gruppi A1 e D1 costituiscono un unicum in quanto rappresentano rispettivamente i suoli ad elevato grado di alterazione e quelli ad elevato contenuto di sostanza organica (Figura 2).

Questa procedura consente di valutare se i diversi suoli hanno comportamenti diversi legati alla loro genetica e, allo stesso tempo, di identificare una "scala di biodisponibilità" dei singoli metalli a parità di tipologia di suolo.

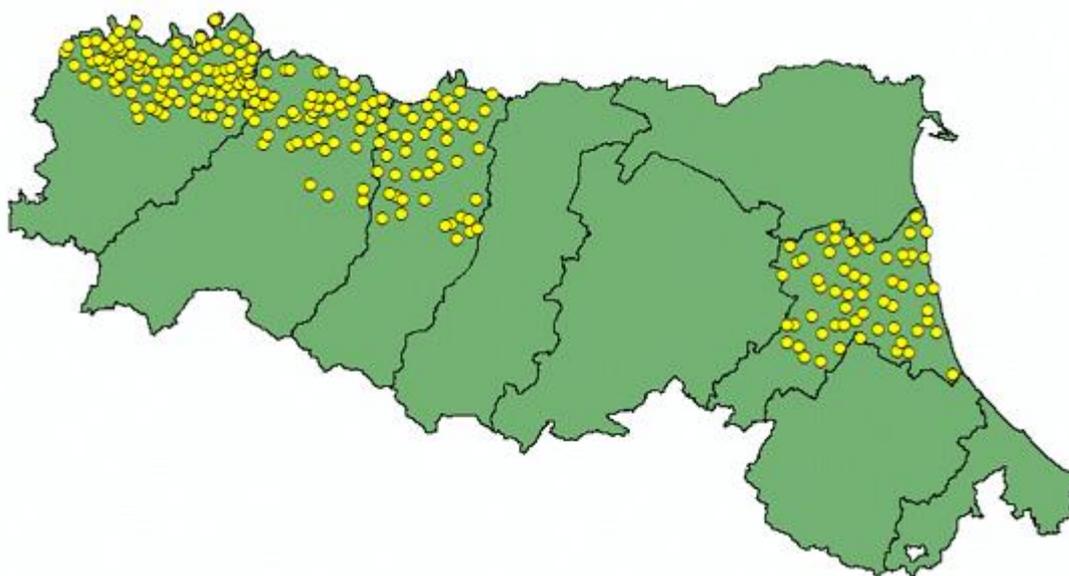


Figura 1. Campioni sui quali sono state effettuate le analisi in DTPA nel periodo 2014-2017

La numerosità di campioni per singola UGF varia molto e quindi alcuni risultati sono più consolidati di altri; l'UGF D1 non è stata analizzata con il metodo del DTPA in quanto costituita prevalentemente da suoli acidi.

Cromo, Nichel e Zinco sono i metalli a maggiore contenuto totale (sempre al di sopra dei 60 mg/kg) sia nei suoli fini che grossolani. Dove il materiale di partenza deriva da rocce ofiolitiche i valori di cromo e nichel superano rispettivamente 150 mg/kg e 140 mg/kg (Figure 3a e 4a), ma l'estrazione percentuale media in DTPA rispetto al contenuto medio totale per i suddetti metalli risulta essere molto bassa in tutti i tipi di suoli (figure 3b e 4b). Il rame invece, pur presentando valori bassi di concentrazione, risulta essere maggiormente biodisponibile in tutti i tipi di suolo con una percentuale di estrazione compresa tra il 7% e il 22% circa a fronte dello 0.04% del cromo, dell'1.09% del nichel e dell'1.27% dello zinco; anche il piombo che nei suoli emiliano romagnoli ha valori sempre molto contenuti (≤ 20 mg/kg come valore medio) in realtà presenta una certa mobilità potenziale con valori di estrazione percentuale attorno al 10%.

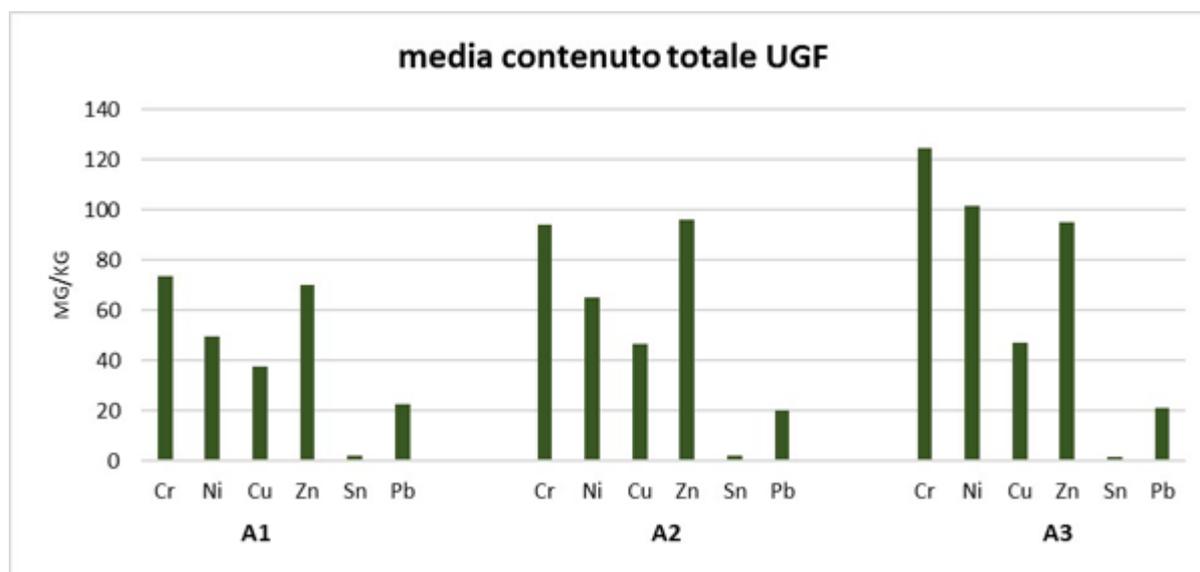


Figura 2a. Contenuto totale medio ottenuto con estrazione in acqua regia (metodo UNIEN 13346+EPA 6020) nelle UGF a tessitura fine (A2 e A3) e nei suoli antichi (A1)

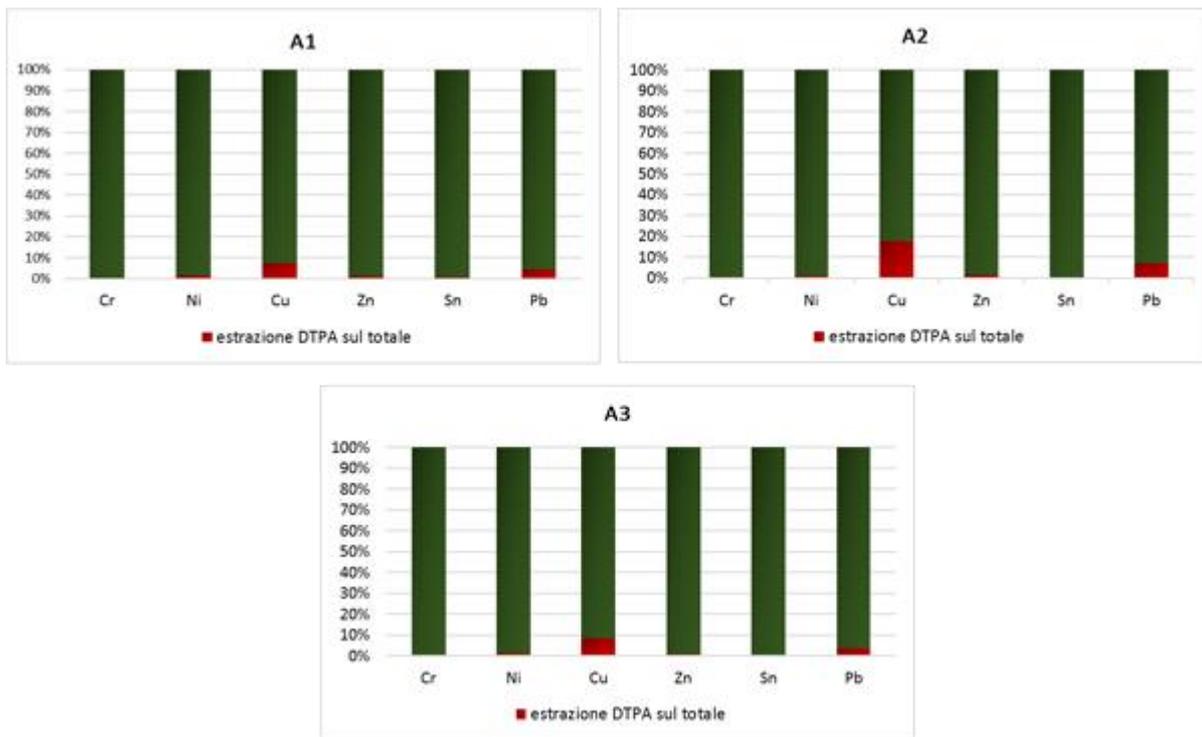


Figura 2b. Contenuto medio biodisponibile ottenuto con DTPA rispetto al contenuto medio totale nelle UGF a tessitura fine (A2 e A3) e nei suoli antichi (A1).

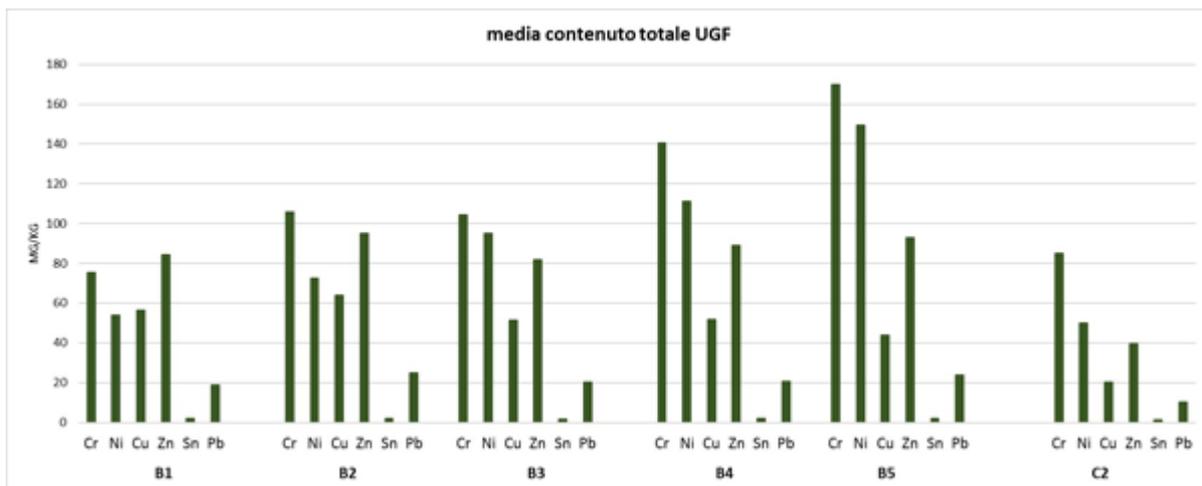


Figura 3a. Contenuto totale medio ottenuto con estrazione in acqua regia (metodo UNIEN 13346+EPA 6020) nelle UGF a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana con ghiaie (B1-B5) e nei suoli a tessitura grossolana (C2)

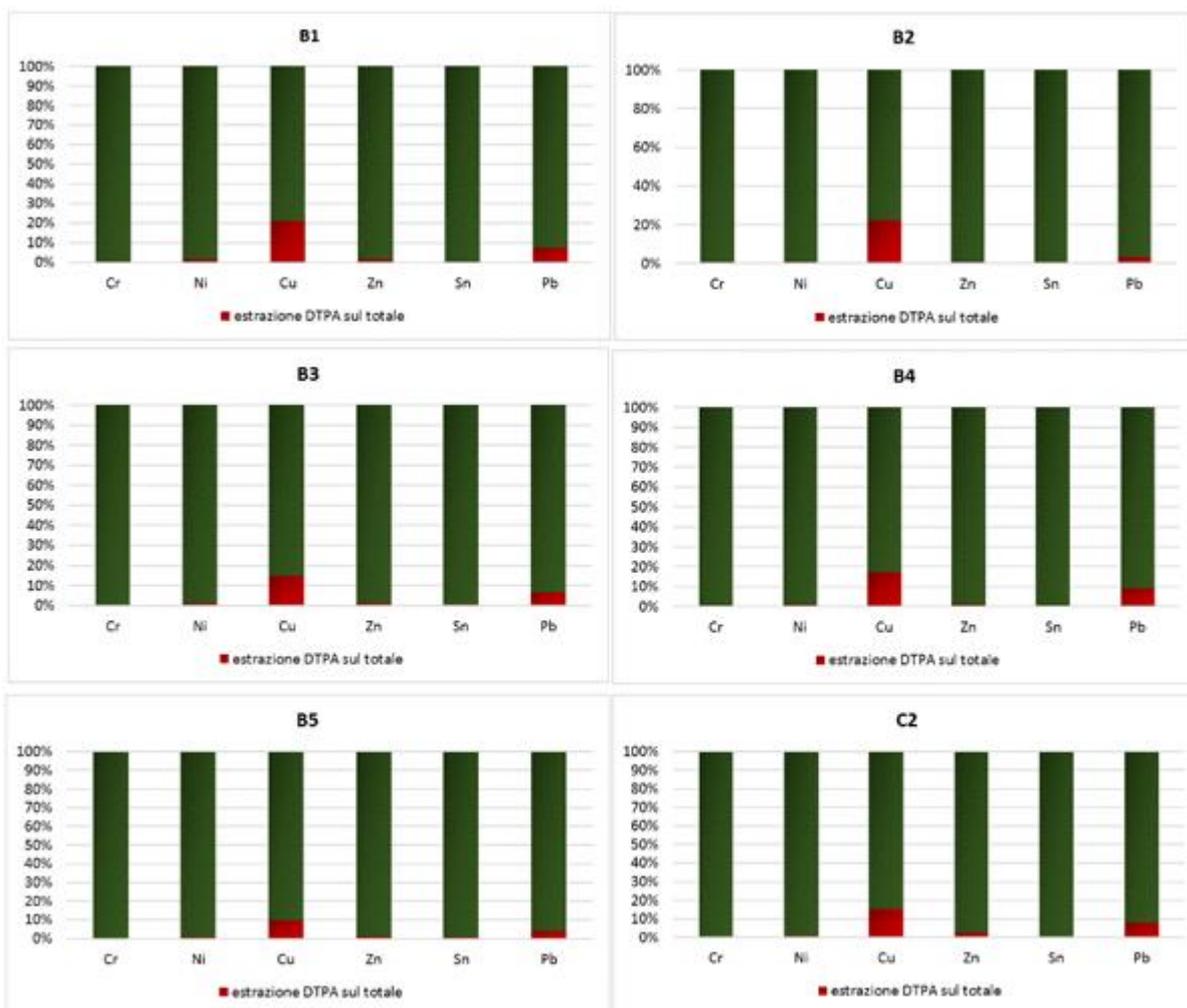


Figura 3b. Contenuto medio biodisponibile ottenuto con DTPA rispetto al contenuto medio totale nelle UGF a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana con ghiaie (B1-B5) e nei suoli a tessitura grossolana (C2).

La Figura 4 sintetizza la risposta per i singoli metalli per i quali si ravvisano elementi di correlazione tra contenuto totale e contenuto biodisponibile.

Per il Cromo e lo Stagno si esclude una diretta correlazione tra contenuto totale e contenuto biodisponibile potenziale, anche perché più del 90% dei casi è costituito da dati al di sotto del limite di quantificazione per entrambi i metalli con questo metodo analitico.

Nel caso del Piombo la correlazione è bassa e si segnalano differenze di contenuto biodisponibile a parità di concentrazione totale piuttosto significative (fino a 10 mg/kg) ad indicare forse a sorgenti diverse di accumulo al suolo; a valori totali più elevati però non corrisponde maggiore biodisponibilità: non a caso il piombo è il secondo metallo con elevata biodisponibilità potenziale dopo il rame con questo metodo analitico.

Lo Zinco invece si mantiene su valori di biodisponibilità piuttosto omogenei nei range di contenuto totale usuali con pochi superamenti di 4 mg/kg ma risalta un evidente incremento di biodisponibilità in corrispondenza di un valore non usuale di contenuto totale.

Per il Nichel la correlazione è debole e sembra evidenziare diverse sorgenti di input al suolo a parità di concentrazione totale, in termini di valori assoluti i valori sono più bassi di quelli dello zinco e del rame.

Il Rame infine mostra una buona correlazione tra concentrazione totale e concentrazione potenzialmente biodisponibile con valori assoluti significativi per quest'ultima. Se si tiene conto che il valore di fondo naturale del rame nei suoli è mediamente contenuto entro i 50 mg/kg se ne deduce che l'input antropico di questo metallo al suolo risulta potenzialmente biodisponibile.

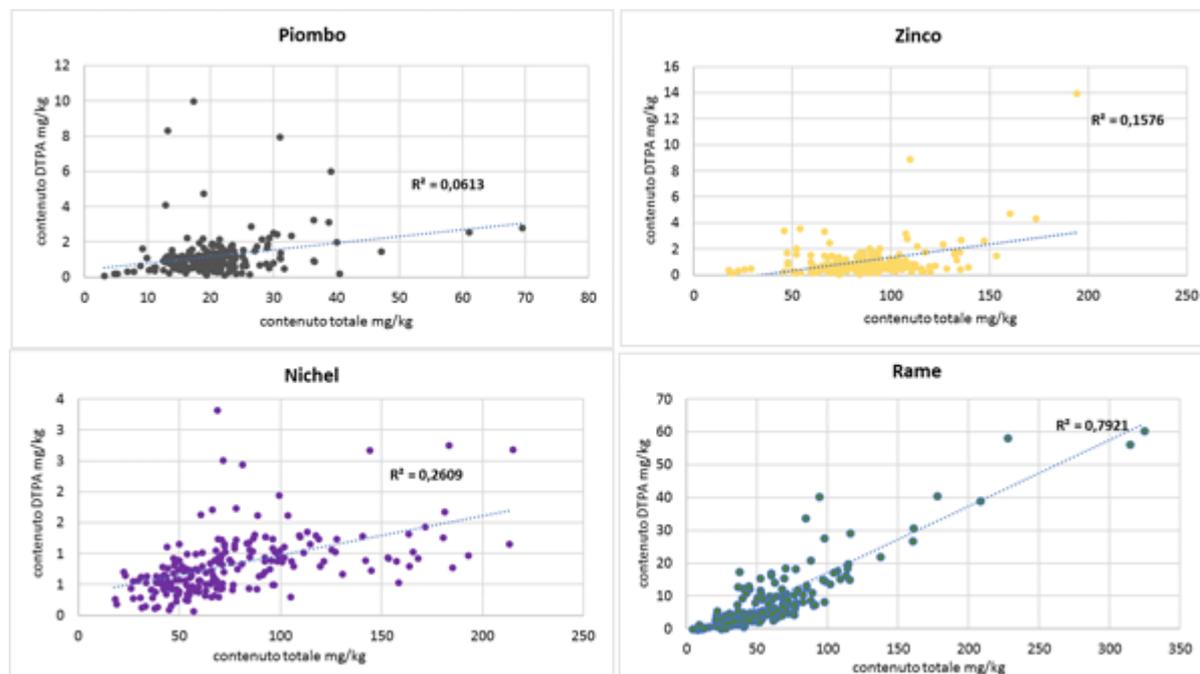


Figura 4. Diagrammi binari che mettono in relazione per i singoli metalli il contenuto totale e quello biodisponibile.

In termini di valori assoluti sono il Cromo e lo Stagno che per tutti i tipi di suoli presentano concentrazioni sempre molto contenute. Confrontando le medie dei valori DTPA (Tabella 1) la graduatoria dei metalli più estratti è rame>piombo>zinco>nichel>cromo>stagno con diversi ordini di grandezza tra il primo e l'ultimo e con i contenuti maggiori nei suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana. In termini di percentuali di estrazione in relazione al contenuto totale il risultato non cambia se non per l'inversione tra Cromo e Stagno (Tabella 2).

UGF	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Sn
A1	2,71	1,00	0,64	0,70	0,02	0,01
A2	8,19	1,45	1,38	0,80	0,06	0,01
A3	3,99	0,74	0,84	1,08	0,02	0,01
B1	11,86	1,38	1,24	0,71	0,06	0,01
B2	14,23	0,76	0,91	0,78	0,02	0,01
B3	7,49	1,30	0,88	1,02	0,02	0,01
B4	8,96	1,93	1,04	0,98	0,02	0,01
B5	4,29	1,02	1,10	1,21	0,02	0,01
C2	3,15	0,81	0,95	0,48	0,10	0,01
MEDIA	7,21	1,15	1,00	0,86	0,04	0,01

Tabella 1. Valori medi di contenuto in DTPA nelle UGF. La media di tali valori viene assunta come graduatoria tra i metalli in termini di mobilità.

UGF	Cu	Pb	Zn	Ni	Sn	Cr
A1	7,23	4,43	0,91	1,41	0,49	0,03
A2	17,64	7,21	1,43	1,22	0,31	0,07
A3	8,49	3,51	0,89	1,06	0,56	0,02
B1	21,04	7,32	1,48	1,32	0,37	0,08
B2	22,25	3,06	0,95	1,07	0,50	0,02
B3	14,63	6,37	1,07	1,07	0,62	0,02
B4	17,30	9,31	1,17	0,88	0,54	0,01
B5	9,78	4,27	1,18	0,81	0,55	0,01
C2	15,49	7,81	2,39	0,95	0,36	0,12
MEDIA	14,87	5,92	1,27	1,09	0,48	0,04

Tabella 2. Valori medi delle % di estrazione rispetto al contenuto totale. La media di tali valori viene assunta come graduatoria tra i metalli in termini di mobilità.

Allo stato attuale delle conoscenze il pH e il contenuto di sostanza organica non sono significativamente diversi nei tipi di suolo considerati per cui si può ipotizzare che la tessitura sia un elemento di influenza: i suoli a tessitura moderatamente grossolana sembrano mostrare maggiore biodisponibilità e le differenze al loro interno sono sicuramente da attribuire a differenti gestioni agronomiche legate alle colture.

L'uso del suolo e la sua gestione agronomica sono sicuramente fattori importanti e discriminano per grandi gruppi alcune tendenze. L'introduzione del dettaglio sulla gestione agronomica completerebbe il quadro ma non essendo stata possibile accertarla al momento del rilevamento le riflessioni si fermano all'uso del suolo.

Analizzando i tre metalli più mobili (Rame, Zinco e Piombo) si può notare come la frazione potenzialmente biodisponibile sia più elevata nelle foraggere e nella vite. In letteratura è noto il contributo antropico che deriva dall'uso di fanghi zootecnici, fanghi reflui urbani e compost nelle aree coltivate a seminativi e di fungicidi a base rameica (ad es. poltiglia bordolese) nelle aree a vite e frutteto che potrebbe determinare un aumento del contenuto biodisponibile oltre che di quello totale.

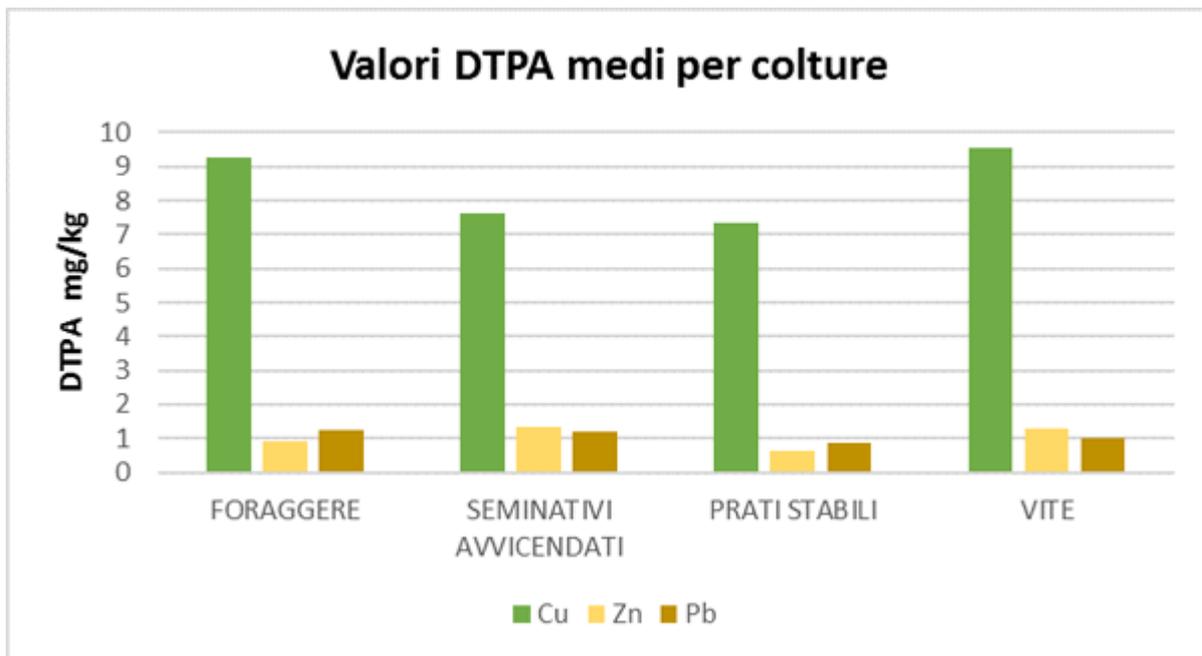


Figura 5. Valori medi dei tre metalli maggiormente biodisponibili nelle colture campionate.