



Metalli e metalloidi nei suoli della provincia di Treviso

Provincia di Treviso

Presidente

Leonardo Muraro

Assessore alle Politiche Ambientali

Ubaldo Fanton

Settore Ambiente e Pianificazione Territoriale

Carlo Rapicavoli

Servizio Ecologia e Ambiente

Simone Busoni

ARPAV

Commissario Straordinario

Mariano Carraro

Area Ricerca e Informazione

Sandro Boato

Dipartimento Provinciale di Treviso

Loris Tomiato

Servizio Suoli

Paolo Giandon

Progetto e realizzazione

Paolo Giandon - Servizio Suoli

Autori

Adriano Garlato e Francesca Ragazzi – Servizio Suoli

Collaboratori

Ialina Vinci – Servizio Suoli
Servizio Laboratorio Provinciale di Treviso

Copertina

Provincia di Treviso (Ufficio S.I.T.I.)
Foto di Paolo Zambon – Provincia di Treviso

Grafica e stampa

Tipografia Sile - Treviso

PRESENTAZIONE

Il suolo costituisce un'importante matrice ambientale, supporto di numerosi ecosistemi e di molteplici attività svolte dall'uomo, e rappresenta una componente essenziale del paesaggio in cui viviamo.

È una risorsa preziosa e vulnerabile, che ognuno di noi deve tutelare: le attività dell'uomo, siano esse agricole che industriali, hanno infatti lasciato profonde tracce nella natura del suolo, arrivando, in alcuni casi, a modificare addirittura l'originaria composizione. A ciò si è aggiunta negli anni una progressiva cementificazione del territorio, spesso condotta in passato senza lungimiranza e raziocinio, i cui effetti sono, purtroppo, sotto gli occhi di tutti.

Tutela e salvaguardia non possono prescindere da un'approfondita conoscenza dello stato in cui versano i suoli al giorno d'oggi. Con questo spirito è stato avviato in collaborazione con l'Osservatorio Suoli dell'ARPAV lo studio delle concentrazioni di metalli e metalloidi nei suoli della provincia, per quantificare la loro presenza nel terreno e, in particolare, se e in che misura questa possa essere una caratteristica naturale o frutto di un apporto artificiale.

Auspico che quanto illustrato in questo volume, risultato di una lunga e meticolosa ricerca anche analitica, possa costituire un valido strumento di lavoro per quanti, a vario titolo, operano per la salvaguardia e la valorizzazione di questa importante risorsa.

Il Presidente della Provincia di Treviso
Leonardo Muraro

PREMESSA

I risultati dell'attività riportati in questo volume sono frutto di una fattiva collaborazione tra l'ARPAV e la Provincia di Treviso che prosegue da diversi anni anche sui temi della conoscenza del suolo.

Il suolo, questo sconosciuto all'opinione pubblica, che però ARPAV ha il compito di studiare, valorizzare e proteggere così come le è stato indicato dalla Regione Veneto con la legge istitutiva.

E in particolare la conoscenza è alla base di qualsiasi ulteriore valutazione sullo stato ambientale dei suoli, sulle minacce di alterazione e degradazione che ne mettono a rischio la funzionalità; è quindi necessaria per la definizione delle misure e degli interventi che devono essere attivati al fine di ridurre il rischio legato alla perdita delle funzioni di habitat, di supporto delle attività agricole e di filtro per garantire la qualità delle acque sotterranee.

Per questo ARPAV e Provincia di Treviso di comune accordo nel 2003 hanno deciso insieme di attivarsi per la realizzazione della "Carta dei suoli della provincia di Treviso", pubblicata nel 2008, proseguendo successivamente con alcuni approfondimenti tra i quali appunto la definizione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti che naturalmente si riscontrano nei suoli.

Si tratta di un patrimonio informativo che da un lato dovrà essere il più possibile divulgato e conosciuto da parte di enti, professionisti e imprenditori dei settori che utilizzano il suolo per le proprie attività produttive, e dall'altro dovrà essere costantemente aggiornato man mano che saranno raccolte e gestite altre informazioni relative ad aree finora poco o affatto monitorate.

Va sottolineato che quanto riportato in questo testo è sicuramente un utile riferimento per il territorio della provincia di Treviso anche se non potrà ricomprendere tutte le situazioni presenti; per ogni caso particolare sarà comunque utile il confronto con le informazioni riportate in questo volume per una miglior comprensione della specifica situazione ambientale.

Rimane da affrontare in modo più completo la necessità di provvedere al monitoraggio del suolo, analogamente a quanto già viene fatto per aria e acqua; un certo impegno è già stato messo in campo dall'ARPAV per tramite del Servizio Suoli, cercando, con gli scarsi mezzi oggi a disposizione, di dare priorità ad iniziative che possano fornire a costi relativamente contenuti informazioni significative ai fini della pianificazione e gestione del territorio.

In questo impegno siamo certi che troveremo la collaborazione delle Province oltre che di tutti gli enti ed operatori che con noi condividono l'interesse per la valorizzazione e salvaguardia del nostro prezioso territorio.

Commissario Straordinario ARPAV
Mariano Carraro

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	pagina	1
1.1 Struttura del volume	»	2
2. METALLI PESANTI E METALLOIDI NEI SUOLI	pagina	3
2.1 Origine dei metalli nel suolo	»	4
2.1.1 Apporti dei metalli nei suoli	»	4
2.1.2 Perdite di metalli nei suoli	»	5
2.2 I metalli e le piante	»	6
2.3 La normativa italiana e regionale	»	6
3. MATERIALI E METODI	pagina	9
3.1 Individuazione delle unità fisiografiche e deposizionali	»	9
3.1.1 Le unità deposizionali di pianura	»	10
3.1.2 Le unità fisiografiche di montagna e di collina	»	10
3.2 Campionamento	»	11
3.3 Determinazione in laboratorio	»	13
3.4 L'elaborazione dei dati	»	14
3.5 Determinazione dei valori di fondo	»	16
3.6 Elaborazione cartografica	»	16
4. ANALISI DEL CONTENUTO IN METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI	pagina	19
4.1 Antimonio	»	20
4.1.1 Contenuto in Antimonio nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	21
4.1.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	22
4.2 Arsenico	»	24
4.2.1 Contenuto in Arsenico nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	26
4.2.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	28
4.3 Berillio	»	29
4.3.1 Contenuto in Berillio nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	30
4.3.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	31
4.4 Cadmio	»	33
4.4.1 Contenuto in Cadmio nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	34
4.4.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	36
4.5 Cobalto	»	38
4.5.1 Contenuto in Cobalto nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	39
4.5.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	41

4.6 Cromo	»	42
4.6.1 Contenuto in Cromo nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	44
4.6.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	46
4.7 Mercurio	»	47
4.7.1 Contenuto in Mercurio nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	48
4.7.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	50
4.8 Nichel	»	51
4.8.1 Contenuto in Nichel nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	52
4.8.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	54
4.9 Piombo	»	55
4.9.1 Contenuto in Piombo nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	57
4.9.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	59
4.10 Rame	»	60
4.10.1 Contenet di Rame nei suoli coltivati a vigneto	»	61
4.10.2 Contenuto in Rame nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	63
4.10.3 Fattore di arricchimento superficiale	»	65
4.11 Selenio	»	66
4.11.1 Contenuto in Selenio nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	68
4.11.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	69
4.12 Stagno	»	70
4.12.1 Contenuto in Stagno nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	71
4.12.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	73
4.13 Vanadio	»	74
4.13.1 Contenuto in Vanadio nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	75
4.13.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	77
4.14 Zinco	»	78
4.14.1 Contenuto in Zinco nelle unità fisiografiche e deposizionali nella provincia di Treviso	»	80
4.14.2 Fattore di arricchimento superficiale	»	82

5. VALORI DI FONDO pagina 83

6. BIBLIOGRAFIA pagina 87

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

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

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

Parallelamente ai dati relativi ai suoli di pianura, sono stati acquisiti dati sui suoli di ambiente collinare e montano per i quali in Italia i dati sono molto scarsi (Sartori *et alii*, 2004) o circoscritti ad aree limitate (Buondonno *et alii*, 2003; Comolli e Ferrè, 2004; Bini e Michelutti, 1997; Michelutti e Gottardo, 1997).

Nel 2011 a conclusione di questa prima fase di monitoraggio è stato pubblicato il volume "Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto, determinazione dei valori di fondo", in cui vengono riassunti i risultati delle ricerche effettuate in ambito regionale; nel 2007 la Provincia di Treviso ha promosso una campagna di indagini sul contenuto in metalli dei suoli che ha consentito di approfondire tale tematica in ambito provinciale. Questo volume raccoglie i risultati di tale approfondimento, riprendendo alcune parti del volume sui suoli

del Veneto, in particolare nei capitoli introduttivi.

Lo scopo di questo studio è fornire i valori delle concentrazioni caratteristiche dei metalli e metalloidi presenti in forma ubiquitaria nei suoli della provincia di Treviso, distinti sulla base delle unità deposizionali e fisiografiche individuate dalla Carta dei Suoli (Garlato e Dalla Rosa, 2008). Tali concentrazioni sono state confrontate con i valori forniti dalla normativa in materia di riutilizzo agronomico dei fanghi di depurazione (Decreto Legislativo 27 gennaio 1992, n. 99 e Deliberazione della Giunta Regionale 9 agosto 2005, n. 2241) e di bonifica dei siti contaminati (Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152), evidenziando in alcuni casi che la dotazione naturale o comunque dovuta a fonti diffuse nei suoli (intesi in senso pedologico) è di per sé già superiore a detti limiti. È importante precisare che i dati riportati in questa pubblicazione non hanno lo scopo, né potrebbero averlo, di costituire nuovi valori delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) o di sostituirsi alle analisi chimiche dei terreni dovute per la verifica di congruità con i limiti di legge per lo spandimento di fanghi o altri residui sui suoli stessi. I valori di concentrazione definiti in questo studio costituiscono un'importante indicazione circa la presenza, in condizioni naturali o comunque non alterate da apporti puntuali di natura antropica, di metalli e metalloidi nei suoli, consentendo a chi opera nel settore delle bonifiche ambientali di impostare un approccio ragionato nell'utilizzo dei limiti tabellari del D.Lgs. 152/2006 e a coloro che gestiscono la filiera del riutilizzo agronomico dei fanghi e altri residui di indirizzare tale attività sui terreni più indicati a tale fine.

1.1 Struttura del volume

Il presente volume è strutturato in capitoli che descrivono il comportamento e la presenza dei metalli e metalloidi nei suoli in generale (capitolo 2), la metodologia applicata nello studio (capitolo 3) e il comportamento e la concentrazione dei 14 elementi presenti in traccia oggetto di indagine nei suoli della provincia di Treviso (capitolo 4). Quest'ultimo capitolo, che costituisce il cuore della ricerca svolta, si articola in schede per ciascun metallo o metalloide preso in esame, dove ogni elemento è analizzato in dettaglio e viene de-

finita, sulla scorta dei dati rilevati, la concentrazione rappresentativa delle diverse unità fisiografiche e deposizionali che costituiscono le aree omogenee nelle quali è stato suddiviso il territorio provinciale.

Nel capitolo 5 è riportata una tabella che riassume i valori di fondo per ogni metallo e metalloide in ciascuna delle 8 unità fisiografiche/deposizionali. Il valore di fondo presentato in questa tabella è unico per ciascuna unità e corrisponde al valore più elevato tra il fondo naturale-antropico e quello pedo-geochimico, secondo l'approccio proposto dalla Deliberazione della Giunta Regionale n. 464/2010.

CAPITOLO 2

METALLI PESANTI E METALLOIDI NEI SUOLI

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

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

Assieme ai metalli pesanti, sono stati presi in considerazione in questo studio anche alcuni semi-metalli o metalloidi, i quali hanno proprietà intermedie tra i metalli e i cosiddetti non-metalli e che, dal punto di vista della tossicità, hanno un comportamento simile ai primi, come l'Arsenico e l'Antimonio.

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

I metalli (e metalloidi) trattati in questo studio possono essere suddivisi in:

- Metalli tossici che costituiscono un pericolo per la salute dell'uomo, quali l'Arsenico (As), il Berillio (Be), il Cadmio (Cd), il Mercurio (Hg) e il Piombo (Pb);
- Metalli con tossicità minore rispetto ai precedenti come l'Antimonio (Sb), lo Stagno (Sn) e il Vanadio (V);
- Metalli essenziali per la vita, quali il Cobalto (Co), il Cromo (Cr), il Nichel (Ni), il Rame (Cu), il Selenio (Se) e lo Zinco (Zn).

Nei moderni processi tecnologici questi metalli si concentrano nei sottoprodotti di alcuni settori industriali e, pur se in misura minore, nei rifiuti solidi urbani e nei reflui civili; lo smaltimento di questi materiali, per i rischi di tossicità di cui si è detto, è regolamentato da specifiche normative sia nazionali che regionali.

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

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

2.1 Origine dei metalli nel suolo

Il contenuto in metalli pesanti e metalloidi nel suolo, le cui concentrazioni medie sono riportate nella tabella 2.1, è il risultato di fenomeni sia naturali, legati alla composizione del materiale originario del suolo stesso, sia influenzati dall'uomo, come gli apporti dovuti all'uso di fertilizzanti in agricoltura.

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

Tab. 2.1: Concentrazioni di metalli pesanti nei suoli; la concentrazione critica nel suolo è l'intervallo di valori oltre i quali fenomeni di tossicità sono possibili (Fonte: Alloway, 1995, a eccezione del Berillio tratto da Kabata - Pendias & Pendias, 2001).

In assenza di contributi antropici, il tenore di elementi in traccia negli orizzonti di un suolo è il risultato dell'alterazione della roccia sottostante e dei sedimenti, nel caso dei suoli di pianura, e della loro redistribuzione dovuta ai processi pedogenetici del suolo, processi lenti e continui che possono durare migliaia d'anni. Al contrario, la contaminazione antropica consiste in apporti il più delle volte discontinui e rilevanti, soprattutto se confrontati alle quantità derivanti dai processi naturali. Gli apporti arrivano al suolo generalmente dalla superficie e da lì, con modalità e velocità diverse a seconda del metallo e delle condizioni del suolo, si possono spostare negli orizzonti profondi e verso la falda acquifera (Baize, 1997).

Il bilancio tra apporti e perdite di metalli e metalloidi nel suolo ne determina la concentrazione presente in un dato momento (fig. 2.1).

2.1.1 Apporti di metalli nei suoli

La presenza di metalli (e metalloidi) nei suoli è legata ad alcuni fattori che possono essere così sintetizzati:

- composizione della roccia madre o del materiale di origine del suolo: è la fonte principale e può determinare concentrazioni molto diverse in funzione della dotazione iniziale: è ovvio che da un materiale molto ricco in Nichel si svilupperà un suolo in cui questo elemento sarà molto abbondante;
- ciclo bio-geochimico: molti elementi sono assorbiti dalle piante e, al termine del loro ciclo vitale, essi saranno rilasciati al suolo, sulla superficie o all'interno (per la decomposizione delle radici), in forme più mobili e più facilmente biodisponibili. L'asportazione delle piante a seguito dei raccolti interrompe questo ciclo poiché una parte dei metalli non ritornano nel suolo ma entrano nella catena alimentare;
- deposizione atmosferica diffusa: può essere di origine naturale, come nel caso delle ceneri vulcaniche emesse a seguito di un'eruzione, oppure generata dall'uomo, con le attività industriali e il traffico veicolare. Il punto di origine può distare anche centinaia di chilometri e le deposizioni avvengono indistintamente su suoli coltivati o con vegetazione naturale;
- pratiche agricole: in genere i metalli si rinvencono come impurità nei fertilizzanti, principalmente fosfatici, negli ammendanti organici, nei reflui utilizzati a scopi agronomici (fanghi di depurazione e liquami zootecnici) o in forma composta nei prodotti fitosanitari (sali di Rame, arseniati di Piombo). Questi apporti sono legati alla gestione del singolo appezzamento e quindi possono essere molto variabili anche in aree molto prossime tra loro;
- attività antropiche localizzate: si tratta di apporti in forma solida o liquida legati a eventi accidentali o risultato di attività industriali soprattutto se svolte senza presidi efficaci contro la dispersione nell'ambiente delle sostanze impiegate nei processi industriali.

2.1.2 Perdite di metalli nei suoli

Alcuni processi che interessano i suoli possono dar luogo a una sottrazione del contenuto di metalli, come di seguito sommariamente descritto:

- asportazioni con il raccolto: dal momento che in tutti i prodotti vegetali sono presenti elementi in traccia, le cui concentrazioni sono tanto maggiori quanto maggiore è la capacità della specifica pianta di assimilare un determinato metallo o metalloide, è evidente che a seguito dei raccolti una parte di questi elementi venga sottratta al ciclo naturale di restituzione al suolo, soprattutto se neppure i residui vegetali vengono lasciati in campo, come spesso oggi accade. Questo fenomeno è particolarmente marcato nei casi in cui i raccolti sono frequenti e interessa principalmente i suoli agricoli.
- trasferimenti verticali: nel nostro clima le precipitazioni sono nettamente superiori all'evapotraspirazione reale della vegetazione, coltivata o naturale che sia, per cui in molti suoli, in particolare quelli a reazione più acida e più permeabili, si può

osservare una mobilitazione dei diversi metalli e metalloidi verso gli orizzonti più profondi del suolo. I composti e le forme elementari più solubili possono migrare ancora più in profondità nel terreno, fino a raggiungere la sottostante falda freatica. La presenza di microrganismi e l'azione delle radici delle piante possono condizionare la solubilità, favorendo l'eventuale trasporto in profondità di questi composti.

- trasferimenti laterali: il ruscellamento superficiale e i fenomeni erosivi, provocando l'asportazione dello strato più superficiale del suolo, possono causare l'allontanamento degli elementi in traccia legati alle particelle minerali o alla sostanza organica, le quali, proprio perché derivanti dagli orizzonti di superficie maggiormente alterati, sono spesso anche ricche di elementi in traccia. I trasferimenti laterali possono rappresentare per lo specifico suolo sia delle perdite, per l'azione erosiva, che degli apporti, laddove avvenga la rideposizione del materiale asportato.

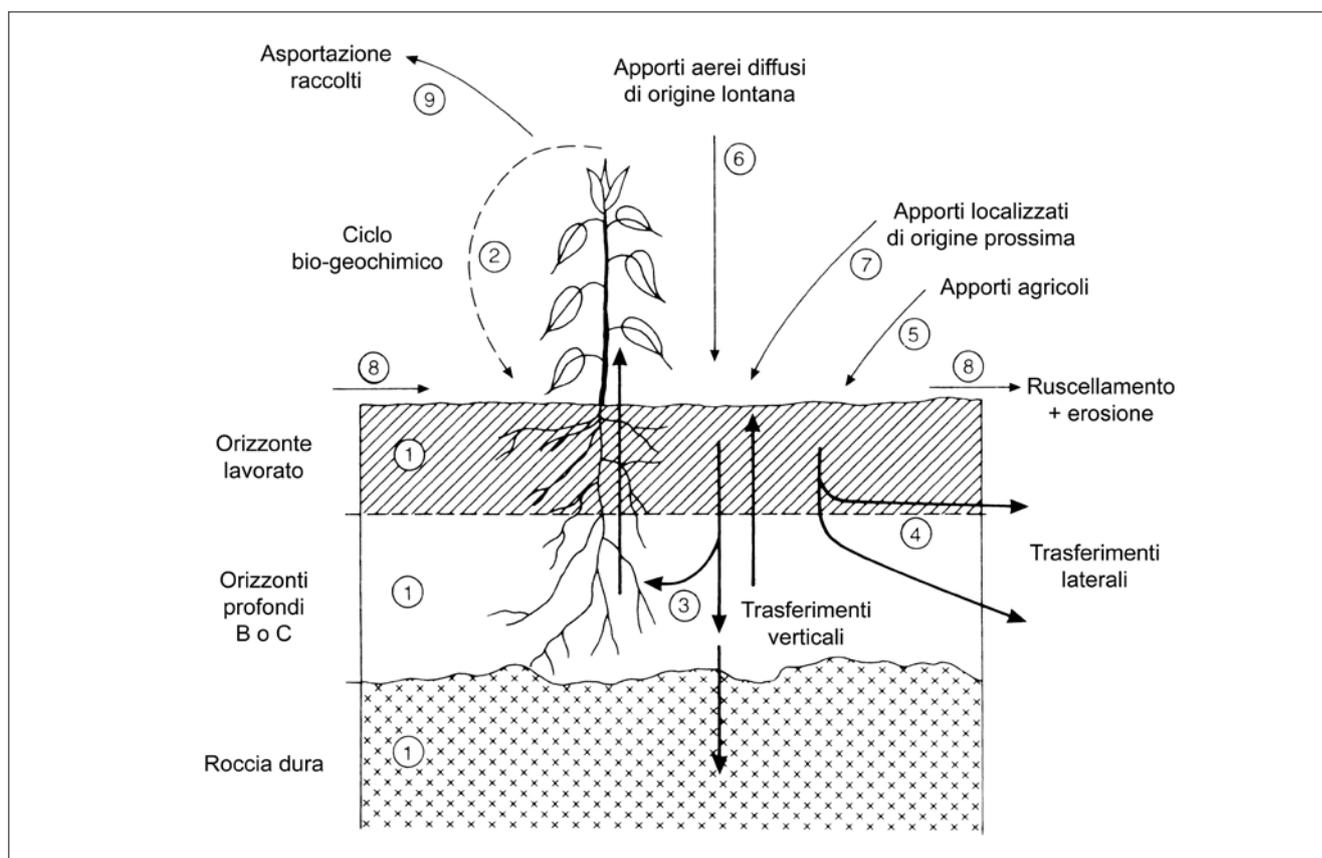


Fig. 2.1: Schema degli apporti e delle perdite di metalli pesanti nel suolo (fonte: Baize, 1997).

2.2 I metalli e le piante

L'azione tossica dei metalli nei confronti dei vegetali si manifesta generalmente in forma di clorosi fogliare, talvolta simile a quella dovuta a carenza di Ferro, e di crescita stentata dell'apparato radicale e aereo.

La sensibilità delle diverse specie a ciascun agente tossico è variabile e persino nell'ambito della stessa specie possono esserci diversità di reazione a seconda della varietà.

Le indagini sulla fitotossicità di questi elementi sono state condotte prevalentemente in laboratorio; esse hanno messo in evidenza che all'aumentare del contenuto in metalli della soluzione nutritiva, l'effetto tossico porta a una progressiva riduzione delle produzioni fino al loro annullamento. D'altro canto, l'assorbimento da parte delle piante non avviene allo stesso modo per tutti i metalli; incrementando la loro concentrazione nella soluzione nutritiva, la frazione assorbita dalla pianta aumenta in modo diverso a seconda dell'elemento considerato. Parimenti la risposta della pianta all'aumentare del contenuto in metalli pesanti nei propri tessuti varia a seconda dell'elemento considerato; la reazione negativa può comparire a livelli diversi di concentrazione e può consistere in riduzioni più o meno marcate della crescita e della produzione della pianta.

Mercurio e Cadmio sono tossici a basse concentrazioni, seguiti dal Selenio, dal Cobalto e dall'Arsenico; Cromo, Rame, Nichel e Piombo presentano valori di fitotossicità più ridotti pur se dello stesso ordine di grandezza, mentre lo Zinco è tossico solo a concentrazioni più elevate. A questo proposito si deve ricordare che Rame e Zinco sono considerati elementi essenziali per la crescita delle piante quando presenti a valori attorno a 10-20 mg/kg nel suolo.

L'essenzialità di alcuni elementi per lo sviluppo delle piante induce un loro arricchimento relativo in superficie a causa del fenomeno noto come *plant pumping* (Steinnes, 2009), in cui le radici delle piante, assimilando l'elemento in uno strato variabile a seconda della tipologia della pianta (in genere dello spessore di alcune decine di centimetri), fanno sì che, a causa della ricaduta di parte o della totalità della pianta al termine del ciclo vita-

le o produttivo, questo venga "riconsegnato" al suolo in corrispondenza dello strato superficiale. I successivi processi di redistribuzione lungo il profilo del suolo sono molto lenti e fortemente influenzati dalla solubilità dell'elemento e dall'esistenza di un trasporto fisico delle particelle minerali operato dalla fauna del suolo o dal dilavamento; ciò spiega il relativo arricchimento in metalli degli strati più superficiali.

I fenomeni di apporto di metalli, una volta che questi sono assorbiti dalle piante, possono tradursi in modificazioni della composizione chimica dei vegetali, le cui implicazioni principali coinvolgono i consumatori primari e secondari. I metalli più rischiosi se accumulati nella catena alimentare degli animali e dell'essere umano sono il Piombo, il Cadmio, il Cromo, il Rame, lo Zinco, il Nichel e il Mercurio. È fondamentale sottolineare che per alcuni di questi elementi il livello di fitotossicità viene raggiunto in concentrazioni minori rispetto a quelle per le quali si sviluppano effetti tossici sugli animali; ne deriva che saranno i tessuti vegetali a subire i danni derivanti dalla tossicità del metallo, cessando di essere produttive e non entrando, conseguentemente, nella catena alimentare se non in frazioni di scarso rilievo ai fini di un bioaccumulo significativo per i consumatori primari. In altri casi, viceversa, la soglia di tossicità può essere molto elevata nei tessuti vegetali e ciò causa un notevole accumulo nella pianta senza che questa subisca effetti fitotossici, con conseguente pericolo per i consumatori primari che se ne cibano.

2.3 La normativa italiana e regionale

Le norme italiane che disciplinano la presenza di metalli nel suolo sono il Decreto Legislativo 27 gennaio 1992, n.99, che stabilisce i limiti alla concentrazione di metalli nei terreni per lo spandimento dei fanghi di depurazione a scopo agronomico, e il Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, che nel Titolo V della Parte IV relativo alle bonifiche dei siti contaminati, identifica, in funzione dello specifico uso del suolo, le cosiddette Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) di una

serie di sostanze, tra le quali i metalli, il cui superamento impone l'avvio di una serie di verifiche finalizzate a determinare l'eventuale rischio per la salute umana, attraverso la definizione delle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR).

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

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

Il Decreto Legislativo n. 152/2006, titolato "Testo Unico recante le Norme in Materia Ambientale", disciplina agli articoli da 239 a 253 i criteri, le procedure e le modalità di messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati. A questo scopo, l'art. 240, comma 1, lettera b), definisce la Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) in relazione alla specifica destinazione d'uso del sito come: "i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del citato decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area

interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati".

Per la possibilità di applicare quest'ultima parte del disposto normativo, è stata importante l'approvazione, da parte della Regione del Veneto con la D.G.R.V. n. 464/2010, dei criteri di indagine univoci per la determinazione del valore di fondo naturale dei metalli nei suoli, allo scopo di poter distinguere tra situazioni di effettivo inquinamento causato da apporti esterni alle dinamiche del suolo (processo esogeno) e situazioni di elevata concentrazione naturale degli elementi presenti nel suolo (processo endogeno).

Nella tabella 1 dell'allegato 5 alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006 sono riportati i valori di CSC per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) e per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B).

Salta all'occhio la mancanza di un limite per i suoli agrari dovuta al fatto che non è stato ancora emanato il regolamento interministeriale, previsto dall'art. 241 specifico per le aree agricole. Attualmente, in mancanza di limiti specifici per i suoli agrari, una nota dell'Istituto Superiore della Sanità stabilisce che possono essere applicati quelli di cui alla colonna A (siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato) del D.Lgs. n. 152/2006. D'altro canto, osservando i risultati ottenuti da questo studio, condotto proprio su suoli agricoli, è facile immaginare la difficoltà nel definire un valore unico per l'intero territorio nazionale, quando anche le origini dei suoli stessi, al pari delle diverse modalità di conduzione del fondo e delle colture poste a dimora, possono influenzare notevolmente il contenuto di determinate sostanze in questo tipo di terreni.

Si deve tener conto del fatto che la legislazione fa riferimento solamente ai contenuti estraibili in acqua regia (contenuto "pseudototale") che corrispondono circa al 70-90% del totale (Alloway, 1995), valore che risulta assolutamente inadeguato a descrivere la reale biodisponibilità dell'elemento preso in considerazione.

È da evidenziare che i valori di concentra-

zione riportati in questo studio sono riferiti alla sola frazione del terreno inferiore a 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto stabilito dal D.Lgs. n. 152/2006 che prevede di esprimere le concentrazioni alla totalità dei materiali secchi, compreso lo scheletro, di diametro inferiore a 2 cm. Ciò comporta una potenziale sovrastima dei valori riscontrati rispetto a quelli che si sarebbero ottenuti seguendo i dettami normativi, fino al 20-30% nei casi in cui la frazione granulometrica compresa tra 2 e 20 mm rappresenti fino al 20-30% del peso totale del suolo, situazione frequente nelle aree di montagna e dell'alta pianura. Tale discrepanza si annulla nei casi in cui la frazione grossolana non sia presente, come tipicamente accade nelle aree di bassa pianura.

Non di minore importanza è l'aspetto inerente la gestione delle terre e rocce da scavo, regolamentata a livello nazionale dall'articolo 186 del D.Lgs. n. 152/2006 e, a livello regionale, dalla D.G.R.V. n. 2424/2008 che ammettono il loro riutilizzo quali sottoprodotti solo se viene dimostrata, tra l'altro, l'assenza di rischio per la salute e per la qualità delle matrici ambientali. I valori di riferimento sono sempre quelli previsti nella tabella 1, dell'al-

legato 5 alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006.

Un aspetto fondamentale, per comprendere l'utilità di questo studio dal punto di vista applicativo, è la possibilità offerta dal decreto citato, laddove afferma che "qualora si rilevi il superamento di uno o più limiti tabellari, è fatta salva la possibilità di dimostrare che il superamento dei citati limiti sia determinato da fenomeni naturali o sia dovuto alla presenza di inquinamento diffuso".

Dal confronto tra le diverse norme emerge una certa analogia, in particolare per il Cadmio, il Mercurio, il Piombo e il Rame, nei limiti fissati per l'utilizzo agronomico dei fanghi di depurazione e le concentrazioni soglia di contaminazione dei siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato, mentre per gli altri metalli, pur rilevando comunque una similitudine tra i valori individuati dalle due norme di riferimento, vi è un minor grado di corrispondenza. Ciò evidentemente indica un sostanziale consolidamento delle valutazioni sulle concentrazioni che possono causare danno al suolo e, più in generale, alla catena alimentare, anche in ossequio al principio di precauzione, più volte stabilito dalle normative sanitarie e ambientali europee e nazionali.

Metallo	Dir. 86/278/CEE	D. Lgs. 99/1992	D. Lgs. 152/2006	
			Col. A	Col. B
Antimonio	--	--	10	30
Arsenico	--	--	20	50
Berillio	--	--	2	10
Cadmio	1-3	1,5	2	15
Cromo	--	--	150	800
Cromo VI	--	--	2	15
Cobalto	--	--	20	250
Mercurio	1-1,5	1	1	5
Nichel	30-75	75	120	500
Piombo	50-300	100	100	1000
Rame	50-140	100	120	600
Selenio	--	--	3	15
Stagno	--	--	1	350
Tallio	--	--	1	10
Vanadio	--	--	90	250
Zinco	150-300	300	150	1500

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

CAPITOLO 3

MATERIALI E METODI

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

Tale norma fa innanzitutto una distinzione tra fondo pedo-geochimico (*pedo-geochemical background content*) e fondo naturale-antropico (*background content*):

il primo, considerato come contenuto naturale di un elemento, individua la concentrazione di elementi dovuta ai fattori caratteristici della pedogenesi, quali, a esempio, la composizione della roccia madre, le modalità con cui avviene la sua alterazione e le eventuali successive migrazioni delle varie sostanze all'interno del suolo;

il secondo esprime la concentrazione di un elemento riferita a uno specifico tipo di suolo, localizzato in un'area definita, che comprende i contributi apportati da sorgenti sia naturali, sia diffuse non naturali, quali, a titolo esemplificativo, la deposizione atmosferica e le pratiche agronomiche ordinarie. Infatti, soprattutto per i suoli agrari, difficilmente si può affermare che esista una condizione "naturale", poiché le tecniche di coltivazione intensive prevedono spesso l'utilizzo di prodotti di sintesi.

Proprio per la diffusione praticamente ubiquitaria di queste fonti antropiche, è possibile introdurre il concetto di valore di fondo "na-

turale-antropico", definito come la condizione osservata normalmente in un suolo agrario nel quale lo strato superficiale, nel corso degli anni, è stato soggetto a processi di deposizione e accumulo di metalli e metalloidi, ma non a una concentrazione tale da influenzare le normali attività e funzioni del suolo ai fini agricoli. Si evidenzia che neppure i suoli di montagna sono esenti dagli apporti antropici per trasporto e ricaduta atmosferica: esemplificativo è il caso del Piombo derivante dal traffico veicolare.

3.1 Individuazione delle unità fisiografiche e deposizionali

La scelta dei siti di campionamento è stata effettuata seguendo l'approccio che la norma ISO 19258/2005 definisce come "tipologico", cioè in funzione del materiale di partenza su cui si imposta un suolo e delle tipologie di questo. Per tale motivo il territorio provinciale è stato suddiviso in aree omogenee all'interno delle quali sono stati scelti i siti da analizzare.

I criteri utilizzati sono stati diversi:

- per la pianura, dove i suoli si sono originati a partire da materiali alluvionali trasportati dai corsi d'acqua, sono state utilizzate le unità deposizionali, aree omogenee in cui l'origine dei sedimenti dai quali si è formato il suolo è la medesima;
- nell'area montana e collinare, dove i suoli si sono formati dai materiali presenti sul posto, le aree omogenee sono state iden-

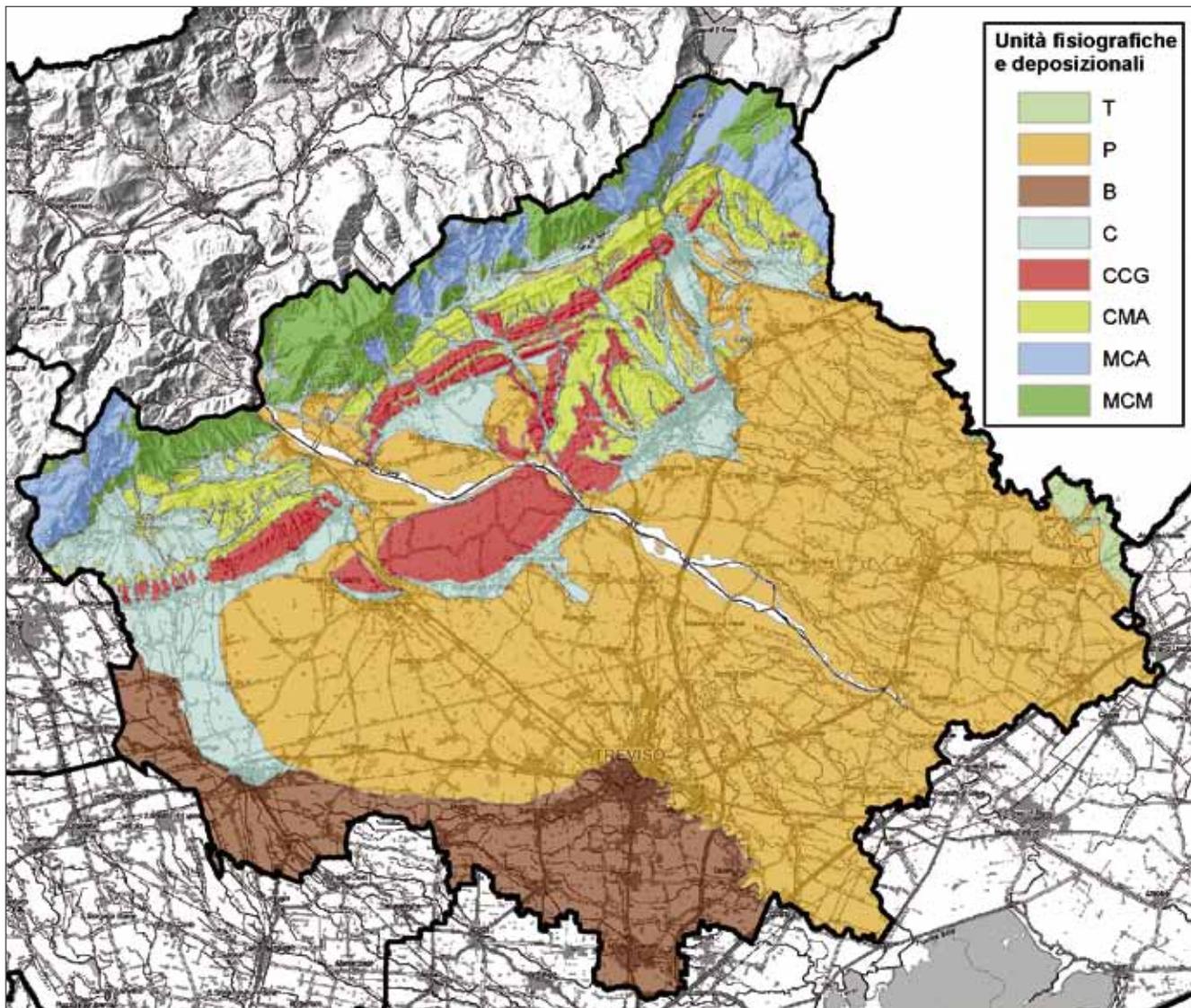


Fig. 3.1: Unità fisiografiche e deposizionali identificate per la provincia di Treviso. T= Tagliamento; P= Piave; B= Brenta; C= conoidi pedemontane; CCG = colline su conglomerati; CMA = colline su marne e arenarie; MCA = Prealpi su calcari duri; MCM = Prealpi su calcari marnosi.

tificate con il nome di unità fisiografiche e l'elemento di differenziazione è dato dalla litologia prevalente del substrato sul quale si è sviluppato il suolo, oltre che dalla tipologia e dai processi pedogenetici che caratterizzano il suolo stesso.

3.1.1 Le unità deposizionali di pianura

Nell'ambiente di pianura, nel quale i suoli si sono formati a partire dai materiali apportati dai principali fiumi nei millenni passati, il principale elemento di differenziazione per quanto concerne il contenuto di metalli è costituito dal luogo di origine dei sedimenti che influenza la composizione litologica degli stessi; pertanto, per la determinazione del valore di fondo, la pianura trevigiana è stata suddivisa in funzione dell'area dalla quale

proviene il materiale all'origine del suolo, ottenendo così **4 unità deposizionali** (fig. 3.1):

- la pianura alluvionale del Tagliamento (T);
- la pianura alluvionale del Piave (P);
- la pianura alluvionale del Brenta (B);
- le conoidi pedemontane dei fiumi prealpini (C).

3.1.2 Le unità fisiografiche di montagna e di collina

Il contenuto in metalli nei suoli dell'area montano-collinare è fortemente legato al contenuto presente nelle rocce di partenza, come già evidenziato in precedenti ricerche (Garlato *et alii*, 2008 e Sartori *et alii*, 2004). Litotipi diversi presentano concentrazioni dei vari metalli molto eterogenee, anche se a volte può

accadere che rocce appartenenti alla stessa litologia, presenti in aree relativamente lontane tra loro, possano differire sensibilmente per i contenuti di elementi in traccia.

All'eterogeneità del materiale di partenza si aggiungono i processi di formazione del suolo, spesso caratteristici dei diversi materiali parentali, che possono, attraverso i processi di traslocazione, lisciviazione e assimilazione da parte delle piante, concentrare o diluire il contenuto degli elementi in traccia nei diversi orizzonti del suolo.

La notevole disomogeneità che caratterizza l'ambiente montano e collinare della provincia di Treviso, ha determinato un approccio parzialmente diverso rispetto a quello applicato in pianura. I suoli sono stati raggruppati in base alle caratteristiche del materiale di partenza, creando 4 unità fisiografiche (fig. 3.1):

- le colline su conglomerati (CCG);
- le colline su marne e arenarie (CMA);
- i rilievi prealpini su calcari duri (MCA);
- i rilievi prealpini su calcari marnosi (MCM).

3.2 Campionamento

I siti di campionamento sono stati individuati all'interno delle unità fisiografiche/deposizionali e sono stati utilizzati i campioni raccolti nel corso del rilevamento pedologico svolto per la realizzazione della carta dei suoli provinciale alla scala 1:50.000. In particolare sono stati impiegati i campioni provenienti dai profili (fig. 3.2) rappresentativi delle principali unità tipologiche di suolo e, dove questi non erano sufficientemente numerosi, dalle trivellate (fig. 3.3), appositamente eseguite e descritte. Nella scelta dei siti di campionamento si è, inoltre, tenuto in considerazione l'uso del suolo, scegliendo siti a uso agricolo ed evitando zone contaminate o troppo vicine a potenziali fonti inquinanti (discariche, cave, grandi vie di comunicazione) o che presentavano evidenti tracce di rimaneggiamento o di intervento antropico.

Per la descrizione delle osservazioni eseguite in campagna, è stato utilizzato il "Manuale per la descrizione del suolo" (ARPAV, 2004 e versioni successive) e la relativa scheda di de-



Fig. 3.2: Trincea scavata per la descrizione del profilo di suolo.

scrizione; tutte le osservazioni sono state georeferenziate e inserite in una apposita banca dati informatizzata.

La **profondità** di campionamento è stata scelta in funzione degli orizzonti pedologici



Fig. 3.3: Trivellata eseguita con trivella olandese manuale; le carote di terreno estratte vengono posizionate su di un telo per consentire la descrizione degli orizzonti pedologici e il campionamento.

ma con metodologie differenziate tra i siti di pianura e quelli di montagna.

In pianura i campioni per la determinazione del contenuto naturale sono stati prelevati in corrispondenza del primo orizzonte o strato pedologico rilevato al di sotto dei 70 cm, ritenendo tale profondità sufficiente per escludere qualsiasi eventuale apporto antropico; per la determinazione del contenuto naturale-antropico si è campionato il terreno in corrispondenza del primo orizzonte individuato partendo dalla superficie, eliminando i primi 5-10 cm di suolo, fino a una profondità massima di circa 40-50 cm, sempre all'interno dell'orizzonte lavorato.

Nei rilievi si è operato in maniera diversa, prelevando un campione superficiale dal primo orizzonte pedologico, di spessore variabile, e un secondo campione in corrispondenza del primo orizzonte pedologico rinvenuto a

una profondità superiore a 70 cm o, quando il suolo era meno profondo, in corrispondenza dell'orizzonte più profondo campionabile; ciò implica che in suoli molto sottili l'orizzonte profondo è stato campionato a pochi decimetri di profondità.

Le operazioni di campionamento si sono svolte in un arco di tempo piuttosto lungo (dal 1998 al 2009), prevalentemente in occasione del rilevamento pedologico di diverse aree in scala 1:50.000 e 1:25.000 (aree DOC del Piave, del Prosecco e bacino scolante in laguna di Venezia); successivamente con la realizzazione della carta dei suoli della provincia di Treviso in scala 1:50.000 il campionamento è stato esteso alle aree di pianura che erano rimaste scoperte e alle aree prealpine e collinari.

I campioni analizzati e utilizzati per questo studio sono stati complessivamente 351 in superficie e 229 in profondità (fig. 3.4). Nel-

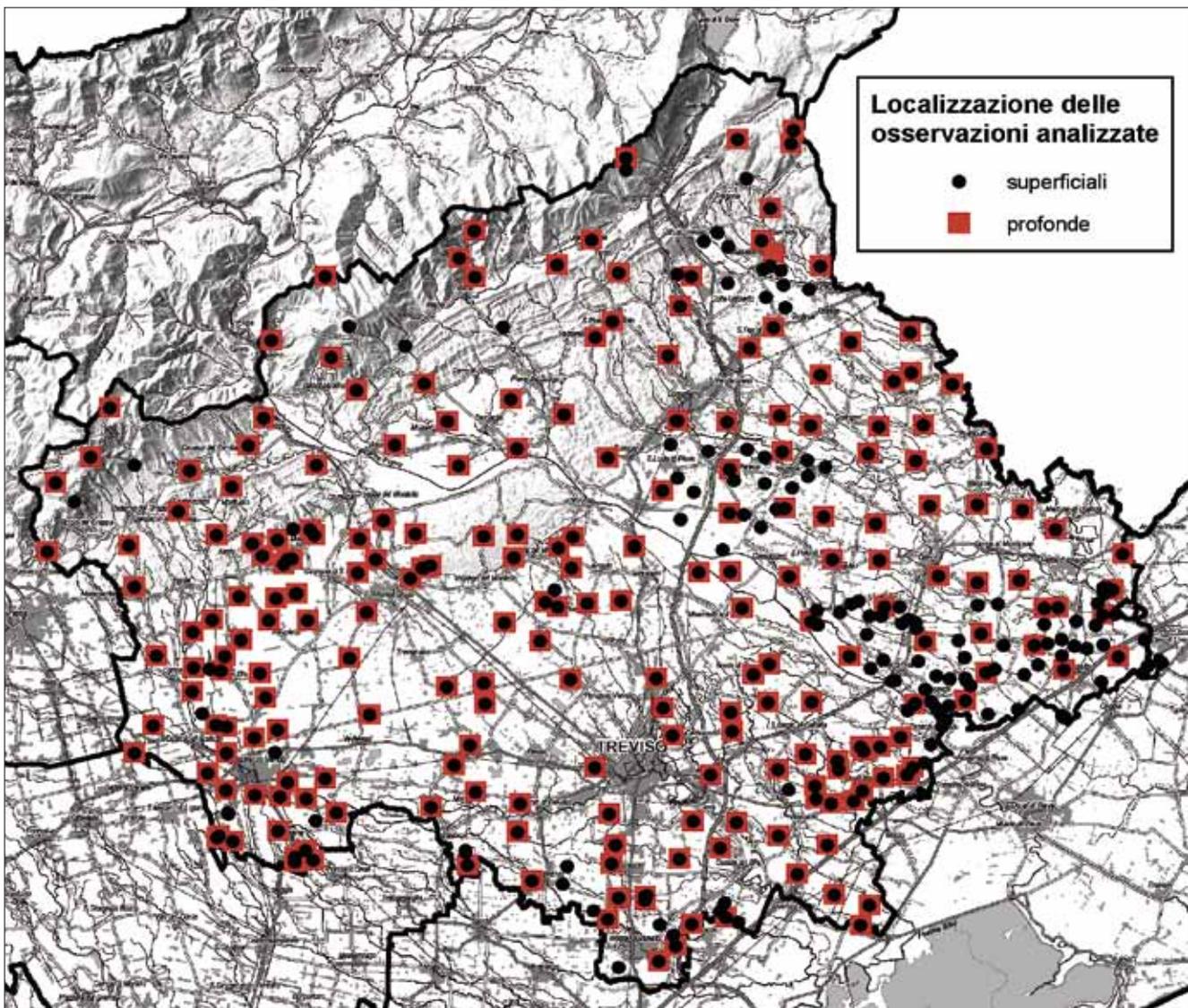


Fig. 3.4: Localizzazione dei punti di campionamento per il contenuto in metalli e metalloidi nei suoli del provincia di Treviso.

le aree di pianura sono stati prelevati 307 campioni superficiali e 193 profondi, mentre nell'ambiente prealpino-collinare i campioni sono stati 44 superficiali e 36 profondi. Il numero di campioni analizzati e disponibili in banca dati in realtà è superiore, perché per diversi profili, in particolar modo nell'area montana e prealpina, sono stati analizzati tutti gli orizzonti descritti.

La densità di campionamento finale negli orizzonti superficiali è stata di 0,142 oss/km² per tutto il territorio provinciale e più specificatamente 0,163 oss./km² per l'area di pianura e 0,078, per il territorio collinare e prealpino, valori nettamente più alti di quelli disponibili per il territorio regionale (ARPAV, 2010).

3.3 Determinazione in laboratorio

Le determinazioni analitiche sono state effettuate presso il laboratorio ARPAV del Servizio Laboratori di Treviso che ha operato dal

1998 al 2009 presso la sede di Castelfranco Veneto, utilizzando metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale ed eseguite sulla frazione granulometrica inferiore a 2 mm (terra fine).

La possibilità di eseguire tutte le analisi presso il medesimo laboratorio, accreditato ai sensi della norma UNI EN ISO 17025 e assoggettato in modo continuativo a una procedura di controllo dei risultati di analisi per mezzo della partecipazione a un circuito di interconfronto internazionale (WEPAL), ha costituito la principale garanzia dell'affidabilità dei risultati ottenuti pur se in un consistente arco temporale (10 anni circa).

Prima dell'analisi tutti i campioni sono stati essiccati all'aria e setacciati, avendo cura di non introdurre, in alcuna fase del trattamento, contaminazioni da oggetti metallici.

Le metodiche analitiche utilizzate per la maggior parte dei parametri sono quelle individuate dal Decreto Ministeriale 13 settembre 1999, recante i "Metodi ufficiali di analisi chimica sul suolo", integrate dalle metodiche USEPA e ISO (tab. 3.1). Al termine delle ana-

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

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

lisi, 300 grammi circa di ciascun campione sono stati archiviati in modo da poter essere successivamente rianalizzati.

I metalli analizzati sono stati l'Antimonio, l'Arsenico, il Berillio, il Cadmio, il Cobalto, il Cromo, il Rame, il Mercurio, il Nichel, il Piombo, il Selenio, lo Stagno, il Vanadio e lo Zinco; per misurarne la concentrazione nel suolo è stata eseguita la determinazione degli elementi in forma "totale" (o *pseudo-total*, secondo la terminologia anglosassone), cioè quelli presenti nella frazione estratta con acqua regia.

Per una migliore comprensione dei risultati sono stati determinati, quando non già previsto nell'ambito delle indagini pedologiche, anche alcuni parametri caratteristici del suolo che influenzano il comportamento chimico dei metalli pesanti e la loro biodisponibilità, tra cui:

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

3.4 Elaborazione dei dati

L'elaborazione statistica dei dati è stata condotta inizialmente sull'intero dataset, in modo da ottenere una prima stima dell'andamento delle concentrazioni e successivamente l'analisi è stata svolta per ciascuna unità deposizionale/fisiografica. Tutte le elaborazioni sono state eseguite con il programma Statistica, versione 8.0.

Il numero di osservazioni disponibili all'interno delle singole unità è variabile, poiché le unità e il relativo numero di siti sono stati dapprima stabiliti a tavolino e solo successivamente, nel corso del rilevamento e durante l'elaborazione dei dati, sono stati perfezionati. Per alcune unità, in particolar modo nell'area montana, il numero di dati a disposizione

è risultato inferiore a 30, numero consigliato nella norma ISO 19258/2005 per la determinazione dei valori di fondo, ma comunque sufficiente per un'elaborazione statistica, in grado, però, di dare soltanto una idea di massima dell'andamento dei dati, con una probabilità di errore elevata, e per questo necessiterebbero ulteriori approfondimenti. Per non falsare i risultati ottenuti, le unità con meno di 5 dati analitici sono state escluse dalle elaborazioni eseguite in questo studio.

Per dare maggiore consistenza all'elaborazione statistica e alla successiva determinazione del valore di fondo, sono state utilizzate tutte le osservazioni disponibili nella banca dati dell'ARPAV, comprese quelle che, seppur ricadenti al di fuori del territorio provinciale, erano comunque rappresentative delle unità deposizionali e fisiografiche presenti in ambito provinciale.

I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni prelevati dagli orizzonti superficiali sono stati elaborati separatamente da quelli relativi agli orizzonti profondi, in quanto i due insiemi di dati costituiscono popolazioni diverse, l'una rappresentativa del valore di fondo naturale-antropico e l'altra del valore di fondo naturale o pedo-geochimico (MiPAF, 2007).

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

Per alcuni metalli come il Cadmio e il Mercurio, il numero di valori "*non detect*", ovvero aventi concentrazioni al di sotto del limite di misurazione (*Quantitation Limit*), è molto rilevante. Tale valore può essere definito come il valore di concentrazione più basso al quale una sostanza chimica può essere misurata con precisione ed è posto generalmente pari al limite di rilevabilità (*Detection Limit*) dello strumento, moltiplicato per un fattore compreso fra 3 e 5. In base alle indicazioni di letteratura, in particolare fornite dal protocollo APAT per la determinazione dei valori di fondo dei metalli/metalloidi nei suoli dei

siti d'interesse nazionale (APAT-ISS, 2006), i dati sono stati trattati utilizzando il metodo della sostituzione semplice (*Simple Substitution Method*), assegnando alle concentrazioni "non detect" un valore pari alla metà del *Quantitation Limit*. Quando il numero dei dati "non detect" è superiore al 15% del dataset, media e deviazione standard non possono essere considerate idonee a descrivere la popolazione dei dati, pertanto essi sono stati trattati utilizzando metodi non parametrici per il confronto tra i diversi gruppi ed è stata impiegata la mediana come parametro descrittore (Soliani, 2003).

Nel testo l'espressione "limite di rilevabilità" è utilizzata nell'accezione d'uso comune, cioè per indicare il valore espresso dal laboratorio nel rapporto di prova a indicare il valore minimo determinabile.

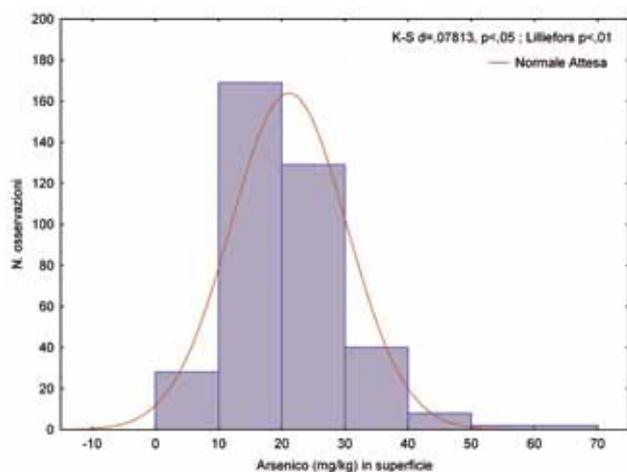


Fig. 3.5: Istogramma di frequenza dell'Arsenico negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale del Brenta.

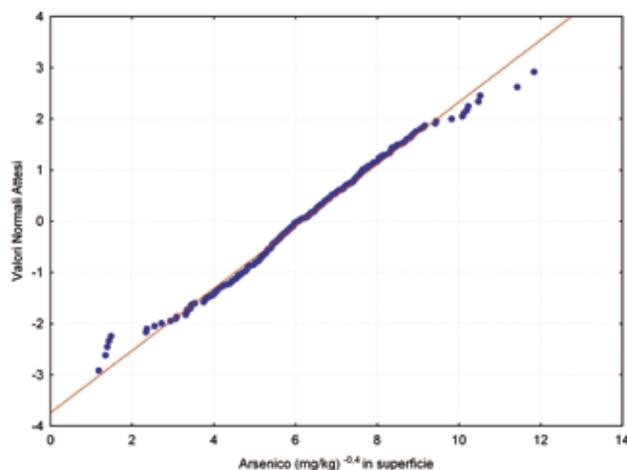


Fig. 3.7: Distribuzione cumulativa di frequenza osservata rispetto ai valori normali teorici (*normal probability plot*) dell'Arsenico dopo trasformazione di Box-Cox negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale del Brenta.

Per ciascun gruppo di dati è stato verificato se la loro distribuzione era normale o gaussiana, con i test di Kolmogorov-Smirnov e di Lilliefors (figure 3.5 e 3.6), e, in caso negativo, è stata effettuata la trasformazione dei dati scegliendo quella più appropriata con il metodo di Box-Cox (Soliani, 2003; figura 3.7). Sui dati, tal quali o trasformati a seconda dei casi, è stata eseguita la ricerca di eventuali outlier, ovvero i valori all'interno di un dataset che non sono rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso, perché quantitativamente in numero molto ridotto e qualitativamente caratterizzati da valori molto grandi o molto piccoli rispetto al resto del dataset (APAT-ISS, 2006). Gli outlier sono stati identificati utilizzando i grafici chiamati "box and whiskers plot" (fig. 3.8), letteralmente "a scatola e baffi" per come sono rappresentati visualmente,

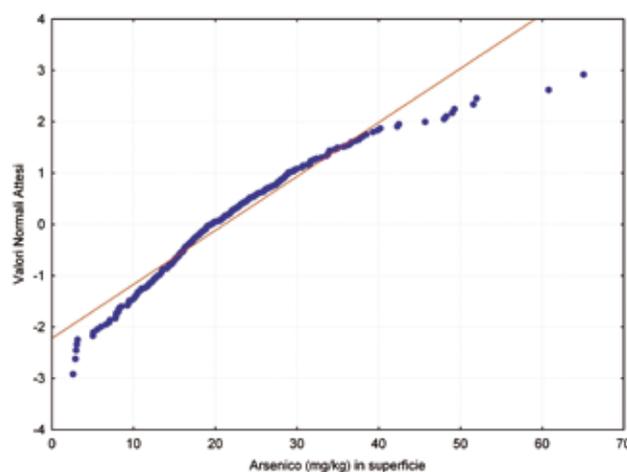


Fig. 3.6: Distribuzione cumulativa di frequenza osservata rispetto ai valori normali teorici (*normal probability plot*) dell'Arsenico negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale del Brenta.

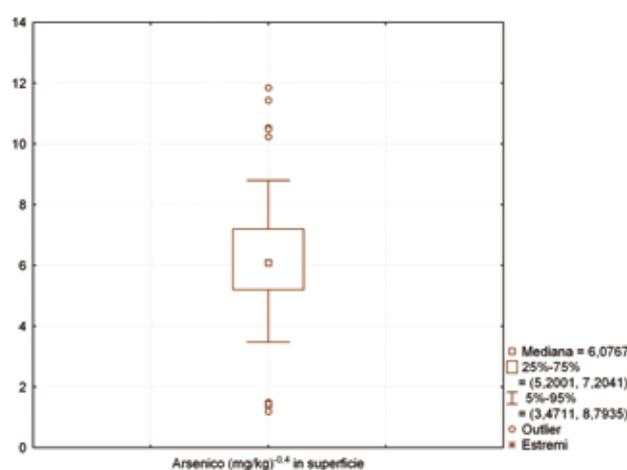


Fig. 3.8: Grafico "box and whiskers" dell'Arsenico dopo trasformazione di Box-Cox negli orizzonti superficiali dell'unità deposizionale del Brenta; i pallini individuano gli outlier.

secondo le indicazioni suggerite dal documento ISO 19258 (2005). Questi grafici riportano nella scatola (*box*) la distribuzione dei dati tra il 25° e il 75° percentile, includendo cioè il 50% dei dati, e la mediana, mentre i “baffi” (*whiskers*) coprono l’intervallo di dati dal 25° e 75° percentile (limite della scatola) fino al valore pari a una volta e mezzo l’intervallo interquartile, dato dalla differenza tra il 25° e il 75° percentile.

I valori che ricadono al di fuori dei baffi, sia superiormente che inferiormente, sono identificati come *outlier* e la loro presenza è stata valutata di volta in volta per comprenderne il significato ed eventualmente escluderli dalla determinazione del valore di fondo. Questa valutazione si è resa necessaria dal momento che il dataset era già stato in precedenza oggetto di validazione, che aveva portato all’esclusione dei valori derivanti da errori di trascrizione, di codifica dei dati o di strumentazione; la presenza di valori anomali rappresentati dagli *outlier* è conseguentemente riconducibile a fenomeni di inquinamento puntuale oppure alla presenza di materiali parentali diversi da quelli dell’unità deposizionale o fisiografica in esame. Nel primo caso gli *outlier* sono stati esclusi dall’elaborazione non rappresentando un dato utile alla determinazione di un valore di fondo caratteristico dell’unità, mentre nel secondo caso tali anomalie sono state eliminate soltanto quando i materiali “alloctoni” potevano essere considerati dei veri e propri “intrusi”, come spesso osservato nei campioni prelevati al limite tra due diverse unità.

Per ogni elemento in ciascuna unità sono inoltre state testate le correlazioni parametrica di Pearson e non parametrica di Spearman con i parametri principali del suolo, come il contenuto di argilla, sabbia, Carbonio organico, il calcare totale e il pH, nonché con gli altri metalli, allo scopo di individuare eventuali associazioni dovute al materiale parentale o al comportamento geochimico oppure a una fonte di apporto esogeno.

3.5 Determinazione dei valori di fondo

Una volta eliminati gli eventuali *outlier*, per ogni metallo è stato calcolato il valore di fon-

do, corrispondente al valore del 95° percentile all’interno di ciascuna unità fisiografica/deposizionale, in linea con quanto previsto nel manuale APAT del 2006. Per poter distinguere tra valore di fondo naturale-antropico e valore di fondo naturale o pedo-geochimico, sono stati tenuti distinti i valori delle concentrazioni riscontrate negli orizzonti superficiali da quelli profondi (si vedano le tabelle riportate nel capitolo 4), in modo tale da conservare le informazioni relative alle diverse profondità. Per una semplificazione a livello operativo, di ogni metallo e metalloide si è scelto, tuttavia, di fornire un unico valore di fondo per ciascuna unità, riportato nella tabella 5.1 del capitolo 5, corrispondente al valore più elevato tra il fondo naturale-antropico e quello pedo-geochimico, così come previsto anche dalla D.G.R.V. n. 464/2010.

Si ricorda che i valori di fondo qui proposti, come già esposto nel capitolo relativo alla normativa, sono riferiti alla sola frazione fine passante ai 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto contemplato dal D.Lgs. n. 152/2006, il quale prevede di esprimere le concentrazioni riferendole alla totalità dei materiali secchi, compresa la frazione dello scheletro inferiore a 2 cm. Questo non determina alcuna differenza dove lo scheletro è assente, come nelle aree di bassa pianura, mentre in alta pianura, come in area collinare o montana, i valori di fondo calcolati potrebbero ridursi, per effetto della presenza della frazione dello scheletro compresa tra 2 e 20 mm, anche del 30%.

3.6 Elaborazione cartografica

I valori di fondo determinati per ciascuna unità fisiografica/deposizionale sono stati rappresentati in cartografie specifiche per ciascun metallo e riferite alle due profondità indagate, riportate all’interno di paragrafi dedicati (si veda l’esempio di figura 3.9). In queste carte i valori sono raffigurati divisi in quattro classi, modulate rispetto alla concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A), riportata dal D.Lgs. 152/2006. Delle quattro classi, le due di colore verde rappresentano i valori al di sotto della CSC e le

due di colore rosso quelli al di sopra.

Per ciascun metallo è stata inoltre realizzata una carta del fattore di arricchimento superficiale (fig. 3.10), in cui viene visualizzato il rapporto tra il valore mediano dell'elemento ottenuto dai dati rilevati dall'orizzonte posto in superficie e l'analogo valore derivante dai campioni prelevati in profondità, rappor-

to che può essere utilizzato come indicatore della presenza di una contaminazione diffusa. L'arricchimento superficiale in un certo elemento, infatti, quando si verifica a causa dei processi pedogenetici naturali, raramente supera il valore di 2 o 3, come, viceversa, accade usualmente nel caso in cui gli apporti siano di origine antropica.

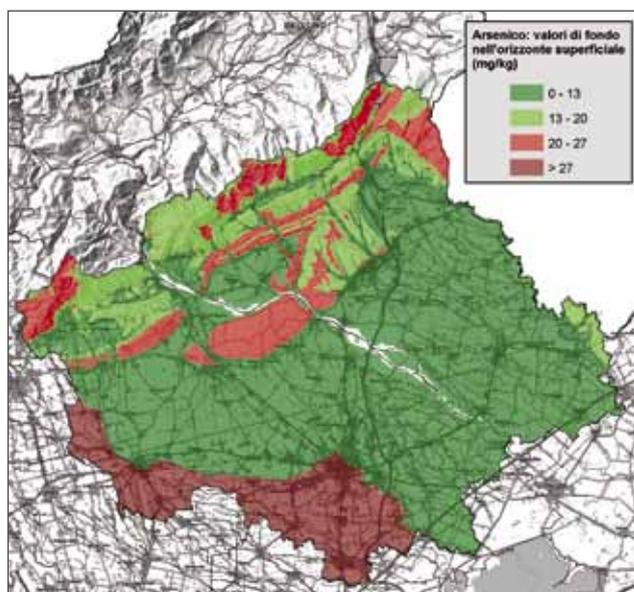


Fig. 3.9: Esempio delle elaborazioni cartografiche prodotte: valore di fondo dell'Arsenico negli orizzonti di superficie. In tonalità rosse i valori di fondo superiori alla concentrazione soglia di contaminazione prevista dal D. Lgs. 152/2006.

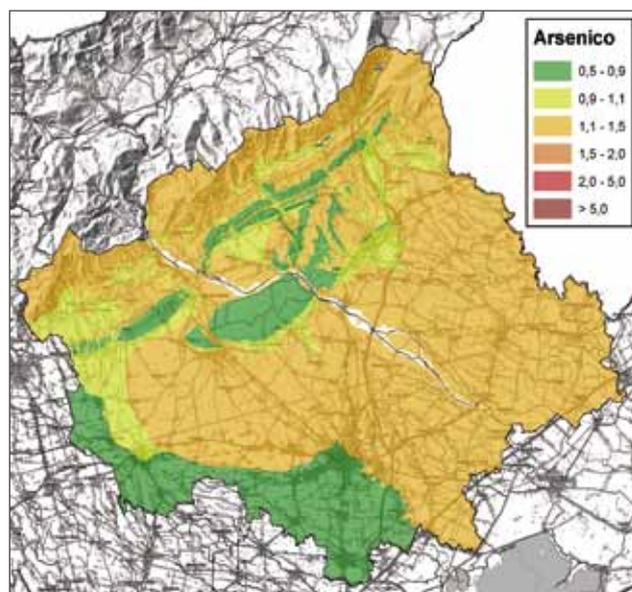


Fig. 3.10: Esempio delle elaborazioni cartografiche prodotte: fattore di arricchimento dell'Arsenico, rappresentato dal rapporto tra il contenuto mediano del metalloide in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

CAPITOLO 4

ANALISI DEL CONTENUTO IN METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI

Per ciascun metallo e metalloide sono di seguito riportate le schede di analisi dei risultati ottenuti, corredate dalla cartografia tematica ottenuta con la metodologia descritta nel precedente capitolo. Dopo un inquadramento generale sulle caratteristiche geochimiche di

ciascun elemento esaminato, sono illustrati i risultati ottenuti da questo studio, riferiti a ogni unità fisiografica o deposizionale in cui è stato suddiviso il territorio provinciale.

Le schede, come già riportato, riguardano i seguenti metalli e metalloidi:

1. ANTIMONIO

2. ARSENICO

3. BERILLIO

4. CADMIO

5. COBALTO

6. CROMO

7. MERCURIO

8. NICHEL

9. PIOMBO

10. RAME

11. SELENIO

12. STAGNO

13. VANADIO

14. ZINCO

4.1 Antimonio

L'Antimonio è un metalloide non essenziale per la vita delle piante e degli animali, pur essendo facilmente assimilabile dalle radici se presente in forma solubile nel suolo.

Le caratteristiche geochimiche sono simili a quelle dell'Arsenico ma è molto meno abbondante di quest'ultimo. È un elemento fortemente calcofilo, ha, cioè, una bassa affinità per l'ossigeno e si lega preferibilmente con lo Zolfo, formando solfuri altamente insolubili (De Vivo *et alii*, 2004) e può concentrarsi solo in condizioni riducenti, dove si trova nello stato di ossidazione 3⁺.

Nel suolo ha una moderata mobilità e lo si trova adsorbito alle argille e agli idrossidi o le-

gato alla sostanza organica a formare complessi (Alloway, 1995). La presenza nei suoli oscilla tra 0,05 e 4,0 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001), con un valore medio pari a 1 mg/kg (Alloway, 1995).

L'Antimonio si può trovare come inquinante nelle aree industriali, soprattutto nei pressi di fonderie di Rame, Piombo e Zinco, e di industrie che fabbricano batterie (De Vivo *et alii*, 2004).

Nei suoli agricoli può essere apportato attraverso il fenomeno della deposizione, sia in forma umida che secca, dei residui derivanti dalla combustione di combustibili fossili o attraverso la distribuzione di ammendanti, concimi chimici o fanghi di depurazione (Alloway, 1995).

Pur essendo tossico per l'uomo, la sua scarsa diffusione nell'ambiente fa sì che gli effetti

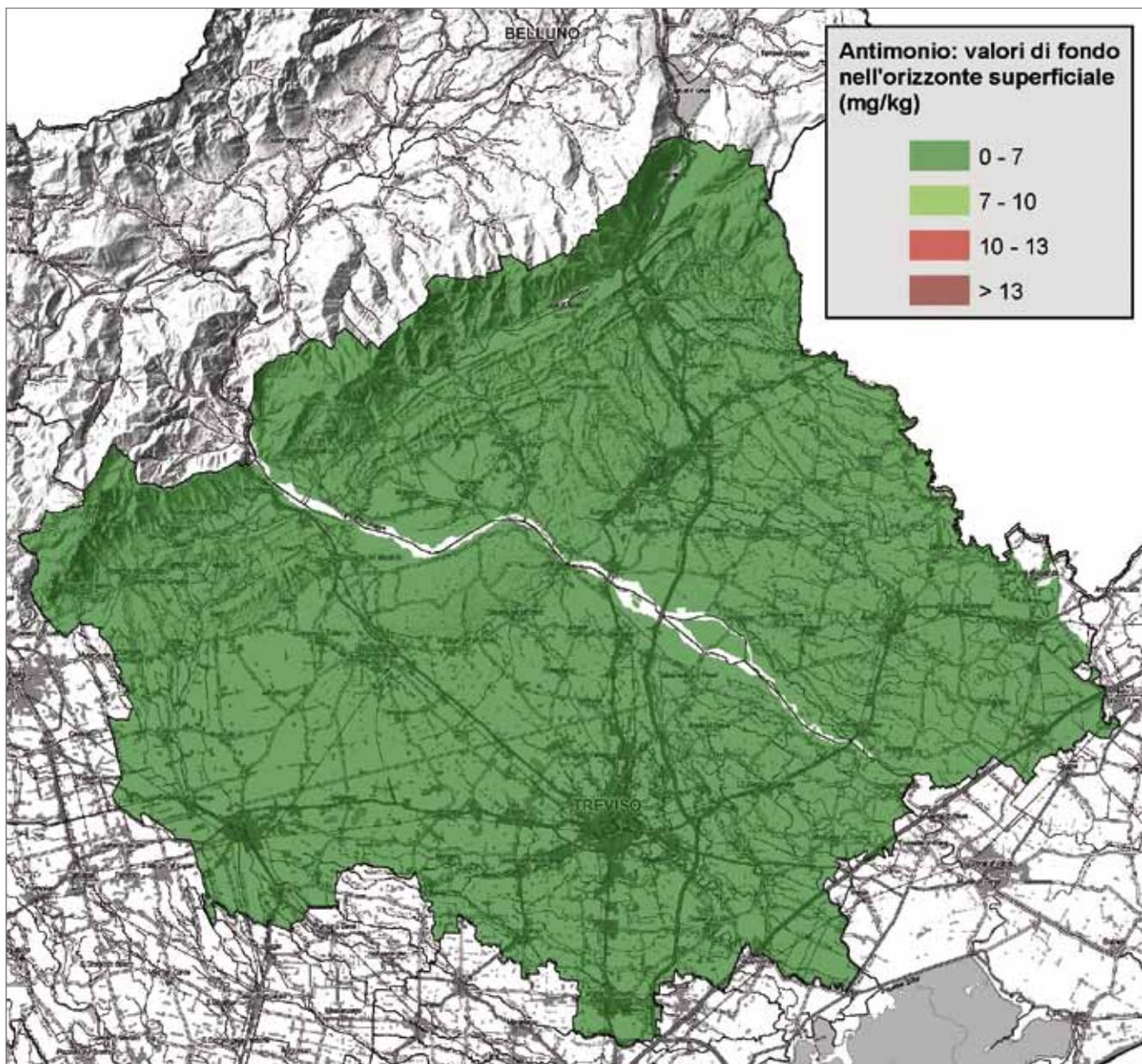


Fig. 4.Sb.1: Valori di fondo (95° percentile) dell'Antimonio in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

negativi siano per lo più limitati all'esposizione professionale (De Vivo *et alii*, 2004).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 10 mg/kg, per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) è di 30 mg/kg, mentre il D.Lgs. n. 99/1992 non prevede limiti per lo spandimento sul suolo di fanghi di depurazione.

4.1.1 Contenuto in Antimonio nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Il numero di dati analitici disponibili è sensibilmente inferiore rispetto ad altri metalli, in

particolar modo nell'area collinare e prealpina dove i suoli campionati sono stati solo 53. A ogni modo per tutte le unità, con l'esclusione dell'unità del Tagliamento (T) che non dispone di dati analitici, sono stati acquisiti dati sufficienti per una trattazione statistica anche se solamente per l'unità del Piave (P) i suoli campionati sono stati più di 30, valore minimo raccomandato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo. Per l'unità delle colline su marna e arenarie (CMA) il numero di dati analitici disponibili è stato inferiore a 10.

In tutte le unità non si osservano superamenti del limite di colonna A del D.Lgs. n. 152/2006 per l'Antimonio, né negli orizzonti di superficie, campionati a una profondità

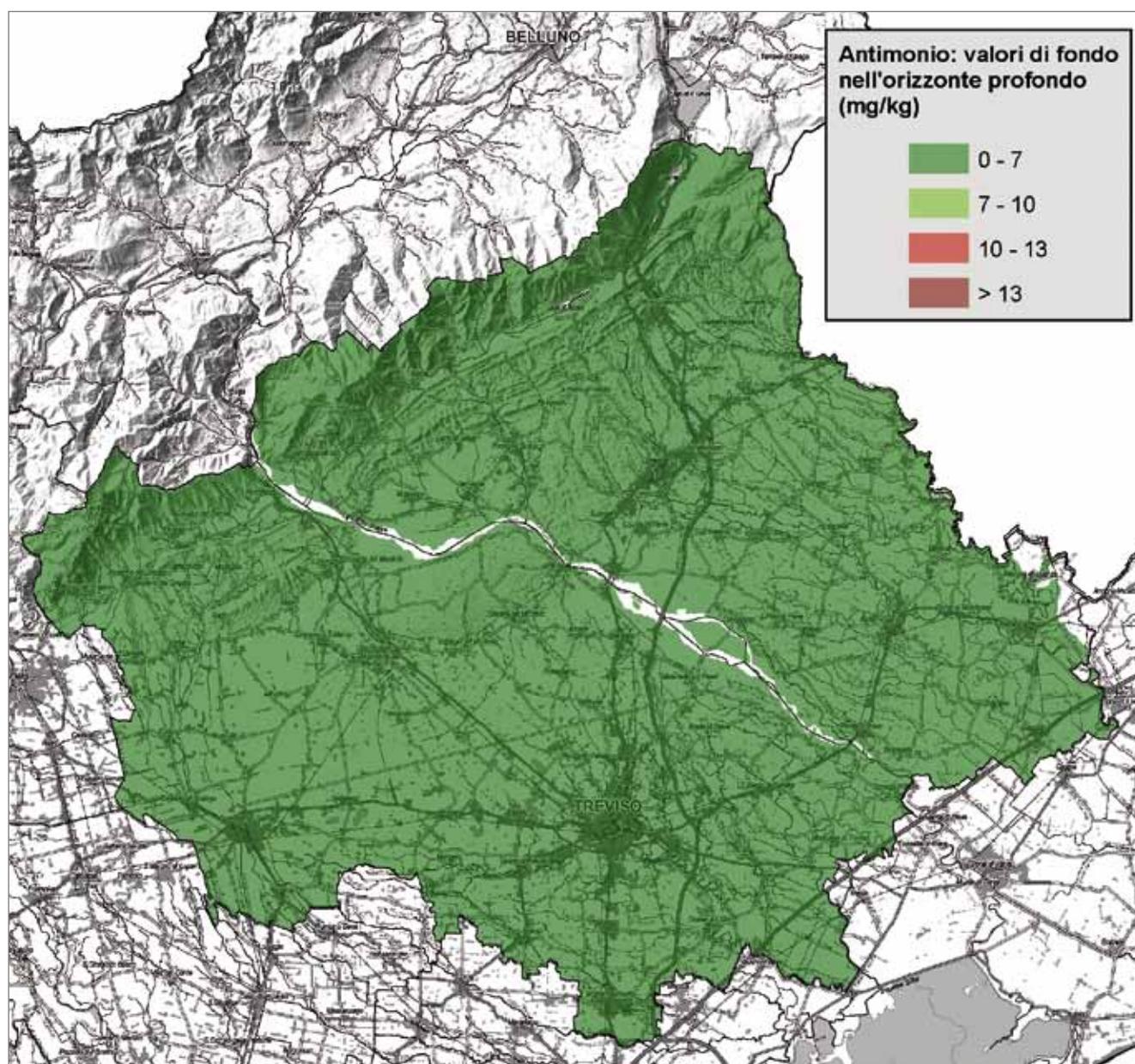


Fig. 4.Sb.2: Valori di fondo (95° percentile) dell'Antimonio in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

compresa tra 0 e 50 cm, né in quelli di profondità, campionati in corrispondenza del primo orizzonte omogeneo al di sotto dei 70 cm. I valori riscontrati si sono sempre attestati su concentrazioni inferiori a 3 mg/kg, valore molto basso se confrontato con la concentrazione soglia di contaminazione di 10 mg/kg.

Le unità deposizionali con i contenuti medi più alti sono quella del Brenta (B), con il 95° percentile pari a 2,4 mg/kg in superficie e 2,1 mg/kg in profondità, e quella delle prealpi su calcari duri (MCA), con il 95° percentile pari a 2,2 mg/kg in superficie e 1,4 mg/kg in profondità.

I valori più bassi si osservano sulle unità dei conoidi (C) e delle colline su marne e arenarie (CMA), dove sia la mediana che il 95° percentile non superano la concentrazione di 1 mg/kg, sia in superficie che in profondità.

4.1.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Sb.4 evidenzia il rapporto tra il contenuto di Antimonio rilevato nei campioni prelevati in superficie e in profondità, calcolato sulle mediane per ogni unità fisiografica e deposizionale. Valori del rapporto superiori a 2-3 possono essere significativi di apporti antropici.

In tutte le unità fisiografiche e deposizionali il valore del rapporto oscilla tra 1,1 e 2, quindi con concentrazioni in superficie leggermente superiori a quanto riscontrato in profondità, probabilmente a causa sia dell'arricchimento relativo della parte più superficiale dovuto all'assorbimento da parte delle piante, sia per un probabile apporto di origine atmosferica.

Unità deposizionali e fisiografiche:
 T= Tagliamento P = Piave B = Brenta C = conoidi pedemontane
 CCG = colline su conglomerati CMA = colline su marne e arenarie MCA = prealpi su calcari duri MCM = prealpi su calcari marnosi

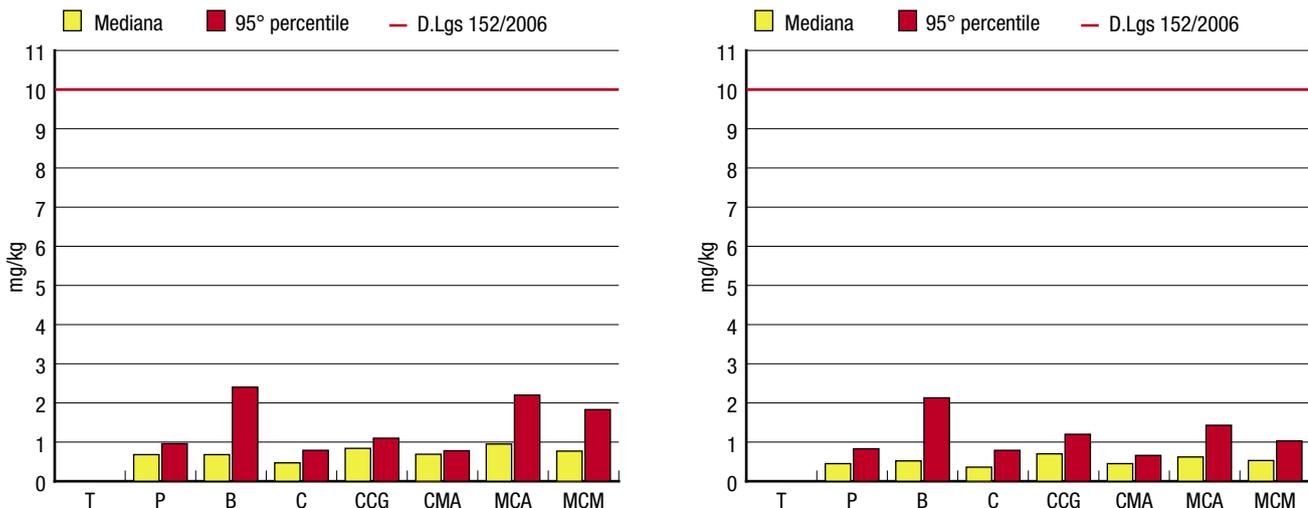


Fig. 4.Sb.3: Contenuto totale di Antimonio (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	--	--	--	--	--
P	124	0,69	0,19	0,68	0,96
B	181	1,02	1,21	0,68	2,40
C	22	0,48	0,17	0,47	0,79
CCG	14	0,84	0,20	0,84	1,10
CMA	8	0,66	0,09	0,69	0,78
MCA	16	1,11	0,46	0,95	2,20
MCM	15	0,87	0,32	0,77	1,83

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	--	--	--	--	--
P	119	0,48	0,20	0,45	0,83
B	236	0,73	0,60	0,52	2,13
C	24	0,37	0,22	0,36	0,79
CCG	11	0,69	0,27	0,70	1,20
CMA	9	0,42	0,15	0,45	0,66
MCA	12	0,72	0,32	0,62	1,43
MCM	10	0,59	0,22	0,53	1,03

Tab. 4.Sb.1: Principali parametri statistici dell'Antimonio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

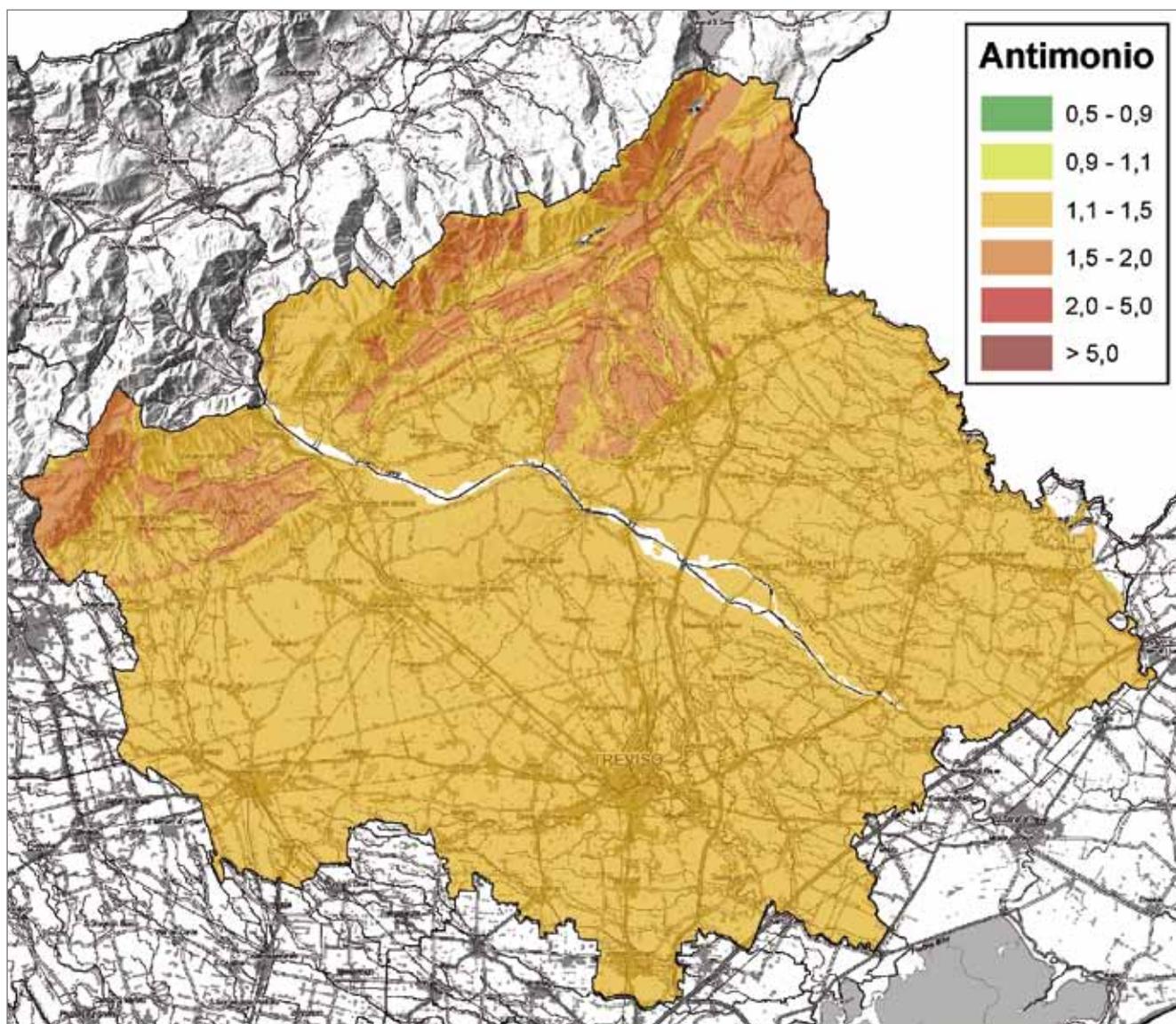


Fig. 4.Sb.4: Rapporto tra il contenuto di Antimonio in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.2 Arsenico

L'Arsenico è un metalloide noto per la tossicità della forma elementare, dei suoi composti organici e dell'Arsina (AsH_3), questi ultimi fortunatamente non presenti nel suolo (ANPA, 1999).

L'Arsenico nell'uomo è assorbito dal tratto gastrointestinale e si accumula prevalentemente nel fegato, reni, cuore e polmoni e i suoi effetti sono cancerogeni e teratogeni.

Dal punto di vista chimico, l'Arsenico è molto simile al suo omologo, il Fosforo, al punto che lo sostituisce parzialmente in alcune reazioni biochimiche, e proprio questo ne determina l'effetto tossico sugli organismi (De Vivo *et alii*, 2004).

L'assorbimento da parte delle piante non è elevato, così anche in suoli con elevate concentrazioni di Arsenico le piante non presentano contenuti pericolosi per l'uomo.

Viene rilasciato nell'ambiente principalmente a seguito della combustione del carbone e attraverso le acque, dove l'elemento può essere contenuto perché dissolto da alcuni suoli o rocce che lo contengono in concentrazioni elevate. L'Arsenico nel terreno può derivare anche dall'impiego di alcuni prodotti antiparassitari ed erbicidi, usati soprattutto nel passato, e dall'uso di fertilizzanti fosfatici e organici. In passato l'Arsenico è stato utilizzato come pigmento per pitture e nelle concecchie e ha avuto grande importanza in campo medico (Alloway, 1995).

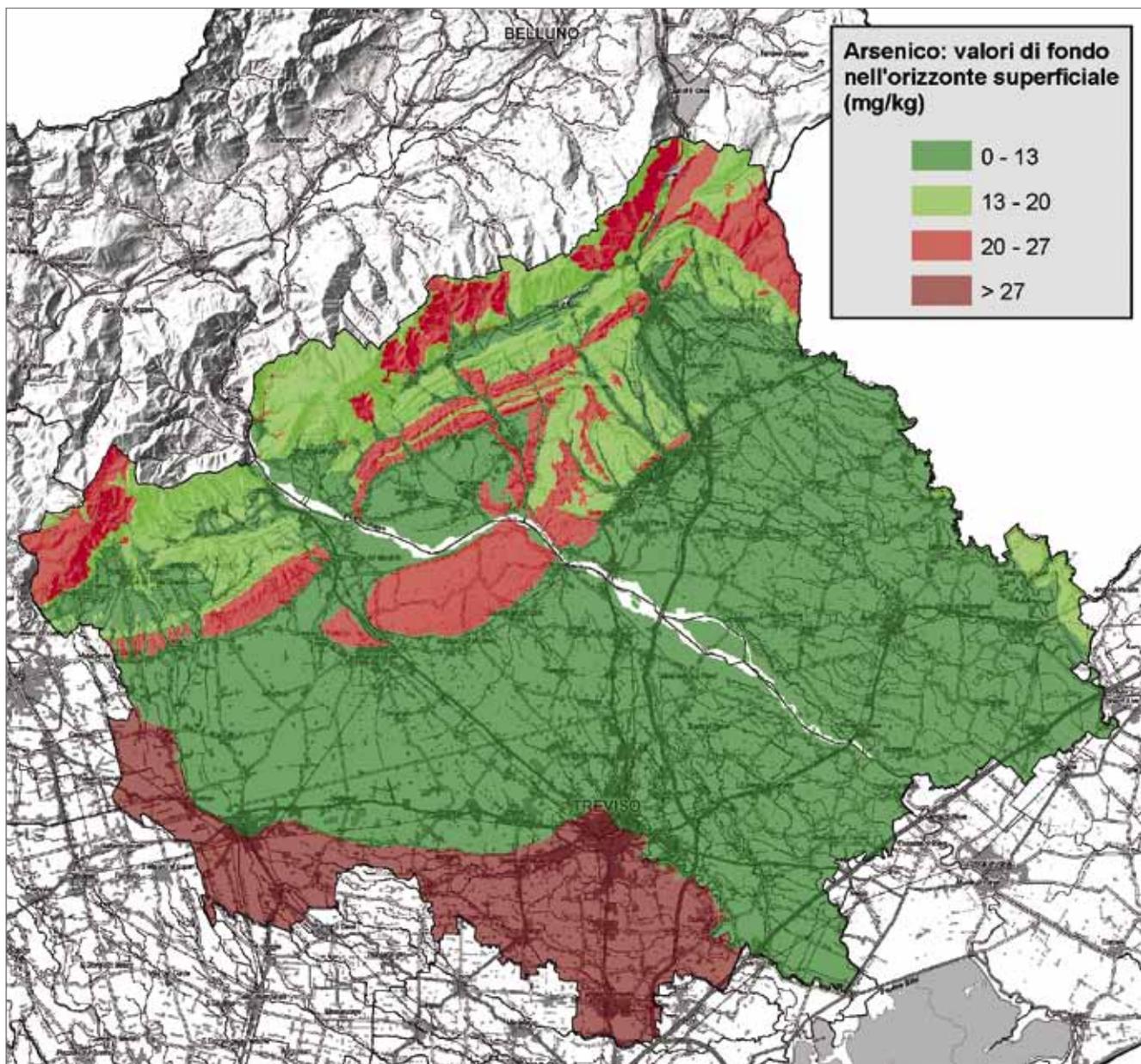


Fig. 4.As.1: Valori di fondo (95° percentile) dell'Arsenico in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

La sua concentrazione nei suoli oscilla tra 1 e 70 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001), con una media pari a 10 mg/kg (Alloway, 1995), dove si trova soprattutto sotto forma di solfuro. L'ossidazione porta alla formazione dell'ossido di Arsenico (III e V) che è moderatamente solubile in acqua e quindi trasforma quest'ultima in acqua "arsenicale". La mobilità dell'elemento è fortemente favorita dall'acidità del terreno, in quanto all'aumentare del pH aumenta la dissoluzione degli arseniati di Ferro e Alluminio (composti presenti in abbondanza nei suoli). Parimenti il potenziale redox influenza la mobilità dell'Arsenico, in quanto in ambienti riducenti l'Arsenico passa dallo stato di ossidazione V a quello III, molto più

solubile e, pertanto, più soggetto a fenomeni di lisciviazione (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Concentrazioni elevate, comprese tra 100 e 2500 mg/kg, sono presenti nei suoli in prossimità di fonderie di Rame e altri metalli e valori di 700 mg/kg sono stati riscontrati anche in suoli agricoli in cui si impiegavano pesticidi ed erbicidi contenenti Arsenico. In suoli trattati con pesticidi arsenicali la persistenza di questi composti è notevole, con un tempo di emivita di 15 anni (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 20 mg/kg,

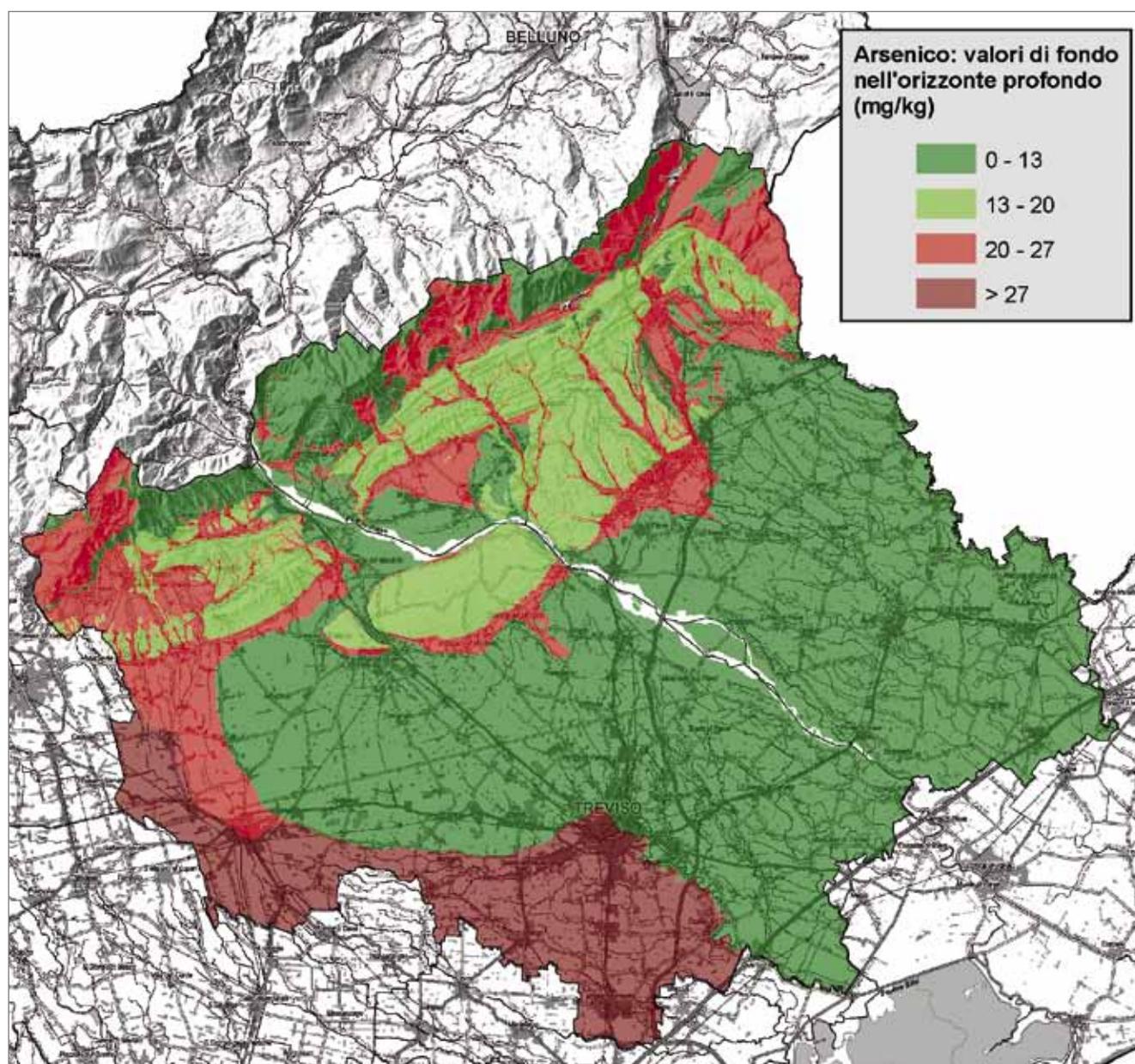


Fig. 4.As.2: Valori di fondo (95° percentile) dell'Arsenico in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

mentre per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) il limite è di 50 mg/kg; non sono previsti, invece, limiti per lo spandimento sul suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. n. 99/1992).

4.2.1 Contenuto in Arsenico nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

I dati disponibili sono stati elaborati raggruppandoli in 8 unità deposizionali e fisiografiche identificate geograficamente sulla base della carta dei suoli della provincia in scala 1:50.000. Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati, sebbene per l'unità del Tagliamento (T) e per le unità collinari e prealpine (CCG, CMA, MCA

e MCM) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (fig. 4.As.3 e tab. 4.As.1).

In area prealpina e collinare i suoli appartenenti alle unità delle prealpi su calcari duri (MCA) e delle colline su conglomerati (CCG) presentano mediane comprese tra 10 e 15 mg/kg, con il 95° percentile incluso nel range 22-27 mg/kg, quindi superiore alla CSC della colonna A. I restanti raggruppamenti presentano concentrazioni inferiori, con valori di fondo pari a 15 mg/kg e mediane inferiori a 10 mg/kg. Non si osservano differenze significative tra le concentrazioni di Arsenico rilevate in superficie e quelle in profondità.

In pianura si verifica il superamento della CSC di colonna A solamente nell'unità

Unità deposizionali e fisiografiche:
 T= Tagliamento P = Piave
 CCG = colline su conglomerati CMA = colline su marne e arenarie
 B = Brenta C = conoidi pedemontane
 MCA = prealpi su calcari duri MCM = prealpi su calcari marnosi

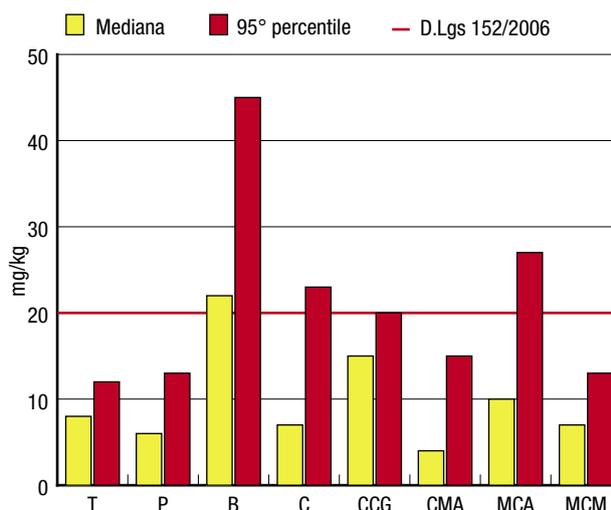
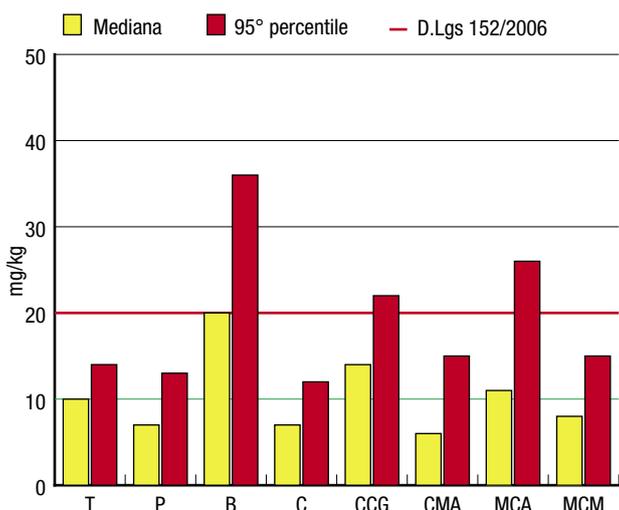


Fig. 4.As.3: Contenuto totale di Arsenico (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	21	9,9	3,2	10	14
P	241	7,5	3,7	7	13
B	368	20,9	8,1	20	36
C	30	6,6	3,4	7	12
CCG	14	13,5	3,4	14	22
CMA	15	6,4	3,9	6	15
MCA	16	13,6	6,2	11	26
MCM	16	8,2	3,5	8	15

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	19	7,9	2,7	8	12
P	145	6,7	3,7	6	13
B	279	23,6	14,8	22	45
C	24	8,8	6,3	7	23
CCG	11	13,0	5,5	15	20
CMA	9	5,9	3,9	4	15
MCA	13	12,1	6,4	10	27
MCM	10	7,2	3,3	7	13

Tab. 4.As.1: Principali parametri statistici dell'Arsenico in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

deposizionale del Brenta (B). In particolare, nell'orizzonte interessato dalle lavorazioni e campionato tra 0 e 50 cm di profondità, il 95° percentile in questa unità è pari a una concentrazione di 36 mg/kg e la mediana raggiunge la soglia dei 20 mg/kg che corrisponde al limite della CSC di colonna A.

Dall'esame dei risultati ottenuti non è stata trovata alcuna relazione tra il contenuto di Arsenico nel suolo e i diversi usi agricoli.

In profondità, nel primo orizzonte campionato al di sotto dei 70 cm, si osservano superamenti sempre nell'unità del Brenta (B), con valori addirittura maggiori rispetto a quanto riscontrato in superficie; il 95° percentile è pari a 45 mg/kg e la mediana è pari a una concentrazione di 23 mg/kg.

All'unità del Brenta si aggiunge anche l'unità delle conoidi pedemontane (C) con il 95° percentile pari a 23 mg/kg.

Gli elevati valori riscontrati in provincia nell'ambito dell'unità del Brenta sono probabilmente collegabili ai giacimenti minerali contenenti arsenopirite (FeAsS) presenti in alta Valsugana (provincia di Trento), nei pressi di Levico e Roncegno, da cui traggono origine parte dei materiali sedimentati nella pianura alluvionale del Brenta stesso. Questa ipotesi trova conferma con quanto è stato riportato in uno studio effettuato nel territorio comunale di Levico Terme (TN), dove il contenuto in Arsenico in 120 siti varia da 7 a 125 mg/kg, con il 90° percentile pari a 82 mg/kg (Rampanelli e Lorenzin, 2008).

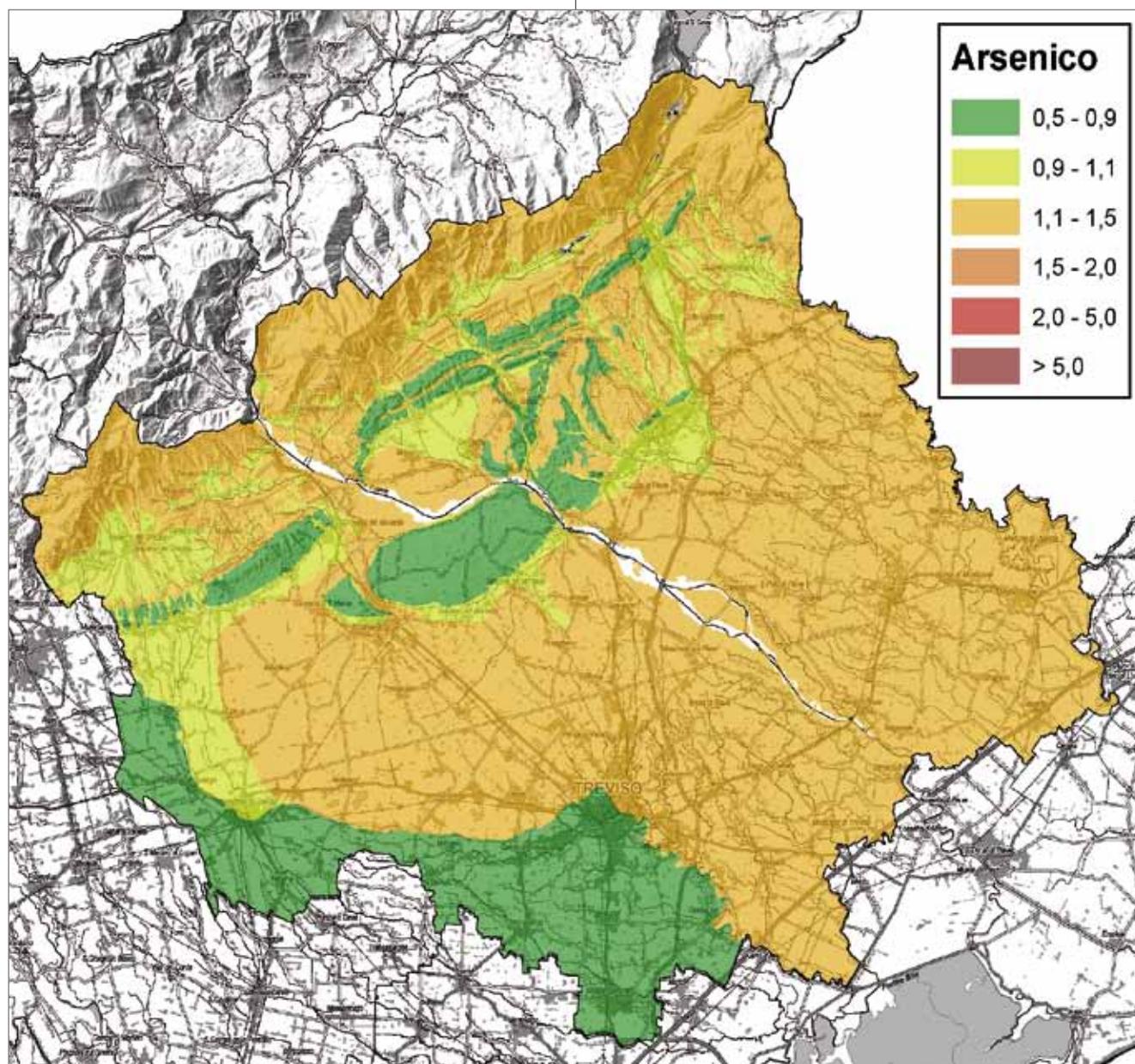


Fig. 4.As.4: Rapporto tra il contenuto di Arsenico in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane, per ogni unità fisiografica/deposizionale.

Analizzando il contenuto di Arsenico nell'unità deposizionale del Brenta si è notato che nelle diverse province di suoli individuate sulla base della morfologia e granulometria dei sedimenti, con riferimento ai suoli di alta e di bassa pianura, i valori riscontrati sono molto diversi tra loro, in particolare nella bassa pianura il contenuto di Arsenico è più elevato sia in superficie che in profondità (tab. 4.As.2); queste differenze sono state confermate da test statistici parametrici (HSD diseguali) e non parametrici (test di Kruskal-Wallis).

4.2.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.As.4 evidenzia il rapporto tra contenuto di Arsenico in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane di ogni unità fisiografica o deposizionale. Valori di questo rapporto superiori a 2-3 sono spesso un segnale della presenza di apporti antropici.

In quasi tutte le unità della provincia le concentrazioni in superficie sono solo leg-

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
Alta pianura Superficie	14	16,8	4,7	18	23
Alta pianura Profondità	14	20,7	11,9	18	43
Bassa pianura Superficie	218	23,8	8,0	23	38
Bassa pianura Profondità	168	27,5	14,7	26	51

Tab. 4.As.2: Principali parametri statistici dell'Arsenico in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nei suoli di alta (AA) e bassa pianura (BA) del Brenta in provincia di Treviso.

germente superiori o uguali a quanto osservato in profondità, a eccezione dell'unità del Brenta dove il contenuto è superiore in profondità, per le caratteristiche del materiale parentale, e in area collinare nei suoli su conglomerati (CCG), dove la prevalenza di suoli molto evoluti, caratterizzati da fenomeni di traslocazione dell'argilla, favoriscono la mobilizzazione dell'Arsenico dalla superficie verso gli orizzonti più profondi assieme all'argilla.

4.3 Berillio

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

È presente in quantità ridotte nei diversi tipi di rocce, con valori inferiori a 10 mg/kg, e tende a concentrarsi nei residui magmatici, formando minerali solo nell'ultima fase della solidificazione del magma (ANPA, 1999).

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

Sebbene sia considerato poco mobile, nei suoli forma sali solubili (BeCl_2 e BeSO_4), diventando disponibile e al contempo tossico per le piante. Il Berillio ha un'alta affinità per la sostanza organica, per cui si accumula nel suolo negli orizzonti organici, inoltre, poiché si sostituisce all'alluminio e ad altri cationi bivalenti, è presente nelle argille montmorillonitiche (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC), prevista per i siti a uso residenziale, verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 2 mg/kg, valore molto basso se confrontato con i valori

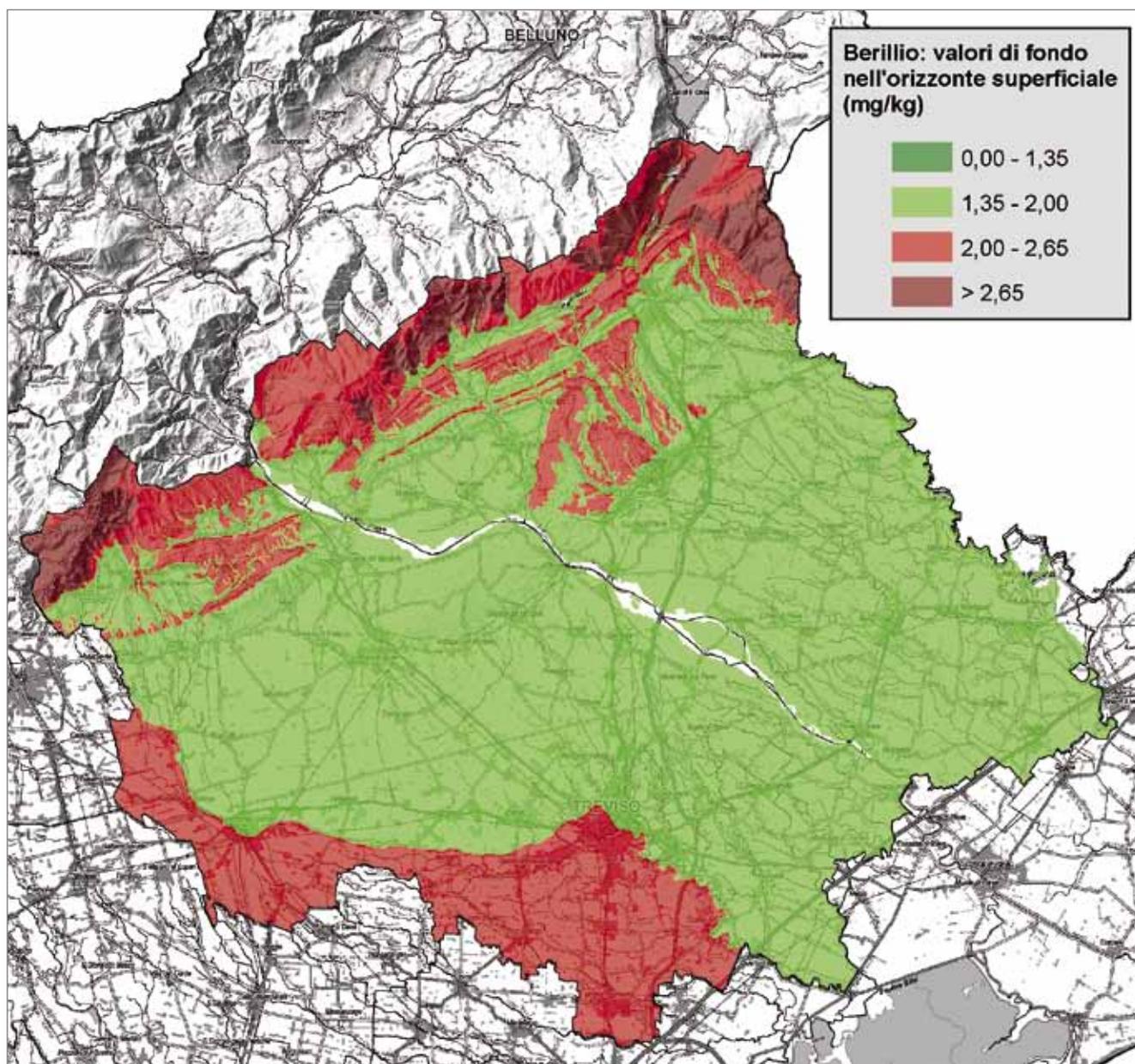


Fig. 4.Be.1: Valori di fondo (95° percentile) del Berillio in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

naturali presenti in diverse parti del mondo; per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) la CSC è di 10 mg/kg. Non sono previsti dal D.Lgs. 99/1992 limiti per lo spandimento sul suolo di fanghi di depurazione.

4.3.1 Contenuto in Berillio nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Il numero di dati analitici disponibili è ridotto e di gran lunga inferiore rispetto ad altri metalli quali lo Zinco, il Nichel o il Cromo. Nell'elaborazione finale è stata omessa l'unità relativa alla pianura del Tagliamento in quanto non vi erano abbastanza dati

da permettere alcuna elaborazione statistica. Per tutte le altre unità è disponibile un numero di determinazioni analitiche sufficiente, sebbene per alcune (C, CCG, CMA, MCA e MCM) si disponga di meno di 30 suoli analizzati, numero minimo di campioni consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

Nell'orizzonte di superficie i valori più alti si osservano nei suoli delle Prealpi su calcari duri (MCA), con mediana pari a 1,8 mg/kg, valore di poco inferiore alla CSC di colonna A, e valore di fondo pari a 2,8 mg/kg. Superamenti della CSC di colonna A si hanno anche nell'unità delle Prealpi su calcari marnosi (MCM) e della pianura del Brenta (B), con valori pari a 2,1 mg/kg

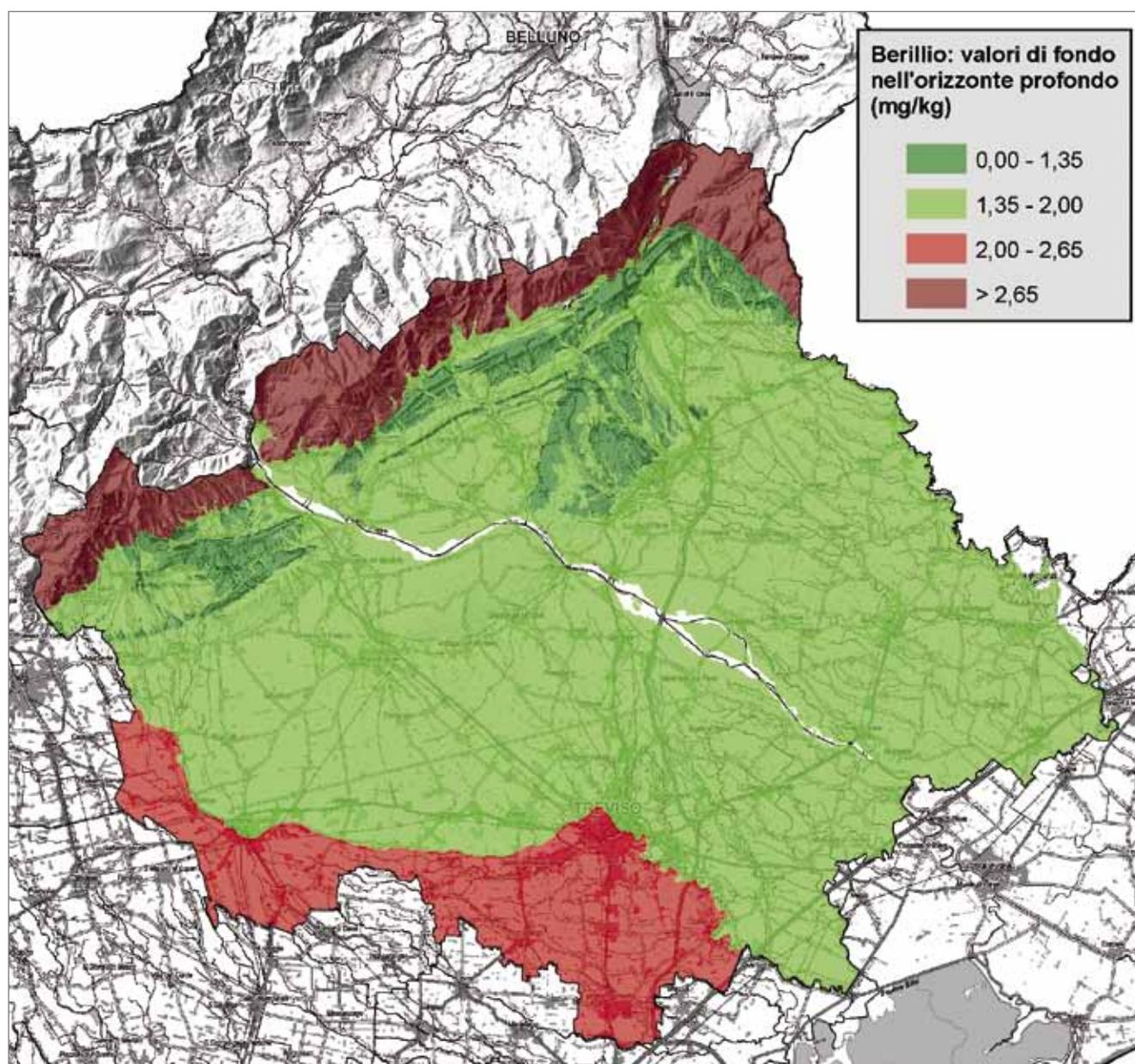


Fig. 4.Be.2: Valori di fondo (95° percentile) del Berillio in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

ma mediane più basse (1,1-1,3 mg/kg).

In profondità la situazione rimane simile ma caratterizzata da valori di fondo spesso più elevati rispetto alla superficie, con superamenti della CSC di colonna A per i suoli delle Prealpi su calcari duri (MCA: 3,3 mg/kg), delle Prealpi su calcari marnosi (MCM: 2,7 mg/kg) e del Brenta (B: 2,3 mg/kg), con mediane comprese tra 1,3 e 1,6 mg/kg. Il confronto tra i valori riscontrati negli orizzonti superficiali rispetto a quelli degli orizzonti profondi mostra una sostanziale uniformità, sintomo di ridotti apporti di origine antropica.

4.3.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Be.4 evidenzia il rapporto tra

contenuto del Berillio in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane di ogni unità fisiografica o deposizionale; questo rapporto dà l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale a seconda che sia superiore o inferiore a 1. Valori del rapporto più elevati di 2-3 sono spesso significativi di apporti antropici anche se, in particolari ambienti e usi del suolo (soprattutto nelle aree boschive), possono manifestarsi arricchimenti degli orizzonti più superficiali a seguito di fenomeni naturali come il *plant pumping*. Sia in montagna che in pianura non si osserva un particolare arricchimento dell'elemento in superficie, testimoniato dal fatto che il rapporto è prossimo all'unità nella gran parte delle unità deposizionali, a indicare un'origine naturale dell'elemento nel suolo. Con-

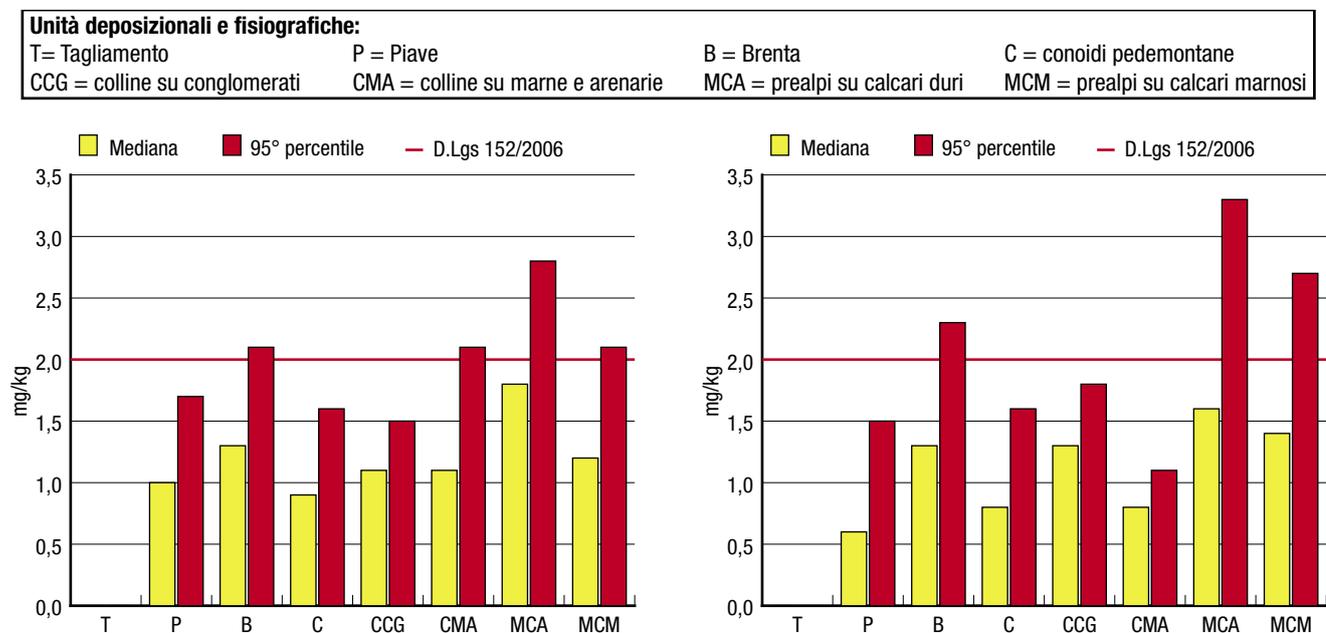


Fig. 4.Be.3: Contenuto totale di Berillio (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	--	--	--	--	--
P	115	1,02	0,41	1,0	1,7
B	86	1,40	0,44	1,3	2,1
C	20	0,91	0,34	0,9	1,6
CCG	13	1,16	0,18	1,1	1,5
CMA	8	1,16	0,42	1,1	2,1
MCA	14	1,71	0,59	1,8	2,8
MCM	11	1,30	0,50	1,20	2,1

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	--	--	--	--	--
P	114	0,71	0,44	0,6	1,5
B	87	1,40	0,51	1,3	2,3
C	20	0,88	0,47	0,8	1,6
CCG	12	1,25	0,40	1,3	1,8
CMA	9	0,74	0,23	0,8	1,1
MCA	11	1,78	0,90	1,6	3,3
MCM	6	1,55	0,83	1,4	2,7

Tab. 4.Be.1: Principali parametri statistici del Berillio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

centrazioni di Berillio leggermente superiori in superficie si riscontrano nell'unità del Piave (P), mentre valori del rapporto di arricchimento superficiale inferiori all'unità si osservano nei suoli sia delle prealpi su calcari marnosi (MCM) che in area collina-

re su conglomerati (CCG), dove sono diffusi i suoli molto evoluti in cui è comune il fenomeno della traslocazione dell'argilla che porta il Berillio, a essa legato, dagli orizzonti superficiali verso quelli più profondi.

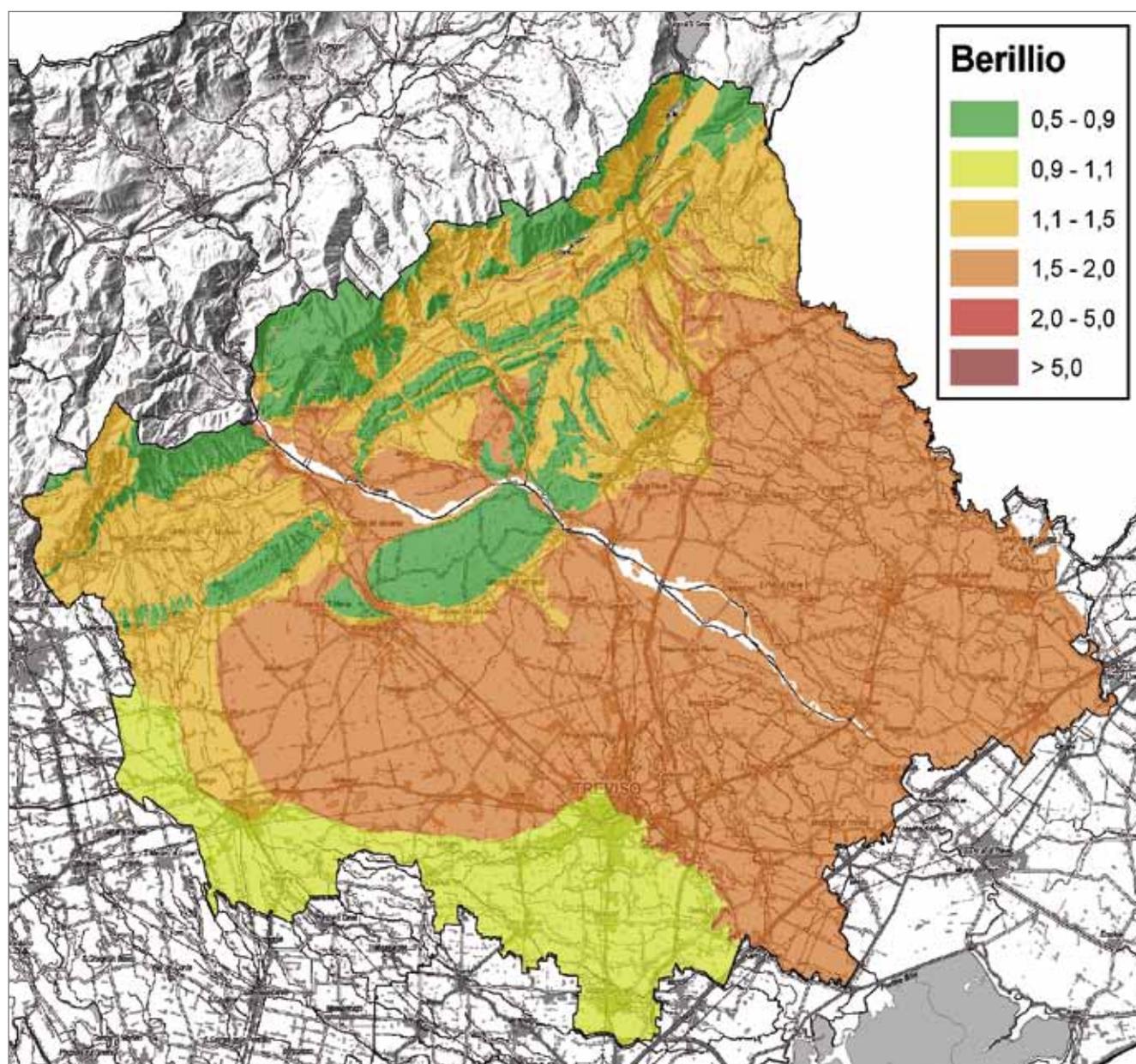


Fig. 4.Be.4: Rapporto tra il contenuto di Berillio in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.4 Cadmio

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

Difficilmente le concentrazioni rilevate nell'ambiente portano a intossicazioni acute, ma il rischio maggiore per la salute umana è dato dall'accumulo cronico (Alloway, 1995).

Le fonti principali di contaminazione del

suolo possono essere:

- utilizzo in agricoltura di fanghi di depurazione e di fertilizzanti fosfatici derivanti da fosforiti, rocce naturalmente ricche di questo elemento;
- sorgenti industriali quali miniere, fonderie di Piombo e Zinco e la deposizione sul terreno delle emissioni atmosferiche delle industrie metallurgiche;
- numerose attività umane tra cui le principali sono il traffico veicolare e la combustione di combustibili fossili.

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

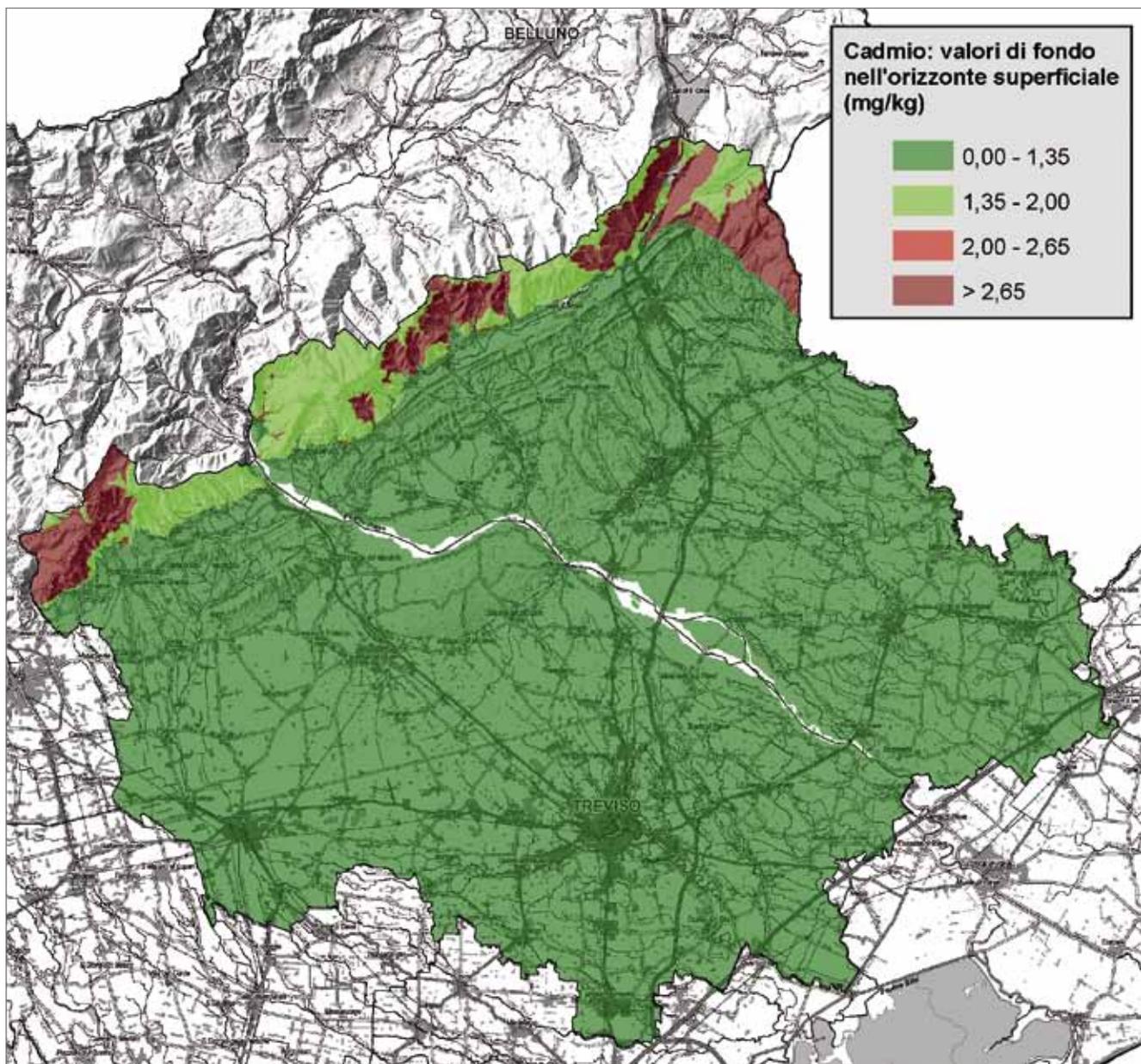


Fig. 4.Cd.1: Valori di fondo (95° percentile) del Cadmio in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

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

Il Cadmio è un elemento fortemente calcifilo che si concentra nei solfuri e ha notevole affinità con la sostanza organica (De Vivo *et alii*, 2004); possiede, inoltre, una mobilità superiore rispetto al Rame e al Piombo (ERSAF, 2007) ed essendo facilmente biodisponibile, può entrare nella catena alimentare tramite i vegetali oppure migrare in profondità nel suolo con il rischio di contaminare le falde freatiche. La mobilità del Cadmio è fortemente influenzata dal pH, aumentando tanto più il suolo ha reazione acida, sebbene siano state segnalate in letteratura migrazioni di Cadmio

anche in suoli neutri e alcalini (Baize, 1997).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale, a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 2 mg/kg e per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) è di 15 mg/kg. Per quanto riguarda lo spandimento di fanghi di depurazione sul suolo agricolo, esso è consentito solamente se i suoli ne contengono meno di 1,5 mg/kg (D.Lgs. n. 99/1992).

4.4.1 Contenuto in Cadmio nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Per tutte le unità fisiografiche e deposi-

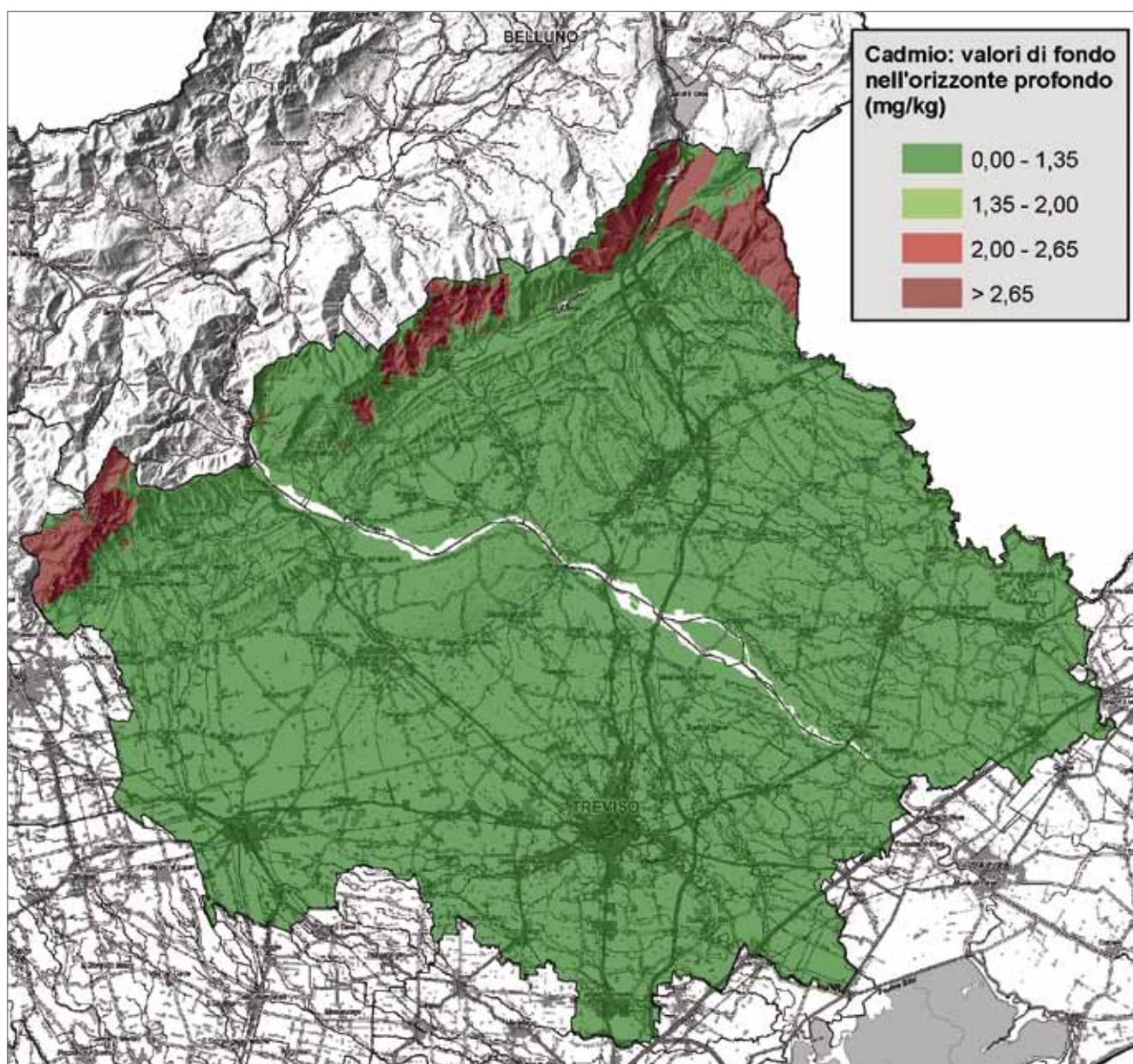


Fig. 4.Cd.2: Valori di fondo (95° percentile) del Cadmio in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

zionali ottenute dall'elaborazione della carta dei suoli in scala 1:50.000 della provincia di Treviso, sono disponibili un numero di determinazioni analitiche sufficienti per l'elaborazione statistica dei dati, ma solo le unità del Piave (P), del Brenta (B) e delle conoidi pedemontane (C) hanno più di 30 suoli campionati, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (fig. 4.Cd.3 e tab. 4.Cd.1).

Nella parte superficiale dei suoli presenti in area montana e collinare, ovvero nel primo orizzonte pedologico campionato, si osservano valori di fondo superiori alla CSC di colonna A solamente nell'unità prealpina su calcari duri (MCA), con il 95° percentile pari a 3,40 mg/kg e mediana pari a 1,10 mg/kg, mentre nell'unità delle

prealpi su calcari marnosi (MCM) il valore di fondo, seppure alto (1,50 mg/kg), non è superiore alla CSC. Valori elevati si osservano anche in profondità nei suoli presenti su calcari duri (MCA), con il 95° percentile pari a 2,99 mg/kg, a conferma che il fattore principale determinante il contenuto di Cadmio nel suolo è la natura del materiale di origine dello stesso, mentre nei suoli su calcari marnosi (MCM), il valore di fondo scende sotto l'unità (0,94 mg/kg). Vari studi confermano contenuti molto elevati di Cadmio nei suoli su calcari presenti in varie aree delle Alpi (Sartori *et alii*, 2004, Baize, 1997 e Baize e Tercé, 2002); in tali litotipi il Cadmio è contenuto quasi esclusivamente nella struttura dei carbonati, dove sostituisce il Calcio (Baize, 1997).

Tutte le altre unità fisiografiche presen-

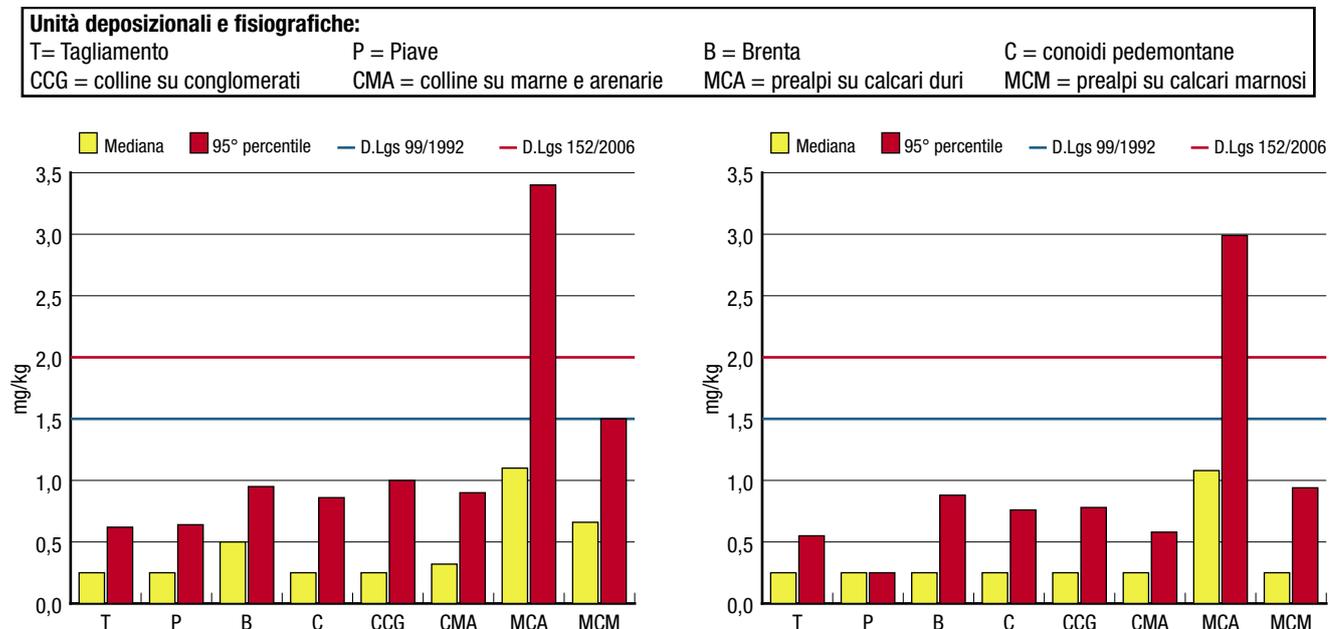


Fig. 4.Cd.3: Contenuto totale di Cadmio (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	0,33	0,15	0,25	0,62
P	247	0,33	0,15	0,25	0,64
B	402	0,50	0,41	0,50	0,95
C	41	0,45	0,24	0,25	0,86
CCG	16	0,42	0,29	0,25	1,00
CMA	18	0,36	0,17	0,32	0,90
MCA	27	1,37	0,85	1,10	3,40
MCM	24	0,68	0,41	0,66	1,50

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	0,29	0,10	0,25	0,55
P	151	0,27	0,09	0,25	0,25
B	282	0,40	0,24	0,25	0,88
C	30	0,32	0,18	0,25	0,76
CCG	14	0,33	0,16	0,25	0,78
CMA	12	0,33	0,14	0,25	0,58
MCA	16	1,10	0,58	1,08	2,99
MCM	15	0,47	0,24	0,25	0,94

Tab. 4.Cd.3: Principali parametri statistici del Cadmio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

tano valori di fondo molto bassi, sia in superficie che in profondità, e sempre inferiori a 1 mg/kg.

In pianura non si osservano superamenti della CSC di colonna A né in superficie, né in profondità. I contenuti sono nella maggior parte dei casi inferiori al limite di rilevabilità strumentale dell'elemento pari, nello specifico, a 0,5 mg/kg; questo spiega il frequente valore di 0,25 mg/kg nelle elaborazioni statistiche operate su questi dati (medie, mediane e, a volte, 95° percentile), che coincide con la metà del limite strumentale, secondo quanto indica l'APAT per la determinazione dei valori di fondo nei siti di interesse nazionale (APAT, 2006). Valori superiori al limite di rilevabilità sono

stati riscontrati più frequentemente nell'unità del Brenta (B), sia in superficie che in profondità.

4.4.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Cd.4 evidenzia il rapporto tra il contenuto del Cadmio riscontrato in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane di ogni unità fisiografica o deposizionale.

I valori massimi, superiori a 2, si osservano nell'unità delle prealpi su calcari marnosi (MCM): le maggiori concentrazioni del metallo in superficie si possono giustificare con l'apporto atmosferico di

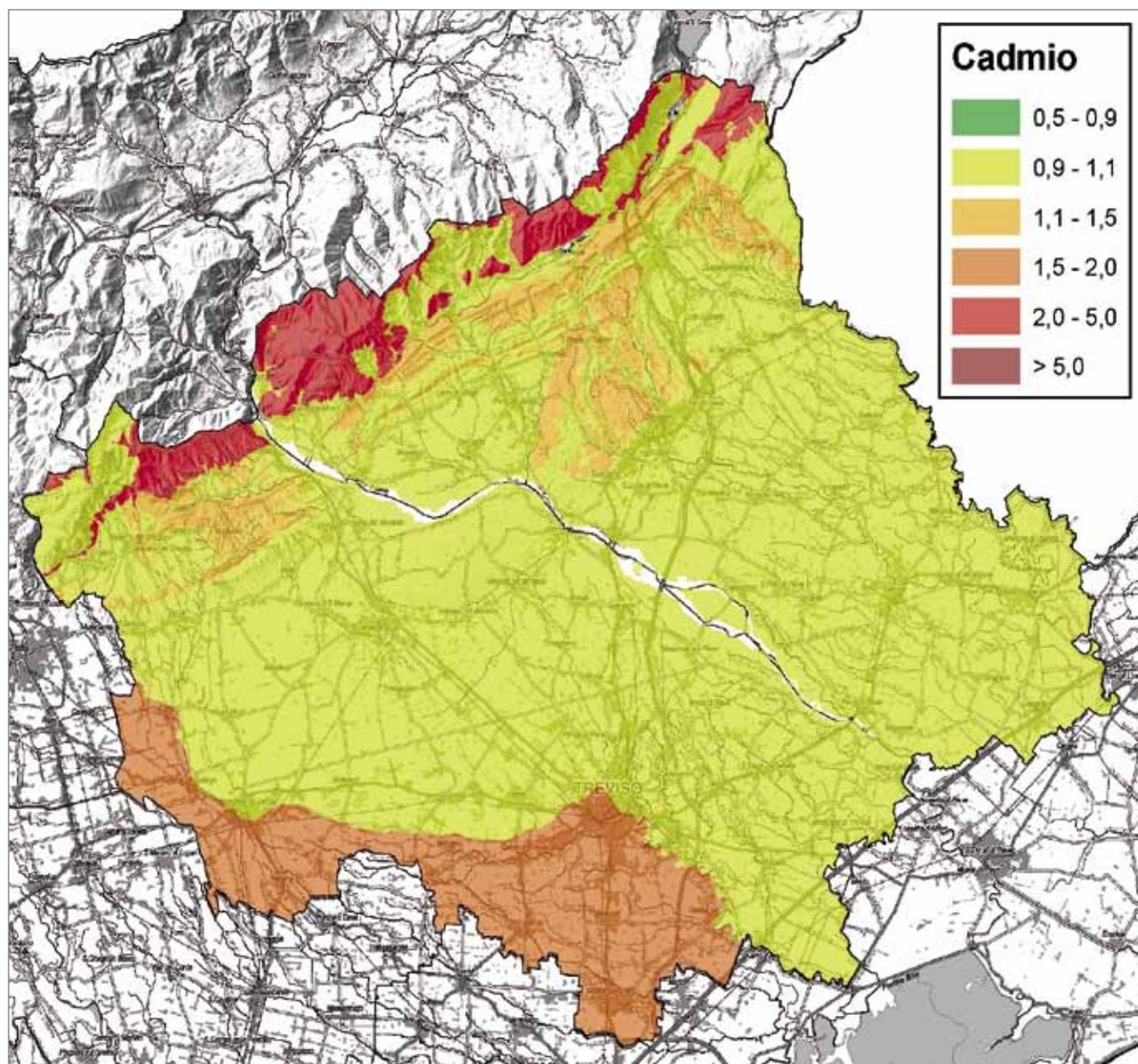


Fig. 4.Cd.4: Rapporto tra il contenuto di Cadmio in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

origine antropica in mancanza del rimescolamento operato dalle lavorazioni ma anche a causa del processo noto come *plant pumping* (Steinnes, 2009), per cui le radici delle piante assorbono l'elemento anche in profondità e, al termine del ciclo vitale della pianta, lo riconsegnano alla superficie del suolo. I successivi processi di redistribuzione lungo il profilo del suolo sono molto lenti a causa della reazione fortemente alcalina dei suoli di questa unità che inibisce la mobilità di questo elemento. Il fenomeno del *plant pumping* è attivo anche se il metallo non è indispensabile per le piante,

situazioni in cui si realizza eventualmente a un tasso inferiore, (Romani *et alii*, 2010). A questo aspetto si aggiunge anche la maggiore alterazione dello scheletro, naturalmente ricco in Cadmio, cui sono sottoposti i primi orizzonti del suolo che ne va a incrementare la naturale dotazione. Nelle restanti unità non si registrano arricchimenti dell'elemento in superficie, se non nel caso dell'unità del Brenta (B) dove però tale effetto è sovrastimato a causa della presenza di numerosi valori inferiori al limite di rilevanza strumentale nei campioni prelevati in profondità.

4.5 Cobalto

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

L'eccesso di Cobalto può provocare il gozzo, patologia a carico della ghiandola tiroidea, e

cardiomiopatie (De Vivo *et alii*, 2004).

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

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

Nei suoli si concentra negli orizzonti ricchi in sostanza organica ed evidenzia una grande affinità con gli ossidi di Ferro e Manganese, ai

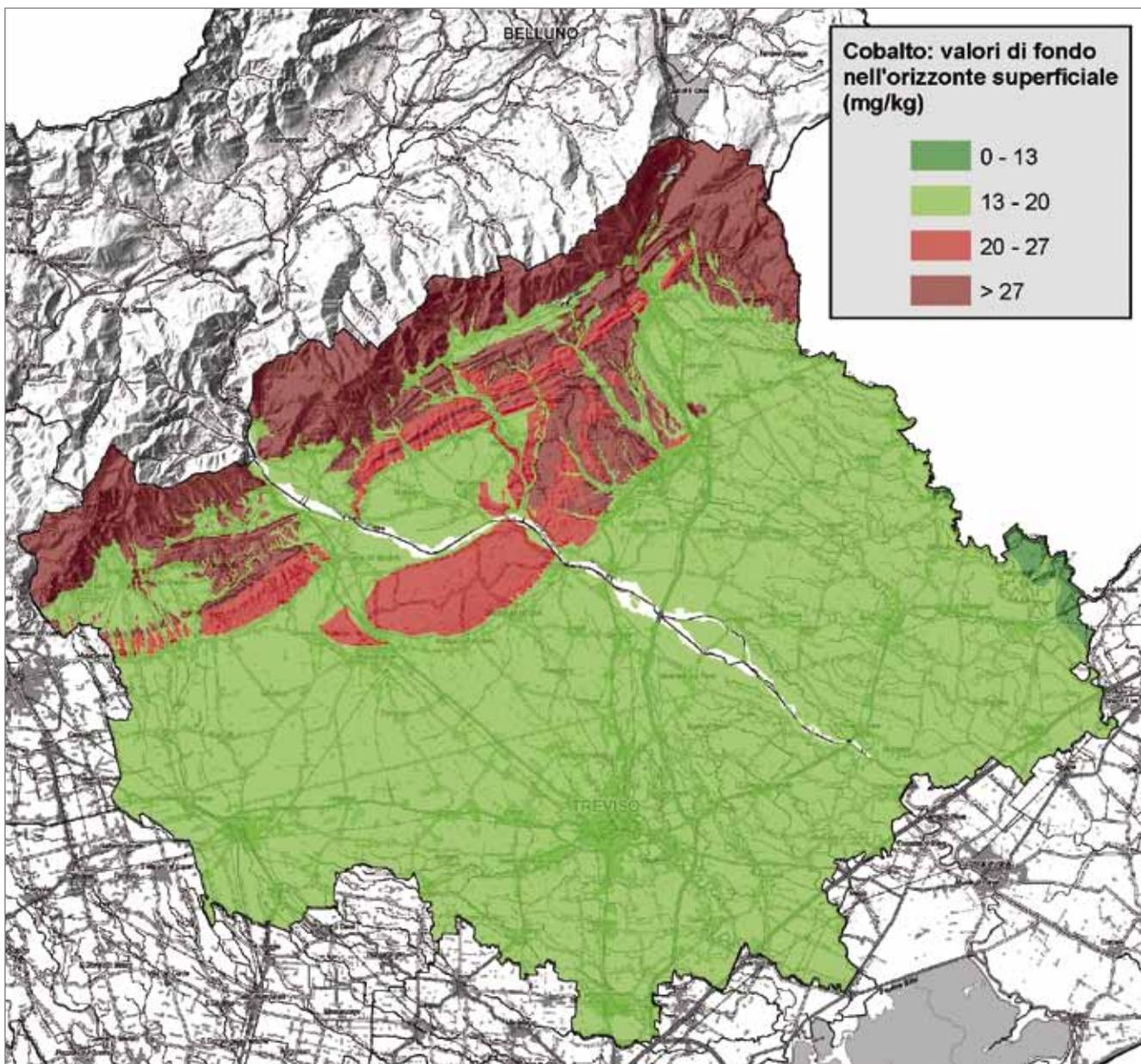


Fig. 4.Co.1: Valori di fondo (95° percentile) del Cobalto in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

quali si lega in forme praticamente insolubili. In condizioni alcaline l'elemento è immobile mentre il leaching è possibile nei suoli acidi o a idromorfia temporanea (Alloway, 1995). Possibili deficienze nell'alimentazione dei ruminanti sono spesso associate a foraggi provenienti da suoli alcalini e calcarei (ANPA, 1999).

Forme di inquinamento da Cobalto, sebbene poco comuni, sono legate alla presenza di fonderie di metalli non ferrosi, mentre minore importanza rivestono la combustione di carbone e il traffico stradale sebbene si siano rilevati valori più elevati nei suoli posti lungo arterie stradali ad alto traffico (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazio-

ne (CSC) prevista per i siti a uso residenziale, a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 20 mg/kg e per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) è di 250 mg/kg, mentre non sono previsti limiti per l'utilizzo sul suolo agricolo di fanghi di depurazione.

4.5.1 Contenuto in Cobalto nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Nelle unità deposizionali e fisiografiche ottenute dall'elaborazione della carta dei suoli della provincia di Treviso in scala 1:50.000, è disponibile un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione sta-

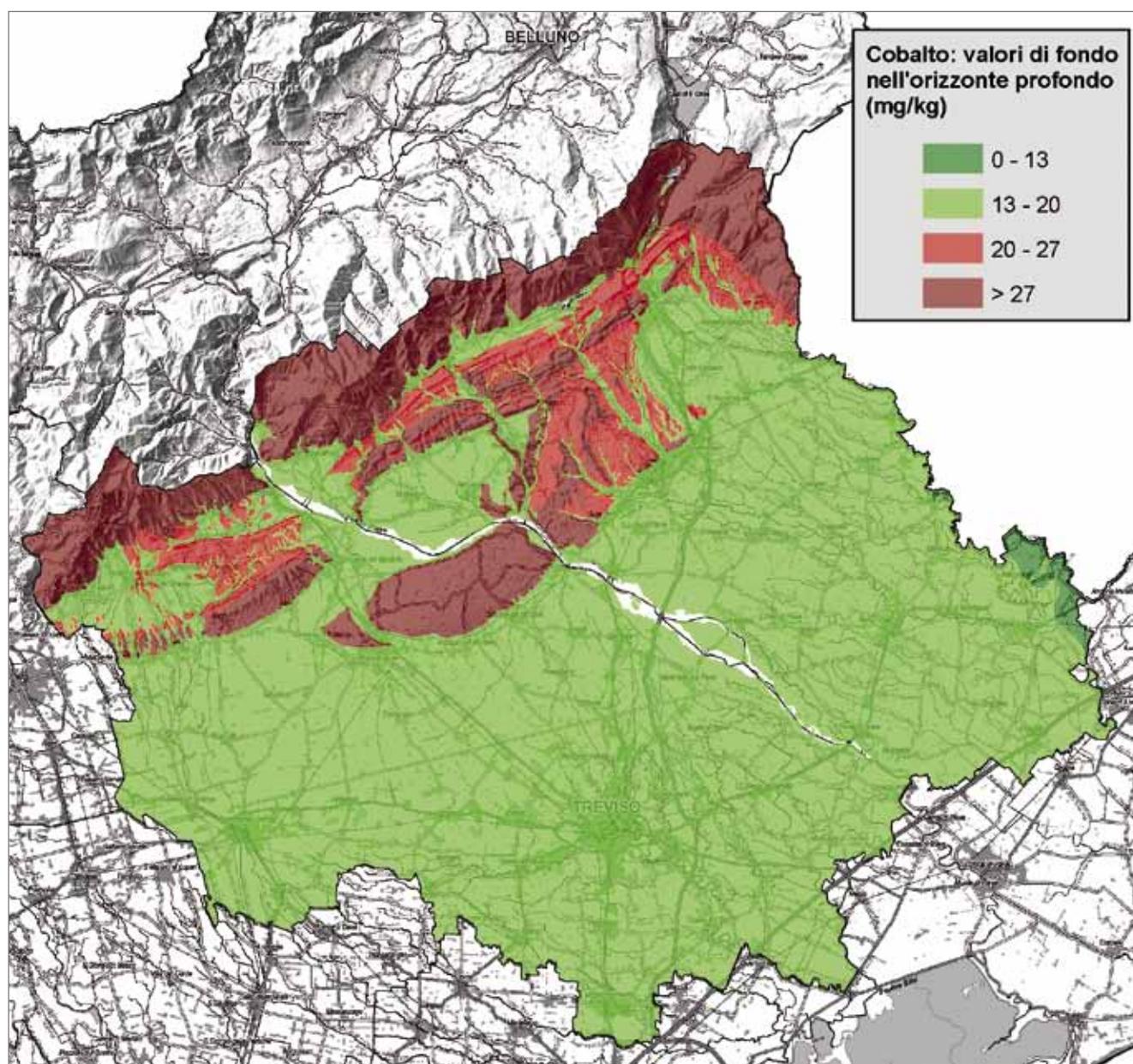


Fig. 4.Co.2: Valori di fondo (95° percentile) del Cobalto in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

tistica dei dati, sebbene solo per l'unità della pianura del Piave (P), del Brenta (B) e delle conoidi pedemontane (C) siano disponibili più di 30 suoli campionati, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo.

In tutte le unità fisiografiche dei rilievi, i valori di fondo sono superiori alla CSC di colonna A, con valori compresi tra 26 e 39 mg/kg, mentre in pianura non si osserva alcun superamento di tale soglia.

I suoli dell'area prealpina, sia su calcari duri (MCA) che su calcari marnosi (MCM) e delle colline su conglomerati (CCG) presentano le concentrazioni più elevate, con valori della mediana pari circa a 20 mg/kg sia in superficie che in profondità, mentre in pianura sono inferiori a 10 mg/kg e il 95° percentile è inferiore a 16 mg/kg a entrambe le profondità.

L'unità dell'area collinare su marne e arenarie (CMA) rispetto a quella su conglomerati (CCG) presenta mediane abbastanza contenute, con valori compresi tra 9 e 12 mg/kg ma valori di fondo molto elevati, superiori alla CSC di colonna A, compresi tra 25 e 34 mg/kg, a seconda delle profondità di prelevamento.

L'uso del Cobalto come integratore nell'alimentazione dei bovini non sembra essere una fonte di apporto efficace di tale metallo nei suoli, poiché confrontando le concentrazioni rilevate in funzione dell'uso del suolo campionato non si osservano nei pascoli valori più alti rispetto ad altri usi, diversamente a quanto accade, a esempio, per lo Zinco. Il motivo risiede nella concentrazione consigliata di Cobalto nel mangime (CRPA, 2001), minore di 0,5 mg/kg, circa 100 volte inferiori

Unità deposizionali e fisiografiche:

T= Tagliamento

P = Piave

B = Brenta

C = conoidi pedemontane

CCG = colline su conglomerati

CMA = colline su marne e arenarie

MCA = prealpi su calcari duri

MCM = prealpi su calcari marnosi

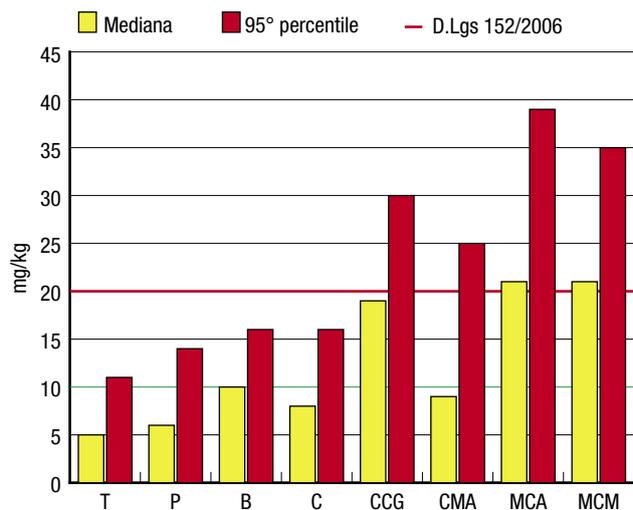
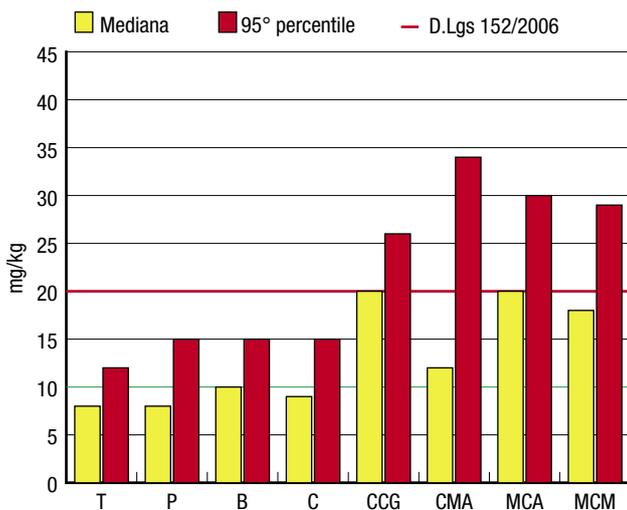


Fig. 4.Co.3: Contenuto totale di Cobalto (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	7,5	3,3	8	12
P	240	8,7	3,7	8	15
B	359	10,5	2,7	10	15
C	39	8,6	3,5	9	15
CCG	16	17,6	6,1	20	26
CMA	18	13,9	8,6	12	34
MCA	26	21,0	5,0	20	30
MCM	25	18,5	7,7	18	29

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	6,2	2,6	5	11
P	148	6,4	3,6	6	14
B	280	10,0	3,5	10	16
C	30	8,8	4,4	8	16
CCG	14	17,0	9,0	19	30
CMA	12	10,5	7,5	9	25
MCA	19	21,6	9,6	21	39
MCM	17	21,1	7,6	21	35

Tab. 4.Co.1: Principali parametri statistici del Cobalto in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

alle dosi consigliate per lo Zinco e 10 volte inferiori a quelle per il Rame.

4.5.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Co.4 evidenzia il rapporto tra contenuto di Cobalto in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane ottenute da ogni unità fisiografica o deposizionale; il rapporto rappresenta un indicatore dell'eventuale accumulo o perdita dell'elemento dall'orizzonte superficiale. Rispetto ad altri metalli, il fattore di arricchimento

del Cobalto nei suoli di collina e di pianura è relativamente basso, sempre inferiore a 1,5, a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono relativamente modesti. Situazione opposta si osserva per le unità fisiografiche delle prealpi, che presentano un rapporto inferiore all'unità a causa sia degli apporti antropici quasi nulli, sia della mobilitazione del metallo, il quale, trovandosi in genere legato alle argille, viene trasferito in profondità a causa della migrazione delle argille stesse dagli orizzonti superficiali a quelli più profondi, trattandosi di suoli evoluti caratterizzati da questo fenomeno.

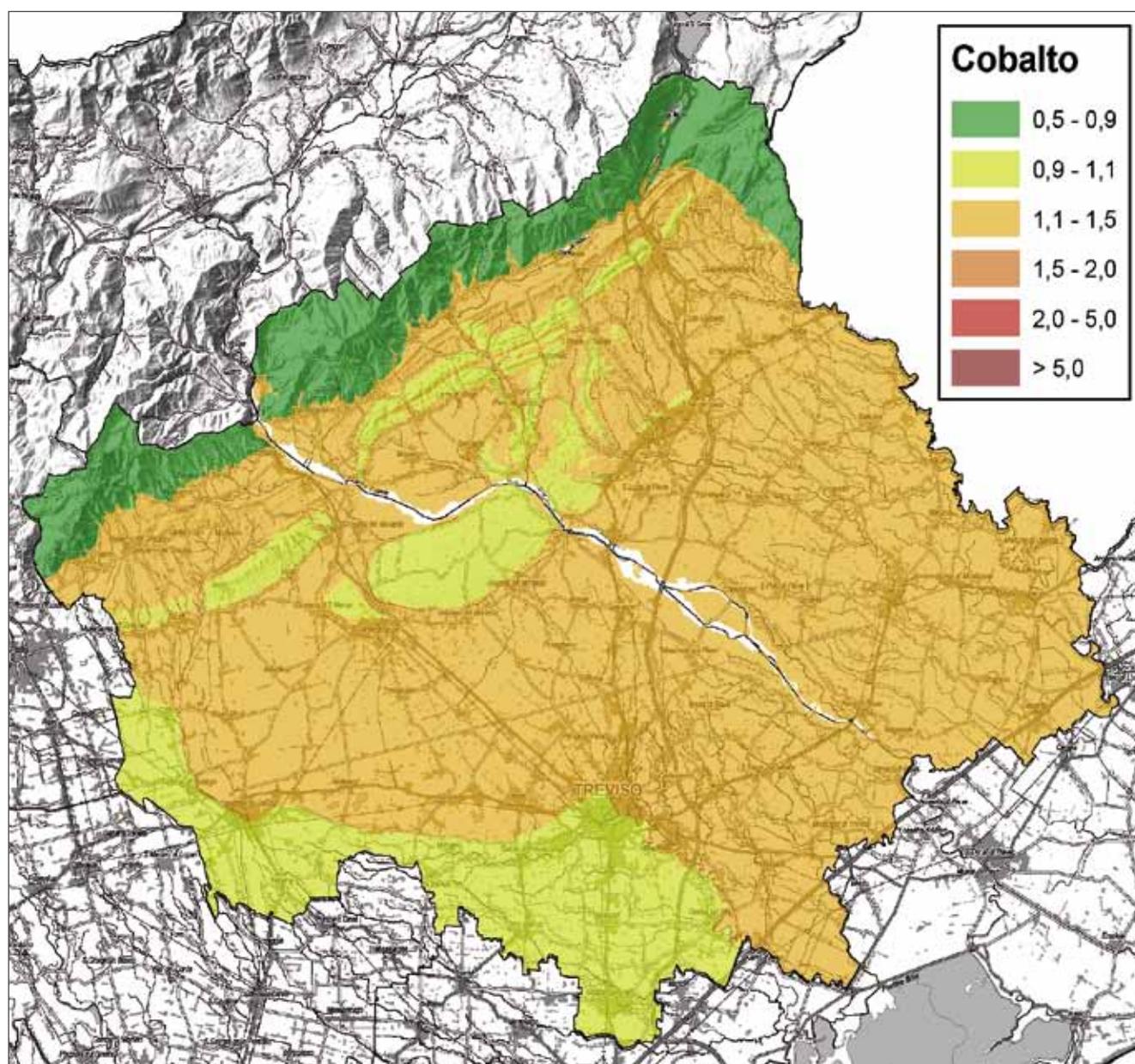


Fig. 4.Co.4: Rapporto tra il contenuto di Cobalto in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.6 Cromo

Il Cromo a basse concentrazioni è un elemento essenziale per la vita delle piante e degli animali, ma allo stesso tempo è tossico e cancerogeno nella forma esavalente (Cr^{6+}).

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

Il Cromo è abbondante nelle rocce magmatiche mafiche e ultramafiche, in quanto nei primi stadi della cristallizzazione frazionata del magma entra a far parte di

minerali come spinelli e pirosseni (De Vivo *et alii*, 2004), mentre nelle rocce magmatiche acide e nelle rocce sedimentarie ha una concentrazione molto più bassa (Alloway, 1995).

Il Cromo trivalente è considerato un elemento stabile nel suolo poiché la sua solubilità decresce all'aumentare del pH e precipita con valori superiori a 5,5 e questo determina una bassa concentrazione nelle piante, in particolar modo nella porzione foliare.

Il Cromo esavalente, invece, risulta molto instabile nel suolo ed è facilmente mobilizzato, sia in suoli acidi che alcalini (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). La presenza di sostanza organica è fondamentale nel fa-

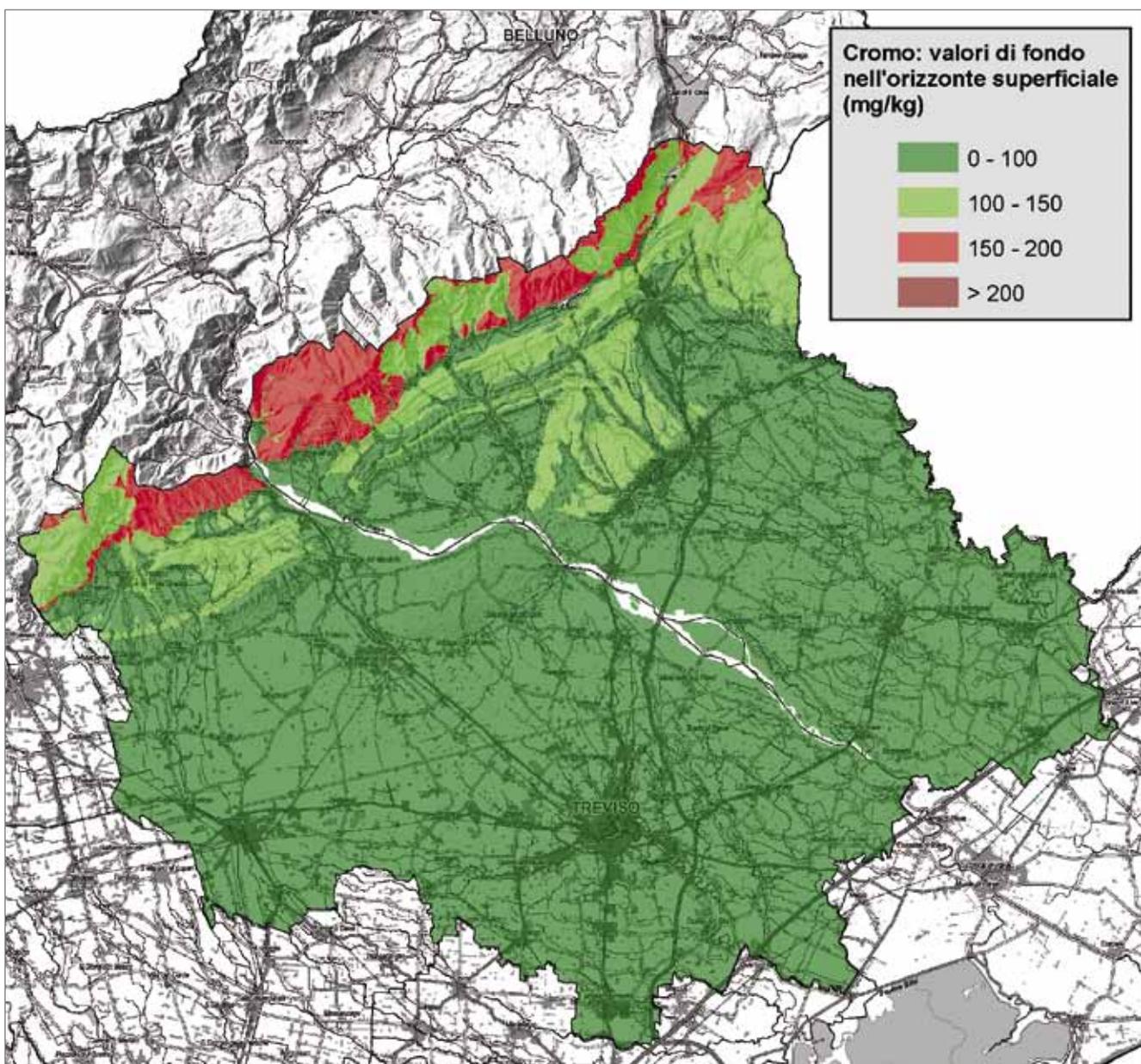


Fig. 4.Cr.1: Valori di fondo (95° percentile) del Cromo in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

vorire la riduzione da Cromo esavalente a Cromo trivalente, rendendolo indisponibile per le piante. Una possibilità di mobilitazione del Cromo lungo il profilo del suolo è rappresentata dalla lisciviazione (traslocazione meccanica) delle argille, che possono trasportare in profondità l'elemento a loro associato (Baize, 1997). Nel suolo il Cromo trivalente si trova prevalentemente in forma insolubile all'interno degli ossidi e idrossidi di Ferro e Manganese (Alloway, 1995).

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

Il contenuto nel suolo può aumentare a causa di inquinamenti provenienti da di-

verse fonti, quali l'emissione in acqua e in atmosfera da impianti industriali per la produzione di pitture, da concerie e da industrie ferriere, oltre che a seguito dell'applicazione al terreno di fanghi di depurazione (Canali *et alii*, 1997) o dall'impiego di fertilizzanti organici o fosfatici minerali con elevato contenuto di Cromo.

L'assunzione di Cromo dalle piante può essere efficacemente limitata attraverso calcitazioni, applicazione di Fosforo e sostanza organica, che risultano efficaci nel ridurre la fitotossicità in suoli inquinati da questo metallo.

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 150 mg/kg per le aree a uso residenziale

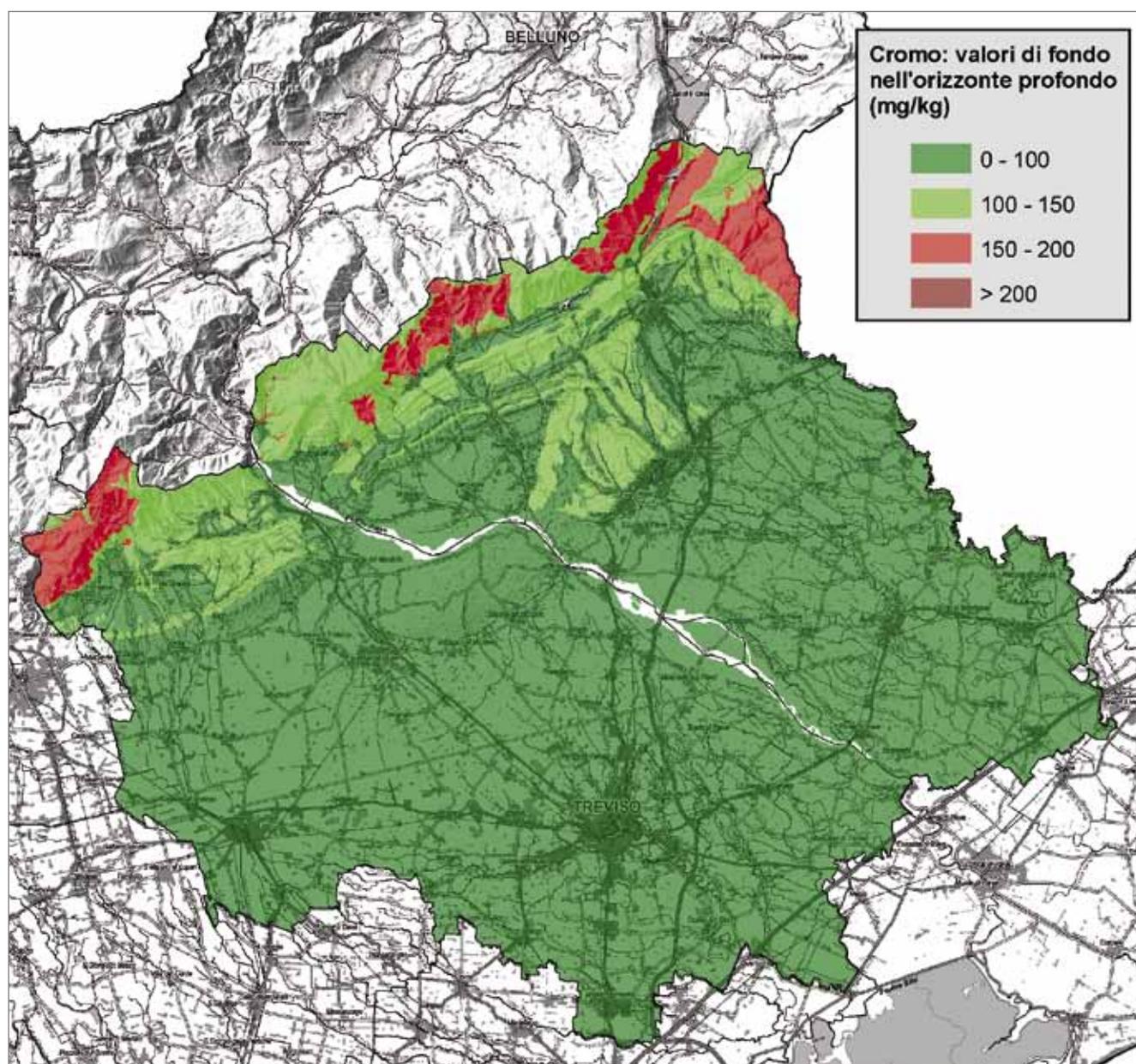


Fig. 4.Cr.2: Valori di fondo (95° percentile) del Cromo in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

e a verde pubblico o privato (colonna A) e di 800 mg/kg per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B); per quanto riguarda l'utilizzo agronomico sul suolo di fanghi di depurazione, la legislazione nazionale non fa riferimento al Cromo che invece è disciplinato nella normativa regionale (D.G.R.V. n. 2241/2005), con limiti variabili in funzione della reazione del suolo (50 mg/kg per pH inferiore a 6, 100 mg/kg per pH compreso tra 6 e 7,5 e 145 mg/kg per pH maggiore di 7,5).

4.6.1 Contenuto in Cromo nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

I dati disponibili sono stati elaborati raggruppandoli in 8 unità deposizionali e

fisiografiche identificate geograficamente sulla base della carta provinciale dei suoli in scala 1:50.000. Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica dei dati, sebbene per le unità collinari e prealpine (CCG, CMA, MCA e MCM) e per quella della pianura del Tagliamento (T) siano disponibili meno di 30 siti analizzati, numero minimo raccomandato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (figura 4.Cr.3 e tabella 4.Cr.1).

Le otto unità, possono essere ulteriormente riunite, per quanto riguarda la concentrazione del Cromo presente negli orizzonti sia superficiali che profondi del suolo, in tre gruppi. Il primo, costituito solo dai suoli della pianura (unità T, P, B e C), presenta

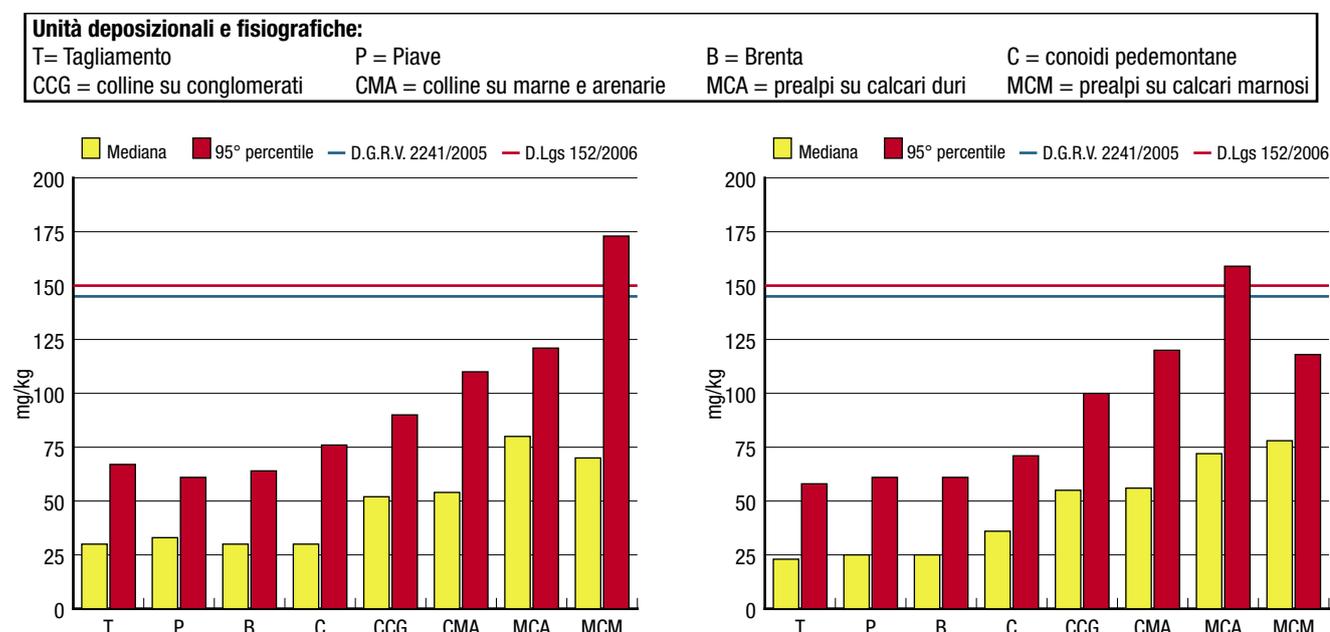


Fig. 4.Cr.3: Contenuto totale di Cromo (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	33,2	18,6	30	67
P	246	33,3	15,8	33	61
B	400	33,1	15,4	30	64
C	41	38,9	19,6	30	76
CCG	15	55,6	13,1	52	90
CMA	17	57,1	26,4	54	110
MCA	29	81,3	26,7	80	121
MCM	25	78,8	48,5	70	173

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	26,3	16,7	23	58
P	151	26,8	16,8	25	61
B	283	28,8	15,3	25	61
C	30	38,7	19,6	36	71
CCG	13	60,5	14,3	55	100
CMA	11	57,0	34,5	56	120
MCA	21	81,6	40,5	72	159
MCM	16	70,2	28,6	78	118

Tab. 4.Cr.1: Principali parametri statistici del Cromo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

concentrazioni di Cromo basse con mediane comprese tra 23 e 36 mg/kg e con il 95° percentile compreso tra 58 e 76 mg/kg. Il secondo gruppo è costituito dai suoli presenti in area collinare, con valori delle mediane comprese tra 52 e 56 mg/kg e valori di fondo, sempre inferiori alla CSC di colonna A, compresi tra 90 e 120 mg/kg e concentrazioni maggiori nell'unità dei suoli su arenarie e marne (CMA). Il terzo gruppo, costituito dai suoli dell'area prealpina, è caratterizzato da valori più elevati, con mediane superiori a 70 mg/kg e valori di fondo compresi tra 120 e 173 mg/kg, quindi talvolta superiori alla CSC di colonna A.

Il fatto che negli orizzonti profondi le concentrazioni di Cromo siano simili a

quelle presenti negli orizzonti di superficie conferma l'origine prevalentemente naturale di questo elemento nei suoli della provincia.

Valori leggermente più elevati in profondità si osservano, come per altri metalli e metalloidi, nei suoli più evoluti caratterizzati dal fenomeno della traslocazione delle argille, le quali possono trasportare una parte del metallo dagli orizzonti superficiali a quelli più profondi.

Il contenuto di Cromo è fortemente legato alla presenza di argilla nei suoli e varia notevolmente in base alla tessitura di questi; la concentrazione del metallo si riduce passando dalle classi a elevato contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto.

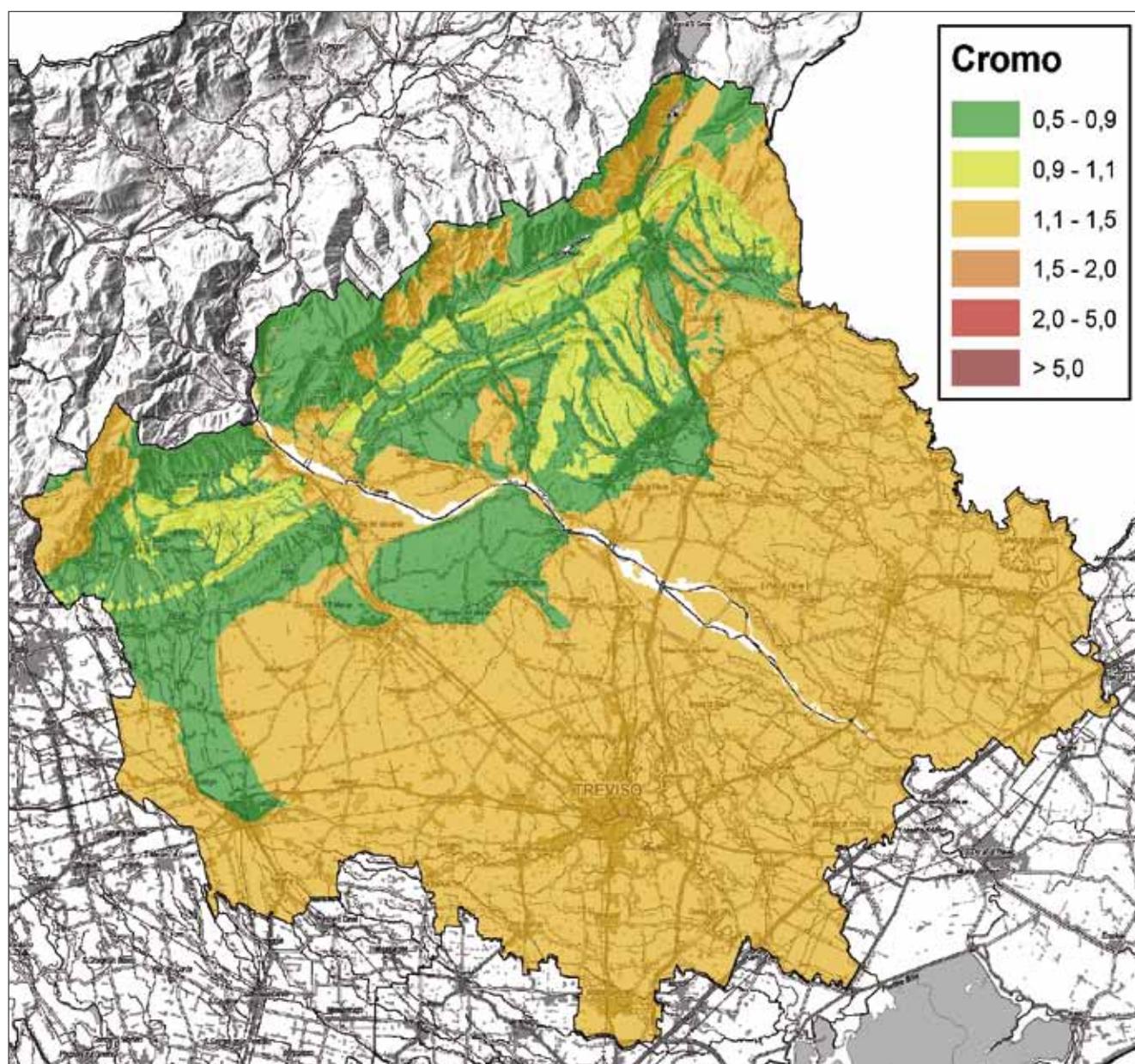


Fig. 4.Cr.4: Rapporto tra il contenuto di Cromo in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

Non si osservano, invece, correlazioni significative tra il contenuto di Cromo in superficie e l'uso del suolo.

4.6.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Cr.4 evidenzia il rapporto tra il contenuto di Cromo in superficie e in profondità, calcolato sulle mediane di ogni unità fisiografica o deposizionale. Il rapporto rappresenta un indicatore dell'eventuale accumulo o allontanamento dell'ele-

mento dall'orizzonte superficiale. Rispetto ad altri metalli il fattore di arricchimento del Cromo nei suoli è relativamente basso, sempre inferiore a 1,5, a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono poco significativi.

Nelle unità dove sono più diffusi i suoli evoluti (MCM e CCG) si osservano valori del fattore di arricchimento inferiori all'unità, con concentrazioni più elevate in profondità dove il metallo è trasportato assieme all'argilla illuviale.

4.7 Mercurio

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

Tra le forme organiche è importante il metilmercurio, composto prodotto da alcuni microrganismi in presenza dello ione Hg^{2+} , che ha effetti teratogeni, cancerogeni e mutageni.

Fortunatamente la biodisponibilità per le piante di questo elemento nel suolo è bassa, grazie all'effetto barriera esercitato dalle radici, in conseguenza del quale il Mercurio risulta scarso fitotossico (Alloway, 1995).

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

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

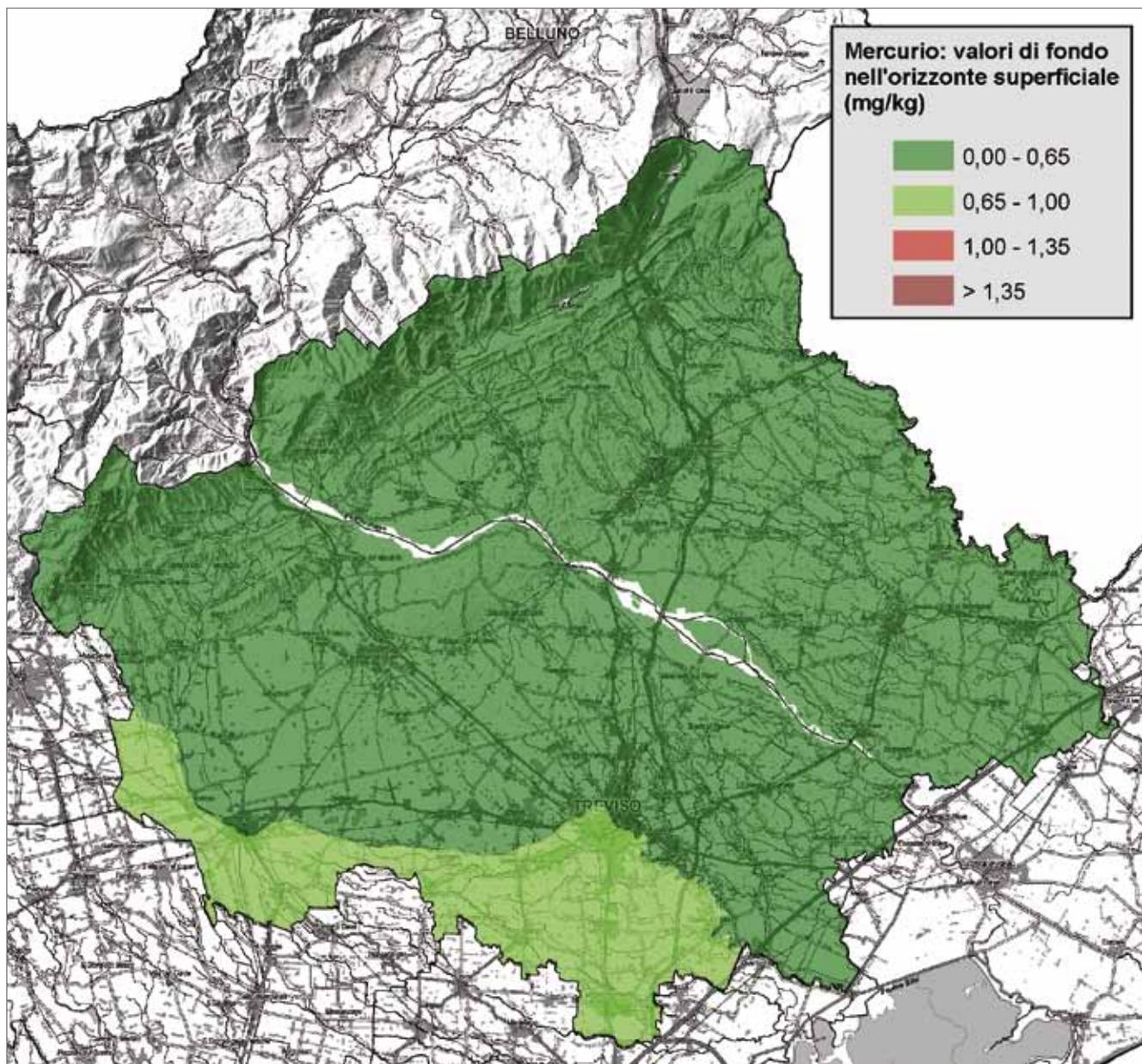


Fig. 4.Hg.1: Valori di fondo (95° percentile) del Mercurio in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

Le fonti antropogeniche principali sono legate ai processi per l'estrazione del Rame e dello Zinco, alla combustione di combustibili fossili, ai processi di produzione industriale, in particolare del Cloro e della soda caustica e alla combustione dei rifiuti. Per i suoli agricoli il ricorso ai fertilizzanti commerciali, in particolar modo quelli fosfatici, al letame, ai liquami e ai fanghi di depurazione, così come alle calcitazioni e all'utilizzo di fungicidi e concianti per i semi contenenti Mercurio, pratica in uso qualche decennio fa, potrebbero aver incrementato sensibilmente il contenuto nel terreno di questo elemento (Alloway, 1995).

L'accumulo di Mercurio nel suolo è controllato principalmente dalla formazione e dalla precipitazione di complessi organici, di conse-

guenza la mobilità dipende dai processi di dissoluzione e degradazione della sostanza organica (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 1 mg/kg, mentre per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) è di 5 mg/kg. Per l'utilizzo sul suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. n. 99/1992) il valore limite è posto a 1 mg/kg.

4.7.1 Contenuto in Mercurio nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Per tutte le unità fisiografiche e deposizio-

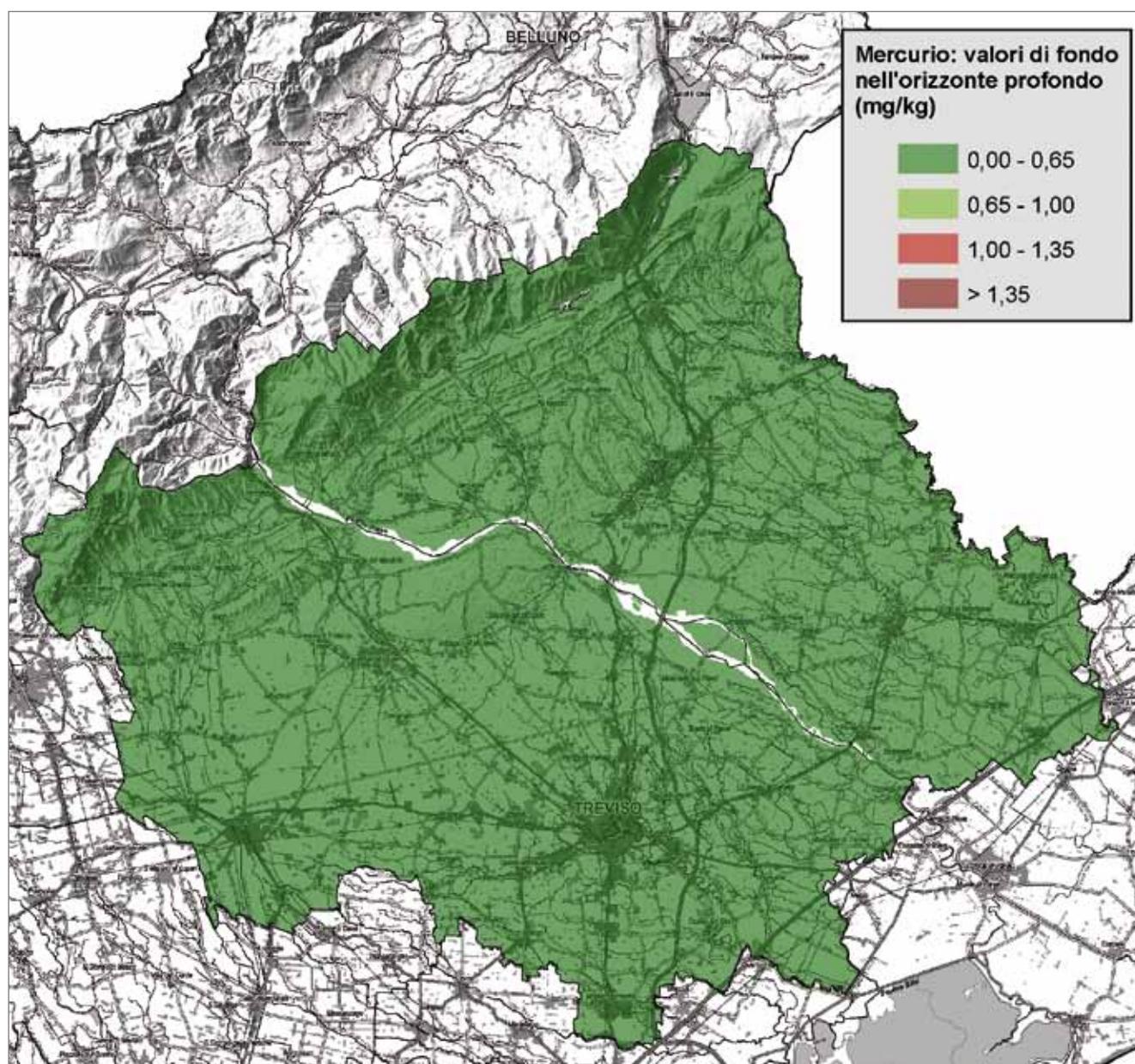


Fig. 4.Hg.2: Valori di fondo (95° percentile) del Mercurio in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

nali, ottenute dall'aggregazione delle unità della carta dei suoli in scala 1:50.000, sono disponibili dati sufficienti per una trattazione statistica ma solo per l'unità della pianura del Piave (P), del Brenta (B) e delle conoidi pedemontane (C) i suoli campionati sono stati più di 30, in linea con quanto raccomandato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo.

In tutte le unità non si osservano superamenti della CSC di colonna A (pari a 1 mg/kg), né negli orizzonti di superficie, né in quelli più profondi (campionati generalmente nel primo orizzonte rinvenuto al di sotto dei 70 cm). Nel 30% dei campioni superficiali e nel 62% di quelli profondi la concentrazione di Mercurio è inferiore al limite di rilevabilità di laboratorio pari a 0,05 mg/kg.

I valori di fondo più elevati si osservano in

superficie nei suoli dell'unità del Brenta (B), con il 95° percentile pari a 0,67 mg/kg, mentre in tutte le altre unità risulta inferiore a 0,32 mg/kg. I valori delle mediane sono molto basse anche nei suoli dell'unità del Brenta (B) e risultano sempre inferiori a 0,20 mg/kg.

Il confronto tra il contenuto di Mercurio e i diversi usi del suolo conferma l'esistenza di un possibile apporto di origine atmosferica, evidenziato, come per il Piombo, da concentrazioni medie nettamente più elevate nei suoli non coltivati (pascoli e boschi) rispetto ai suoli lavorati (seminativi e vigneti). Nei suoli lavorati, infatti, gli apporti atmosferici che si depongono sulla superficie del suolo sono poi rimescolati su uno spessore di circa 30-50 cm, che corrisponde alla profondità media di lavorazione, e in tal modo diluiti su un volume maggiore.

Unità deposizionali e fisiografiche:

T = Tagliamento

P = Piave

B = Brenta

C = conoidi pedemontane

CCG = colline su conglomerati

CMA = colline su marne e arenarie

MCA = prealpi su calcari duri

MCM = prealpi su calcari marnosi

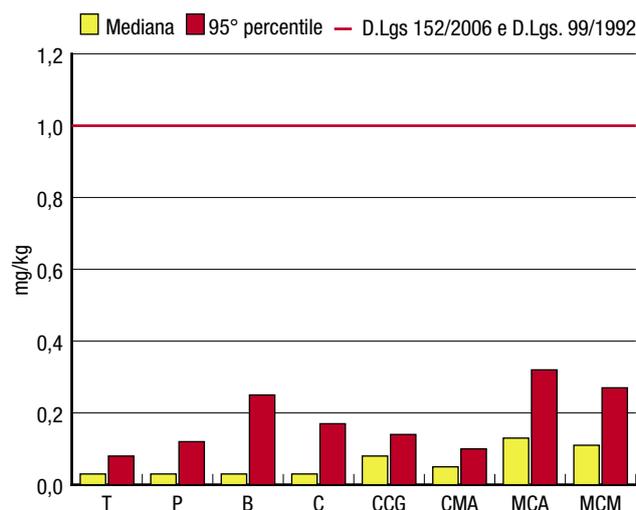
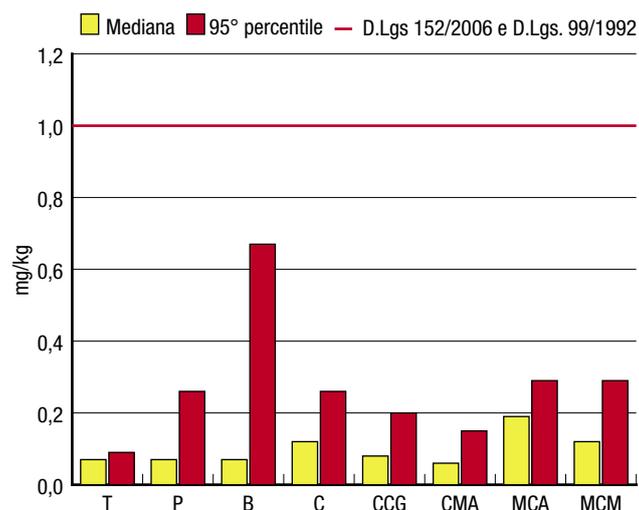


Fig. 4.Hg.3: Contenuto totale di Mercurio (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	14	0,07	0,01	0,07	0,09
P	243	0,10	0,08	0,07	0,26
B	385	0,15	0,22	0,07	0,67
C	34	0,12	0,08	0,12	0,26
CCG	15	0,11	0,05	0,08	0,20
CMA	14	0,06	0,03	0,06	0,15
MCA	23	0,20	0,08	0,19	0,29
MCM	16	0,14	0,08	0,12	0,29

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	21	0,04	0,02	0,03	0,08
P	149	0,05	0,06	0,03	0,12
B	287	0,06	0,11	0,03	0,25
C	23	0,05	0,05	0,03	0,17
CCG	12	0,08	0,04	0,08	0,14
CMA	9	0,05	0,03	0,05	0,10
MCA	14	0,16	0,07	0,13	0,32
MCM	10	0,11	0,08	0,11	0,27

Tab. 4.Hg.1: Principali parametri statistici del Mercurio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

4.7.2 Fattore di arricchimento superficiale

Il fattore di arricchimento, rapporto tra contenuto di Mercurio riscontrato in superficie e quello in profondità, calcolato sulle medie di ogni unità fisiografica o deposizionale, rappresentato in figura 4.Hg.4, evidenzia che in tutte le unità il contenuto del metallo è più elevato in superficie che in profondità, a in-

dicare un probabile arricchimento di origine antropica, anche se di entità variabile nelle diverse unità, in genere maggiore in pianura rispetto alla collina e alle prealpi. Valori superiori a 2 si osservano nella pianura del Tagliamento (T), Piave (P), e Brenta (B), tutte unità che in profondità hanno oltre il 50% dei campioni con concentrazioni di Mercurio inferiori al limite di rilevabilità.

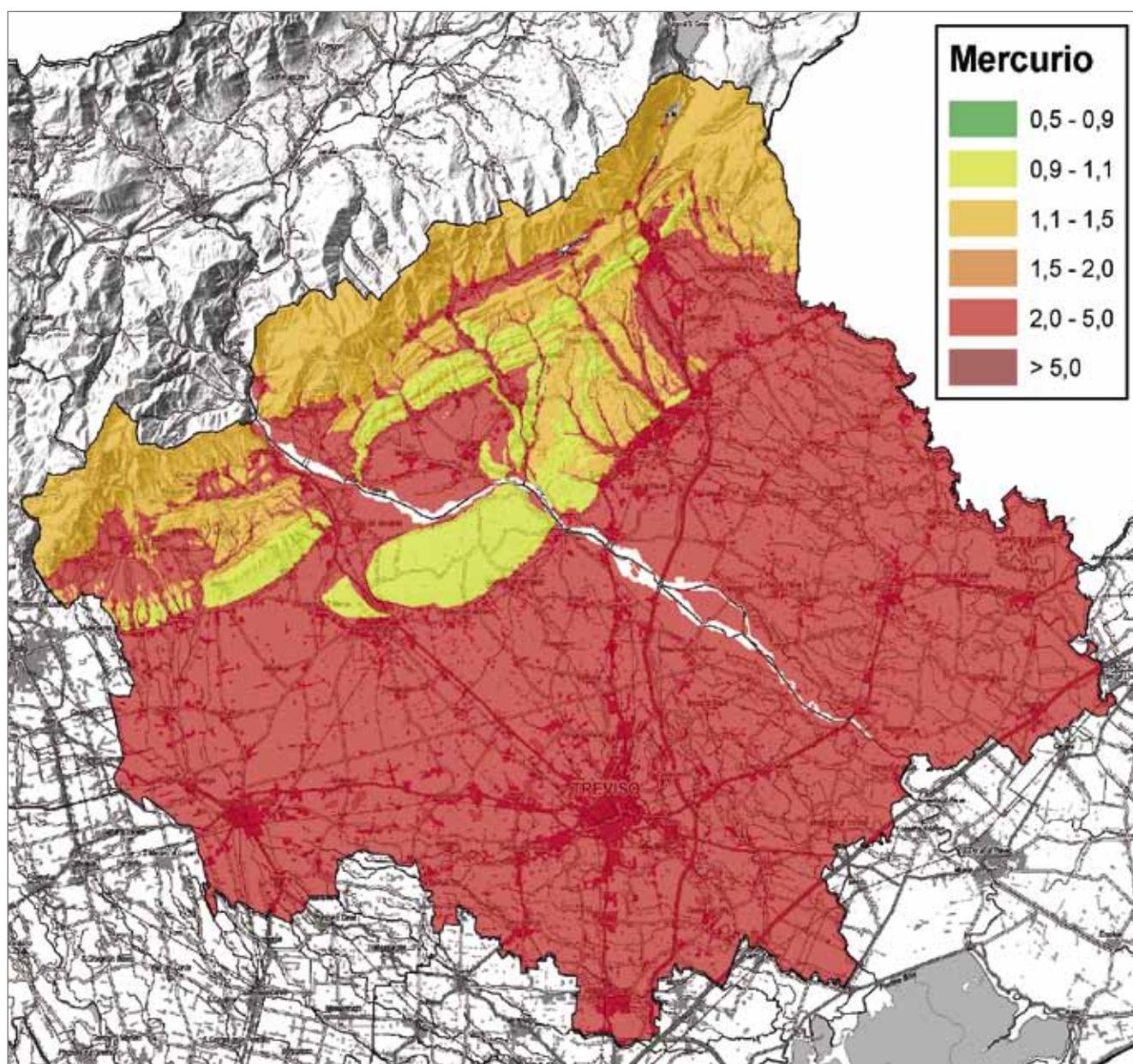


Fig. 4.Hg.4: Rapporto tra il contenuto di Mercurio in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.8 Nichel

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

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

Si trova in alte concentrazioni nelle rocce ignee ultramafiche e mafiche, mentre le rocce ignee acide e le rocce sedimentarie presentano

concentrazioni modeste (Alloway, 1995).

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

Il Nichel geogeno è associato agli ossidi di Ferro e Manganese, ai carbonati o presente come impurezza all'interno di diversi reticoli cristallini, al contrario di quello di origine antropica che si lega alla sostanza organica o ai carbonati. Spesso è associato al Cobalto, al Cromo, al Ferro e al Manganese (Baize, 1997).

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

Gli apporti nei suoli agricoli sono principalmente dati dai fertilizzanti (per lo più

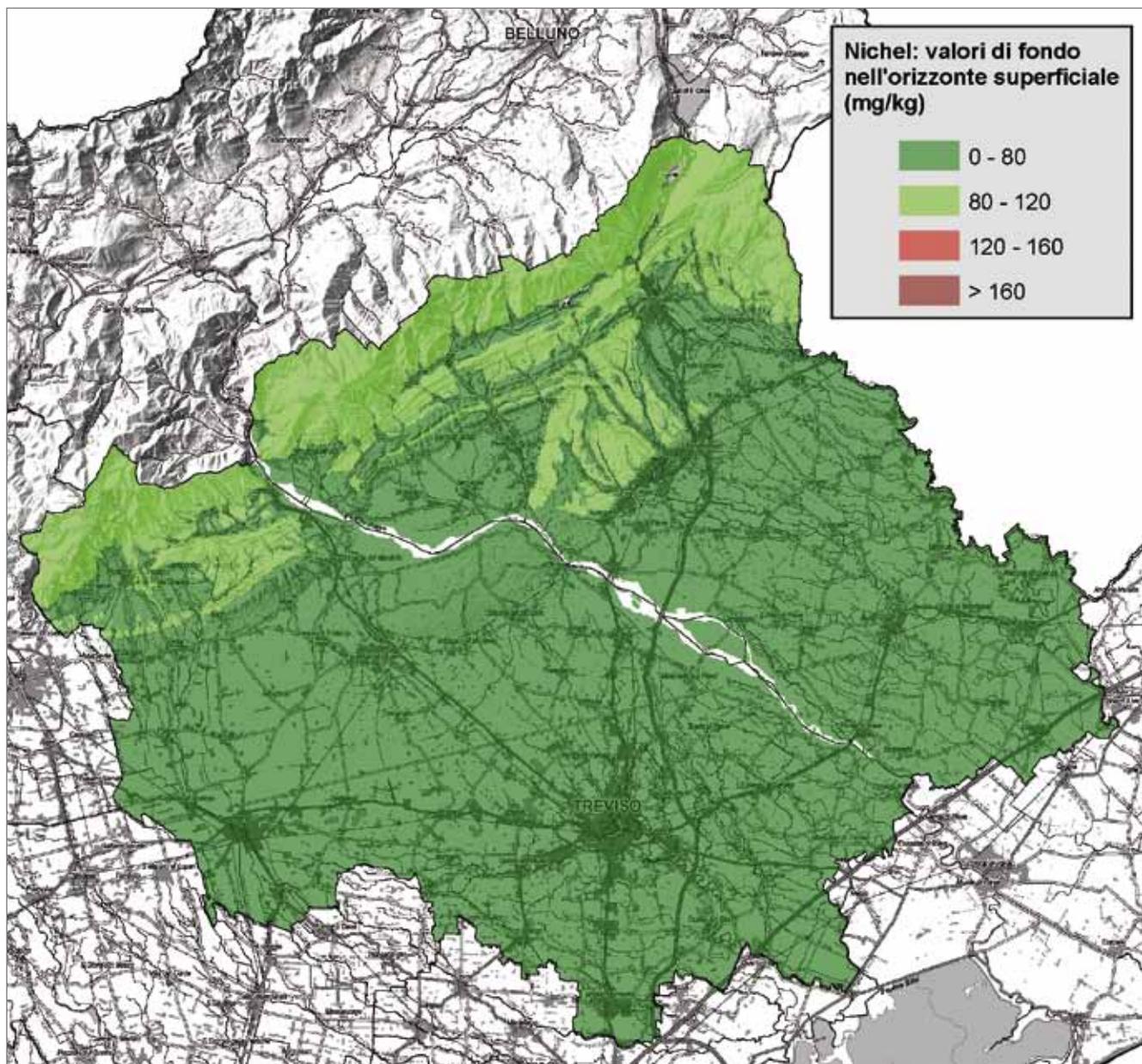


Fig. 4.Ni.1: Valori di fondo (95° percentile) del Nichel in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

fosfatici), mentre liquami zootecnici e letami contengono basse concentrazioni di questo elemento (Alloway, 1995). Un apporto significativo può derivare dall'uso di fanghi di depurazione di origine civile o industriale (ERSAF, 2007).

La solubilità del Nichel aumenta al diminuire del pH, in particolare con valori inferiori a 6, e della Capacità di Scambio Cationico (Alloway, 1995).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale, a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 120 mg/kg e per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) è di 500 mg/kg. L'utilizzo agronomico di fanghi di depurazione è consentito sui suoli agricoli

solo se questi contengono meno di 75 mg/kg (D.Lgs. n. 99/1992).

4.8.1 Contenuto in Nichel nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Le elaborazioni statistiche per il Nichel sono state eseguite suddividendo il territorio nelle 8 unità fisiografiche e deposizionali, individuate geograficamente sulla base della carta dei suoli della provincia di Treviso in scala 1:50.000. Il numero di dati a disposizione è sempre sufficiente per una trattazione statistica, sebbene solo per l'unità della pianura del Piave (P), del Brenta (B) e delle conoidi pedemontane (C) siano disponibili più di 30

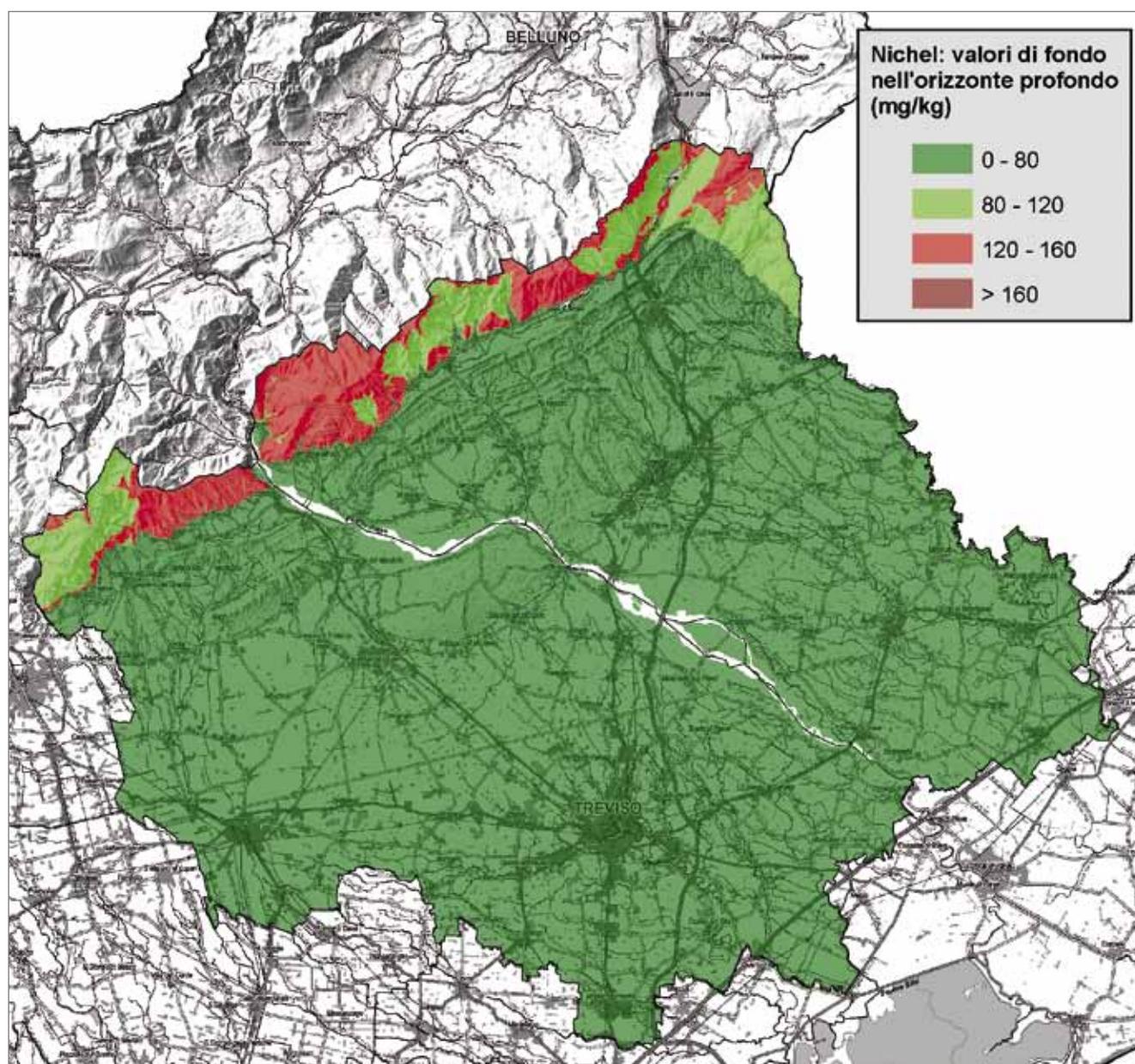


Fig. 4.Ni.2: Valori di fondo (95° percentile) del Nichel in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

suoli analizzati, numero minimo raccomandato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (fig. 4.Ni.3 e tabella 4.Ni.1).

Le 8 unità, possono essere ulteriormente riunite, per quanto riguarda la concentrazione del Nichel presente sia negli orizzonti superficiali che in quelli profondi, in tre gruppi. Il primo, costituito dai suoli della pianura (unità T, P, B e C), presenta concentrazioni basse, con valori delle mediane comprese tra 17 e 26 mg/kg e con il 95° percentile tra 37 e 56 mg/kg. Il secondo gruppo è costituito dai suoli presenti in area collinare (CCG e CMA), caratterizzati da mediane comprese tra le concentrazioni di 32 e 40 mg/kg e valori di fondo, sempre inferiori alla CSC di colonna A, compresi tra 58 e 100 mg/kg, i cui valori massimi sono quelli rilevati negli orizzonti

superficiali dell'unità delle colline su arenarie e marne (CMA). Il terzo gruppo, contraddistinto dai valori più elevati, è costituito dai suoli in aree prealpine, con mediane superiori alla concentrazione di 50 mg/kg e valori di fondo compresi tra 82 e 131 mg/kg, superiori alla CSC di colonna A negli orizzonti superficiali dei suoli su calcari marnosi (MCM).

Il fatto che negli orizzonti profondi le concentrazioni di Nichel siano simili a quelle presenti negli orizzonti di superficie conferma l'origine prevalentemente naturale del metallo nei suoli della provincia, mentre le concentrazioni più elevate in profondità riscontrate in alcune unità collinari e prealpine (unità CCG, MCA, MCM) dimostrano la relativa mobilità dell'elemento, in particolar modo nei suoli a reazione più acida o in quelli caratterizzati dalla traslocazione dell'argilla all'interno del profilo del

Unità deposizionali e fisiografiche:

T= Tagliamento P = Piave
CCG = colline su conglomerati CMA = colline su marne e arenarie

B = Brenta C = conoidi pedemontane
MCA = prealpi su calcari duri MCM = prealpi su calcari marnosi

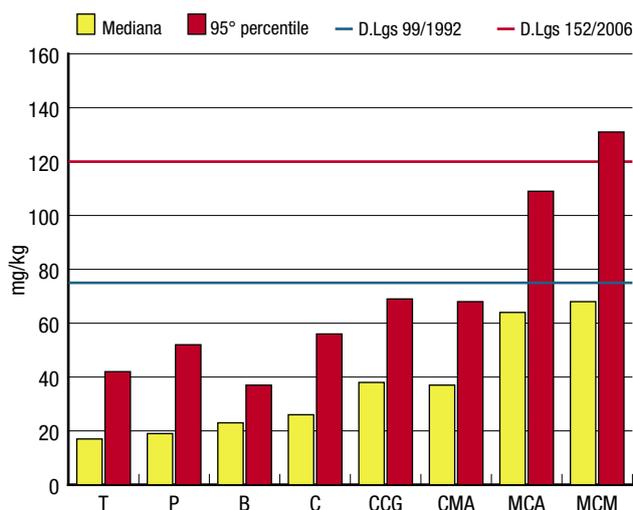
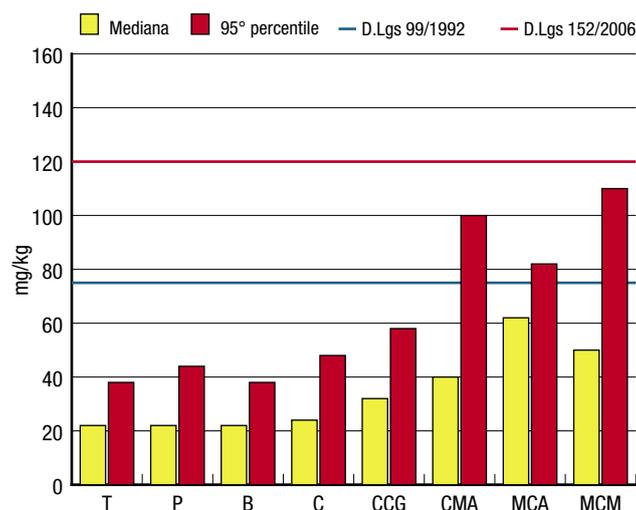


Fig. 4.Ni.3: Contenuto totale di Nichel (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	22,6	10,0	22	38
P	244	22,9	11,4	22	44
B	394	24,0	7,9	22	38
C	41	27,3	11,8	24	48
CCG	16	32,9	10,1	32	58
CMA	18	43,9	22,8	40	100
MCA	28	59,4	16,9	62	82
MCM	25	57,7	27,8	50	110

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	19,5	9,5	17	42
P	151	21,0	14,7	19	52
B	269	23,3	7,7	23	37
C	30	29,3	15,1	26	56
CCG	14	39,5	14,4	38	69
CMA	12	38,9	18,9	37	68
MCA	16	64,5	15,5	64	109
MCM	17	72,2	30,5	68	131

Tab. 4.Ni.1: Principali parametri statistici del Nichel in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

suolo con rideposizione in profondità.

Il contenuto di Nichel varia anche in funzione delle classi tessiturali: negli orizzonti profondi si nota una graduale riduzione dalle classi ad alto contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto.

4.8.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Ni.4 evidenzia il rapporto tra contenuto di Nichel riscontrato in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane

di ogni unità fisiografica o deposizionale; indicativo dell'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. È evidente dalla figura che in provincia di Treviso non si osservano fattori di arricchimento superiori a 1,5, sintomo di limitati apporti di origine antropica. Al contrario, in molte aree il rapporto è inferiore all'unità, evidenziando una maggior concentrazione del Nichel negli orizzonti pedologici più profondi, dove l'arricchimento relativo è connesso alla presenza di argille che vengono traslocate in profondità lungo il profilo del suolo.

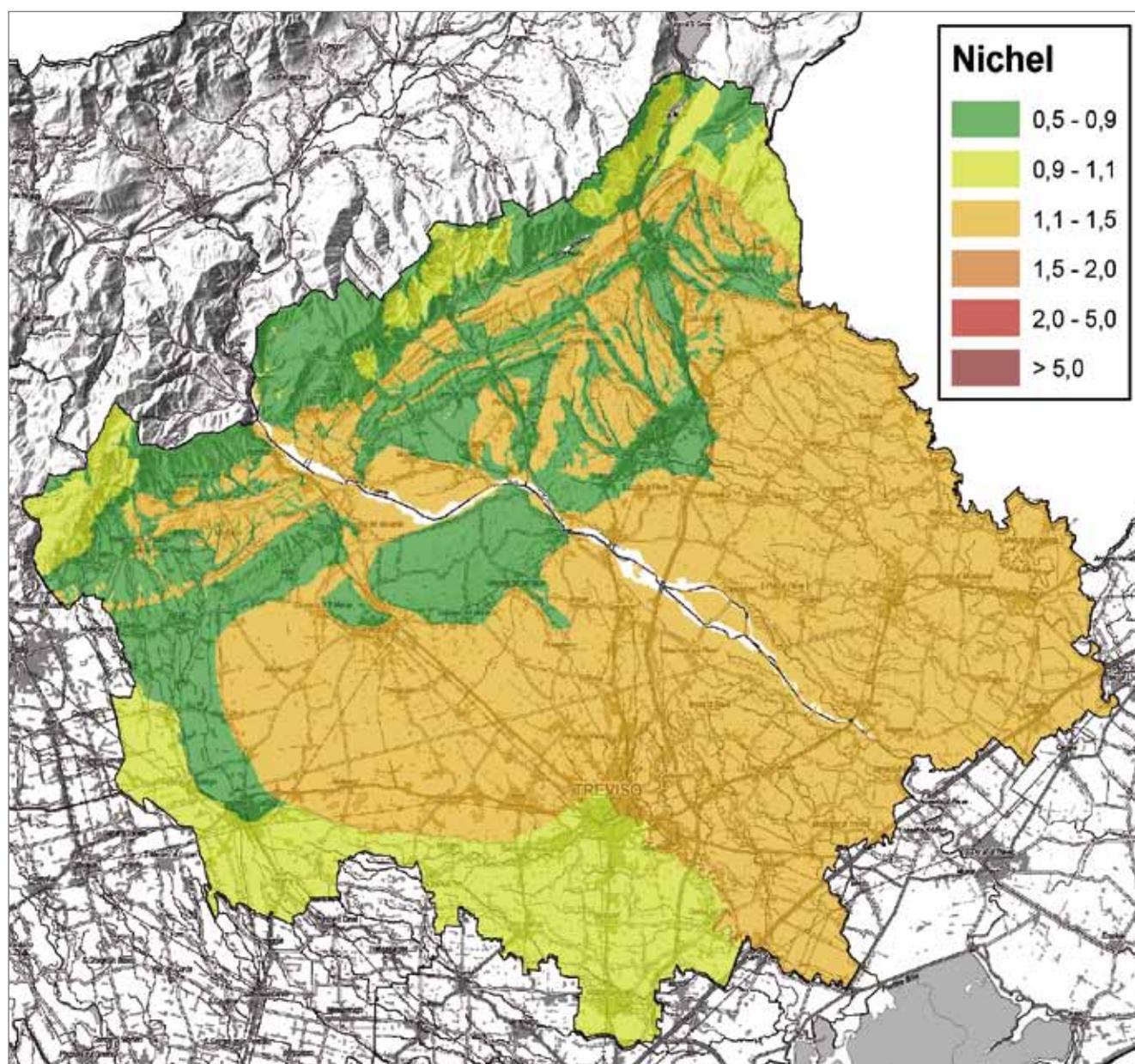


Fig. 4.Ni.4: Rapporto tra il contenuto di Nichel in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.9 Piombo

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

Presenta lunghi tempi di permanenza nel suolo, rispetto alla maggior parte degli inquinanti, soprattutto a causa della sua bassa solubilità e rimane pertanto disponibile a entrare nella catena alimentare e, conseguentemente, accessibile al metabolismo umano per lungo tempo (Alloway, 1995).

A causa dell'affinità con gli ioni Calcio (Ca^{2+}) e Potassio (K^+), si trova nei k-feldspati, nelle miche e, in minor misura, nei plagioclasti, aumentando il suo contenuto dalle rocce ultrabasiche a quelle acide (De Vivo *et alii*, 2004).

Prima della messa al bando del Piombo come additivo nella benzina, gli apporti atmosferici erano consistenti e spaziavano da valori annui compresi tra 3 e 31 mg/m^2 in ambiente rurale e tra 27 e 140 mg/m^2 in zone industriali e suburbane (Alloway, 1995).

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

- utilizzo in passato di composti organometallici (Piombotetraetile) come anti-

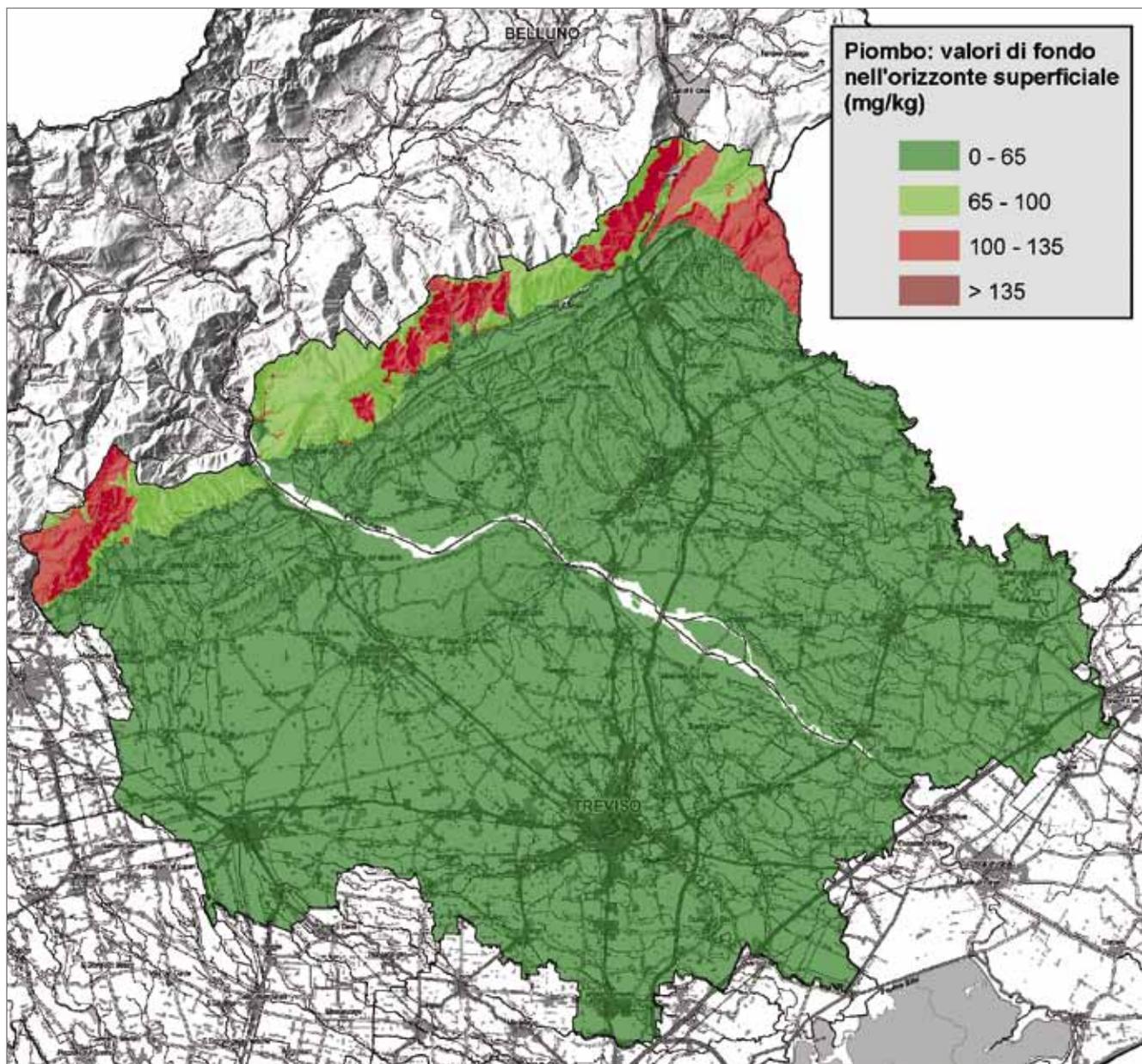


Fig. 4.Pb.1: Valori di fondo (95° percentile) del Piombo in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

detonanti nella benzina per motori a scoppio. Si stima che in passato il 95% del Piombo che ricadeva sul suolo da deposizioni atmosferiche fosse legato al traffico stradale;

- sorgenti industriali;
- scarti di miniera;
- fanghi di depurazione;
- uso, principalmente nel passato, di pesticidi a base di Piombo (arseniati di Piombo) in frutticoltura, viticoltura e orticoltura.

A causa del diffuso inquinamento da Piombo, i suoli ne risultano spesso arricchiti, specialmente in superficie, rispetto alla dotazione naturale. Il contenuto nei suoli non contaminati è compreso nell'interval-

lo di 10-30 mg/kg (Alloway, 1995), mentre nei suoli in prossimità dei centri urbani e industriali il contenuto varia da 30 a 100 mg/kg, valori superiori indicano la presenza di sorgenti inquinanti prossime al sito analizzato.

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

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 100 mg/kg, concentrazione uguale a quella prevista per l'utilizzo agronomico dei fanghi di depura-

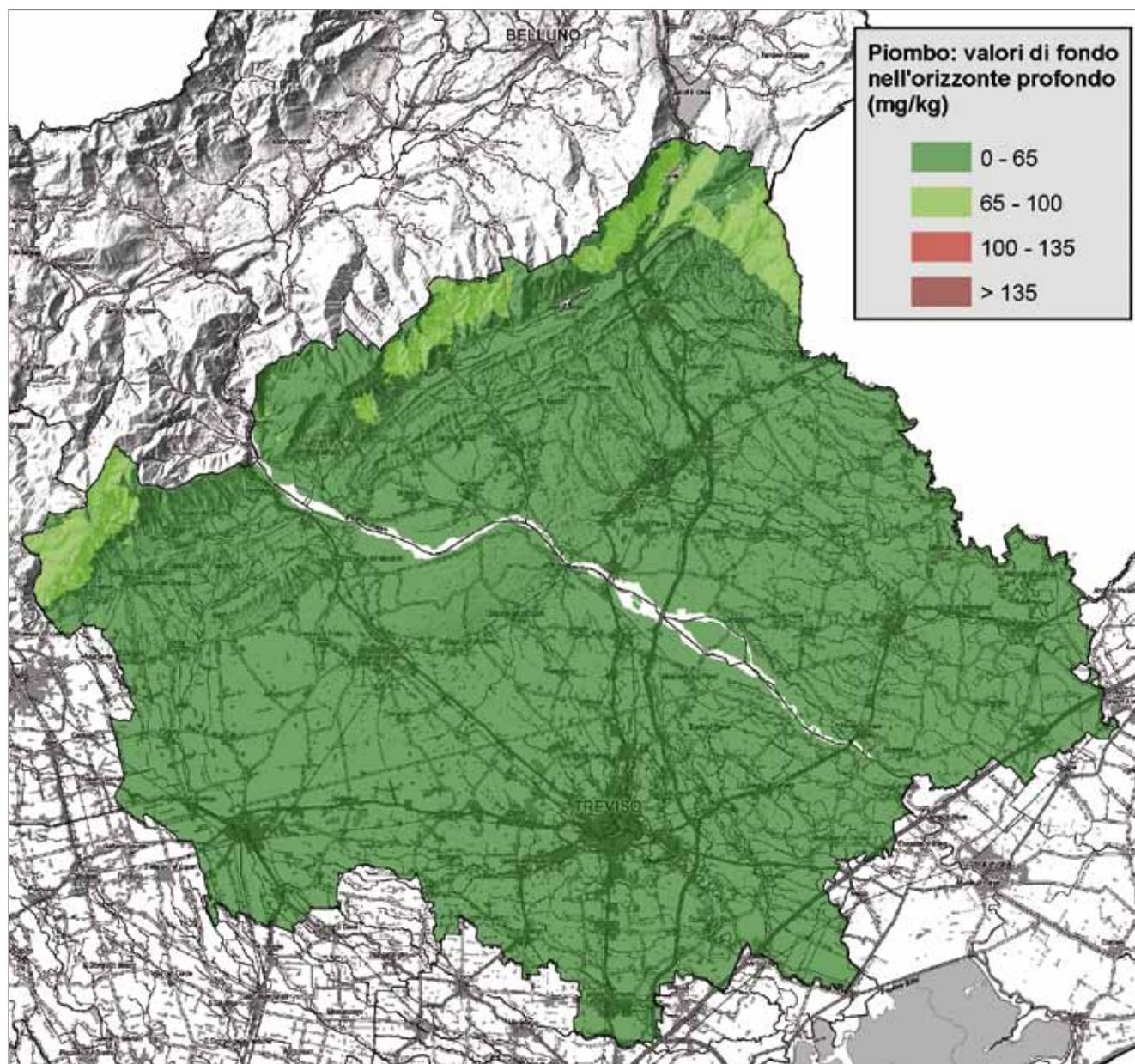


Fig. 4.Pb.2: Valori di fondo (95° percentile) del Piombo in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

zione dal D.Lgs. n. 99/1992. La CSC per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) definita dal citato D.Lgs. n. 152/2006 è di 1000 mg/kg.

4.9.1 Contenuto in Piombo nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Le elaborazioni dei dati disponibili per il Piombo sono state eseguite sulla base delle 8 unità deposizionali e fisiografiche individuate geograficamente dalla carta dei suoli della provincia di Treviso in scala 1:50.000. Per tutte le unità è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per l'elaborazione statistica sebbene per l'unità della pianura formata dalle alluvioni del Tagliamento (T) e per l'area collinare (CCG,

CMA) e prealpina (MCA, MCM) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero minimo raccomandato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo (fig. 4.Pb.3 e tab. 4.Pb.1).

L'elaborazione dei dati ha evidenziato per il Piombo un contenuto più elevato in superficie che in profondità, in conseguenza dell'apporto diffuso di origine antropica riconducibile principalmente alle emissioni degli autoveicoli nel passato, quando era usato come componente della benzina. Le differenze tra la concentrazione negli orizzonti superficiali e profondi sono più accentuate nei suoli non lavorati dell'area prealpina (si veda la figura 4.Pb.4 che rappresenta il fattore di arricchimento). I valori più alti si osservano nell'area prealpina sui suoli sia su calcari duri (MCA),

Unità deposizionali e fisiografiche:

T = Tagliamento

P = Piave

B = Brenta

C = conoidi pedemontane

CCG = colline su conglomerati

CMA = colline su marne e arenarie

MCA = prealpi su calcari duri

MCM = prealpi su calcari marnosi

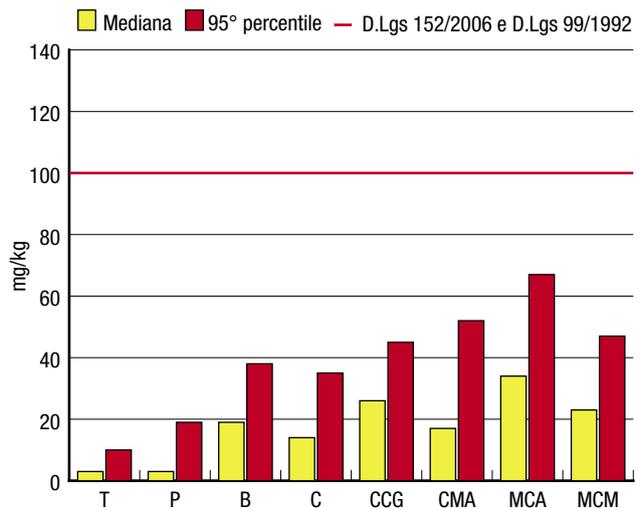
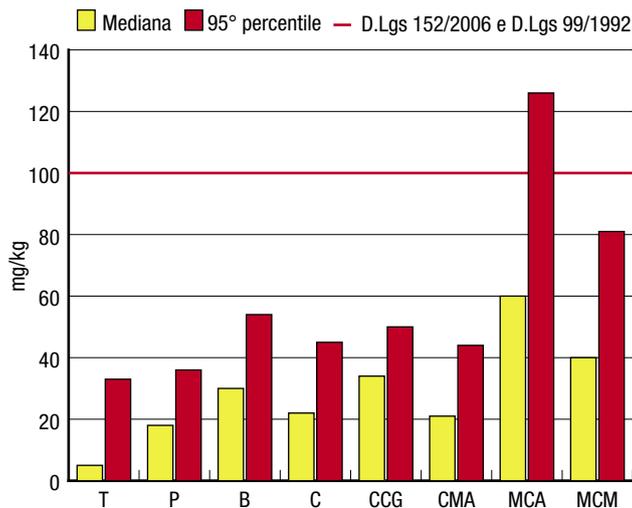


Fig. 4.Pb.3: Contenuto totale di Piombo (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	11,3	11,4	5	33
P	246	19,1	9,2	18	36
B	385	31,8	11,4	30	54
C	40	22,7	10,7	22	45
CCG	16	34,7	8,5	34	50
CMA	18	20,7	13,3	21	44
MCA	28	63,7	24,5	60	126
MCM	25	42,7	19,3	40	81

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	4,2	3,3	3	10
P	143	6,8	5,5	3	19
B	286	20,4	11,2	19	38
C	30	15,0	11,8	14	35
CCG	14	25,6	12,1	26	45
CMA	12	18,5	17,0	17	52
MCA	21	38,2	18,8	34	67
MCM	17	21,6	10,6	23	47

Tab. 4.Pb.1: Principali parametri statistici del Piombo in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

con valore della mediana pari a 60 mg/kg, e dove il valore di fondo naturale-antropico, pari a 126 mg/kg, risulta superiore alla CSC di colonna A, sia su calcari marnosi (MCM) con mediana pari a una concentrazione di 40 mg/kg e con 95° percentile pari a 81 mg/kg, valore molto più elevato delle altre unità.

La maggiore presenza di Piombo nei suoli dell'area montana è dovuta al loro diverso uso rispetto ai suoli di pianura. In pianura, a causa delle lavorazioni agrarie, gli apporti, probabilmente superiori in termini di quantità di massa rispetto a quanto accade in area collinare e prealpina, vengono rimescolati su uno spessore di terreno di circa 40-50 cm, diluendo in tal modo la quan-

tità totale. Nei suoli a bosco o a pascolo, dove sono assenti le lavorazioni, il Piombo che deriva dalla deposizione atmosferica può liberamente concentrarsi in superficie.

In tutte le altre unità, sia di collina che di pianura, i valori sono nettamente più bassi, con mediane inferiori a 35 mg/kg e con i 95mi percentili minori di 55 mg/kg, con valori minimi nell'unità del Tagliamento (T: 33 mg/kg) e Piave (P: 36 mg/kg).

I valori di fondo naturale, calcolati per gli orizzonti pedologici di profondità nelle diverse unità fisiografiche e deposizionali, presentano valori ben al di sotto dei limiti di legge. Il range di valori del 95° percentile oscilla da un minimo di 10 mg/kg nell'unità del Tagliamento (T) a un massi-

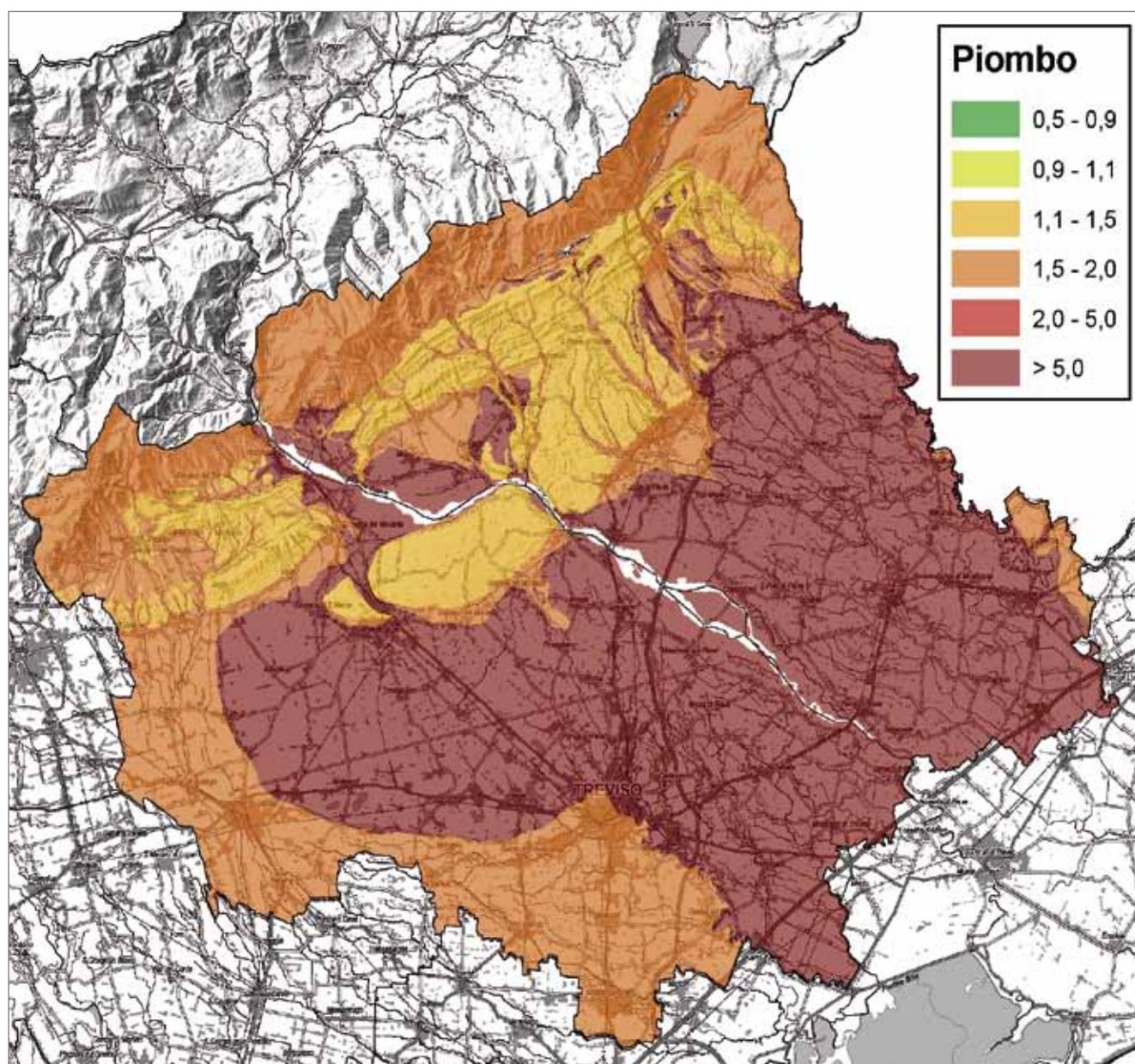


Fig. 4.Pb.4: Rapporto tra il contenuto di Piombo in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

mo di 67 mg/kg nell'unità delle Prealpi su calcari duri (MCA). In quest'ultima unità fisiografica il valore osservato in profondità non è esente da apporti atmosferici poiché in queste aree sono diffusi suoli molto sottili e i campioni profondi utilizzati per le analisi possono essere stati prelevati anche a poche decine di centimetri dalla superficie. Le mediane sono sempre inferiori a 35 mg/kg, con valori massimi in area prealpina e minimi nella pianura del Piave e Tagliamento, dove oltre la metà dei campioni presenta una concentrazione in Piombo inferiore al limite di rilevabilità strumentale di 5 mg/kg.

Per completare il quadro, si renderebbe utile un approfondimento delle indagini, anche attraverso l'uso della geostatistica, per verificare se la distribuzione geografica delle concentrazioni di questo elemento possa essere messa in relazione con la principale fonte di pressione data dal traffico automobilistico.

Confrontando il contenuto di Piombo con i diversi usi agricoli non si notano differenze significative tra i gruppi considerati, pertanto gli apporti dovuti alle pratiche agronomiche non sembrano essere significativi.

4.9.2 Fattore di arricchimento superficiale

Dalla figura 4.Pb.4 si osserva come il contenuto di Piombo in superficie sia sempre superiore a quello in profondità, in conseguenza dell'apporto antropico diffuso.

Il fattore di arricchimento superficiale assume valori superiori a 1,5 in quasi tutto il territorio provinciale. Per l'area prealpina che, come accennato, presenta le concentrazioni più alte, non sono evidenziati valori particolarmente elevati, sebbene la mancanza di lavorazione avrebbe dovuto concentrare questo metallo in superficie. Ciò può essere dovuto a due fattori interagenti tra di loro: la presenza di suoli sottili, dove anche l'orizzonte considerato profondo non è esente da apporti di origine atmosferica, e una dotazione naturale più elevata dei suoli sviluppatasi su calcari e calcari marnosi.

Nell'ambiente di pianura il rapporto tra la concentrazione superficiale e profonda, assume il valore più alto nell'unità del Piave, dove il contenuto naturale è molto basso. Considerando l'arricchimento medio in valore assoluto, si notano incrementi elevati (tra 17 e 26 mg/kg) per le unità prealpine circa 15 mg/kg per l'unità del Piave mentre per le altre unità di pianura e collina gli incrementi riscontrati sono inferiori.

4.10 Rame

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

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

Gli apporti antropici sono dovuti principalmente agli apporti derivanti dall'agricoltura

(fitofarmaci, trattamenti fungicidi sulle viti e utilizzo agronomico di liquami zootecnici, fanghi di depurazione e compost) e agli apporti di origine industriale (attività metallurgiche legate alla produzione di composti di Zinco, Piombo e Cadmio).

Nel mondo il valore medio nel suolo è di circa 30 mg/kg (Alloway, 1995), con, in linea generale, valori più bassi nei suoli sabbiosi e maggiori nei suoli argillosi. Valori superiori a 100 mg/kg sono da considerare anomali (ERSAF, 2007).

Nel suolo si trova legato ai complessi organici, adsorbito alle argille o sugli ossidi e idrossidi di Ferro, Manganese e Alluminio o contenuto nel reticolo cristallino dei minerali (ERSAF, 2007). È considerato un metallo poco

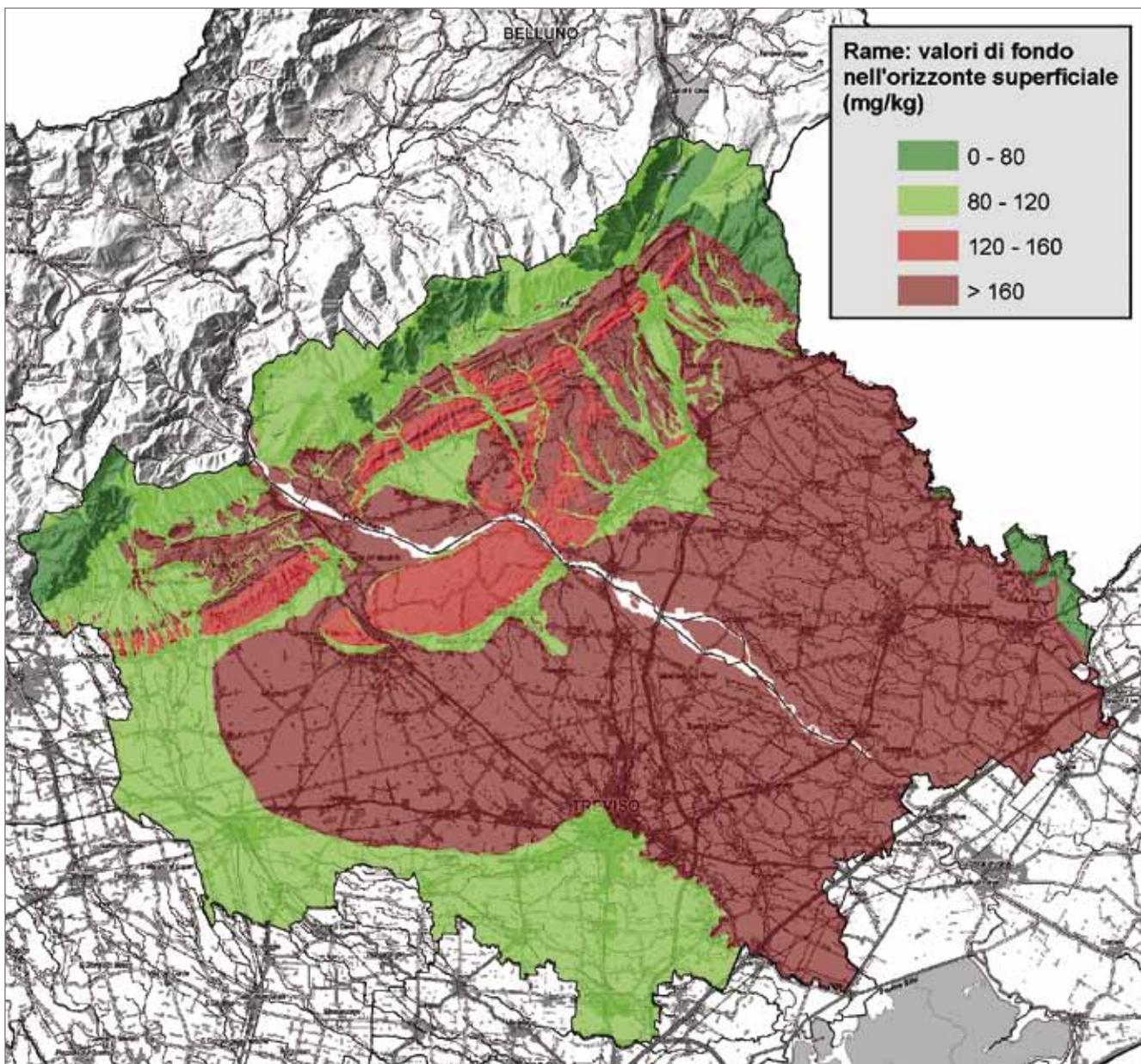


Fig. 4.Cu.1: Valori di fondo (95° percentile) del Rame in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

mobile se non in condizioni di estrema acidità (Baize, 1997).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC), prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 120 mg/kg; per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) è di 600 mg/kg. L'utilizzo agronomico di fanghi di depurazione è consentito solo se i suoli contengono meno di 100 mg/kg (D.Lgs. n. 99/1992).

4.10.1 Contenuto di Rame nei suoli coltivati a vigneto

Diversamente dagli altri metalli, dove non sono state effettuate elaborazioni spe-

cifiche in funzione degli usi del suolo, per il Rame si è scelto di elaborare separatamente tutti i campioni prelevati nei terreni coltivati a vigneto perché questi, a un primo esame, presentavano valori nettamente superiori rispetto agli altri, indipendentemente dall'unità fisiografica/deposizionale di origine. Il fenomeno è dovuto ai numerosi trattamenti a base di Rame che, fin dalla seconda metà dell'800, vengono applicati alle viti per la lotta alla peronospora e ad altri parassiti fungini, evidente origine dell'osservato incremento della concentrazione nel suolo.

L'apporto annuo di Rame derivante dai trattamenti antiperonosporici è stato stimato intorno ai 30 kg/ha se effettuato con la classica poltiglia bordolese, maggiormente

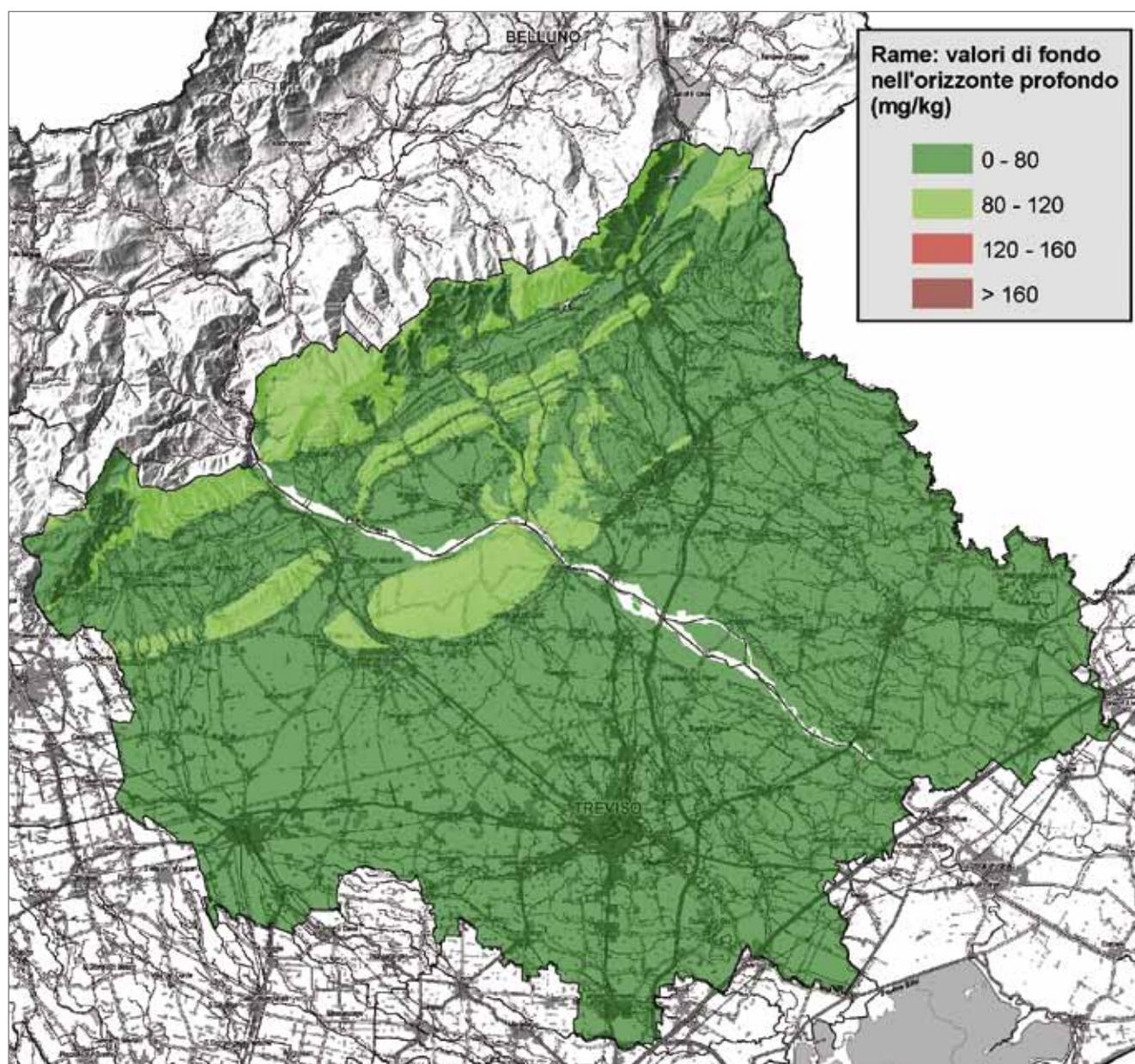


Fig. 4.Cu.2: Valori di fondo (95° percentile) del Rame in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

usata nel passato; circa 20 kg/ha se utilizzati i prodotti commercializzati a base di solfato di Rame; 18 kg/ha con l'ossicloruro tetraramico, 15 kg/ha con l'idrossido di Rame (Stefanelli, 1993). Parte dell'elemento distribuito viene asportato dalle colture e si ritrova nel prodotto raccolto, ma si tratta di una piccola quantità, stimata da 38 a 63 g/ha (Mantovi, 2003), mentre la maggior parte si accumulata nel terreno. Le altre possibili fonti agricole, concimi e ammendanti organici, sono di minore entità: considerando un apporto di Azoto di 340 kg/ha per anno, possono essere introdotti nel terreno 1 kg/ha di Rame con il letame bovino, 1,9 kg/ha con il liquame suino, 2,9 kg/ha con i fanghi di depurazione e, infine, da 1,9 a 3,3 kg/ha con i diversi tipi di compost (Mantovi, 2003).

Trattando separatamente i dati raccolti

da terreni coltivati a vigneto (tab. 4.Cu.1), si notano valori che raggiungono anche i 300-400 mg/kg, di molto superiori rispetto a quelli che si rilevano per altri usi del suolo e negli orizzonti profondi. Dal momento che la vite è particolarmente diffusa in molte aree della provincia (fig. 4.Cu.3) e che l'utilizzo di prodotti rameici è continuo da tempo, anche se in misura minore rispetto al passato grazie all'introduzione di nuovi prodotti, il contenuto di Rame in questi suoli è destinato ad aumentare.

Per evitare che i dati ottenuti da terreni a vigneto potessero falsare i risultati riferiti all'intera unità fisiografica/deposizionale, in particolare nelle aree vocate a questa coltivazione, si è optato per trattarne separatamente i campioni, definendo, così, valori di fondo distinti. I dati relativi ai suoli coltivati a vigneto (tab. 4.Cu.1) non sono stati distinti per uni-

	N dati	Media	Dev. Std.	Mediana	Minimo	Massimo	95° percentile
Vigneti	141	95,2	70,0	76	16	430	231

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

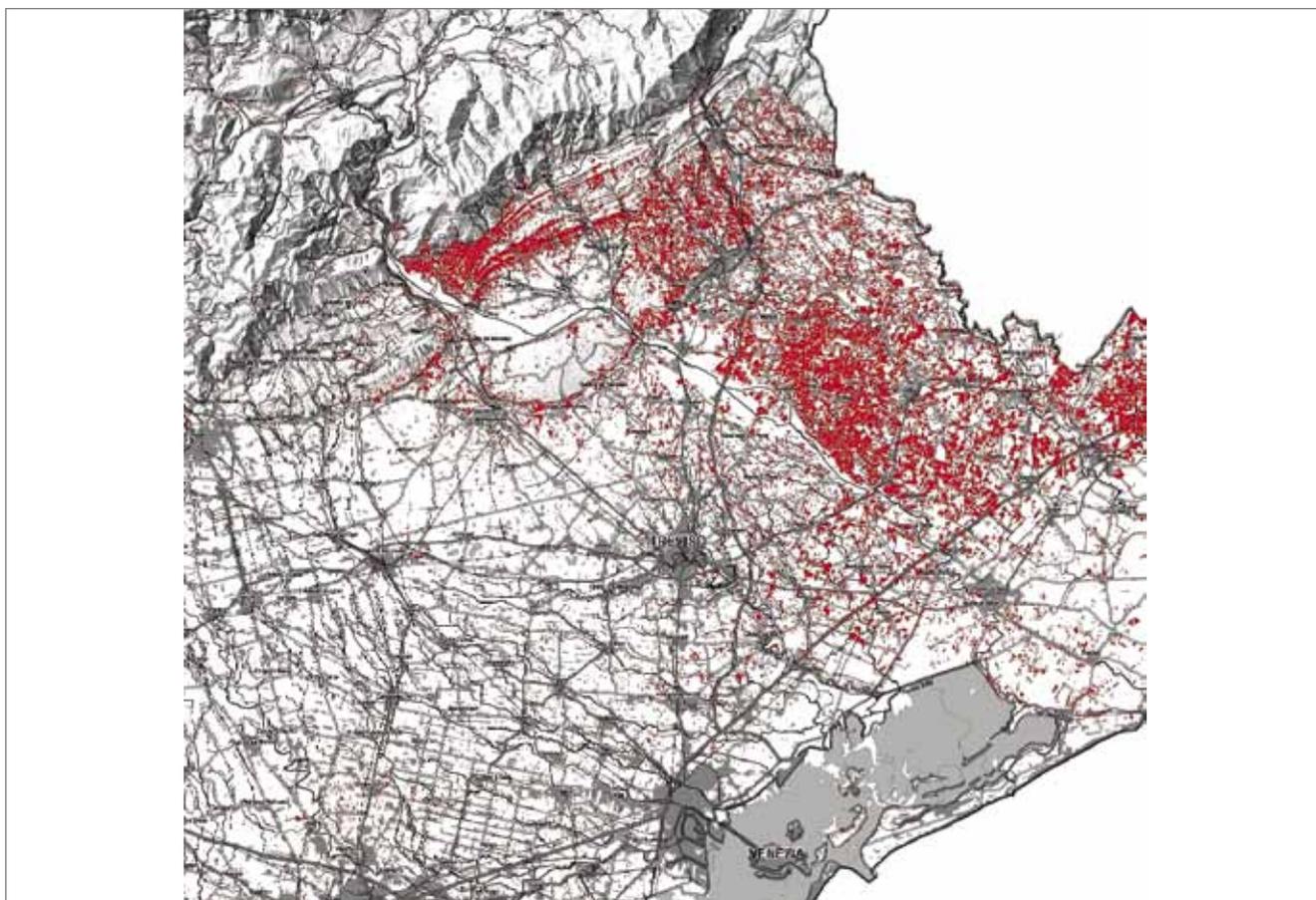


Fig. 4.Cu.3: Localizzazione dei vigneti nella provincia di Treviso. Fonte: Regione Veneto, 2009

tà ma sono stati trattati come appartenenti a un'unica popolazione, dal momento che l'uso del suolo influisce in misura molto maggiore rispetto all'origine del materiale di partenza. Si è così definito per i suoli coltivati a vigneto un valore di fondo pari a 231 mg/kg.

Pur avendo fatto questa distinzione in base all'uso del suolo, nelle due unità del Piave (P) e delle colline su marne e arenarie (CMA), dove il vigneto è molto diffuso, il valore di fondo è risultato ugualmente influenzato dai valori comunque elevati caratteristici dei suoli che hanno ospitato un vigneto, pur se attualmente destinati ad altre colture o altri usi.

4.10.2 Contenuto in Rame nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Nelle unità deposizionali e fisiografiche

della provincia sono disponibili un numero sufficiente di dati analitici, anche dopo l'eliminazione di tutti i campioni prelevati nei vigneti per i motivi sopra menzionati (fig. 4.Cu.4 e tab. 4.Cu.2). Le unità con più di 30 campioni analizzati, secondo quanto consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo, sono quelle del Piave (P) e del Brenta (B), mentre le unità fisiografiche delle aree di collina (unità CCG e CMA) dispongono di meno di 10 dati analitici ma solamente per gli orizzonti superficiali.

In pianura e in area collinare il confronto tra i valori delle mediane evidenzia concentrazioni notevolmente più elevate in superficie che in profondità, a causa degli apporti nei suoli agricoli dovuti alle deiezioni zootecniche, ai fanghi di depurazioni, al compost, ai fertilizzanti minerali e ai fitofarmaci.

Unità deposizionali e fisiografiche:

T= Tagliamento

P = Piave

B = Brenta

C = conoidi pedemontane

CCG = colline su conglomerati

CMA = colline su marne e arenarie

MCA = prealpi su calcari duri

MCM = prealpi su calcari marnosi

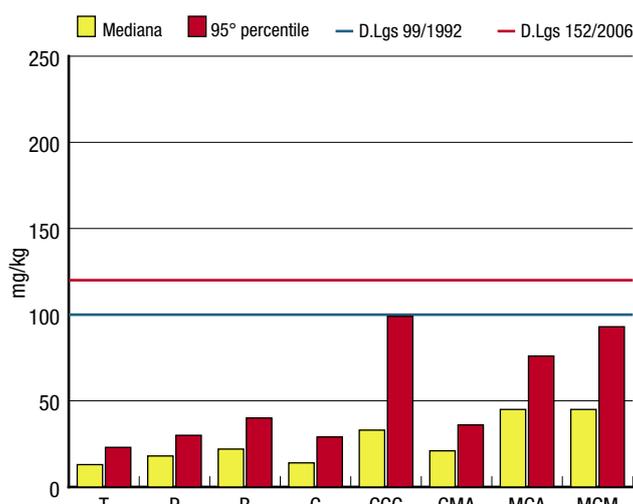
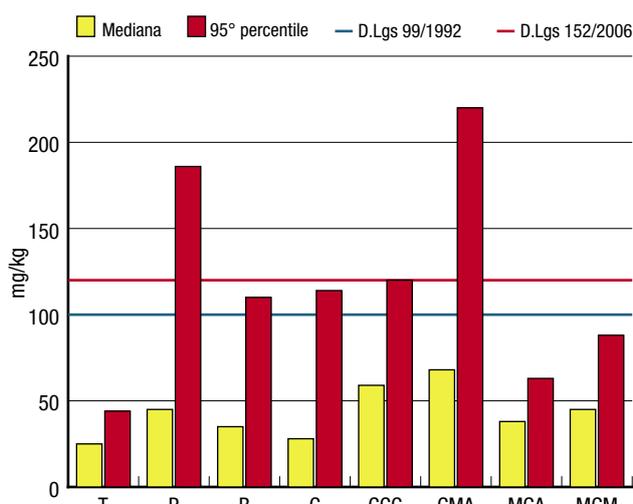


Fig. 4.Cu.4: Contenuto totale di Rame (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	16	27,1	10,3	25	44
P	182	63,7	56,2	45	186
B	349	45,6	29,1	35	110
C	33	42,2	39,1	28	114
CCG	8	61,6	36,2	59	120
CMA	5	83,0	80,6	68	220
MCA	25	42,1	13,2	38	63
MCM	23	46,5	24,4	45	88

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	23	14,1	4,4	13	23
P	149	17,0	8,0	18	30
B	268	23,2	8,9	22	40
C	29	16,5	7,5	14	29
CCG	14	42,9	25,2	33	99
CMA	12	21,9	7,6	21	36
MCA	21	45,6	19,6	45	76
MCM	16	46,3	19,0	45	93

Tab. 4.Cu.2: Principali parametri statistici del Rame in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

In superficie il limite definito dalla CSC di colonna A del D.Lgs. n. 152/2006 è superato dai valori di fondo dell'unità del Piave (P: 186 mg/kg) e delle colline su marne e arenarie (CMA: 220 mg/kg), mentre il limite del D.Lgs. n. 99/1992 viene superato nei suoli delle unità del Brenta (B: 110 mg/kg), delle conoidi pedemontane (C: 114 mg/kg) e delle colline su conglomerati (CCG: 120 mg/kg).

Essendo le concentrazioni di Rame fortemente dipendenti dall'uso del suolo, la stessa unità del Piave presenta una elevata variabilità: alcune aree, come la conoide di Montebelluna, nelle quali il vigneto è meno diffuso, hanno concentrazioni in superficie notevolmente più basse.

Negli orizzonti profondi il contenuto di

Rame è piuttosto basso e non supera mai i limiti di legge. Le concentrazioni più elevate si riscontrano nei suoli delle colline su conglomerati (CCG: 99 mg/kg) e delle prealpi su calcari marnosi (MCM: 93 mg/kg), con valori delle mediane mai superiori a 50 mg/kg. Come per lo Zinco, anche per il Rame si osservano valori della mediana più elevati in profondità rispetto alla superficie in quelle unità, come quella delle prealpi su calcari marnosi (MCM), dove prevalgono suoli evoluti in cui ha avuto luogo la traslocazione delle argille, le quali adsorbono questo elemento e lo trasportano verso gli orizzonti più profondi.

La presenza di Rame nei suoli mostra, inoltre, un forte legame con la tessitura del terreno; si osserva, infatti, una riduzione graduale

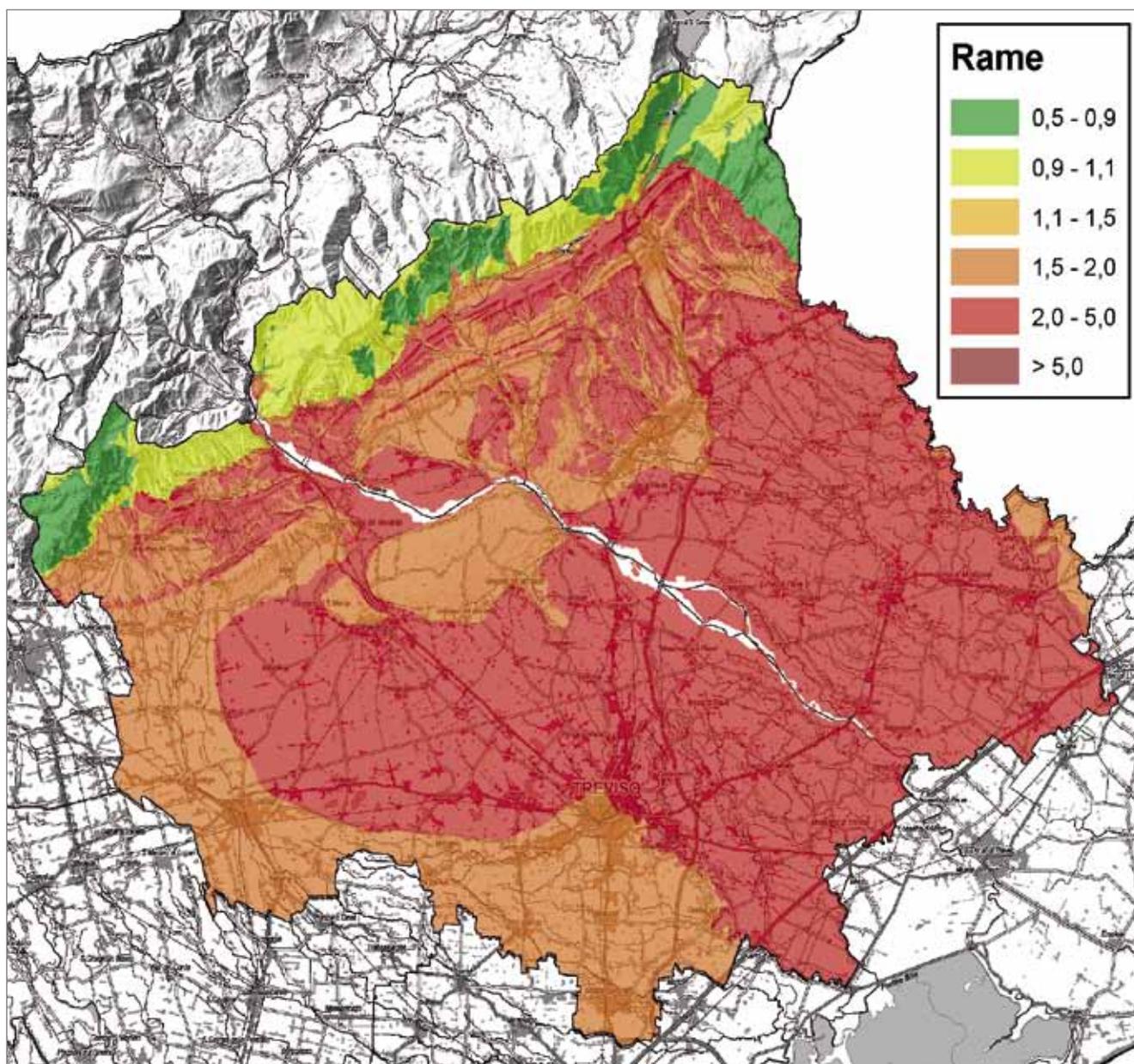


Fig. 4.Cu.5: Rapporto tra il contenuto di Rame in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

delle sue concentrazioni passando dalle classi ad alto contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto.

4.10.3 Fattore di arricchimento superficiale

La rappresentazione cartografica del fattore di arricchimento, riportata in figura 4.Cu.5, evidenzia, come già accennato, in verde le unità fisiografiche dove si osservano valori di concentrazione più elevati in profondità rispetto alla superficie. I suoli in queste condizioni risultano essere solamente quelli appartenenti all'unità delle prealpi su calcari

marnosi (MCM), dove il metallo è stato trasportato in profondità assieme alle argille. Nelle restanti aree prealpine, l'arricchimento in superficie è ridotto, come dimostrano i valori del relativo fattore compresi tra 0,9 e 1,1, mentre valori maggiori si osservano nelle aree collinari, dove sono più diffuse le aree coltivate e i conseguenti apporti antropici.

Nelle zone di pianura si registrano valori sempre superiori a 1,5 per effetto degli apporti legati all'impiego di antiparassitari e di liquami zootecnici, che risultano particolarmente elevati nelle zone in cui è più diffuso il vigneto (unità del Piave P).

4.11 Selenio

Il Selenio è un importante microelemento per gli organismi animali, essendo un componente essenziale dell'enzima glutatione perossidasi, il quale con la sua attività catalitica riduce gli agenti ossidanti eventualmente presenti nelle cellule, proteggendole così dall'azione distruttiva di ossidanti e radicali liberi (De Vivo *et alii*, 2004). Non ci sono, invece, evidenze che suggeriscano la sua essenzialità per la crescita delle piante. Ad alte concentrazioni risulta tossico per gli animali e l'intervallo che separa la carenza dalla tossicità risulta molto stretto (Alloway, 1995).

In genere è presente in elevata concentrazione nelle marne e nei materiali carbonatici,

spesso originatisi in condizioni riducenti. Alte concentrazioni si trovano anche nelle rocce fosfatiche sebbene non vi sia correlazione tra il contenuto di fosfati e di Selenio (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Nel suolo il contenuto di Selenio dipende da quello del materiale di partenza, pur se in alcune circostanze la deposizione atmosferica e gli apporti antropici possono aumentare la concentrazione dell'elemento (Kabata – Pendias e Pendias, 2001). Il contenuto medio nei suoli varia tra 0,2 e 2 mg/kg (Hooda, 2010) ma sono noti suoli con valori naturali molto più elevati, fino a 1000 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La fonte principale di Selenio sono le eruzioni vulcaniche, ma elevate concentrazioni

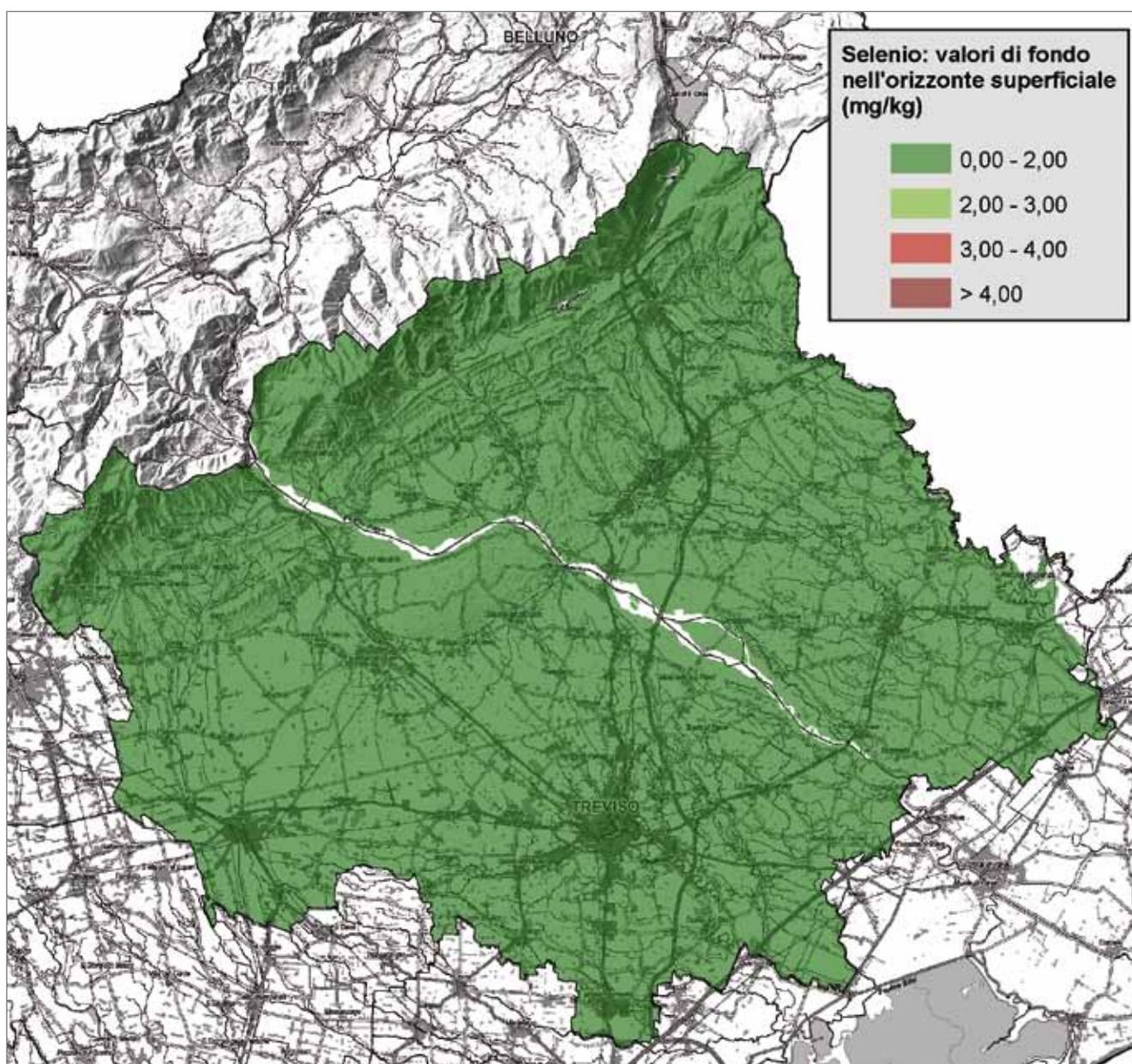


Fig. 4.Se.1: Valori di fondo (95° percentile) del Selenio in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

si osservano anche nei combustibili fossili, inclusi carbone e olio. In campo agricolo, oltre che come integratore nella dieta degli animali da allevamento, viene usato come pesticida, mentre il contenuto nei fanghi di depurazione, rispetto ad altri metalli pesanti, è relativamente basso (Alloway, 1995).

La mobilità del Selenio dipende dallo stato di ossidazione, aumentando tanto più aumenta quest'ultimo; per questo motivo nei suoli alcalini ben drenati è facilmente disponibile sotto forma di selenati, mentre in condizioni riducenti o con pH neutro è presente come selenite, forma meno mobile. La solubilità aumenta anche in suoli con pH molto acido (Alloway, 1995).

Nel suolo può essere presente in diverse for-

me organiche e inorganiche. Le forme organiche rappresentano circa il 20-25% del totale; il Selenio inorganico include la forma sia anionica (Se^{2-}) che elementare, la selenite e il selenato, questi ultimi due solubili in acqua; una porzione significativa dell'elemento si rinviene legata alle sostanze umiche (Hooda, 2010).

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 3 mg/kg, per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) è pari a 15 mg/kg, mentre per l'utilizzo sul suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. n. 99/1992 e D.G.R.V. n. 2241/2005) sono previsti limiti solo per questi ultimi (5 mg/kg).

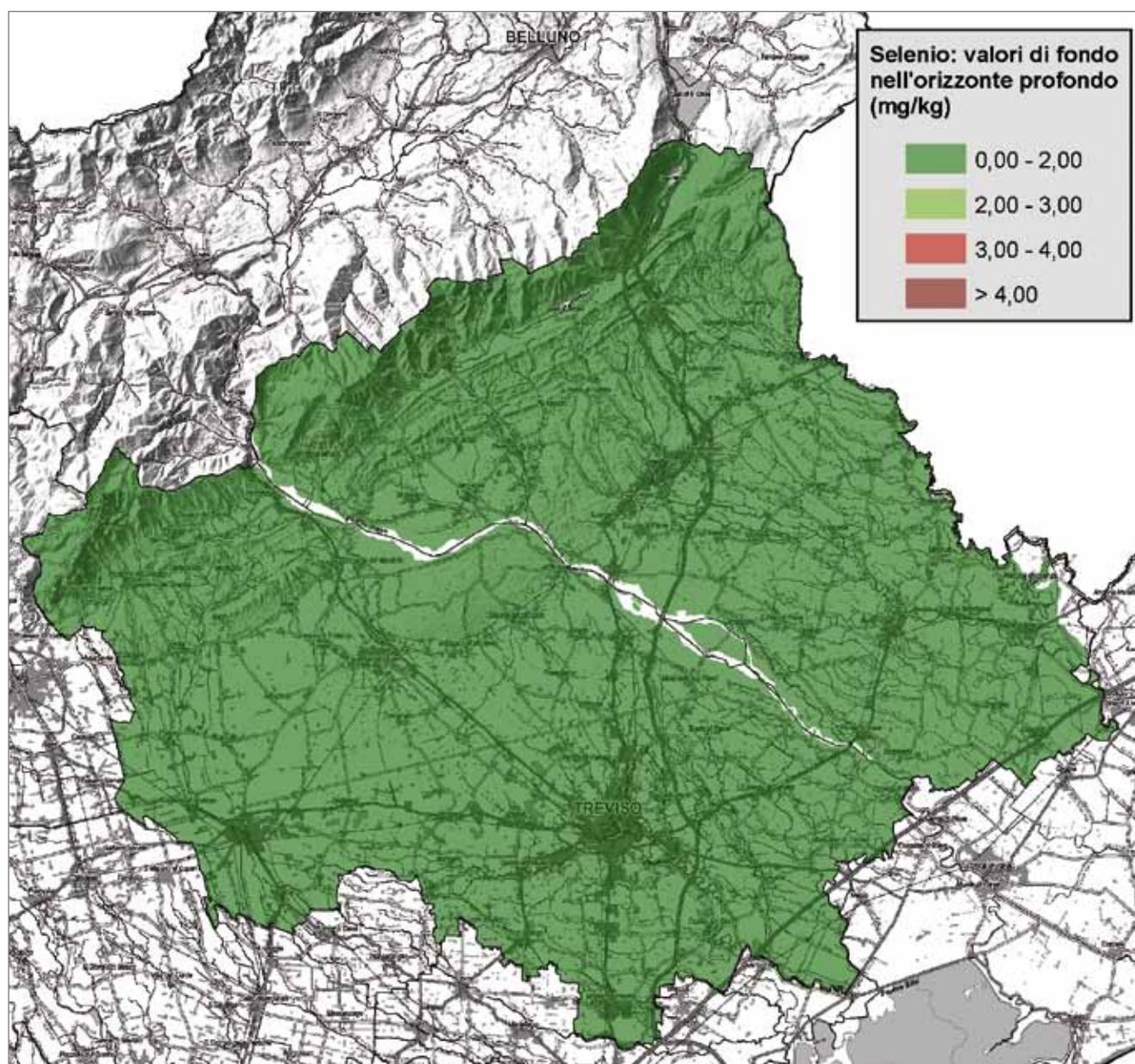


Fig. 4.Se.2: Valori di fondo (95° percentile) del Selenio in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

4.11.1 Contenuto in Selenio nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

I dati analitici in area provinciale, in minor numero rispetto agli altri metalli e metalloidi indagati in questo studio, sono stati suddivisi solamente in 7 unità fisiografiche e deposizionali derivate dall'aggregazione della carta dei suoli della provincia di Treviso (fig. 4.Se.3 e tab. 4.Se.1), non essendo disponibili dati per l'unità della pianura del Tagliamento (T). Solo per le unità del Piave (P) e del Brenta (B) sono disponibili almeno 30 suoli analizzati, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo. Nelle unità delle colline su marne e arenarie (CMA) e delle prealpi su calcari marnosi (MCM), per quest'ultima solo in profondità, il numero di dati è inferiore a 10.

In tutte le unità non si osservano superamenti della CSC di colonna A né negli orizzonti superficiali né in quelli profondi. Rari sono i suoli con concentrazioni superiori a 1 mg/kg e, viceversa, numerosi sono i campioni che presentano concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità strumentale, pari a 0,2 mg/kg. In questi casi il valore usato nell'elaborazione statistica è pari alla metà del limite di rilevabilità, secondo quanto previsto dalle linee guida APAT (APAT- ISS, 2006) per la determinazione dei valori di fondo nei siti di interesse nazionale. Nelle unità del Brenta, del Piave (P), delle conoidi pedemontane (C) e delle colline su marne e arenarie (CMA) oltre la metà dei campioni presenta concentrazioni in Selenio non rilevabili.

I valori più elevati in superficie si osservano nei suoli dell'unità delle prealpi su calcari

Unità deposizionali e fisiografiche:

T= Tagliamento

P = Piave

B = Brenta

C = conoidi pedemontane

CCG = colline su conglomerati

CMA = colline su marne e arenarie

MCA = prealpi su calcari duri

MCM = prealpi su calcari marnosi

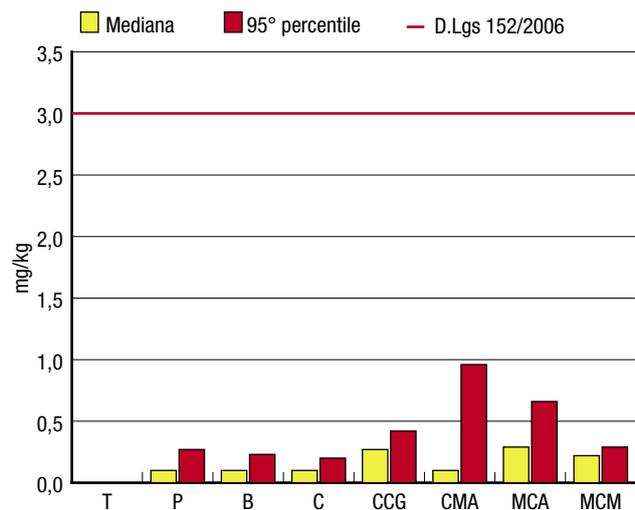
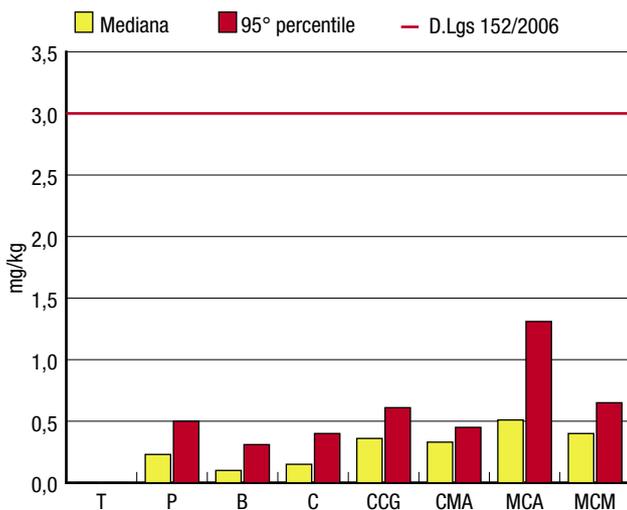


Fig. 4.Se.3: Contenuto totale di Selenio (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	-	-	-	-	-
P	115	0,23	0,13	0,23	0,50
B	82	0,14	0,08	0,10	0,31
C	20	0,19	0,11	0,15	0,40
CCG	13	0,40	0,11	0,36	0,61
CMA	6	0,35	0,06	0,33	0,45
MCA	14	0,62	0,28	0,51	1,31
MCM	11	0,38	0,17	0,40	0,65

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	-	-	-	-	-
P	114	0,12	0,06	0,10	0,27
B	90	0,13	0,12	0,10	0,23
C	20	0,11	0,04	0,10	0,20
CCG	11	0,27	0,11	0,27	0,42
CMA	9	0,23	0,29	0,10	0,96
MCA	10	0,37	0,16	0,29	0,66
MCM	6	0,20	0,08	0,22	0,29

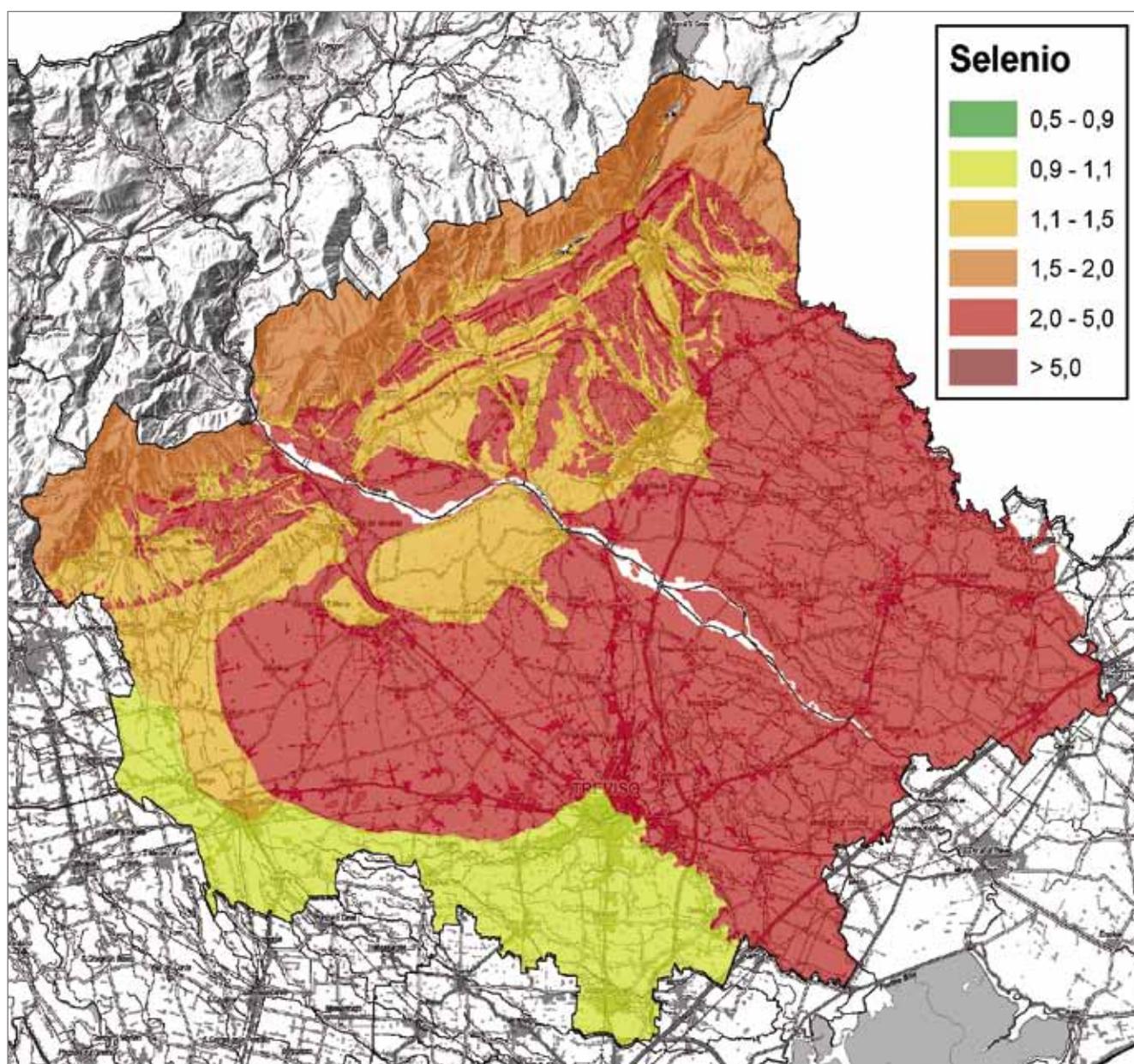
Tab. 4.Se.1: Principali parametri statistici del Selenio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

duri (MCA), con valore di fondo pari a 1,31 mg/kg e mediana di 0,51 mg/kg, mentre in profondità i valori delle mediane sono sempre inferiori a 0,30 mg/kg, con il 95° percentile pari a 1 mg/kg.

4.11.2 Fattore di arricchimento superficiale

Il fattore di arricchimento, rapporto tra contenuto di Selenio in superficie e in profondità, calcolato sulle mediane in ogni unità fi-

siografica o deposizionale (fig. 4.Se.4), evidenzia in tutte le unità un contenuto di Selenio più elevato in superficie che in profondità, a indicare un probabile apporto di natura antropica, anche se di entità variabile nelle diverse unità. Valori superiori a 2 si osservano nei suoli di collina su marne e arenarie (CMA) e in pianura nei suoli dell'unità del Piave (P). Va evidenziato, tuttavia, che in quest'ultima unità oltre il 50% dei campioni prelevati in profondità presenta concentrazioni di Selenio inferiori al limite di rilevabilità.



SELENIO

Fig. 4.Se.4: Rapporto tra il contenuto di Selenio in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.12 Stagno

Lo Stagno non svolge funzioni biologiche essenziali per le piante e gli animali e presenta un basso rischio per l'uomo in quanto, se assunto, non viene assorbito a causa della bassissima solubilità dei sali comunemente ingeriti; al contrario i composti organostannici risultano molto tossici (ANPA, 1999).

Le concentrazioni maggiori si trovano nelle rocce argillose e nelle marne (6-10 mg/kg) mentre valori molto bassi si ritrovano nelle rocce ultramafiche e in quelle calcaree (0,3-0,5 mg/kg). Il contenuto nel suolo dipende principalmente dal materiale di partenza; i valori medi nei suoli si aggirano intorno a 1 mg/kg (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

La mobilità dello Stagno nel suolo dipende dal pH ma rispetto ad altri metalli è poco mobile; si trova prevalentemente legato alla sostanza organica, sia in forma solubile che insolubile, e, in misura minore, è presente nel reticolo cristallino dei minerali argillosi. Pur non essendo un elemento essenziale dal punto di vista fisiologico, viene facilmente assorbito dalle piante, se presente in forma solubile, fissandosi principalmente negli apparati radicali (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Le principali fonti di apporto nei suoli sono le deposizioni atmosferiche in prossimità delle miniere di estrazione del metallo o di industrie metallurgiche e l'uso di pesticidi in agricoltura.

La concentrazione soglia di contamina-

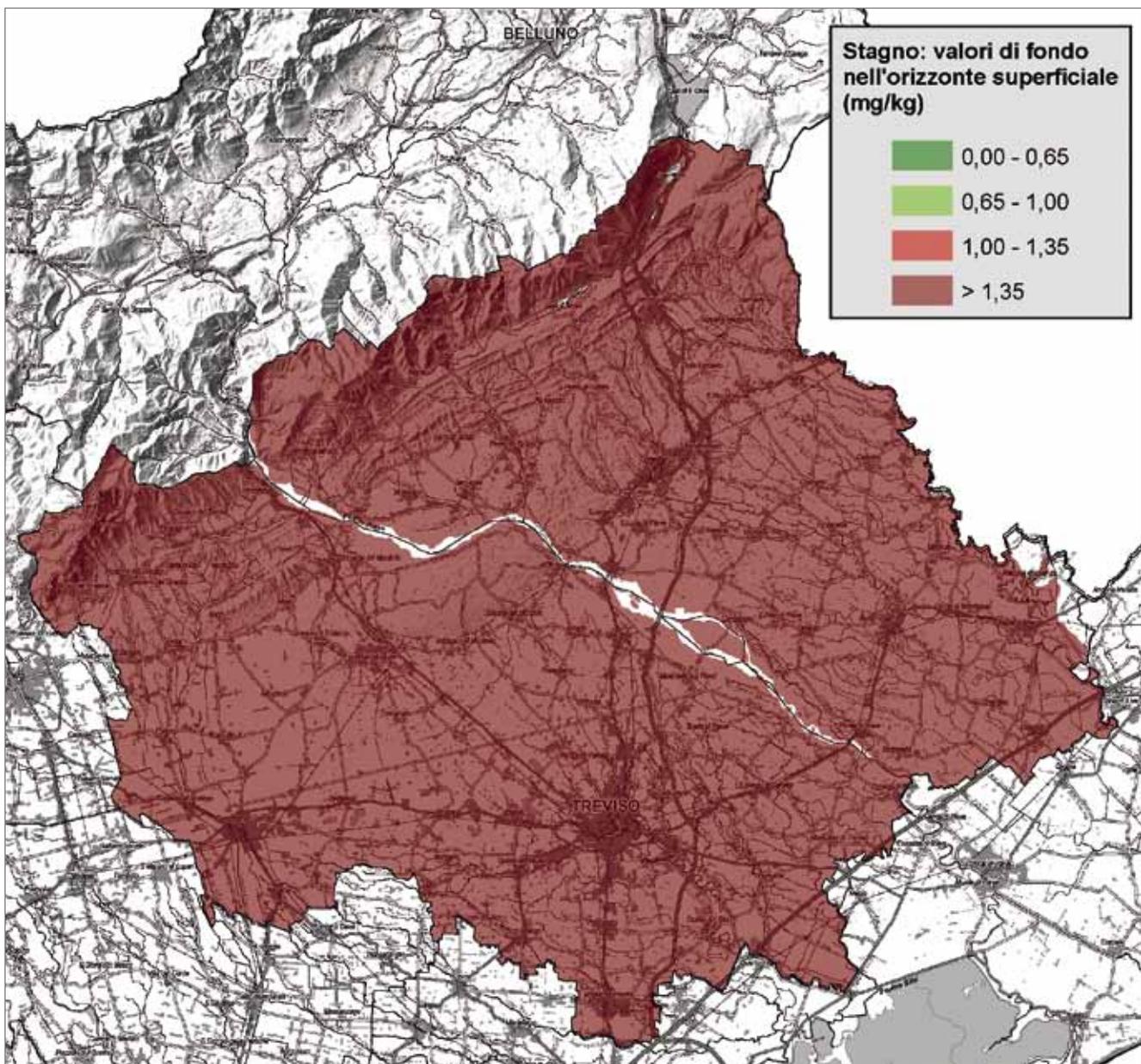


Fig. 4.Sn.1: Valori di fondo (95° percentile) dello Stagno in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

zione (CSC) prevista dal D.Lgs. n. 152/2006 è di 1 mg/kg per le aree a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) mentre nei siti a uso commerciale e industriale (colonna B) il limite è pari a 350 mg/kg. È noto da tempo che il limite imposto dalla colonna A del decreto sia eccessivamente basso rispetto alla dotazione naturale dei suoli italiani e anche il confronto tra i limiti della colonna A e della colonna B evidenzia una differenza sostanziale rispetto agli altri metalli riportati in tabella: infatti l'aumento della CSC dai siti residenziali a quelli industriali è, in linea generale, di un ordine di grandezza o anche meno, mentre nel caso dello Stagno diventano ben due. A questa situazione si aggiunge che la norma relativa all'utilizzo agronomico

sul suolo di fanghi di depurazione (D.Lgs. n. 99/1992) non impone alcun limite per questo elemento nei terreni oggetto di spandimento.

4.12.1 Contenuto in Stagno nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Il numero di dati analitici disponibili in ambito provinciale è sensibilmente inferiore rispetto agli altri metalli (Zinco, Cromo, ecc.) indagati; i suoli campionati sono stati suddivisi in 7 unità fisiografiche e deposizionali e non nelle usuali 8 (fig. 4.Sn.3 e tabella 4.Sn.1) poiché non sono disponibili dati per l'unità della pianura del Tagliamento (T). Solamente per le unità della pianura del Piave (P) e

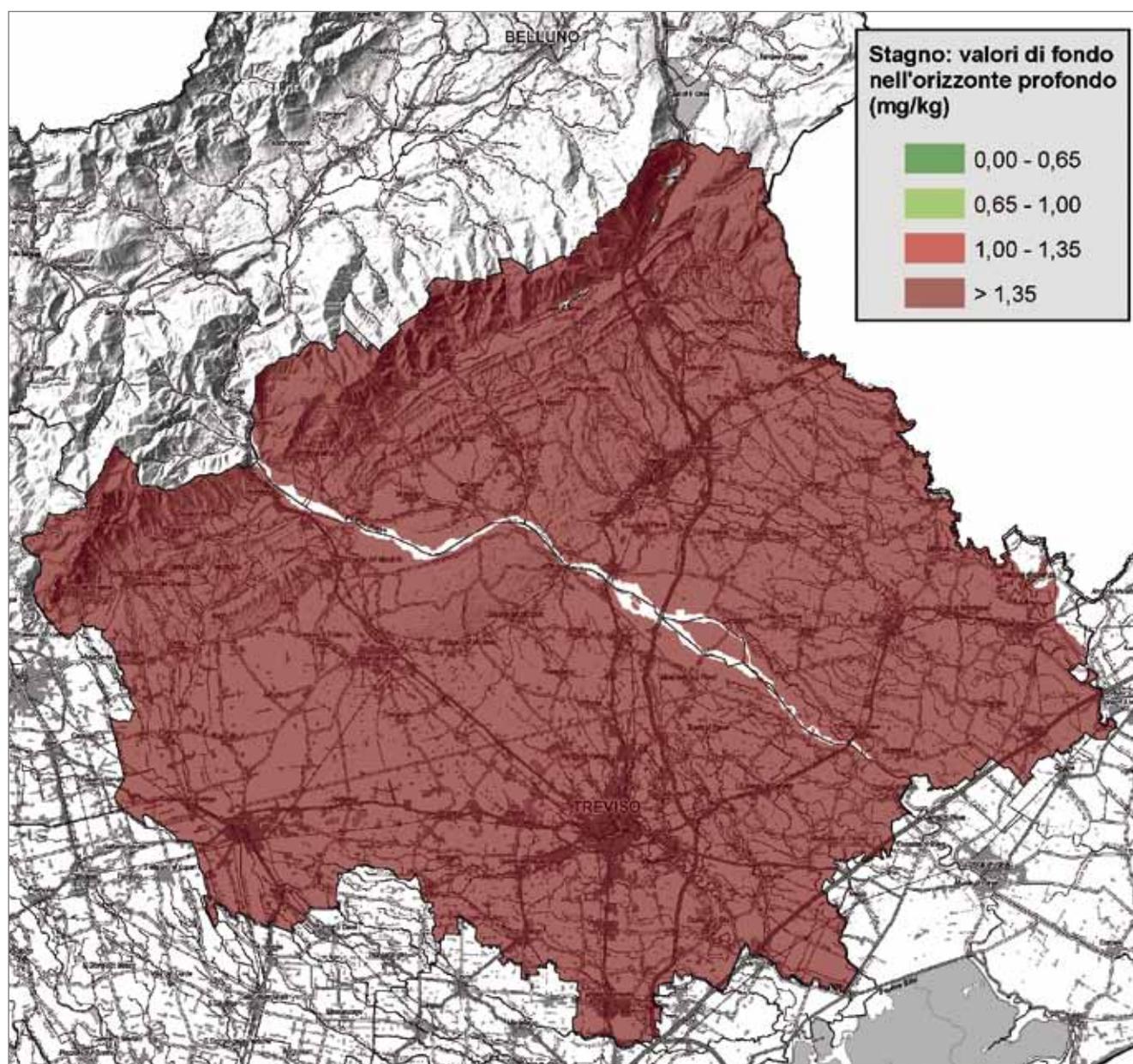


Fig. 4.Sn.2: Valori di fondo (95° percentile) dello Stagno in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

del Brenta (B) sono disponibili più di 30 suoli analizzati, numero consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo. Nelle unità delle colline su marne e arenarie (CMA) e delle prealpi su calcari marnosi (MCM), per quest'ultima solo in profondità, il numero di dati è inferiore a 10.

La prima considerazione che emerge osservando le figure 4.Sn.1 e 2 è che tutte le unità deposizionali e fisiografiche esaminate presentano in superficie concentrazioni in Stagno nettamente superiori alla CSC di colonna A, con mediane sempre superiori a 1,6 mg/kg e valori di fondo sempre superiori a 3,1 mg/kg. I valori massimi si hanno nell'unità del Brenta (B), con mediana pari a 3,6 mg/kg e 95° percentile uguale a 7,8 mg/kg.

In profondità la situazione rimane molto simile, con valori solo leggermente più bassi

rispetto a quanto verificato nei campioni superficiali. Quanto rilevato conferma l'origine prevalentemente naturale dello Stagno nei suoli a livelli costantemente superiori a 1 mg/kg e quindi l'incongruità del limite imposto dalla legge per i siti a uso residenziale e a verde, che rende fondamentale, nelle procedure previste dalla norma in tema di bonifiche, la definizione di un valore di fondo naturale per questo elemento in modo da superare l'oramai evidente inadeguatezza della CSC di colonna A.

Il valore caratteristico determinato nell'unità del Brenta è in linea con quello già definito per l'entroterra veneziano limitrofo al sito di interesse nazionale di Porto Marghera (ARPAV *et alii*, 2002), pari a 6,5 mg/kg.

La concentrazione di Stagno varia anche in funzione delle classi tessiturali, riducendosi,

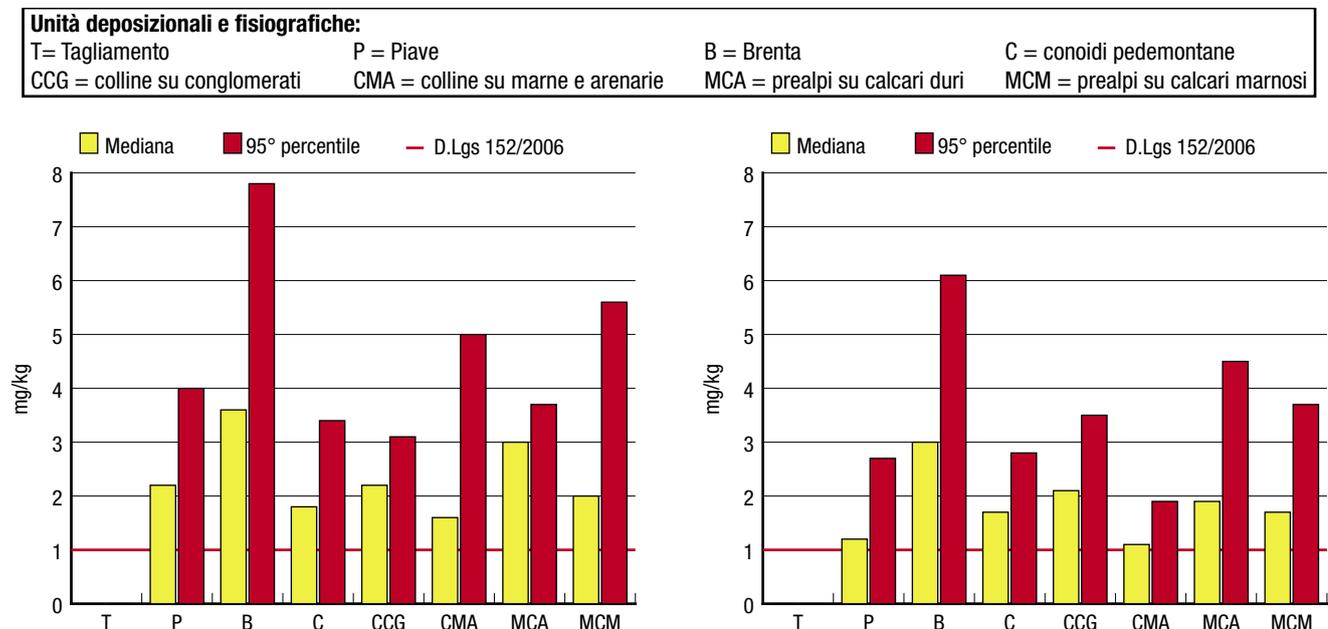


Fig. 4.Sn.3: Contenuto totale di Stagno (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	-	-	-	-	-
P	114	2,27	0,9	2,2	4,0
B	86	3,94	2,2	3,6	7,8
C	20	1,90	0,8	1,8	3,4
CCG	13	2,19	0,48	2,2	3,1
CMA	9	1,99	1,20	1,6	5,0
MCA	14	2,74	0,74	3,0	3,7
MCM	11	2,30	1,20	2,0	5,6

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	-	-	-	-	-
P	114	1,32	0,8	1,2	2,7
B	90	3,12	1,4	3,0	6,1
C	20	1,55	0,9	1,7	2,8
CCG	11	2,17	0,80	2,1	3,5
CMA	9	1,13	0,39	1,1	1,9
MCA	11	2,36	1,27	1,9	4,5
MCM	6	1,98	1,02	1,7	3,7

Tab. 4.Sn.1: Principali parametri statistici dello Stagno in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

negli orizzonti di suolo profondi, dalle classi ad alto contenuto di argilla verso quelle a basso contenuto.

4.12.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Sn.4 illustra il rapporto tra contenuto di Stagno in superficie e quello in profondità, calcolato sui valori delle mediane per ciascuna unità fisiografica o deposizionale e rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. Rispetto ad altri metalli il fattore di arricchimento dello

Stagno nei suoli prealpini e collinari è relativamente basso, sempre inferiore a 2, a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono limitati e la mobilità del metallo è abbastanza ridotta, almeno nelle condizioni di pH più diffuse nei suoli della provincia.

In pianura il rapporto è sempre leggermente superiore a 1, in analogia a quanto osservato nell'ambiente dei rilievi, a conferma che gli apporti antropici anche in questi casi sono limitati e non vi è traslocazione dell'elemento verso gli orizzonti profondi del suolo.

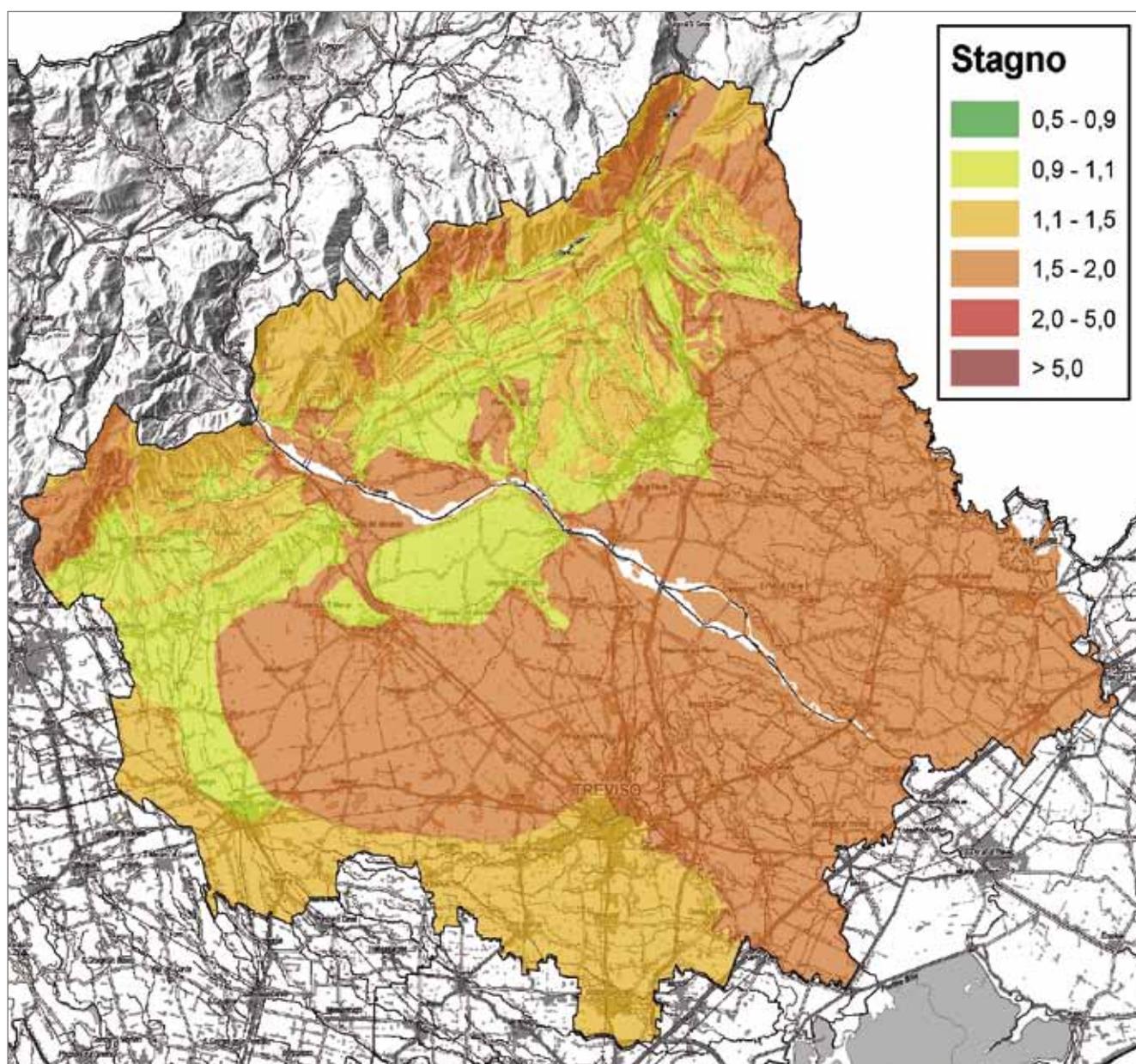


Fig. 4.Sn.4: Rapporto tra il contenuto di Stagno in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.13 Vanadio

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

La deposizione atmosferica pare giochi un ruolo importante nell'incremento del Vanadio nei suoli e le principali fonti sono la combustione di carbone e olio e alcuni processi industriali (cementifici, fonderie e impianti di trattamento

di rocce fosfatiche). L'uso di fanghi di depurazione e di fertilizzanti fosfatici non rappresentano un apporto significativo per i suoli agricoli (Alloway, 1995).

Nelle rocce è presente in concentrazioni molto variabili, con valori massimi nelle rocce ultramafiche e nelle marne, dove supera i 100 mg/kg, mentre nelle rocce ignee acide ha concentrazioni molto basse (Alloway, 1995). Lo ione trivalente ha raggio ionico simile al Ferro e ciò fa sì che si rinvenga frequentemente in sostituzione di questo nei silicati ferro-magnesiaci (De Vivo *et alii*, 2004). Ha la capacità di legarsi alle sostanze organiche e può presentare concentrazioni elevate anche in alcuni tipi di carbone e petrolio (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

Il valore medio nei suoli del mondo è di circa

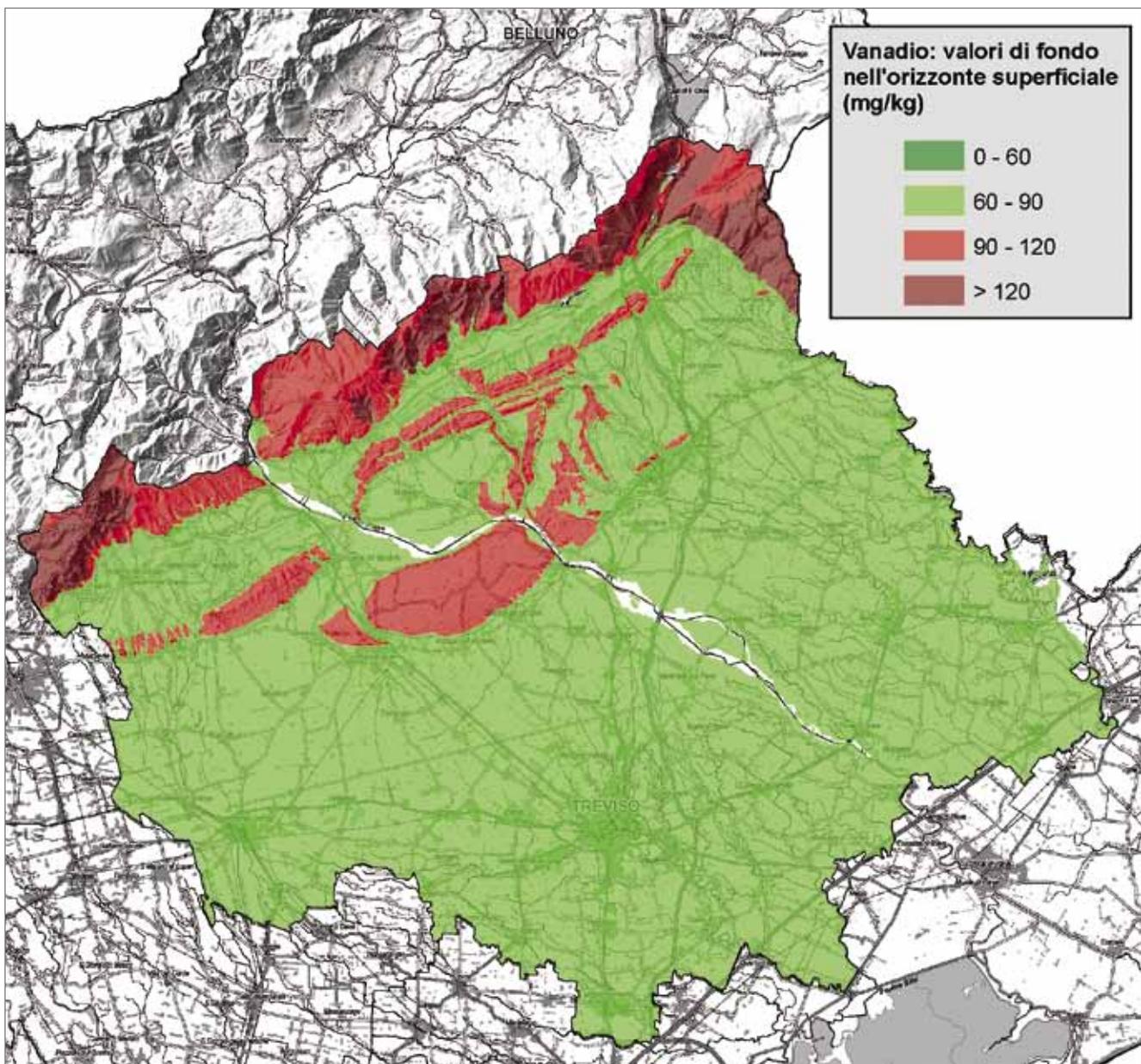


Fig. 4.V.1: Valori di fondo (95° percentile) del Vanadio in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

100 mg/kg, con un intervallo di concentrazione molto ampio, compreso tra 20 e 500 mg/kg (Alloway, 1995).

Il comportamento nel suolo non è ancora ben definito, ma sembra che la sua presenza sia principalmente legata agli ossidi di Ferro (Kabata – Pendias e Pendias, 2001), mentre in misura minore risulta adsorbito nei minerali argillosi o legato in forma cationica alla sostanza organica (De Vivo *et alii*, 2004).

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

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a

verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. n. 152/2006, è di 90 mg/kg, mentre per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) il limite è pari a 250 mg/kg; non è previsto alcun limite nei suoli per l'utilizzo agronomico di fanghi di depurazione (D.Lgs. n. 99/1992).

4.13.1 Contenuto in Vanadio nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Il numero di dati analitici disponibili è sensibilmente inferiore rispetto ad altri metalli, pur se essi risultano insufficienti per una trattazione statistica solo nel caso dell'unità deposizionale del Tagliamento (T). Nei restanti casi, solo le

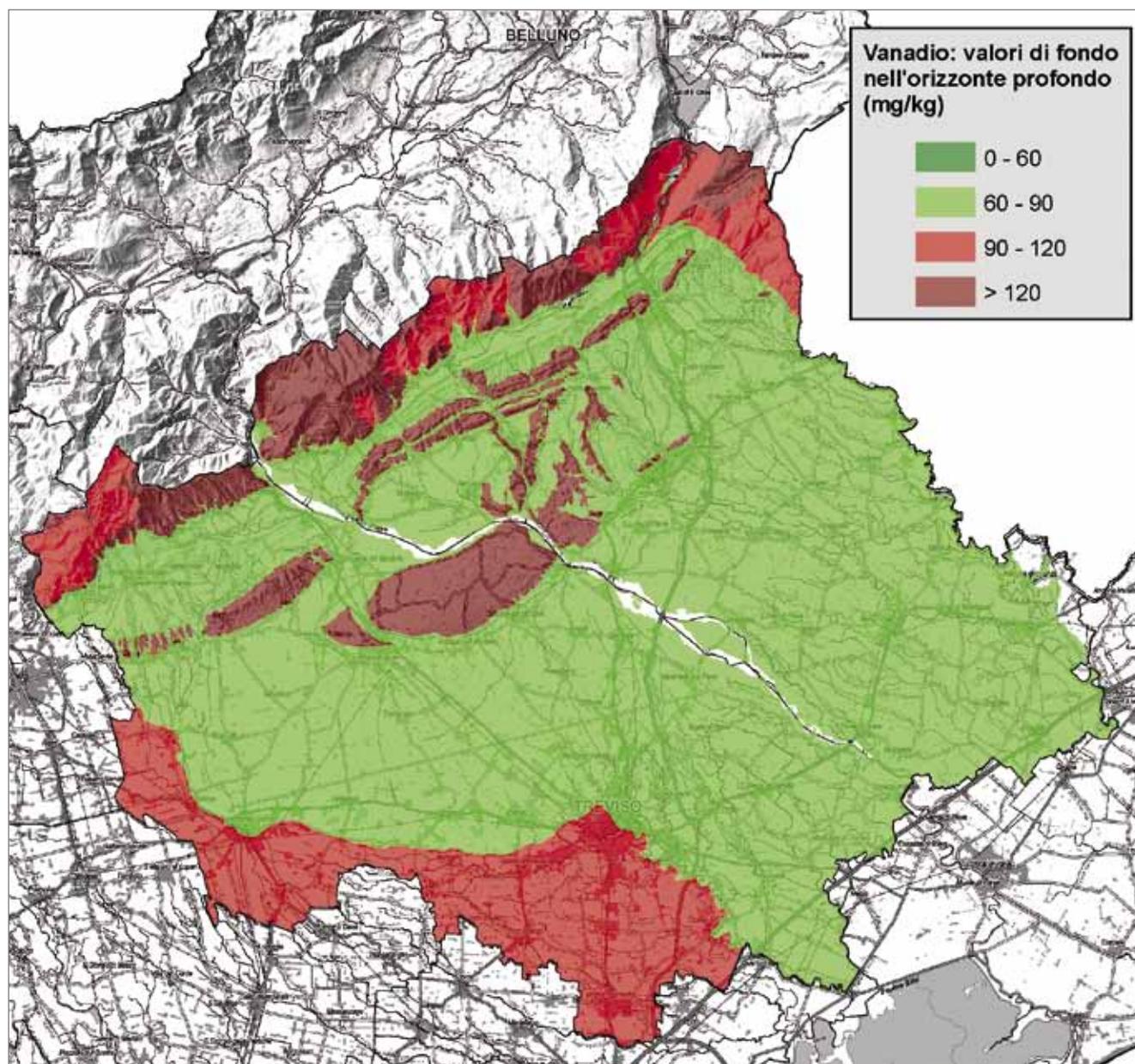


Fig. 4.V.2: Valori di fondo (95° percentile) del Vanadio in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

unità del Piave (P) e del Brenta (B) dispongono di più di 30 dati analitici, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione dei valori di fondo, mentre per le unità delle colline su marne e arenarie (CMA) e delle prealpi su calcari marnosi (MCM), per quest'ultima solo in profondità, il numero di dati è inferiore a 10.

Le concentrazioni più elevate negli orizzonti superficiali si hanno nei suoli delle prealpi su calcari duri (MCA), con valori di fondo quasi doppi (170 mg/kg) rispetto alla CSC di colonna A prevista dal D.Lgs. 152/2006 e mediana di poco inferiore a tale limite (81 mg/kg).

Valori ancora elevati si osservano in area prealpina su calcari marnosi (MCM) e nelle colline su conglomerati (CCG), con mediane comprese tra 71 e 74 mg/kg e valori di fondo superiori alla CSC di colonna A compresi nel range di 99-120

mg/kg. Tutte le restanti unità della pianura e delle colline su marne e arenarie (CMA) hanno contenuti in Vanadio più bassi, con mediane inferiori a 61 mg/kg e con 95° percentile di poco inferiore alla CSC di 90 mg/kg.

Negli orizzonti profondi si conferma quanto si osserva in superficie, con concentrazioni di Vanadio simili, aspetto che attesta l'origine prevalentemente naturale di questo elemento nei suoli della provincia di Treviso. I valori di fondo nei suoli delle unità delle colline su conglomerati (CCG: 130 mg/kg), delle prealpi su calcari marnosi (MCM: 140 mg/kg) e del Brenta (B: 96 mg/kg) sono più elevati in profondità e, nel caso dell'unità del Brenta, superiore alla CSC di colonna A.

Il contenuto di Vanadio varia anche in funzione delle classi tessiturali: è più alto nelle classi argillose e più basso in quelle sabbiose

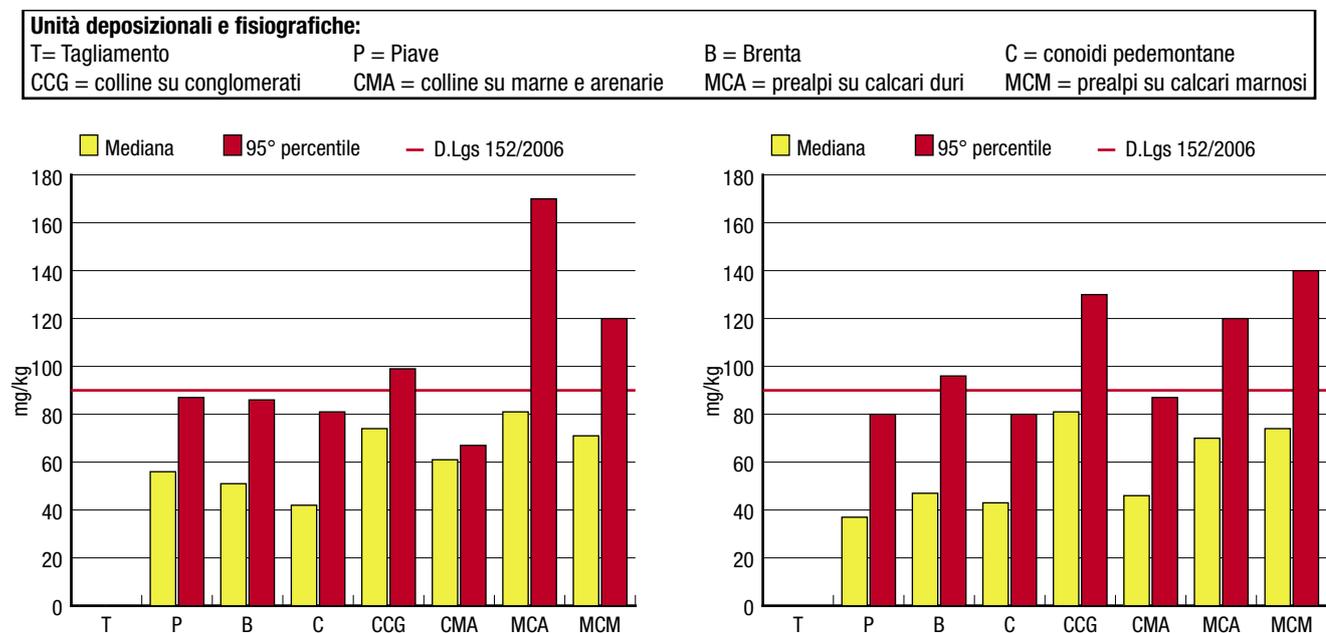


Fig. 4.V.3: Contenuto totale di Vanadio (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	-	-	-	-	-
P	115	56,8	19,5	56	87
B	87	54,9	20,0	51	86
C	20	46,6	18,5	42	81
CCG	14	73,8	13,8	74	99
CMA	8	53,5	16,0	61	67
MCA	14	87,9	38,5	81	170
MCM	11	73,5	27,8	71	120

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	-	-	-	-	-
P	114	41,6	21,6	37	80
B	89	53,6	22,6	47	96
C	20	44,7	22,7	43	80
CCG	12	79,9	25,4	81	130
CMA	9	47,6	23,0	46	87
MCA	10	75,8	31,9	70	120
MCM	6	78,3	37,0	74	140

Tab. 4.V.1: Principali parametri statistici del Vanadio in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

e questa relazione si evidenzia maggiormente prendendo in considerazione i dati derivanti da una singola unità deposizionale. Non sembra, invece, esserci alcuna relazione tra il contenuto di Vanadio in superficie e l'uso del suolo.

4.13.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.V.4 illustra il rapporto tra contenuto di Vanadio in superficie e in profondità, calcolato sulle mediane di ciascuna unità fisiografica/deposizionale. Il rapporto rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento degli orizzonti superficiali rispetto a quelli più profondi. Si nota che, a differenza di altri metalli, il fattore di arricchimento del Vanadio nei suoli della provincia è relativamente basso, sempre inferiore a 1,5, a riprova del fatto che gli apporti di origine antropica sono relativamente modesti e la mobilità di questo elemento è abbastanza ridotta, almeno nelle condizioni di pH più diffuse nei suoli della provincia. Unica eccezione è rappresentata dall'unità delle colline su conglomerati (CCG), dove si osservano concentrazioni medie più alte in profondità, verosimilmente a causa della notevole diffusione di suoli molto evoluti e caratterizzati dal fenomeno di traslocazione delle argille, che dagli orizzonti superficiali sono trasportate dall'acqua in profondità, trascinando verso il basso il Vanadio adsorbito sulla superficie delle particelle argillose.

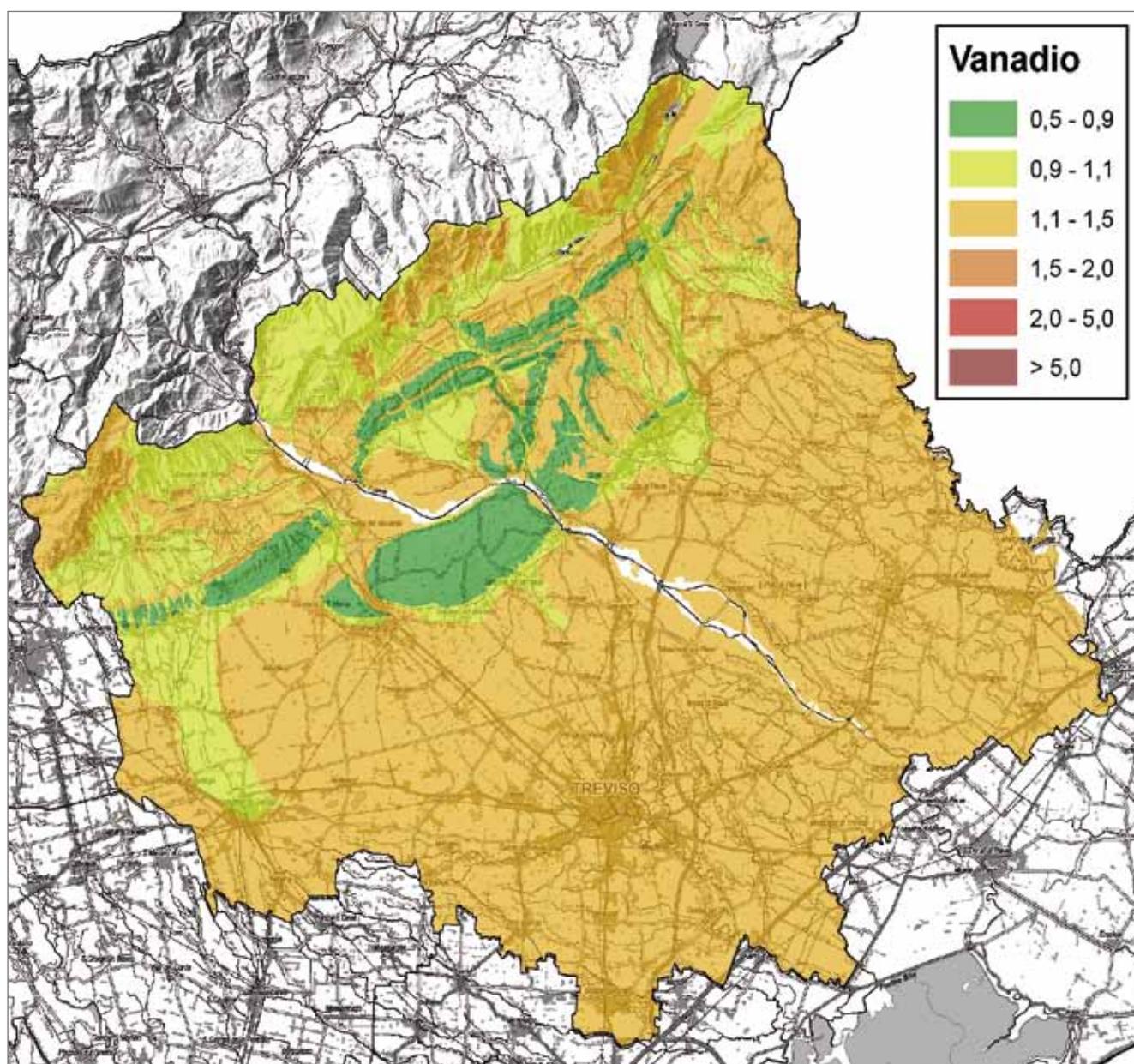


Fig. 4.V.4: Rapporto tra il contenuto di Vanadio in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

4.14 Zinco

Lo Zinco è un microelemento essenziale per la vita dell'uomo, degli animali e delle piante superiori, essendo indispensabile nella formazione di diversi enzimi. Le piante lo assorbono principalmente come catione bivalente (Zn^{2+}) e per questo motivo se ne osserva un relativo arricchimento in superficie, a causa del processo noto come *plant pumping* (Steinnes, 2009); le radici delle piante lo assorbono da uno strato di terreno dello spessore di alcune decine di centimetri, posto a profondità variabile a seconda della tipologia della pianta, e lo riconsegnano sulla superficie del suolo a causa della ricaduta di parte o della totalità della pianta stessa al termine del ciclo vitale

o produttivo. I successivi processi di redistribuzione lungo il profilo del suolo sono molto lenti e dipendono dalla solubilità dell'elemento, dal trasporto fisico operato dalla fauna presente nel terreno e dal dilavamento delle particelle minerali.

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

Nelle rocce vulcaniche il contenuto varia da 40 mg/kg nei graniti, a 100 mg/kg nei basalti; nelle rocce sedimentarie si rilevano va-

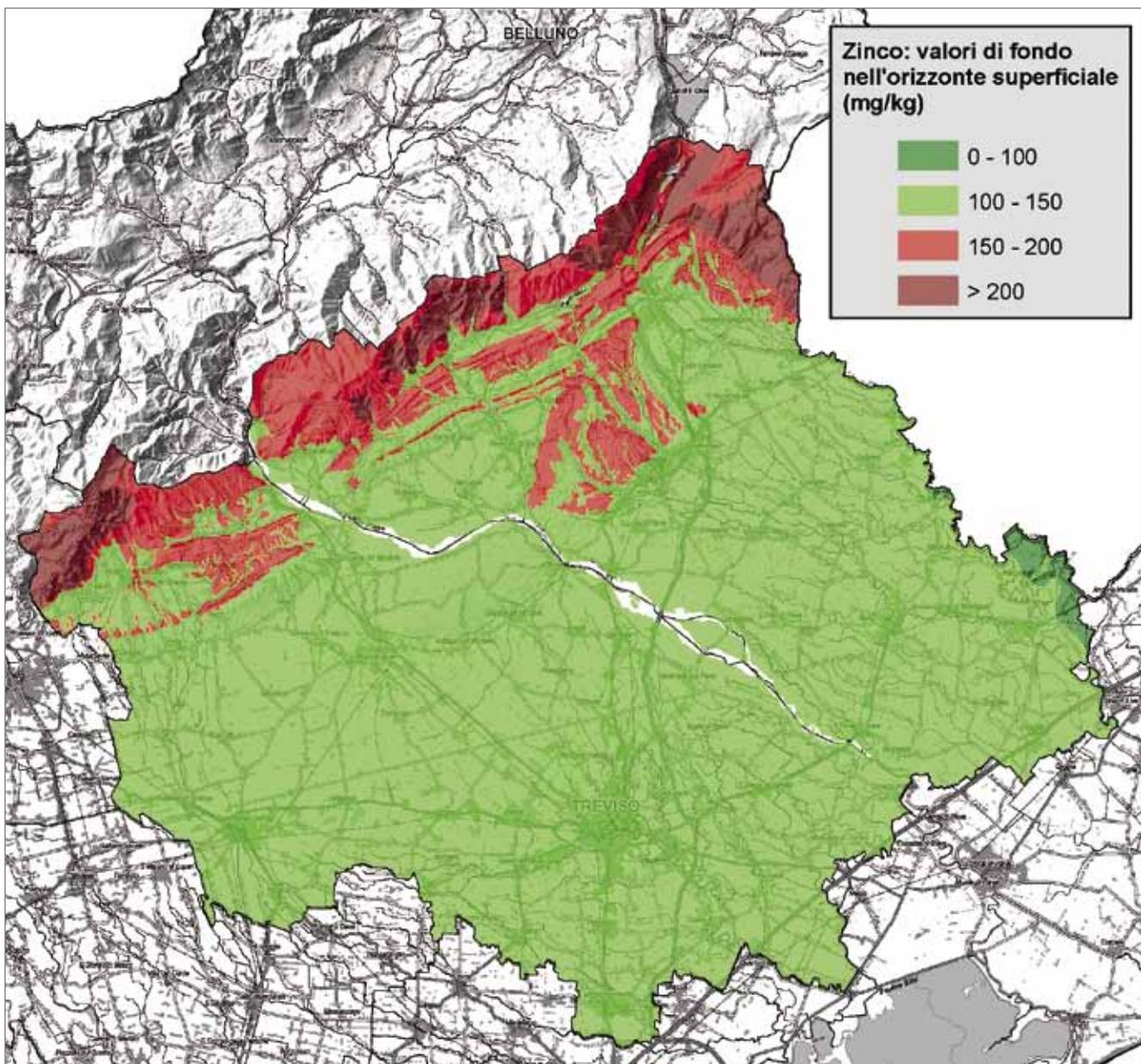


Fig. 4.Zn.1: Valori di fondo (95° percentile) dello Zinco in superficie nei suoli della provincia di Treviso.

lori molto diversi tra loro in funzione della tipologia di sedimento: nei sedimenti argillosi e nelle marne si riscontrano valori compresi tra 80 e 120 mg/kg mentre le arenarie, i calcari e le dolomie hanno valori nettamente inferiori, compresi tra 10 e 30 mg/kg (Alloway, 1995).

Nei suoli i valori più comuni variano tra 17 e 125 mg/kg (Kabata - Pendias & Pendias, 2001) e il contenuto totale dell'elemento è spesso legato al materiale di partenza, sebbene concentrazioni molto elevate (superiori a 150 mg/kg) siano spesso dovute ad apporti antropici (Alloway, 1995).

Le principali fonti di apporto di Zinco al suolo sono le miniere per l'estrazione di metalli, le industrie che li trattano (galvaniche, fonderie, produzione di batterie, ecc.) e le

emissioni gassose generate dal traffico stradale. Per i suoli agricoli le fonti più importanti sono le deiezioni zootecniche, in quanto lo Zinco è usato come integratore alimentare per il bestiame, i fanghi di depurazione, il compost, i fertilizzanti e i pesticidi. Tutti i fertilizzanti, minerali e organici, e gli ammendanti contengono Zinco, spesso come impurezza, così come alcuni fungicidi comunemente usati per la lotta fitosanitaria.

Lo Zinco è considerato abbastanza mobile nel suolo, sebbene, rispetto al contenuto totale, la concentrazione dell'elemento nella soluzione circolante all'interno del terreno sia molto bassa (Alloway, 1995). Il contenuto totale presente all'interno del suolo può essere suddiviso in tre frazioni:

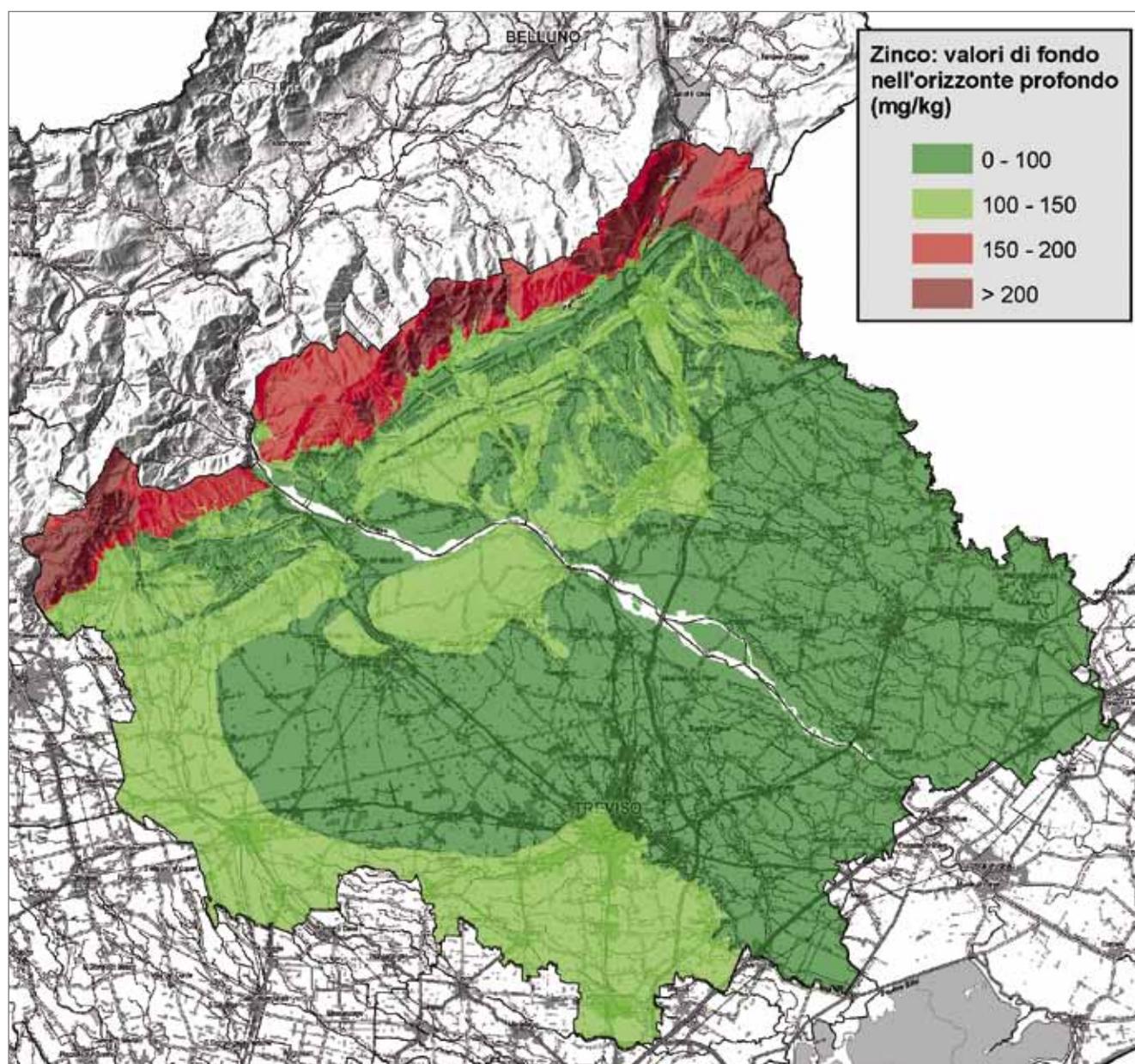


Fig. 4.Zn.2: Valori di fondo (95° percentile) dello Zinco in profondità nei suoli della provincia di Treviso.

- in soluzione come ioni liberi e complessi Zinco-organici;
- nella frazione colloidale come Zinco adsorbito e scambiabile;
- nella fase solida come minerali secondari e complessi insolubili.

La distribuzione dello Zinco nelle diverse forme dipende dalla concentrazione degli ioni Zn^{2+} in soluzione, dalla tipologia del complesso di scambio, dalla concentrazione dei complessi organici e, infine, dal pH e dal potenziale redox del suolo.

La concentrazione soglia di contaminazione (CSC) prevista per i siti a uso residenziale e a verde pubblico o privato (colonna A) dal D.Lgs. 152/2006 è di 150 mg/kg e per i siti a uso commerciale o industriale (colonna B) è di 1500 mg/kg. L'utilizzo agronomico di fanghi di depurazione è consentito solamente sui

suoli agricoli se hanno un contenuto di Zinco inferiore a 300 mg/kg (D.Lgs. n. 99/1992).

4.14.1 Contenuto in Zinco nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso

Per tutte le unità fisiografiche e deposizionali identificate in ambito provinciale è presente un numero di determinazioni analitiche sufficiente per una trattazione statistica del dato, sebbene per alcune unità (T, MCA, MCM, CCG e CMA) si disponga di meno di 30 siti analizzati, numero minimo consigliato dalla norma ISO 19258 (2005) per la determinazione del valore di fondo.

In superficie, ovvero nel primo orizzonte pedologico campionato, si osservano diversi superamenti della CSC di colonna A del valo-

Unità deposizionali e fisiografiche:

T= Tagliamento

P = Piave

B = Brenta

C = conoidi pedemontane

CCG = colline su conglomerati

CMA = colline su marne e arenarie

MCA = prealpi su calcari duri

MCM = prealpi su calcari marnosi

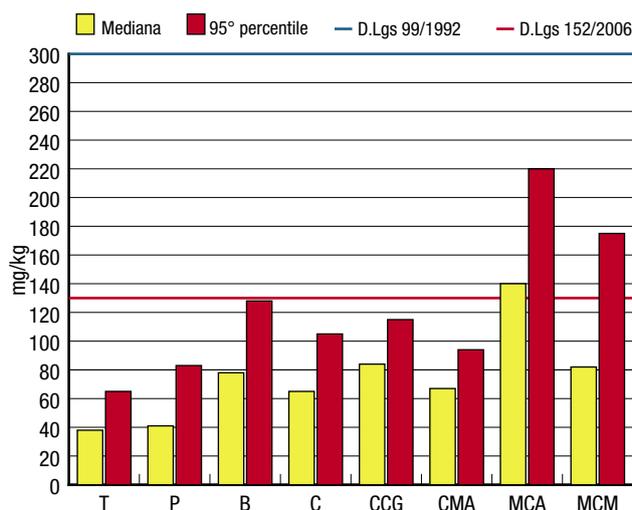
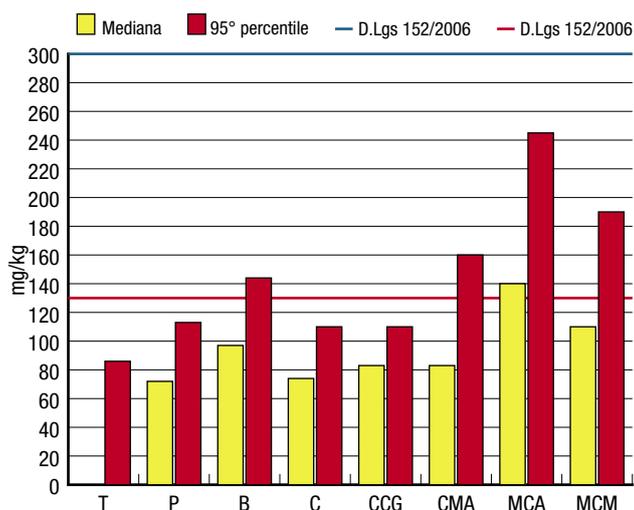


Fig. 4.Zn.3: Contenuto totale di Zinco (mediana e 95° percentile espressi in mg/kg) in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche.

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	22	55,5	15,7	50	86
P	240	73,1	25,3	72	113
B	351	101,0	23,8	97	144
C	41	73,2	23,5	74	110
CCG	16	86,2	16,4	83	110
CMA	18	86,8	30,2	83	160
MCA	29	156,2	45,4	140	245
MCM	25	113,3	42,6	110	190

	N	Media	Dev. Std.	Mediana	95° percentile
T	22	40,6	13,4	38	65
P	150	43,9	22,1	41	83
B	275	78,7	28,8	78	128
C	30	63,6	28,9	65	105
CCG	14	83,3	20,8	84	115
CMA	12	68,8	16,3	67	94
MCA	21	145,2	53,4	140	220
MCM	17	99,7	41,1	82	175

Tab. 4.Zn.1: Principali parametri statistici dello Zinco in superficie (a sinistra) e in profondità (a destra) nelle unità deposizionali e fisiografiche; dati espressi in mg/kg.

re del 95° percentile, in particolare nell'area prealpina e collinare. I valori massimi (245 mg/kg) si osservano in area prealpina, dove prevalgono substrati di calcari duri (unità MCA), i quali potrebbero essere legati alle deiezioni zootecniche degli animali al pascolo. I superamenti riscontrati in altre unità fisiografiche (MCM e CMA) sembrano legati alla modalità di gestione del suolo: come detto, l'elevata concentrazione di Zinco nelle deiezioni animali è legata al diffuso utilizzo in zootecnia di tale elemento come integratore alimentare, con concentrazioni negli alimenti pari a circa 100 mg/kg e tasso di assimilazione da parte degli animali molto basso. Il fatto che i suoli dei rilievi prealpini non siano di norma lavorati produce un accumulo di questo elemento

nei primi centimetri di suolo, fenomeno che non si osserva in pianura dove le lavorazioni si spingono generalmente a una profondità di 40-50 cm e tendono a "diluire" in tale spessore gli apporti sulla superficie del suolo.

I valori delle mediane sono molto alti per le zone prealpine su calcari duri (MCA: 140 mg/kg) e su calcari marnosi (MCM: 110 mg/kg), valori confermati anche in profondità, a evidenziare anche una elevata dotazione naturale in questi suoli.

Valori abbastanza elevati si hanno nella pianura del Brenta (unità B: mediana pari a 97 mg/kg e 95° percentile pari a 144 mg/kg), mentre i valori più bassi si riscontrano nei sedimenti del Tagliamento (unità T: mediana pari a 51 mg/kg e 95° percentile pari a 86 mg/kg).

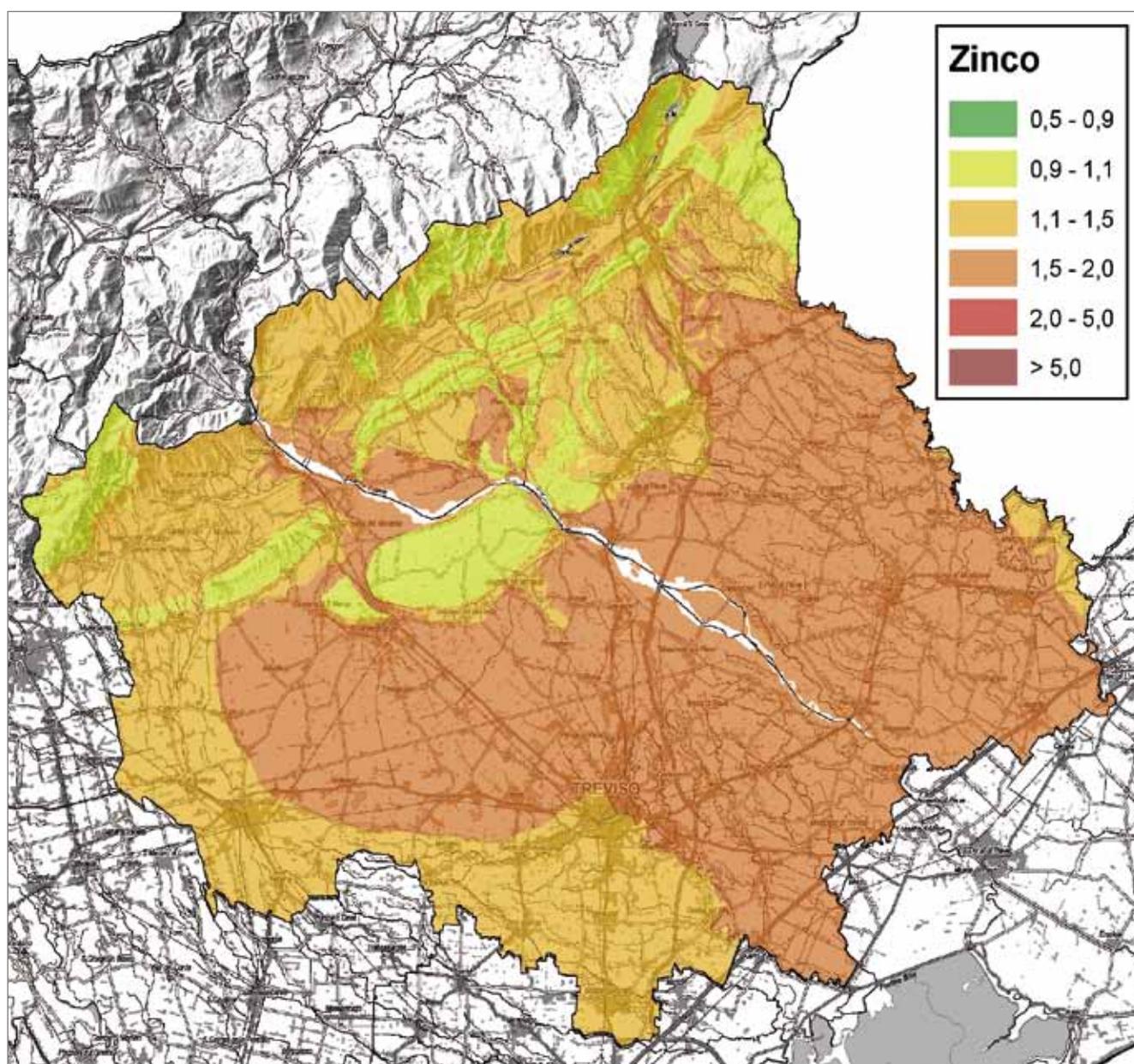


Fig. 4.Zn.4: Rapporto tra il contenuto di Zinco in superficie e quello in profondità calcolato per ogni unità fisiografica/deposizionale.

Generalmente in profondità le concentrazioni diminuiscono e i superamenti del limite tabellare di colonna A sono limitati alle unità fisiografiche MCA e MCM per il 95° percentile, mentre solo per l'unità delle prealpi su calcari duri le mediane rimangono su valori elevati (MCA: 140 mg/kg), come avviene in superficie. Si distinguono per i valori più bassi le unità del Tagliamento (T: mediana 38 mg/kg) e del Piave (P: mediana 41 mg/kg), verosimilmente a causa dei sedimenti principalmente carbonatici.

4.14.2 Fattore di arricchimento superficiale

La figura 4.Zn.4 illustra il rapporto tra contenuto dello Zinco in superficie e quello in profondità, calcolato sulle mediane di ogni

unità fisiografica o deposizionale; il rapporto rappresenta l'entità relativa dell'arricchimento o impoverimento superficiale. Valori del rapporto superiori a 2-3 sono spesso rappresentativi di apporti antropici anche se in particolari ambienti e usi del suolo (in particolare a bosco) possono manifestarsi arricchimenti anche per fattori naturali come accennato in precedenza.

Nel caso specifico, il fattore di arricchimento superficiale è sempre compreso tra 1 e 2, per lo più in conseguenza dell'arricchimento avvenuto nei suoli coltivati attraverso l'uso di fertilizzanti e antiparassitari; i maggiori incrementi in superficie si riscontrano nell'unità del Piave (P), dove il contenuto naturale è più basso e, pertanto, l'apporto antropico ha, percentualmente, un'incidenza maggiore.

CAPITOLO 5

VALORI DI FONDO

Nella tabella 5.1 vengono riportati i valori di fondo per ogni metallo e metalloide definiti in ognuna delle 8 unità fisiografiche e deposizionali individuate in ambito provinciale sulla base della carta dei suoli. Per una semplificazione a livello operativo, per ogni metallo e metalloide si è scelto di fornire un unico valore per ciascuna unità, corrispondente al valore più elevato tra il fondo naturale-antropico e quello pedo-geochimico. I due valori non sono stati tenuti separati, diversamente da quanto presentato nel capitolo 4, perché spesso nelle determinazioni dei metalli, sia per la normativa sulle terre e rocce da scavo sia per quella sulle bonifiche ambientali, non è prevista tale differenziazione e lo spessore minimo di formazione del campione di terreno è il metro, che comprende entrambi i livelli di campionamento adottati in questo studio; con queste premesse, quindi, il valore che si può adottare, in assenza di una contaminazione puntuale, è la concentrazione massima rilevata alle due profondità investigate.

Si ricorda inoltre, come riportato nel capitolo 3, che i valori di concentrazione proposti in questo studio sono riferiti alla sola frazione fine inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro. Per ottenere il valore riferito, alla totalità dei materiali secchi, compresa la frazione inferiore a 2 cm dello scheletro, come previsto dal D.Lgs. n. 152/2006, è sufficiente correggere il valore di concentrazione secondo le percentuali di terra fine e scheletro determinate localmente. È evidente che considerare anche lo scheletro nella determinazione del valore di fondo comporta una riduzione delle concentrazioni rispetto a quelle calcolate sulla terra fine (inferiore a 2

mm) tanto maggiore quanto più scheletro, con dimensioni comprese tra 2 mm e 2 cm, è presente nel terreno esaminato.

I metalli per i quali non si osserva alcun superamento delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) sono l'**Antimonio**, il **Mercurio** e il **Selenio**.

Il **Piombo** e il **Cadmio** presentano valori superiori al limite di colonna A del D.Lgs. n. 152/2006 solo in area prealpina nell'unità su calcari duri (MCA).

Per il **Rame** si hanno superamenti della CSC di colonna A nell'unità del Piave (P), delle colline su conglomerati (CCG) e su marne e arenarie (CMA), a causa della notevole diffusione del vigneto come coltura presente.

Arsenico, **Berillio**, **Cobalto** e **Vanadio** superano la concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti a uso residenziale, a verde pubblico o privato in numerose unità, coinvolgendo una superficie significativa del territorio provinciale.

In nessun caso il valore di fondo risulta superiore alla concentrazione soglia di contaminazione (CSC) definita per i siti a uso commerciale e industriale (colonna B) e solamente l'**Arsenico** nell'unità del Brenta (B) si avvicina a tale valore (45 mg/kg rispetto al limite di 50).

Le unità con il maggior numero di superamenti della CSC di colonna A sono le prealpi su calcari duri (MCA) e su calcari marnosi (MCM) in area prealpina e collinare. In pianura nell'unità del Brenta sono numerosi i valori di fondo superiori alle CSC per i siti a uso residenziale, verde pubblico o privato per gli elementi **Arsenico**, **Berillio** e **Vanadio**, men-

	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Tagliamento (T)	nd	14*	nd	0,62*	12*	67*	0,09*	42*	33*	44*	nd	nd	nd	86*
Piave (P)	1	13	1,7	0,64	15	61	0,26	52	36	186	0,5	4,0	87	113
Brenta (B)	2,4	45	2,3	0,95	16	64	0,67	38	54	110	0,31	7,8	96	144
Conoidi pedemontane (C)	0,8*	23	1,6*	0,86	16	76	0,26	56	45	114	0,40*	3,4*	81*	110
Colline su conglomerati (CCG)	1,20	22	1,8	1,00	30	100	0,20	69	50	120	0,61	3,5	130	115
Colline su marne (CMA)	0,78	15	2,1	0,90	34	120	0,15	100	52	220	0,96	5,0	87	160
Prealpi su calcari duri (MCA)	2,20	27	3,3	3,40	39	159	0,32	109	126	76	1,31	4,5	170	245
Prealpi su calcari marnosi (MCM)	1,83	15	2,7	1,50	35	173	0,29	131	81	93	0,65	5,6	140	190

Tab. 5.1: Valori di fondo nelle unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso, in rosso i valori maggiori o uguali alle concentrazioni soglia di contaminazione previsti per i siti a uso residenziale, verde pubblico o privato (colonna A) del DLgs. 152/2006; i valori sono riferiti alla frazione inferiore ai 2 mm senza considerare lo scheletro; L'asterisco (*) significa che il numero campioni per la determinazione del valore di fondo è inferiore a 30, quantità consigliata dalla norma ISO 19258 (2005).

tre, all'estremo opposto, troviamo le unità del Tagliamento (T), che non presenta alcun superamento sebbene non siano disponibili dati per il Berillio e il Vanadio, e del Piave (P), in cui si rilevano superamenti solo per il Rame, per i motivi già evidenziati.

Significativi, in termini di superficie interessata, di popolazione coinvolta e di pericolosità dell'elemento, sono i superamenti del limite di colonna A per l'Arsenico nei depositi di pianura del Brenta.

In area prealpina e collinare le unità che presentano il minor numero di superamenti della CSC di colonna A sono quelle su conglomerati (CCG) e su marne (CMA).

Per alcune unità fisiografiche, nelle quali il numero di osservazioni è più basso (indicate con l'asterisco nella tabella 5.1) o vi è una distribuzione dei dati non omogenea nell'ambito della stessa unità, i valori di fondo determinati dovranno essere oggetto di ulteriori approfondimenti e, pertanto potrebbero subire modifiche in futuro.

Discorso a parte merita lo **Stagno** che in tutte le unità fisiografiche e deposizionali della provincia di Treviso presenta valori di fondo superiori alla CSC di colonna A, con valori massimi pari a oltre 7 volte tale limite nel bacino del Brenta (unità B). Tale situazione rende evidente l'incongruità della CSC di colonna A rispetto a quella che è la dotazione naturale nei suoli, sia della provincia di Treviso che del Veneto.

Occorre ribadire che i valori di fondo riportati in tabella 5.1 non possono essere considerati definitivi, in quanto per molte unità fisiografiche e deposizionali il numero di dati è ancora ridotto, sia in relazione a quanto proposto dalla norma

ISO 19258 del 2005 che prevede la disponibilità di almeno 30 dati analitici, sia per la notevole estensione areale di alcune unità fisiografiche e deposizionali. Potrebbero, quindi, esservi localmente dei valori di concentrazione anche superiori a quelli proposti o, viceversa, fenomeni di contaminazione puntuale che sommandosi alle concentrazioni naturali, non determinano il superamento dei valori riportati in tabella.

Come affermato in precedenza, lo studio effettuato sul territorio provinciale ha messo in luce in alcune unità fisiografiche e deposizionali, valori di fondo di origine naturale superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) individuate dal D.Lgs. n. 152/2006 per i siti a uso residenziale, verde pubblico o privato (colonna A). L'origine naturale delle concentrazioni rilevate, se da un lato è rassicurante, sia perché indice di assenza di fenomeni di contaminazione antropica, sia per la minore biodisponibilità dei metalli di tale origine rispetto a quelli immessi nell'ambiente dall'uomo, dall'altro non si può escludere che queste concentrazioni elevate, anche se naturali, potrebbero costituire comunque un rischio per la popolazione. Questo rischio può essere determinato in diversi modi, con indagini epidemiologiche o attraverso l'applicazione di specifici modelli di analisi, come propone lo stesso D.Lgs. n. 152/2006. Tali applicazioni esulano dallo scopo di questo studio ma dovranno necessariamente essere sviluppate sempre di più nel prossimo futuro.

Un altro aspetto per il quale saranno necessari futuri approfondimenti riguarda il rapporto tra il contenuto totale in metalli, qui determinato, e le loro forme "biodisponibili" o "bioaccessi-

bili”, le quali rappresentano la frazione che più facilmente può entrare in contatto con l’uomo.

I termini “biodisponibilità” e “bioaccessibilità” hanno un significato diverso: la biodisponibilità descrive la frazione in grado di raggiungere la circolazione sistemica degli organismi viventi, mentre la bioaccessibilità stima, in termini generali, la quantità di una determinata sostanza presente in forme chimico-fisiche tali da essere potenzialmente accessibili agli stessi organismi (APAT, 2006; Ajmone Marsan *et alii*, 2008).

La frazione bioaccessibile rappresenta un’entità sicuramente più ampia della frazione che sarà effettivamente biodisponibile ed è una caratteristica che interessa in modo più diretto il

suolo. In esso, infatti, la quantità totale di un inquinante non è mai completamente bioaccessibile e, a sua volta, non tutta la quota bioaccessibile risulta essere biodisponibile per essere metabolizzata dai ricettori biologici. Le diverse frazioni sono determinate soprattutto dalla forma chimica e dalla quantità di inquinante utilizzata dallo specifico organismo interessato.

La continua richiesta da parte della comunità scientifica internazionale dell’inserimento della biodisponibilità nelle procedure di analisi di rischio agro-ambientale sta portando alla stesura di documenti condivisi, con l’obiettivo di definire le metodologie per la sua valutazione, necessaria per la previsione dei rischi collegati all’inquinamento dei suoli.

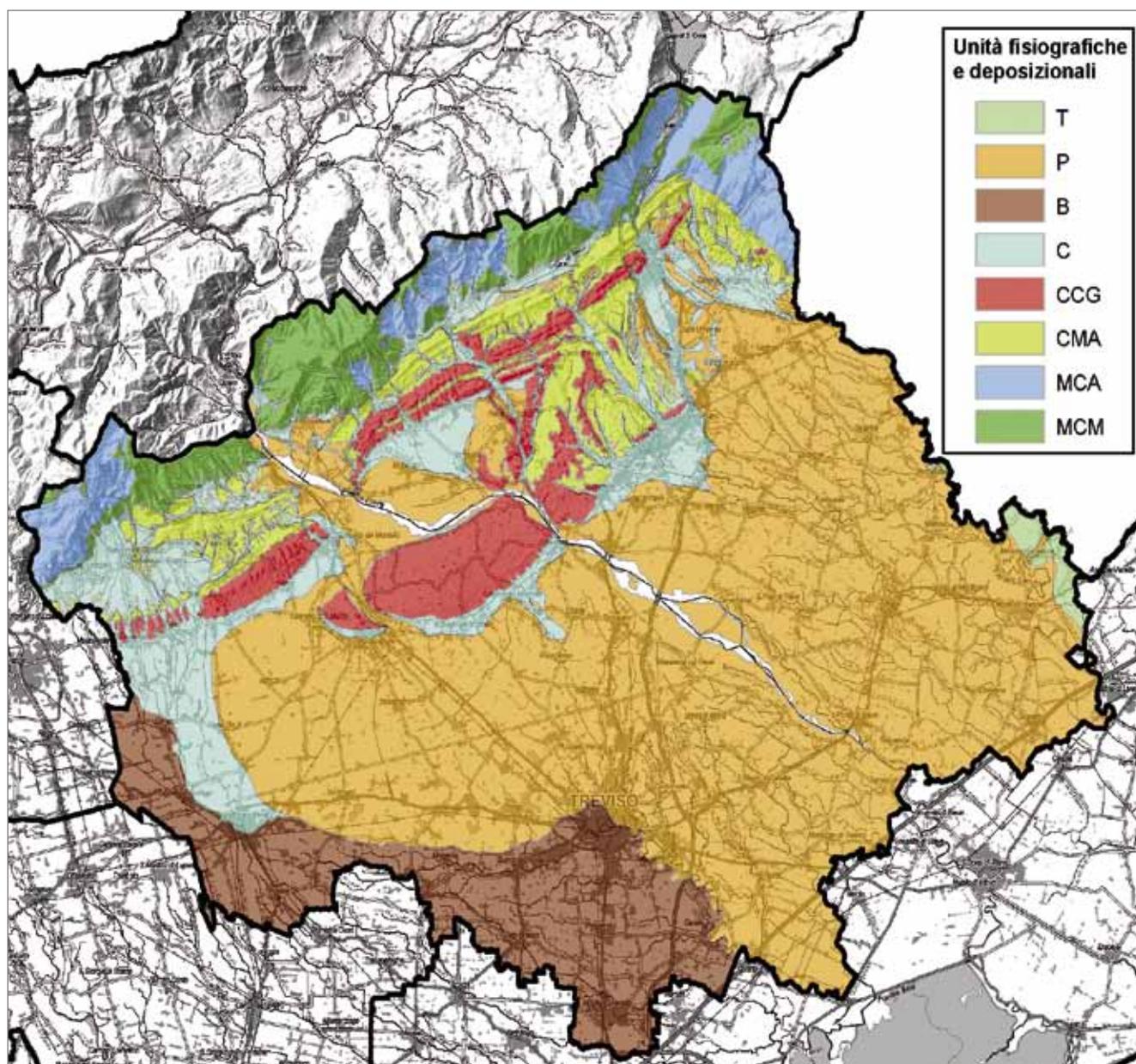


Fig. 5.1: Unità fisiografiche e deposizionali identificate per la provincia di Treviso. T=Tagliamento; P=Piave; B=Brenta; C=Conoidi pedemontane; CCG=Colline su conglomerati; CMA=Colline su marne e arenarie; MCA=Prealpi su calcari duri; MCM=Prealpi su calcari marnosi.

CAPITOLO 6

BIBLIOGRAFIA

(testi consultati e citati)

1. Adriano D. C. (2001)
Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals
Springer, New York.
2. Ajmone Marsan F., Biasioli M., Poggio L., Madrid F. (2008)
Disponibilità e bioaccessibilità di metalli in particelle del suolo di rilevanza per la salute umana
Atti del II Congresso Nazionale "Qualità del suolo, alimenti e salute". Bari 22-24 ottobre 2008.
3. Alloway B.J. (Ed.), (1995)
Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, II edition
London.
4. Amorosi A., Sammartino I. (2006)
Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain
Int. Journal of Earth Science, Springer
5. ANPA (1999)
Il rischio in Italia da sostanze inorganiche
Documenti 1/1999.
6. APAT- ISS (2006)
Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale
Revisione 0.
7. APAT (2006)
Studio dei valori di fondo dell'Arsenico nei suoli ad uso residenziale - Sito di interesse nazionale di Porto Marghera.
8. ARPA Piemonte (2003)
Rapporto sullo stato dell'ambiente in Piemonte.
9. ARPA Sardegna (2009)
Determinazione dei valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso.

10. ARPA Veneto, Comune di Venezia, Provincia di Venezia (2002)
Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano.
http://www.arpa.veneto.it/dapve/docs/rel15_metalli_suolo_venezia.pdf
11. ARPA Veneto (2005)
Carta dei suoli del Veneto. Grafiche Vianello
Ponzano (TV), 383 pp.
12. ARPA Veneto (2006)
Monitoraggio del contenuto di metalli pesanti nel bacino scolante in laguna di Venezia.
Documento interno.
13. ARPA Veneto (2009)
Determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dell'area del sito contaminato di interesse nazionale di via dei Mille a Mardimago (RO)
Documento interno predisposto per il comune di Rovigo.
http://www.arpa.veneto.it/suolo/docs/documenti/suolo/rel_mardimago_4_03_09.pdf
14. ARPA Veneto (2010)
Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto, determinazione dei valori di fondo
Padova.
15. Baize D. (a cura di), (1997)
Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols
INRA, Paris, pp.408.
16. Baize D. e Tercé M. (a cura di), (2002)
Les éléments traces métalliques dans les sols
INRA, Paris, pp.565.
17. Bini C., Michelutti G., (1997)
Heavy metal bioaccumulation in forest soils of alpine environment
In: Proc. IV ICOBTE, I. Iskandar (Ed.), Berkeley, pp. 365-366.
18. Buondonno A., Chersich S., Comolli R., Coppola E., Letizia A., Previtali F., Samaria M., Solaro S. (2003)
Distribuzione di elementi potenzialmente tossici (PTE) all'interfaccia suolo ambiente in un transetto in Valchiavenna (Sondrio)
In: Bollettino S.I.S.S. 52 (1-2) pp. 689-699.
19. Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (a cura di), (1997)
Chromium environmental issues
Franco Angeli Editore.
20. Comolli R., Ferrè C. (2004)
Microvariabilità pedologica e distribuzione di elementi in traccia in suoli di ambiente alpino
In: Bollettino S.I.S.S. 53 (1-2) pp. 285-291.
21. CRPA (2001)
Liquami zootecnici, manuale per l'utilizzazione agronomica
Edizioni L'Informatore Agrario,

21. De Vivo B., Lima A., Siegel F. R. (2004)
Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici
Liguori Editore, 449 pp.
22. Dotti N., Beccaris G., Pucci V. (2001)
Proposta di metodologia per la determinazione del fondo naturale ed esempio applicativo
ARPA Liguria.
23. ERSAF (2007)
Analisi del contenuto in Rame e altri metalli nei suoli agricoli lombardi
Quaderni della ricerca, n. 61.
24. Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L. (2001)
Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal source in soils
Environmental pollution 114, pp. 313-324.
25. Garlato A. e Dalla Rosa A. (2008)
Carta dei suoli della provincia di Treviso
Provincia di Treviso e ARPA Veneto, 108 pp.
26. Garlato A., Sartori G., Ungaro F., Vinci I., Giandon P. (2008)
Contenuto di metalli pesanti nei suoli montani e collinari del Veneto
ARPA Veneto. Documento interno.
27. Gasparetto G., Giandon P., Cappellin R. (2008)
Contenuto naturale e naturale-antropico di metalli pesanti nei suoli dei dell'Alto Vicentino
Atti del XXI Congresso Internazionale "Aspetti innovativi della moderna biologia".
28. Giandon P., Cappellin R., Ragazzi F., Vinci I. (2004)
Confronto tra livello naturale e livello antropico dei metalli pesanti nei suoli della pianura veneta in relazione al materiale di partenza
In: Bollettino S.I.S.S. 53 (1-2) pp. 540-544.
29. Giandon P., Fantinato L., Vinci I. (2000)
Heavy metal concentration in soils of the Basin Draining in the Venice Lagoon
Bollettino Società Italiana della Scienza del Suolo, 49 (1-2): pp. 359-366.
30. Hooda, P.S. (2010)
Trace elements in soil
Wiley Publication, 596 pp.
31. ISO - International Standards Organisation (2005)
Soil quality - Guidance on the determination of background values
n. 19258.
32. Kabata - Pendias A., Pendias H. (2001)
Trace elements in soils and plants
CRC Press, II Ed., Boca Raton.
33. Mantovi P. (2003)
Rischi di accumulo del Rame nei terreni
L'Informatore Agrario 42/2003.

34. Michelutti G., Gottardo E. (1997)
Inventario sullo stato dei suoli forestali del Friuli-Venezia Giulia
Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia, Direz. Delle Foreste, Udine, 82 pp.
35. MiPAF - Ministero per le Politiche Agricole e Forestali (2007)
Linea guida per la determinazione del valore di fondo naturale e naturale-antropico dei suoli agrari per metalli e metalloidi
Osservatorio Nazionale Pedologico, documento interno, versione 12 aprile 2007.
36. Ottonello G., Serva L. (2003)
Geochemical baseline of Italy
Pacini editore, Pisa.
37. Provincia di Milano (2003)
Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati.
38. Ragazzi F. e Zamarchi P. (2008)
I suoli della provincia di Venezia
Provincia di Venezia e ARPA Veneto, 268 pp.
39. Rampanelli G e Lorenzin M. (2008)
Rilevazione dei metalli nel terreno del territorio comunale di Levico Terme, per la definizione del fondo naturale
Convegno "Dall'emergenza delle bonifiche ad una gestione consapevole del territorio".
Trento 3-4 luglio 2008.
40. Regione Emilia Romagna (2007)
La carta pedogeochemica. Servizio Geologico Sismico e dei Suoli
Regione Emilia-Romagna
http://www.regione.emilia-romagna.it/wcm/geologia/canali/suoli/carta_pedogeochemica/01_introduzione.htm
41. Romani M., Beltarre G., Cattani I. (2010)
Quanto pesano acqua e varietà per limitare il Cadmio nel riso
L'Informatore Agrario n.12.
42. Rossi O. (2009)
Metodi statistici multivariati per l'analisi di dati ecologici ed ambientali
Uni.Nova, Parma
43. Sartori G., Corradini F., Bini C., Gemignani S., Mancabelli A. (2004)
Contenuto di metalli pesanti nei suoli del Trentino
Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta Geologica, Vol. 79: 75-117.
44. Soliani L. (2003)
Statistica applicata alla ricerca biologica e ambientale
Uni.Nova, Parma.
45. Stefanelli G. (1993)
Utilizzo del Rame in viticoltura: luci e ombre su uno dei più importanti anticrittogamici
Atti dell'Incontro Tecnico "Difesa delle colture" 12-13 novembre 1993.
<http://bionet.stm.it/info/cuprici.htm>

46. Steignes E. (2009)
Soils and geomedicine
Environmental Geochemistry Health 31, pp. 523-535.
47. Ungaro F. (2005/1)
Contenuto in metalli pesanti negli orizzonti superficiali dei suoli della pianura del Brenta. Analisi statistica e analisi spaziale esplorativa
Rapporto 1.1 CNR-IRPI Firenze.
48. Ungaro F. (2005/2)
Contenuto in metalli pesanti negli orizzonti sottosuperficiali dei suoli della pianura del Brenta. Analisi statistica, analisi spaziale esplorativa e definizione dei livelli di fondo usuali
Rapporto 2.1 CNR-IRPI Firenze.
49. Ungaro, F., Ragazzi, F. Cappellin R., Giandon, P. (2008)
Arsenic concentration in the soils of the Brenta Plain (Northern Italy): mapping the probability of exceeding contamination threshold
The Journal of Geochemical Exploration, 96/2-3 pp. 117-131.

PROVINCIA DI TREVISO

SETTORE AMBIENTE E PIANIFICAZIONE TERRITORIALE

Via Cal di Breda, 116 - Treviso
Tel. 0422 656783 - 656966
Fax 0422 582499
e-mail: ecologia@provincia.treviso.it

ARPAV

SERVIZIO SUOLI

Via Santa Barba, 5/a - Treviso
Tel. 0422 558515
Fax 0422 558543
e-mail: ssu@arpa.veneto.it

L'editore declina ogni responsabilità sull'uso dell'informazione contenuta nel presente volume, per attività di pianificazione del territorio e progettazione di opere non in linea con gli standard e il livello di dettaglio del documento.

Copyright: Provincia di Treviso

Tutti i diritti sono riservati. Al fine di favorire la diffusione e l'utilizzazione dell'opera, si autorizza la sola riproduzione, anche parziale, di testi e tabelle, previa citazione della fonte e trasmissione della copia dell'elaborato all'editore.

Finito di stampare nel mese di marzo 2011.
