

Dall'Istituto Federale per le Scienze Geologiche (BGR)

## **Manuale introduttivo per il programma di conversione tra le concentrazioni totali e contenuto estraibile in acqua regia nei suoli**

Sul sito dell'Istituto Federale per le Scienze Geologiche (BGR) della Repubblica Federale Tedesca è utilizzabile un software che permette la conversione dei valori di Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn nei suoli, determinati con l'estrazione in acqua regia (pseudo totali), in valori determinati con l'attacco in HF (totali) e viceversa.

I valori totali sono ottenuti generalmente con l'attacco con acido fluoridrico (HF), ma per il Cr, poiché i risultati della Spettrometria per Fluorescenza di Raggi deviano sistematicamente da quelli ottenuti con l'estrazione in HF, è stata inclusa una ulteriore funzione di conversione delle percentuali estraibili in acqua regia per la stima del contenuto totale (Utermann et al. 2000). Per la conversione degli elementi Fe, Cr, Co, Mg, Mn, Hg, V nel programma online si è fatto ricorso a funzioni di conversione già pubblicate (Hornburg 2002; Hornburg 2003).

### **Utilizzo del programma online**

Dopo la scelta dell'elemento, può essere immesso il valore da convertire, che deve giacere all'interno dell'area di validità. Con il comando "Consegna" ("Übergabe") viene convertito il valore. Vicino al valore calcolato, vengono derivati sulla pagina dei risultati l'intervallo di confidenza al 95% di probabilità del valore medio e del singolo valore. Insieme con l'area di validità delle concentrazioni entro le quali la conversione è possibile, il risultato viene mostrato sulla pagina web in una illustrazione grafica.

**I metodi di conversione non sono applicabili per la conversione di dati singoli, la cui valutazione, per esempio, può avere conseguenze nell'ambito dell'adempimento di norme e provvedimenti sulla protezione del suolo.**

### ***Manuale introduttivo per il programma di conversione***

*Traduzione a cura di:* **Caterina Rizzoni**  
*Sintesi a cura di:* **Laura Billi (ARPA RA) e**  
**Nazaria Marchi (Servizio Geologico Sismico e dei Suoli)**

Il manuale fornisce una panoramica sui database utilizzati e sui percorsi statistici e tecnici utilizzati nella creazione delle formule di conversione.

*Trasformazione da estrazione totale (RFA, HF) a estrazione in acqua regia (KW)*

[http://www.bgr.de/app/FISBoBGR\\_Stoffhaushalt/kw-total\\_a.php?check=1&box=1&checkbox=1&radio=pb](http://www.bgr.de/app/FISBoBGR_Stoffhaushalt/kw-total_a.php?check=1&box=1&checkbox=1&radio=pb)

*Trasformazione da estrazione in acqua regia (KW) a estrazione totale (RFA, HF)*

[http://www.bgr.de/app/FISBoBGR\\_Stoffhaushalt/total-kw\\_a.php?check=1&box=1&checkbox=1&radio=pb](http://www.bgr.de/app/FISBoBGR_Stoffhaushalt/total-kw_a.php?check=1&box=1&checkbox=1&radio=pb)

## **Gruppo di lavoro ad hoc: Suolo**

### **Manuale introduttivo per il programma di conversione**

#### **Confronto di metodi e tipologia di dati**

Collaboratori: A. Möller, J. Utermann, V. Hornburg, M. Außendorf.

Realizzazione tecnica: J. Feinhals.

In collaborazione con il Metodo di Lavoro PK del Gruppo di Lavoro ad hoc sul suolo.

Responsabile: Dr. Jens Utermann

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)

Stilleweg 2

D-30655 Hannover

Tel.: +49-(0)511-643-2839

E-Mail: [Jens.Utermann@bgr.de](mailto:Jens.Utermann@bgr.de)

Internet: <http://www.bgr.de>

Traduzione a cura di:

Il manuale fornisce una panoramica sui database così come sulle più importanti problematiche statistiche e tecniche. Si rivolge a utenti e interessati coinvolti in programmi di conversione presso istituzioni o ditte private.

### **1. Introduzione**

Per la determinazione dei metalli pesanti nei terreni, vengono utilizzati, nella Repubblica Federale Tedesca, differenti metodi analitici. Per la determinazione dei contenuti totali sono utilizzati tanto l'estrazione in aqua regia quanto l'estrazione in acido fluoridrico, dove l'estrazione in aqua regia è indicata come metodo di riferimento sia nella normativa sui fanghi di depurazione, che nel Decreto Federale sulla Protezione del Suolo e Siti Contaminati (di seguito BBodSchV).

Con l'estrazione in aqua regia però non si determinano rigorosamente i contenuti (percentuali) totali, in quanto i silicati così come in parte i sesquiossidi nel suolo non vengono integralmente attaccati. È risaputo, da lavori finora condotti, che le quote di valori estratti con il metodo dell'acqua regia sul valore percentuale totale godono di una precisione di misura di regola inferiore al 100% e fluttuano specificamente a seconda del substrato, della concentrazione e dell'elemento (Ruppert e Schmidt 1987; Ruppert 1991; Pohl e Wendler 1994; Hornburg e Lüer 1999; Utermann et al. 2000).

L'estrazione in aqua regia è il metodo di analisi più semplice e mostra, particolarmente in caso di campioni inquinati, una discreta concordanza con le percentuali totali. Per gli elementi Cd, Cu, Ni, Pb e Zn la quota di valori estraibili con aqua regia sulla percentuale

totale è di regola maggiore dell'80%, ma in suoli sabbiosi, ricchi di quarzo, questa può aggirarsi intorno al solo 50%. Gli elementi legati con silicati e/o ossidi cristallini di ferro e manganese vengono, attraverso processi di degradazione privi di acido fluoridrico (come l'estratto di acqua regia), rilevati per nulla o solo in parte (Zeien e Brümmer 1989). La parte dei valori estraibili di acqua regia sulla percentuale totale diminuisce quando accresce la percentuale di elemento nel campione legata alle componenti geogeniche (rilevate solo parzialmente dall'acqua regia)

I dati del suolo in possesso delle istituzioni regionali e federali sono stati ottenuti, a seconda della problematica e della priorità, in prevalenza attraverso l'estrazione in acqua regia o l'estrazione totale. Per questioni particolari, come ad esempio la determinazione dei valori di fondo, che sono necessari per l'attuazione del BBodSchV, è perciò necessaria e sensata la conversione delle percentuali totali in valori rilevabili con acqua regia e viceversa, per poter fare affermazioni sicure sulla base di un allargamento della grandezza del campione. Poiché il rapporto tra percentuali di microelementi estraibili dall'acqua regia e percentuali totali dipende da una moltitudine di fattori, una funzione di regressione non può fornire una esatta conversione, bensì solo un valore approssimativo confermato statisticamente con un definito margine di errore. Per rendere minima l'incertezza nella conversione, i processi di conversione dovrebbero basarsi su set di dati il più possibile omogenei riguardo alla composizione e contesto generale dei campioni di terreno utilizzati. D'altra parte è indispensabile per una sicura affermazione statistica un campione sufficientemente ampio. In questo ambito deve essere trovato, nell'elaborazione di processi di conversione, un compromesso tra una sufficiente differenziazione del materiale campionato e un numero maggiore possibile di campionature.

In precedenti pubblicazioni (Hornburg e Lürer 1999; Utermann et al. 2000) sono state differenziate funzioni di conversione in base al substrato geologico o alla natura del suolo. Spesso tuttavia le necessarie informazioni non sono rese fruibili. Perciò nell'ambito del Gruppo di Lavoro sul Suolo sono state derivate, dalla estrazione con acqua regia, funzioni di conversione semplificate senza rapporto tra varietà di suoli e substrati per percentuali rappresentative di tipi di suolo della Repubblica Federale Tedesca e pubblicate in Internet nell'ambito di un programma di conversione. Per gli elementi Cd, Cu, Ni, Pb e Zn è stato analizzato un set di dati dell'Istituto Federale per le Scienze Geologiche e Risorse Naturali (BGR) e del Servizio Geologico del Nord-Reno e Westfalia (GD NRW). L'analisi e le funzioni di conversione derivate sono descritte successivamente.

Per la conversione degli elementi Fe, Cr, Co, Mg, Mn, Hg, V nel programma online si è fatto ricorso a funzioni di conversione già pubblicate (Hornburg 2002; Hornburg 2003). I valori totali per il Cr sono spesso definiti attraverso la Spettrometria per fluorescenza ai Raggi X (RFA). Poiché tali risultati deviano sistematicamente da quelli ottenuti con l'estrazione in HF, è stata inoltre inclusa per il Cr la funzione di conversione delle percentuali estraibili di acqua regia dalla Spettrometria per fluorescenza ai Raggi X (Utermann et al. 2000). Le analisi della regressione sono state condotte con dati tradotti su scala logaritmica. Osservazioni sulla trasformazione dei risultati dalle analisi di regressione con dati su scala logaritmica sono segnalate da Rehder e Möller (2005).

## 2. Caratterizzazione del dataset

Il calcolo delle funzioni di conversione per Cd, Cu, Ni, Pb e Zn è stato effettuato sulla voluminosa raccolta di dati dell'Istituto Federale per le Scienze Geologiche e Risorse Naturali (**BGR**) e del Servizio Geologico del Nord-Reno-Westfalia (**GD NRW**). Gruppi di dati omogenei all'interno del set di dati sono stati individuati attraverso la selezione visiva in base alla distribuzione dei punti, al parallelismo e alla distanza delle funzioni di regressione tra un set di dati e l'altro.

### 2.1 Raccolta dati dell'Istituto Federale per le Scienze Geologiche e le Risorse Naturali (BGR)

La raccolta dati del BGR prende in considerazione il contenuto degli elementi maggiormente monitorati (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) negli orizzonti superficiali e profondi del suolo, così come nei differenti substrati e in zone con diversi usi del suolo. Nella selezione dei campioni sono stati scelti insiemi di campioni tra i suoli della Repubblica Federale Tedesca determinati sulla base del substrato geologico e dell'uso del suolo. L'insieme di dati è costituito da un minimo di 273 campioni per il cadmio, ad un massimo di 464 per lo zinco suddivisi tra campioni di suolo dell'orizzonte superficiale e dell'orizzonte profondo. La descrizione statistica dei dati è contenuta in Tabella 1.

All'interno del voluminoso set di dati con 1969 profili di suolo e 17050 campioni singoli del NLfB (Nieder sächsisches Landesamt für Bodenforschung) e del GGA (Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben) provenienti da differenti programmi di screening sui suoli svolti a livello nazionale, la selezione dei dati è avvenuta cercando di rappresentare il maggior numero di diversi substrati geologici (l'assegnazione ai substrati è stata fatta in base alla descrizione dei profili). Il controllo della distribuzione spaziale dei siti selezionati è stato effettuato sulla base della cartografia geologica in scala 1:1.000.000.

**Tabella 1:** Caratterizzazione del set di dati del BGR

	Cd [mg kg <sup>-1</sup> ]		Cu [mg kg <sup>-1</sup> ]		Ni [mg kg <sup>-1</sup> ]		Pb [mg kg <sup>-1</sup> ]		Zn [mg kg <sup>-1</sup> ]	
	HF	KW	HF	KW	HF	KW	HF	KW	HF	KW
<b>n</b>	273		290		289		288		464	
<b>Orizzonti superficiali</b>	188		192		193		190		228	
<b>Orizzonti profondi</b>	85		98		96		98		236	
<b>Min</b>	0,04	0,02	0,8	0,4	0,4	0,3	2,3	1,2	4,4	3,8
<b>Max</b>	1,88	1,97	117,1	135,7	497,1	481,7	124,3	121,4	286,0	222,9
<b>Median</b>	0,25	0,16	10,4	9,0	15,8	13,6	23,6	19,0	66,0	53,1
<b>SD</b>	0,30	0,26	17,7	17,9	78,0	72,5	23,3	23,7	46,0	40,8

Per questi campioni il contenuto di metalli è stato determinato attraverso l'estrazione in acqua regia con il metodo DIN ISO 11466. Gran parte delle prove è stata ripetuta tramite digestione con HF (con HF, HCl e HClO<sub>4</sub>), e determinazione con ICP-MS. Una dettagliata descrizione dei criteri di selezione e della caratterizzazione dei campioni di suolo si può trovare in Utermann et al. (2000).

## 2.2 Raccolta dati del Servizio Geologico del Nord-Reno-Westfalia (GD NRW)

Sono stati analizzati 354 campioni di suolo di 190 siti in aree forestali del Nord-Reno Westfalia per Al, As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Ti, V e Zn sia per quanto riguarda il contenuto totale che per la percentuale estraibile con acqua regia. Si tratta di campioni di suolo minerale al di sotto dell'orizzonte umificato relativi al progetto "Indagine a livello nazionale sullo stato dei terreni nelle zone boschive (BZE)", sviluppato negli anni 1991-1992 e, al momento della selezione dei campioni, già oggetto di numerose analisi e interpretazioni. Nella Tabella 2 si trova la descrizione statistica dei dati selezionati.

**Tabella 2:** Caratterizzazione del set di dati del GD NRW

	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	[mg kg <sup>-1</sup> ]		[mg kg <sup>-1</sup> ]		[mg kg <sup>-1</sup> ]		[mg kg <sup>-1</sup> ]		[mg kg <sup>-1</sup> ]	
	HF	KW	HF	KW	HF	KW	HF	KW	HF	KW
<b>n</b>	354		354		354		353		229	
<b>Min</b>	0,01	0,01	0,9	0,05	1,5	0,7	3,0	1,3	4,9	2,5
<b>Max</b>	1,34	1,10	79,0	79,0	110,0	90,0	170,0	150,0	270,0	220,0
<b>Mediana</b>	0,10	0,08	8,1	6,2	16,8	13,4	12,7	8,2	40,0	33,0
<b>SD</b>	0,13	0,12	9,8	9,0	18,3	15,2	15,7	14,5	34,6	27,5

I campioni di suolo qui selezionati si trovano ad una profondità compresa tra 90cm e 240cm di profondità, per lo più non influenzata da fattori antropogenici, e di regola sono analizzati con il metodo di estrazione totale. Come criteri per la selezione dei campioni di suolo sono stati utilizzati: i) lo stato di conservazione e la quantità di campione per ogni sito e ii) la disponibilità del dato in acqua regia per Cd, Cu, Pb, e Zn. Una più approfondita descrizione della serie di dati la si può trovare in Hornburg et al. (2002).

## 2.3 Caratteristiche dell'insieme complessivo di dati

Sono stati considerati solo i suoli con contenuti degli elementi considerati inclusi nel valore di fondo e soggetti ad eventuale inquinamento diffuso ma non a fenomeni di inquinamento atipico o puntuale. Maggiori percentuali di Nickel in alcuni campioni sono dovute a contenuti naturali maggiori dello stesso elemento nei substrati geologici costituiti da roccia magmatica basica. Campioni i cui contenuti sono sotto la media dei limiti di rilevazione sono stati esclusi dalla elaborazione dei dati.

Il definitivo insieme totale di dati per elemento è costituito da un minimo di 627 dati per il cadmio ad un massimo di 693 dati per lo zinco sempre comprensivi di campioni profondi e superficiali (Tabella 3).

**Tabella 3:** Caratterizzazione dell'insieme complessivo di dati (BGR - GD NRW)

	Cd [mg kg <sup>-1</sup> ]		Cu [mg kg <sup>-1</sup> ]		Ni [mg kg <sup>-1</sup> ]		Pb [mg kg <sup>-1</sup> ]		Zn [mg kg <sup>-1</sup> ]	
	HF	KW	HF	KW	HF	KW	HF	KW	HF	KW
<b>n</b>	627		644		643		641		693	
<b>Orizzonti superficiali</b>	188		192		193		190		228	
<b>Orizzonti profondi</b>	439		452		450		453		465	
<b>Min</b>	0,01	0,01	0,8	0,05	0,4	0,3	2,3	1,2	4,4	2,5
<b>Max</b>	1,88	1,97	117,1	135,7	497,1	481,7	170,0	150,0	286,0	222,9
<b>Median</b>	0,15	0,10	9,2	7,3	16,4	13,4	15,9	11,4	48,0	40,1
<b>SD</b>	0,25	0,20	14,2	14,1	54,8	50,8	20,7	20,5	43,2	37,4

### 3. Metodica – regressione lineare

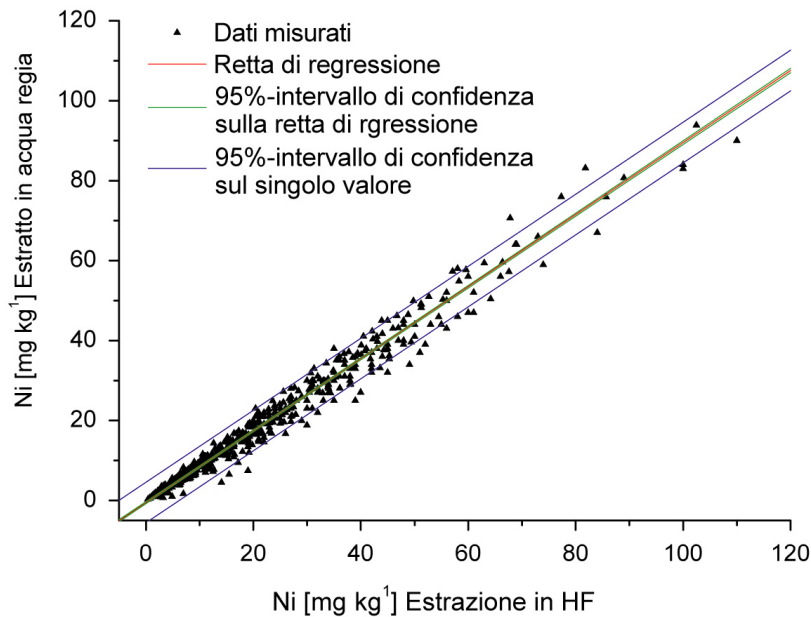
Il confronto delle percentuali di elementi estratti con acqua regia con le percentuali totali ottenute dalla estrazione in HF è stato condotto servendosi dell'analisi di regressione lineare. Questa calcola una funzione lineare  $y=a+bx$  ( $x$  e  $y$  interscambiabili), che meglio interpreta la distribuzione puntuale dei dati in quanto viene minimizzata la deviazione quadrata media del punto dalla retta. Il trend lineare permette di ricavare il miglior valore stimato.

#### 3.1 Ipotesi (presupposto) della regressione lineare

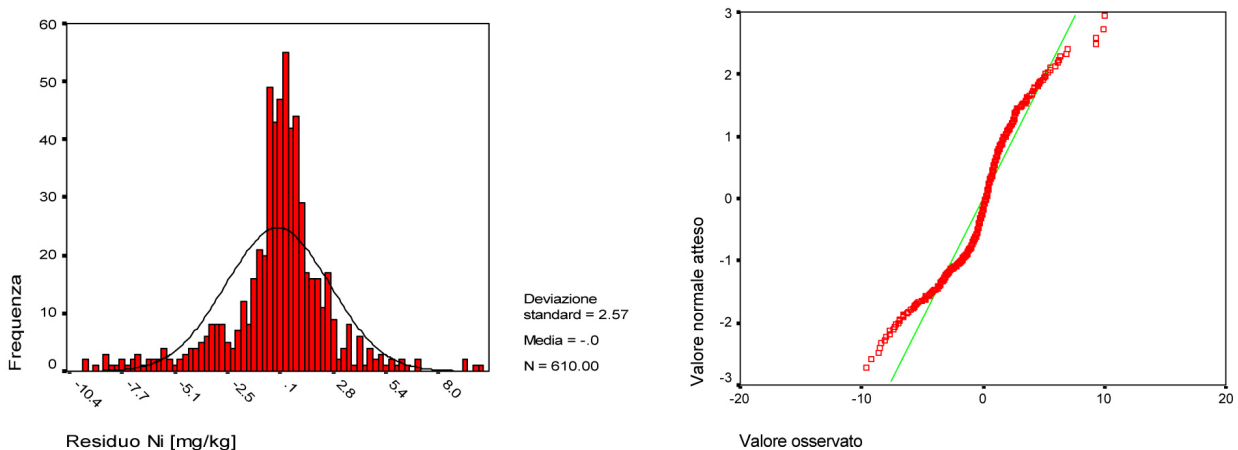
In generale l'analisi di regressione pone elevate richieste sulla base dei dati raccolti. La mancata osservanza delle condizioni di partenza può condurre a errori nel modello; ci si dovrebbe dunque attenere a queste condizioni (Lozàn e Kausch 1998):

- Costanza della varianza dei residui (variabilità del valore  $y$ )
- Linearità del valore medio (media) di  $y_i$
- Distribuzione casuale del residuo attorno al valore medio di  $x$
- Variabile casuale normale del residuo

Un esame visivo mostra che sono date la linearità del valore medio  $y_i$  e la distribuzione casuale del residuo attorno al valore medio  $x$ ; la varianza residua è di norma maggiore con una più elevata concentrazione (Fig.1), di conseguenza l'ipotesi della costanza della varianza è valida solo parzialmente e aumentando il valore della concentrazione aumenta la sottostima. Test sulla variabile casuale normale del residuo hanno mostrato che solo in pochi casi c'è una distribuzione normale, (vedi Fig.2 con l'esempio del Nichel, in cui i residui si distribuiscono solo approssimativamente in modo normale), tuttavia la regressione lineare è una procedura estremamente solida, con cui le inesattezze nell'osservanza delle condizioni si ripercuotono solo in misura minima sulla retta di regressione.



**Figura 1:** Distribuzione dei dati nel diagramma a dispersione e interpolazione lineare



**Figura 2:** Istogramma e diagramma del residuo della funzione di regressione nell'esempio del Nickel

### 3.2 Test di Grubbs

Poiché gli *outlier* possono avere un grande influsso sui risultati dell'analisi di regressione, l'insieme dei dati (o meglio i residui della funzione di regressione) è stato analizzato con l'aiuto del Test di Grubbs, per ogni elemento e per ogni metodo di conversione. Gli *outlier* determinati sono stati eliminati dall'insieme di dati.

Il test di Grubbs utilizzato è quello per individuare gli *outlier* a una variabile. Il test presuppone la distribuzione normale dei dati così come un ordine crescente dei valori (in questo caso i residui della funzione di regressione). La statistica del test si basa sulla distanza del minore e del maggiore valore osservato dal valore medio aritmetico, e questa differenza viene relativizzata alla deviazione standard (pubblicazione online GraphPad Software).

$$G = \frac{\max(|X_i| - \bar{x})}{s}$$

In questa formula  $s$  è la deviazione standard e  $\bar{x}$  è il valore medio aritmetico del campione. Se  $G$  risulta maggiore del valore critico tabulato del test di Grubbs (dipendente dal numero  $n$  di misure e dal livello di significatività  $\alpha$ ), il valore  $X_i$  viene considerato un *outlier* e viene eliminato e il test viene ripetuto fino a che nessun *outlier* viene più riconosciuto.

#### 4. Risultati dell'analisi di regressione

Nelle tabelle 4a e 4b sono elencati i risultati dell'analisi di regressione con: il numero degli *outlier* scartati, le funzioni di regressione, il grado di certezza e l'area di validità. Le Figure 3a e 3b mostrano i grafici corrispondenti per gli elementi Zn (maggiore  $r^2$ ) e Cd (minore  $r^2$ ). Il grado di certezza  $r^2$  serve come misura della qualità della stima a cui mira una regressione. In tutte le relazioni tra le percentuali estraibili con l'acqua regia e i valori percentuali totali, questo risulta maggiore 0,9, il che esprime la confrontabilità tra i due metodi analitici.

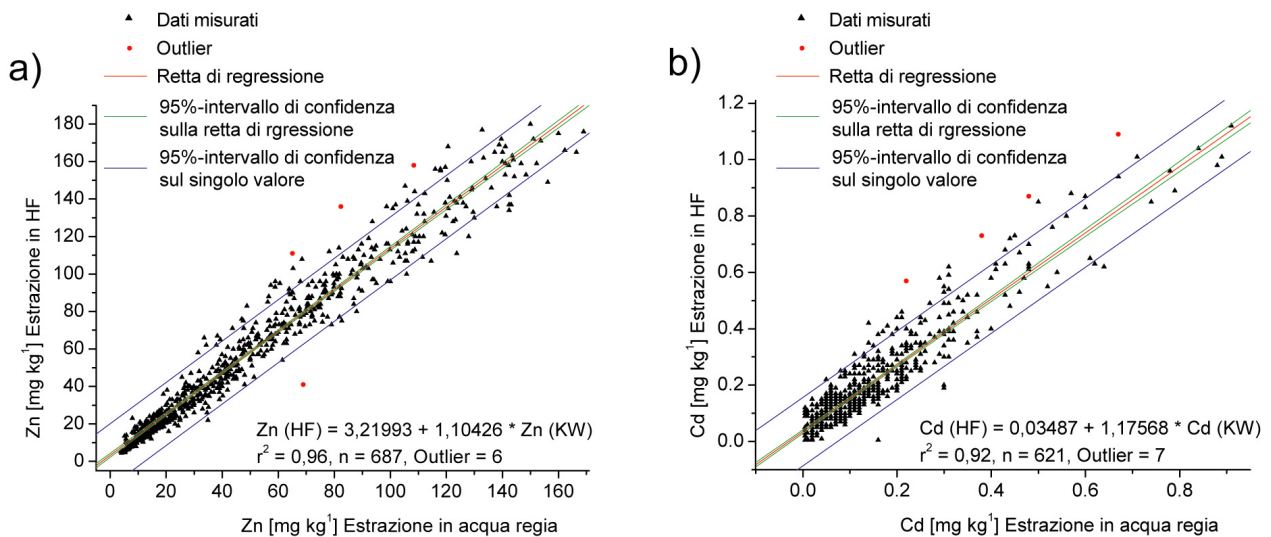
**Tabelle 4a:** equazioni di regressione per il calcolo delle “percentuali totali” partendo da “percentuali ottenute dalla estrazione in acqua regia”.

Elemento	n	Outlier	Equazione di regressione	$r^2$ $\alpha=0,05$	Regione, area di validità	
					KW [mg kg <sup>-1</sup> ] min	max
Cd	621	7	Cd (HF) = 0,03487 + 1,17568 * Cd (KW)	0,923	0,01	1,0
Cu	630	15	Cu (HF) = 1,25438 + 1,00499 * Cu (KW)	0,985	0,05	60
Ni	612	32	Ni (HF) = 0,81593 + 1,09784 * Ni (KW)	0,994	0,3	300
Pb	631	10	Pb (HF) = 4,54623 + 0,9736 * Pb (KW)	0,979	1,2	120
Zn	687	6	Zn (HF) = 3,21993 + 1,10426 * Zn (KW)	0,960	3,8	169

**Tabelle 4b:** equazioni di regressione per il calcolo delle “percentuali derivate dalla estrazione in acqua regia” partendo da “percentuali totali”.

Elemento	n	Outlier	Equazione di regressione	$r^2$ $\alpha=0,05$	Regione, area di validità	
					HF [mg kg <sup>-1</sup> ] min	max
Cd	621	7	Cd (KW) = -0,00976 + 0,74827 * Cd (HF)	0,914	0,01	1,2
Cu	633	12	Cu (KW) = -0,89096 + 0,95858 * Cu (HF)	0,984	0,8	60
Ni	610	34	Ni (KW) = -0,53833 + 0,90095 * Ni (HF)	0,994	0,4	320
Pb	631	10	Pb (KW) = -3,95028 + 0,99022 * Pb (HF)	0,979	2,3	130
Zn	691	2	Zn (KW) = -0,29025 + 0,8586 * Zn (HF)	0,959	4,4	180





**Figura 3:** Retta di regressione e intervallo di confidenza al 95% per la stima del valore medio e del valore specifico per il confronto tra le percentuali totali (tramite l'estrazione in HF) e i valori estratti con acqua regia di Zn e Cd.

Tutte le rette di regressione calcolate presentano un'intercetta, il che significa che non si sviluppano passando per l'origine. L'intercetta è positiva nella conversione dalla estrazione con acqua regia nelle percentuali totali (tabella 4a) e negativa con la conversione dalle percentuali totali a quelle estraibili di acqua regia (tabella 4b). Si può concludere che l'estrazione con acqua regia, a confronto con l'estrazione in HF, in caso di minori concentrazioni è meno completa che in caso di concentrazioni elevate.

Questo significa che la relazione tra estrazione in acqua regia e con HF non può essere tradotta in un rapporto costante. In caso di elevate concentrazioni Piombo e Rame vengono quasi totalmente solti con l'estratto di acqua regia, mentre Cadmio, Nichel e Zinco rimangono legati in parte alle strutture cristalline (Tabelle 4a e 4b).

## 5. Applicazione-impiego delle funzioni di regressione

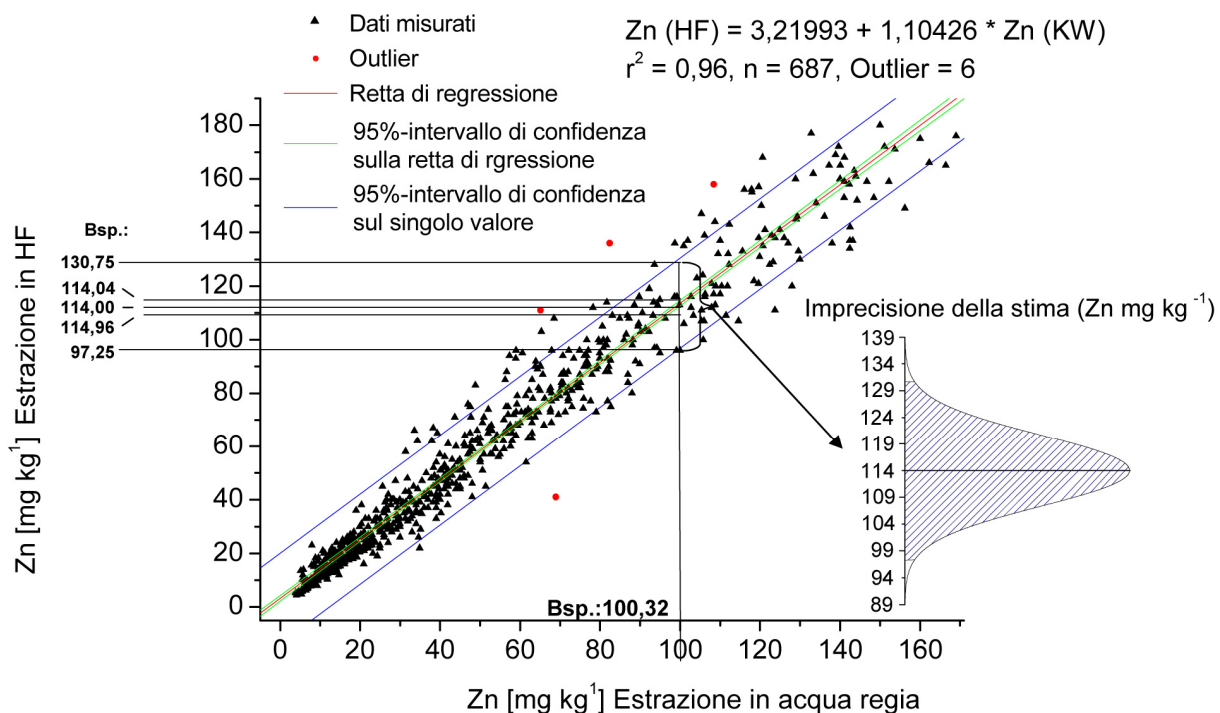
Le rette di conversione possono essere impiegate su dati compresi nella regione di validità (ovvero con il valore misurato compreso nell'intervallo di concentrazione) e con affinità rispetto ai dati utilizzati. Con la scelta dei campioni si è cercato un insieme di dati il più rappresentativo possibile dei suoli della Repubblica Federale Tedesca. Vicino alle linee di regressione, dove si trova il miglior valore di stima per la conversione, vi è un intervallo di confidenza al 95% nella stima della probabilità di errore nella conversione. Il vincolo di confidenza al 95% della linea di regressione descrive la regione della deviazione standard del valore di stima, in cui si trova, con il 95% di probabilità, il valore stimato della retta di regressione. Con il 95% di probabilità il valore stimato del valore specifico giace all'interno di quest'area, in cui il migliore valore di stima si trova sulla retta di regressione. Più piccola diventa la devianza quadrata media tanto più stretto diventa l'intervallo di confidenza al 95%.

Sia richiesto a scopo esemplificativo il valore stimato dello Zn con l'estrazione in HF partendo da un valore di 100,32 mg kg<sup>-1</sup> determinato con l'estrazione in acqua regia. Secondo l'equazione di regressione della Tabella 4b:

$$\text{Zn (HF)} = 3,21993 + 1,10426 * \text{Zn (KW)}$$

risulta un valore medio di 114 mg/kg di Zn ipotizzabile con l'estrazione in HF (=y).

Per la prassi è significativa l'insicurezza della trasformazione dei valori basata sulla regressione riferita al singolo valore specifico. In riferimento alla Fig.4 dell'esempio selezionato, si può affermare con il 95% di sicurezza che la percentuale di Zinco determinata con l'estrazione in HF, pari a 100,32 mg/kg, con il metodo dell'acqua regia si posiziona tra un minimo di 97,25 mg/kg e un massimo di 130,75 mg/kg. Queste fasce di oscillazione statistica devono essere considerate nell'interpretazione di dati che sono ottenuti dalla conversione mediante le funzioni di regressione



**Figura 4:** retta di regressione e di intervallo di confidenza al 95% per la stima del valore medio e del valore specifico per il confronto di percentuali totali di Zn derivate dall'estrazione in HF e secondo l'estrazione in acqua regia.

L'area di validità delle singole funzioni di regressione calcolate è costituita dall'intervallo dei valori minimi e massimi misurati.

Nelle Tabelle 5a e 5b sono indicate, le funzioni di regressione per la conversione di Fe, Cr, Co, Mg, Mn, Hg e V tra la determinazione con l'estrazione in acqua regia e la determinazione con HF o XRF utilizzando i logaritmi delle concentrazioni riscontrate. È garantito che i fattori di varianza tra variabili dipendenti e indipendenti sono conosciuti,

noti, e che con concentrazioni variabili (di regola crescenti) non si modificano nemmeno in parte.

**I metodi di conversione forniscono valori di stima statistici per la conversione da valori con l'estrazione in acqua regia e valori percentuali totali (HF, XRF), che per esempio possono essere utilizzati per successive analisi statistiche. I metodi di conversione non sono applicabili per la conversione di dati singoli, la cui valutazione, per esempio, può avere conseguenze nell'ambito dell'adempimento di norme e provvedimenti sulla protezione del suolo. Per problematiche specifiche e per i set di dati non rientranti nelle sopra nominate categorie (per esempio, campioni da substrati di terreno con una specifica composizione chimica, campioni inquinati, valori di sostanze al di fuori dell'area di validità dei procedimenti di conversione) può essere importante elaborare separate tecniche di conversione dai procedimenti descritti nel Cap.3.**

## **6. Il programma online**

Si rende possibile la conversione on line da valori estratti con l'acqua regia a percentuali totali e viceversa. Dopo la scelta dell'elemento, può essere immesso il valore da convertire, che deve giacere all'interno dell'area di validità. Con il comando "Consegna" ("Übergabe") viene convertito il valore. Vicino al valore calcolato, vengono derivati sulla pagina dei risultati l'intervallo di confidenza del valore medio e del valore specifico, dichiarando la varianza (errore) di conversione. Insieme con l'area di validità calcolata, il risultato viene mostrato sulla pagina web in una illustrazione grafica.

## **Bibliografia**

GraphPad Software. How Grubbs' test works. Internetpublikation.  
[http://www.graphpad.com/library/BiostatsSpecial/article\\_39.htm](http://www.graphpad.com/library/BiostatsSpecial/article_39.htm)

Hornburg, V., Lüer, B. (1999). Vergleich zwischen Total- und königswasserextrahierbaren Elementgehalten in natürlichen Böden und Sedimenten. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 162,2; S. 131 – 137.

Hornburg, V. (2002). Vergleich von Methoden zur Bestimmung der Gesamtgehalte von Haupt- und Spurenelementen in Böden: Bericht im Rahmen des Untersuchungsvorhaben: "Schwermetallgehalte in Mineralbodenproben aus dem BZEProjekt"  
/ Bearb.: Volker Hornburg. - Krefeld : Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen, 2002. - 116 S.

Hornburg, V. (2003). Vergleich von Methoden zur Bestimmung der Gesamtgehalte von Haupt- und Spurenelementen in Böden (Königswasser-Auszug : Flusssäure-Aufschluss). Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 102, S. 731 - 732.

Lozán, J.L., Kausch, H. (1998). Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler. 2. überarbeitete und ergänzte Auflage, Parey Buchverlag, Berlin.

Pohl, A., Wendler, F. (1994). Schwermetallgehalte Thüringer Böden nach Königswasser- und Gesamtaufschluss. Abschlussbericht im Rahmen des Hauptprojektes „Schwermetallgehalte Thüringer Böden. Empfindlichkeit und Belastbarkeit der Böden Thüringens gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung geogener Grundgehalte sowie anthropogener Zusatzbelastungen“.— Agrar- u. Umweltanalytik GmbH, JENAGEOS GmbH, Jena im Auftrag des Thüringer Ministeriums für Umwelt und Landesplanung, Erfurt.

Rehder, S., Möller, A. (2005). Teil 3: Anmerkungen zur Interpretation von Regressionsanalysen mit log-transformierten Daten. In: Ad hoc AG Boden (Hrsg.) Methodenvergleich Gesamtgehalte Haupt- und Spurenelemente, BGR, Hannover.

Ruppert, H., Schmidt, F. (1987). Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherungen von Schwermetallen in Böden Bayerns. GLA-Fachberichte; 2, Bayer. Geolog. Landesamt, München.

Ruppert, H. (1991). Zur Problematik der Abschätzung anthropogener Stoffgehalte in Böden am Beispiel von Schwermetallen. GLA-Fachberichte; 6, S. 37 – 53, Bayer. Geolog. Landesamt, München.

Sachs, L. (1992). Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden. Springer Verlag, Berlin.

Utermann, J., Düwel, O., Fuchs, M., Gäbler, H.-E., Gehrt, E., Hindel, R., Schneider, J. (1999). Methodische Anforderungen an die Flächenrepräsentanz von Hintergrundwerten in Oberböden. Forschungsbericht 297 71 010, UBA-Texte 95/99, Umweltbundesamt, Berlin.

Utermann, J., Düwel, O., Gäbler, H.-E. & Hindel, R. (2000) Beziehung zwischen Totalgehalten und königswasserextrahierbaren Gehalten von Schwermetallen in Böden. - In: Rosenkranz, D., Bachmann, G., Einsele, G. & Harreß, H.-M. (Hrsg.) Bodenschutz - Ergänzbares Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaften und Grundwasser, 1600. - 36 S.; Schmidt Verlag, Berlin.

Utermann, J., Raber, B., Düwel, O., Möller, A., Siebner, Cl. (2003). Überprüfung und Fortschreibung der Vorsorgewerte nach BBodSchV. Teilvorhaben I: Ableitung flächenrepräsentativer Hintergrundwerte für anorganische Stoffe in Unterböden und Untergrund. Abschlussbericht zum UBA-F&E-Vorhaben 201 71 242, 126 pp.

Zeien, H., Brümmer, G.W. (1989). Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 59, 1, S. 505 – 510.

## Appendice1: funzioni di conversione utilizzate nel programma on line provenienti da precedenti pubblicazioni

**Tabella 5a:** equazioni di regressione per il calcolo dei “valori rilevabili con acqua regia” a percentuali totali.

Elemento	n	Outlier	equazione di regressione	r <sup>2</sup> α= 0,05	area di validità KW [mg kg <sup>-1</sup> ]	
					min	max
Fe	354	10	log Fe (HF) = 0.098 + 0.957* log Fe (KW)	1	0.8	87
Cr (RFA)	461	0	log Cr (RFA) = 0.654 + 0.8* log Cr (KW)	0.84	5	882
Cr (HF)	354	11	log Cr (HF) = 0,205 + 1,032 * log Cr (KW)	0.9	2.3	89
Co	354	22	log Co (HF) = 0,077 + 0,986 * log Co (KW)	0.98	0.3	33
Mg	354	10	log Mg (HF) = 0,095 + 0,981 * log Mg (KW)	0.98	0.16	55
Mn	354	18	log Mn (HF) = 0,204 + 0,937 * log Mn (KW)	0.99	7.2	1900
Hg	354	14	log Hg (HF) = 0,036 + 0,992 * log Hg (KW)	0.95	0.004	1.7
V	354	3	log V (HF) = 0,208 + 1,017 * log V (KW)	0.91	1.9	230

**Tabella 5b:** equazioni di regressione per il calcolo “da percentuali totali” a “valori rilevabili con acqua regia”.

Elemento	n	Outlier	equazione di regressione	r <sup>2</sup> α= 0,05	area di validità HF [mg kg <sup>-1</sup> ]	
					min	max
Fe	354	10	log Fe (KW) = -0,097 + 1,039 * log Fe (HF)	1	1.2	87
Cr (RFA)	461	0	log Cr (KW) = -0,458 + 1,05 * log Cr (RFA)	0.84	1.2	608
Cr (HF)	354	11	log Cr (KW) = -0,046 + 0,87 * log Cr (HF)	0.9	2.9	170
Co	354	22	log Co (KW) = -0,064 + 0,993 * log Co (HF)	0.98	0.46	35
Mg	354	10	log Mg (KW) = -0,092 + 1,002 * log Mg (HF)	0.98	0.19	57
Mn	354	18	log Mn (KW) = -0,197 + 1,059 * log Mn (HF)	0.99	8.1	1900
Hg	354	14	log Hg (KW) = -0,112 + 0,956 * log Hg (HF)	0.95	0.003	1.8
V	354	3	log V (KW) = -0,067 + 0,896 * log V (HF)	0.91	2.8	220

## Appendice 2: risultati delle analisi di regressione sul dataset generale per gli elementi Cd, Cu, Ni, Pb e Zn.

### Risultati delle analisi di regressione sul dataset generale per gli elementi Cd, Cu, Ni, Pb e Zn

