

CONFRONTO TRA LIVELLO NATURALE ED "USUALE" DEI METALLI PESANTI NEI SUOLI DELLA PIANURA VENETA IN RELAZIONE AL MATERIALE PARENTALE

Paolo Giandon, Roberta Cappellin, Francesca Ragazzi, Ialina Vinci

ARPAV, Centro Agroambientale - 31033 Castelfranco Veneto (TV)

Abstract

In the frame of soil survey carried out in Veneto region in the period 1997-2000, total and available fractions of heavy metals were detected in soil samples from 315 profiles. Investigated area is located in the central part of Veneto regione, surrounded by the Venice Lagoon on the south-east side, the Livenza River on the east, the Euganei Hills on the west and the Prealps Mountains on the north. Heavy metals analysis were performed mainly on the top soil (315 samples of A horizons), and partly on the sub-soil (172 samples of B and C horizons).

Parent material determines the heavy metal concentration in soil, particularly for zinc, nickel, cadmium, lead, chromium and arsenic. Some relationship was found between total and available fractions for copper, lead and cadmium, and between some soil characteristics, like texture and organic matter, and some metals; the ratio between available and total fractions assumes different values for each considered metal. Zinc, copper and lead are accumulated in the top soil more than other metals.

Riassunto

Nell'ambito delle indagini pedologiche eseguite in Veneto negli anni 1997-2000, è stata determinata la frazione totale e disponibile di metalli pesanti su campioni prelevati da 315 profili. L'area oggetto di indagine si trova nella zona di pianura compresa tra la laguna di Venezia a sud-est, il fiume Livenza a est, i Colli Euganei ad ovest e le Prealpi a nord. Le analisi dei metalli sono state eseguite prevalentemente sugli orizzonti superficiali (315 campioni di orizzonti A), e in parte anche sugli orizzonti profondi e sul substrato (172 campioni di orizzonti B e C).

Il materiale di partenza condiziona il livello dei metalli nel suolo, in particolare per zinco, nichel, cadmio, piombo, cromo e arsenico. Sono state rilevate correlazioni fra frazione assimilabile e totale per rame, piombo e cadmio, e tra alcune caratteristiche del suolo, quali tessitura e sostanza organica, e alcuni metalli; il rapporto tra frazione assimilabile e totale presenta valori diversificati tra i diversi metalli. Per zinco, rame e piombo è stato evidenziato un accumulo dei metalli nell'orizzonte superficiale.

Parole chiave: Metalli pesanti, livello naturale, livello usuale, monitoraggio.

Introduzione

L'aumentata circolazione nell'ambiente di emissioni gassose e sostanze di rifiuto da attività industriali e civili che ha accompagnato lo sviluppo economico soprattutto nella seconda metà del secolo scorso, ha aumentato sempre più l'attenzione da parte delle istituzioni alla protezione del suolo da un possibile eccessivo accumulo delle sostanze inquinanti ed ha indotto una maggiore richiesta di conoscenza in particolare sul contenuto di metalli pesanti dei suoli.

Per eseguire il monitoraggio del contenuto di metalli pesanti nel suolo possono essere adottati due differenti approcci secondo la proposta di norma ISO/CD 19258: il primo, denominato "sistematico", è basato sul campionamento dei suoli mediante una maglia regolare, mentre nel secondo, denominato "tipologico", i suoli vengono campionati sulla base di una stratificazione dei principali materiali di partenza, tipi di suolo e usi del territorio.

Nell'ambito delle indagini pedologiche eseguite in Veneto in tempi diversi (AA.VV. 1995 e 1996, Giandon et al. 2001), è stata determinata la concentrazione di metalli pesanti in campioni prelevati in corrispondenza dei profili (Giandon et al., 2000), nel tentativo di comprendere se sia in atto un accumulo di tali elementi nell'orizzonte più superficiale dei suoli. Infatti le concentrazioni rilevate negli orizzonti più profondi possono essere considerate come livello naturale del metallo nel suolo essendo in stretta relazione alla composizione chimica del materiale di partenza da cui il suolo ha avuto origine; i suoli della pianura veneta presentano un pH sempre maggiore di 7, ed in tali condizioni i metalli stabiliscono un forte legame ionico con i colloidali organici ed argillosi e pertanto la possibilità di movimento è molto ridotta.

Materiali e metodi

L'area oggetto di indagine si trova nella zona di pianura compresa tra la Laguna di Venezia a sud-est, il fiume Livenza a est, i Colli Euganei ad ovest e le Prealpi a nord; in questa zona negli ultimi quattro anni sono state condotte alcune indagini pedologiche, a cura del Centro Agroambientale dell'ARPAV, alla scala 1:50.000 e ad una den-

sità di circa 1 profilo ogni 250 ha. I metalli pesanti analizzati negli orizzonti dei profili sono: arsenico, cadmio, cobalto, cromo, mercurio, nichel, piombo, rame e zinco (Giandon et al., 2000; Giandon et al., 2001).

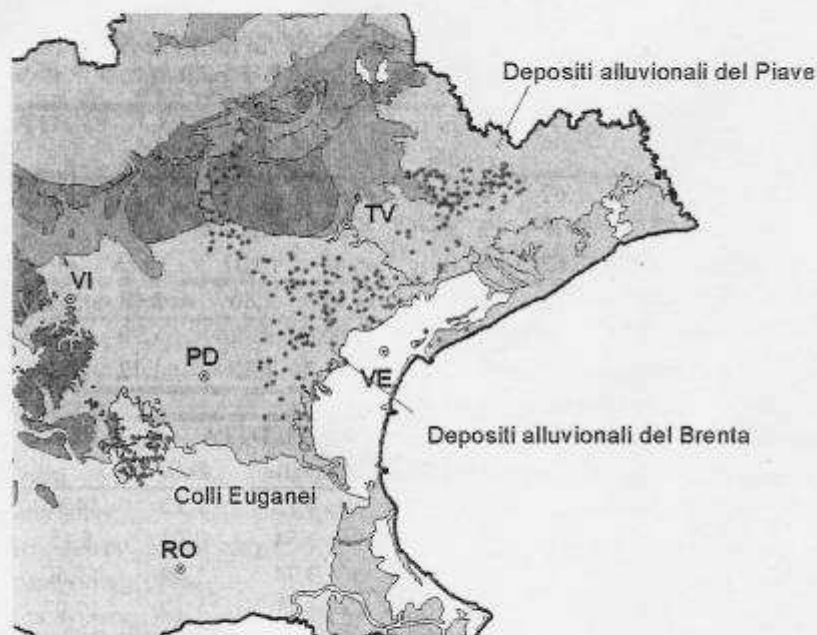


Figura 1. Posizione dei punti di prelievo in relazione al materiale di partenza (estratto dalla carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000)

Le analisi dei metalli sono state eseguite prevalentemente sui campioni degli orizzonti (A) (315 campioni) e degli orizzonti profondi (B e C, 172 campioni). In figura 1 è indicata la posizione dei punti di prelievo in relazione al materiale di partenza.

Le analisi sono state eseguite secondo i metodi ufficiali di analisi chimica dei suoli (D.M. 13.09.99 e D.M. 25.03.02); la frazione totale è stata determinata mediante attacco con acqua regia mentre quella disponibile, solo per cadmio, cromo, nichel, piombo, rame e zinco, mediante estrazione con DTPA; in entrambi i casi la determinazione finale è stata eseguita con ICP ottico. Su tutti i 487 campioni sono stati determinati Cd, Cr, Ni, Pb, Cu e Zn totali e disponibili e Co totale; di questi per 387 è stato analizzato anche l'arsenico totale e per 429 il mercurio totale. Oltre ai metalli su tutti i campioni è stata eseguita anche l'analisi di altri parametri tra cui tessitura, pH e sostanza organica.

Risultati e discussione

Relazione tra frazione totale e frazione disponibile

Il primo aspetto considerato per l'interpretazione dei risultati è la verifica dell'esistenza di una relazione tra la concentrazione della frazione disponibile e quella della frazione totale per ciascun metallo; tale verifica è stata eseguita esaminando la correlazione esistente tra i risultati per le diverse forme analizzati ad un livello di significatività $p > 0,01$.

Partendo dal presupposto che la frazione totale di ciascun elemento comprende sia le forme native degli elementi che quelle esogene, mentre nella frazione assimilabile prevalgono le forme esogene tra cui quelle di origine antropica, più facilmente complessate da agenti chelanti come il DTPA, una correlazione elevata tra le due frazioni rappresenta una situazione di equilibrio dinamico in cui una parte della frazione totale è comunque anche disponibile. Un rapporto elevato tra frazione disponibile e frazione totale potrebbe essere dovuto ad un maggiore apporto al suolo di metalli dall'esterno (Petruzzelli, 1989) oltre che al risultato dell'interazione di vari processi chimico-fisici che rendono gli elementi più disponibili.

L'elemento con la più alta correlazione fra le due frazioni è il rame ($r=0,927$), seguito dal piombo ($r=0,627$) e dal cadmio ($r=0,402$); per i rimanenti il coefficiente riscontrato è molto basso. Per quanto riguarda il rapporto tra frazione disponibile e totale questa presenta valori diversificati fra orizzonti superficiali e profondi (tab. 1); nei primi rame, piombo e cadmio presentano valori elevati (tra il 10 e il 40), mentre zinco, nichel e cromo presentano valori molto bassi (generalmente inferiori al 2%).

Relazione tra concentrazione dei metalli e caratteristiche del suolo

Riguardo al carbonio organico sono state individuate deboli correlazioni positive con il nichel in DTPA ($r=0,444$) ed il cadmio in DTPA ($r=0,300$) mentre non si è evidenziata nessuna relazione con le rispettive forme totali.

Il contenuto di argilla è invece positivamente correlato al contenuto di zinco ($r=0,354$), nichel ($r=0,339$), cromo ($r=0,592$) e cobalto ($r=0,505$) totali; gli stessi elementi presentano correlazione negativa con il contenuto di sabbia. Nessuna relazione è invece stata evidenziata tra limo e metalli, né tra pH e contenuto di metalli, sia totali che assimilabili, nel suolo.

In tabella 2 viene evidenziata la relazione tra classe tessiturale e concentrazioni dei metalli. Alcuni metalli, come cromo, nichel, cobalto, zinco, presentano una evidente affinità per la componente argillosa, mentre per al-

tri, come rame, piombo, cadmio, arsenico e mercurio, le concentrazioni rilevate tra le diverse classi non denotano alcuna tendenza particolare; i suoli della classe sabbiosa presentano valori di concentrazione sensibilmente più bassi per tutti i metalli, ad eccezione del mercurio che sembra non avere alcuna relazione con le componenti solide del suolo.

Tabella 1. Medie e deviazioni standard delle concentrazioni di metalli pesanti estratti con aqua regia (in mg/kg) e con DTPA (in mg/kg) e rapporto tra frazione in DTPA e frazione totale in suoli da differente materiale di partenza

Materiale di partenza	orizz.	n.	Zn totale		Zn DTPA		%DTPA	Cu totale		Cu DTPA		% DTPA
			media	D.S.	media	D.S.		media	D.S.	Media	D.S.	
Depositi	sup.	14	112,30	19,36	1,74	0,89	1,62	47,88	34,08	10,77	11,52	19,10
alluv. Brenta	prof.	14	92,67	24,84	0,44	0,35	0,49	21,03	7,11	0,51	0,34	2,76
Depositi	sup.	12	97,80	31,85	3,64	2,45	3,82	72,86	48,43	10,07	10,68	11,74
Colli Euganei	prof.	12	70,28	44,69	0,88	0,85	1,56	24,52	14,95	1,86	1,01	8,52
Depositi	sup.	13	90,04	22,73	1,79	0,99	2,02	59,02	32,45	9,72	7,90	15,08
alluv. Piave	prof.	13	71,28	36,91	0,72	1,28	0,82	23,22	6,89	1,35	1,12	5,75

Materiale di partenza	orizz.	Ni totale		Ni DTPA		% DTPA	Pb totale		Pb DTPA		%DTPA
		media	D.S.	media	D.S.		media	D.S.	media	D.S.	
Depositi	sup.	20,54	4,32	0,19	0,21	1,07	29,96	9,06	4,13	1,12	14,36
alluv. Brenta	prof.	19,48	8,49	0,03	0,03	0,13	20,11	8,44	1,54	0,63	8,15
Depositi	sup.	80,33	56,58	1,98	1,96	3,98	21,83	9,87	3,74	1,99	17,50
Colli Euganei	prof.	101,24	115,76	1,17	1,34	3,73	8,70	6,26	1,11	1,17	17,97
Depositi	sup.	75,07	80,96	0,62	0,36	1,11	16,41	3,97	3,77	0,74	24,11
alluv. Piave	prof.	61,55	48,61	0,47	0,51	0,81	9,00	5,17	1,77	1,08	19,89

Materiale di partenza	orizz.	Cd totale		Cd DTPA		% DTPA	Cr totale		Cr DTPA		%DTPA
		media	D.S.	media	D.S.		media	D.S.	media	D.S.	
Depositi	sup.	0,66	0,15	0,09	0,02	13,15	26,51	6,47	n.d.	n.d.	n.d.
alluv. Brenta	prof.	0,57	0,17	0,01	0,01	1,63	22,52	9,98	n.d.	n.d.	n.d.
Depositi	sup.	0,34	0,12	0,12	0,05	38,78	61,15	22,37	0,20	0,03	0,37
Colli Euganei	prof.	0,14	0,16	0,02	0,04	19,87	55,23	40,03	0,20	0,04	0,56
Depositi	sup.	0,23	0,13	0,09	0,02	47,86	58,74	30,52	0,18	0,03	0,35
alluv. Piave	prof.	0,11	0,11	0,01	0,03	6,17	47,93	24,83	0,18	0,03	0,45

Materiale di partenza	orizz.	Co totale		As totale		Hg totale	
		media	D.S.	media	D.S.	media	D.S.
Depositi	sup.	10,23	2,72	15,29	5,34	0,54	0,31
alluv. Brenta	prof.	9,07	3,51	17,18	5,22	0,54	0,28
Depositi	sup.	12,40	4,45	16,44	13,64	0,23	0,12
Colli Euganei	prof.	8,74	5,36	8,36	4,81	0,16	0,11
Depositi	sup.	9,55	3,11	9,70	2,42	0,17	0,13
alluv. Piave	prof.	9,38	5,39	10,10	5,21	0,11	0,12

Contenuto "usuale" e "naturale" in funzione di diversi materiali di partenza

Per i profili in cui erano disponibili le concentrazioni di metalli di tutti gli orizzonti sono stati selezionati i risultati degli orizzonti superficiali e degli orizzonti B di alterazione situati a profondità maggiore di 70 cm e di spessore superiore a 20 cm; tali valori dovrebbero rappresentare il contenuto "naturale" (orizzonti profondi) e quello "usuale" (orizzonti superficiali) nell'accezione data dal documento ISO/CD 19528: "la concentrazione che risulta sia dal contenuto naturale pedo-geochimico che dal moderato apporto al suolo da sorgenti diffuse". Sono stati scelti gli orizzonti B in quanto più simili per materiale parentale agli orizzonti A, perché nella pianura alluvionale sono frequenti le discontinuità nella granulometria dei sedimenti all'interno del profilo. La scarsa influenza dei processi pedogenetici sul contenuto iniziale di metalli pesanti è stata testata su un campione di 25 profili nei quali le determinazioni analitiche sono state eseguite per tutti gli orizzonti; su questi non sono state riscontrate differenze tra le concentrazioni di metalli tra gli orizzonti B e C.

I risultati (tab. 1) sono stati raggruppati in funzione di tre diversi materiali di partenza: i depositi alluvionali del fiume Brenta, quelli del fiume Piave e i depositi colluvio-alluvionali dei Colli Euganei che derivano sia da rocce vulcaniche che sedimentarie.

Generalmente la concentrazione dei metalli nell'orizzonte superficiale è maggiore per effetto di un più o meno lieve accumulo dovuto all'apporto da sorgenti diffuse (deposizioni atmosferiche o distribuzione di fertilizzanti e pesticidi).

Le differenze di concentrazione tra orizzonti superficiali e profondi sono maggiori per alcuni metalli, come rame e zinco, che sono più frequentemente presenti nei prodotti utilizzati per la difesa antiparassitaria, soprattutto della vite, e per la nutrizione animale, da cui sono poi trasferiti nelle deiezioni zootecniche distribuite al suolo; anche per il piombo tale differenza è elevata.

I valori di nichel e cromo sono piuttosto elevati nelle aree dei Colli Euganei e della pianura del Piave, in entrambi gli orizzonti; in questo caso tali valori sono da attribuire esclusivamente al contenuto naturale (Consalter et al., 1998).

Tabella 2. Valori medi di concentrazione dei metalli pesanti estratti con aqua regia (in mg/kg) in relazione alle differenti classi tessiturali

Classe tessiturale	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr	Co	As	Hg
Clay	118,39	50,35	71,65	25,06	0,36	63,24	12,98	16,63	0,22
Silty clay	95,98	58,05	49,57	20,49	0,45	49,72	12,31	12,42	0,18
Silty clay loam	84,15	51,43	41,73	20,72	0,44	38,39	10,53	13,68	0,24
Clay loam	84,90	34,78	27,01	30,88	0,58	32,27	11,18	13,17	0,18
Loam	82,93	50,43	22,79	22,74	0,50	25,25	8,69	14,40	0,21
Silty loam	85,90	53,34	19,85	22,26	0,50	23,95	7,77	13,73	0,25
Sandy loam, Sandy clay	79,95	39,16	28,28	19,03	0,48	24,03	8,11	14,41	0,22
loam, Sandy clay-									
Loamy sand, Sand	45,77	23,12	7,48	22,46	0,22	8,28	2,86	7,32	0,43

Confronto fra limiti di legge e valori misurati

I limiti relativi alla concentrazione di metalli pesanti nel suolo sono definiti dalla direttiva europea sull'utilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura e dalla legge nazionale relativa all'utilizzo in agricoltura del compost da RSU (D.C.I. 27/07/84); tali valori sono stati considerati per valutare il rischio collegato alle concentrazioni che sono state misurate nei campioni analizzati; in tabella 3 tutti i risultati sono stati raggruppati secondo classi create a partire dai sopra citati limiti.

Per cadmio (87 %) e mercurio (91 %) la maggior parte dei campioni si trova nella classe di concentrazione molto bassa, e per il 100 % (Cd) e 98 % (Hg) nelle classi bassa e molto bassa.

Le concentrazioni di nichel sono per il 62 % dei casi nella classe di concentrazione molto bassa, per il 28 % nella bassa, per il 6 % nella media e per il 4 % in quella elevata; queste ultime sono per lo più concentrate nell'area dei Colli Euganei e dovute all'origine vulcanica del materiale di partenza.

Le concentrazioni di cromo sono per il 36 % nella classe molto bassa, per il 47 % nella bassa e per il 13 % nella media; anche per il cromo i livelli mediamente elevati sono dovuti principalmente al materiale di partenza, infatti negli orizzonti profondi il cromo è generalmente compreso fra 40 e 60 mg/kg.

Tabella 3. Risultati delle analisi degli orizzonti superficiali classificati sulla base dei limiti di legge; in grassetto i limiti per la concentrazione massima ammissibile nei terreni soggetti all'utilizzo di fanghi in agricoltura previsti della direttiva regionale (DGRV 3247/95)

Cd		Cr		Cu		Hg		Ni		Pb		Zn		As	
mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
<0,75	87	<25	36	<25	19	<0,5	91	<25	62	<25	54	<75	30	<2,5	2
0,75-1,5	13	25-50	47	25-50	33	0,5-1	7	25-50	28	25-50	40	75-150	65	2,5-5	13
1,5-3	0	50-75	13	50-100	26	1-2	2	50-75	6	50-100	5	150-300	5	5-10	22
>3	0	>75	4	>100	22	>2	0	>75	4	>100	1	>300	0	>10	63

Le concentrazioni di piombo sono nella classe molto bassa per il 55% dei casi, per il 40% nella bassa, per il 5% nella media e per l'1% in quella elevata; i suoli con il maggiore contenuto di piombo sono situati nella periferia della città di Mestre-Venezia che è intensamente popolata e quindi ad elevate intensità di traffico.

Le concentrazioni di zinco sono nella classe molto bassa per il 30% dei casi, per il 65% nella bassa, e per il 5% nella media.

Le concentrazioni di rame sono nella classe molto bassa per il 15% dei casi, per il 41% nella bassa, per il 30% nella media e per il 14% in quella elevata.

Questi livelli sono piuttosto elevati se confrontati con quelli degli altri metalli e trovano giustificazione nell'utilizzo frequente del rame per la difesa antiparassitaria della vite (Deluisa *et al.*, 1995).

L'arsenico non è sempre considerato dalle normative ambientali che pongono limiti relativi ai metalli nel suolo; molti suoli del Veneto hanno un contenuto relativamente elevato di arsenico, normalmente compreso tra 10 e 20 mg/kg ma talvolta anche superiore a 50.

Il 60 % dei campioni analizzati ha più di 10 mg/kg di arsenico, limite previsto dalla normativa regionale veneta per l'utilizzo di fanghi in agricoltura (DGRV 3247/95); i suoli con il maggiore contenuto in arsenico sono quelli sviluppati sui depositi alluvionali del Brenta (17,18 negli orizzonti profondi), mentre quelli sviluppatisi sulle alluvioni del Piave presentano una concentrazione di arsenico attorno ai 10 mg/kg, ed essendo le concentrazioni negli orizzonti profondi agli stessi livelli, risulta chiara la correlazione con il materiale di partenza. Conclusioni

Le più elevate correlazioni tra frazione assimilabile e totale sono state trovate per rame, piombo e cadmio, mentre le correlazioni sono molto basse per zinco e nichel; la determinazione della frazione assimilabile ha fornito una chiave di lettura dei dati che deve essere confermata mediante ulteriori approfondimenti circa la relazione tra la frazione assimilabile, l'origine dell'elemento e la pericolosità nei confronti delle piante.

Solo per il carbonio organico è stata evidenziata una debole correlazione con nichel e cadmio assimilabili, mentre non c'è nessuna correlazione con la frazione totale; zinco, nichel, cromo e cobalto sono correlate con l'argilla. In generale nei suoli considerati non è particolarmente utile lo strumento della correlazione per prevedere una variazione del contenuto dei metalli in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche.

La concentrazione nell'orizzonte superficiale è più elevata rispetto a quella dell'orizzonte profondo; le differenze sono maggiori per alcuni metalli, come zinco e rame, utilizzati sia nella difesa antiparassitaria che nell'alimentazione degli animali, e piombo che potrebbe essersi depositato per effetto di fenomeni di trasporto atmosferico, ipotesi comunque da verificare e non dimostrata nel presente lavoro. Tale evidenza dimostra che l'approccio delineato dalla proposta di norma ISO/CD 19258 relativa alla determinazione del livello di fondo dei metalli nel suolo è corretto e può essere utilizzato per un monitoraggio dell'accumulo diffuso di tali elementi.

Le concentrazioni delle frazioni totali dei metalli misurate sono generalmente al di sotto dei limiti stabiliti dalla normativa ambientale, con qualche eccezione, in particolare per l'arsenico, dovuta alle caratteristiche geochemiche del materiale di partenza (livello di fondo naturale). Di tale particolarità si sta già tenendo conto, anche nelle procedure di bonifica dei siti contaminati, per definire i livelli da considerarsi accettabili per i diversi usi del suolo.

Bibliografia

- AA.VV., 1995. I suoli di Piombino Dese e Trebaseleghe. ESAV, Serie Pedologia n. 1.
- AA.VV., 1996. I suoli dell'area a DOC del Piave, Provincia di Treviso. ESAV, Serie Pedologia n. 2.
- AA.VV., 1996. I suoli dell'area a DOC del Piave, Provincia di Venezia. ESAV, Serie Pedologia n. 3.
- AA.VV., 1996. I suoli dell'area a DOC dei Colli Euganei. ESAV, Serie Pedologia n. 4.
- CONSALTER A., GIANDON P., GHERARDI M., SIMONI A., VIANELLO G., 1998. Approccio metodologico per definire la distribuzione e il differente grado di concentrazione in metalli nei suoli per cause naturali ed antropiche. In: Sensibilità e vulnerabilità del suolo: metodi e strumenti di indagine, Progetto Panda, Franco Angeli Ed., pp. 279-303.
- DELUISA A., GIANDON P., AICHNER M., BORTOLAMI P., BRUNA L., LUPETTI A., NARDELLI F., STRINGARI G., 1995. Copper Pollution in Italian vineyard soils. In: Communication in Soil and Plant Analysis, 27/5-8, pp. 1537-1548.
- D.M. 13.09.1999. Approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo.
- D.M. 25.03.02. Rettifiche al decreto 13 settembre 1999 riguardante l'approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo.
- GIANDON P., VINCI L., FANTINATO L., 2000. Heavy metal concentration in soils of the Basin draining in the Venice Lagoon. In: Bollettino della S.I.S.S. 49 (1-2) pp. 359-366.
- GIANDON P., RAGAZZI F., VINCI L., FANTINATO L., GARLATO A., MOZZI P., BOZZO G.P., 2001. La carta dei suoli del bacino scolante in laguna di Venezia. In: Bollettino della S.I.S.S. 50, pp. 273-280.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1985. Trace elements in soil and plant. CRC Press, 315p.
- PETRUZZELLI G., 1989. Recycling wastes in agriculture: heavy metal bioavailability. In: Agriculture, Ecosystem and Environment, 27 pp. 493-503.