

RAPPORTI TECNICI

DEL SERVIZIO GEOLOGICO SISMICO E DEI SUOLI

2021



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

Responsabile di progetto:

Nazaria Marchi - Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli - Regione Emilia-Romagna
nazaria.marchi@regione.emilia-romagna.it

Testi ed elaborazione dati:

Nazaria Marchi, Alessandra Aprea

Analisi di laboratorio e consulenza sulle metodiche analitiche:

Laboratorio analisi multisito ARPAE di Ravenna

In copertina:

foto: Patrick Fore (<https://unsplash.com/photos/miAcjhLaWPQ>)

Immagine coordinata:

Scappini Simonetta - Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli - 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>

Disclaimer (...)

In memoria di Laura Billi

Sommario

I. Scopo della pubblicazione	2
II. Introduzione	2
III. Inquadramento normativo.....	4
IV. Materiali e metodi	5
V. Il contenuto in metalli dei suoli emiliano-romagnoli di pianura	8
V.I Biodisponibilità verso le piante	12
V.I.I Descrizione statistica dei dati	12
V.I.II Analisi per metalli.....	19
V.I.III Correlazioni	22
V.I.IV Fattori di influenza: pH.....	32
V.I.V Uso del suolo	36
V.II Conclusioni.....	37
V.III Sicurezza alimentare: confronto con i limiti della normativa tedesca	37
Norme e atti	40
Documenti.....	40
Appendice.....	43
Biodisponibilità potenziale: risultati analisi DTPA	43

Biodisponibilità effettiva verso le piante: risultati analisi in nitrato di ammonio (NH_4NO_3)

I. 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 geochimica portato avanti dal SGSS 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 funzione del tipo di suoli e del loro uso senza entrare nel merito dei processi chimici al loro interno: esso è basato sullo standard ISO17402:2008 per quanto riguarda le definizioni e la scelta dei metodi analitici in relazione alle diverse funzioni del suolo, sullo standard ISO 19258:2005 per quanto riguarda la definizione dei contenuti di metalli nei suoli. Quest'ultimo è stato anche lo standard di riferimento per la cartografia regionale.

II. Introduzione

Come è ormai noto i suoli svolgono nell'ambiente importanti funzioni quali: la 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 contengono naturalmente metalli pesanti in quantità variabili a cui si aggiunge nello strato più superficiale (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.

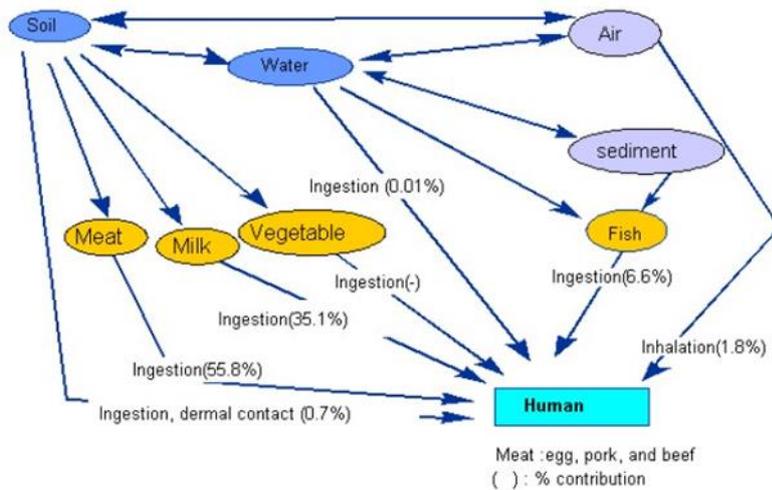
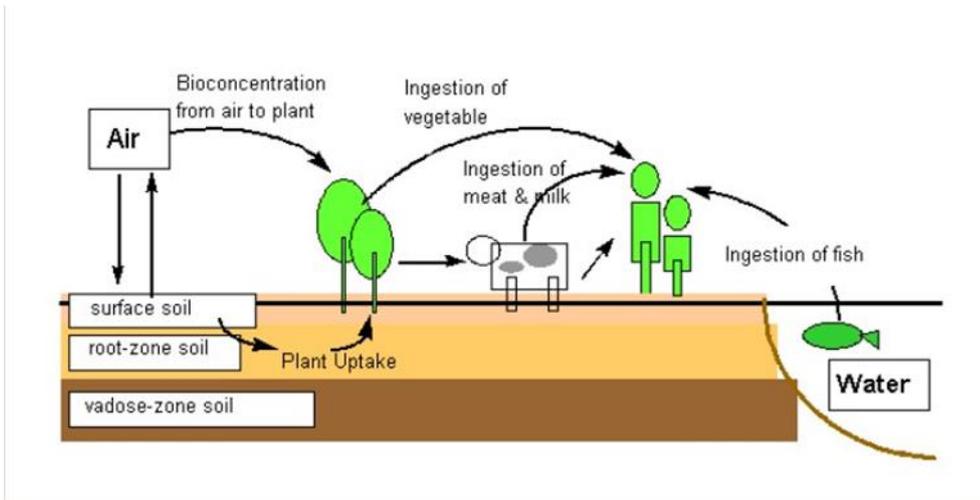


Figura1 sopra: Il contributo del suolo come fonte di contaminazione. Sotto: interazione suolo-alimentazione. (Bratti, Colacci, RemTech, 2008).

Diventa quindi importante non solo conoscere quanto metallo è contenuto nel suolo ma anche quanto può essere asportato dal fenomeno di adsorbimento radicale perché questa frazione effettivamente **biodisponibile** verso le piante 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.

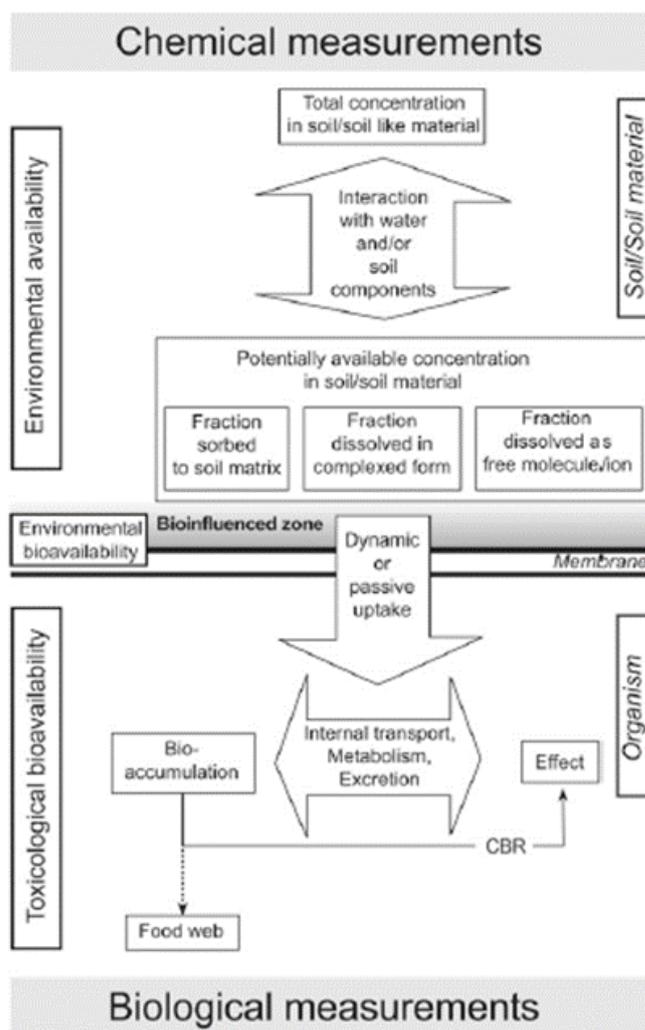


Figura 2. Schema concettuale del passaggio dalla concentrazione totale dei metalli agli effetti sugli organismi ISO 17042:2008.

III. Inquadramento normativo

I metalli in forma biodisponibile non sono contemplati in termini di valore-limite dalla normativa italiana, i dati di biodisponibilità sono stati finora utilizzati solo 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 sono 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); nella norma tedesca in particolare 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 biodisponibili nel suolo e i relativi contenuti nelle colture (Teryze K.,1998).

IV. Materiali e metodi

Sono stati analizzati con il nitrato di ammonio (metodo DIN ISO 19730:2009) 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) (Figura 4).

Tale metodo prevede per ogni metallo dei limiti di Quantificazione (di seguito indicato come LOQ) che vengono riportati nella Tabella 1:

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

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 tutti i metalli:

Metallo	N. campioni con valori < LOQ	% sul totale
Arsenico	115/322	35%
Cromo	309/342	90%
Nichel	6/342	1%
Rame	3/342	0,8%
Piombo	338/342	98%
Stagno	342/342	100%
Zinco	243/342	71%

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

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 geochimiche ([Unità Genetica 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 .

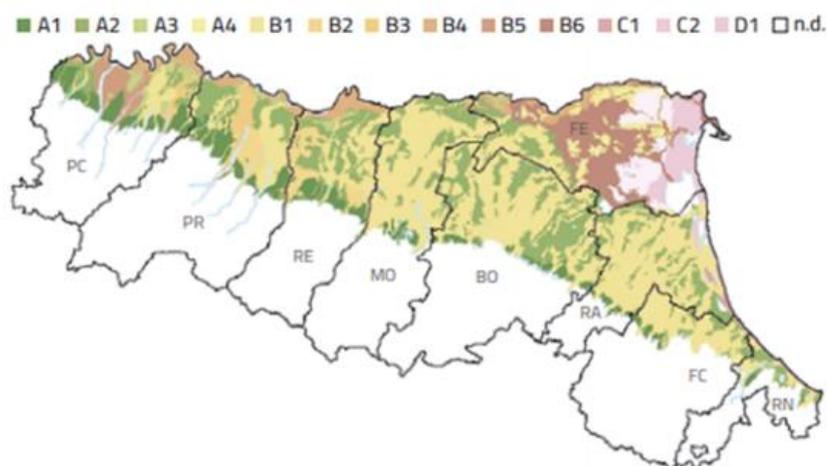
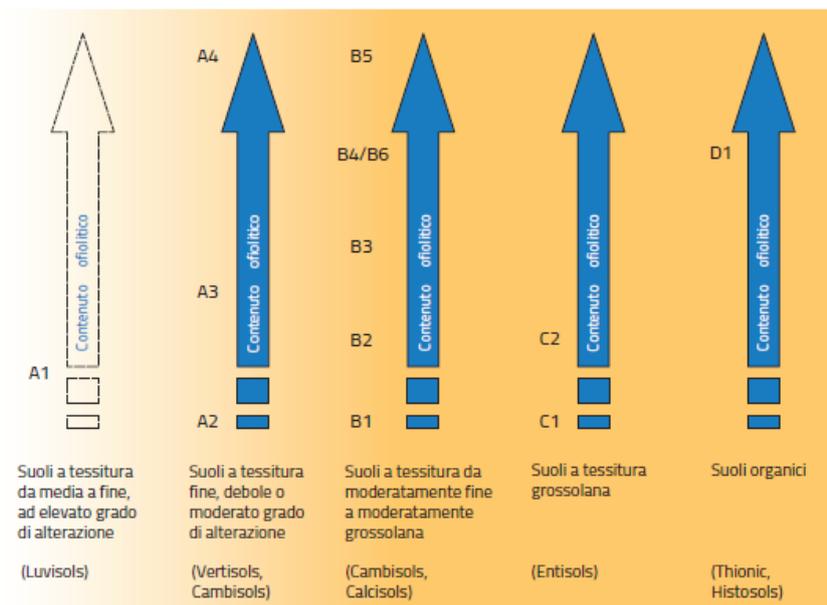


Figura 3. In alto schema concettuale delle Unità Genetiche funzionali: le lettere indicano la tessitura, i numeri crescenti l'entità del contributo ofiolitico. I suoli dell'UGF A1 sono gli unici ad elevato grado di alterazione. In basso distribuzione geografica delle UGF nella pianura emiliano-romagnola in base alla carta dei suoli a scala 1:50.000.

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 4).

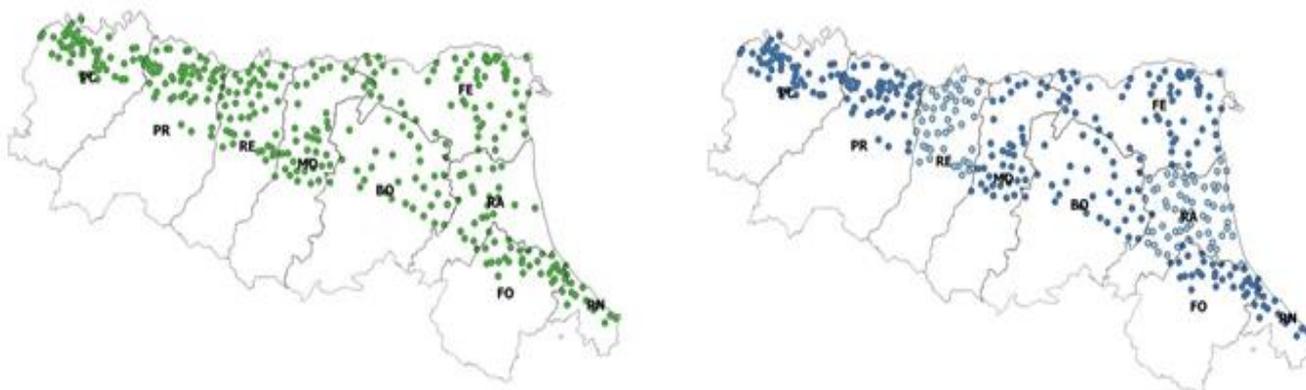


Figura 4. Siti di campionamento i cui campioni sono stati oggetto di analisi di biodisponibilità con l'estrazione in NH_4NO_3 (sx) e cessione in acqua (dx) nel periodo 2013-2020. In blu scuro siti di campionamento con cessione in acqua metodo UNI EN 12457-2: 2004 NON modificato (rapporto liquido/solido di 10l/kg), in azzurro siti di campionamento in cui è stato utilizzato il metodo modificato (rapporto liquido -solido di 2,5 l/kg)

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

Dal 2005 la Regione Emilia-Romagna, in ottemperanza alla normativa ambientale di vari settori (fanghi reflui, siti contaminati, TRS), 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 dei metalli pesanti nei suoli della pianura a scala 1:250.000*" 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 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 nella pianura emiliano-romagnola i sei metalli oggetto del presente studio nei suoli -As, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn-, si possono 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), quelli dove **prevale la componente antropica** come rame, stagno e piombo (Marchi N., Ungaro F. 2019) e quelli dove è più complesso discriminarle come arsenico e zinco.

Per il **rame** la fonte principale sono i reflui zootecnici che risultano arricchiti di questo metallo contenuto negli integratori alimentari per i suini (Bonazzi et al 1994) e i 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).

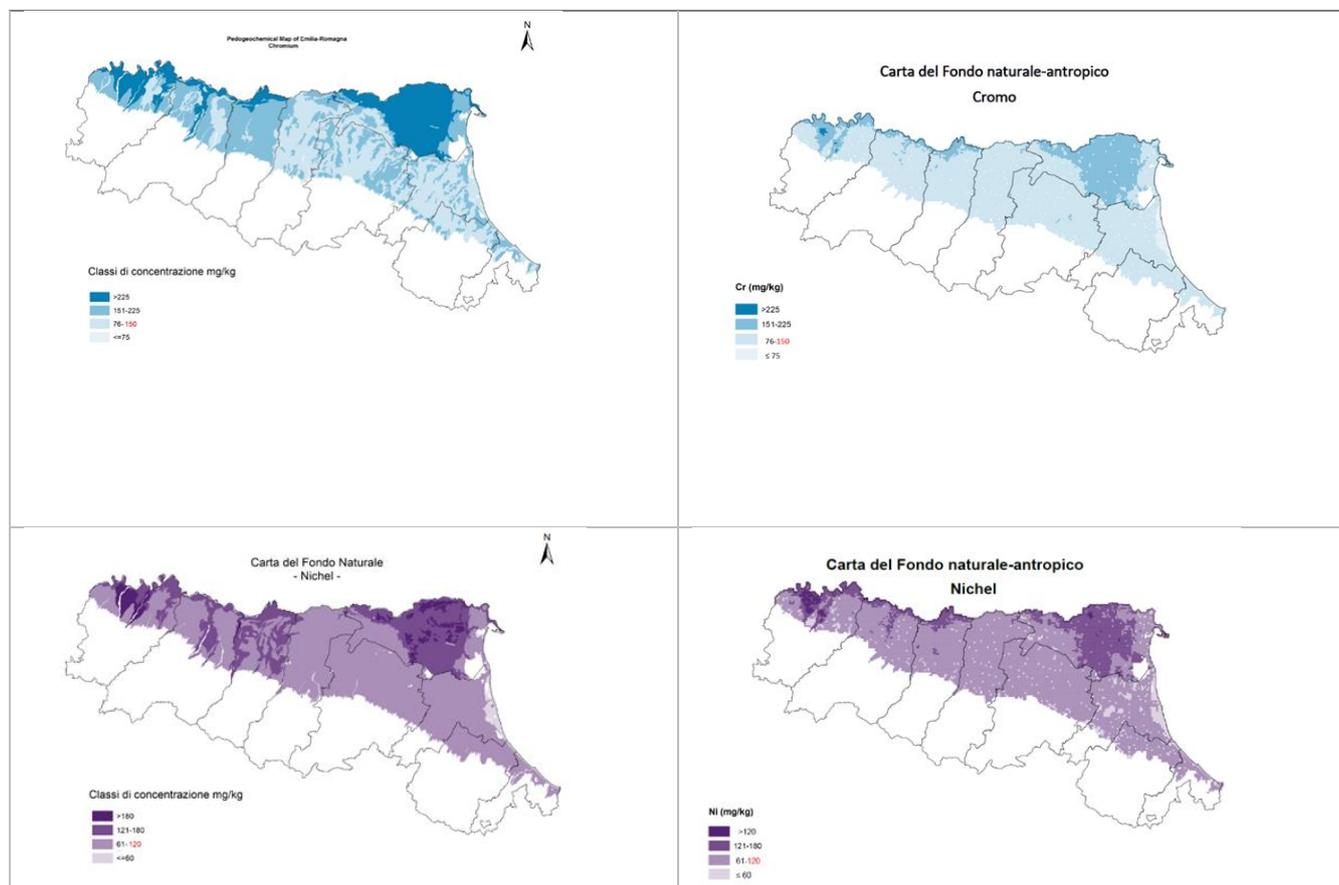
Lo **stagno** è legato alla gestione ed in particolare all'uso degli organostannici come fitosanitari per le barbabietole da zucchero, dei quali i suoli conservano memoria nonostante essi siano stati banditi diversi anni fa; va ricordato che ad oggi lo stagno non è più oggetto di valori limite nella 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 Regioni in Italia e in Europa 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 la 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, sul margine appenninico, nella piana a meandri e nella zona tra Bologna e Ravenna storicamente vocata alla frutticoltura.



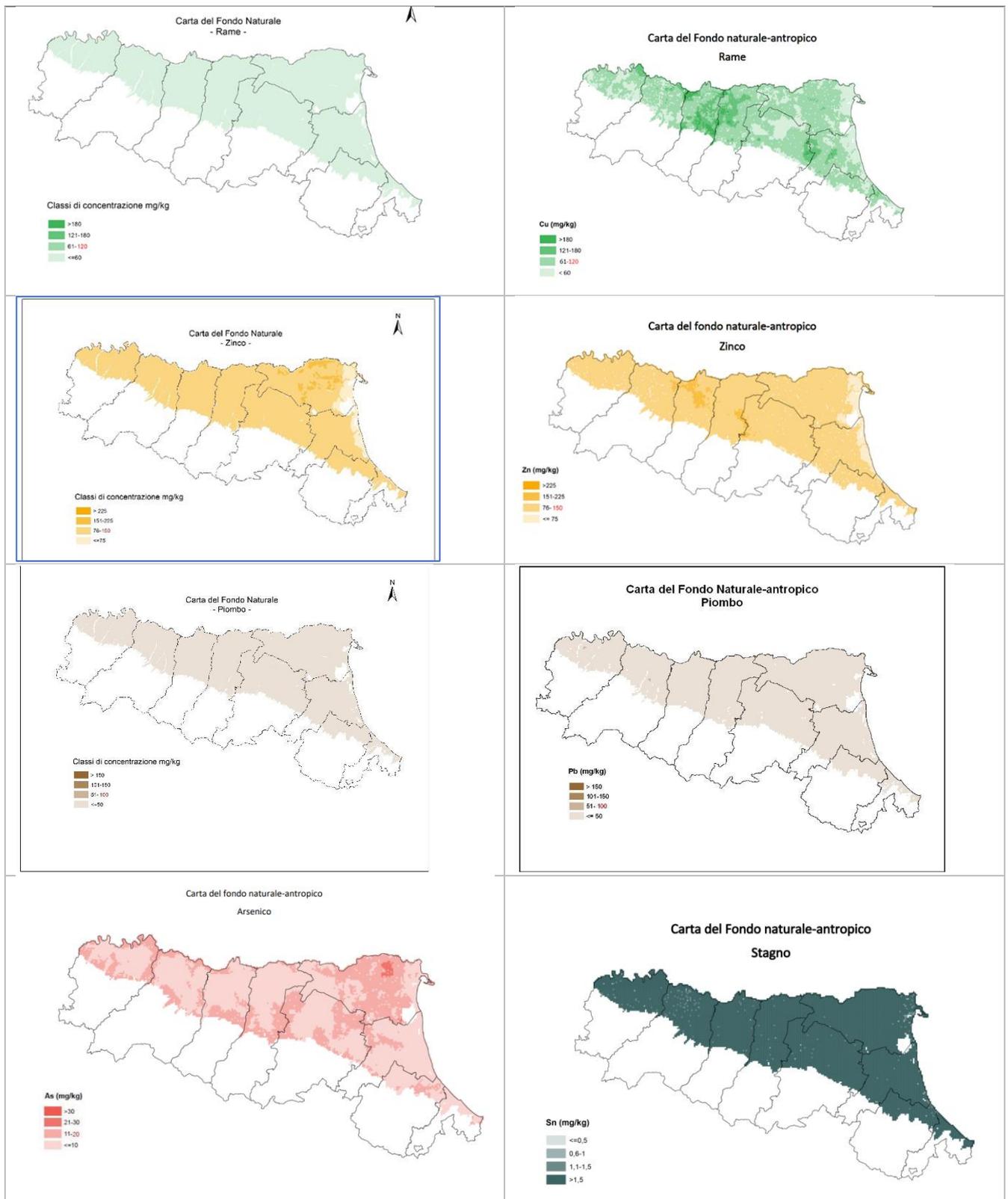


Figura 5. Carte del Fondo naturale e naturale-antropico di As, Cr Cu, Ni Pb, Sn e Zn. Marchi et al, 2016, Marchi e Ungaro 2019.

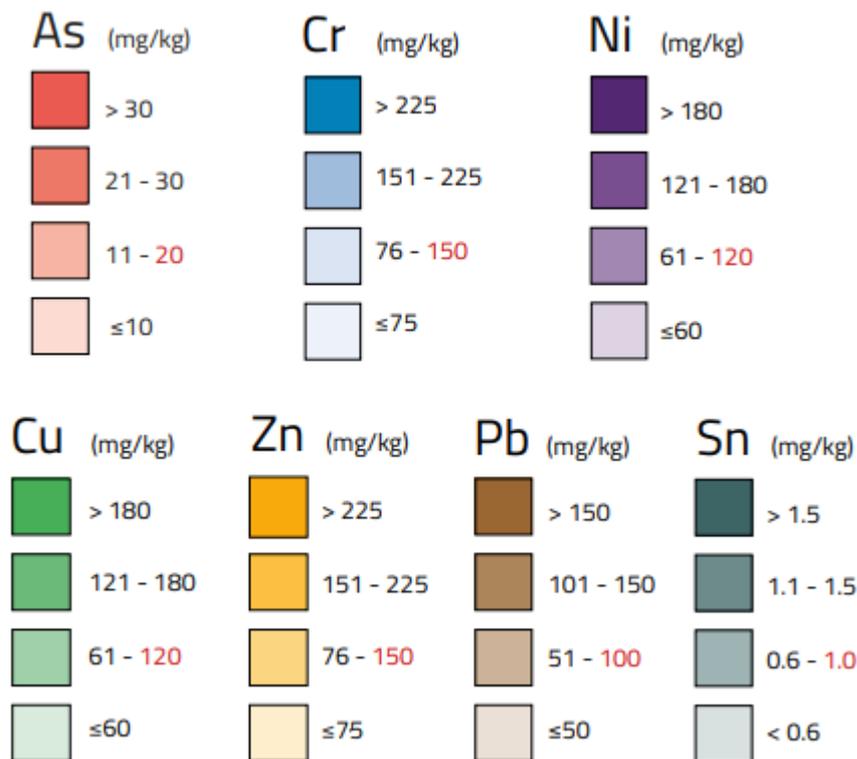


Tabella 3. Schema di legenda per le “Carte del Fondo Naturale” e le “Carte del fondo naturale-antropico”. In rosso sono indicati, come riferimento, i limiti di legge per ogni metallo. Le classi della legenda delle carte sono classi di concentrazione basate sul valore limite per le aree verdi residenziali 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.

V.I Biodisponibilità verso le piante

Lo standard ISO 17042:2008 individua il metodo di analisi in nitrato di ammonio, come un metodo idoneo alla valutazione della biodisponibilità effettiva verso gli organismi del suolo e le radici delle piante in quanto rappresenta la forma del metallo che può essere scambiata con le superfici del suolo mobilizzandosi 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. 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.

V.I.I Descrizione statistica dei dati

I dati suddivisi per UGF sono stati trattati statisticamente tramite il programma R.

Nella Tabella 4 è riportato un riassunto dei principali indicatori statistici applicati al dataset utilizzato che si possono sintetizzare come segue

- vi sono potenziali outlier principalmente per rame e zinco;
- il rame risulta essere il metallo maggiormente biodisponibile. 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 (**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 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

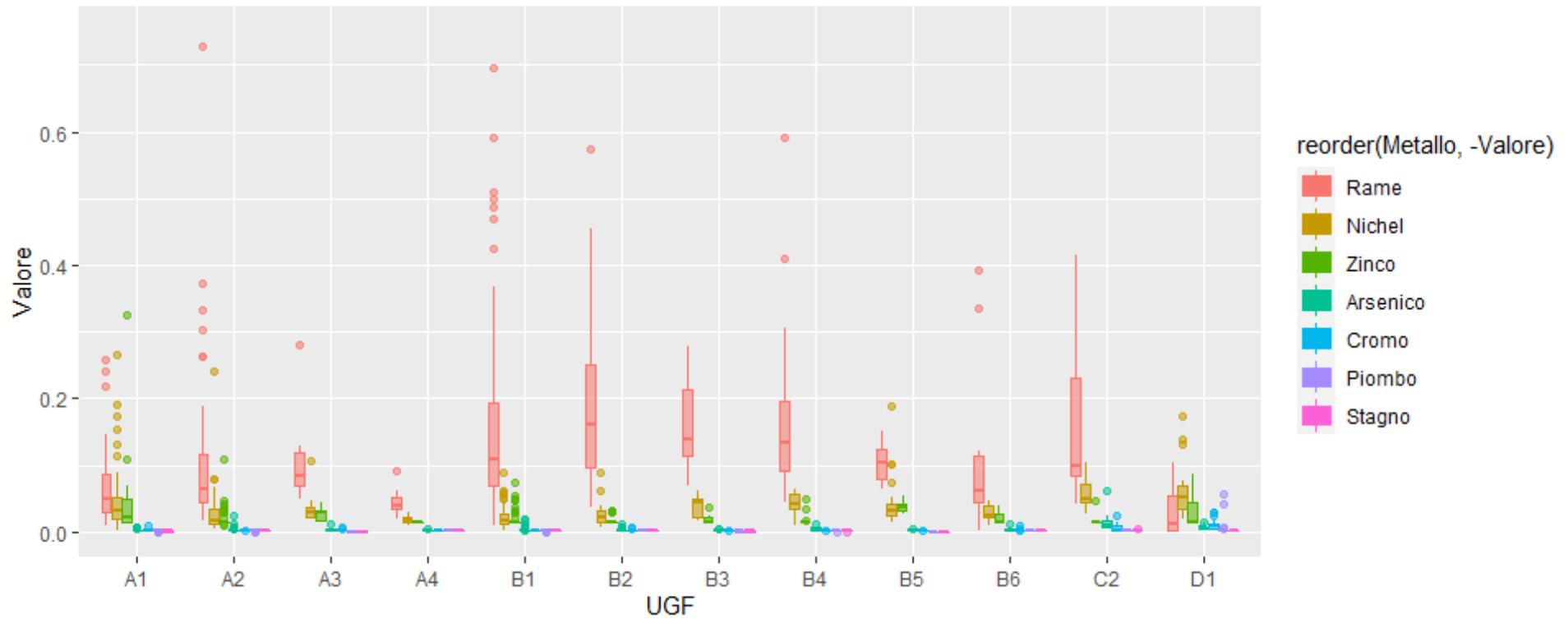


Figura 6. Box-plot dei dati relativi alle UGF: **rame, nichel e zinco** si confermano come i metalli maggiormente biodisponibili verso le piante tranne nel caso della UGF D1 (suoli torbosi dell'antico delta) e mostrano potenziali outlier in molte UGF,.

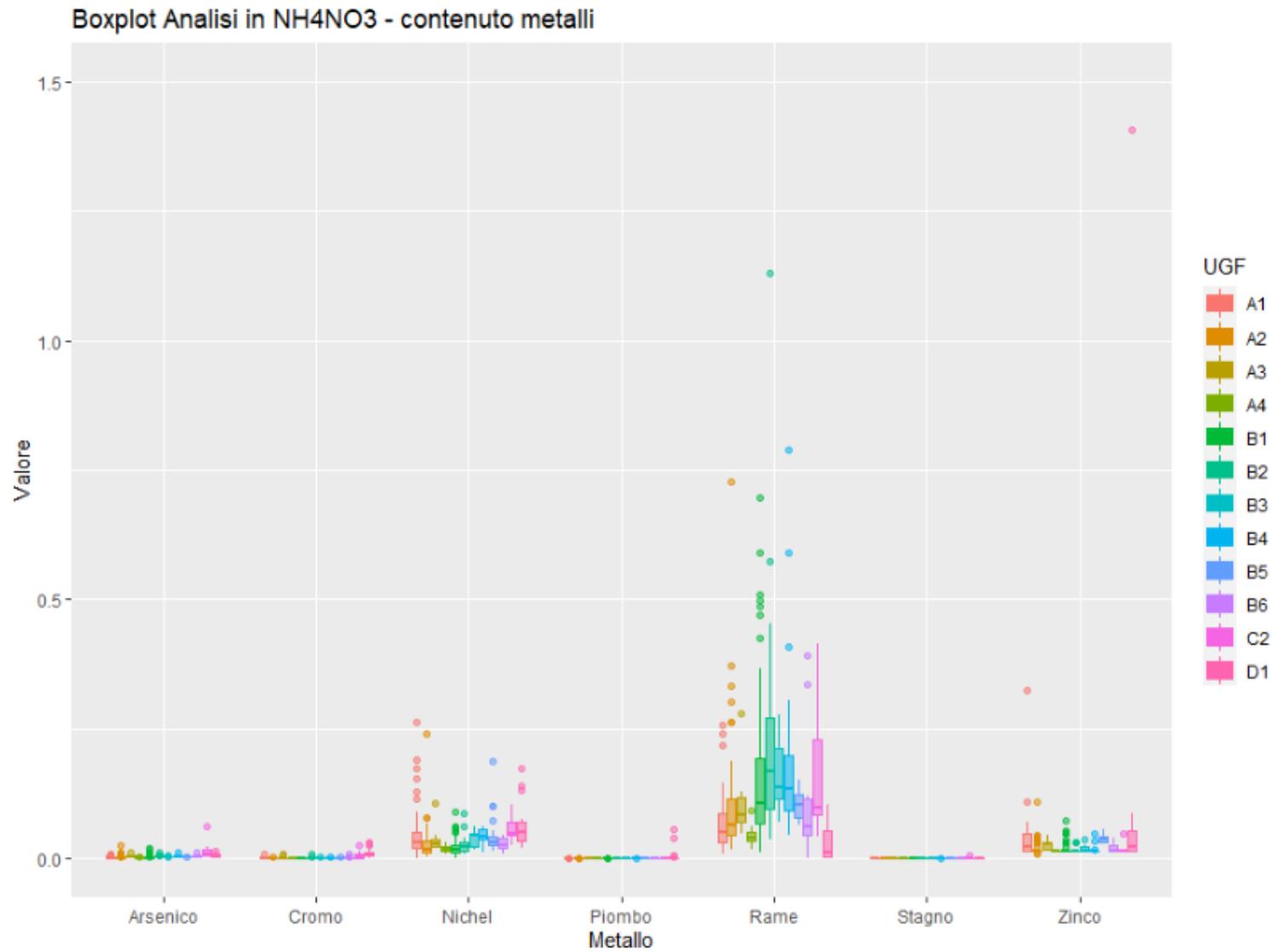


Figura 7. Box-plot dei dati relativi alle UGF accorpate per singolo metallo: **rame, nichel e zinco** si confermano come i metalli maggiormente biodisponibili verso le piante e mostrano potenziali outlier in molte UGF.

La prima domanda che istintivamente ci si pone è quale siano le relazioni tra il contenuto biodisponibile e quello pseudo totale e per rispondere sono stati messi in relazione i valori mediani di contenuto in acqua regia con quelli in nitrato di ammonio per ogni UGF contenuti in Tabella 5 e Figura 8 attraverso la percentuale di estrazione sul valore medio di contenuto pseudo totale (Tabella 6 e Figura 9) lasciando la correlazione attraverso diagrammi binari ad una fase successiva di analisi per associazioni di metalli.

Dalle tabelle ed i grafici si evince che il 99% delle estrazioni percentuali sono inferiori allo 0.5% con diversi ordini di grandezza di differenza in termini di valore assoluto: solo rame e arsenico superano questa soglia e ciò è dovuto al fatto che, 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.

Il Rame si conferma essere il metallo più biodisponibile in funzione del suo quantitativo pseudo totale con un ordine di grandezza maggiore rispetto agli altri metalli.

Lo Stagno risulta avere la seconda percentuale di cessione maggiore dopo il rame (ad esclusione delle UGF A1, C2 e D1 per i quali vi è prima il Nichel), a differenza di quanto riscontrato in termini assoluti ma il dato è fortemente condizionato dalla numerosità dei dati < al LoQ); a seguire troviamo il Nichel poi Zinco ed Arsenico infine con un ordine di grandezza ancora inferiore Piombo e Cromo. Come si può vedere nel grafico, sebbene i metalli maggiormente presenti nei suoli siano Cromo, Zinco e Nichel, in termini di biodisponibilità verso le piante l'ordine si inverte e la loro biodisponibilità non è comunque correlata al quantitativo presente.

Ragionando in termini di UGF si notano delle peculiarità:

- I suoli delle UGF A1 (suoli antichi del margine appenninico), A3 (suoli fini di provenienza padana o ofiolitica), C2 (suoli grossolani della costa) e D1 (suoli torbosi dell'antico delta) sono quelli che presentano valori percentuali estratti maggiori in termini di mediana.
- I suoli delle UGF di tipologia B (suoli moderatamente grossolani dei dossi e delle conoidi a vario contenuto ofiolitico) presentano percentuali di cessione per tutti i metalli confrontabili.

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
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	8.0792	117.2708	89.2000	19.9667	44.5667	2.0896	86.3250

Analisi in Nitrato di Ammonio							
Mediana per Metallo per UGF							
	Metallo						
	Arsenico	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Zinco
Nitrato							
A1	0.0020	0.0015	0.0309	0.0015	0.0499	0.0010	0.0221
A2	0.0015	0.0015	0.0162	0.0015	0.0640	0.0010	0.0150
A3	0.0032	0.0015	0.0297	0.0005	0.0852	0.0005	0.0291
A4	0.0023	0.0015	0.0163	0.0015	0.0392	0.0010	0.0150
B1	0.0015	0.0015	0.0170	0.0015	0.1079	0.0010	0.0150
B2	0.0020	0.0015	0.0230	0.0015	0.1670	0.0010	0.0150
B3	0.0022	0.0015	0.0447	0.0015	0.1385	0.0010	0.0150
B4	0.0036	0.0015	0.0415	0.0015	0.1359	0.0010	0.0150
B5	0.0023	0.0015	0.0313	0.0005	0.1043	0.0005	0.0369
B6	0.0034	0.0015	0.0256	0.0015	0.0627	0.0010	0.0150
C2	0.0085	0.0030	0.0485	0.0015	0.1135	0.0010	0.0150
D1	0.0060	0.0090	0.0530	0.0015	0.0130	0.0010	0.0303
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 /kg_{ss} per Unità Genetico Funzionale ; dx) contenuto biodisponibile (NH₄NO₃) **mediana** in mg /kg_{ss} per Unità Genetico Funzionale a sinistra.

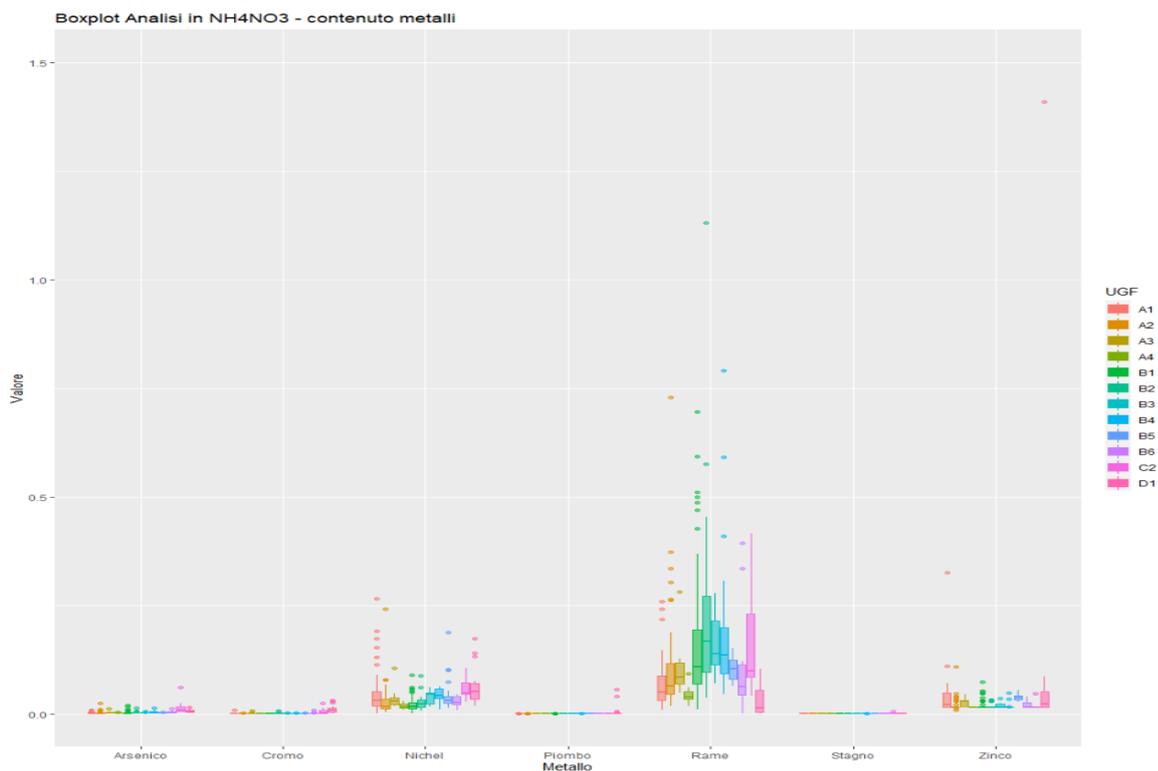
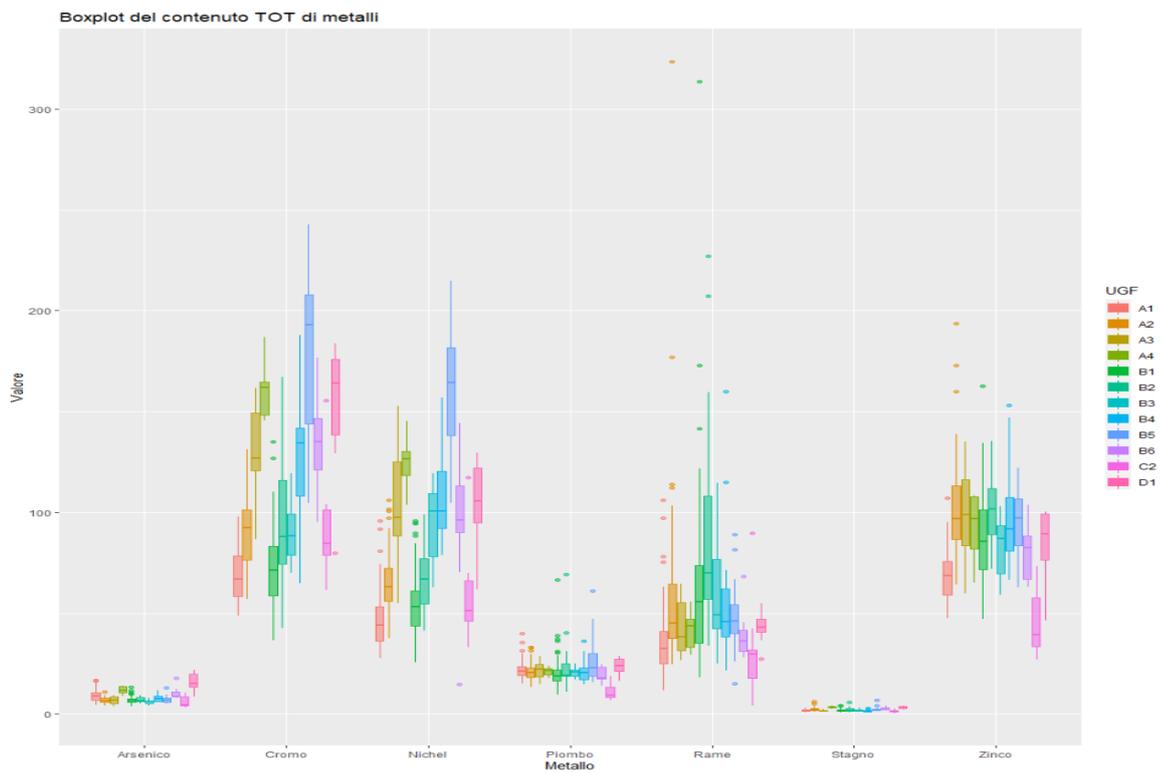


Figura 8a) rappresentazione del contenuto pseudo totale -mediana- sotto forma di box-plot dei metalli per UGF; 8b) rappresentazione del contenuto biodisponibile -mediana- sotto forma di box-plot dei metalli per UGF. Zinco nichel e rame, sono i metalli maggiormente biodisponibili in ordine di contenuto crescente mentre i tre principali metalli in quantità totale in ordine di contenuto crescente sono zinco, nichel e cromo .

	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	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

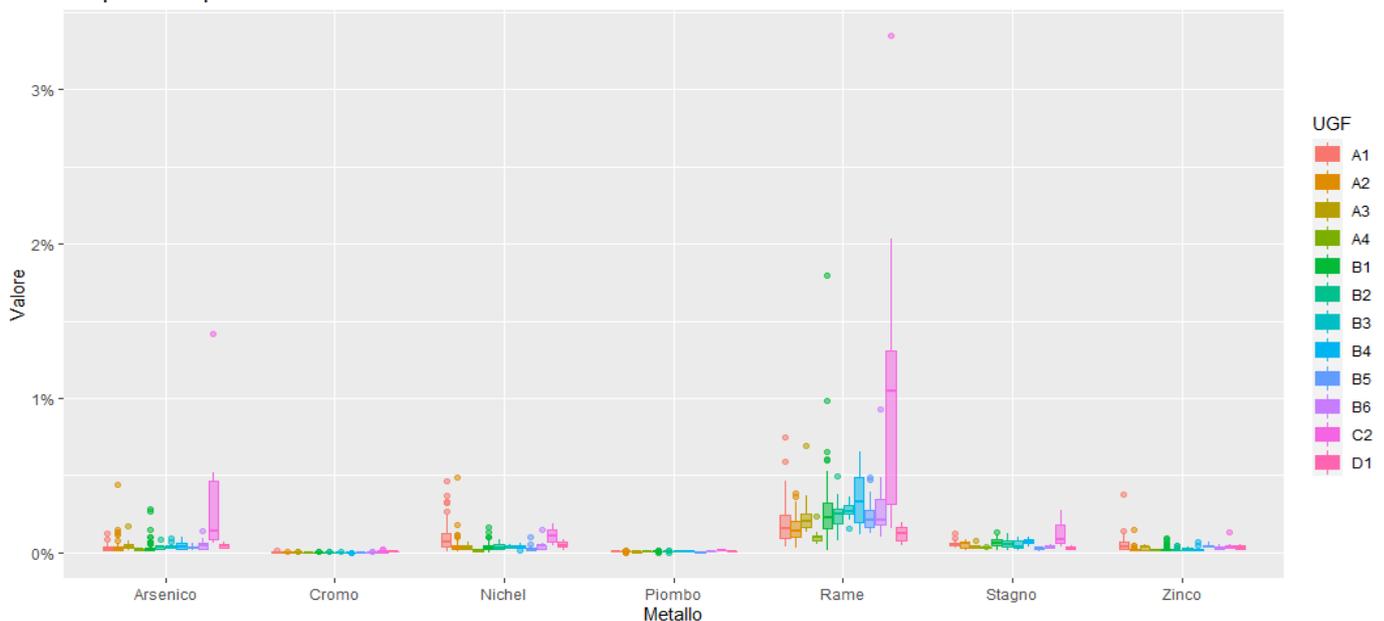


Figura 9. Percentuale media di estrazione con il nitrato di ammonio rispetto al contenuto medio totale.

V.I.II 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 fanghi di depurazione.

La Figura 10 riassume i risultati relativi a questi due metalli che si possono così sintetizzare ponendo a R2 pari a 0,7/0,8 il valore di "buona 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. Il CROMO presenta valori prevalentemente al di sotto del LOQ per cui mostra sostanzialmente una immobilità salvo nelle UGF C2 (suoli grossolani della costa) e D1 (suoli torbosi dell'antico delta), mentre il NICHEL presenta una maggiore biodisponibilità con valori che mai scendono al di sotto del LOQ e che a parità di tessitura aumentano all'aumentare del contenuto ofiolitico (A3,A4 e B3-B6). L'UGF B3 è l'unica con un buon grado di correlazione 0,8.

Correlazione quantità estratta in nitrato di ammonio in funzione del contenuto pseudototale

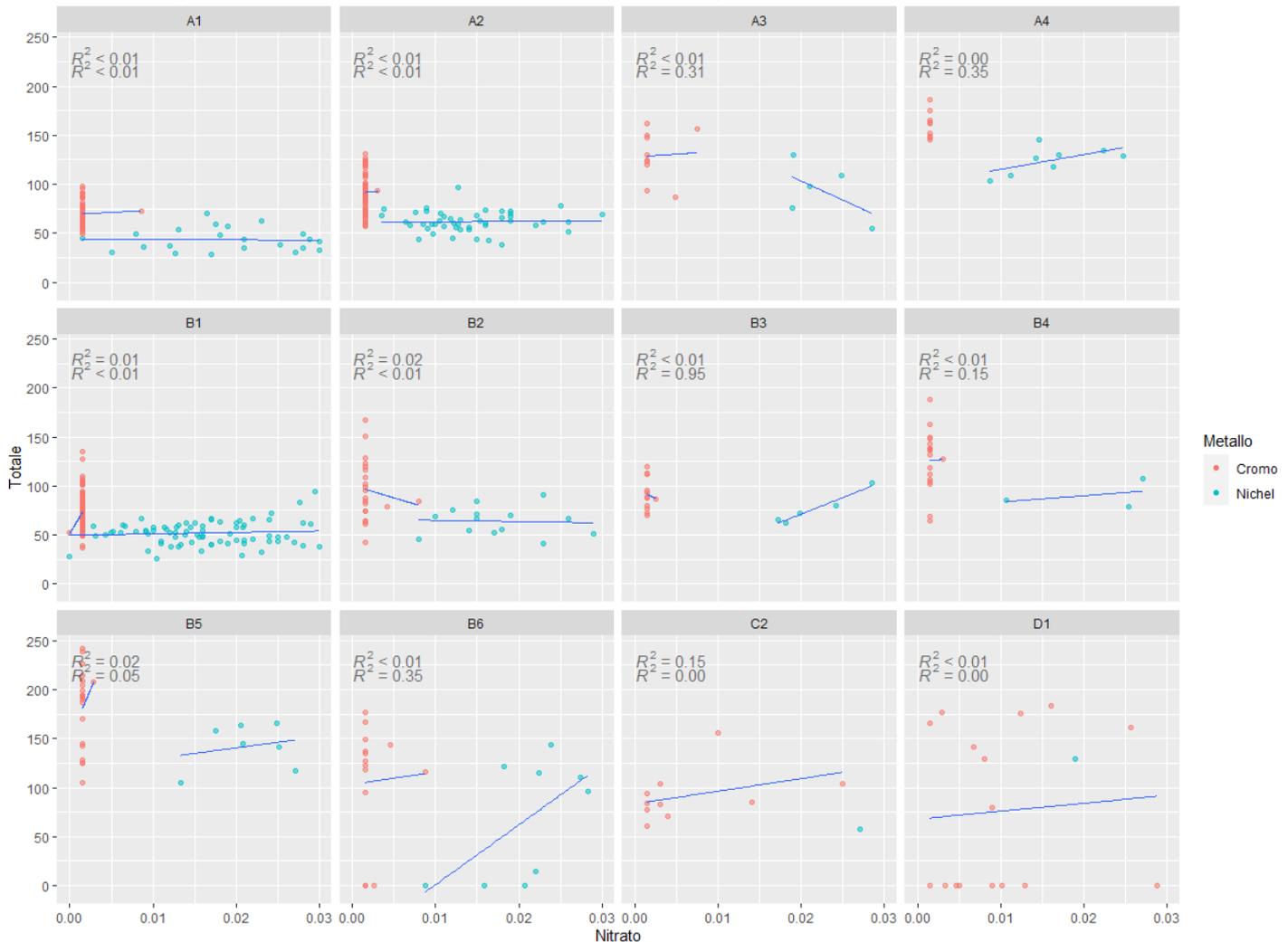


Figura 10. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per Cr e Ni suddiviso per UGF

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 11 riassume i risultati relativi a questi due metalli. Vista la moderata o scarsa numerosità dei dati per alcune UGF il range di accettabilità della correlazione è stato posto a valori di R^2 compresi tra 0,7 e 0,8: alla luce di questo presupposto la frazione del **rame** biodisponibile verso le piante presenta una buona correlazione con il contenuto pseudo totale in molte UGF (A2, B2, B3, B4, B6, C2, D1) mentre nelle UGF B5 A3 e A4 la correlazione è inferiore. In termini di contenuto biodisponibile il rame presenta i valori più alti.

Il contenuto biodisponibile dello **zinco** non appare correlato con il contenuto pseudo totale e i valori di estrazione sono prevalentemente al di sotto del LOQ per cui mostra una sostanziale immobilità.

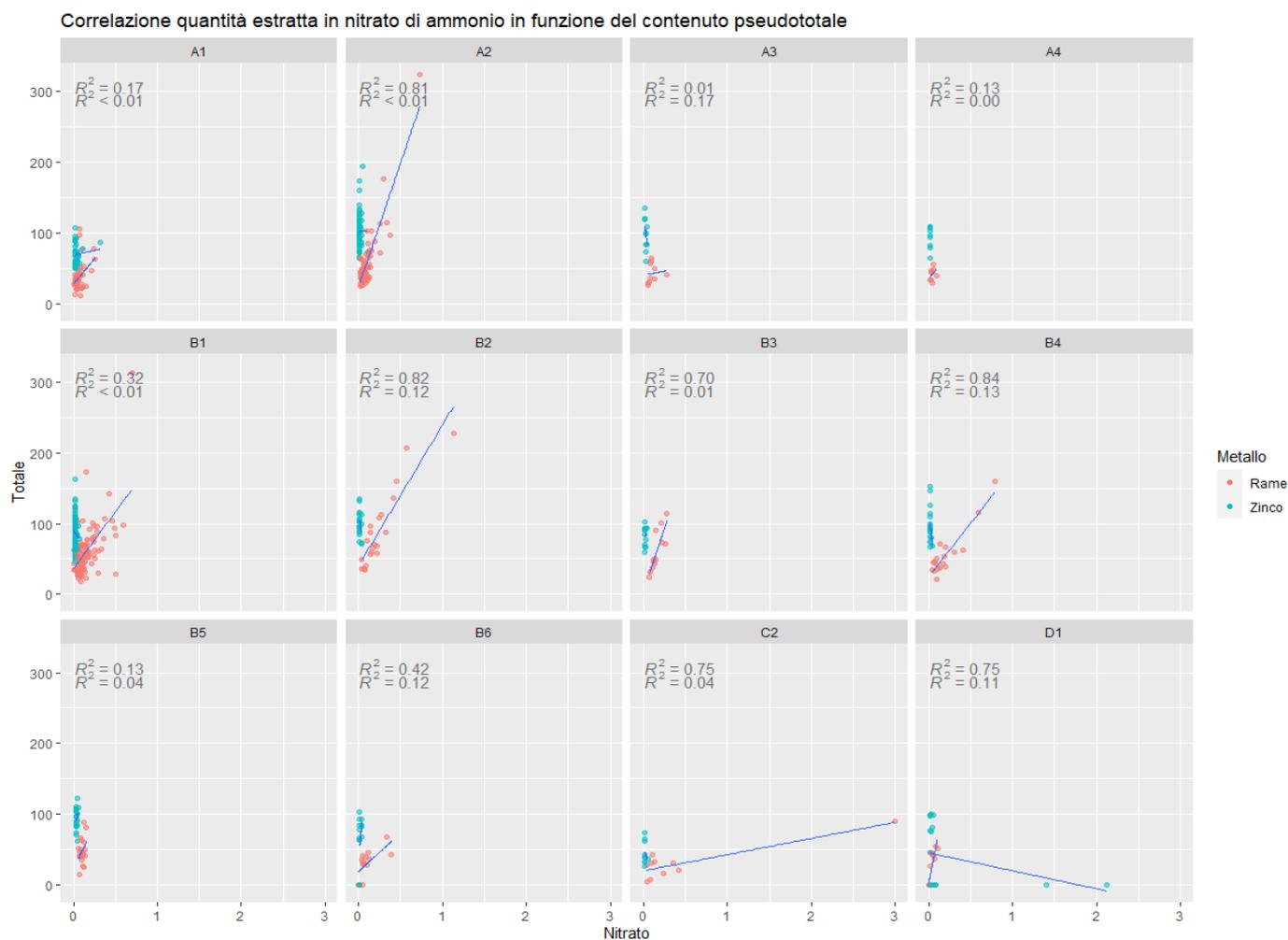


Figura 11. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per Cu e Zn suddiviso per UGF

Arsenico, piombo e stagno

Come detto in precedenza questi tre metalli hanno un'origine prevalentemente antropica anche se per l'arsenico si può fare un discorso analogo allo zinco in quanto la componente naturale in alcune aree c'è ed è in questo caso legata alle condizioni chimico fisiche del suolo (potenziale redox, pH) e non alla natura mineralogica del *parent material*. Nella nostra regione, quindi, non è sempre facile valutare il peso della componente antropica.

La Figura 12 riassume i risultati relativi a questi tre metalli. Vista la moderata o scarsa numerosità dei dati per alcune UGF il range di accettabilità della correlazione è stato posto a valori di R^2 compresi tra 0,7 e 0,8: 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 in termini di valori, ma non vi sono particolari differenze tra le diverse UGF.

I valori di **stagno** e **piombo** sono prevalentemente al di sotto del LOQ per cui mostrano una sostanziale immobilità.

Correlazione quantità estratta in nitrato di ammonio in funzione del contenuto pseudototale

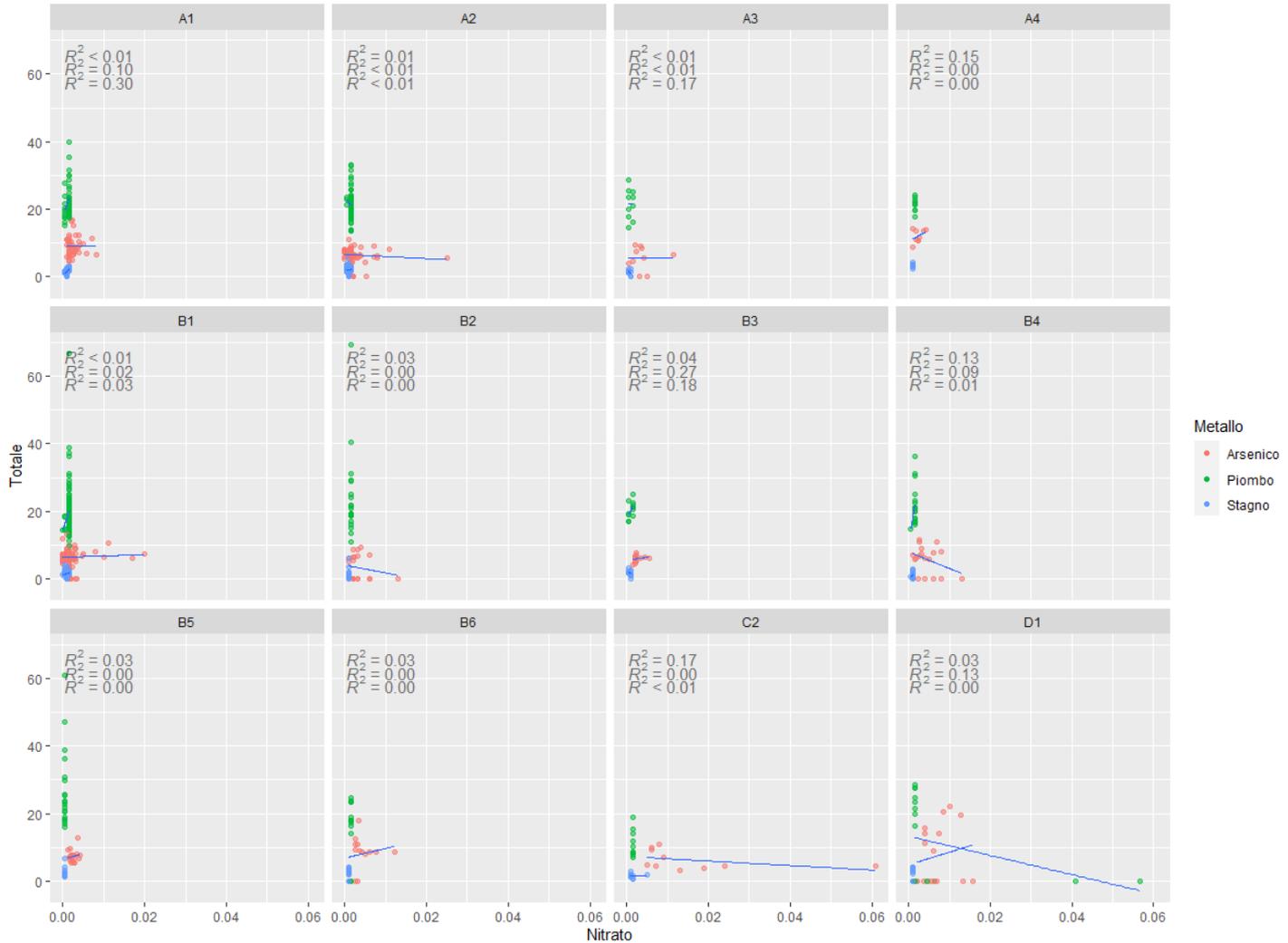


Figura 12. Scatterplot del contenuto pseudo totale e di quello biodisponibile per le piante per As e Pb e Sn suddiviso per UGF

V.I.III Correlazioni

Per le correlazioni sono stati analizzati tutti i dati senza suddivisione per UGF mettendo in relazione il contenuto pseudo totale e quello biodisponibile rilevato con il metodo in Nitrato di ammonio, (Figura 13).

Si rilevano 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.

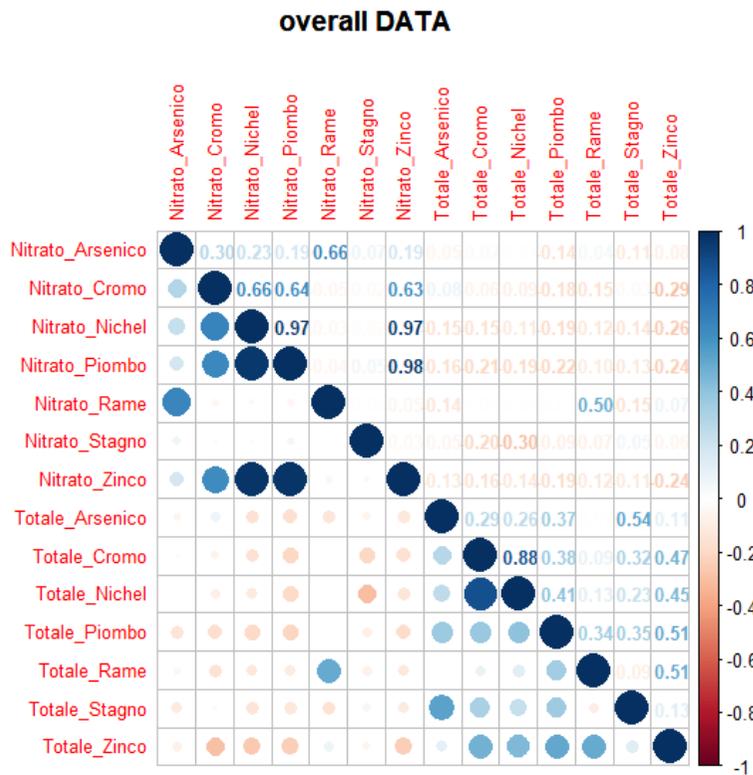
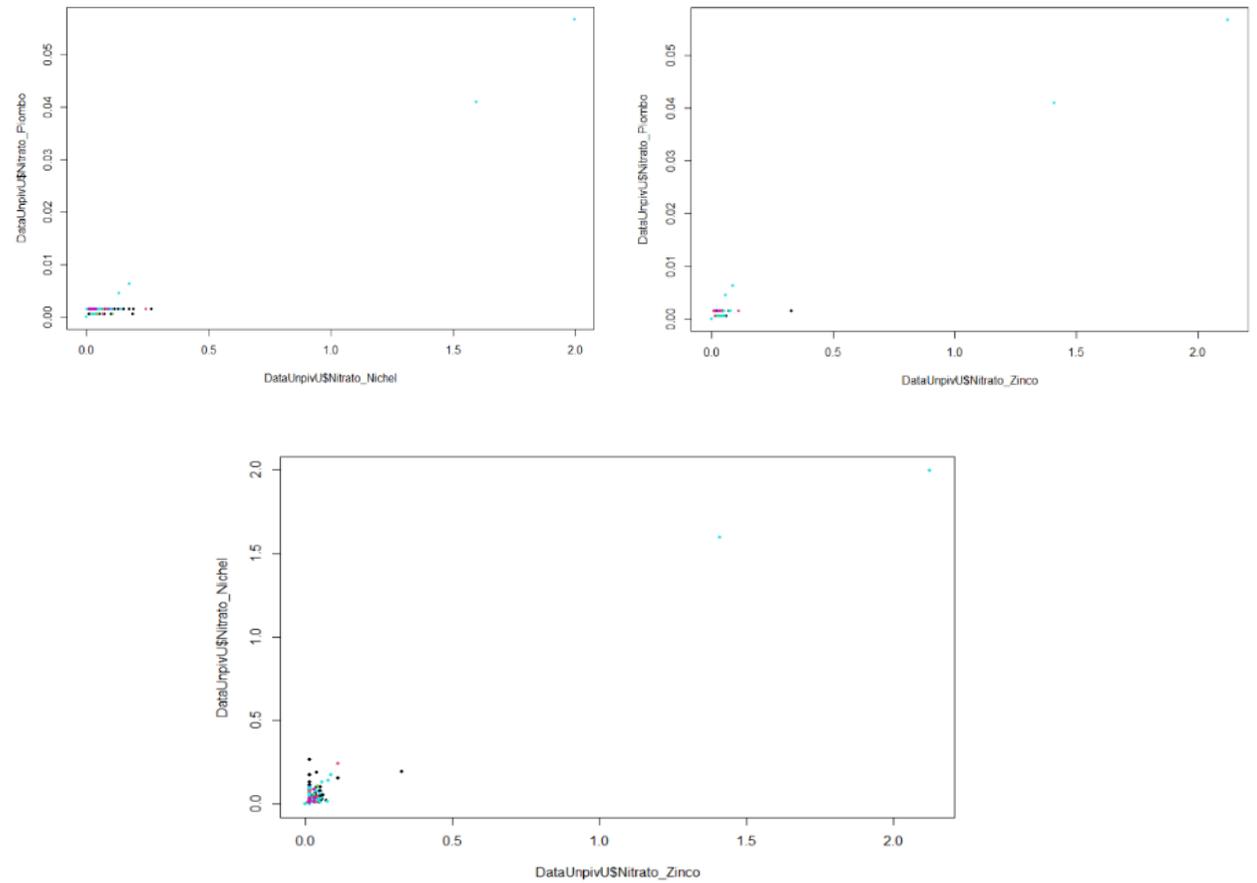


Figura 13a). Matrice di correlazione tra i dati complessivi



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



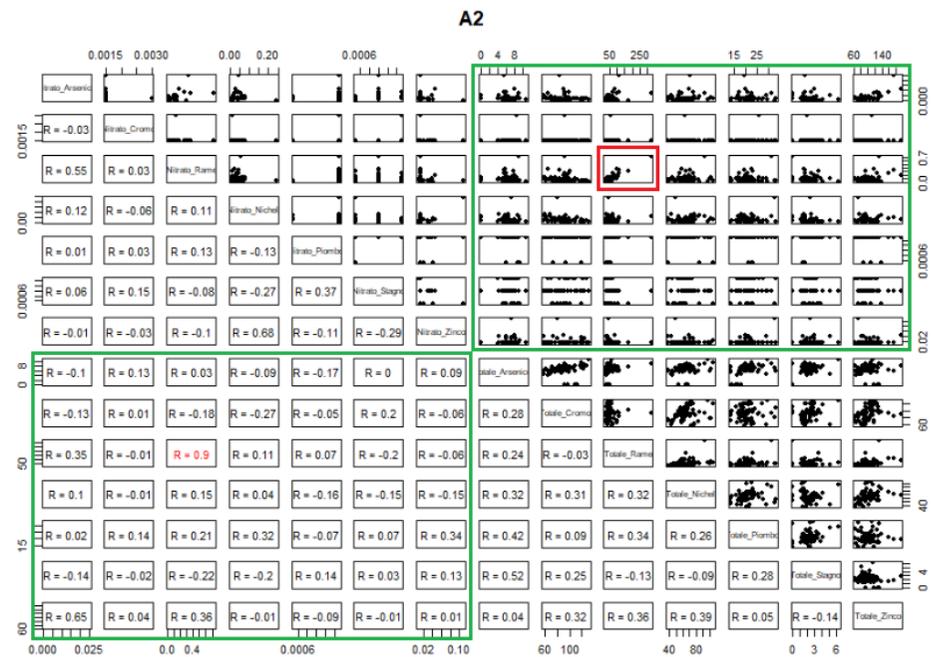
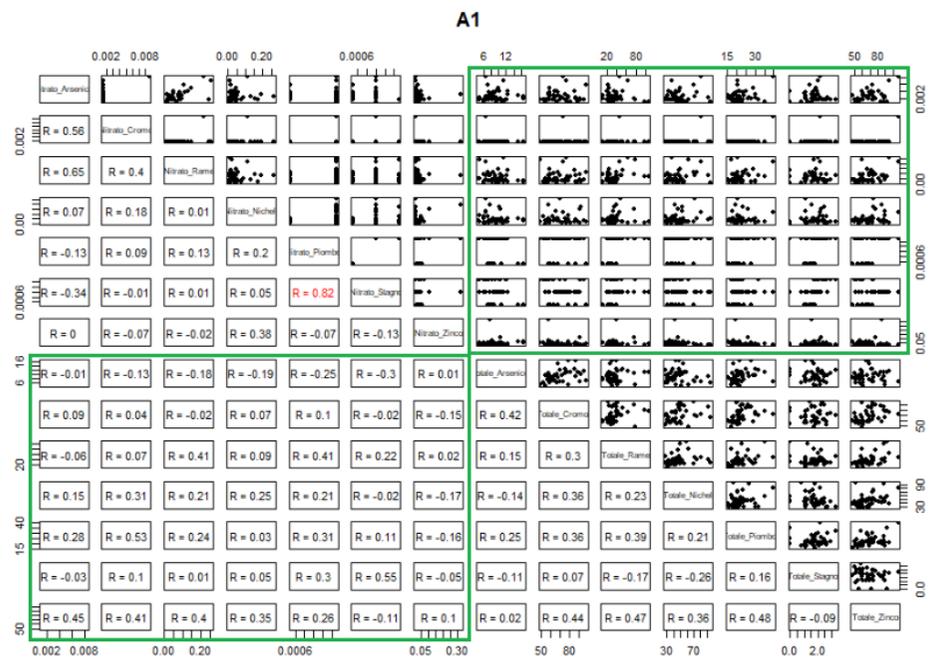
Figura 14. Matrice di correlazione con scatterplot di tutti i dati. Nel riquadro verde sono contenuti i coefficienti di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli.

Identificando 0,8 (oppure -0,8) come coefficiente di correlazione significativo, non si rilevano correlazioni significative (coeff di correlazione > 0.8) per nessuno dei metalli (box verde in figura 13), si è scelto quindi di analizzare le correlazioni esistenti suddividendo i suoli per tipologia ed analizzando la distribuzione dei dati.

UGF A1, A2, A3, A4

Questo gruppo di UGF che comprende suoli fini a vario contenuto ofiolitico (A2, A3, A4) e suoli antichi (A1). 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. Nelle UGF A3 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 (aumentando il quantitativo estratto di Rame si estrae un quantitativo maggiore anche di Arsenico e Nichel ecc..).



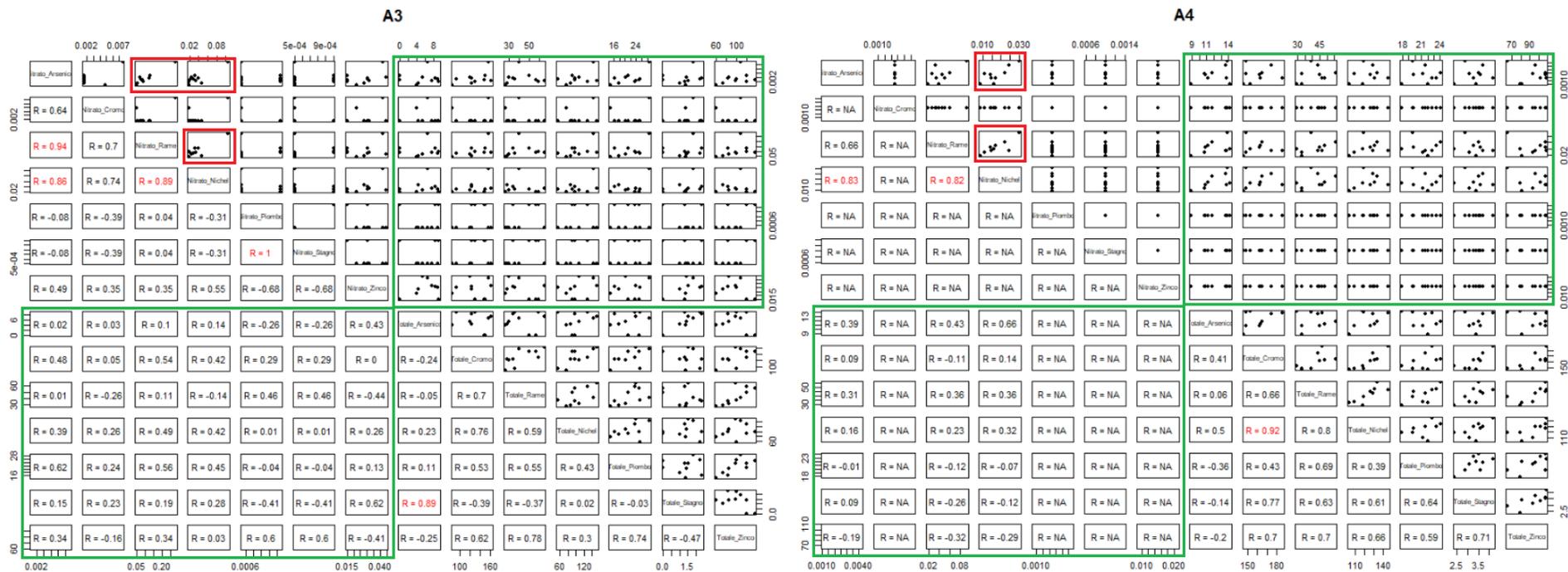


Figura 15. Matrice di correlazione con scatterplot delle UFG a tessitura fine a vario contenuto ofiolitico (A2, A3, A4) antichi (A1), nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

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

Questo gruppo di UGF che comprende suoli moderatamente grossolani a vario contenuto ofiolitico (B1-B6). 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 di Rame e Nichel pseudo totale. 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: 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.

B3**B4**

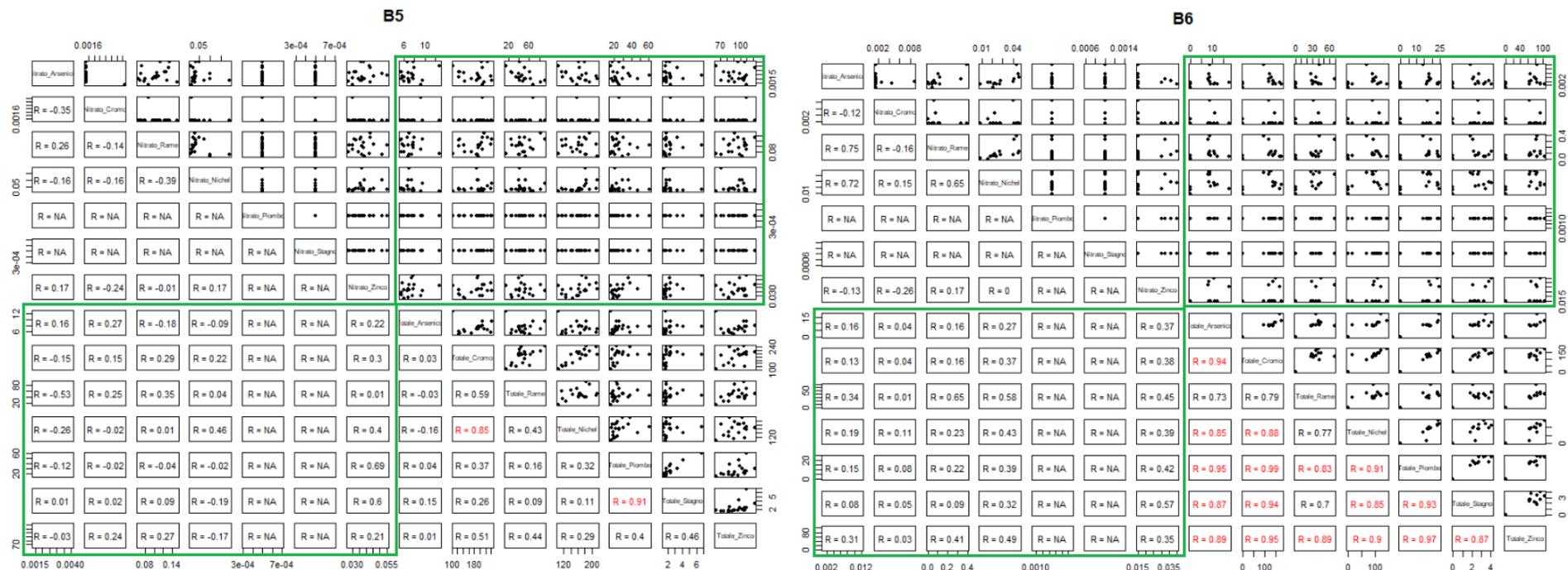


Figura 16. Matrice di correlazione con scatterplot delle UFG a tessitura moderatamente grossolana a vario contenuto ofiolitico (B1- B6), nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

UGF C1, C2 e D1.

Questo gruppo di UGF che comprende i suoli grossolani della costa a vario contenuto ofiolitico (C1 e C2). Per l' 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.

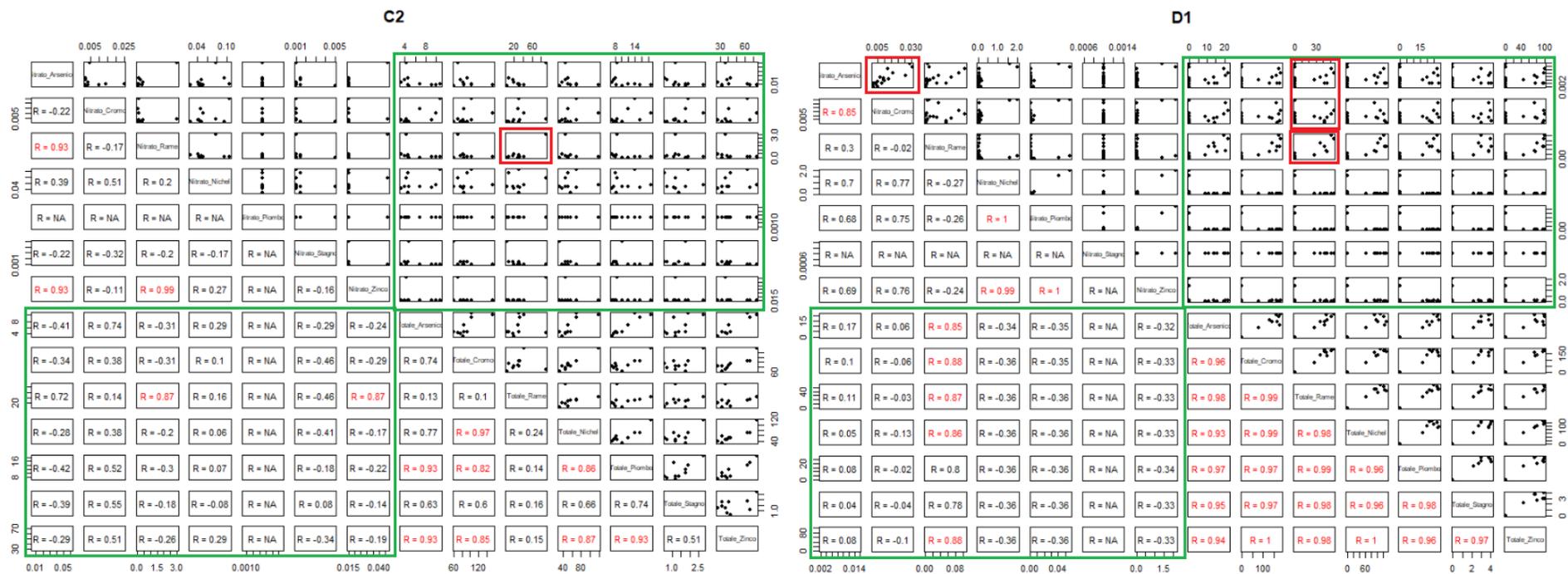


Figura 17. Matrice di correlazione con scatterplot delle UFG a tessitura grossolana a contenuto ofiolitico della costa (C2) e torbosi dell'antico delta (D1), nel riquadro verde sono contenuti i valori di correlazione tra contenuti totali e quelli estratti con il metodo in nitrato di ammonio dei diversi metalli. In rosso vengono evidenziate le correlazioni che si ritengono maggiormente significative in funzione dell'analisi fatta.

V.I.IV Fattori di influenza: pH

Allo stato attuale delle conoscenze si può cercare di stabilire quali sono i fattori che maggiormente influiscono sulla biodisponibilità effettiva dei metalli verso le piante attraverso l'andamento dei dati e la bibliografia esistente finora consultata.

Come è noto in letteratura (ISO 17402:2008, Peralta et al, 2002; Petruzzelli G., Pedron F., 2007) il pH è sicuramente il fattore prevalente anche sulla 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 del DM 13/09/99 in acqua relativi a 221 campioni di diverse UGF: non è stato possibile diagrammarle separatamente poiché non sufficientemente numerose.

Nelle 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 .

Come si evince dai grafici Stagno, Cromo, Piombo, Zinco ed Arsenico (che presenta diversi LOQ) hanno distribuzioni che risentono particolarmente dei molti valori LOQ e dalla presenza di pochi valori nel range di pH < 7. Valori bassi di pH si riscontrano infatti soltanto nelle UGF D1 e A1.

Escludendo queste casistiche solo Rame e Nichel mostrano una mobilità in funzione del pH: il Rame biodisponibile sembrerebbe aumentare all'aumentare del pH o comunque aumenterebbe la sua mobilità per valori di pH >7, tuttavia il grado di correlazione è molto variabile tra le singole UGF come evidente in figura 19.

Il Nichel (e in misura minore anche il Cromo) invece sembra avere un comportamento opposto al rame ovvero la sua quantità biodisponibile diminuisce all'aumentare del pH, tuttavia il grado di correlazione è molto variabile tra le singole UGF come evidente in figura 19.

In generale tutti i metalli, eccetto il Rame, mostrano una maggiore mobilità per pH < 5 anche se in questo caso i dati a disposizione sono soltanto 2, essi sono però significativamente diversi da quelli provenienti dalla stessa distribuzione, ovvero UGF D1 come evidente in figura 19.

In figura 20 si riporta un focus per tutti i metalli nel range in cui vi sono il maggior numero di dati ovvero pH tra 7 e 8, al fine di verificare e confermare le correlazioni identificate.

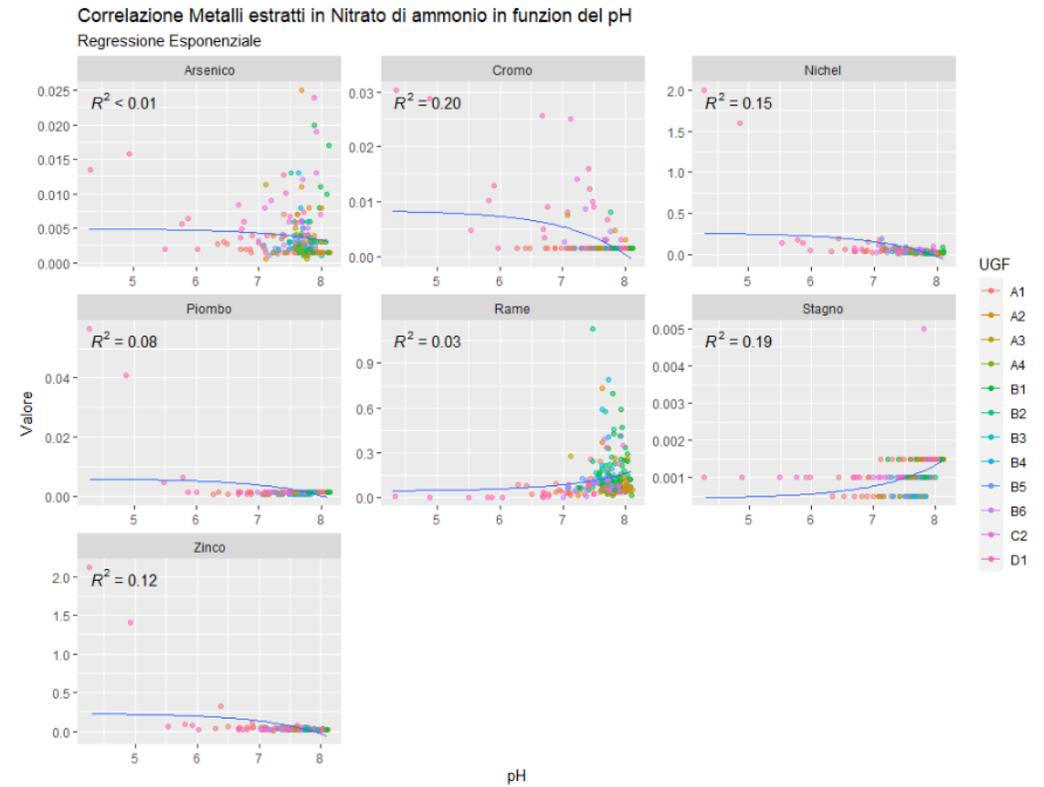
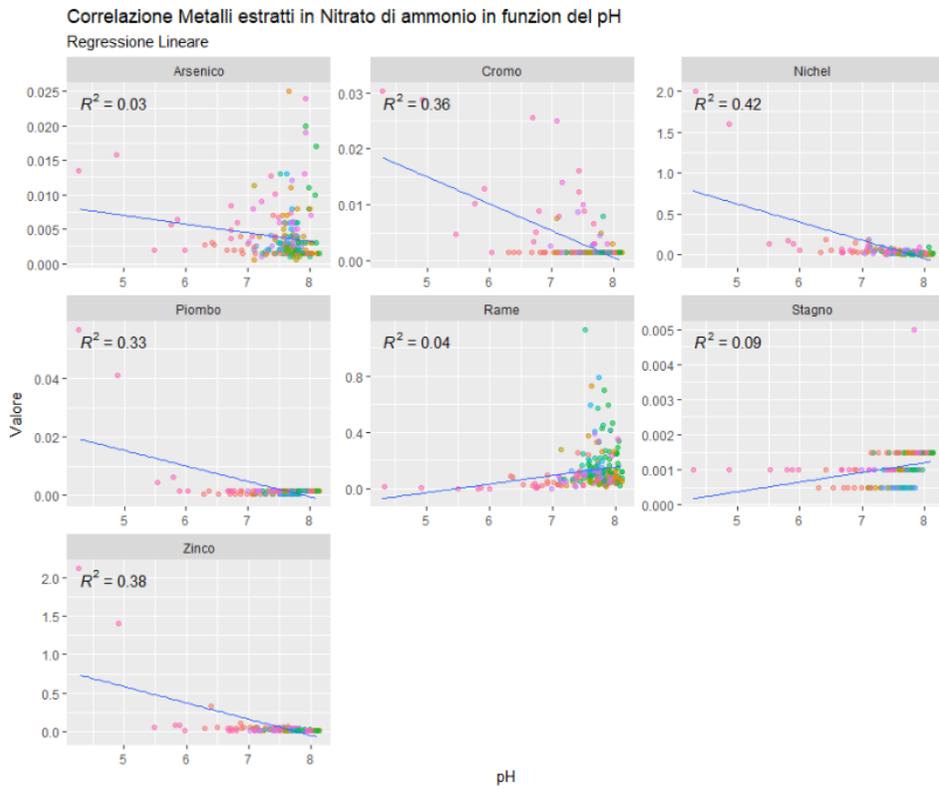


Figura 18: confronto tra il modello di regressione lineare a sinistra, e esponenziale a destra

Correlazione quantità estratta in nitrato di ammonio in funzione del pH

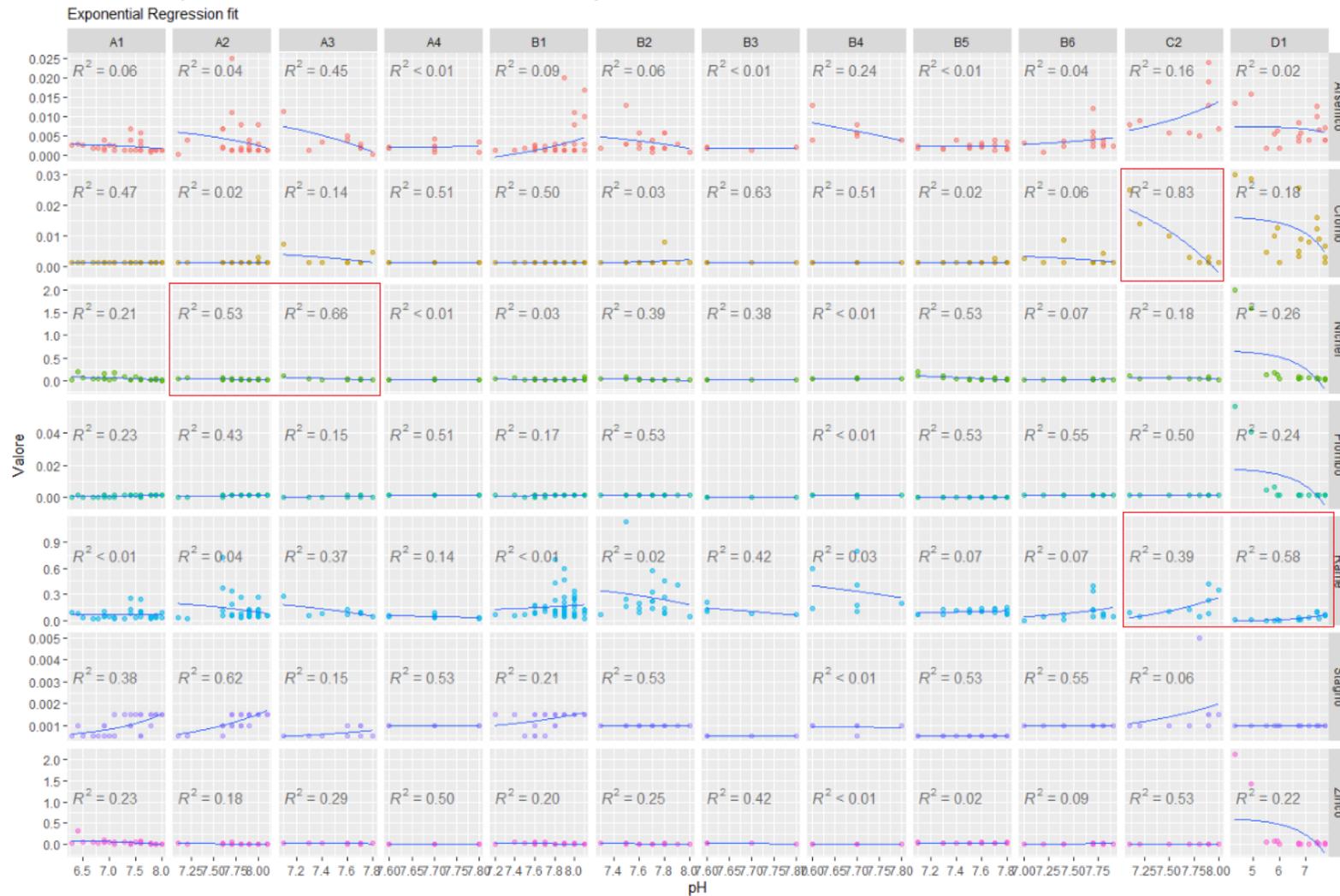


Figura 19: correlazione tra pH e metallo estratto in nitrato di ammonio per UGF.

Correlazione quantità estratta in nitrato di ammonio in funzione del pH

Exponential Regression fit

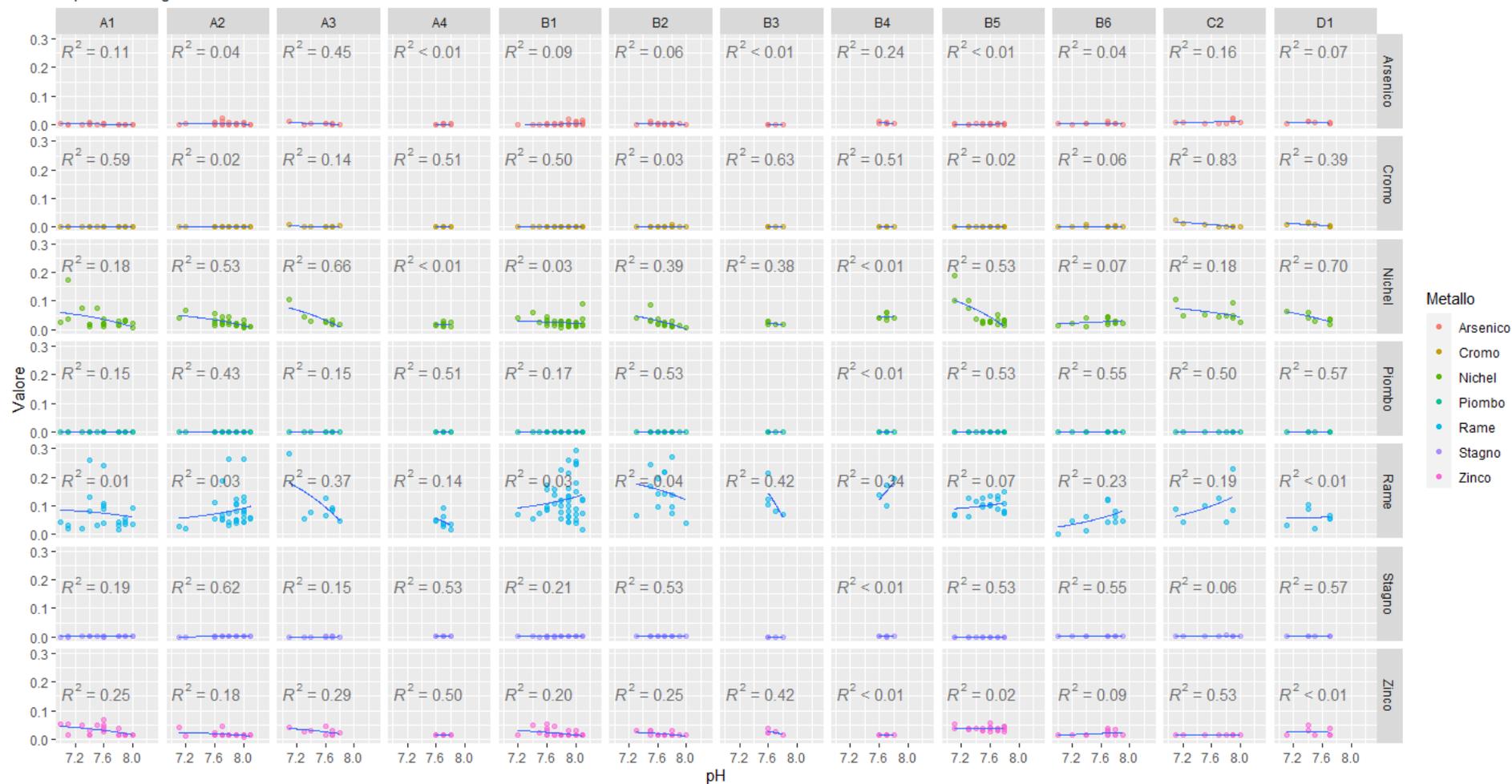


Figura 20: Focus su range ph 7-8 in cui vi sono la maggioranza dei dati.

V.I.V Uso del suolo

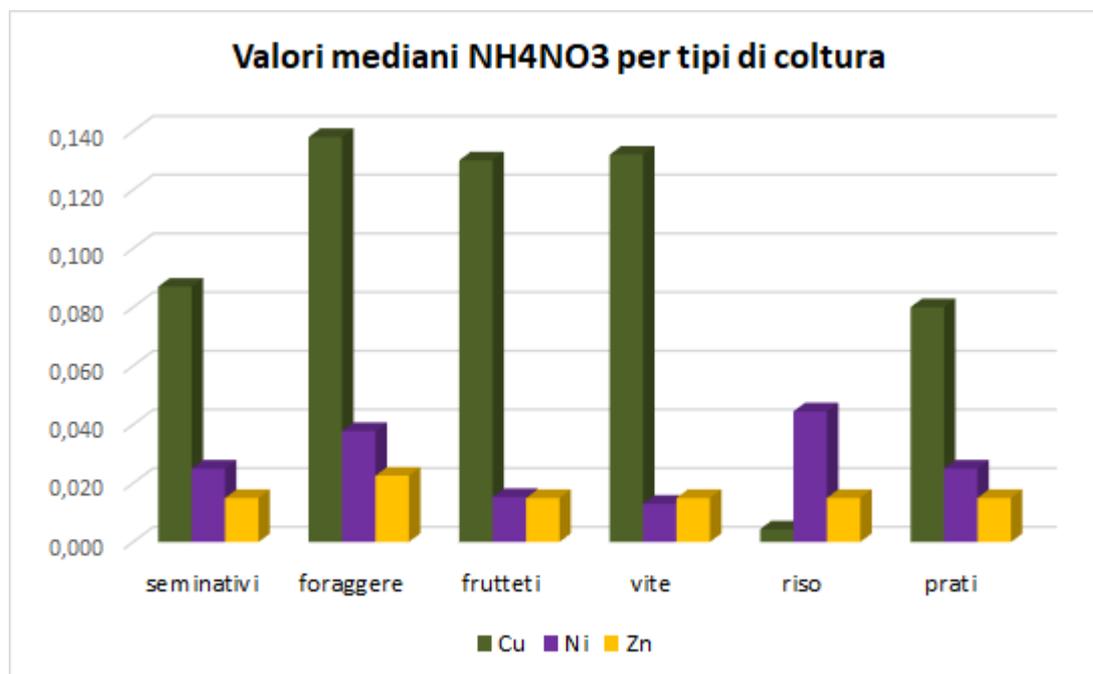


Figura 21. Valori mediани dei tre metalli maggiormente biodisponibili nelle colture campionate. I valori sono espressi in mg/kg ss

Per analizzare l'influenza dell'uso del suolo sono stati riportati i valori mediани 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.

Per quanto riguarda i tre metalli maggiormente biodisponibili dalla Figura 21 si evince che:

- il **rame** ha valori mediани $>0,1$ mg/kg per foraggere, vite e frutteti; seminativi e prati stabili hanno valori molto simili pari a 0,80 mg/kg ss e il valore minimo, significativamente più basso è quello dei siti sul riso;
- il **nicel** al contrario ha valori più alti nel riso che sono sicuramente legati al pH acido dei suoli, nelle altre colture i valori sono più contenuti con un leggero aumento tra le foraggere;
- lo **zinco** presenta valori uniformemente sotto a 0,20 mg/kgss con un leggero incremento nelle foraggere.

Tra i metalli meno biodisponibili:

- l'**arsenico** è quello con i valori più elevati nelle foraggere, nei seminativi e nei prati (circa uguale a 0,002 mg/kg) con un valore significativamente più alto (concentrazione $>0,004$ mg/kg) nei siti di campionamento nelle risaie;
- **stagno** e **piombo** hanno rispettivamente con valori di 0,001 e 0,0015 mg/kg mentre il **cromo** si attesta su valori di 0,0015 mg/kg ha un leggero incremento nelle foraggere ($>0,002$) e un significativo incremento nei siti delle risaie ($>0,004$) probabilmente influenzato da bassi valori di pH.

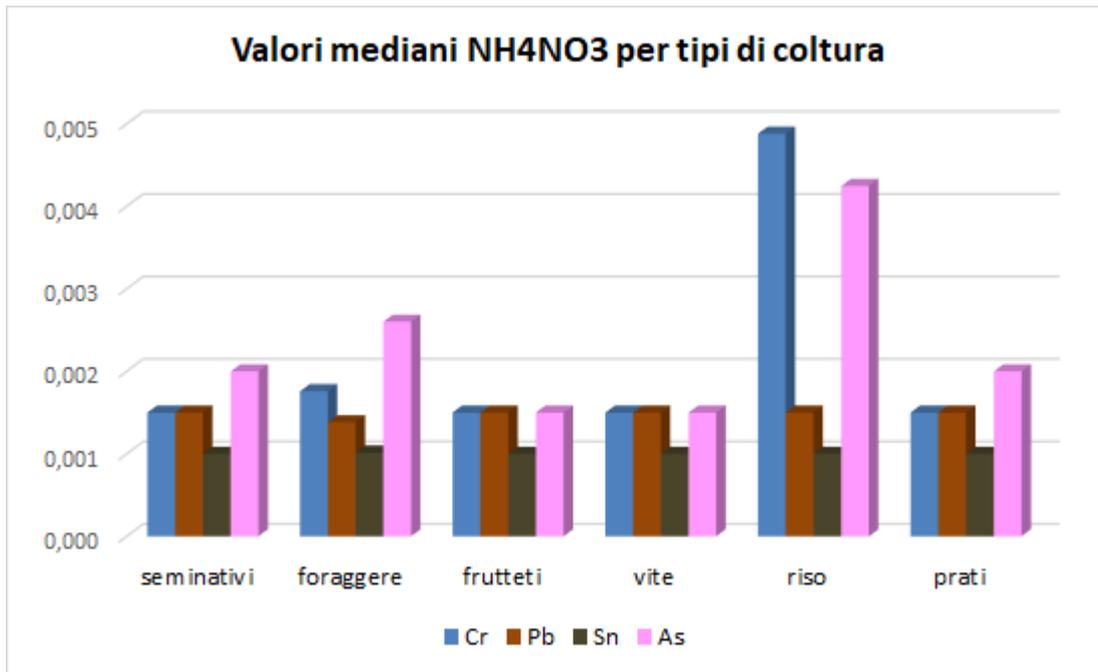


Figura 22. Valori mediани dei quattro metalli meno biodisponibili nelle colture campionate (Cr, Pb, Sn, As). I valori sono espressi in mg/kg ss

V.II 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 **nicel**; 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 geochemica 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 il contenuto pseudo totale di rame, arsenico e cromo e il contenuto biodisponibile di rame e nichel andranno approfondite in quanto potrebbero essere legati a specifiche matrici di origine.

V.III 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 7 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.

Sostanza	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		0,4
Nichel		1,5
Piombo	0,1	
Rame		1
Tallio	0,1	
Zinco		2

Tabella 7. Valori di attenzione per i suoli agricoli contenuti nella norma tedesca (metodo ISO DIN 19730:2009). BBodSchG, 1998

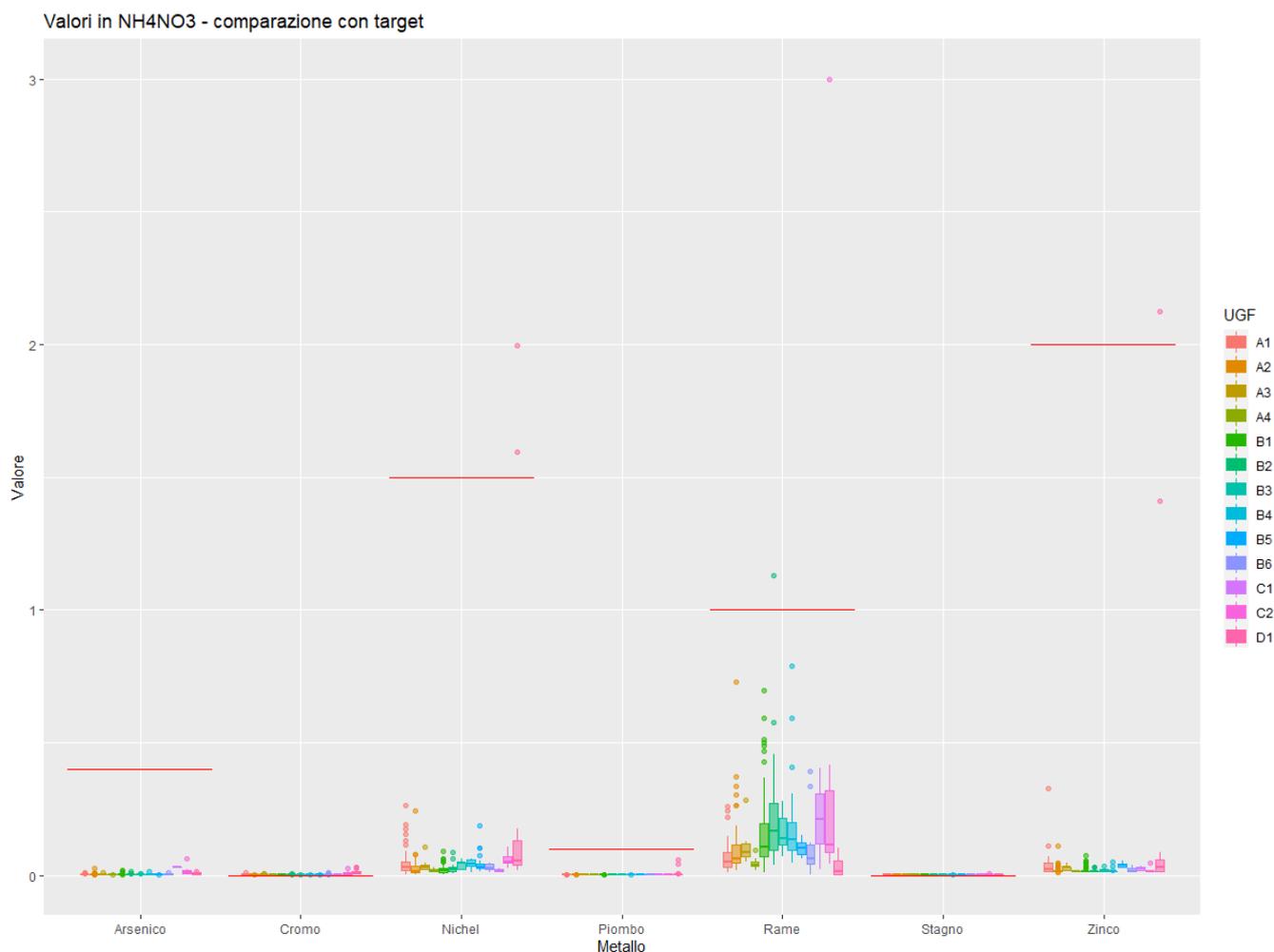


Figura 23. Grafico con i valori NH₄NO₃ delle UGF suddivisi per metallo e i trigger values della norma tedesca per le aree agricole.

Come si vede in Figura 23 per quanto riguarda i valori medi non c'è superamento dei trigger values per nessun metallo, mentre nei valori massimi, rame, zinco e nichel li superano nei casi di seguito elencati: 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.

Norme e atti

- Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG),(1998)
- [COM(2002)179]. Verso una strategia tematica per la protezione del suolo.
- 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)

Documenti

- 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 armonization. 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, \(2003\), 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, Mariavittoria (2006) Distribuzione e biodisponibilità di metalli in traccia in suoli e sedimenti della Valle del torrente Solofrana (Italia meridionale). [Tesi di dottorato] (Inedito)

Appendice

In questa appendice si riportano i contenuti della pagina web relativa alle analisi in DTPA pubblicata nel 2019 sulla base dei 250 dati raccolti fino alla fine del 2017. Successivamente questo metodo analitico è stato abbandonato.

Biodisponibilità potenziale: risultati analisi DTPA

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 dietilentriamminicopentacetico, 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 geochimiche (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.

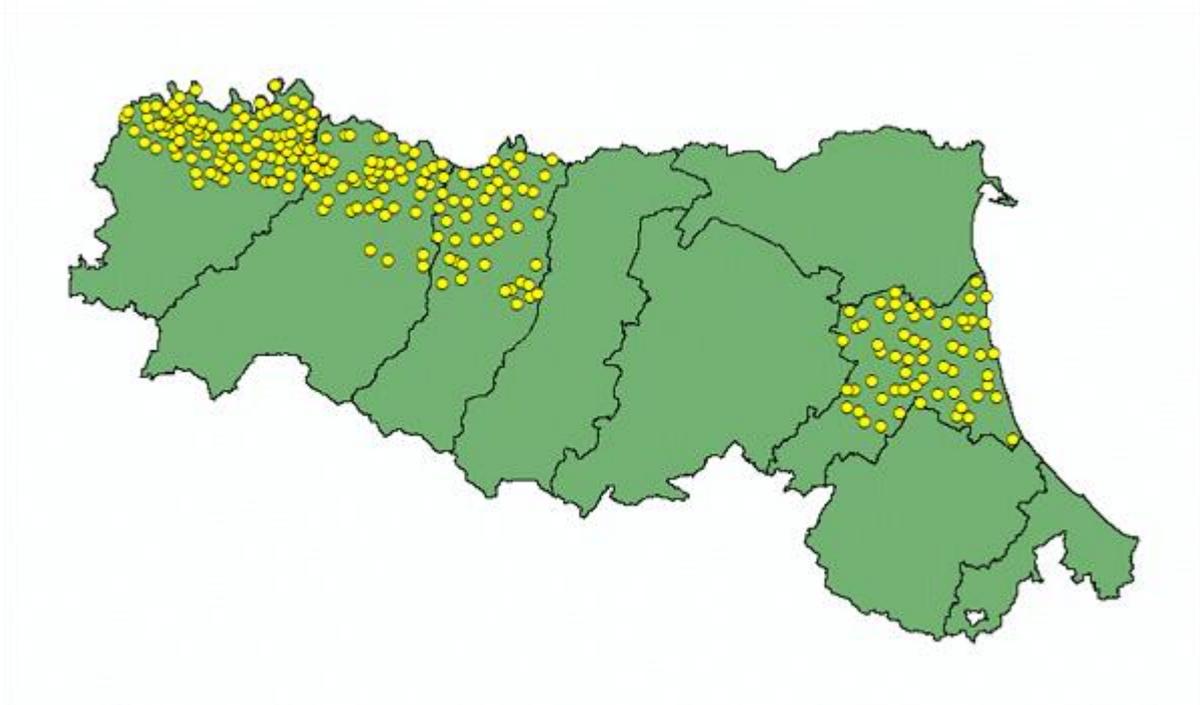


Figura 1. Campioni sui quali sono state effettuate le analisi in DTPA nel periodo 2014-2017

La numerosità di campioni per singola UGF varia molto e quindi alcuni risultati sono più consolidati di altri; al momento 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%.

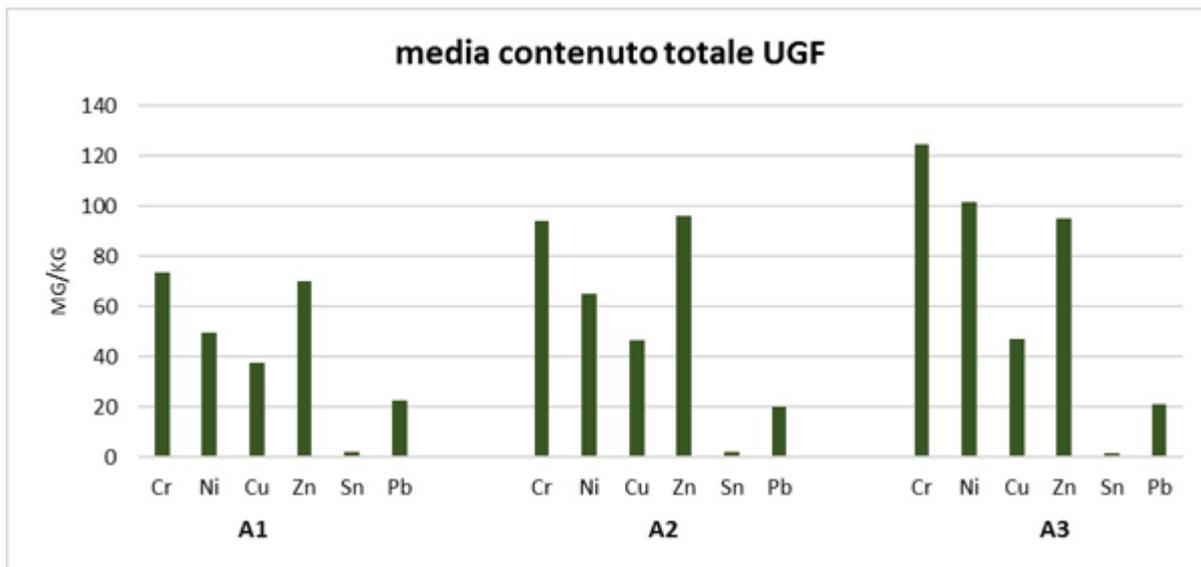


Figura 2a. Contenuto **totale medio** ottenuto con estrazione in **acqua regia** (metodo UNIEN 13346+EPA 6020) nelle UGF a tessitura **fine (A2 e A3)** e nei suoli **antichi (A1)**

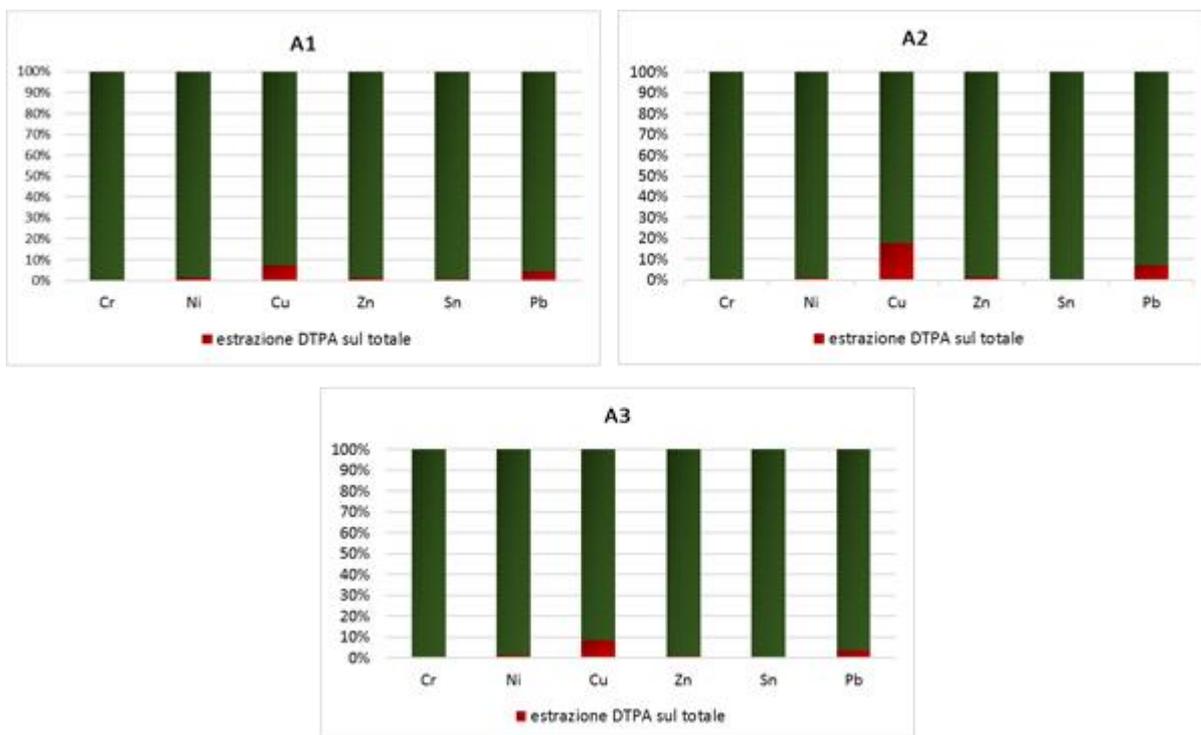


Figura 2b. Contenuto medio **biodisponibile** ottenuto con **DTPA** rispetto al contenuto medio totale nelle UGF a tessitura **fine (A2 e A3)** e nei suoli **antichi (A1)**.

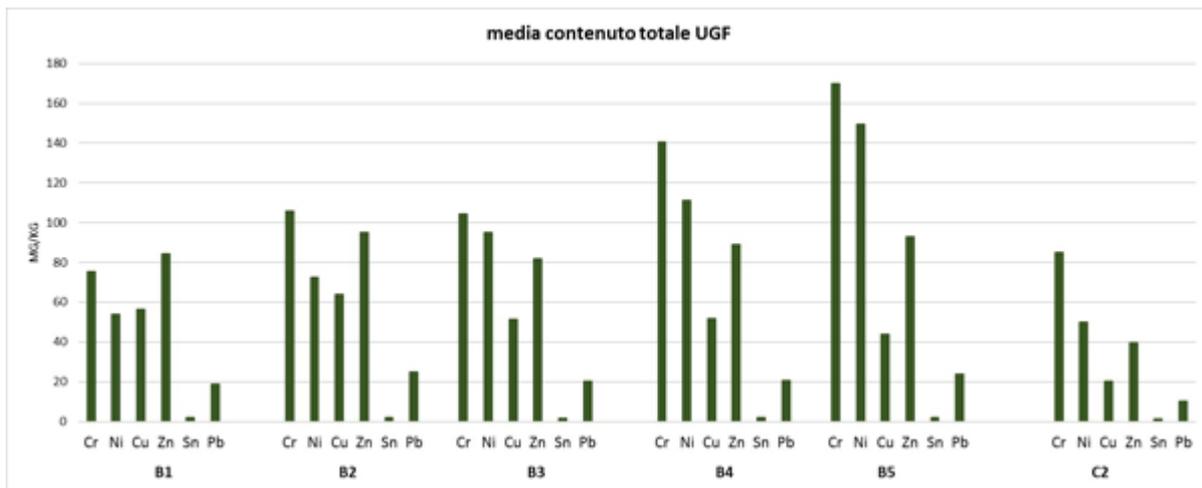


Figura 3a. Contenuto **totale medio** ottenuto con estrazione in **acqua regia** (metodo UNIEN 13346+EPA 6020) nelle UGF a tessitura da **moderatamente fine** a moderatamente grossolana con ghiaie (**B1-B5**) e nei suoli a tessitura **grossolana** (**C2**)

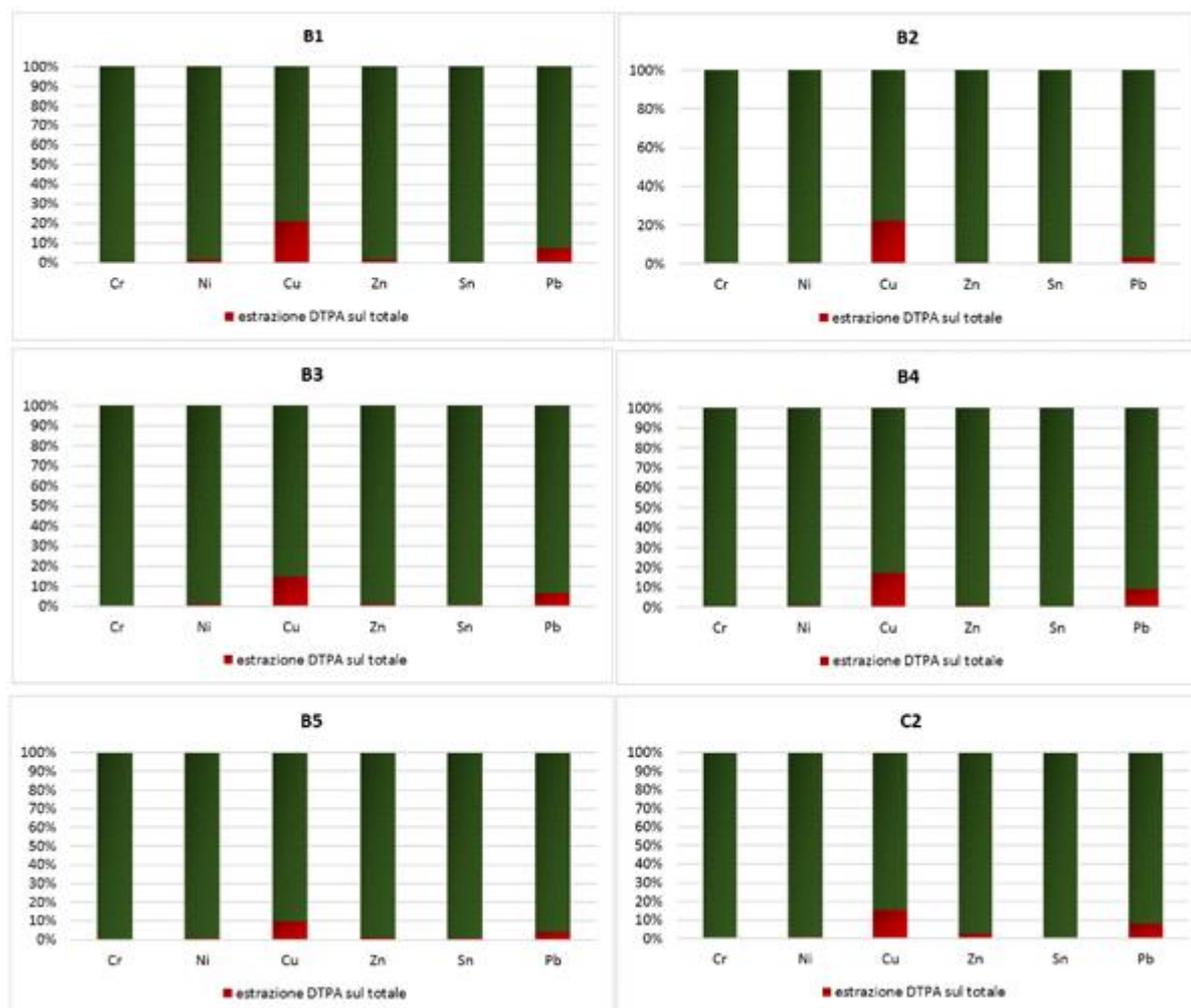


Figura 3b. Contenuto medio **biodisponibile** ottenuto con **DTPA** rispetto al contenuto medio totale nelle UGF a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana con ghiaie (**B1-B5**) e nei suoli a tessitura **grossolana** (**C2**).

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.

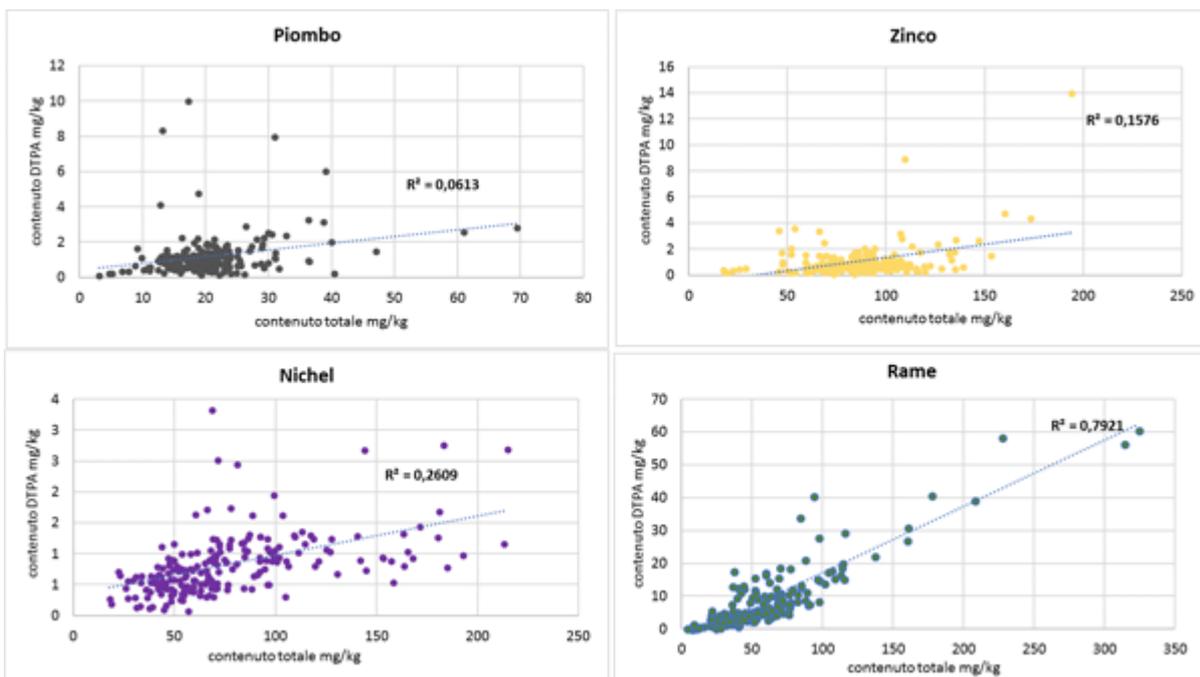


Figura 4. Diagrammi binari che mettono in relazione per i singoli metalli il contenuto totale e quello biodisponibile.

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.

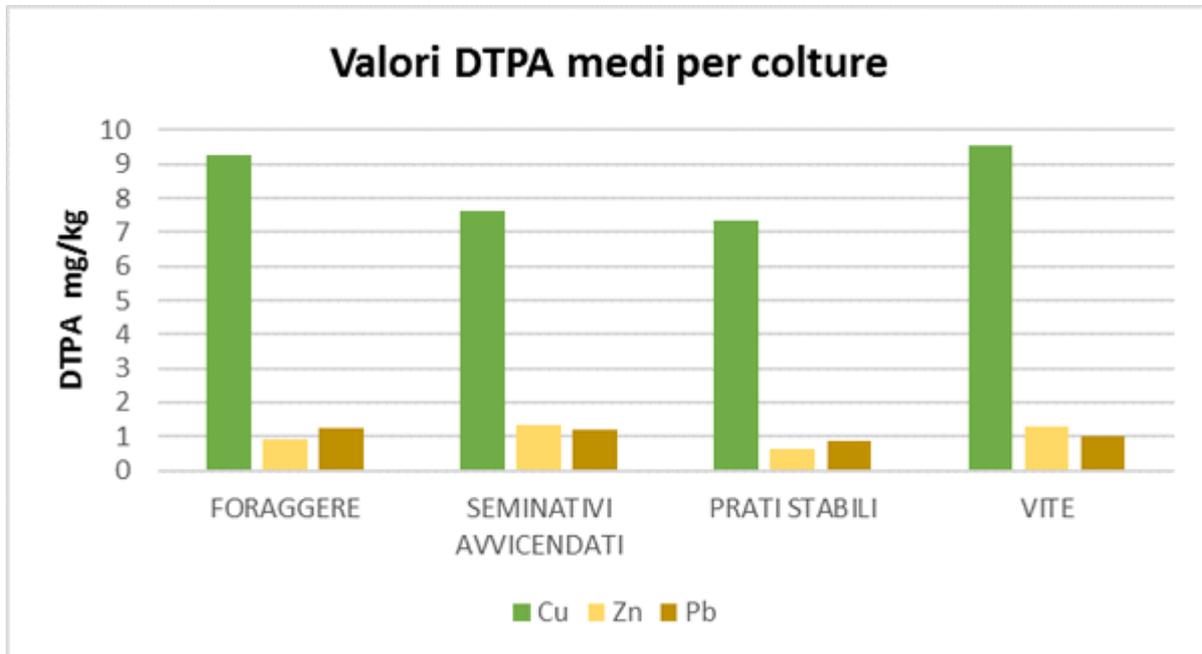


Figura 4. Valori medi dei tre metalli maggiormente biodisponibili nelle colture campionate.