



Regione Lombardia
Agricoltura



Analisi del contenuto in rame e altri metalli nei suoli agricoli lombardi

Quaderni della ricerca



n. 61 - febbraio 2007

Sperimentazione condotta nell'ambito del progetto di ricerca RAMET
“Realizzazione di analisi del contenuto di metalli pesanti nei suoli agricoli lombardi”
Finanziato nell'ambito della convenzione Regione Lombardia - ERSAF per l'anno 2005
(d.g.r. n. 20733 del 16/02/2005)

A cura di:
Elisa Sacchi²
Stefano Brenna¹
Stefania Fornelli Genot²
Vanna Maria Sale¹
Laura Azzolina¹
Maria Alessandra Leoni¹

Per informazioni

Regione Lombardia - Direzione Generale Agricoltura
U.O. Programmazione, interventi e ricerca per le filiere agroindustriali
Struttura Ricerca e Innovazione Tecnologica
Via Pola, 12 - 20124 Milano
Tel. 02 676 5537 - Fax 02 676 525 76
e-mail: agri_ricerca@regione.lombardia.it

Referenti

Gianpaolo Bertoncini - tel. 02 676 52 524
e-mail: gianpaolo_bertoncini@regione.lombardia.it
Marisa Meda - tel. 02 676 58 037
e-mail: marisa_meda@regione.lombardia.it

ERSAF
Dipartimento dei Servizi all'Agricoltura
Struttura Sviluppo Rurale, Suoli e Sopperto alla Filiera Vitivinicola
Tel. 02 674 041 – fax 02 674 04 299
e-mail: info@ersaf.lombardia.it

¹ ERSAF

² Università degli Studi di Pavia

Copertina: trattamenti fitosanitari su vigneto in Oltrepò Pavese (archivio fotografico ERSAF), autore Daniele Bruno Levratti



Regione Lombardia
Agricoltura



Analisi del contenuto in rame ed altri metalli nei suoli agricoli lombardi RAMET

*Quaderni della ricerca
n. 61 - febbraio 2007*

Sommario

	pagina
Presentazione	5
Riassunto	6
1 Caratteristiche e comportamento dei metalli pesanti	9
1.1 I metalli pesanti nel suolo	9
1.2 Origine dei metalli pesanti	9
1.3 Mobilità e biodisponibilità dei metalli nel suolo	11
1.4 Principali caratteristiche dei metalli investigati	12
1.5 Determinazione di anomalie nelle concentrazioni	18
1.6 La normativa italiana	19
2 Il contenuto in metalli nei suoli agricoli della pianura lombarda	23
2.1 Introduzione	23
2.2 I metalli nei suoli agricoli della pianura lombarda	24
2.2.1 Analisi delle variabili	24
2.2.2 Analisi della distribuzione statistica e territoriale	27
2.2.3 Concentrazioni di fondo attuali ("baseline concentrations")	40
2.2.4 Fattore di arricchimento superficiale (TEF)	40
2.2.5 Analisi delle correlazioni	44
2.3 Discussione dei risultati	46
2.3.1 Origine naturale	48
2.3.2 Origine antropica	49
2.4 Conclusioni	51
3 Il contenuto in metalli nelle aree viticole (Oltrepò Pavese)	53
3.1 Introduzione	53
3.2 Tasso di accumulo e concentrazione di rame nei suoli	53
3.2.1 Trasferimento alle acque superficiali	55
3.2.2 Trasferimento alle acque sotterranee	55
3.3 Caratteristiche ambientali dell'area studiata	56
3.4 Indagini ed analisi	57
3.5 Risultati	58
3.5.1 Suoli	58
3.5.2 Acque superficiali	64
3.5.3 Acque sotterranee	69
3.6 Discussione	71
3.7 Conclusioni	72

	pagina
4 Il contenuto in metalli nelle aree risicole (Lomellina)	75
4.1 Introduzione	75
4.2 Caratteristiche ambientali dell'area studiata	76
4.3 Indagini e analisi	77
4.4 Risultati	77
4.4.1 Concentrazioni pseudototali	77
4.4.2 Analisi tessiturali e mineralogiche	78
4.5 Discussione	82
4.6 Conclusioni	83
5 Il contenuto in metalli nelle aree a indirizzo cerealicolo-zootecnico (pianura cremonese)	85
5.1 Introduzione	85
5.2 Caratteristiche ambientali dell'area studiata	86
5.3 Indagini e analisi	86
5.4 Risultati	87
5.4.1 Concentrazioni pseudototali	87
5.4.2 Concentrazioni biodisponibili	89
5.5 Discussione	91
5.5.1 Calcolo della deposizione e del tasso di accumulo	92
5.6 Conclusioni	93
Allegato 1 A Materiali e metodi di analisi geochimica	94
B Validazione dei dati	96
Allegato 2 Descrizione dei profili pedologici	98
Bibliografia	108

Presentazione



Il suolo, come aria ed acqua, è una risorsa vitale per l'uomo. Dalla fertilità, e dalla capacità di preservarla nel tempo, dipendono in larga misura la produzione agricola e la qualità dei prodotti.

Proprio in quest'ottica assume significato il progetto RAMET, la cui realizzazione è stata affidata ad ERSAF, attraverso il quale la Direzione Generale Agricoltura della Regione Lombardia si propone di fare il punto della situazione sullo stato di contaminazione da metalli pesanti dei suoli agricoli regionali.

Gli elementi conoscitivi ottenuti serviranno per indirizzare l'uso in agricoltura delle sostanze che apportano metalli al suolo, in particolare in vista della nuova direttiva dell'Unione Europea sull'utilizzo in agricoltura dei fanghi di depurazione urbana attesa nel 2007.

Nel contempo, i risultati del progetto costituiscono un importante riferimento per l'allestimento di un sistema di monitoraggio delle qualità dei suoli e del territorio rurale, cui ERSAF, su indicazione della Direzione Generale Agricoltura, sta guardando con estrema attenzione al fine di sviluppare nuove azioni per consentire alla Lombardia di presentarsi preparata agli appuntamenti indicati come prioritari dall'Europa in materia di protezione del suolo e valorizzazione dell'agricoltura.

Viviana Beccalossi
Vicepresidente della Regione Lombardia
Assessore all'Agricoltura

Riassunto

Il suolo è una risorsa fondamentale sottoposta a diverse minacce, spesso gravi e pericolose per gli equilibri ecosistemici e l'uomo stesso.

Le aree densamente popolate ed industrializzate e caratterizzate da una agricoltura intensiva sono in particolare contraddistinte da rischi di contaminazione dei suoli, sia di tipo localizzato che diffuso.

Il progetto **RAMET** (Realizzazione di analisi del contenuto di metalli pesanti nei suoli agricoli lombardi), realizzato da ERSAF in collaborazione con il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pavia, si è proposto, in tale contesto tematico, di approfondire le conoscenze sulla presenza di metalli pesanti dei suoli agricoli della pianura lombarda.

Contenuti in metalli superiori a quelli di origine naturale possono avere nei suoli origini diverse, sia agricole che esterne all'agricoltura.

Alti tenori in metalli nelle aree agricole e rurali in genere possono però avere in alcuni casi origini del tutto naturali: infatti alcuni tipi di rocce sono molto ricche in taluni metalli e conseguentemente lo sono anche i sedimenti e i suoli che da esse si formano.

L'indagine effettuata nel progetto ha riguardato i seguenti metalli: cadmio, rame, nichel, piombo, zinco, e manganese.

Utilizzando i campioni raccolti e successivamente conservati da ERSAF durante il "progetto Carta Pedologica a scala 1:50.000" realizzato in Lombardia tra la metà degli anni ottanta e i primi anni 2000, si è proceduto a determinare il contenuto in metalli degli orizzonti superficiali (Orizzonti Ap) e degli orizzonti profondi (generalmente Orizzonti C, ad una profondità di 100 cm) di circa 1000 profili distribuiti nell'intero territorio regionale di pianura e prima collina.

Nonostante i campioni analizzati non fossero quindi perfettamente coevi, ne è comunque uscito un quadro conoscitivo di livello regionale organico e complessivo dal quale emerge che:

- in generale il contenuto in metalli dei suoli agricoli è ampiamente inferiore alle soglie di riferimento previste dall'attuale normativa, con l'eccezione delle aree viticole dove gli accumuli di rame possono invece raggiungere livelli molto alti;
- in alcune aree, tuttavia, soprattutto a sud di Milano e dei principali centri urbani della zona pedealpina e nella pianura centro orientale, si osservano significativi fattori di arricchimento per molti metalli riconducibili alla pressione antropica;

- l'arricchimento dei suoli in rame, zinco, piombo e cadmio è da ricondurre a cause di origine antropica, mentre gli elevati tenori in nichel e manganese rilevati in alcune zone sono presumibilmente da attribuire a cause naturali;
- il contributo dell'agricoltura all'origine antropica dei metalli senz'altro esiste, soprattutto nelle zone viticole e a zootecnia intensiva; tuttavia gli apporti correlabili all'attività industriale e al traffico veicolare appaiono chiaramente più consistenti.

Nell'ambito del progetto sono state inoltre approfondite, attraverso il campionamento e lo studio di dettaglio di profili di suolo, tre situazioni specifiche rappresentative di altrettanti sistemi agricolo-gestionali presenti in Lombardia.

Il primo approfondimento ha riguardato i processi di accumulo e trasporto verso le acque superficiali e sotterranee dei metalli nelle **aree viticole dell'Oltrepò Pavese**: le evidenze progettuali hanno confermato, in coerenza con quanto già emerso in altri studi effettuati in precedenza, l'esistenza di una relazione tra contenuto in rame dei suoli vitati e livelli in tale metallo presenti nei sedimenti solidi dei corsi d'acqua della zona ed anche nelle acque di prima falda.

Il secondo caso specifico studiato è stato relativo alla **zona risicola della Lomellina**, dove, su suoli subacidi e estremamente più permeabili dei precedenti, si sta fortemente diffondendo, soprattutto nelle risaie coltivate "in asciutta", l'uso di fanghi: le indagini realizzate hanno evidenziato che si tratta di agroecosistemi dove i suoli hanno un modesto potere tampone e sono soggetti a fortissimi processi di lisciviazione e dove, quindi, l'introduzione di quantitativi rilevanti di sostanze che apportano metalli dovrebbe in ogni caso ispirarsi a principi di massima cautela e precauzione.

Il terzo approfondimento, infine, è stato effettuato in un'area **cerealico-zootecnica del Cremonese**: in questi suoli, evoluti su substrati calcarei, si sono in effetti osservati accumuli superficiali di metalli, ma le frazioni biodisponibili, tanto negli strati superficiali come in profondità, si sono rivelate essere percentualmente molto ridotte.

I risultati del progetto **RAMET** costituiscono una base conoscitiva di riferimento sulla presenza di metalli pesanti nei suoli lombardi. Ulteriori approfondimenti, in particolare su specifiche situazioni locali, potranno risultare naturalmente necessari; tuttavia, la disponibilità di dati e di conoscenze organiche è - e sarà sempre più - un fattore decisivo ed indispensabile per l'attuazione di efficaci politiche regionali di protezione del suolo e valorizzazione dell'agricoltura e delle funzioni dello spazio rurale.

Tali risultati devono in ogni caso essere considerati anche un punto di partenza per impostare un sistema di monitoraggio a lungo termine della qualità dei suoli agricoli e del territorio rurale in genere che consenta di tenerne sotto controllo l'evoluzione nel tempo.

NICHEL **PIOMBO**
ZINCO NICHEL
PIOMBO
MANGANESE
FERRO
RAME CADMIO
ZINCO NICHEL
NICHEL **PIOMBO**
MANGANESE
FERRO
RAME CADMIO
ZINCO
PIOMBO
MANGANESE

1

Caratteristiche e comportamento dei metalli pesanti

1.1 I metalli pesanti nel suolo

Il termine "metalli pesanti" indica gli elementi aventi comportamento metallico e peso atomico elevato (>50 U.M.A.) e si riferisce a molti metalli (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb, Hg) e alcuni metalloidi (As e Sb). Se si esclude il Fe le concentrazioni individuali dei metalli pesanti rientrano nella classificazione di "elementi in tracce", non superando normalmente i 1000 ppm (parti per milione, equivalenti a mg per kg di suolo).

Il contenuto totale di metalli pesanti nei suoli è la risultante degli apporti provenienti da sorgenti diverse (naturali ed antropiche) e delle perdite derivanti dai processi di lisciviazione e mobilizzazione verso la biosfera.

Alcuni metalli, ininfluenti per lo sviluppo della biomassa, risultano sempre potenzialmente tossici (ad esempio Cd e Pb); altri, come Cu, Fe, Zn e Mn, a basse concentrazioni, possono essere benefici o addirittura essenziali per la vita, ma possono avere effetti nocivi su piante ed animali se presenti a concentrazioni elevate.

Gli intervalli di concentrazione ed i valori medi nei suoli agrari (Alloway, 1995b), e le concentrazioni critiche (Kabata-Pendias e Pendias, 1992) per i metalli considerati in questo studio sono riportati in Tab. 1.1.

Tabella 1.1 Valori delle concentrazioni massime, tipiche e critiche di metalli nel suolo (ppm)

Elemento	Intervallo	Valori più comuni	Intervallo dei valori di soglia critica
Cd	0,01-2,4	0,2-1	3-8
Cu	2-250	20-30	60-125
Ni	2-1000	50	100
Pb	2-3000	10-30 (rurale) 30-100 (urbano)	100-400
Zn	10-300	50	70-400
Mn	20-10000	1000	1500-3000

1.2 Origine dei metalli pesanti

I metalli pesanti sono presenti nel suolo naturalmente, poiché derivano dall'alterazione delle rocce. Possono essere contenuti in traccia nei minerali, esserne componenti importanti, o formare minerali propri. Durante la pedogenesi, i processi di alterazione chimica e disaggregazione fisica provocano un rilascio degli elementi in traccia contenuti nel reticolo cristallino dei minerali primari.

Taluni metalli, come Co, Zn, Ni e Cr, sono presenti in abbondanza nelle rocce intrusive basiche ed ultrabasiche poiché possono sostituire il Fe ed il Mg nei minerali; in quelle acide, i silicati sono invece arricchiti in Pb.

Nelle rocce sedimentarie il tenore di metalli pesanti dipende, oltre che dalla mineralogia dei sedimenti, anche dalla capacità di ritenzione della frazione fine e dei minerali di neoformazione.

Le abbondanze naturali dei metalli per tipo di roccia madre, nonché la media nelle rocce costituenti la crosta terrestre sono riportate in Tab. 1.2 (Facchinelli et al., 2001; De Vivo et al., 2003; Wedepohl, 1995).

Tabella 1.2 Concentrazioni naturali di alcuni metalli in diverse categorie di rocce

Rocce	Abbondanze naturali in mg di metallo per kg di roccia (ppm)					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Basiche	0,12	35	2000	1	58	1193
Ultrabasiche	0,16	87	148	5	97	1666
Granitiche	0,10	12	2,5	21	51	395
Carbonatiche	0,03	5	16	6,6	20	940
Arenacee	0,05	20	4,3	9	29	460
Argillose	0,26	43	72	22,7	103	850
Media crostale	0,10	25	56	14,8	65	176

Durante i processi di alterazione, i metalli pesanti si comportano generalmente come cationi; hanno tendenza a formare idrossidi insolubili, e ad essere adsorbiti o incorporati in altri minerali di neoformazione, quali le argille e gli ossidi di Fe e Mn. Inoltre, la materia organica ha una spiccata attitudine a formare complessi con i metalli.

Poiché nel suolo la mineralogia varia nei diversi orizzonti, la concentrazione dei metalli, anche di origine litogenica, non sarà uniforme con la profondità, ma rifletterà i processi di mobilizzazione e la ritenzione operata dalle diverse componenti.

Si definisce fattore di arricchimento il rapporto esistente tra la concentrazione di metallo nell'orizzonte superficiale e quello sottostante. Questo rapporto non è stabilito in modo univoco per ogni metallo, e si modifica in funzione dell'evoluzione pedogenetica del suolo: suoli meno evoluti avranno generalmente una distribuzione dei metalli piuttosto omogenea lungo il profilo, mentre i suoli maturi tenderanno ad essere molto differenziati.

In riferimento al rapporto dei metalli tra le concentrazioni nel suolo e quelle nella roccia madre, in genere Cu e Ni tendono ad aumentare con la profondità, ovvero ad essere più concentrati nella roccia che nel suolo, Pb e Zn sono relativamente omogenei, mentre il Cd tende ad essere concentrato nel suolo (Spósito, 1989).

Elevate concentrazioni di metalli nello strato superficiale, corrispondenti ad un elevato fattore di arricchimento superficiale, possono indicare la presenza di contaminazione antropica.

1.3 Mobilità e biodisponibilità dei metalli nel suolo

La concentrazione dei metalli pesanti presenti nei suoli viene misurata tramite attacco in acqua regia a caldo, secondo le procedure indicate nei metodi ufficiali di analisi dei suoli¹. Questa concentrazione è spesso anche chiamata "pseudototale", in quanto i minerali silicatici non sono completamente distrutti da questo tipo di attacco; nondimeno fornisce una stima abbastanza realistica, spesso prossima al 90% del tenore totale, dei metalli potenzialmente mobilizzabili in diverse condizioni chimico-fisiche.

La tossicità di un elemento nel suolo non è necessariamente legata alla sua concentrazione totale, quanto alla frazione che può essere assorbita dai vegetali attraverso l'apparato radicale. La capacità di sopravvivenza di un ecosistema è infatti determinata da fattori come la mobilizzazione degli elementi e dei nutrienti dai minerali delle rocce, la loro dispersione, la deposizione e concentrazione.

I metalli pesanti sono mobilizzati da vettori fisici, chimici e biologici. Essi si muovono in soluzione sotto forma di cationi, anioni e complessi ionici che possono poi essere incorporati o essere adsorbiti nelle fasi solide inorganiche. La capacità di un suolo di trattenere gli elementi in tracce è strettamente collegata alla superficie specifica delle particelle costituenti il suolo stesso, che concorre a determinare la capacità di scambio cationico (CSC) ed anionico (CSA).

Questa dipende anche dal tenore e dal tipo di argilla e dal tenore in materia organica; una bassa CSC comporta una scarsa capacità del suolo di adsorbire metalli.

La selettività dei diversi materiali adsorbenti nei confronti dei metalli pesanti, pur essendo fondamentale per definire il comportamento di tali elementi nel suolo, non è definita in modo univoco e risulta da esperimenti di laboratorio su componenti puri, lontani dalle condizioni che si verificano in natura.

Da questi esperimenti risulta che la sequenza di affinità stabilita per alcuni minerali argillosi ed ossidi di Fe è $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$ (Yong et al., 1992); in altre parole, il Cd sarebbe il più mobile tra i metalli esaminati ed il Pb il più fortemente fissato nel suolo.

La mobilizzazione, la solubilità e la precipitazione di metalli potenzialmente tossici sono influenzate da diversi fattori, tra i quali il pH, il potenziale redox e la temperatura, spesso in associazione a processi batterici.

Inoltre la mobilità dei metalli pesanti è influenzata da caratteristiche del suolo quali l'eterogeneità tessiturale, la composizione della matrice e l'interazione con i fluidi.

¹ Metodo ufficiale n. XI.1, Suppl. Ord. G.U. n. 248 del 21/10/1999

Il pH è uno dei parametri fondamentali di controllo della ritenzione dei metalli: il suo abbassamento aumenta la mobilità dei metalli, diminuisce la CSC ed altera la popolazione microbica del suolo.

La mobilizzazione dei metalli è determinata anche dal potenziale redox: infatti in condizioni riducenti, gli ossidi di Fe e Mn si destabilizzano rilasciando i metalli adsorbiti, mentre in condizioni ossidanti, i metalli vengono mobilizzati per dissoluzione dei solfuri presenti nelle rocce.

È interessante notare come queste proprietà del suolo possano essere influenzate direttamente o indirettamente dalle attività antropiche, attraverso la somministrazione incontrollata di fertilizzanti alle colture, l'irrigazione con acque saline, la sommersione periodica o, a più ampia scala, i cambiamenti climatici e le piogge acide.

La frazione biodisponibile di un metallo presente nella soluzione interstiziale del suolo è la sua quantità che può essere incorporata nella biomassa attraverso l'apparato radicale. Purtroppo la misura delle concentrazioni di metallo nelle soluzioni del suolo è difficilmente realizzabile ed i risultati sono di ambigua interpretazione a causa della complessità delle interazioni esistenti tra la fase solida e quella liquida.

Numerosi procedimenti analitici, che utilizzano acidi deboli, agenti complessanti o sali a concentrazione nota sono stati messi a punto nel tentativo di simulare la composizione degli essudati radicali e determinare la frazione facilmente solubile del metallo nel suolo. In questo studio, la biodisponibilità è stata valutata tramite estrazione con DTPA². Altri procedimenti analitici, più complessi ancora, tentano di determinare le fasi responsabili della ritenzione nei suoli, detta anche speciazione, attraverso l'attacco del campione con soluzioni estraenti via via più aggressive. I risultati ottenuti tramite queste procedure, che vengono chiamate estrazioni selettive sequenziali, hanno una validità limitata per le stesse ragioni esposte precedentemente, come dimostrato dai numerosi lavori di confronto tra tecniche analitiche simili presenti in letteratura.

Nondimeno, le estrazioni selettive forniscono indicazioni che, se accuratamente interpretate anche sulla base della mineralogia del suolo, permettono di identificare le fasi maggiormente responsabili della ritenzione. In questo studio, è stata adottata la procedura consigliata dalla Comunità Europea (Alloway, 1995a).

1.4 Principali caratteristiche dei metalli investigati³

Il cadmio (simbolo Cd e numero atomico 48) appartiene al gruppo IIB nella tavola periodica ed è un elemento relativamente raro. Non svolge funzioni biologiche essenziali ed è altamente tossico per piante ed animali.

² Metodo ufficiale n. XII.1, Suppl. Ord. G.U. n. 248 del 21/10/1999

³ Le informazioni contenute in questa sezione sono tratte, quando non altrimenti specificato, dai capitoli dedicati a ciascun metallo in Alloway (1995a) e Bradl (2005).

Le concentrazioni ambientali di Cd raramente provocano tossicità acuta; il pericolo per la salute umana è rappresentato dall'accumulo cronico, specialmente nei reni.

Il comportamento geochimico del Cd è molto simile a quello dello Zn: entrambi hanno strutture atomiche ed elettronegatività simile ed hanno tendenza a formare solfuri. Il Cd si ottiene come prodotto secondario dai minerali di Zn e Pb ed è impiegato nei rivestimenti protettivi dell'acciaio, in leghe metalliche, in pigmenti e smalti, come stabilizzante nelle plastiche e nelle batterie.

La concentrazione media del Cd nella crosta terrestre è circa 0,15 ppm. Nelle rocce ignee e metamorfiche il Cd non è molto differenziato, le rocce sedimentarie mostrano invece una variabilità più elevata; i sedimenti formati in ambiente anossico e ricco di materia organica, come le fosforiti o le argille nere ("black shales") possono contenerne centinaia di ppm.

I fenomeni di inquinamento da Cd sono aumentati negli ultimi decenni, parallelamente al suo utilizzo industriale. Infatti, diversamente da Pb, Cu e Hg, utilizzati per secoli, il Cd ha trovato un impiego industriale solo negli ultimi 50 anni.

I principali apporti antropici sono associati ai processi di estrazione e trattamento delle industrie mineraria e siderurgica, all'accumulo di rifiuti contenenti Cd (combustione di plastiche, smaltimento di batterie), allo spandimento di fanghi di depurazione ed alla combustione di combustibili fossili. I fertilizzanti fosfatici sono un'importante fonte di Cd per i suoli agricoli, poiché sono fabbricati a partire dalle fosforiti, rocce naturalmente ricche di questo elemento. Il tenore medio di Cd nei suoli varia da 0,06 a 1,1 ppm (Kabata-Pendias e Pendias, 1992). Generalmente il Cd è arricchito nell'orizzonte superficiale, poiché la materia organica tende a trattenerlo, tuttavia, contrariamente a Cu e Pb, mostra una mobilità più elevata e tende a spostarsi in profondità ad una velocità funzione delle caratteristiche climatiche e del suolo stesso.

Il rame (simbolo Cu e numero atomico 29) è collocato tra gli elementi di transizione nel sottogruppo IB; possiede gli stati di ossidazione +1 e +2 (rispettivamente sali rameosi e rameici). A basse concentrazioni il Cu è un metallo essenziale per piante ed animali; nell'allevamento intensivo Cu e Zn vengono somministrati al bestiame per aumentarne la resa e le carenze di Cu nei prodotti agricoli sono state studiate approfonditamente. Ad alte concentrazioni esiste un potenziale effetto tossico, poiché un accumulo di Cu nell'organismo può causare disturbi al sistema nervoso, al fegato e ai reni. L'avvelenamento per sali di rame può portare alla morte.

Il Cu ha una spiccata attitudine a legarsi con altri metalli, formando un elevatissimo numero di leghe d'interesse tecnologico. Ha scarsa affinità con l'ossigeno e, a contatto con la maggior parte dei metalli, non subisce corrosione galvanica.

È un materiale indispensabile e insostituibile in varie applicazioni, grazie alle sue proprietà fisiche e meccaniche, tra le quali spiccano l'elevata conduttività termica ed elettrica, la resistenza alla corrosione, la malleabilità, la duttilità, ma anche la bellezza.

Il Cu è utilizzato per le condutture elettriche, per fabbricare monete, utensili da cucina, contenitori e oggetti ornamentali ed è inoltre un costituente di diversi pigmenti, insetticidi e fungicidi.

Le più importanti leghe di Cu sono l'ottone, una lega di zinco, e il bronzo, una lega di stagno.

Il Cu è un elemento fortemente calcofilo e forma sia solfuri che ossidi. Durante i processi magmatici tende a concentrarsi nelle fasi che si differenziano per prime: le rocce ultrabasiche e basiche contengono mediamente più Cu (40-50 ppm) di quelle intermedie e acide (12-20 ppm). Il metamorfismo di basso grado può operare redistribuzioni del Cu più importanti rispetto a quello di alto grado; tale metallo è, inoltre, fortemente concentrato, con altri elementi calcofili, durante i processi idrotermali.

Nei sedimenti, la concentrazione di Cu è determinata soprattutto dalla composizione mineralogica, dagli ossidi secondari di Fe e Mn, dalle argille e dalla materia organica. La concentrazione del rame nel terreno va dai 20 ppm dei terreni sabbiosi, ai 100 ppm dei terreni argillosi. Un contenuto maggiore di 100 ppm viene considerato anomalo.

Il Cu nei suoli viene distribuito, secondo gli studi classici, in sei frazioni a diverso comportamento chimico-fisico: la frazione solubile, presente nelle soluzioni interstiziali, quella scambiabile, quella legata ai complessi organici, quella adsorbita sugli ossidi ed idrossidi di Fe, Mn ed Al, quella adsorbita dalle argille e quella occlusa nel reticolo cristallino dei minerali. In genere si osserva che la frazione legata alla materia organica è superiore a quella legata agli ossidi ed idrossidi, a sua volta maggiore di quella legata alle argille.

La forte affinità per le fasi presenti negli orizzonti superficiali comporta una tendenza del rame ad accumularsi in questi strati del terreno.

L'apporto di rame al suolo dovuto a fattori antropici è essenzialmente legato a fenomeni di deposizione atmosferica e, nei suoli agricoli, all'uso di fertilizzanti e fitofarmaci. I fanghi di depurazione ed i liquami prodotti dagli allevamenti intensivi sono spesso arricchiti in Cu e Zn; il Cu (sotto forma di solfato idrato, ossicloruro, o chelato) viene normalmente utilizzato per il controllo delle crittogame della vite, ed è attualmente accettato anche in agricoltura biologica.

Il nichel (simbolo Ni e numero atomico 28) appartiene agli elementi di transizione della tavola periodica, gruppo VIIIB. Elemento metallico bianco-argenteo, il Ni è essenziale per i vegetali, poiché sembra avere un ruolo nei processi metabolici delle piante superiori e nelle leguminose, ma i suoli sono generalmente sufficientemente dotati e non necessitano di aggiunte artificiali.

L'essenzialità per gli animali e per l'uomo è stata anch'essa dimostrata, sebbene non sia chiaro il ruolo svolto da questo metallo. Anche in questo caso in genere la dieta è sufficiente a colmare il fabbisogno giornaliero. In caso di assunzioni elevate il Ni risulta tossico e potenzialmente cancerogeno per l'apparato respiratorio.

Il Ni è presente in forma elementare soltanto nelle meteoriti ma, combinato con altri elementi, è piuttosto diffuso sulla crosta terrestre; i suoi minerali contengono generalmente delle impurità, in modo particolare di rame. Il Ni è utilizzato per formare rivestimenti protettivi e ornamentali per i metalli, in particolare per ferro e acciaio, che sono particolarmente sensibili alla corrosione. L'impiego più importante si ha sotto forma di leghe, come l'acciaio al Ni, nelle batterie e nelle componenti elettroniche.

Il Ni ha proprietà calcofile ed è presente infatti in solfuri come pirite e calcopirite. Durante il frazionamento magmatico, per le sue dimensioni può sostituire sia il Mg che il Fe bivalenti.

Nelle rocce magmatiche si trova quindi principalmente nell'olivina, in ortopirosseni e spinelli; nelle rocce sedimentarie è contenuto prevalentemente nei silicati ferro-magnesiaci, in ossidi primari di Fe, in ossidi idrati di Fe e Mn e nelle argille. Le concentrazioni di Ni in rocce sedimentarie sono scarse, così come nei graniti; le concentrazioni più elevate si hanno nelle rocce ultrabasiche.

L'apporto di Ni al suolo dovuto ad attività umane è legato alla deposizione atmosferica, con un apporto totale di circa 26700 tonnellate all'anno, dovuto principalmente alla combustione di carburanti ed oli sintetici, e secondariamente, di carbone; le deposizioni di Ni sono molto maggiori in zone urbanizzate o industrializzate rispetto alle aree rurali. I fertilizzanti fosfatici possono contenere concentrazioni misurabili di Ni, mentre gli effluenti d'allevamento ne sono privi. Non sono in genere osservabili nei suoli aumenti nella concentrazione di Ni imputabili a queste sostanze.

Un apporto significativo può invece provenire dai fanghi di depurazione, se non adeguatamente purificati. Nelle soluzioni interstiziali del suolo, il Ni forma un catione bivalente (Ni^{2+}), e sembra essere associato agli ossidi di Fe e Mn ed ai carbonati piuttosto che alla materia organica. La mobilità è fortemente condizionata dal pH e dalla capacità di scambio dei suoli.

Il piombo (simbolo Pb e numero atomico 82) appartiene al gruppo IVB della tavola periodica. Elemento denso, con colore grigio-bluastrò, il Pb è un metallo senza effetti benefici, tossico, naturalmente presente nell'ambiente e costituisce un pericolo per la salute dell'uomo; l'avvelenamento da Pb causa una serie di sintomi che sono definiti nell'insieme "saturnismo"; inoltre può comportare ritardi nello sviluppo cerebrale dei bambini.

Il Pb è abbondantemente diffuso a scala mondiale sotto forma di solfuro, nella galena e in minerali di secondaria importanza come la cerussite e l'anglesite, dai quali viene estratto mediante un processo d'arrostimento e riduzione.

I materiali di scarto, recuperati da vari processi industriali e quindi fusi, costituiscono una fonte importante di questo metallo. Poiché la galena contiene impurità, nel Pb ottenuto sono presenti metalli come Cu, Zn, Ag e Au, il cui recupero è molto importante.

I suoi impieghi sono notevoli e legati alle sue proprietà: viene utilizzato per le batterie, le munizioni, le saldature, come rivestimento di cavi elettrici, tubi, serbatoi e negli apparecchi per i raggi X. Per la sua elevata densità e la grande sezione di cattura, il Pb trova impiego come sostanza schermante per i materiali radioattivi. È inoltre utilizzato nelle vernici e nei pigmenti e, come antidetonante, è stato a lungo usato nella benzina normale e super.

Il Pb è fortemente calcofilo ed è diffuso sotto forma di solfuro in filoni idrotermali. Il Pb^{2+} presenta affinità con K^+ e Ca^{2+} , è contenuto principalmente nei K-feldspati, nelle miche e in minor misura nei plagioclasti e nell'apatite; risulta quindi più arricchito nelle rocce ignee acide che in quelle basiche. Nelle rocce sedimentarie la sua distribuzione dipende dalla presenza nei sedimenti di minerali primari come feldspati, miche e solfuri, e da minerali argillosi e materia organica. Le rocce sedimentarie con la più alta concentrazione di Pb sono le argilliti nere. I maggiori apporti antropici di piombo al suolo sono dovuti alle emissioni in atmosfera dell'industria metallurgica e dei veicoli con motore a scoppio nonché all'utilizzo di fanghi in agricoltura, che spesso lo contengono in concentrazioni elevate. Inoltre in passato è stato fatto largo uso di arseniato di piombo come anticrittogamico, specialmente nei frutteti.

Il Pb si accumula negli strati superficiali del suolo e mostra in genere una mobilità molto ridotta. È fortemente associato alla materia organica.

Lo zinco (simbolo Zn e numero atomico 30) appartiene agli elementi di transizione della tavola periodica, gruppo IIB. Metallo di colore bianco-blauastro, a basse concentrazioni lo Zn è essenziale per la vita, essendo un componente di numerosi enzimi; suoi apporti colmano deficienze nelle colture e accelerano il metabolismo degli animali negli allevamenti intensivi.

Ad alte concentrazioni è invece tossico; l'esposizione a fumi contenenti ossidi di Zn generati da industrie causa la febbre da fumi pesanti, mentre sono rari effetti tossici dovuti a ingestione.

In natura è presente solo sotto forma di ossido, di silicato, di carbonato e di solfuro. Lo Zn metallico è usato come rivestimento protettivo per ferro e acciaio, come piastra per le celle elettrochimiche ed è un costituente di molte leghe, ad esempio dell'ottone (rame-zinco). L'ossido di Zn, noto come zinco bianco, trova impiego come pigmento e nell'industria dei cosmetici. Lo Zn è anche utilizzato per proteggere il legno, come fondente e nei tubi catodici dei televisori.

Lo Zn si comporta come un elemento compatibile nei primi stadi di frazionamento magmatico, determinando così un maggior arricchimento nelle rocce magmatiche

basiche dove, avendo raggio ionico simile, si comporta come vicariante del Fe^{2+} e Mg^{2+} negli ossidi e nei silicati.

Nelle rocce sedimentarie, la diffusione dello Zn è controllata dall'abbondanza nei sedimenti dei silicati ferromagnesiaci, dalla magnetite e dai minerali argillosi. Le rocce carbonatiche contengono mediamente 50 ppm di Zn circa, come le sabbie quarzoso-feldspatiche; maggiori quantità si trovano nelle arenarie (70-100 ppm) e nelle argilliti (50-190 ppm).

Alti livelli di Zn sono presenti in minerali oolitici di Fe e in noduli ferromagnesiaci.

Le maggiori fonti di Zn d'origine antropica sono legate all'immissione in atmosfera da parte dell'industria metallurgica (trattamento di minerali non ferrosi) e dall'uso di combustibili fossili. Nei suoli agricoli, i fanghi di depurazione e gli effluenti d'allevamento possono costituire una fonte importante.

Lo Zn è inoltre comunemente presente come impurezza in numerosi altri ammendanti e fitofarmaci utilizzati in agricoltura. Analogamente al Cu, lo Zn si ripartisce in diverse frazioni nel suolo; in genere si osserva una forte affinità con la materia organica.

Il manganese (simbolo Mn e numero atomico 25) appartiene agli elementi di transizione della tavola periodica, gruppo VIIB. Il Mn è un elemento fondamentale per la vita e la crescita di piante e animali (sono noti effetti di sue carenze nelle colture); i problemi legati alle concentrazioni elevate sono meno comuni di quelli osservati per altri metalli: nelle colture si osservano effetti negativi in suoli molto ricchi in Mn in condizioni di sommersione. L'intossicazione umana può essere causata per inalazione di ossidi di manganese durante le fasi di lavorazione nelle industrie minerarie e manifatturiere, e può comportare danni al sistema nervoso centrale.

In natura il Mn forma composti in cui presenta numero d'ossidazione +2, +3, +4, +6 e +7. Allo stato elementare si rinviene solo nelle meteoriti ma è contenuto in diversi minerali, come la pirolusite (principale fonte di questo metallo), la rodocrosite, la manganite e la franklinite. Il Mn trova impiego come componente di leghe ferrose, ottenute trattando la pirolusite in altoforno con minerali di ferro e carbone. Aggiunto in piccole quantità all'acciaio serve come disossidante; in maggiori quantità conferisce a questo materiale durezza, resistenza all'usura e al calore. Il diossido di manganese è sfruttato come depolarizzante nelle pile a secco, come colorante per vetro e ceramica, e come ossidante nella preparazione del cloro e dello iodio.

Durante i processi magmatici il manganese è presente sotto forma di ione bivalente e tende a sostituire Fe^{2+} e Mg^{2+} , ripartendosi tra i silicati ferromagnesiaci e ossidi di Fe-Ti e risultando quindi arricchito nelle rocce basiche e ultrabasiche, ed in minor concentrazione in quelle acide; può anche essere rimobilizzato da attività idrotermale.

Nelle rocce sedimentarie il contenuto di Mn è controllato sia dalla composizione della roccia di partenza che dalle condizioni di ossido-riduzione dell'ambiente deposizionale. Il Mn è presente nei silicati mafici, nella magnetite, ilmenite e principalmente negli ossidi secondari di Mn^{4+} . Argilliti e grovacche sono generalmente arricchite rispetto a quarziti e arenarie, e le rocce carbonatiche, soprattutto le dolomiti, possono contenere alte concentrazioni di Mn.

L'origine del Mn nei suoli è generalmente naturale, e le concentrazioni riflettono quelle delle rocce madri. L'immissione nel suolo da parte di attività umane è dovuta soprattutto a pratiche agricole, dove questo elemento, sotto forma di solfato o di monossido di manganese, può essere addizionato a fertilizzanti per colmare deficit naturali.

La mobilità del Mn è fortemente condizionata dal pH e dal potenziale redox, come si può osservare nei suoli soggetti a periodiche sommersioni.

1.5 Determinazione di anomalie nelle concentrazioni

La determinazione di anomalie nelle concentrazioni dei metalli pesanti nel suolo è essenziale per evidenziare l'eventuale presenza di contaminazione. Tali anomalie sono individuate sulla base della conoscenza delle concentrazioni naturali, espresse in termini di "background" (tenore di fondo naturale) o "baseline" (tenore di fondo attuale).

Il primo termine si riferisce alle concentrazioni naturali di elementi nei terreni, comprendendo l'eventuale presenza di mineralizzazioni. Per determinare la concentrazione di background di una certa zona non si possono utilizzare i contenuti medi crostali, a causa della grande variabilità nella composizione dei litotipi costituenti la crosta superiore. Le varie litologie infatti determinano la composizione dei suoli e sono l'origine del tenore naturale di fondo dei metalli pesanti.

Ad esempio alti valori anomali, ottenuti da analisi chimiche di suoli, possono derivare da sorgenti naturali quali le mineralizzazioni o specifici tipi di rocce. Così i suoli che si formano per alterazione delle rocce basiche ed ultrabasiche risultano arricchiti in Cr, Ni e Co (Facchinelli et al., 2001). I valori di background variano anche in base ad altri fattori, quali il tipo di campione utilizzato, la dimensione delle particelle e la metodologia analitica impiegata.

È utile quindi utilizzare le carte geochimiche, compilate sulla base dei contenuti naturali, al fine di individuare aree caratterizzate da alti o bassi valori.

Purtroppo, essendo la contaminazione antropica diffusa ormai quasi ubiquitaria, la determinazione di un tenore di fondo naturale è difficoltosa (De Vivo et al., 2003). Si preferisce dunque utilizzare il tenore di fondo attuale ("baseline"), indicante la concentrazione di elementi attualmente presente in un certo sito, definito statisticamente come l'intervallo di concentrazioni che rappresenta il 95% dei campioni provenienti dall'area indagata (Gough et al., 1994; Chen et al., 1999).

I dati a disposizione richiedono quindi in primo luogo un trattamento statistico, al fine di poter confrontare i tenori medi di metalli pesanti nel suolo con quelli delle rocce sulle quali esso è impostato. L'analisi della distribuzione viene effettuata tramite l'elaborazione di istogrammi di frequenza; questa elaborazione permette di verificare la tipologia di distribuzione (normale, log-normale, ecc.) e selezionare i parametri statistici più idonei (media aritmetica, media geometrica, deviazione standard, ecc.) per individuare gli intervalli di concentrazione attesi per ogni metallo e l'eventuale presenza di anomalie (Sinclair, 1996).

L'analisi delle correlazioni esistenti tra i diversi metalli può permettere di associare elementi ad origine comune o a comportamento geochimico simile. Pertanto è necessaria una conoscenza della distribuzione territoriale come di quella in profondità per poter valutare l'origine della correlazione osservata. La matrice delle correlazioni individua coppie di elementi la cui variabilità è correlata.

L'analisi fattoriale è un sistema simile di riduzione delle variabili, che scompone la variabilità in non meglio definiti "fattori" associanti uno o più elementi tra loro. L'associazione di più elementi nello stesso fattore indica l'esistenza di un fenomeno o processo (attività antropiche, distribuzione spaziale, uso del suolo, topografia, substrato litologico) che, in qualche modo influisce contemporaneamente sulla concentrazione di più di uno degli elementi considerati.

Inoltre, l'analisi fattoriale permette l'attribuzione, a ciascun campione, di un "punteggio" relativo ai fattori individuati, consentendo quindi una elaborazione spaziale geostatistica di più elementi associati.

A tal fine la cartografia tematica può permettere di evidenziare il legame esistente tra la concentrazione e la geologia, le caratteristiche e l'uso del suolo, la presenza di infrastrutture e centri abitati, o altri parametri distribuiti sul territorio. Questa tecnica, già usata ampiamente in passato nell'ambito della prospezione geochimica (Robertson, 1986), ha ricevuto nell'ultimo decennio un forte impulso, grazie agli appositi software di Geographical Information System (GIS), ed alla realizzazione di numerose basi informative da parte di diversi Enti interessati alla gestione del territorio.

1.6 La normativa italiana

La principale normativa italiana riguardo la presenza dei metalli pesanti nei suoli contaminati è il Decreto Ministeriale n. 471 del 25/10/1999 che, ai sensi dell'art. 17 del D.lgs 5 febbraio 1997, n. 22 (decreto Ronchi), disciplina criteri, procedure e modalità di messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati.

A tal fine il D.M. stabilisce i limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli e nel sottosuolo, in relazione alla specifica destinazione d'uso del sito, individuando due tipologie di utilizzo dei suoli: aree adibite a verde pubblico o residenziale e aree industriali o commerciali.

Nelle prime, i limiti di accettabilità sono ovviamente molto più bassi che nelle seconde. I limiti per i metalli trattati in questo studio sono:

Tabella 1.3 Limiti di accettabilità e bonifica secondo il D.M. 471 del 25/10/1999

Destinazione d'uso	Tenori medi in ppm					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Residenziale/ verde pubblico	2	120	120	100	150	-
Commerciale/ industriale	15	600	500	1000	1500	-

È importante notare come questi limiti riguardino solamente alcuni elementi in traccia, e siano unicamente definiti per i suoli residenziali e per quelli industriali. I suoli agricoli non sono contemplati, sebbene fossero presenti nella normativa in vigore precedentemente; talvolta a questa lacuna legislativa sopperisce una normativa regionale (es. il DCR 1005-4351 della Regione Piemonte, tramutato in Legge Regionale 42/2000).

Inoltre, si osserva che i valori limite stabiliti da questo decreto sono a volte inferiori al tenore naturale dei suoli, specialmente nelle zone dove sono presenti rocce ultrabasiche.

Sia per i suoli naturali che quelli agricoli, si può dunque manifestare un problema nel caso di un cambiamento nell'uso del suolo (es. cambiamento nel piano regolatore di un territorio), dove potrebbe essere imposta a norma di legge una bonifica del terreno.

Infine, la legislazione fa unicamente riferimento al contenuto estraibile in acqua regia (G.U. 1992), il quale corrisponde al 70-90% del totale (Alloway, 1995a), parametro che può non riflettere la reale biodisponibilità dell'elemento.

Per questo, almeno per i suoli agricoli, sarebbe necessario determinare contemporaneamente i tenori biodisponibili, tramite estrazione con agenti complessanti che simulano le condizioni geochimiche dell'apparato radicale.

In recepimento di queste esigenze può essere utile ricordare, come termine di confronto, la L.R. piemontese 42/2000, relativa ai limiti imposti per le concentrazioni di metalli nei suoli bonificati per uso agrario, sia in termini di tenore totale che di tenore biodisponibile. Questi sono:

Tabella 1.4 Limiti imposti per le concentrazioni di metalli nei suoli bonificati per uso agrario secondo la L. 42/2000 della Regione Piemonte

	Tenori medi in ppm					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Contenuto totale	5	150	150	375	500	-
Contenuto assimilabile	1	50	30	50	150	-

Un'altra importante legge italiana a tutela del suolo è il D.Lgs n. 99/1992 concernente la protezione dell'ambiente ed in particolare del suolo, in recepimento della direttiva comunitaria 86/278/CEE. Questa norma ha come obiettivo quello di disciplinare l'utilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura, in modo da evitare effetti nocivi sul suolo, sulla vegetazione, sugli animali e sull'uomo.

L'utilizzo dei fanghi di depurazione è consentito solo se le concentrazioni di metalli pesanti in essi presenti non superano i limiti di accettabilità stabiliti dalla normativa stessa (Cd 20 ppm; Ni 300 ppm; Pb 750 ppm; Cu 1000 ppm; Zn 2500 ppm) e soltanto su suoli le cui concentrazioni di metalli pesanti non superano i valori limite fissati dalla normativa stessa (Cd 1,5; Ni 75 ppm; Pb 100 ppm; Cu 100 ppm; Zn 300 ppm). Inoltre i fanghi possono essere applicati sui terreni purché questi presentino una capacità di scambio cationico superiore a 15 meq/100 g ed abbiano un pH compreso tra 6,0 e 7,5⁴. Viene inoltre precisato che il soggetto che richiede l'autorizzazione all'utilizzazione dei fanghi è tenuto ad effettuare analisi preventive dei terreni con i metodi conformi al riferimento normativo. Le analisi devono essere ripetute almeno ogni tre anni e devono essere effettuate presso laboratori pubblici (o laboratori privati in possesso di requisiti indicati nell'atto di indirizzo e coordinamento alle regioni adottato su proposta dei Ministri della sanità, dell'ambiente e dell'agricoltura e foreste⁵).

Questa direttiva è in fase di revisione a livello europeo, e si inquadra nell'elaborazione di una legge quadro sulla protezione del suolo (Thematic Strategy for Soil Protection) che ricalchi quella esistente sulla protezione delle acque (la cosiddetta Water Framework Directive).

A tal proposito, il Comitato Economico e Sociale (ESC) ha elaborato alcuni suggerimenti che comprendono la riduzione dei tenori in metalli pesanti nei fanghi destinati all'utilizzo agricolo, e la loro espressione in relazione al tenore in fosforo.

L'ESC sottolinea la necessità di approfondire le ricerche sulle interazioni metalli-suolo, in particolare per quegli elementi esclusi dalla direttiva precedente e che, negli ultimi anni, sono venuti alla ribalta (OJ C14, 16.1.2001, 141-150).

⁴ Fino a un massimo di 15 t/ha di sostanza secca nel triennio; in suoli il cui pH sia inferiore a 6 ma superiore a 5 e la CSC sia inferiore a 15 meq/100 g ma superiore a 8 meq/100 g, è consentito utilizzare i fanghi riducendo le dosi ammesse del 50% mentre, in presenza di suoli con pH superiore a 7,5, è consentito aumentare le dosi ammesse della stessa quantità

⁵ Attualmente Ministro per le politiche agricole e forestali



2

Il contenuto in metalli nei suoli agricoli della pianura lombarda

2.1 Introduzione

Considerato il crescente aumento delle concentrazioni di metalli pesanti nei suoli, è importante conoscere le dimensioni e l'intensità del fenomeno per poterlo contenere. In quest'ottica il progetto RAMET, attraverso l'analisi della diffusione, concentrazione e mobilità di metalli pesanti nei suoli agricoli lombardi, ha permesso di conoscere il contenuto di alcuni metalli pesanti della pianura lombarda, mediante l'analisi mirata di campioni di suolo preesistenti; in parallelo sono stati realizzati studi specifici in alcune aree della pianura significative per tipologia di uso del suolo e conduzione agronomica.

I dati ottenuti sono stati elaborati su base statistica, geostatistica e cartografica e integrati con informazioni geologiche, pedologiche, di uso del suolo e di pressioni su di esso esercitate, al fine di valutare l'incidenza di pratiche ormai consolidate e diffuse, quali l'utilizzo agronomico di effluenti d'allevamento, dei fanghi di depurazione urbana e dei prodotti fitosanitari (soprattutto in viticoltura) in termini di abbondanza e diffusione di metalli pesanti.

Le informazioni acquisite forniscono elementi di conoscenza utili per una programmazione e gestione mirata di tali attività e realizzano un quadro di conoscenze fruibile per l'attuazione delle politiche agricole ed ambientali europee e per l'elaborazione di metodologie nell'allestimento di reti di monitoraggio delle qualità dei suoli a fini ambientali. Il lavoro svolto costituisce dunque una preziosa fonte di informazioni impiegabile per migliorare la gestione delle problematiche ambientali di un sistema agricolo intensivo come quello lombardo. L'attività è stata realizzata attraverso le seguenti fasi:

- esecuzione di analisi mirate sui campioni della pedoteca ERSAF⁶ al fine di conoscere e rappresentare geograficamente il contenuto attuale di metalli (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn) nei suoli agricoli della pianura lombarda.
- sviluppo di approfondimenti attinenti a particolari tematiche; nello specifico sono stati valutati i fenomeni di accumulo e migrazione dei metalli in situazioni rappresentative di specifiche forme di gestione dei suoli, quali l'impiego agronomico dei fanghi di depurazione urbana, degli effluenti d'allevamento e l'utilizzo di prodotti fitosanitari.
- in Oltrepò Pavese stima dei fenomeni di accumulo e trasporto di metalli in aree soggette a viticoltura con riferimento a fenomeni di trasferimento verso le acque superficiali.

⁶ La pedoteca raccoglie materiale prelevato dagli orizzonti genetici dei profili pedologici realizzati a partire dagli anni '80 del secolo scorso; la scelta dei campioni da analizzare ha privilegiato quelli di età più recente, prelevati nel periodo 1998-2002

2.2 I metalli nei suoli agricoli della pianura lombarda

Il progetto prevedeva di analizzare circa mille campioni provenienti dall'orizzonte superficiale e altrettanti provenienti da un orizzonte profondo; in concreto, a causa della non sempre univoca identificazione dei campioni provenienti da diversi rilevamenti passati, non è stato talvolta possibile analizzare l'orizzonte profondo dello stesso profilo per il quale si disponeva di quello superficiale.

È importante ricordare che, mentre l'orizzonte superficiale corrisponde nella maggior parte dei casi all'orizzonte pedologico Ap, l'orizzonte profondo è stato selezionato in base alla profondità, di circa 1 m dal piano di campagna, e non presenta una connotazione pedologica definita a priori (si può trattare di un orizzonte B come, più frequentemente, di un C).

La scelta dei campioni è stata comunque effettuata in modo che la distribuzione territoriale risultasse per quanto possibile omogenea. È dunque possibile valutare separatamente i dati appartenenti all'orizzonte superficiale o a quello profondo per quanto riguarda alcune elaborazioni (analisi delle variabili, analisi della distribuzione), mentre sono stati utilizzati solo i campioni superficiale e profondo appartenenti al medesimo profilo per altre elaborazioni (in particolare il fattore di arricchimento superficiale). Questa scelta è stata necessaria al fine di evitare che le possibili differenze pedologiche dell'orizzonte profondo influenzassero le considerazioni relative agli eventuali apporti antropici.

Il set di dati è dunque composto da:

- 1456 campioni appartenenti all'orizzonte superficiale
- 981 campioni appartenenti all'orizzonte profondo
- 810 profili, per i quali è disponibile l'analisi del campione superficiale e del corrispondente campione profondo.

2.2.1 Analisi delle variabili

La statistica descrittiva dell'insieme di dati è riportata in Tab 2.1. I risultati ricadono negli intervalli di concentrazione dei suoli agrari mondiali presentati da Alloway (1995b) e da Bradl (2005). Inoltre, sono confrontabili con quelli pubblicati dall'Arpa Piemonte relativi ai suoli del territorio piemontese (ARPA Piemonte, 2004), con quelli presenti nel database nazionale dell'APAT CTN-TS (sebbene con questi, suddivisi per province, il confronto sia più difficile; APAT, 2003), e con gli altri dati relativi alla provincia di Pavia presenti in letteratura (Sacchi et al., 2006a; Cenci e Lodigiani, 2006).

Confrontando graficamente la media delle concentrazioni dei metalli pesanti nell'orizzonte superficiale con i dati relativi alla regione Piemonte (Fig. 2.1), si osserva una importante differenza relativa ai metalli Pb e Zn, le cui medie sono quasi il doppio di quelle piemontesi e dei valori più comunemente riportati in letteratura (Tab. 2.1), mentre il Cd risulta essere mediamente circa la metà. Purtroppo non sono disponibili i dati medi della concentrazione in manganese nei suoli piemontesi, che in Lombardia è circa la metà di quella media dei suoli mondiali.

Tabella 2.1 Analisi statistiche effettuate sui campioni analizzati⁷

Orizzonte superficiale	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Mn	Cd > 0
Conteggio	1456	1456	1456	1456	1456	1456	1064
Media	34,7	45,9	50	89,9	0,55	555	0,75
Errore standard	1,1	1,68	4,74	2,95	0,03	8,82	0,04
Mediana	24,4	28,9	31,6	77,4	0,2	514	0,4
Moda	19,4	20,4	22,8	104,8	0	424	0,2
Deviazione standard	41,9	64	180,7	112,6	1,24	336	1,4
Varianza campionaria	1755,3	4095,6	32660,2	12680,6	1,55	113226	1,96
Curtosi	95,14	176,96	710,4	268,58	550,96	26,78	457,33
Asimmetria	8,02	10,91	25,06	14,31	19,2	3,01	17,96
Intervallo	671,6	1221,6	5639,8	2721,2	37,69	4937	37,67
Minimo	0,4	0,4	0,2	6,8	0	2	0,02
Massimo	672	1222	5640	2728	37,69	4939	37,69
Livello di confidenza (95,0%)	2,15	3,29	9,29	5,79	0,06	17,3	0,08
Orizzonte profondo	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Mn	Cd > 0
Conteggio	981	981	981	981	981	981	807
Media	19,3	48,2	17,4	57,2	0,55	506	0,67
Errore standard	0,36	1,62	0,51	2,1	0,03	12,65	0,03
Mediana	17,4	33,8	15,1	51,2	0,2	418	0,37
Moda	18	19,8	0,2	32,2	0	248	0,2
Deviazione standard	11,4	50,9	16,1	64,4	0,84	396	0,89
Varianza campionaria	130,3	2589	257,6	4146,6	0,71	156983	0,79
Curtosi	4,6	41,63	83,75	311,65	13,8	12,5	12,02
Asimmetria	1,65	4,94	6,31	15,64	3,23	2,81	3,04
Intervallo	90,8	684	284,8	1473,4	7	3441	6,97
Minimo	2,4	2	0,2	3,6	0	14	0,03
Massimo	93,2	686	285	1477	7	3455	7
Livello di confidenza (95,0%)	0,72	3,19	1,0	4,03	0,05	24,82	0,06

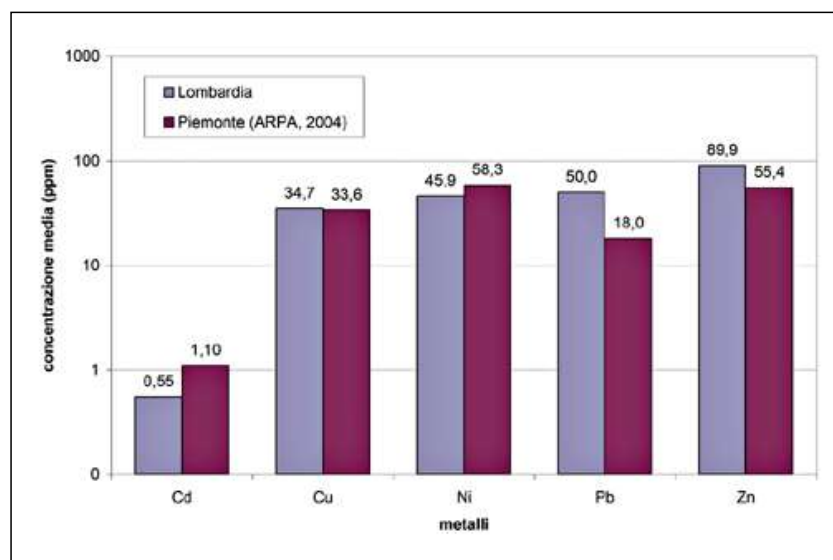


Fig. 2.1 Confronto tra le concentrazioni medie dei metalli pesanti nell'orizzonte superficiale dei suoli lombardi con i dati relativi alla regione Piemonte

⁷ Per quanto riguarda la colonna Cd > 0, si veda l'allegato 1B: Validazione dei dati

La concentrazione di metalli pesanti negli orizzonti superficiali è sempre più elevata e statisticamente più variabile di quella nell'orizzonte profondo (Tab. 2.1). Questa differenza si riflette anche nel numero di campioni sul totale che superano i limiti imposti dalle normative vigenti a livello nazionale, come evidenziato in Tab. 2.2.

Tabella 2.2 Numero e percentuale dei campioni le cui concentrazioni superano i limiti imposti dalle normative vigenti a livello nazionale

Campioni che superano i limiti fissati											
Orizzonte superficiale (n = 1456)		Cu		Ni		Pb		Zn		Cd	
		n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
DM 471/99	Uso Cat. A	37	2,5	72	5,0	75	5,2	64	4,4	53	3,6
DM 471/99	Uso Cat. B	2	0,1	3	0,2	3	0,2	2	0,1	1	0,1
DL 99/92	Distrib. fanghi depurazione	60	4,1	224	15,4	75	5,2	21	1,4	134	9,2
L.R. 42/2000	Uso agricolo (Piemonte)	25	1,7	37	2,5	7	0,5	10	0,7	5	0,3
Orizzonte profondo (n = 981)		Cu		Ni		Pb		Zn		Cd	
		n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
DM 471/99	Uso Cat. A	0	0,0	57	5,8	4	0,4	9	0,9	41	4,2
DM 471/99	Uso Cat. B	0	0,0	2	0,2	0	0,0	0	0,0	0	0,0
DL 99/92	Distrib. fanghi depurazione	0	0,0	155	15,8	4	0,4	4	0,4	100	10,2
L.R. 42/2000	Uso agricolo (Piemonte)	0	0,0	38	3,9	0	0,0	2	0,2	4	0,4

Per un uso del suolo di tipo residenziale o verde pubblico, nell'orizzonte superficiale, meno del 5% dei terreni superano i limiti imposti per ogni metallo, fuorché per il Pb, già segnalato come anomalo; nell'orizzonte profondo il Ni è il metallo che più facilmente supera detti limiti. Pochi risultano essere i siti non idonei per uso commerciale o industriale mentre sono numerosi quelli non idonei allo spandimento di fanghi di depurazione, in particolare per i tenori in Ni ed in Cd in entrambi gli orizzonti.

Infine, in Tab. 2.2 è stata riportata la normativa regionale piemontese (cfr. cap. 1.6), che fissa i limiti di concentrazione di metalli pesanti nei suoli bonificati destinati all'agricoltura, includendo quindi suoli agricoli non contemplati dalla normativa nazionale (D.M. 471/99). Anche secondo tale normativa il 2,5% dei campioni presenta qualche problema per il tenore in Ni.

Nel complesso, i risultati indicano una qualità dei suoli agricoli poco deteriorata per quanto riguarda la contaminazione da metalli, almeno in relazione ai limiti di legge vigenti.

2.2.2 Analisi della distribuzione statistica e territoriale

L'analisi della distribuzione è stata effettuata tramite l'elaborazione di istogrammi di frequenza. Quest'elaborazione permette di verificare la tipologia di distribuzione (normale, log-normale, ecc.) e selezionare i parametri statistici più idonei (media aritmetica, media geometrica, deviazione standard, ecc.) per individuare gli intervalli di concentrazione attesi per ogni metallo (Sinclair, 1996).

Sulla base della distribuzione statistica e dei limiti normativi precedentemente descritti, sono stati individuati, per ciascun metallo, intervalli di concentrazione adatti ad evidenziare le distribuzioni territoriali, utilizzati per realizzare, mediante utilizzo di software informativi geografici, le carte della distribuzione dei metalli. I risultati delle elaborazioni sono descritti di seguito, metallo per metallo.

CADMIO

L'istogramma di frequenza del Cd (Fig. 2.2) nell'orizzonte superficiale presenta due mode evidenti, una corrispondente ai valori pari a 0 ed una alla classe di valori 0,15-0,3 ppm. La coda positiva della seconda moda mostra inoltre massimi secondari in corrispondenza degli intervalli di classe 0,75-0,9 ppm, 1,35-1,5 ppm, 1,95-2,1 ppm. La presenza di questi massimi secondari è verosimilmente di origine analitica, determinata dalla scarsa sensibilità dello strumento inizialmente utilizzato per le analisi, che fornisce risultati discreti piuttosto che continui.

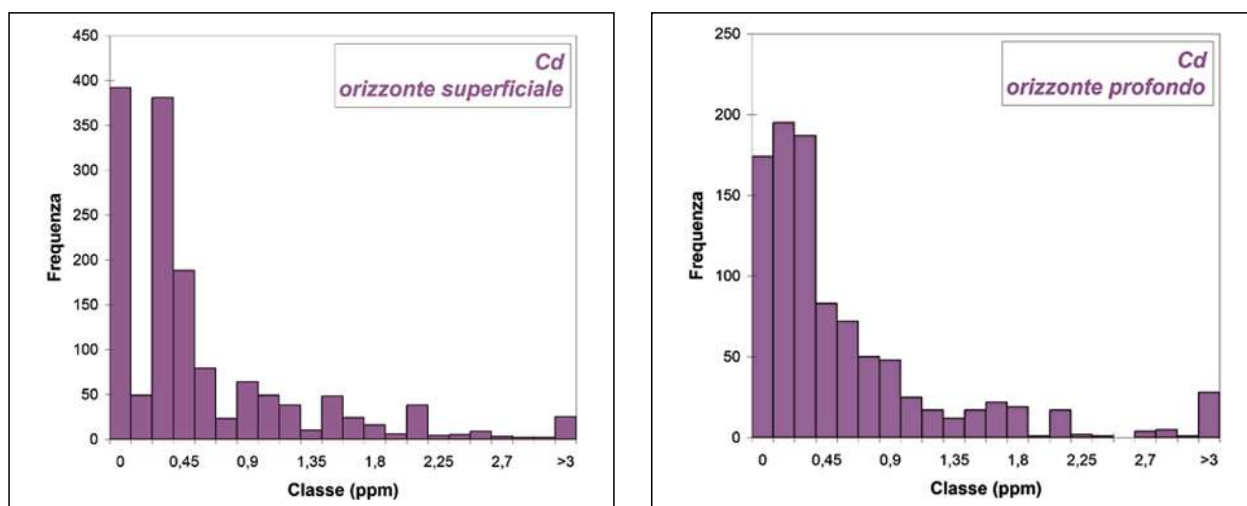


Fig.2.2 Istogrammi di frequenza del Cd

La presenza della prima moda nell'istogramma di frequenza è ampiamente discussa nell'allegato 1B: Validazione dei dati e corrisponde al limite strumentale di detezione del Cd. L'elevato numero di campioni appartenenti a questa classe non permette alcuna considerazione sull'andamento della curva di distribuzione dal lato dei valori bassi: si potrebbe trattare di una moda vera e propria così come di una coda nella distribuzione dei valori.

Questa osservazione è importante poiché i tenori in Cd dei suoli, sebbene rientrino nei valori comunemente osservati a scala mondiale, risultano essere di molto superiori al tenore medio delle rocce e della crosta continentale, e talvolta al di fuori dei limiti legislativi per lo spandimento dei fanghi di depurazione. Questa prima moda, qualora confermata, potrebbe dunque corrispondere a valori di Cd nei suoli di origine naturale, mentre la seconda moda potrebbe corrispondere a tenori più elevati di origine antropica.

L'ipotesi sembra suffragata dall'esame della curva di distribuzione del Cd negli orizzonti profondi, molto più spiccatamente log-normale, dove le due mode sono riunite in una sola.

La coda positiva della distribuzione non mostra in questo caso evidenti massimi secondari, anche perché i campioni dell'orizzonte profondo sono stati analizzati in prevalenza con strumenti più sensibili (Fig. B.2 in allegato 1).

La distribuzione territoriale del Cd nell'orizzonte superficiale e profondo è mostrata in Fig. 2.3. Gli intervalli selezionati per individuare le classi sono i seguenti:

- 0,35 ppm, la concentrazione media nei suoli (Kabata-Pendias e Pendias, 1984)
- 1,5 ppm, il valore limite nei suoli agricoli destinati all'utilizzazione di fanghi di depurazione (D.L. 99/92)
- 2 ppm, il valore limite per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (D.M. 471/99)
- 5 ppm, il valore limite per i suoli a uso residenziale o agricolo (L.R. 42/2000, Regione Piemonte)

Nell'orizzonte superficiale, a parte qualche punto sporadico a concentrazione elevata, le aree a tenori elevati di Cd ricadono nel settore di pianura delle province di Bergamo e Brescia, e nel settore di pianura a nord di Mantova.

L'orizzonte profondo ripropone circa la medesima distribuzione delle concentrazioni anomale elevate.

Il numero di campioni a concentrazioni elevate è inaspettatamente maggiore nell'orizzonte profondo, come indicato anche dalla percentuale di campioni che superano i limiti di legge (Tab. 2.2).

Questa osservazione sembrerebbe far propendere per una duplice origine del Cd nei suoli, antropica e naturale.

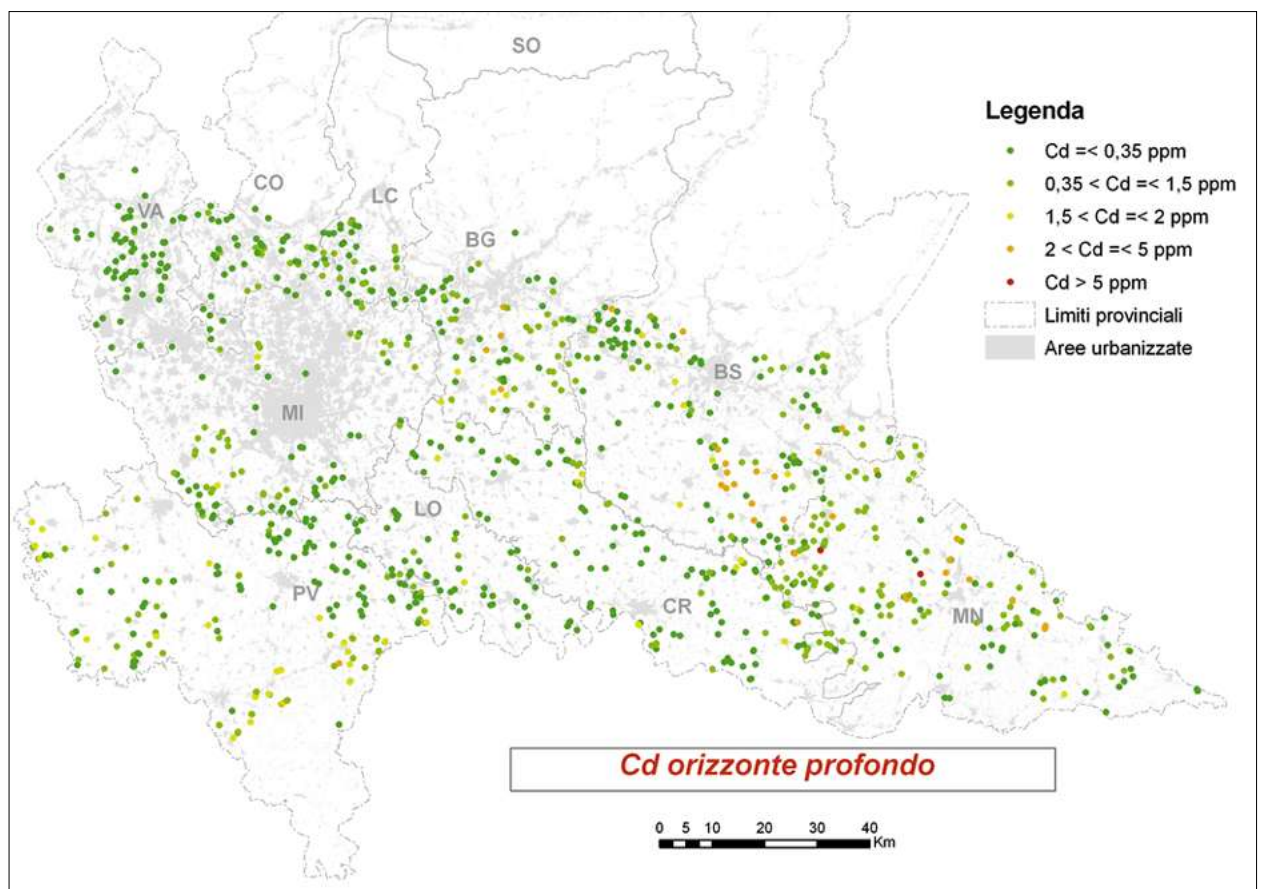
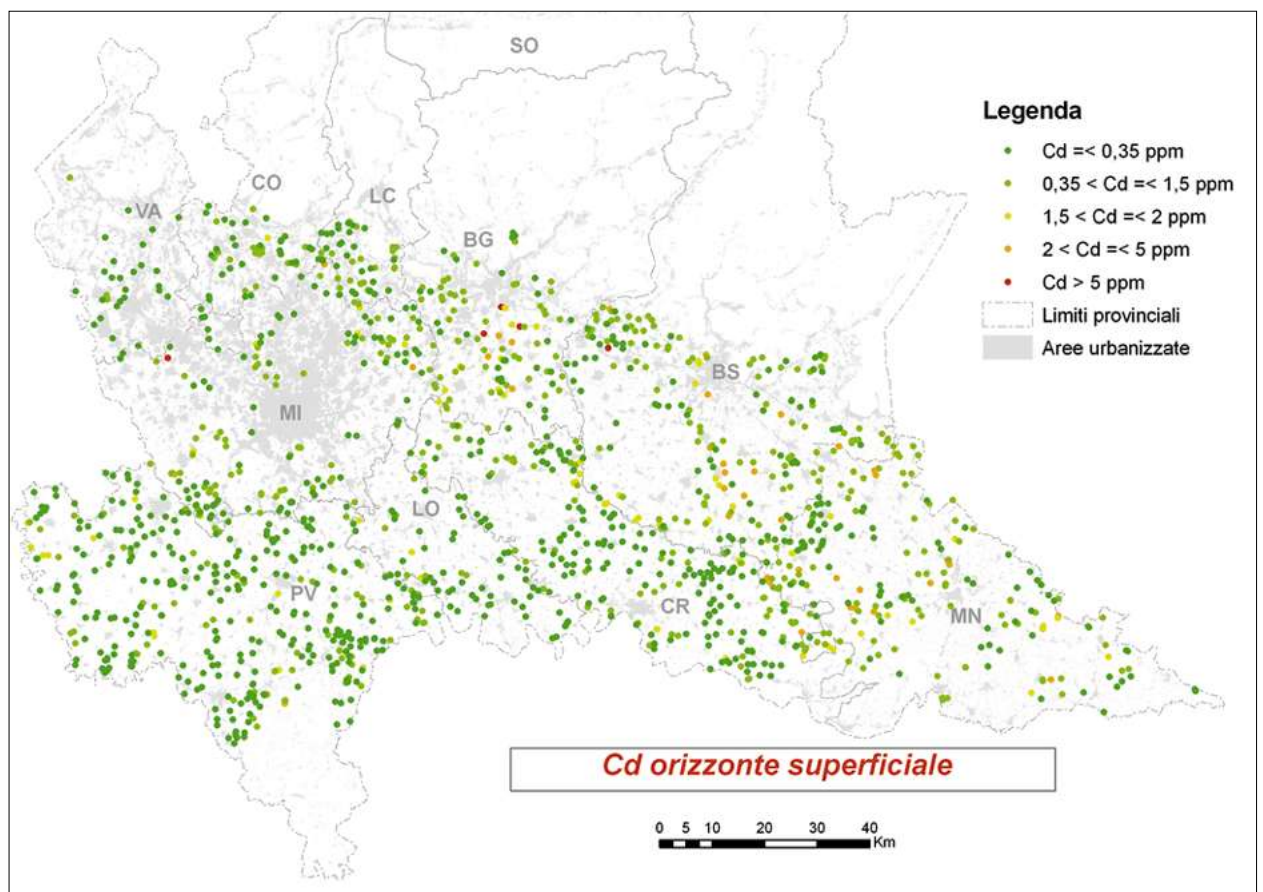


Fig. 2.3 Distribuzione territoriale del Cd

RAME L'istogramma di frequenza del rame (Fig. 2.4) nell'orizzonte superficiale presenta un'evidente distribuzione di tipo log-normale, con media geometrica di circa 27 ppm. La maggior parte dei dati rientra quindi nei valori naturali, considerando la concentrazione media della crosta continentale pari a 25 ppm e la concentrazione media delle arenarie pari a 30 ppm; valori fino a circa 90 ppm possono ancora avere un'origine naturale nel caso di suoli derivati da rocce basiche (Tab. 1.2). Valori sicuramente anomali sono quelli che superano il limite di 120 ppm imposto dalla normativa (D.M. 471 del 25/10/1999) per terreni ad uso residenziale, e risultano essere 37 (Tab. 2.2). L'istogramma del rame nell'orizzonte profondo mostra anch'esso un andamento log-normale, con una media geometrica di circa 17 ppm, ampiamente all'interno dei valori naturali, ed al di sotto delle concentrazioni attese per i suoli (circa 30 ppm).

Il confronto tra i due istogrammi mostra come le concentrazioni più elevate siano meglio rappresentate nell'orizzonte superficiale, osservazione che fa propendere per un arricchimento di origine antropica. Questa ipotesi sembra confermata anche dalla distribuzione territoriale del Cu (Fig. 2.5).

La suddivisione in intervalli mantiene come riferimenti:

- 30 ppm, la concentrazione media nei suoli (Kabata-Pendias e Pendias, 1984)
- 90 ppm, il contenuto massimo presente nei litotipi della crosta terrestre (Facchinelli et al., 2001)
- 120 ppm, il valore limite per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (D.M. 471/99)

Nell'orizzonte superficiale, i tenori anomali si rinvenivano nel settore orientale dell'Oltrepò Pavese, nella provincia di Milano, nell'area pedemontana compresa tra Bergamo e Brescia e, sporadicamente nella provincia di Mantova. La carta della distribuzione del rame nell'orizzonte profondo non evidenzia tenori superiori ai limiti di legge e tutti i tenori misurati sono giustificabili come naturali o debolmente influenzati dall'attività antropica.

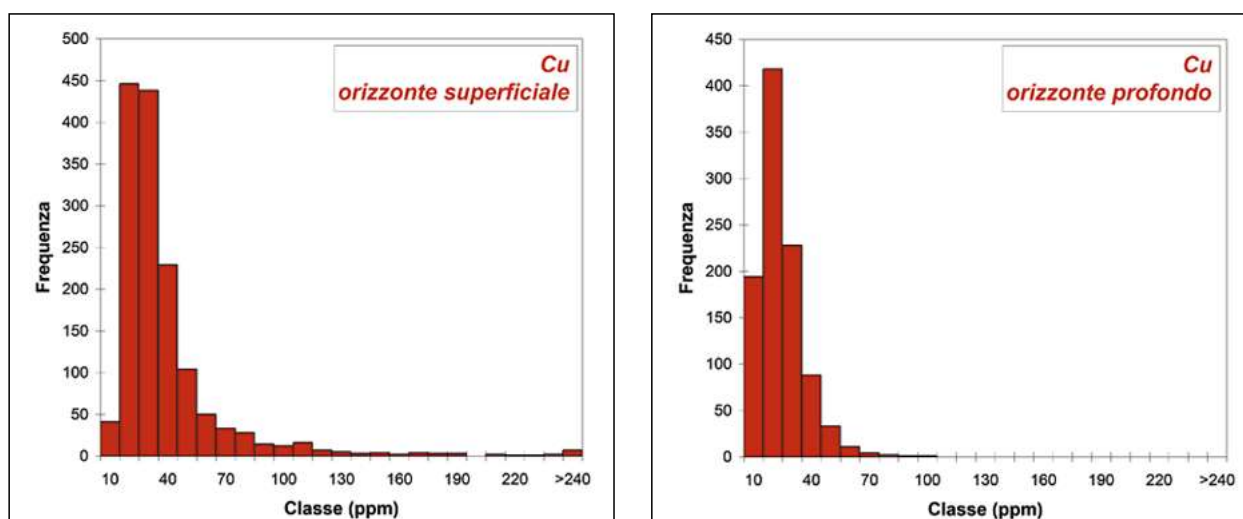


Fig. 2.4 Iistogrammi di frequenza del Cu

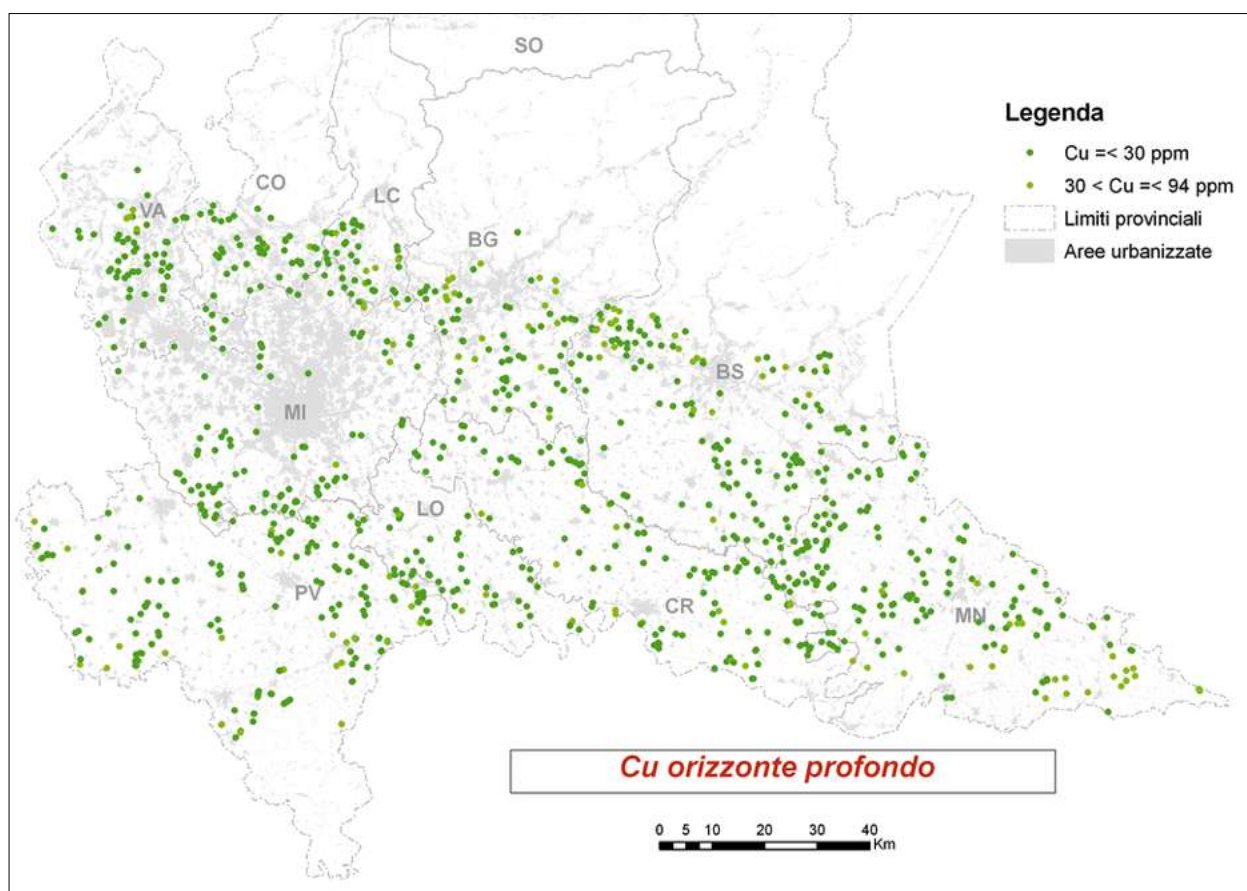
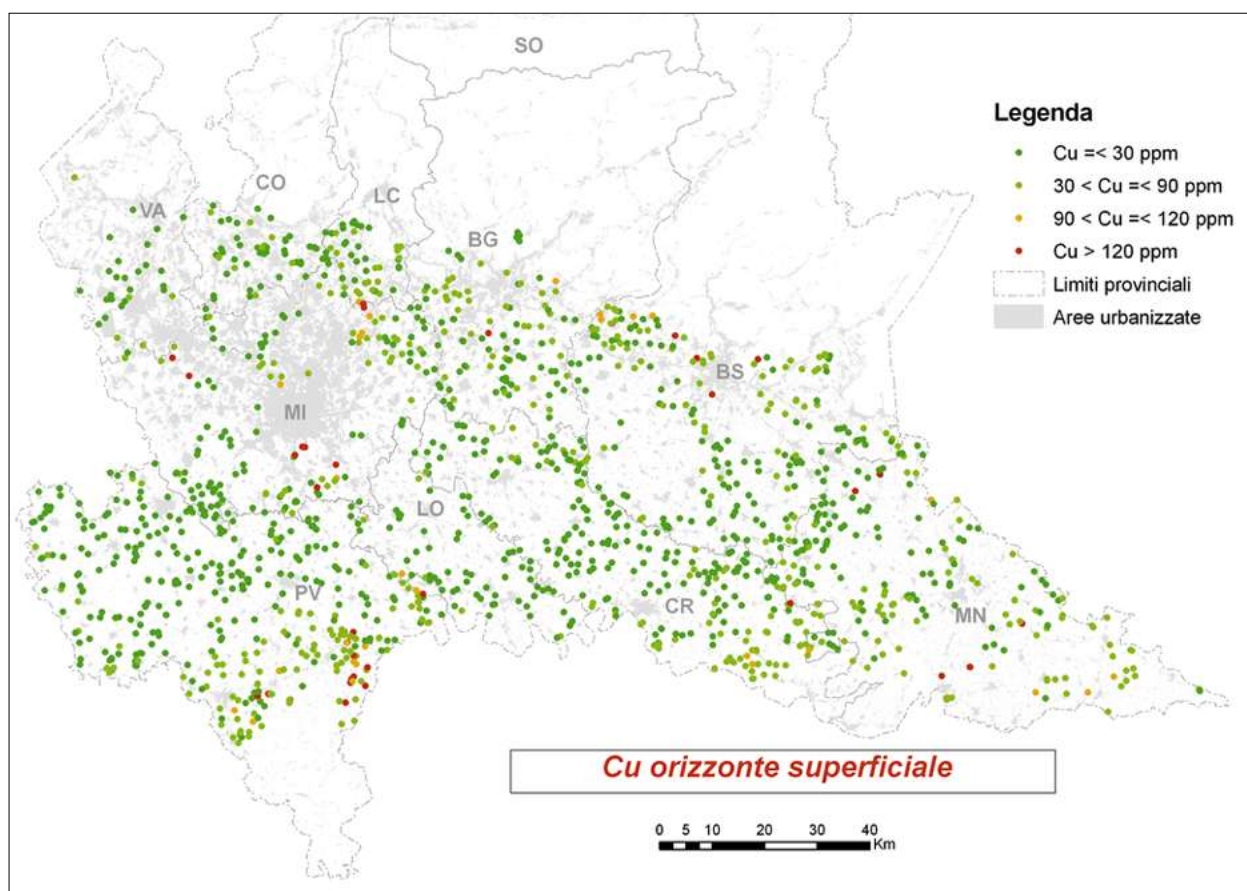


Fig. 2.5 Distribuzione territoriale del Cu

NICHEL Il nichel (Fig. 2.6) presenta una distribuzione di tipo log-normale con media geometrica (circa 33 ppm) inferiore alla media crostale (56 ppm) e moda tra i 20 ed i 30 ppm. Si osserva un debole massimo secondario per valori compresi tra 100 e 110 ppm. Anche se la media geometrica è inferiore a quella crostale, vi sono 72 campioni che superano il limite di 120 ppm imposto dal D.M. 471/99, arrivando ad un massimo di concentrazione superiore a 1200 ppm. Valori così alti non sono necessariamente anomali, poiché il tenore medio in rocce basiche può arrivare a 148 ppm, e in rocce ultrabasiche può arrivare fino a 2000 ppm (Tab. 1.2).

L'istogramma relativo all'orizzonte profondo è molto simile al precedente: andamento log-normale con media geometrica di circa 35 ppm con la maggior parte dei campioni entro il campo di valori medi dei vari litotipi terrestri.

Le classi di concentrazioni elevate sembrano essere maggiormente distribuite nell'orizzonte profondo, come indicato anche dalle carte di distribuzione territoriale (Fig. 2.7), le quali utilizzano come riferimento i seguenti valori:

- 50 ppm, la concentrazione media nei suoli (Kabata-Pendias e Pendias, 1984)
- 120 ppm, il valore limite per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (D.M. 471/99)
- 150 ppm, il valore limite per i suoli a uso residenziale o agricolo (L.R. 42/2000, Regione Piemonte).

Le concentrazioni più elevate nell'orizzonte superficiale sono distribuite lungo il margine appenninico e il corso del fiume Po, nel settore meridionale della regione Lombardia. Qualche tenore al di sopra dei limiti di legge si rinviene anche nella provincia di Bergamo ed a nord di Mantova. La distribuzione nell'orizzonte profondo è molto simile, anche se tenori elevati si osservano in settori di pianura più settentrionali (Lomellina, margine alpino). Queste considerazioni fanno propendere per una origine eminentemente naturale di questo metallo nei suoli.

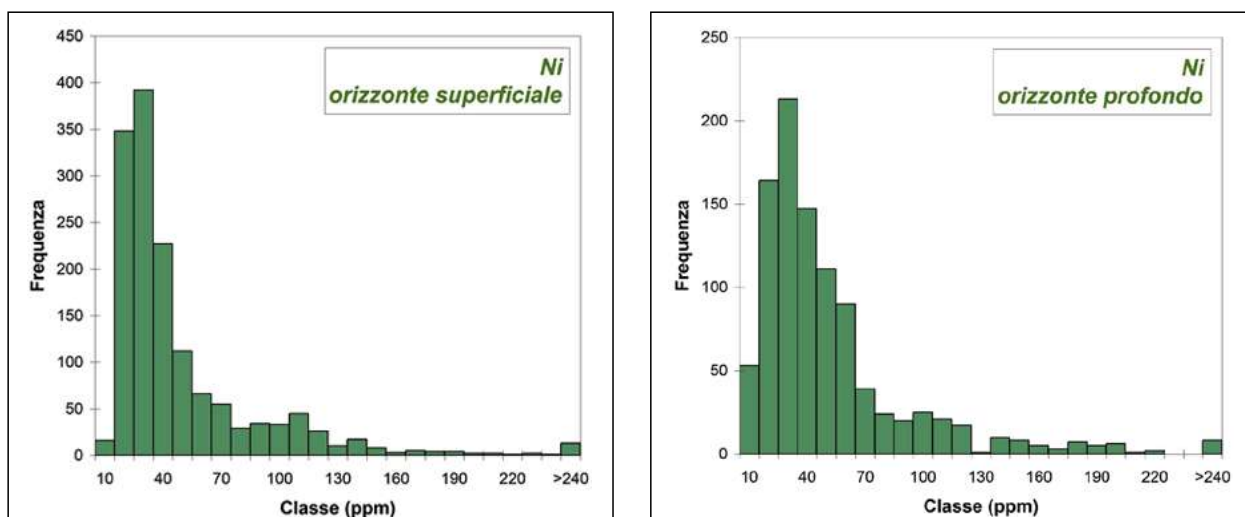


Fig. 2.6 Iistogrammi di frequenza del Ni

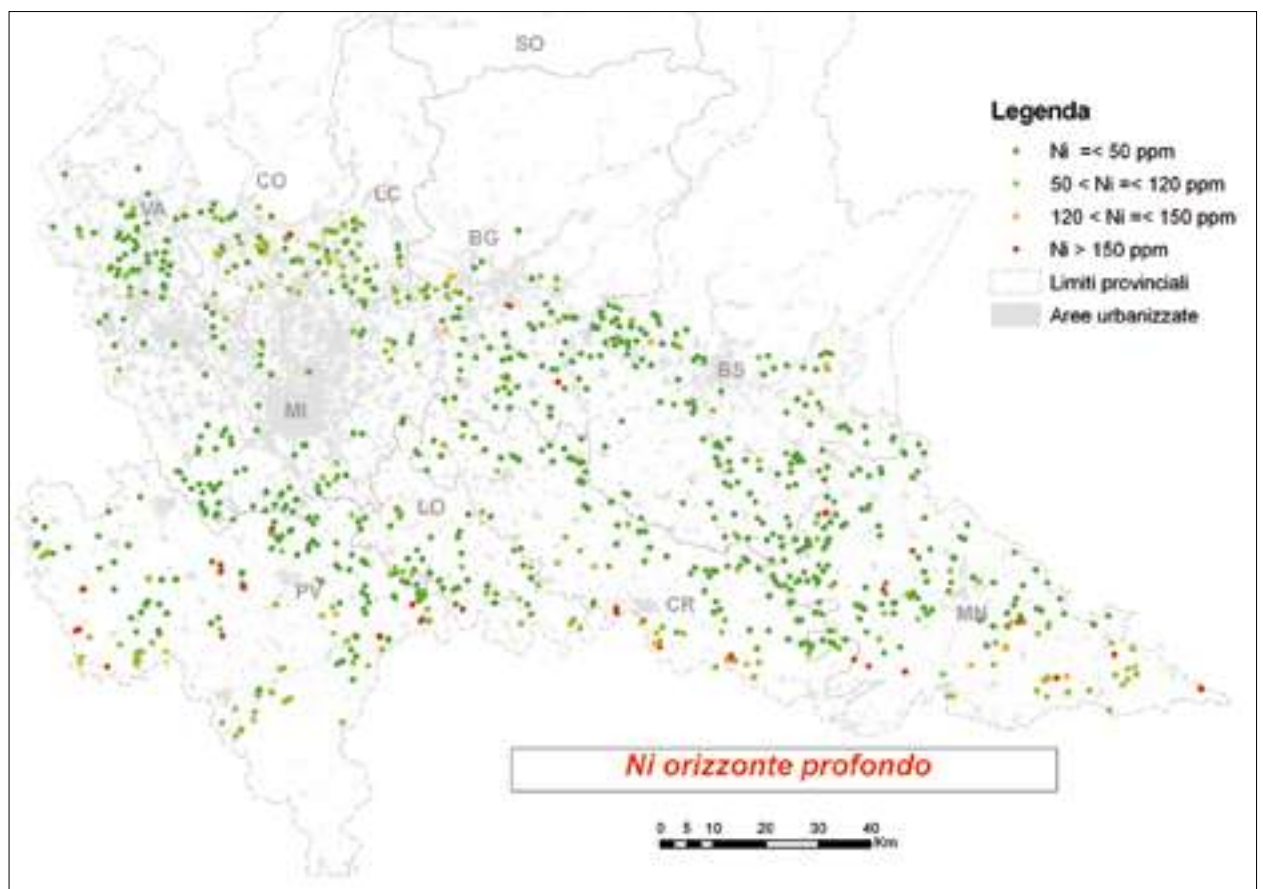
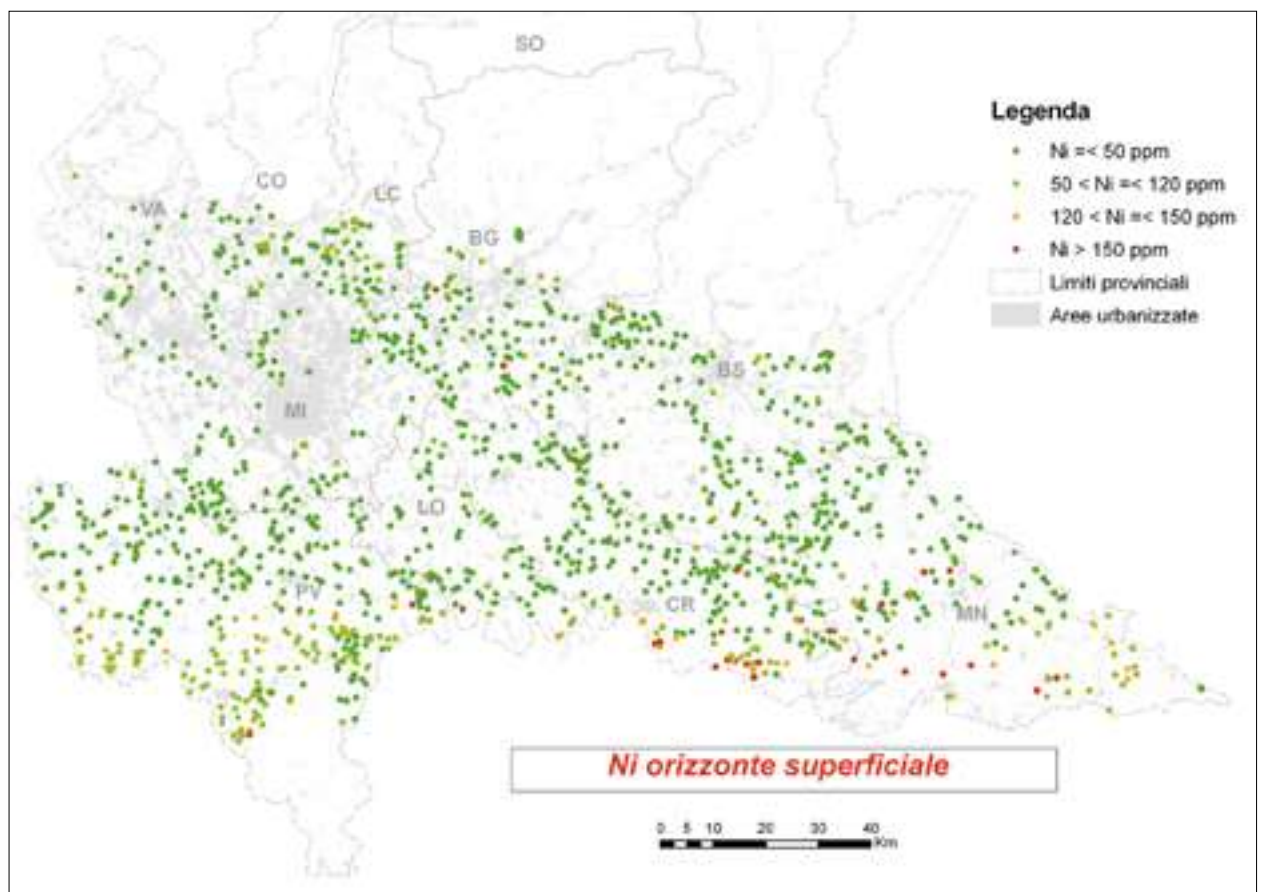


Fig. 2.7 Distribuzione territoriale del Ni

PIOMBO L'istogramma di frequenza del piombo (Fig. 2.8) nell'orizzonte superficiale è di tipo log-normale, con una media geometrica di circa 33 ppm, marcatamente più elevata della concentrazione media della crosta continentale e superiore all'intervallo di concentrazione tipico dei suoli di ambiente rurale (Tab. 1.1).

Questo valore è invece confrontabile con la concentrazione media nei suoli secondo Kabata-Pendias e Pendias (1994) pari a 35 ppm.

Numerosi sono i campioni che presentano valori superiori a 100 ppm, limite fissato dalla normativa italiana per uso residenziale e verde pubblico.

L'istogramma relativo all'orizzonte profondo ha anch'esso andamento log-normale, con una media geometrica di circa 12,5 ppm, in linea con la composizione media della crosta continentale. Solo quattro campioni su 981 superano i limiti di legge.

La carta della distribuzione territoriale del piombo nello strato superficiale (Fig. 2.9) è stata elaborata tenendo come riferimento la succitata concentrazione media dei suoli ed il limite di legge di 100 ppm.

I valori superiori alla media sono tutti ubicati nel settore settentrionale della regione Lombardia, così come quasi tutti i valori superiori ai limiti di legge.

Nell'orizzonte profondo invece i tenori anomali sono pochissimi ed i quattro campioni superiori ai limiti di legge sono distribuiti in modo casuale in tutta la pianura.

Queste considerazioni fanno preferire un'origine principalmente antropica di questo metallo nei suoli.

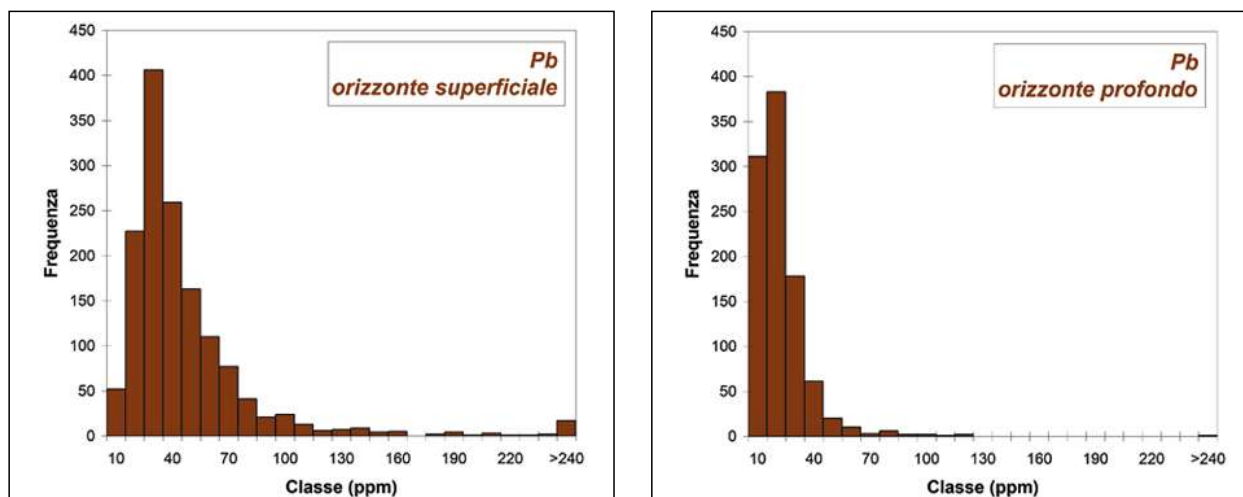


Fig. 2.8 Istogrammi di frequenza del Pb

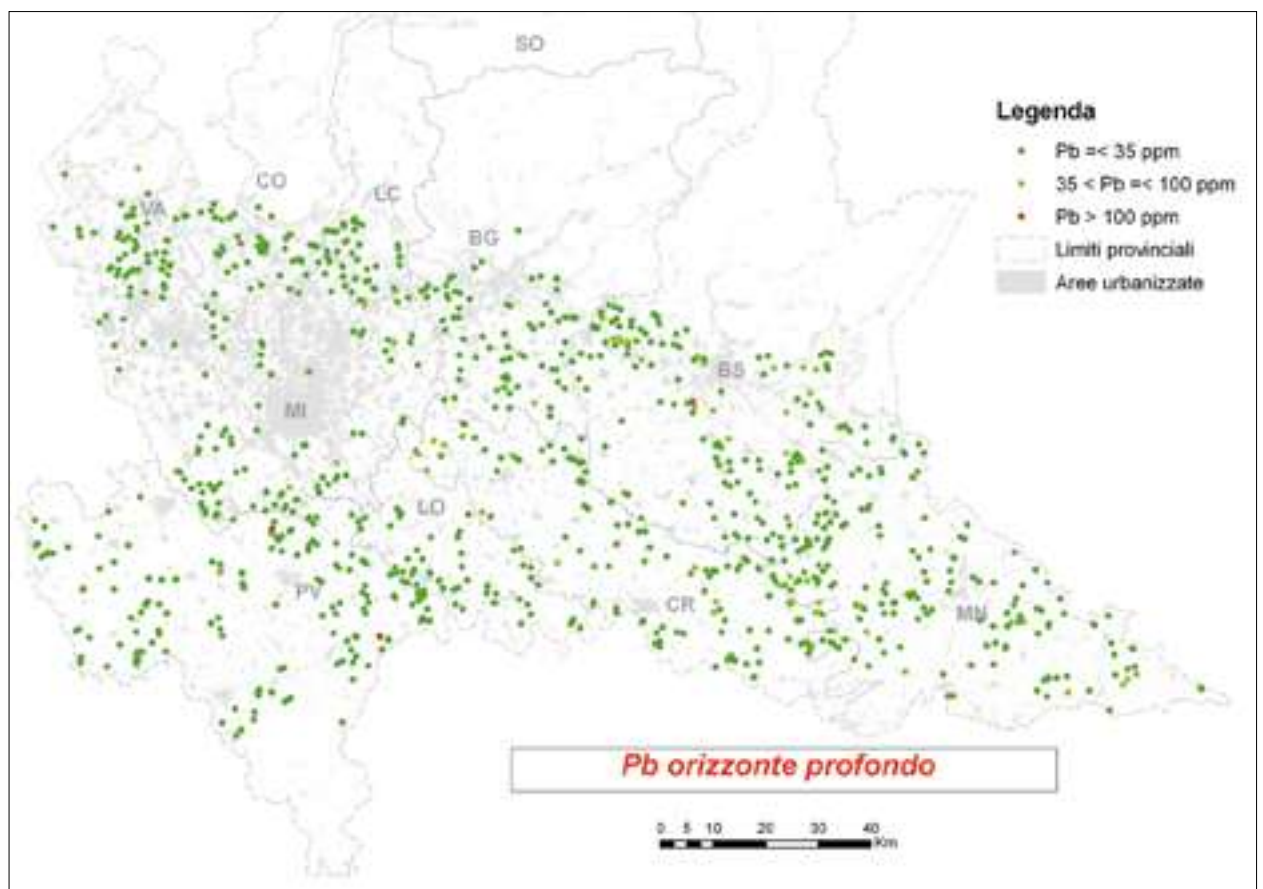
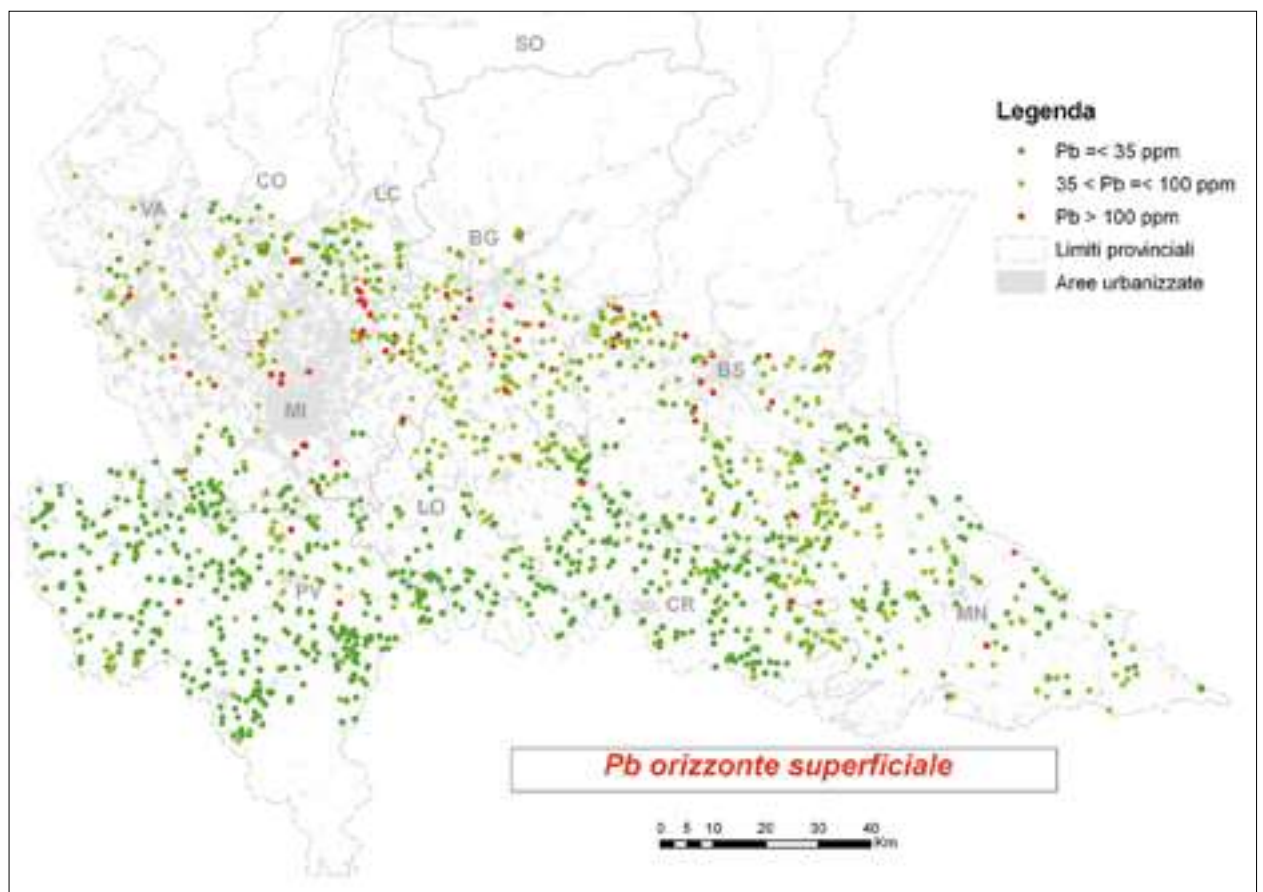


Fig. 2.9 Distribuzione territoriale del Pb

ZINCO Lo zinco (Fig.2.10) presenta una distribuzione nell'orizzonte superficiale di tipo non chiaramente definibile, anche se la presenza di una non marcata coda positiva dei dati può far propendere per una distribuzione log-normale. La media geometrica (76,6 ppm) è leggermente più elevata della media crostale (65 ppm), ma, poiché il metallo è abbastanza differenziato nei diversi litotipi, questo può essere dovuto alla presenza nei suoli esaminati di frammenti di rocce ultrabasiche o di argille, entrambi a tenore medio di circa 100 ppm. L'istogramma relativo all'orizzonte profondo ha una distribuzione simile, ma spostata verso concentrazioni più basse: la media geometrica è di poco superiore ai 47 ppm. Il confronto tra i due set di dati indicherebbe dunque un'origine duplice di questo metallo, naturale ed antropica. Questa ipotesi sembra confermata dalla quasi totale assenza di campioni che superano il limite legislativo del D.M. 471/99 per uso residenziale e verde pubblico (150 ppm) nell'orizzonte profondo. Le carte relative alla distribuzione territoriale di questo metallo (Fig. 2.11) sono state elaborate utilizzando i seguenti valori di riferimento:

- 50 ppm, il valore di concentrazione massimo per arenarie e rocce carbonatiche (Facchinelli et al., 2001)
- 100 ppm, il valore di concentrazione massimo di altri litotipi (Facchinelli et al., 2001)
- 150 ppm, il valore limite per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (D.M. 471/99)
- 300 ppm, il valore limite nei suoli agricoli destinati all'utilizzazione di fanghi di depurazione (D.L. 99/92)

La carta relativa all'orizzonte superficiale è molto simile a quella della distribuzione del rame: si osservano concentrazioni molto elevate nell'area a sud di Milano e nella porzione di territorio compreso tra Bergamo e Brescia.

Anche il margine meridionale della pianura risulta mediamente arricchito.

Le concentrazioni osservate nell'orizzonte profondo sono inferiori anche se perdurano le anomalie di composizione prossime ai centri urbani di Milano, Bergamo e Brescia.

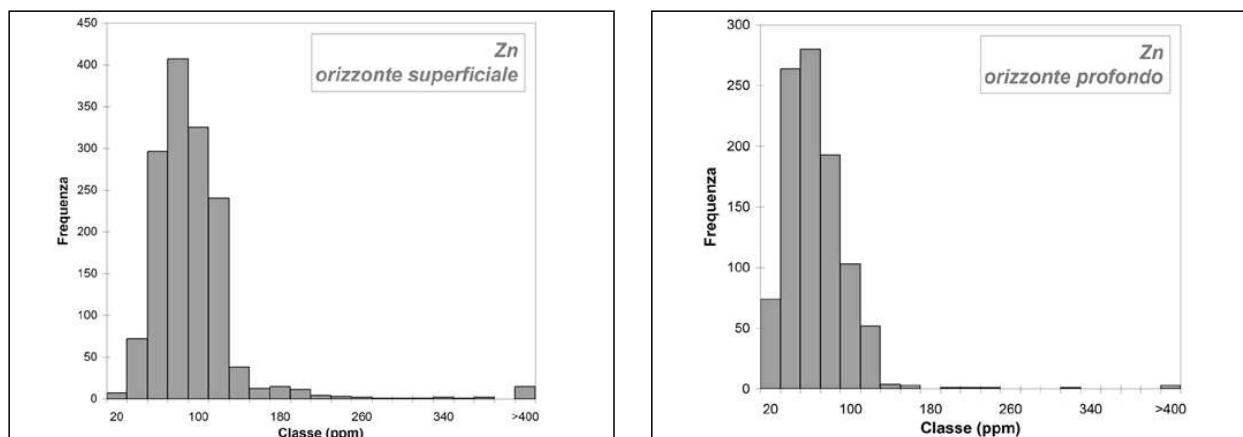


Fig. 2.10 Iistogrammi di frequenza dello Zn

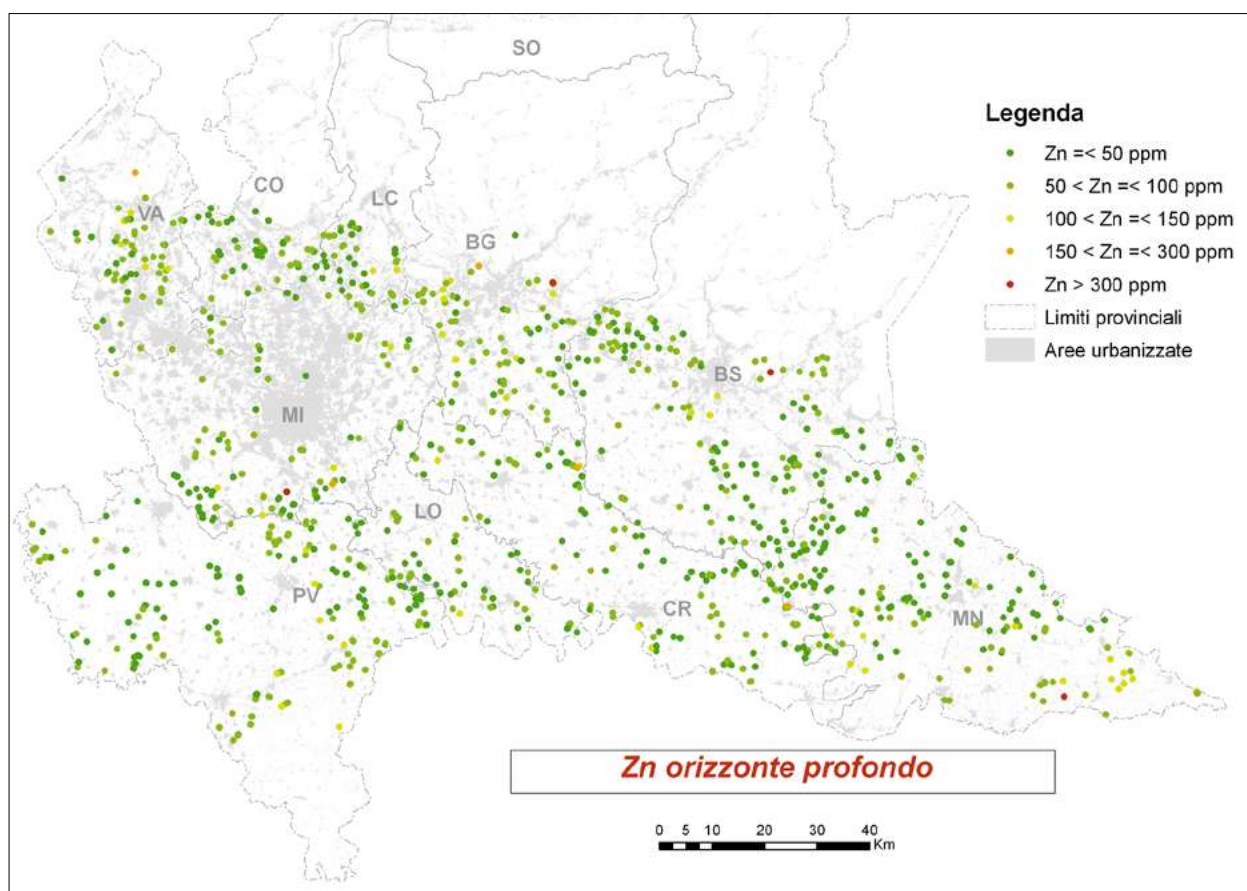
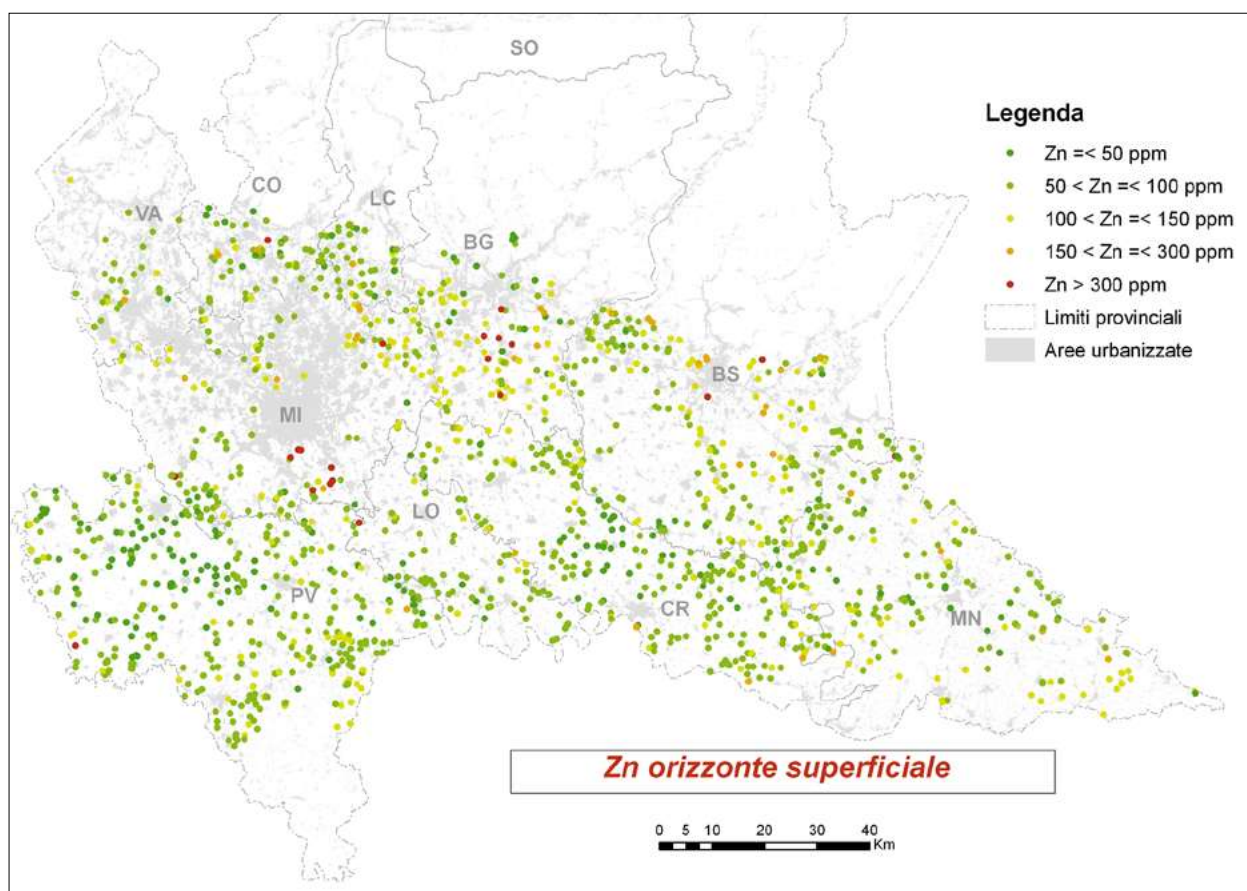


Fig. 2.11 Distribuzione territoriale dello Zn

MANGANESE

La distribuzione di frequenza del manganese (Fig. 2.12) è, per entrambi gli orizzonti, di tipo log-normale. L'orizzonte superficiale mostra una moda tra 400 e 600 ppm, ed una media geometrica di 465 ppm ben giustificabile con le concentrazioni naturali dei diversi litotipi.

L'orizzonte profondo presenta una moda tra 200 e 300 ppm, ed una media geometrica di circa 400 ppm, non dissimile da quella dell'orizzonte superficiale. Entrambi gli orizzonti hanno concentrazioni medie molto inferiori a quelle attese nei suoli. Bisogna peraltro ricordare che la pianura lombarda, almeno nel settore occidentale a nord del fiume Po, è costituita da sedimenti che hanno una granulometria prevalentemente sabbiosa e una mineralogia quarzoso-feldspatica. È quindi giustificabile su base naturale anche questo "deficit" di manganese.

I valori utilizzati per stabilire i limiti delle classi di concentrazione per le carte di distribuzione territoriale (Fig. 2.13) sono i seguenti:

- 400 ppm, il valore di concentrazione massimo per le arenarie ed i graniti, nonché valore minimo per gli altri litotipi (Facchinelli et al., 2001)
- 1000 ppm, la concentrazione media nei suoli (Kabata-Pendias e Pendias, 1984)
- 1500 ppm, il valore soglia di criticità nei suoli (Kabata-Pendias e Pendias, 1984)

Le carte della distribuzione territoriale del Mn sono sostanzialmente identiche tra orizzonte superficiale e profondo. I valori più alti (superiori ai 1000 ppm) in manganese sono concentrati ai margini della pianura, sia nel settore pedealpino che in quello pedeappenninico. Nell'orizzonte superficiale risaltano le concentrazioni molto basse della Lomellina, mentre in quello profondo le concentrazioni sono uniformemente basse in tutta la fascia centrale della pianura

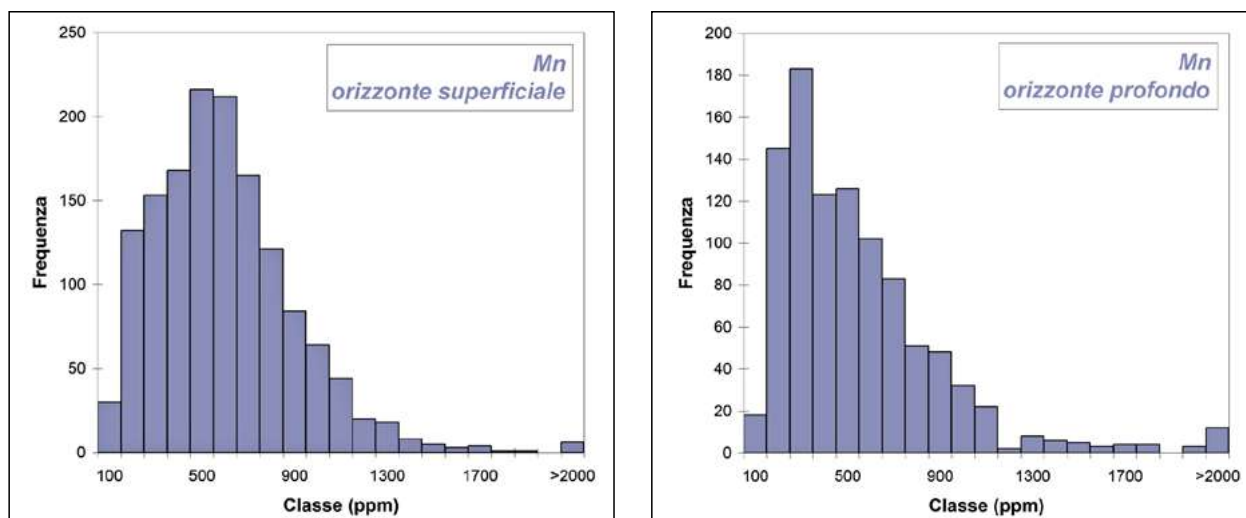


Fig. 2.12 Istogrammi di frequenza del Mn

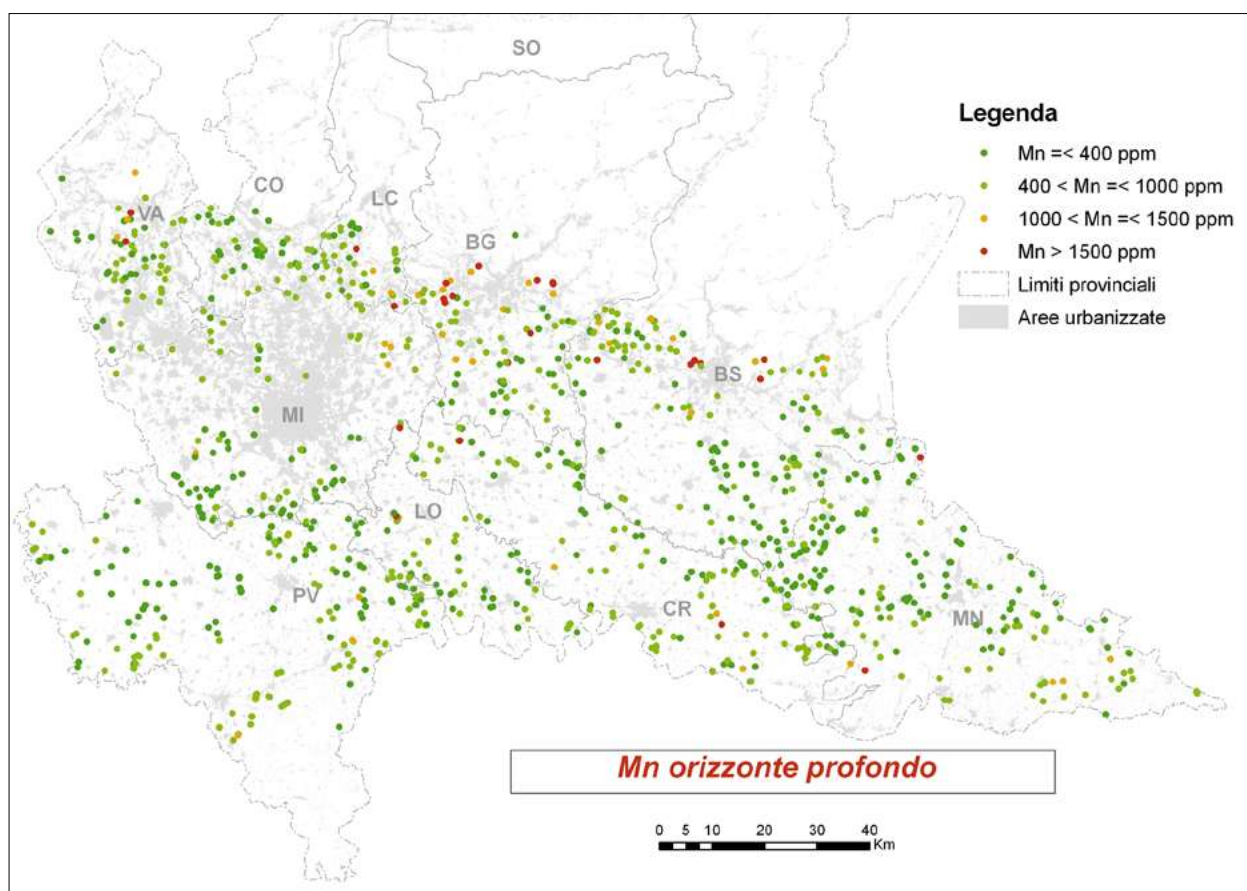
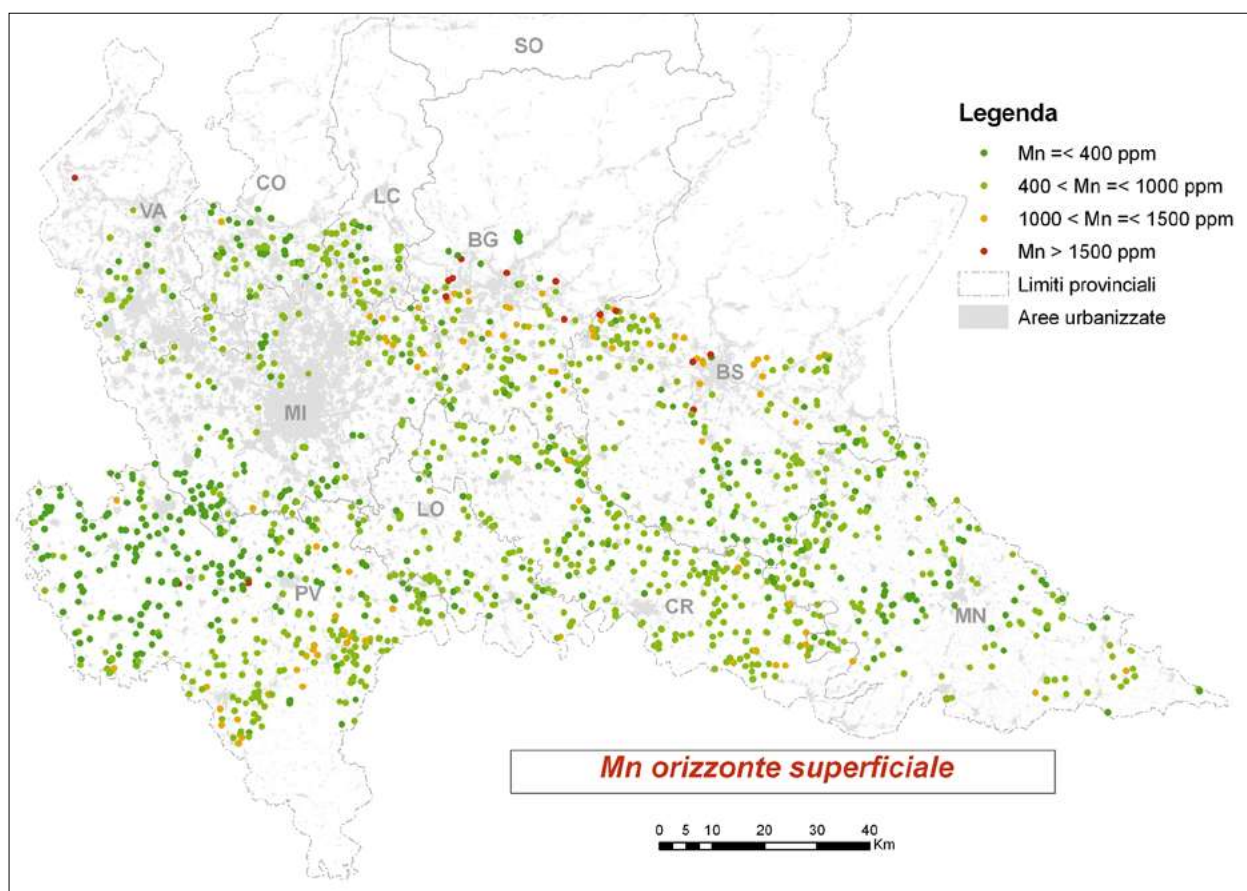


Fig. 2.13 Distribuzione territoriale del Mn

2.2.3 Concentrazioni di fondo attuali ("baseline concentrations")

Sulla base di quanto esposto sopra, in particolare sulla tipologia della curva di distribuzione dei dati, è possibile definire, per ogni metallo, gli intervalli di concentrazione attesi nei suoli agricoli della pianura lombarda (Tab. 2.3), corrispondenti alle concentrazioni di fondo attuali dei suoli ("baseline concentrations"). Questi sono stati calcolati sulla base della media geometrica e della deviazione standard geometrica, preferite da alcuni autori ai corrispondenti aritmetici poiché consentono di evitare le distorsioni causate dalla presenza di campioni ad alta concentrazione, nonché intervalli attesi con termini negativi, dallo scarso significato geochimico (Chen et al., 1999). L'intervallo a 2σ , in caso di distribuzione log-normale perfetta, rappresenta il 95% dei campioni provenienti dall'area indagata (Gough et al., 1994; Chen et al., 1999). Se questa scelta può apparire discutibile per quegli elementi che hanno una distribuzione più prossima a quella normale, in particolare lo zinco, è d'obbligo notare che gli intervalli di concentrazione attesi calcolati con questo metodo sono molto più aderenti alla reale distribuzione dei dati (per lo zinco superficiale, il 95,7% dei campioni cade nell'intervallo dei 2σ ; nell'orizzonte profondo il 95,5%).

Tabella 2.3 Concentrazioni di fondo ("baseline concentrations") dei metalli considerati (ppm)

Orizzonte superficiale	Media geometrica	Deviazione standard geometrica	1 σ	2 σ	3 σ
Cd ($\neq 0$)	0,46	2,51	0,18-1,16	0,07-2,91	0,03-7,29
Cu	26,7	1,91	14,0-51,0	7,34-97,3	3,85-185
Ni	33,2	2,06	16,1-68,6	7,81-141	3,79-292
Pb	32,8	2,17	15,2-71,2	7,00-154	3,23-334
Zn	76,6	1,6	47,8-123	29,8-197	18,6-316
Mn	465	1,9	244-884	128-1682	67,4-3201
Orizzonte profondo	Media geometrica	Deviazione standard geometrica	1 σ	2 σ	3 σ
Cd ($\neq 0$)	0,37	2,91	0,13-1,08	0,04-3,14	0,01-9,13
Cu	16,4	1,78	9,24-29,3	5,19-52,2	2,91-92,9
Ni	35	2,18	16,0-76,2	7,36-166	3,38-362
Pb	12,5	2,61	4,79-32,6	1,84-84,9	0,70-221
Zn	47,4	1,82	26,0-86,2	14,3-157	7,85-286
Mn	400	2	200-798	100-1592	50-3179

2.2.4 Fattore di arricchimento superficiale (TEF)

Il fattore di arricchimento superficiale, inteso come rapporto tra la concentrazione dello strato superficiale e dello strato profondo, è stato calcolato per gli 810 profili per i quali erano disponibili entrambi i dati. La distribuzione territoriale di questi profili è pressoché omogenea, e si possono dunque escludere effetti relativi all'utilizzo di un set di dati più ristretto. L'arricchimento superficiale, sebbene si sviluppi anche a causa dei processi pedogenetici naturali, raramente supera il valore di 2 o 3, in assenza di un cospicuo apporto antropico dalla superficie. Questo parametro può quindi risultare utile per individuare la consistenza della contaminazione. I fattori di arricchimento superficiale medi

dei diversi metalli sono inferiori a 2 per Ni, Cd e Mn; valgono rispettivamente 2,17 e 2,23 per Cu e Zn. Il valore sicuramente più preoccupante, come abbiamo già avuto modo di far notare, è quello relativo al piombo, che mostra un arricchimento superficiale medio di ben 7,89.

Le carte di distribuzione territoriale del fattore di arricchimento per i diversi metalli, (Fig. 2.14), sono state elaborate suddividendo i valori di TEF secondo le seguenti soglie:

- TEF inferiore o uguale a 1, corrispondente a profili arricchiti in profondità o non differenziati, indicanti generalmente un'origine litogenica del metallo
- TEF compreso tra 1 e 3, corrispondente ad un arricchimento superficiale pedogenetico con eventuale contributo antropico
- TEF superiore a 3 (ulteriormente distinto in due classi), corrispondente ad un consistente apporto superficiale verosimilmente di origine antropica.

Sebbene ogni metallo abbia un comportamento differente, si osserva una generale corrispondenza delle aree dove si osservano valori di TEF elevati per tutti i metalli. Queste sono la zona a sud di Milano, il territorio compreso tra le città di Bergamo e Brescia, e la porzione di pianura compresa tra Brescia, Cremona e Mantova. Queste aree risultano dunque quelle dove si registrano i maggiori apporti antropici, che verranno discussi in seguito.

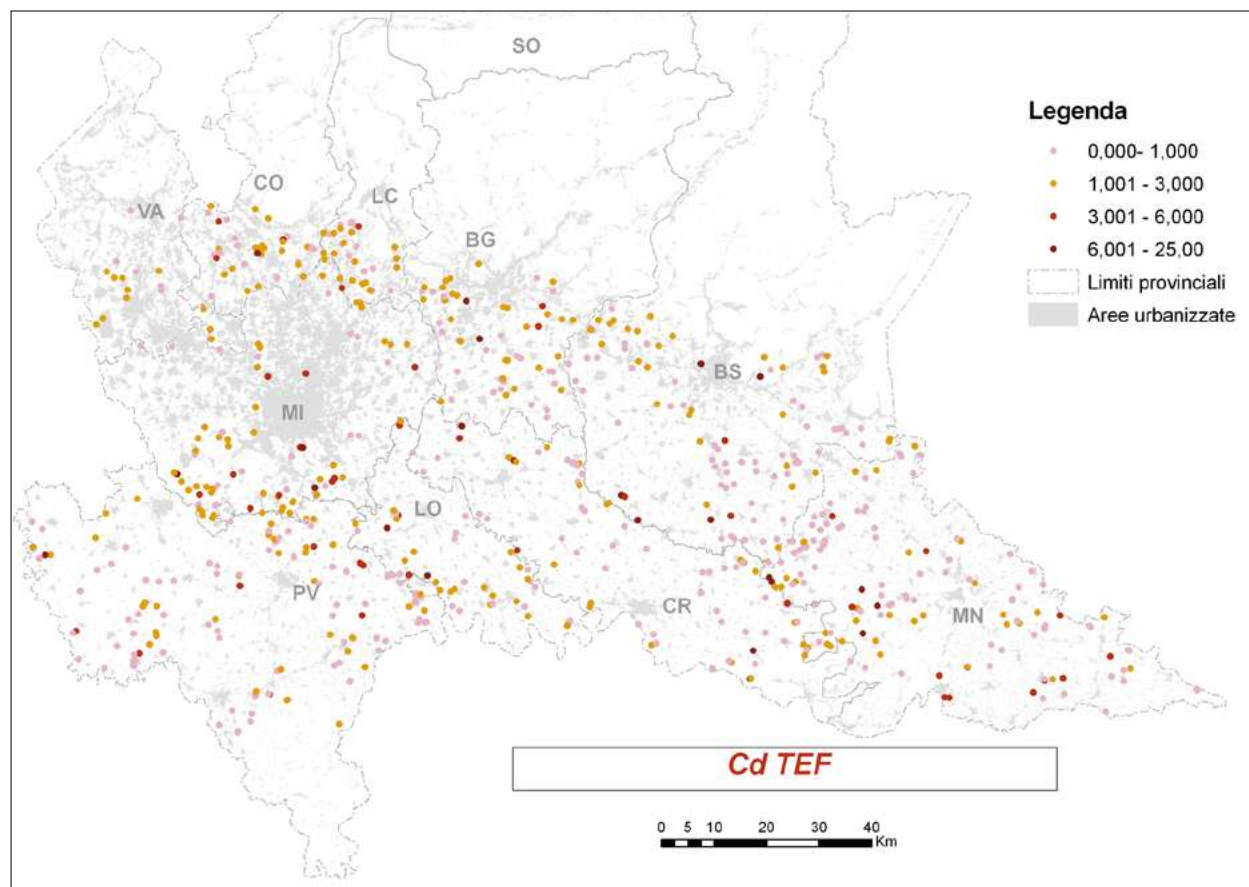


Fig. 2.14 Distribuzione territoriale del fattore di arricchimento per Cd

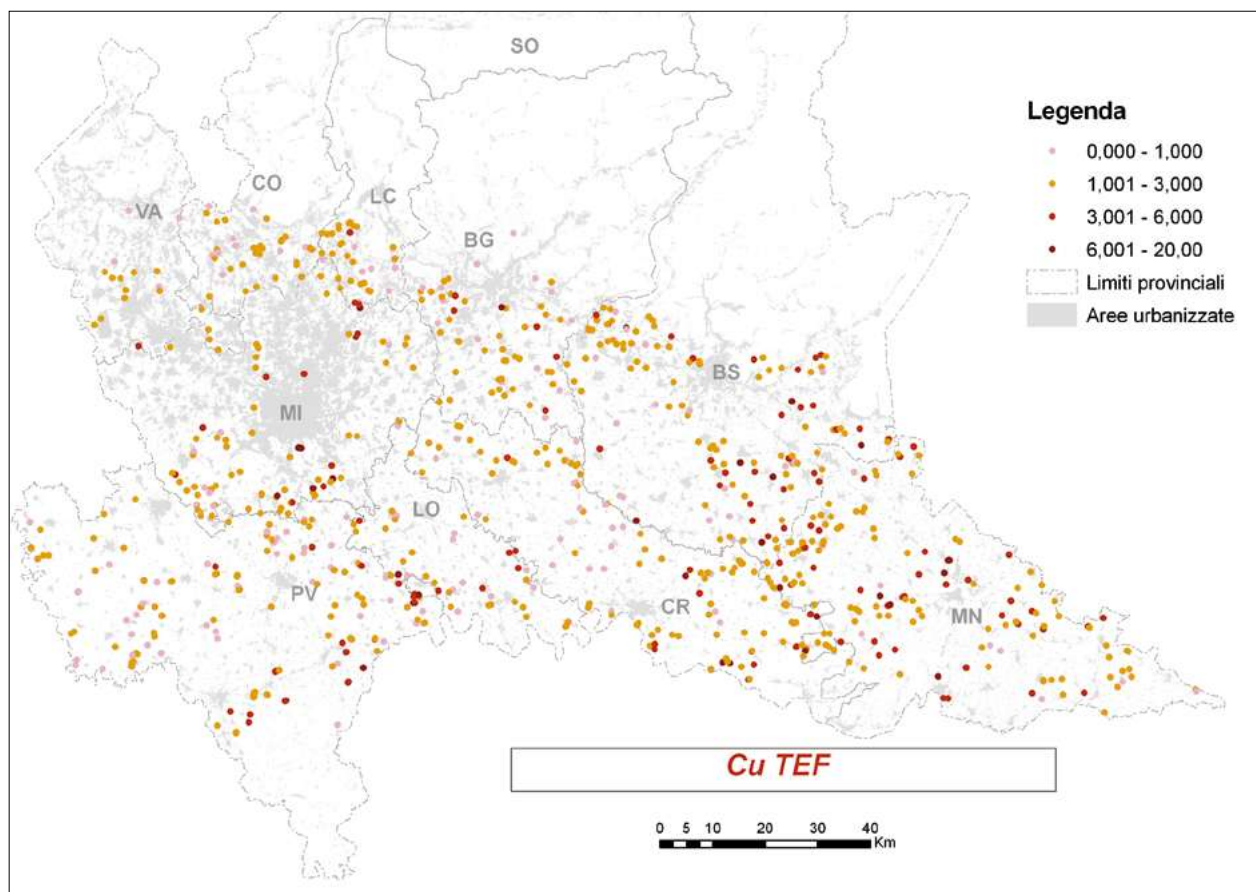


Fig. 2.14 Distribuzione territoriale del fattore di arricchimento per Cu

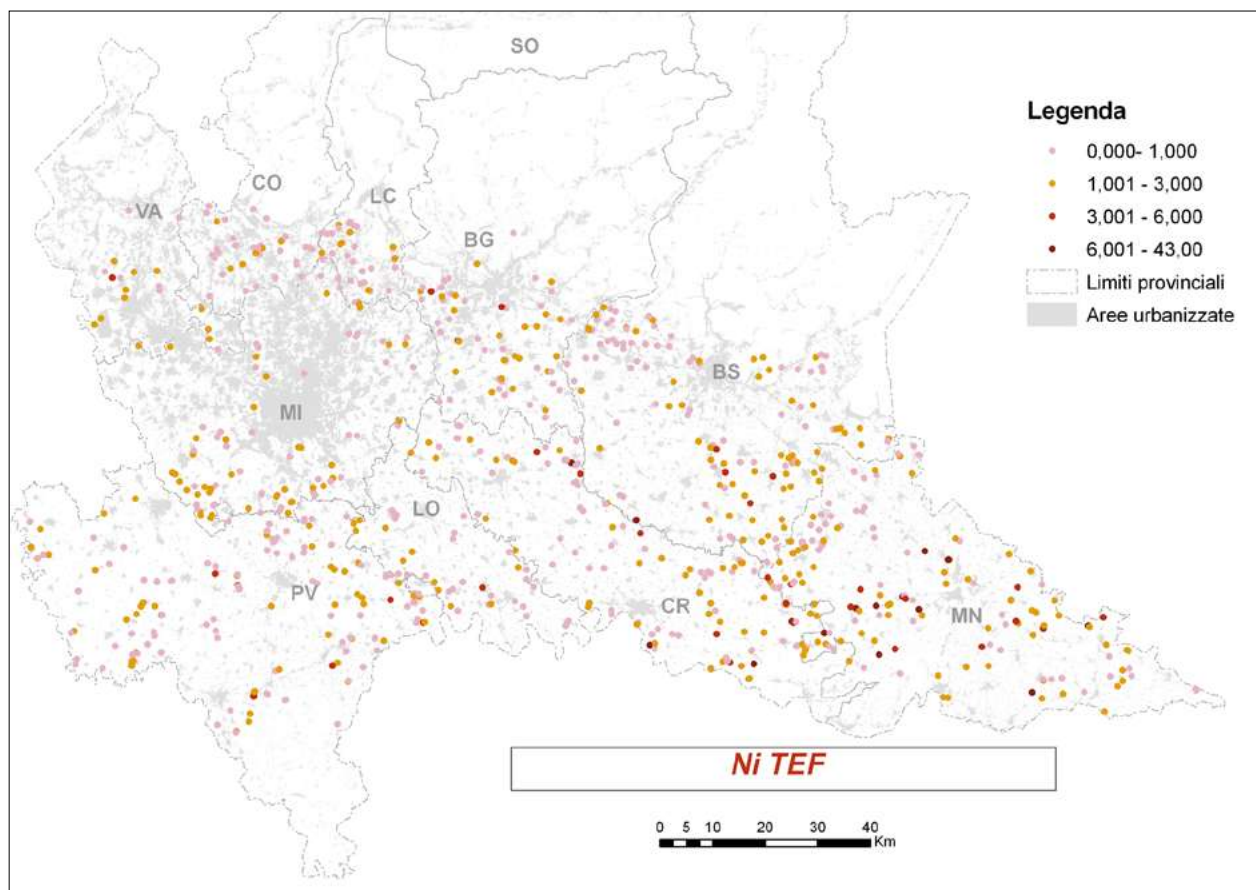


Fig. 2.14 Distribuzione territoriale del fattore di arricchimento per Ni

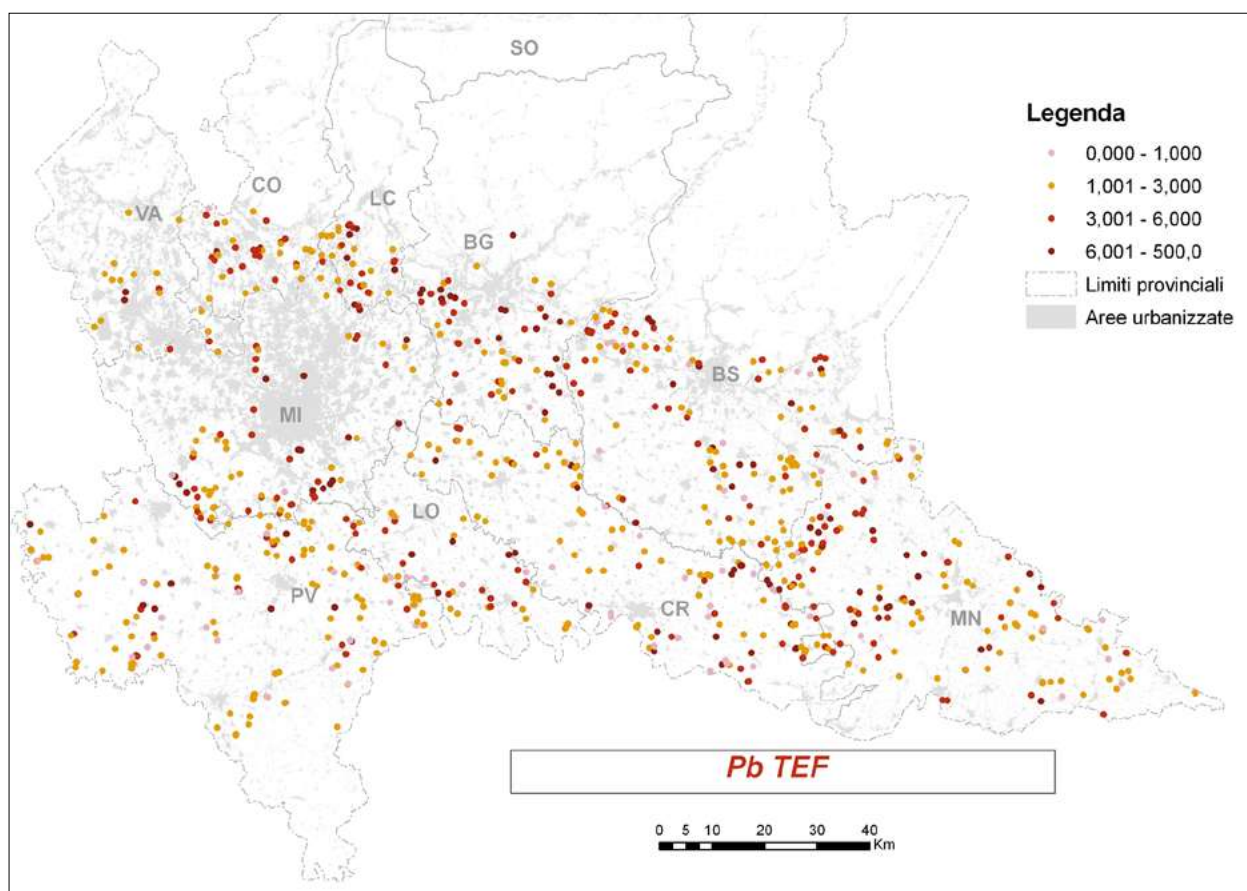


Fig. 2.14 Distribuzione territoriale del fattore di arricchimento per Pb

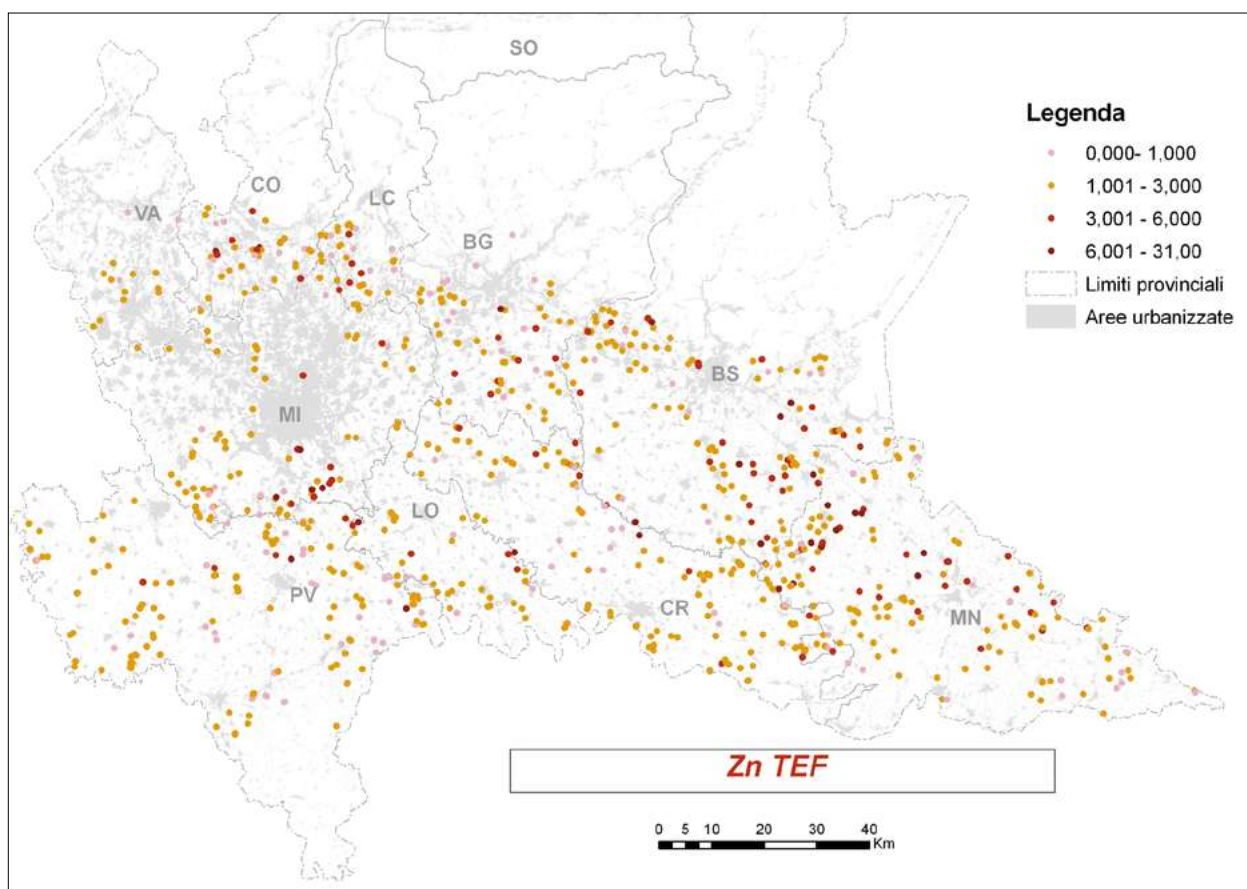


Fig. 2.14 Distribuzione territoriale del fattore di arricchimento per Zn

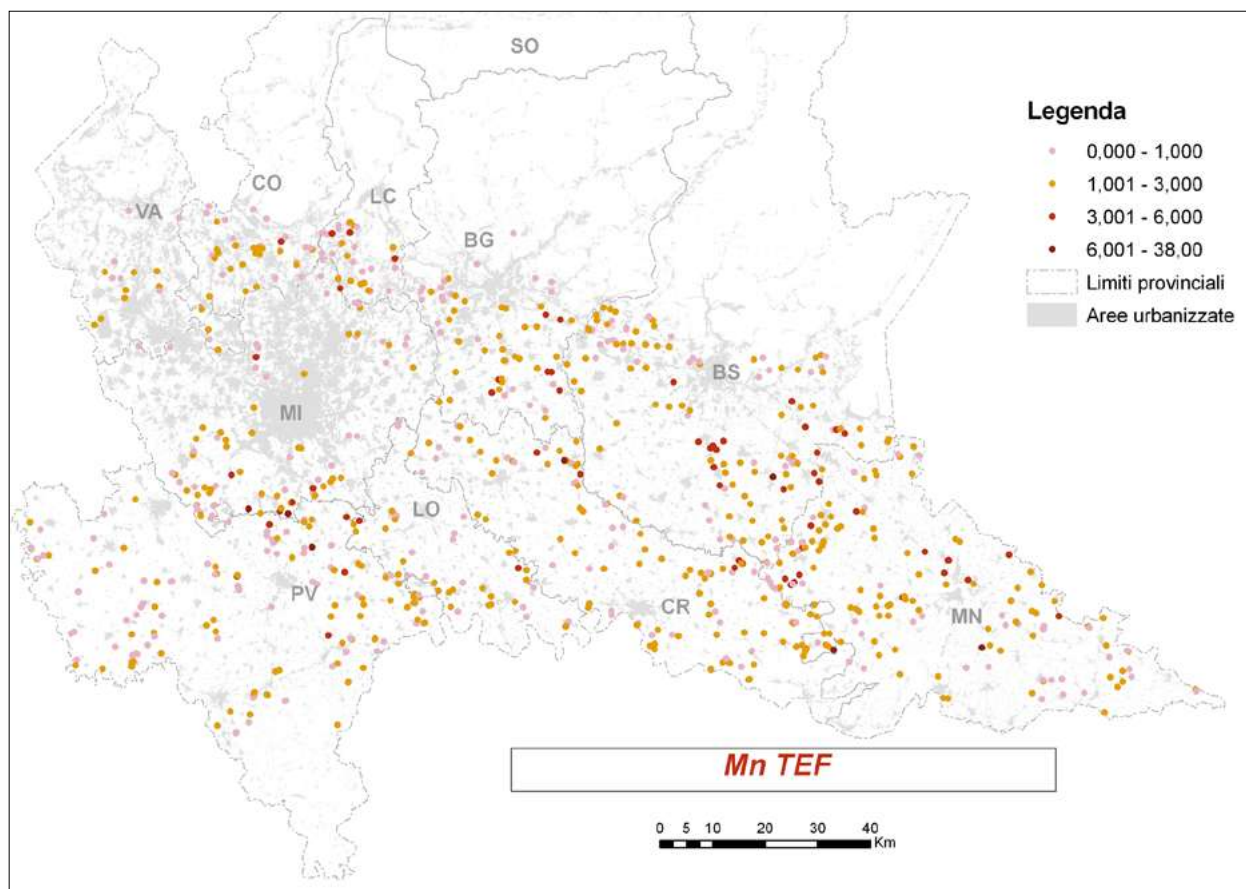


Fig. 2.14 Distribuzione territoriale del fattore di arricchimento per Mn

2.2.5 Analisi delle correlazioni

Le matrici di correlazione, elaborate per i due set di dati, sono riportate in Tab. 2.4. Molti metalli sono correlati tra loro, sia nell'orizzonte superficiale che in quello profondo⁸.

Tabella 2.4 Matrici di correlazione tra i dati dell'orizzonte superficiale e quello profondo (in grassetto le migliori correlazioni osservate)

Orizzonte superficiale	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Cd	1					
Cu	0,17	1				
Ni	0,01	0,14	1			
Pb	0,16	0,09	-0,01	1		
Zn	0,35	0,34	0,043	0,15	1	
Mn	0,08	0,2	0,194	0,08	0,11	1
Orizzonte profondo	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Cd	1					
Cu	-0,09	1				
Ni	-0,1	0,38	1			
Pb	-0,03	0,27	0,18	1		
Zn	0,03	0,29	0,1	0,2	1	
Mn	-0,08	0,58	0,23	0,23	0,25	1

⁸ Dato l'elevato numero di campioni considerato, i coefficienti di correlazione significativi al 95% ed al 99% sono molto bassi (rispettivamente 0,062 e 0,081 per l'orizzonte superficiale e 0,065 e 0,086 per l'orizzonte profondo).

Le correlazioni migliori nel primo sono mostrate da Cu, Zn e Cd, ed in seconda battuta dal Mn-Cu e Mn-Ni. È interessante notare come il Cd mostri correlazioni positive con quasi tutti gli elementi nell'orizzonte superficiale, mentre in quello profondo le correlazioni diventano inverse. Infine il Mn si correla in genere bene con tutti gli altri metalli.

Per meglio sottolineare le correlazioni esistenti tra i diversi metalli del suolo, e tra i metalli e gli altri dati analitici disponibili, è stata eseguita una analisi in componenti principali (analisi fattoriale). L'utilità di questo sistema di riduzione delle variabili è stata brevemente trattata nel capitolo 1.5.

L'analisi fattoriale del contenuto dei diversi metalli nell'orizzonte superficiale permette, con l'utilizzo di tre fattori, di spiegare quasi il 65% della varianza.

Tutti i metalli sono ben rappresentati in questi fattori. F1 associa Cd, Cu e Zn; F2 associa Mn e Ni; F3 corrisponde al parametro Pb.

Per ciascun campione è possibile calcolare il valore assunto su questi tre assi, ed elaborare dunque dal punto di vista territoriale la distribuzione dei tre fattori. Inoltre, è stata realizzata in questo caso un'elaborazione geostatistica che evidenzia le aree che assumono valori maggiori di F1 o F2, interpolando i dati con il metodo del kriging. Le carte di distribuzione territoriale di F1 ed F2 sono rappresentate in Fig. 2.15 e Fig 2.16.

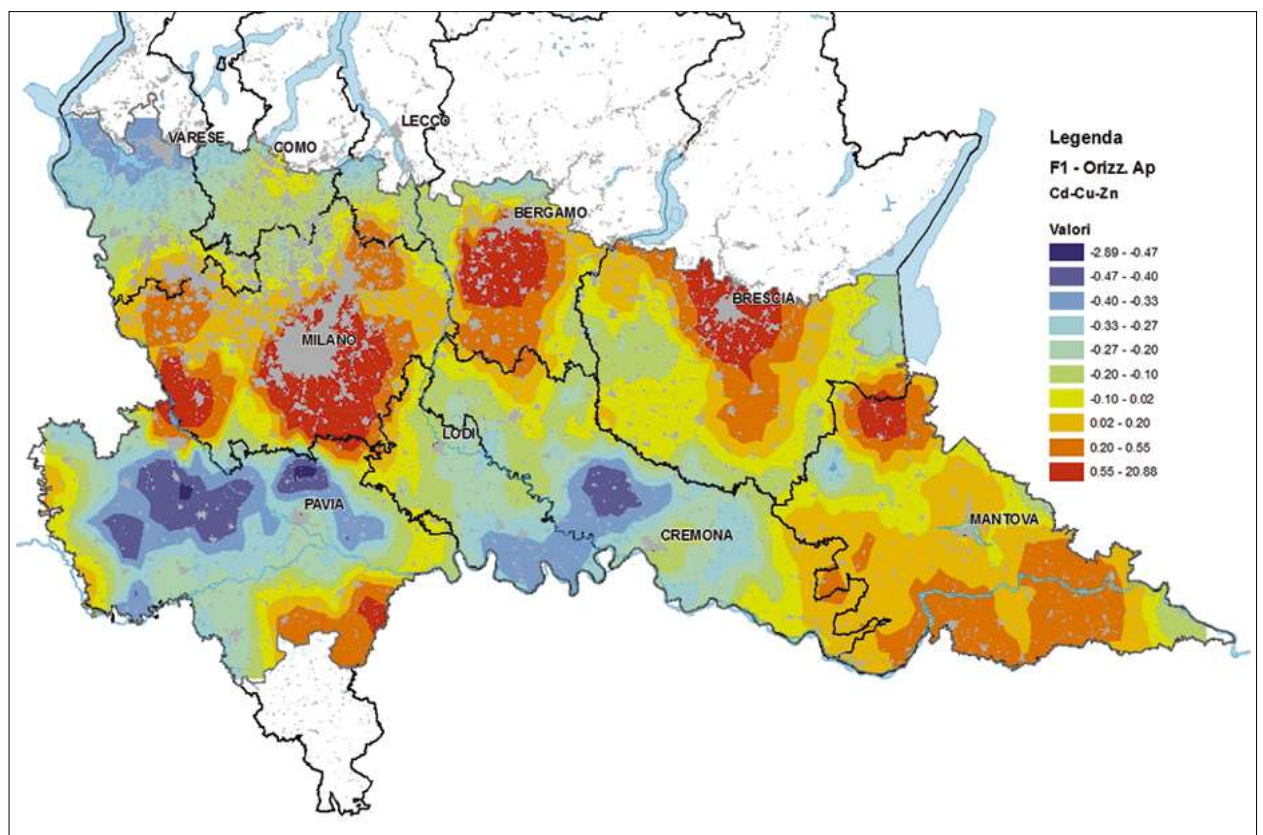


Fig. 2.15 Distribuzione territoriale del fattore di associazione F1 (Cd-Cu-Zn) nell'orizzonte superficiale

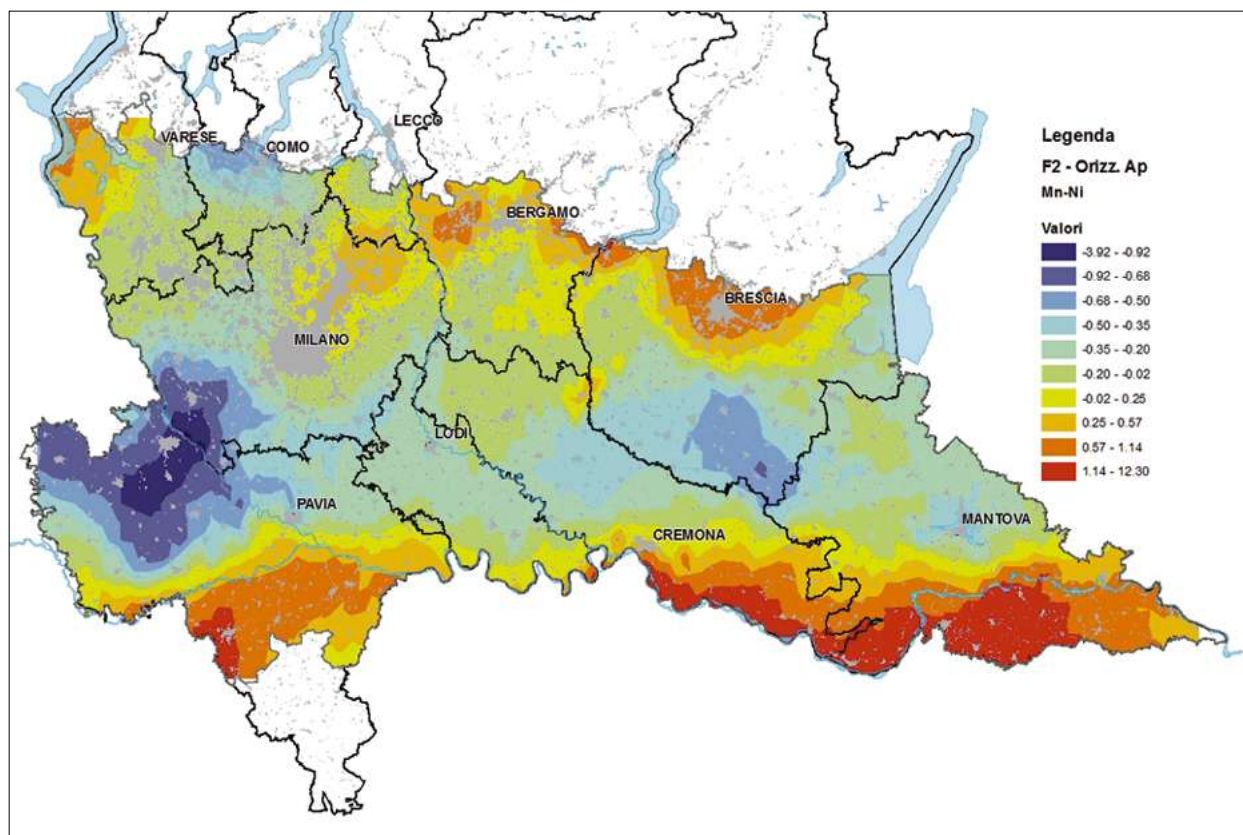


Fig. 2.16 Distribuzione territoriale del fattore di associazione F2 (Mn-Ni) nell'orizzonte superficiale

Per quanto riguarda F1, le aree a maggior concentrazione dei metalli Cu, Zn e Cd sono ubicate a sud delle grandi città di Milano, Bergamo e Brescia, ma in generale tutta la fascia pedealpina risulta arricchita.

Altre zone "calde" sono il settore collinare dell'Oltrepò Pavese, e la bassa pianura mantovana.

La distribuzione di F2 è invece molto più circoscritta, ed interessa in particolar modo il settore di pianura dell'Oltrepò Pavese, i terreni adiacenti al corso del Po ed il margine pedealpino, soprattutto tra gli abitati di Bergamo e Brescia, ma anche la provincia di Varese.

La medesima analisi fattoriale è stata condotta per i campioni appartenenti all'orizzonte profondo. In questo caso però, utilizzando tre fattori, il Pb non risulta ben rappresentato, mentre utilizzandone quattro, F1 associa tre metalli tra loro (Cu, Mn e Zn), mentre gli altri fattori rappresentano un metallo ciascuno.

Questi risultati non sono chiaramente interpretabili: dalla distribuzione territoriale, il primo fattore sembra corrispondere ad una abbondanza litogenica legata alla presenza di frammenti di rocce basiche ed ultrabasiche, corrispondente a F2 dell'orizzonte superficiale. Gli altri metalli risulterebbero avere invece una distribuzione indipendente.

Infine, sempre per l'orizzonte superficiale è stata condotta una analisi fattoriale tra tenori nei vari metalli e parametri del suolo. In questo caso, per ben rappresentare tutte le variabili in esame, sono stati estratti 6 fattori; i primi tre sono dominati dai parametri del suolo, gli altri dalle associazioni tra metalli come di seguito indicato:

- tessitura e capacità di scambio cationico (F1);
- calcare totale, pH e TSB (F2)
- carbonio organico e sostanza organica (F3)
- Cd, Cu e Zn (F4)
- Mn e Ni (F5)
- Pb (F6)

È interessante notare per tutti i metalli l'assenza di relazione con i parametri del suolo, ad indicare una loro distribuzione indipendente. L'unico elemento che mostra una ripartizione poco chiara, il Mn, risulta equamente distribuito tra F4 e F1. Questo indicherebbe che il tenore in manganese è legato alla tessitura del suolo, in particolare alla percentuale di argilla e limo, nonché alla sua capacità di scambio, e tenderebbe ad avvalorare l'ipotesi di un controllo essenzialmente litogenico di questo elemento. La correlazione non risulta molto evidente poiché sussiste nel settore dell'Oltrepò e nell'area esondabile del fiume Po, mentre non si rinviene nella fascia pedalpina.

Analogamente a quanto discusso sopra, l'analisi fattoriale relativa all'orizzonte profondo non fornisce risultati chiaramente interpretabili. Evidentemente la tipologia di orizzonte, non omogenea, crea problemi nell'individuazione dei fattori che governano la distribuzione dei metalli, in particolar modo laddove questa dovrebbe riflettere maggiormente il contenuto naturale.

2.3 Discussione dei risultati

L'origine dei metalli pesanti nei suoli, come più volte ricordato, è in primo luogo naturale. A questo tenore di fondo si somma l'apporto antropico. L'insieme delle considerazioni sopra esposte permette di determinare i fattori, naturali o antropici, che governano la distribuzione dei metalli nei suoli. L'immissione di metalli può avvenire localmente (sorgente puntuale), mentre il nostro studio si interessa in particolar modo all'apporto antropico non puntuale. Questa tipologia di apporti si evidenzia per la presenza di vaste aree a tenori anomali superficiali, non rinvenibili nell'orizzonte profondo.

Oltre al fattore di arricchimento superficiale, anche l'associazione di più metalli può fornire indicazioni sul processo all'origine delle concentrazioni anomale. Infatti i metalli presenti naturalmente nei suoli sono fortemente differenziati in funzione della roccia dalla cui alterazione essi si sono formati; viceversa, le contaminazioni antropiche sono spesso caratterizzate da associazioni di elementi che ne tradiscono l'origine. La discussione che segue tenta di spiegare l'evidenza territoriale che caratterizza l'apporto antropico ed i processi responsabili della contaminazione.

2.3.1 Origine naturale

I metalli la cui distribuzione è essenzialmente determinata da fattori naturali sono il Mn ed il Ni. Entrambi mostrano deboli valori di arricchimento superficiale, confermati da una similitudine tra i parametri statistici dello strato superficiale e profondo, e carte della distribuzione territoriale molto simili.

Infine, l'analisi fattoriale associa questi due metalli in un unico fattore, ad indicare che hanno comportamento simile (Fig. 2.16).

Le aree a concentrazioni elevate di Mn e Ni sono il settore di pianura dell'Oltrepò Pavese, alcuni terreni adiacenti al corso del Po e parte del margine pedepalpino. Questa osservazione sul comportamento di Mn e Ni è confermata da altri studi su porzioni più ristrette del territorio (Sacchi et al., 2006a; Cenci e Lodigiani, 2006). In provincia di Pavia, i tenori elevati di Mn e Ni sono legati alla presenza nei suoli di serpentino, un minerale presente in abbondanza nelle rocce basiche ed ultrabasiche ed in quelle derivate dalla loro alterazione.

Un altro studio (Martelli et al., 1998) ha dimostrato la presenza di frammenti di queste rocce nella formazione geologica delle Arenarie di Ranzano. L'anomalia riscontrata nei terreni lungo il corso del Po ha la stessa origine: è documentata la presenza di serpentino nel trasporto solido del fiume (Tomadin e Varani, 1998), verosimilmente depositato durante gli eventi di piena sui terreni esondabili. Per quanto riguarda il margine settentrionale della pianura lombarda, laddove si osservano altre anomalie in Mn e Ni, l'origine litologica dei due metalli rimane da dimostrare. Infatti, nel settore alpino gli affioramenti di rocce basiche ed ultrabasiche sono ubicati molto più a nord (Val Chiavenna e Val Malenco), e la presenza dei grandi laghi impedisce ai fiumi di trasportare materiale solido verso la pianura. La fascia arricchita in Mn e Ni è ubicata nel settore prealpino meridionale, in particolare tra gli abitati di Bergamo e Brescia.

Per quest'area non è stato possibile evidenziare alcuna relazione spaziale con formazioni rocciose contenenti frammenti di rocce basiche o ultrabasiche, né con formazioni quaternarie o particolari pedopaesaggi (depositi morenici, terrazzi fluviali).

Alcune indagini mineralogiche condotte su campioni selezionati hanno evidenziato la presenza di una clorite nichelifera, la nimite, derivante dall'alterazione di minerali femici. Inoltre alcuni campioni mostrano un elevato tenore di materiale amorfo: potrebbe trattarsi di materia organica e/o ossidi e idrossidi di Fe e Mn, fasi con elevata capacità di adsorbimento di metalli.

Una indagine pedologica e mineralogica più sistematica, integrata con tecniche di microscopia elettronica e microanalisi, è dunque necessaria per confermare l'ipotesi di una origine naturale di Mn e Ni in queste aree.

Sebbene di origine eminentemente naturale, il Ni presenta un numero elevato di campioni superiori ai limiti di legge per i terreni ad uso residenziale e verde pubblico e, per la medesima ragione, non idonei allo spandimento di fanghi di depurazione.

L'esistenza di una concentrazione anomala di origine naturale deve essere tenuta ben presente dagli Enti preposti al monitoraggio del territorio, al fine di evitare costose ed ingiustificate opere di bonifica.

Per quanto riguarda il manganese, è inoltre necessario ricordare l'anomalia "negativa" corrispondente a concentrazioni inferiori alla media dei suoli osservate nel territorio della Lomellina.

La relazione tra questo impoverimento in manganese e l'uso del suolo è già stata evidenziata in altri studi (Sacchi et al., 2006a) ed è oggetto di un approfondimento tramite la realizzazione di profili dedicati in questa monografia (cfr. Cap.4).

In questo caso non è possibile parlare di "apporto antropico" anche se l'influenza delle pratiche agricole, in particolare della sommersione dei terreni di risaia, si configura come una influenza (o impatto) antropica sulla concentrazione di un elemento indispensabile per lo sviluppo vegetale, anche se non tale da determinare effetti negativi sulla crescita della coltura e sulla produzione.

2.3.2 Origine antropica

Gli altri metalli considerati in questo studio mostrano tutti, in misura variabile, un apporto antropico determinante le concentrazioni elevate.

L'elemento maggiormente correlato a questo tipo di apporto è il piombo, che mostra un elevato fattore di arricchimento superficiale, numerosi campioni con concentrazione superiore ai limiti legislativi, e una distribuzione territoriale delle anomalie molto caratteristica.

Le aree a forte concentrazione di piombo, infatti, sono tutte ubicate al margine pedalpino (tra le città di Milano, Bergamo e Brescia) e a sud di Milano.

In letteratura, i maggiori apporti antropici di piombo al suolo sono ascritti alle emissioni in atmosfera dell'industria metallurgica e dei veicoli con motore a scoppio.

L'ARPA Lombardia (Relazione sullo stato dell'ambiente, anno 2005), considerando congiuntamente la frequenza di siti contaminati e le aree interessate dalla contaminazione, ha individuato i processi produttivi legati alla produzione di metalli e alla fabbricazione di prodotti chimici come i maggiori responsabili delle contaminazioni regionali. Queste aree a forte arricchimento in piombo ospitano numerosi insediamenti industriali, in particolare di lavorazione dei metalli, ubicati sia nei centri abitati che lungo le principali vie di comunicazione, in particolare l'asse autostradale TO-VE.

L'area a sud di Milano è invece ubicata presso il sito ENI di Metanopoli, nonché la Cascina Gazzera del comune di Cerro al Lambro, annoverato tra i siti di bonifica e di ripristino ambientale di interesse nazionale, ai sensi della L. 426/98. Uno studio precedente (Cenci e Lodigiani, 2006), ha inoltre evidenziato in provincia di Pavia un sito, situato in continuità geografica con quest'area, caratterizzato da elevate concentrazioni di diversi metalli pesanti e diossine; tale associazione indica chiaramente per quest'area una contaminazione di origine industriale.

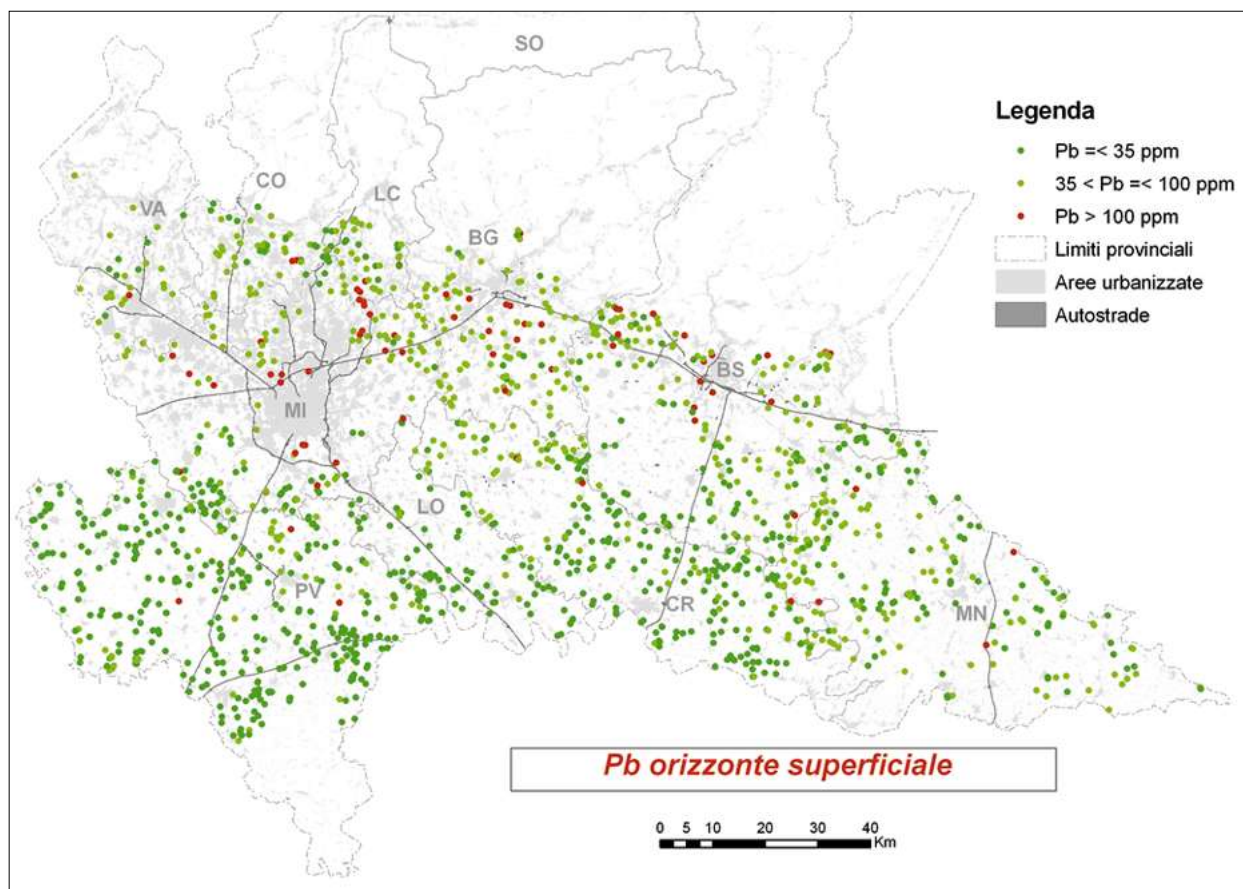


Fig. 2.17 Distribuzione territoriale del Pb nell'orizzonte superficiale

Infine, la distribuzione territoriale delle concentrazioni di piombo mostra una buona correlazione al reticolato autostradale (Fig. 2.17). Nel corrispondente settore piemontese, inoltre, si riscontra (Facchinelli et al., 2001 e Facchinelli, 2003) una distribuzione del piombo analoga a quella lombarda.

Questo tipo di emissione e la contaminazione ad essa associata è ben nota. Infatti, tutte le aree fortemente arricchite in Pb mostrano arricchimenti simili di Cu, Zn e Cd, come evidenziano le distribuzioni territoriali di questi metalli. Inoltre, lo zinco è spesso associato anche genericamente al traffico veicolare (emissioni veicolari, consumo di pneumatici e freni, corrosione di barriere spartitraffico, ecc.).

A livello regionale, Cu e Zn mostrano arricchimenti superficiali medi maggiori di 2, hanno comportamento geochimico simile e risultano associati, con il Cd, nel fattore F1.

Quest'ultimo metallo, come abbiamo già evidenziato, presenta alcune incertezze interpretative; tuttavia la distribuzione territoriale delle concentrazioni più elevate porta a considerare una sorgente antropica di pari importanza a una sorgente naturale.

La distribuzione territoriale di F1 (Fig. 2.16) è quella che meglio evidenzia le aree a livello regionale dove si riscontrano arricchimenti di tutti e tre i metalli; anche eliminando il contributo del Cd, la distribuzione di F1 rimane inalterata.

Mentre per l'area a sud di Milano e la direttrice MI-BG-BS abbiamo indicato come sorgente della contaminazione quella legata alle attività industriali ed al traffico veicolare, per quanto riguarda la provincia di Pavia, il Cu, spesso associato allo zinco e talvolta al Cd, è legato all'impiego di fungicidi in agricoltura, in particolare nella coltura della vite.

Questa problematica ambientale è già stata segnalata sia per l'area oggetto di indagine (Sacchi et al., 2006a; Cenci e Lodigiani, 2006), sia per regioni limitrofe (Facchinelli et al., 2001), ed oggetto di un approfondimento dedicato nell'ambito di questo studio (cfr. Cap.3).

Infine, si notano arricchimenti di Cu e Zn anche nel settore a sud di Mantova e nel cremonese, aree soggette a utilizzo agricolo intensivo.

2.4 Conclusioni

I risultati dell'indagine mostrano che l'arricchimento in metalli pesanti dei suoli agricoli lombardi ascrivibile a pratiche agricole non corrette è arealmente limitato e comunque di minor impatto di quello attribuibile alle emissioni industriali ed al traffico veicolare.

Le aree dove l'influenza antropica legata alle pratiche agricole è più evidente sono:

- il settore collinare dell'Oltrepò Pavese, caratterizzato da valori elevati di Cu, Zn e talvolta Cd associati alla coltura della vite
- la Lomellina, caratterizzata da un forte impoverimento di Mn nell'orizzonte superficiale, in relazione alla pratica di periodica sommersione delle risaie
- la pianura cremonese, specie nel settore meridionale, con tenori incrementati di Cu e Zn, probabilmente legate all'intenso utilizzo di fanghi e/o effluenti d'allevamento.

Queste tre situazioni sono state dunque selezionate per l'esecuzione di profili ed indagini più dettagliate.



3 OLTREPO' PAVESE

Il contenuto in metalli nelle aree viticole

3.1 Introduzione

L'uso in viticoltura e in frutticoltura di prodotti fitosanitari a base di rame, responsabili del progressivo accumulo di questo metallo nei suoli, risale al XIX secolo. In genere l'accumulo di Cu non danneggia la qualità del vino né la salute della vite, poiché l'assorbimento foliare è basso e le radici sono ubicate al disotto del livello di suolo contaminato; inoltre il Cu, a basse concentrazioni, è essenziale per le piante (tenori <20 ppm) e per gli esseri umani (0,9 mg al giorno), ma se i valori limite vengono superati può divenire tossico.

La fissazione del Cu nello strato superficiale del suolo dei vigneti può costituire un problema se cambia la destinazione d'uso del suolo: infatti nei vigneti si osservano spesso concentrazioni fino a 5 volte più elevate dei quantitativi di Cu ammessi nei suoli destinati ad uso residenziale e verde pubblico, il cui valore limite è fissato in 120 ppm.

In aree tradizionalmente e secolarmente vitate, il Cu accumulato nei suoli potrebbe nuocere alle nuove colture qualora i vigneti vengano convertiti ad altre coltivazioni. Nei suoli sotto vigneto il Cu è inoltre associato a metalli, tra cui Zn, Cd, Pb e As presenti come impurità nei prodotti fitosanitari; questi metalli mostrano una mobilità differenziale nel profilo del suolo e possono essere trasferiti a profondità maggiori oppure essere estratti più facilmente dalla vegetazione (Facchinelli, 2003).

3.2 Tasso di accumulo e concentrazione di rame nei suoli

Gli effetti negativi del rame sono dovuti:

- al tasso di accumulo ed alla concentrazione raggiunta nel suolo
- allo spessore dello strato affetto da contaminazione.
- alla forma chimica del rame (da facilmente scambiabile a fortemente fissato)
- alla biodisponibilità dell'elemento ed ai fattori che la controllano.

Il **tasso di accumulo** del Cu e la sua concentrazione nei suoli sono il risultato di un bilancio tra i quantitativi apportati annualmente e quelli trasferiti ad altri comparti ambientali (vegetazione, acque superficiali e acque sotterranee). Gli apporti, piuttosto variabili, derivano generalmente dai prodotti fitosanitari a base di rame.

Nella viticoltura tradizionale francese si effettuano 3 trattamenti annui da 3-5 kg/ha di Cu, per un apporto di circa 14 kg/ha/anno di rame; in Italia le stime dell'apporto annuo variano tra 12 e 25 kg/ha, a seconda della concentrazione di Cu nei prodotti usati e del numero di applicazioni, che a loro volta dipendono dalle condizioni climatiche (Stefanelli, 1994).

L'Unione Europea ha stabilito per l'apporto annuo di Cu un limite pari a 12 kg/ha (Direttiva 86/278/CEE), limite ridotto dalla normativa italiana a 5 kg/ha (D.L. 99/1992).

Le concentrazioni di rame nei suoli aumentano dopo alcuni decenni di trattamenti: i numerosi studi condotti sull'accumulo di Cu nei suoli dei vigneti rilevano concentrazioni di circa 300 ppm in Francia e in Spagna, da 400 a 600 ppm in Italia, circa 90 ppm nella Repubblica Ceca, circa 250 ppm in Australia e 170 ppm in Thailandia; valori generalmente elevati che mostrano l'impatto globale dei fitotrattamenti in viticoltura.

Lo spessore dello strato affetto dall'accumulo di rame dipende dalla migrazione verticale del metallo, a sua volta funzione delle caratteristiche climatiche e pedologiche, nonché della forza con la quale il metallo è trattenuto dalle particelle del suolo. Generalmente, la contaminazione raggiunge una profondità di 50 cm, con la massima concentrazione di Cu nello strato superficiale in diminuzione con la profondità (Flores-Velez et al, 1996; Brun et al., 1998; Deluisa et al., 1996; Pietrzak et al, 2004). In altri casi i massimi di concentrazione si osservano a circa 20-40 cm di profondità, e la contaminazione può raggiungere anche 1 m di profondità (Brun et al., 1998; Pastero, 1999; Fornelli Genot, 2003; Benö, 2005).

La velocità di migrazione in profondità è stata stimata per due vigneti piemontesi con l'ausilio di un modello matematico (Benö, 2005): i valori sono compresi tra 0,18 cm/anno in un suolo acido, ricco in ferro, dove il Cu è fortemente fissato dagli ossidi di Fe e Mn, e 1,8 cm/anno, in un suolo acido dove il Cu è più facilmente scambiabile. Il tasso di accumulo calcolato sulla base dei dati storici forniti dagli agricoltori, è di circa 2,5-5 ppm/anno.

Il Cu è presente nel suolo in diverse forme chimiche; è cioè associato a diverse frazioni minerali, che possono essere distinte usando le estrazioni sequenziali selettive (SSE). I risultati generalmente evidenziano che il Cu è fortemente trattenuto dalla sostanza organica, dagli ossi-idrossidi di ferro e nella frazione residua, suggerendo una redistribuzione del Cu apportato dalle pratiche agricole in siti meno accessibili, in funzione della composizione mineralogica e del pH dei suoli.

Come conseguenza della forte fissazione, il contenuto biodisponibile di Cu, associato alla frazione scambiabile e a quella carbonatica, è generalmente basso. Micronutriente essenziale per le piante, il Cu ha concentrazioni ottimali nei tessuti comprese tra 5 e 20 ppm (concentrazioni superiori a 40 ppm sono

tossiche, mentre al di sotto di 4 ppm sono insufficienti); lo studio della sua estraibilità e della sua disponibilità per le piante nei suoli di vigneto contaminati da rame evidenzia un contenuto di questo metallo nelle radici delle viti che varia da 100 e più ppm nelle vigne caratterizzate da alte concentrazioni di rame, a concentrazioni inferiori a 50 ppm nei vigneti senza trattamento.

Le radici della vite sembrano quindi immobilizzare il Cu e controllare il suo trasferimento alle foglie. Un elevato contenuto di rame nelle radici della pianta inibisce l'estrazione degli elementi in traccia, specialmente il Fe, nei suoli alcalini con alti contenuti in calcio (Chaignon et al., 2002b).

3.2.1 Trasferimento alle acque superficiali

La via preferenziale di trasferimento dei fitofarmaci alle acque è costituita dallo scorrimento superficiale (ruscellamento dalle aree coltivate); questo è influenzato da molti fattori quali il clima, il tipo di coltivazione, lo stato del suolo e le pratiche agricole. Le aree vitivinicole collinari, specie quelle mediterranee, sono fortemente soggette all'erosione del suolo e il trasporto per scorrimento superficiale favorisce il trasferimento delle sostanze contenute nei prodotti fitosanitari ai corsi d'acqua. Stessa sorte segue il Cu che, quasi interamente trattenuto nel suolo nei vigneti di pianura, viene facilmente trasportato a valle per erosione in quelli di collina.

Il campionamento, durante un intenso evento di precipitazione autunnale, delle forme del rame associate al trasporto solido (Ribolzi et al., 2002), ha fornito alcune importanti indicazioni (da confermare e precisare con il monitoraggio a lungo termine) sulla frazione di suolo che maggiormente contribuisce al trasferimento del rame. Questo elemento sembra essere trasportato prevalentemente come materiale in sospensione nelle acque superficiali; tuttavia, in funzione della sua forma chimica, le caratteristiche fisico-chimiche del suolo (agenti organici complessanti, pH e forza ionica della soluzione) possono favorirne la parziale solubilizzazione e di conseguenza la biodisponibilità.

3.2.2 Trasferimento alle acque sotterranee

La concentrazione media del rame nelle acque sotterranee è generalmente pari a 3-5 ppb e può variare tra 0,2 e 30 ppb, valori che risultano piuttosto bassi a causa dell'alta affinità del rame per i suoli e la matrice dell'acquifero (Christensen et al., 2000), entrambi con concentrazioni di fondo naturali tra 0,8 e 50 ppm. La concentrazione nelle acque continentali è ampiamente al di sotto dei limiti stabiliti dall'Organizzazione Mondiale della Sanità e dalla legislazione italiana per le acque potabili (1 ppm; D.M., 472/99). Tuttavia, sebbene la contaminazione da rame nelle acque sotterranee non rappresenti generalmente un rischio per la salute umana, non può dirsi la stessa cosa per l'ambiente.

Alte concentrazioni di rame nelle acque e nei sedimenti possono essere riscontrate in aree caratterizzate da attività industriali ed estrattive.

In questo caso i livelli spesso raggiungono quelli limite indicati nel 1998 dall'USEPA per la protezione dell'ecosistema acquatico (9 ppb per l'esposizione cronica e 13 ppb per l'esposizione acuta). Sebbene questi fenomeni siano circoscritti ed in fase regressiva, il rame rimane comunque classificato come inquinante primario.

3.3 Caratteristiche ambientali dell'area studiata

Ubicata nel settore orientale dell'Oltrepò Pavese, la Valle Versa si presenta come una stretta depressione, orientata N-S, percorsa dal torrente omonimo. L'area è impostata su litotipi argilloso-marnosi che possiamo distinguere in due settori con differenti caratteristiche litologiche: il settore centro-settentrionale della valle, costituito da litotipi marnoso-argillosi dislocati da faglie, con sporadici conglomerati, arenarie e calcari, ed il settore meridionale, costituito dalla Formazione di Val Luretta e dal Complesso Caotico, ove è presente una forte componente calcarea.

Queste differenze geologiche si riflettono nelle caratteristiche dei suoli (ERSAF, 2004), che mostrano un comportamento idrologico differente nei due litotipi: la permeabilità del suolo è minore nella formazione di Val Luretta, a causa della prevalenza di argille, che favoriscono il ruscellamento superficiale. La morfologia collinare e l'uso prevalentemente vitivinicolo del suolo favoriscono lo scorrimento superficiale delle acque piuttosto che l'infiltrazione, già largamente sfavorita dalla presenza di litotipi impermeabili.

L'area è inoltre interessata da movimenti franosi, molto comuni in tutto l'Oltrepò Pavese, causati dalle caratteristiche geotecniche dei litotipi argillosi così ampiamente diffusi, i quali a contatto con l'acqua si vengono a trovare in breve tempo in situazioni di elevata instabilità.

Il torrente Versa è soggetto a brevi ed intensi periodi di piena, generalmente in periodo tardo autunnale e primaverile, che, specie nelle piene autunnali, determinano un cospicuo trasporto solido. Così, il materiale franoso viene facilmente eroso e dilavato, e questi fenomeni sono accentuati laddove i versanti sono più acclivi.

L'intensa pratica vitivinicola copre più del 50% del territorio, ed alcuni terreni sono adibiti a questa coltivazione da molti decenni. Le caratteristiche chimiche dei suoli (calcarei, con pH tendenti all'alcalino e con elevata CSC) sono potenzialmente molto favorevoli alla ritenzione del rame e dei metalli associati negli strati superficiali dello stesso (ERSAF, 2004).

Le risorse idriche sotterranee del settore collinare sono esigue e poco conosciute. In mancanza di pozzi per l'approvvigionamento idrico ad uso idropotabile, sono stati utilizzati per l'indagine i pozzi privati, per i quali non sono reperibili informazioni stratigrafiche e gestionali sicure (condizionamento, utilizzo, stato di manutenzione).

3.4 Indagini ed analisi

Nel settore della Valle Versa sono stati studiati alcuni terreni soggetti da molti anni alla viticoltura. P001, ubicato nei pressi di Montù Beccaria (bassa valle), è un vigneto attualmente non coltivato ed abbandonato da circa 16 anni. P002, nel comune di Canevino (alta valle) è invece attualmente coltivato a vite, e questo utilizzo perdura da circa 50 anni.

Questi profili sono stati integrati con altri realizzati nell'ambito di una indagine precedente (Campagnolo, 2004), per i quali erano disponibili i campioni prelevati con le stesse modalità definite per l'indagine. Questi profili (CP1, CP2 e CP3) sono ubicati nel comune di Rovescala e, seppure esterni alla Valle Versa, sono comunque impostati sulle stesse litologie in cui è incisa la Valle.

Nei siti indicati sono stati realizzati appositamente dei "profili pedologici", nei quali sono stati osservati e descritti in situ gli orizzonti genetici riconosciuti nel suolo; tali orizzonti sono stati campionati e sottoposti in laboratorio a determinazioni chimico-fisiche. In ogni profilo sono stati inoltre prelevati, ad intervalli regolari dalla superficie, altri campioni in cui determinare le concentrazioni di metalli pesanti: ogni 10 cm fino alla profondità di 40 cm, ogni 20 cm oltre tale profondità e fino ad 80 cm nei siti P001 e P002, fino a 120-140 cm di profondità per CP1, CP2 e CP3.

Su questi campioni è stato effettuato l'attacco acido in acqua regia a caldo per la determinazione, tramite assorbimento atomico a fiamma, delle concentrazioni pseudototali dei metalli. Sulla base dei risultati ottenuti e della distribuzione delle concentrazioni con la profondità, sono stati selezionati alcuni campioni per la determinazione della speciazione del rame (estrazioni selettive sequenziali). I dati relativi al trasporto solido ed alle acque sotterranee sono stati acquisiti da studi condotti negli ultimi anni dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pavia (Vercesi, 2003; Sauer, 2004; Coldagelli, 2004) e da contratti di ricerca finanziati dalla Provincia di Pavia. Il trasporto solido del torrente Versa è stato campionato durante alcuni eventi di piena autunnale e primaverile. I campioni di acqua prelevati sono stati decantati, filtrati, essiccati e pesati, al fine di determinare la quantità di materiale trasportato per litro di acqua. Sulla fase solida sono state effettuate le analisi mineralogiche e chimiche. I primi campionamenti, realizzati a Stradella, sono stati sporadici e puntuali, e forniscono quindi solo stime della quantità di Cu presente nel materiale in sospensione al momento del campionamento. L'installazione di una stazione di misura automatica per il deflusso, equipaggiata di un torbidimetro per la misura in continuo del trasporto solido, sotto il ponte della S.P. 43, che collega la S.P. 201 del fondovalle all'abitato di Montù Beccaria, ha consentito il campionamento in diversi momenti di alcuni eventi di piena.

Per quanto riguarda le acque sotterranee, i dati disponibili sono stati prodotti nell'ambito di una Tesi di Laurea (Vercesi 2003) e nell'ambito dello studio sulla qualità delle acque sotterranee promosso dalla Provincia di Pavia (Provincia di Pavia, in prep; Sacchi et al., 2006b).

3.5 Risultati

3.5.1. Suoli

Tenori pseudototali

L'andamento delle concentrazioni dei diversi metalli con la profondità nei suoli dei vigneti campionati è mostrato nelle Tabelle 3.1 e nelle Figure 3.1.

In tutti i profili (tranne P002) si osserva uno spiccato arricchimento superficiale di Cu, associato a Zn, Mn e talvolta Cd e Pb.

Tabella 3.1a Concentrazioni dei metalli indagati negli orizzonti campionati dei profili CP1, CP2, CP3

Profilo	Prof. Camp. cm	Uso del suolo	Cd ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
CP1	0-20	vigneto dal 1980	1,41	304	563	31,2	12	91,7
	20-40		1,52	341	531	36	13,2	87,7
	40-60		1,19	110	317	26,7	7,63	65,7
	60-80		1,3	120	290	26,7	8,16	69,8
	80-100		1,14	26,1	188	22,7	6,4	64,5
	100-120		1,07	22,9	181	20,6	5,68	61,5
CP2	0-20	vigneto dal 1980	1,51	314	517	39,1	9,35	100
	20-40		1,57	340	497	39,8	10	107
	40-60		1,62	271	478	39,8	8,84	95,3
	60-80		1,82	53,2	416	38,8	5,73	69,7
	80-100		1,9	28,1	365	35,6	3,75	71,7
	100-120		1,78	30,6	395	38,2	4,31	77,5
CP3	0-20	vigneto dal 1980	1,72	359	548	86,2	16,7	129
	20-40		1,71	348	526	84,7	16,3	119
	40-60		1,62	231	517	82,3	15	99,9
	60-80		1,64	52,5	457	81,9	12	82,4
	80-100		1,61	23,7	411	80,4	11,5	92,5
	100-120		1,62	23,3	436	81,8	10,9	81,4
	120-140		1,63	23,5	449	80,7	11,5	91,2

I profili CP (Tab. 3.1a e Figure 3.1a, 3.1b e 3.1c) sono impostati su litologie appartenenti rispettivamente alla Formazione di Val Luretta, caratterizzata da alternanze arenaceo-pelittiche e calcareo-marnose (CP1 e CP2) e alle Marne di S. Agata Fossili, costituita da marne ed argille con intercalazioni sabbiose. (CP3). Nel profilo CP2 si incontra a 60 cm di profondità uno strato di calcari ("vena calcarea" del rilevatore), che condiziona fortemente la migrazione in profondità dei metalli, in particolare di Cu e Zn, bloccati al contatto con i carbonati.

Il profilo CP3, impostato nelle Marne di S. Agata Fossili mostra uno spiccato arricchimento superficiale di Cu, e, secondariamente, di Zn e Pb.

È interessante notare che le concentrazioni di Ni, pur elevate, non sono differenziate lungo il profilo; ciò fa ipotizzare una loro origine naturale, legata alle caratteristiche della Formazione geologica, già osservato in uno studio precedente (Sacchi et al., 2006a).

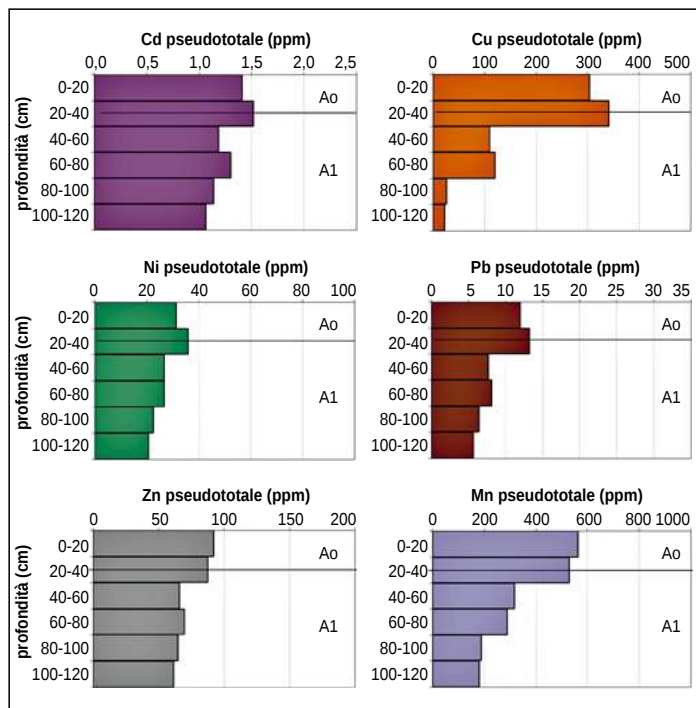


Fig. 3.1a Concentrazioni dei metalli indagati in CP1

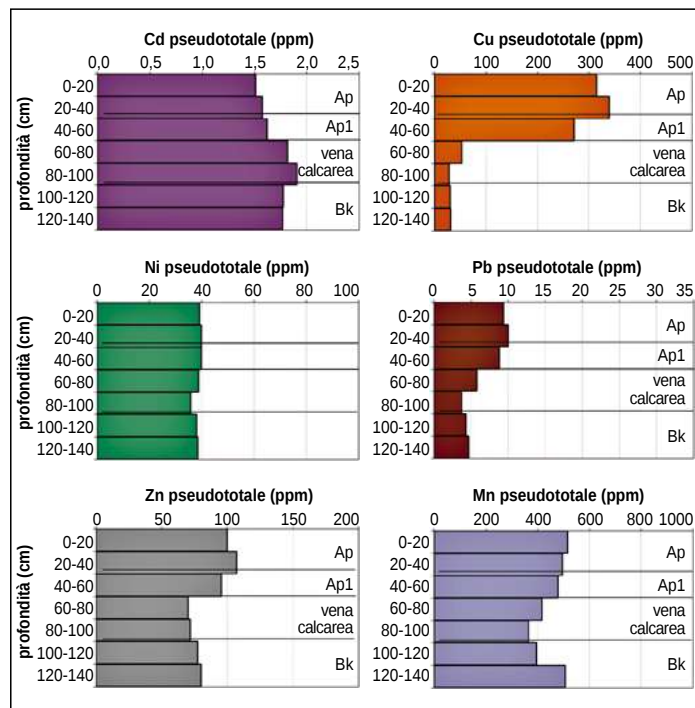


Fig. 3.1b Concentrazioni dei metalli indagati in CP2

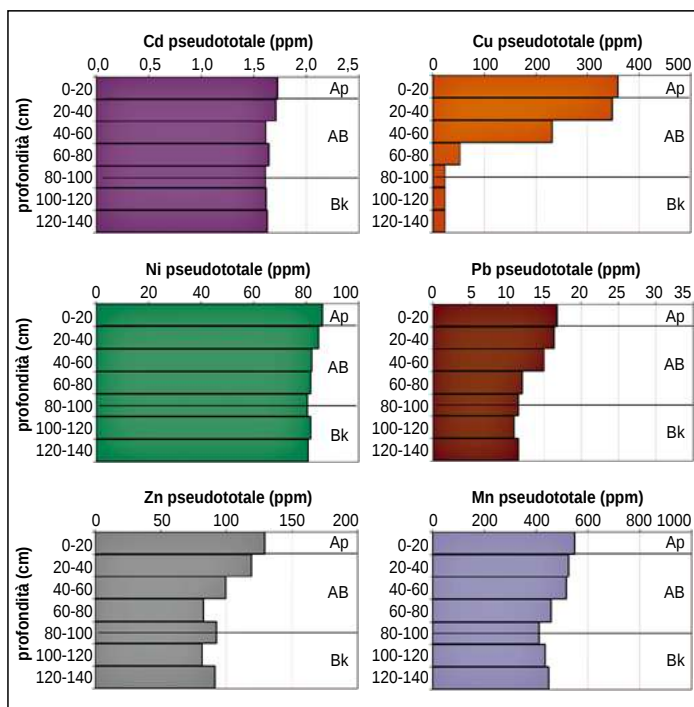


Fig. 3.1c Concentrazioni dei metalli indagati in CP3

Tabella 3.1b Concentrazioni dei metalli indagati negli orizzonti campionati dei profili P001 e P002

Profilo	Prof. Camp. cm	Uso del suolo	Cd ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
P001	0-10	ex vigneto	1,95	405	421	72	29,6	176
	10-20		1,98	424	425	74,5	28	151
	20-30		1,86	300	421	75,8	21,8	124
	30-40		1,94	170	417	73,4	16,8	90,5
	40-60		1,93	126	447	75,9	16,2	91,1
	60-80		1,8	28,5	372	78,4	14,6	99,1
P002	0-10	vigneto da circa 50 anni	2,02	49,6	799	44,6	12	91
	10-20		1,21	54,1	460	48,1	14	111
	20-30		1,13	44,7	355	46,6	14,8	105
	30-40		1,25	39,7	402	46,8	13,6	103
	40-60		1,18	52,2	365	47,3	15,6	111
	60-80		1,27	33,2	433	56,5	13,5	107

Relativamente ai profili P (Tab. 3.1b e Figure 4.1d e 4.1e), vediamo come in P001, vigneto abbandonato da circa 16 anni, persista tuttora un elevato arricchimento superficiale di Cu, Zn e Pb. Il rame è migrato in profondità in modo evidente. Infatti le concentrazioni più elevate si registrano nel secondo livello (10-20 cm di profondità) ed un apporto antropico è visibile fino all'orizzonte Bw, mentre gli altri metalli sembrano attualmente confinati nei primi 30 cm dell'orizzonte A.

Il P002 (vigneto in attività) è impostato nelle Arenarie di Ranzano, formazione caratterizzata da alternanze litologiche di conglomerati, arenarie e marne, ma che, contrariamente a quanto individuato in altre zone, non presenta in quest'area tenori anomali di Ni e Mn. P002 è l'unico profilo realizzato in terreni di vigna che non mostra alcuna ritenzione di Cu o Zn negli strati superficiali, ma altresì un arricchimento in Cd e Mn nei primi dieci cm di suolo. L'uso a vite perdura da 50 anni, come asserito dal proprietario e confermato dall'aspetto delle viti; i fitotrattamenti fino a una decina d'anni fa erano effettuati mediante l'utilizzo di elicotteri, in seguito da terra. I prodotti distribuiti attualmente sono a base di Mn e Cu.

Non esiste per il momento una ragione univoca che permetta di spiegare l'assenza di rame e la presenza di Cd e Mn in questo profilo: infatti il rame non sembra visibilmente essere trasportato in profondità, non esiste un meccanismo di asportazione selettiva di questo metallo dalla superficie e non vi è ragione per la quale le piante possano averlo assorbito in elevata quantità.

Un'ipotesi che potrebbe spiegare questa situazione è che i trattamenti con l'elicottero non abbiano distribuito prodotti a base di rame o contenessero questo elemento in concentrazioni molto basse, oppure che fossero poco efficaci, ragione per la quale abbandonati. Infatti, secondo stime effettuate su altri vigneti in Piemonte (Benö, 2005), in assenza di output cospicui, i trattamenti a base di rame provocano un aumento annuale della sua concentrazione nei suoli di circa

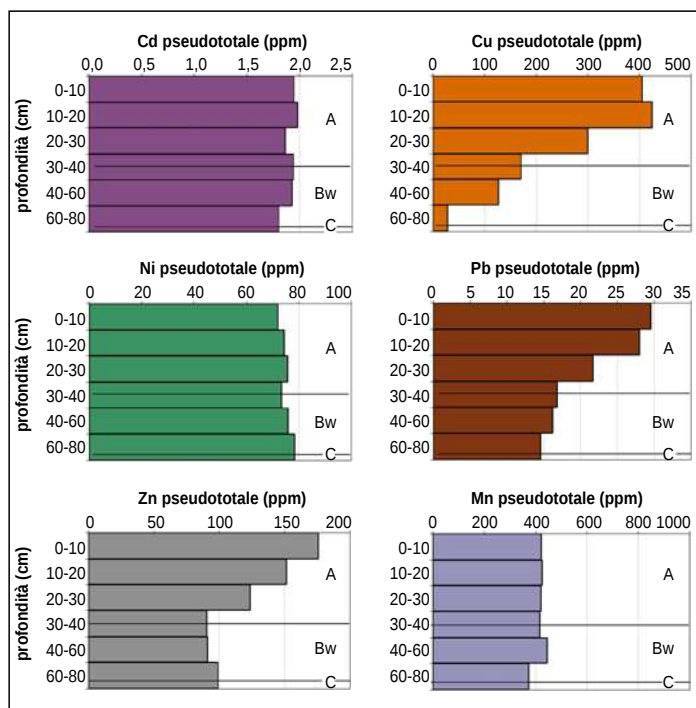


Fig. 3.1d Concentrazione dei metalli indagati in P001

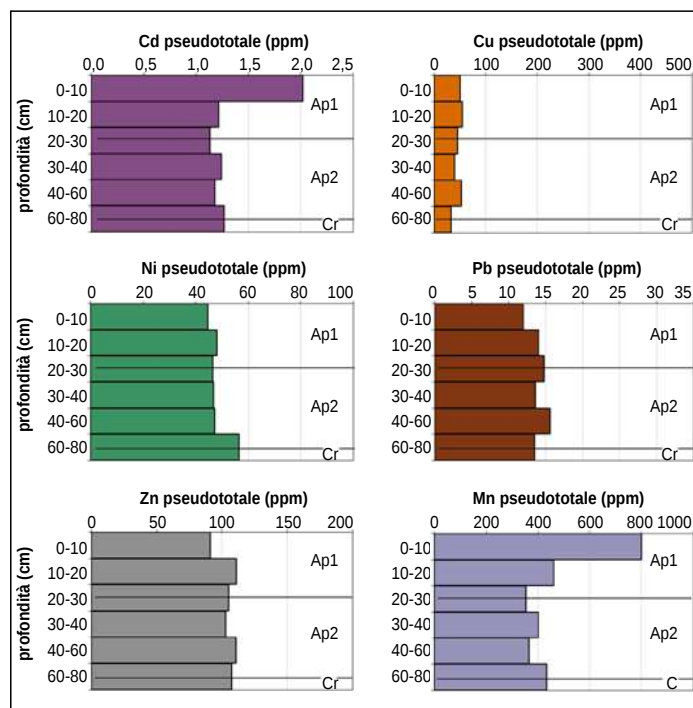


Fig. 3.1e Concentrazione dei metalli indagati in P002

2,7 ppm; quindi in 50 anni di trattamento avremmo dovuto registrare un incremento della concentrazione nello strato superficiale di 135 ppm, che non appaiono dal profilo studiato. Sono state esaminate le correlazioni esistenti tra i diversi metalli. La correlazione migliore si osserva tra Cu e Zn ($Zn = 0,14 Cu + 70,3$; $R^2 = 0,60$, e tra Cu e Pb ($Pb = 0,03 Cu + 7,0$; $R^2 = 0,45$).

La correlazione esistente tra Cu e Mn ($Mn = 0,37 Cu + 363$; $R^2 = 0,30$), pur essendo significativa al 99% mostra un coefficiente di correlazione inferiore poiché verosimilmente riflette maggiormente il tenore in Mn naturale dei suoli dell'area, che risulta essere piuttosto variabile a causa della presenza di rocce sedimentarie derivate dallo smantellamento di rocce basiche ed ultrabasiche (Sacchi et al., 2006a).

Estrazioni selettive

Alla luce delle considerazioni sopra esposte, sono stati selezionati CP1, CP3 e P001 per la realizzazione delle estrazioni selettive sequenziali.

I risultati per Cu e Zn, sia in tenore assoluto che in percentuale sono riportati in Tab. 3.2 e nelle Figure 3.2a, 3.2b, 3.2c; è d'obbligo notare come i risultati di queste estrazioni siano talvolta di molto inferiori alla concentrazione pseudo-totale: il fenomeno si verifica soprattutto per il rame e negli orizzonti superficiali, e fa supporre che in questi orizzonti possa essere stata sottostimata una frazione. In assenza di indicazioni più precise, l'errore è stato ripartito su tutte le frazioni nel grafico in percentuale.

Tabella 3.2a Estrazione selettiva del Cu (ppm)

Campione	Prof. Camp. cm	Scamb. + carbonati	Ossidi Fe/Mn	Mat. Org.	Residuale	Σ Cu	Tenore pseudotot.	Rapporto
CP1	10-20	12,08	18,14	34,74	130,17	195,1	303,84	0,64
CP1	40-60	3,26	9,77	12,87	94,22	120,1	109,57	1,1
CP1	80-100	0,64	1,48	2,71	19,06	23,9	26,07	0,92
CP3	0-20	8,21	4,8	37,86	134,59	185,5	359,42	0,52
CP3	40-60	7,29	3,84	22,48	131,96	165,6	231,17	0,72
CP3	100-120	0,36	0,62	0,8	19,3	21,09	23,32	0,9
RMT9	0-10	4,19	1,67	183,2	141,44	330,5	404,88	0,82
RMT10	10-20	4,28	4,28	219,1	119,16	346,8	424,47	0,82
RMT12	30-40	2,34	2,6	20,07	84,66	109,7	170	0,65
RMT14	60-80	0,63	0,61	1,22	23,19	25,65	28,47	0,9
Trasporto solido T. Versa		40,97	39,04	56,59	81,53	218,1	380	0,57

Tabella 3.2b Estrazione selettiva dello Zn (ppm)

Campione	Profondità cm	Scamb. + carbonati	Ossidi Fe/Mn	Mat. Org.	Residuale	Σ Zn	Tenore pseudotot.	Rapporto
CP1	10-20	22,15	9,52	7,12	59,83	98,61	91,74	1,07
CP1	40-60	2,16	3,16	5,21	63,06	73,6	65,69	1,12
CP1	80-100	2	1,46	1,74	48,44	53,63	64,51	0,83
CP3	0-20	23,25	7,39	33,61	64,65	128,91	129,38	1
CP3	40-60	19,79	2,73	4,93	65,72	93,17	99,85	0,93
CP3	100-120	1,49	1,01	1,44	53,93	57,87	81,36	0,71
RMT9	0-10	5,53	3,9	104,32	63,51	177,27	175,8	1,01
RMT10	10-20	4,05	4,94	102,81	52,52	164,33	151,48	1,08
RMT12	30-40	1,41	1,42	2,88	56,91	62,61	90,46	0,69
RMT14	60-80	0,9	1,05	1,67	63,74	67,36	99,05	0,68
Trasporto solido T. Versa		27,09	30,27	12,91	45,56	115,82	nd	nd

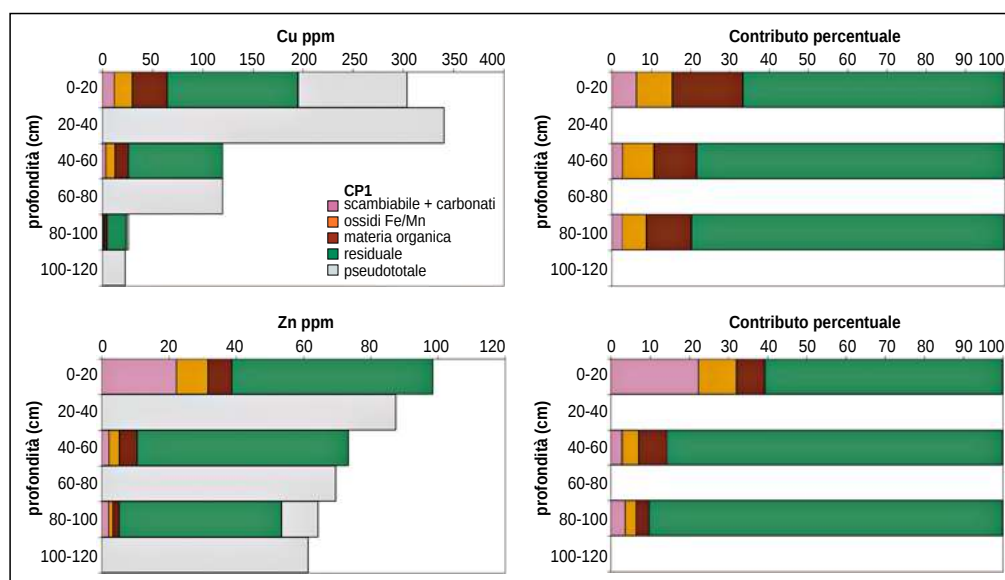


Fig 3.2a Estrazioni selettive in CP1

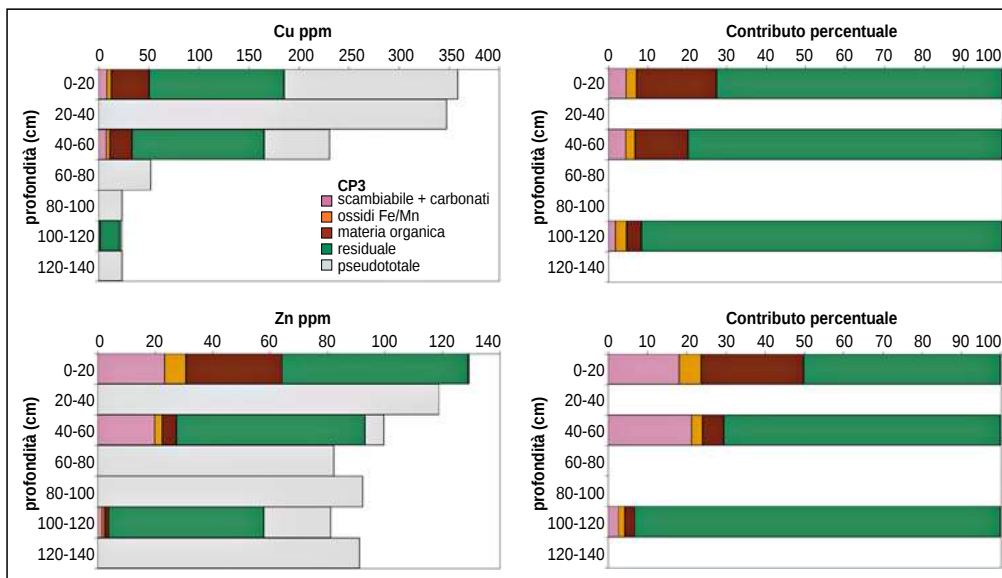


Fig 3.2b Estrazioni selettive in CP3

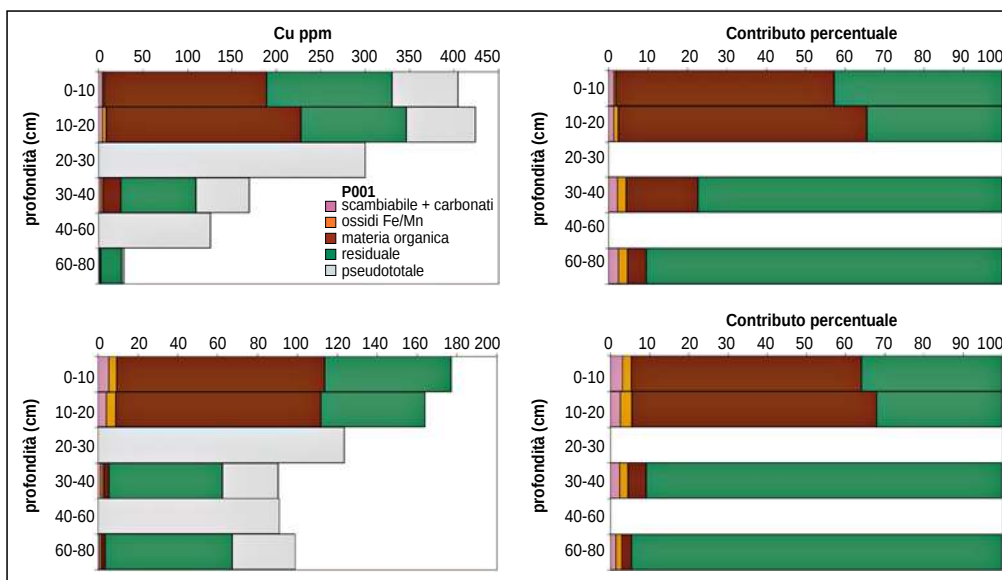


Fig 3.2c Estrazioni selettive in P001

La speciazione del rame nei profili CP1 e CP3 è molto simile: la maggior parte del rame (65-75%) è trattenuta nella frazione meno labile (residuale); questa proporzione aumenta con la profondità, ovvero mostra una relazione inversa con il tenore pseudototale, risultando massima nell'orizzonte profondo, dove tutto il rame dovrebbe essere di origine litogenica.

Viceversa, le altre frazioni diminuiscono con la profondità, mostrando quindi una correlazione diretta con il tenore pseudototale. Dunque, il rame apportato dalle attività antropiche risulta distribuirsi in tutte le frazioni e legarsi fortemente con i minerali dei suoli; tuttavia nell'orizzonte più superficiale le frazioni più labili (facilmente scambiabile o legata alla materia organica) sono più abbondanti, riflettendo verosimilmente una maggior biodisponibilità dell'elemento.

La frazione che, dopo quella fortemente fissata, contribuisce maggiormente alla ritenzione del rame nei suoli è la materia organica (circa il 20% in entrambi i profili), mentre gli ossidi di ferro e manganese e la frazione legata ai carbonati sono minoritarie (inferiori al 10% nell'orizzonte superficiale).

Queste osservazioni sono in accordo con quanto evidenziato da Benö (2005), sia per la distribuzione delle diverse frazioni con la profondità, sia per il ruolo assunto dalla materia organica nei suoli a pH alcalino.

Il profilo P001 (vigneto abbandonato) mostra, in confronto a CP1 e CP3, una frazione fortemente fissata meno importante di quella presente nella materia organica. Questa distribuzione potrebbe indicare che l'assenza di coltivazione favorisce l'aumento della materia organica dei suoli, che a sua volta diventa competitiva nell'estrazione dei metalli dalla frazione residuale. Inoltre, la frazione labile legata ai carbonati ed agli ossidi, pur essendo molto bassa (prossima a 1% nell'orizzonte superficiale) aumenta con la profondità, mostrando quindi, come la frazione residuale, una relazione inversa con il tenore pseudototale.

Dunque, la migrazione del rame nel profilo, già individuata sulla base delle concentrazioni pseudototali, è confermata anche dalla speciazione, che testimonia come le fasi più labili si stiano spostando in profondità.

Il comportamento dello zinco è simile a quello del rame nei rispettivi profili: assume però un'importanza maggiore la frazione scambiabile e legata ai carbonati, a discapito di quella fortemente fissata e di quella legata alla materia organica.

3.5.2. Acque superficiali

I campionamenti del trasporto solido sono stati eseguiti in periodo autunnale, caratterizzato da precipitazioni di forte intensità e di lunga durata, ed in periodo primaverile, caratterizzato da precipitazioni di forte intensità ma breve durata.

Il periodo più significativo è quello autunnale in quanto, dopo la stagione estiva, dalle scarse precipitazioni e da una forte esposizione solare dei terreni, le abbondanti piogge risultano più efficaci nell'erosione generando un trasporto solido conseguente da parte delle acque superficiali.

Il periodo primaverile è anch'esso favorevole poiché la pratica agricola della fresatura tra i filari disgrega il terreno rendendolo disponibile per il dilavamento. Le precipitazioni però, essendo di minor durata, provocano piene dei corsi d'acqua di ridotta intensità e con un trasporto solido limitato.

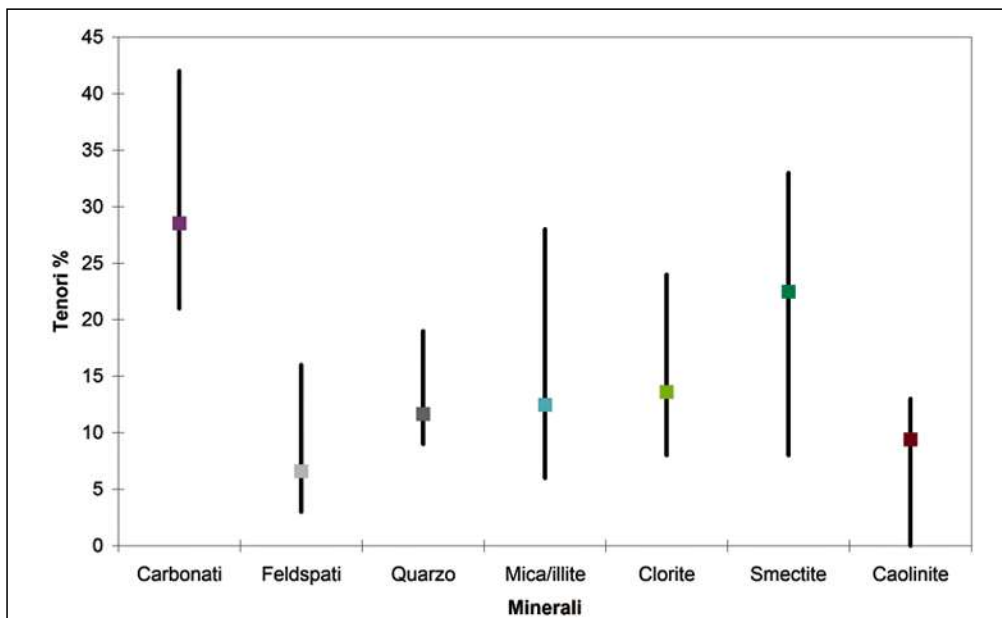


Fig. 3.3 Trasporto solido - composizione mineralogica

Composizione mineralogica

La variabilità stagionale nell'entità del trasporto solido si riflette anche nella variabilità della sua composizione mineralogica. In Fig. 3.3 sono riportati i risultati delle analisi mineralogiche medie, ed i valori minimi e massimi, espressi in percentuale, di ciascun minerale o famiglia di minerali individuata.

Le fasi mineralogiche più abbondanti sono i carbonati con tenori medi prossimi al 30%, cui seguono la smectite (circa 22%), altre fasi argillose (la cui sommatoria si aggira attorno al 30%), ed infine i feldspati (11%) ed il quarzo (circa 7%).

Confrontando questa composizione con quella dei suoli presenti in Valle Versa (Vercesi, 2003), si osserva che le fasi identificate sono ben rappresentate nella media-bassa valle, anche se i carbonati risultano più abbondanti nel trasporto solido che nei suoli, ed i silicati, come il quarzo ed i feldspati, sono maggiormente presenti nei suoli. Invece nell'alta valle, la smectite risulta essere la fase dominante (presente per più del 60%).

La variabilità mineralogica mostrata dal trasporto solido rispetto ai suoli dipende dalla forza dell'azione erosiva delle acque superficiali, che, operando un trasporto selettivo di particelle fini, favorisce le argille ed i carbonati rispetto ai silicati. Come vedremo in seguito, le stesse variazioni mineralogiche si osservano durante una piena, con un arricchimento in fasi fini del trasporto solido durante la fase decrescente dell'evento.

Tabella 3.3 Concentrazioni del Cu nel trasporto solido e nelle acque

Data	Località	Tipo di campionamento	Trasporto solido g/l	Cu nel trasporto solido ppm	Cu nelle acque ppm	Rif. Bibl.
nov. 02	Ponte Stradella	Puntuale durante la piena	0,81	380	0,308	Vercesi, 2003
apr. 03			0,36	190	0,068	
24 nov. 03	Ponte Montù Beccaria	Continuo	1,2-10	100-162	0,16-1,6	Sauer, 2004
25 nov. 03						
27 nov. 03			0,6-5,4	125-162	0,09-0,871	
28 nov. 03						
19 apr. 04			0,19-0,29	n. d.	n. d.	
29 nov. 04	Ponte Montù Beccaria	Continuo	0,2-1,4	315-346	0,003-0,336	Coldagelli, 2005
30 nov. 04						

Composizione chimica

I risultati delle analisi chimiche del trasporto solido sono indicati in Tab 3.3.

I primi due campionamenti sono stati eseguiti in un momento non precisato della piena, prelevando 20 litri di acqua e decantandone il materiale in sospensione. Le piene successive, campionate in continuo durante l'evento, hanno fornito numerosi campioni, e quindi non valori singoli ma intervalli di concentrazione. Il trasporto solido, una volta analizzato per il suo tenore in rame (espresso in ppm) viene poi riportato al suo peso in acqua, fornendo il dato di concentrazione di rame nelle acque, espresso in ppm. È importante sottolineare come questo valore non rappresenta il tenore in rame in soluzione, ma la concentrazione di rame (adsorbito sulle particelle che costituiscono il trasporto solido) presente nelle acque del torrente Versa durante l'evento di piena.

In primo luogo, si nota che, nei suoi valori più elevati, il Cu nel trasporto solido raggiunge alcuni valori comunemente osservati nei suoli di vigna della Val Versa, a testimoniare come una parte di questi suoli venga stagionalmente erosa.

Inoltre, come già evidenziato, sono le piene autunnali quelle più importanti sia in termini di quantità di acqua che di solido trasportato. Le due piene del novembre 2002 e novembre 2004 hanno la caratteristica di essere le prime della stagione: questo spiega l'elevato tenore in rame del trasporto solido. Invece, le due piene del novembre 2003 (che si susseguono a distanza di pochi giorni) mostrano un progressivo abbassamento del tenore in rame del trasporto solido. Purtroppo i dati delle piene primaverili sono troppo lacunosi per poter trarre conclusioni.

Un'altra interessante osservazione riguarda la variazione della concentrazione in rame del trasporto solido in funzione del trasporto liquido (e quindi della portata solida).

Come mostrato in Fig. 3.4, all'aumentare del trasporto solido (corrispondente all'aumento della portata liquida, cfr. Fig. 3.5a) si osserva un abbassamento della concentrazione di rame nel solido trasporto solido, ma un corrispondente aumento della concentrazione del Cu nelle acque superficiali. In altre parole,

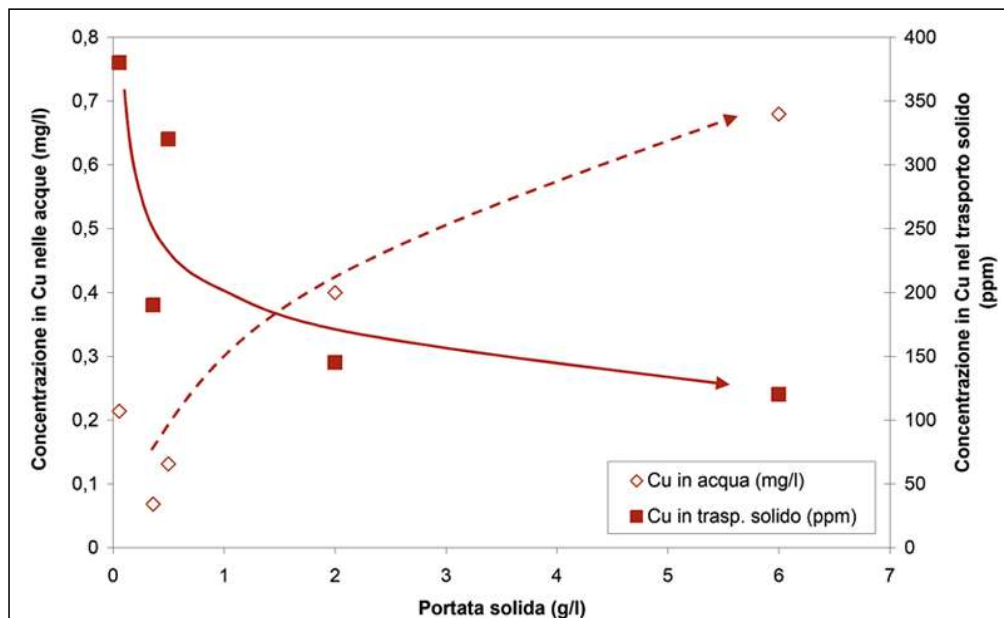


Fig. 3.4 Trasporto solido - concentrazione in rame

poiché l'energia del torrente è più elevata, le acque superficiali potranno portare una maggior quantità di solido in sospensione: questo corrisponde anche ad un aumento della taglia dei granuli trasportati, che ha come conseguenza una diminuzione della concentrazione di rame nel trasporto solido, poiché il metallo è generalmente fissato alle taglie fini (particelle ad elevata superficie specifica).

Speciazione del rame nel trasporto solido

L'esame delle variazioni di portata liquida, portata solida, mineralogia e tenore in rame del trasporto solido forniscono elementi aggiuntivi per la descrizione del fenomeno. In Fig. 3.5a è mostrato l'andamento della portata liquida e della portata solida durante un evento di piena del novembre 2003. Si nota, anche se la curva del secondo parametro non è completa, come i due massimi della portata coincidano abbastanza bene nel tempo, ad indicare come il maggior trasporto solido si abbia durante il culmine della piena.

Alcuni campioni, individuati con i punti neri, sono stati sottoposti all'analisi mineralogica e del tenore in rame, fornendo il grafico di Fig. 3.5b.

Si nota come tutti i minerali del trasporto solido varino in modo più o meno consono: però tra il secondo ed il terzo campionamento, la concentrazione in rame aumenta fortemente così come quella dei carbonati, mentre le argille ed i silicati restano pressoché costanti. Il grafico suggerisce che almeno parte del rame sia trasportato come fase fissata ai carbonati. Altre due piene, analizzate nello stesso modo, hanno fornito risultati analoghi, anche se il ruolo dei carbonati risulta meno evidente, ed assume maggior importanza quello delle argille, in particolare della smectite.

Piena del 24-25 novembre 2003

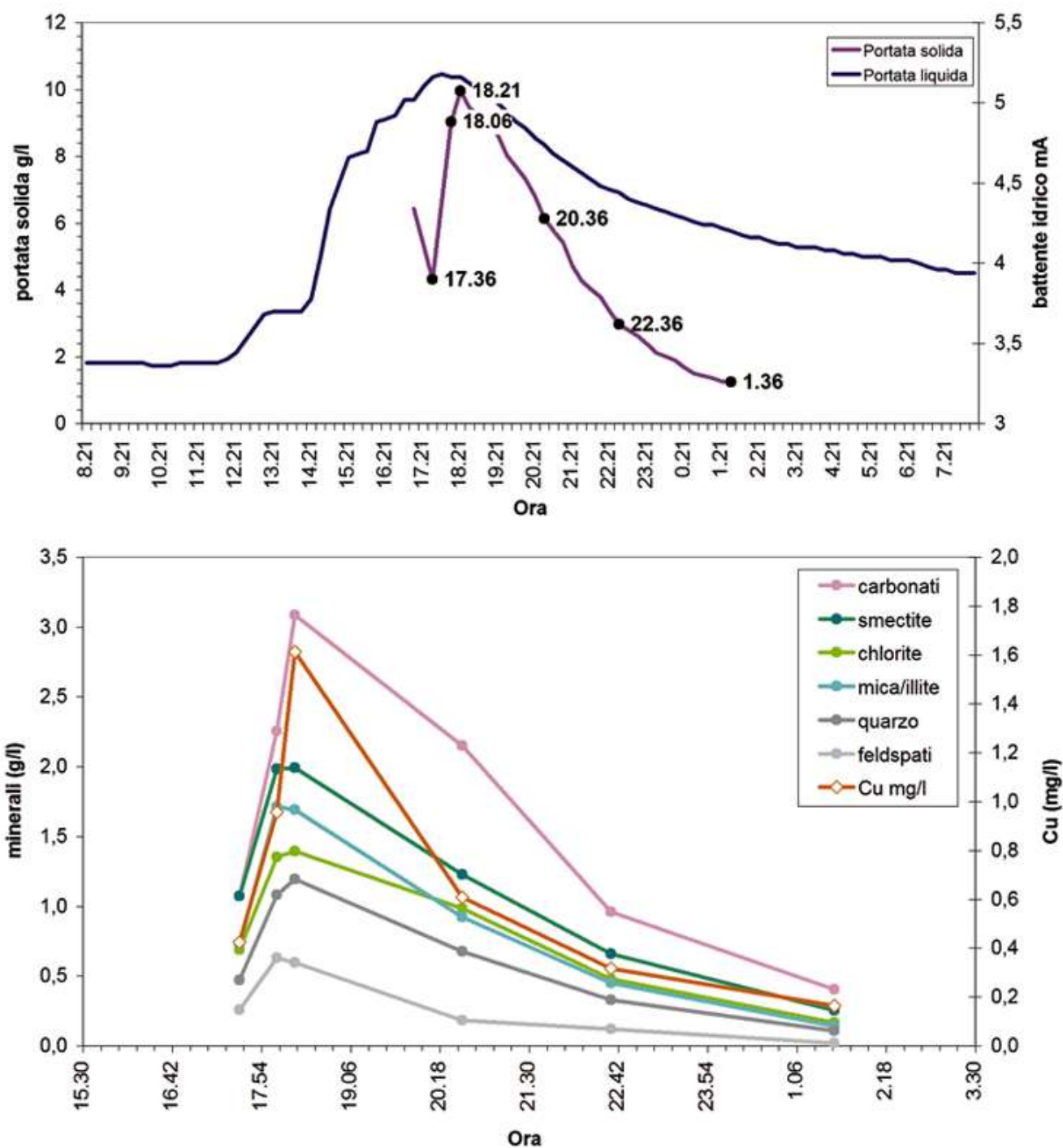


Fig. 3.5 Trasporto solido - variazioni delle caratteristiche durante l'evento di piena.

In alto (fig. 3.5a) variazione delle portate liquida e solida durante un evento di piena del torrente Versa nel novembre 2003.

In basso (fig. 3.5b) analisi mineralogica e del contenuto in Cu di alcuni campioni prelevati durante la piena.

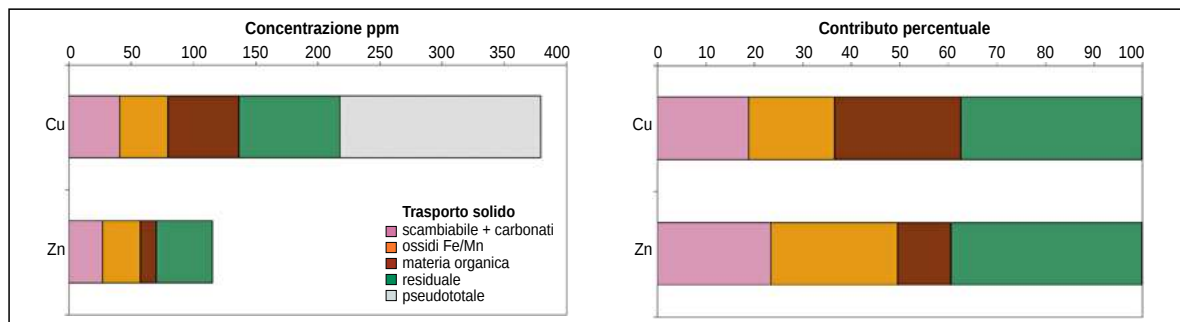


Fig. 3.6 Trasporto solido - estrazioni selettive

Infine, un campione di torbida del novembre 2002, per il quale vi era sufficiente materiale, è stato sottoposto alle estrazioni selettive per determinare la speciazione del rame (Tab. 3.2b). I risultati, riportati nella Fig. 3.6, mostrano una ripartizione del metallo simile a quella osservata nei suoli: è dominante la frazione fortemente fissata, che ammonta a più del 35% del totale, seguita dalla frazione legata alla materia organica (25% circa). Nondimeno, rispetto ai suoli, la frazione legata ai carbonati raggiunge quasi il 20%, ed anche la frazione legata agli ossidi è più importante.

In conclusione, i dati ottenuti nel monitoraggio delle acque superficiali forniscono alcuni interessanti spunti di riflessione che riguardano un importante meccanismo di trasporto del rame al comparto delle acque. Il trasporto solido, durante gli eventi di piena, risulta da una selezione granulometrica e mineralogica dei suoli, a vantaggio delle frazioni fini argillose e carbonatiche. Queste frazioni sono arricchite in Cu, acquisito per deposizione al suolo durante i trattamenti fitosanitari delle vigne: infatti le concentrazioni in ppm di rame nel trasporto solido sono simili ed altrettanto elevate di quelle presenti negli strati superficiali del suolo. Inoltre, la maggior presenza di fasi carbonatiche rende più labile il legame del rame con le particelle: i carbonati possono infatti essere facilmente solubili qualora il pH della soluzione passasse verso valori più acidi di quelli presenti nei suoli. Di conseguenza, il rame trasportato dalle piene risulta essere verosimilmente più biodisponibile rispetto a quello presente nei suoli e può almeno parzialmente rendersi solubile. Questo passaggio potrebbe quindi essere almeno in parte responsabile del trasferimento di rame dalle acque superficiali a quelle sotterranee.

3.5.3. Acque sotterranee

I dati disponibili riguardanti le concentrazioni di rame nelle acque sotterranee dell'Oltrepò Pavese sono riportati in Vercesi (2003) e riguardano alcuni campionamenti effettuati in pozzi privati e drenaggi di frana nell'autunno 2002.

Le concentrazioni di rame rilevate nei sette punti campionati variano tra 25 e 70 ppb.

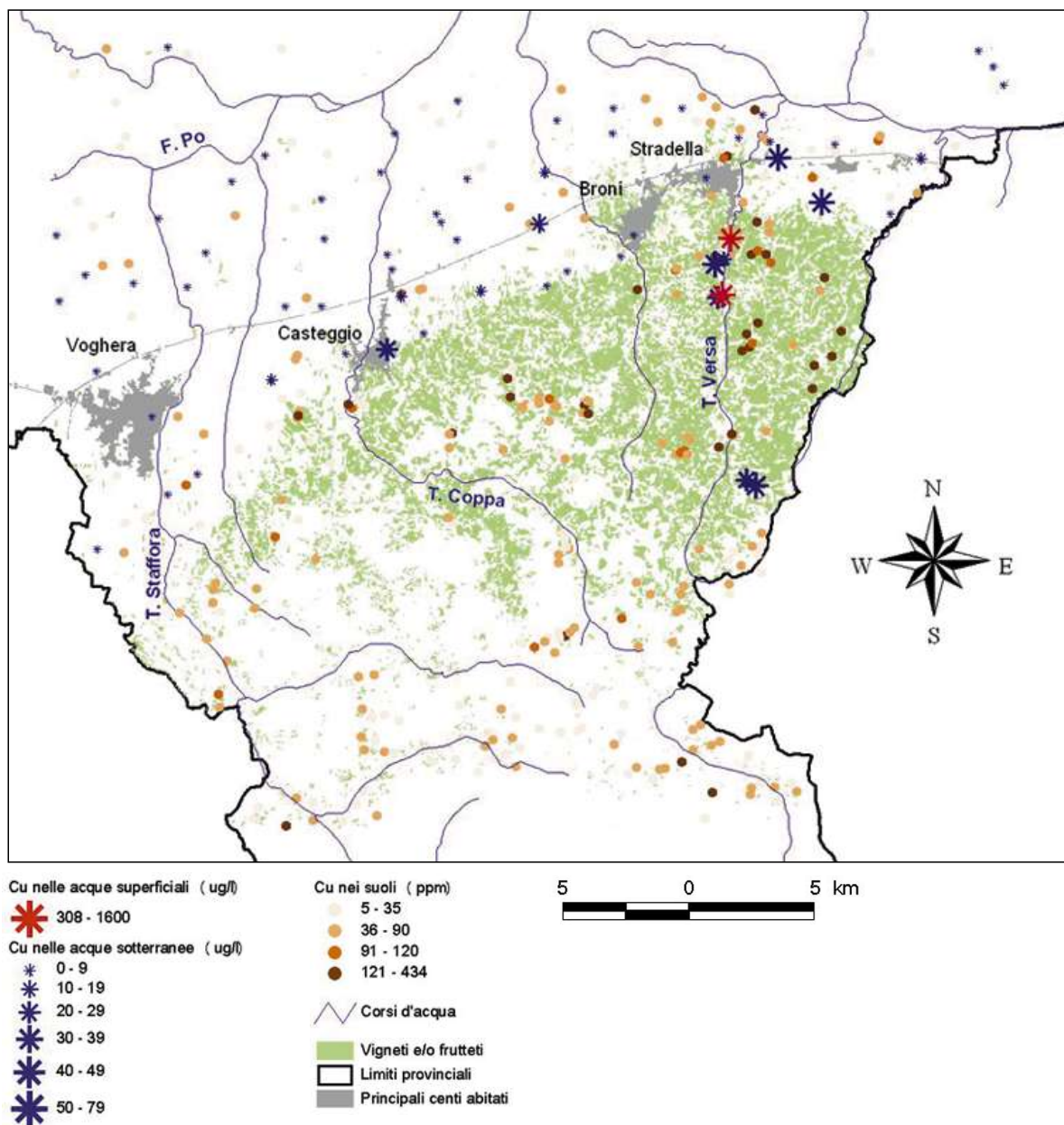


Fig. 3.7 Distribuzione del Cu nei comparti ambientali

È necessario evidenziare che il 2002 fu caratterizzato da un mese di agosto molto piovoso che, se da un lato può aver favorito la ricarica delle acque sotterranee, dall'altro può aver diluito le concentrazioni già basse di rame. Inoltre, il rame presenta delle difficoltà analitiche in quanto tende ad essere adsorbito sulle pareti del flacone usato per il campionamento, causando una progressiva diminuzione delle concentrazioni nel tempo. Le concentrazioni rilevate nelle acque sotterranee, pur essendo di molto inferiori ai limiti di legge per le acque destinate al consumo umano (1 ppm), risultano decisamente elevate rispetto alle concentrazioni attese in acqua di falda (3-5 ppb; Flemming e Trevors, 1989).

È interessante notare che concentrazioni superiori a 10 ppb nelle acque di falda sono state individuate anche nel settore di pianura dell'Oltrepò Pavese (Provincia di Pavia, in prep.; Sacchi et al., 2006b) ed in particolare lungo il margine collinare appenninico compreso tra gli abitati di Casteggio e Stradella (Fig. 3.7).

3.6 Discussione

La Fig. 3.7 riassume tutti i dati disponibili sulla concentrazione di rame nei suoli dell'area della Valle Versa (Sacchi et al., 2006a; Vercesi, 2003; database regionale di questo studio; profili di questo studio), la concentrazione in metalli delle acque superficiali (Vercesi, 2003; Sauer, 2004; Coldagelli, 2004) e di quelle sotterranee (Provincia di Pavia, in prep.; Sacchi et al., 2006b).

La concentrazione di Cu nei suoli dei vigneti diminuisce andando verso l'alta collina, dove la coltivazione della vite è meno diffusa e più recente, e dove i litotipi sono più argillosi. Quindi, la media e bassa Valle Versa, che mostrano le concentrazioni più elevate nello strato superficiale del suolo (fino a 400 ppm), sono anche quelle dove la frazione carbonatica è la più elevata.

Analizzando il trasporto solido si è osservato come la sua composizione mineralogica sia più variabile rispetto a quella dei suoli, ed in particolare la percentuale di carbonati sia più elevata. Tale composizione riflette quella del materiale presente nell'alveo del torrente al momento della piena, non necessariamente corrispondente a quella media del bacino idrografico a monte del punto di campionamento.

Nondimeno, l'osservazione potrebbe indicare che i suoli a forte componente carbonatica della media e bassa valle contribuiscono maggiormente al trasporto solido, ovvero sono più soggetti ad erosione. L'informazione sembra in contrasto con le osservazioni geologiche che indicano i terreni più argillosi come i più soggetti a smottamenti ed erosione idrica superficiale.

Un ruolo fondamentale potrebbe essere quindi giocato dalle pratiche agronomiche legate alla coltivazione della vite, con la reiterata fresatura dello strato più superficiale ed il mancato inerbimento dei versanti.

Il monitoraggio del trasporto solido da parte delle acque superficiali è, al momento attuale, insufficiente per permettere una quantificazione precisa del rame asportato annualmente dal torrente. Un conto molto approssimativo e basato sull'osservazione di un unico evento di piena (Sauer, 2004), indica però che questa frazione è bassa rispetto al rame apportato annualmente alle colture. Infatti, supponendo un apporto in linea con le prescrizioni legislative (5 kg/ha all'anno) e valutando l'area vitata in Valle Versa a monte del punto di campionamento del torrente pari a 3700 ettari, l'apporto annuo di rame in quest'area dovrebbe corrispondere a circa 18500 kg.

Durante l'evento di piena del 24-25 novembre 2003, il torrente ha trasportato 155'500 litri. Considerando una concentrazione media del Cu in acqua di 0,7 ppm (Fig. 3.4), la piena dovrebbe aver asportato circa 108 grammi di rame; anche considerando la concentrazione massima misurata, si ottiene un valore di circa 300 grammi.

Il dato, che non può essere considerato rappresentativo poiché mancano dati continuativi sulle portate liquide e solide del torrente Versa, è comunque riferito alla piena più importate dell'anno 2003 ed alla concentrazione massima misurata in tutti gli eventi di piena per i quali disponiamo di dati. Sebbene i dati indichino che il quantitativo di rame trasferito alle acque superficiali, rispetto al rame apportato annualmente alle colture, sia basso, la presenza di rame nelle acque sotterranee dei pozzi campionati e nell'acquifero superficiale dell'Oltrepò Pavese suggerisce che il passaggio nei corsi d'acqua possa essere comunque un meccanismo di trasferimento del rame al comparto idrico.

Bisogna ricordare che l'acquifero di pianura nell'Oltrepò è alimentato dai fiumi appenninici. Questi, in corrispondenza del margine collinare, formano grandi conoidi alluvionali a granulometria grossolana, che rappresentano le aree di ricarica delle acque di pianura (Provincia di Pavia, in prep.; Pilla et al., 2006b). I suoli, a causa della forte presenza di minerali argillosi e dell'elevato pH, mostrano una forte capacità di ritenzione del metallo il quale, anche sulla base dei risultati delle analisi dei profili di suoli, viene quasi interamente trattenuto negli strati superficiali.

Nel trasporto solido invece, la frazione di rame scambiabile ed adsorbita dai carbonati è più elevata rispetto a quella dei suoli, e le particelle più fini e più facilmente solubili: in condizioni di pH più acido, il Cu può essere rilasciato e mandato in soluzione. È dunque possibile che i tenori in rame elevati delle acque al margine appenninico derivino dall'infiltrazione delle acque superficiali che hanno almeno in parte solubilizzato il rame del trasporto solido.

La quantificazione del rame apportato annualmente al comparto delle acque sotterranee è al momento attuale impossibile a causa della scarsità di dati a disposizione relativi all'idrogeologia del settore collinare.

3.7 Conclusioni

Le aree vitate dell'Oltrepò Pavese costituiscono l'area agricola della Regione Lombardia dove, a causa del perdurare nel tempo di trattamenti a base di rame per il controllo delle principali crittogame della vite, l'apporto di tale metallo al suolo è più elevato. A questo metallo è associato lo zinco, e talvolta il cadmio ed il manganese.

La problematica dell'accumulo di rame è nota a livello nazionale ed internazionale. Mentre nei terreni vitati ubicati in pianura la migrazione del metallo avviene solo verticalmente, nelle aree collinari si può assistere ad una migrazione laterale ad opera del ruscellamento superficiale. Nel caso dell'Oltrepò Pavese, la tipologia di suoli, poco permeabili per la forte presenza di una componente argillosa, è favorevole all'erosione, accelerata anche da alcune pratiche agricole quali la disposizione dei filari, la sarchiatura ed il diserbo.

L'erosione dei suoli si manifesta tramite un forte aumento del trasporto solido dei torrenti durante gli eventi di piena.

Mentre il rame nei terreni è fortemente fissato e scarsamente biodisponibile, nel processo di erosione e trasporto si assiste ad una selezione granulometrica e mineralogica, che favorisce da un lato le frazioni a più elevato tenore di rame e dall'altro quelle alle quali il rame è legato meno fortemente. Ne deriva che il rame presente nel trasporto solido delle acque superficiali è maggiormente biodisponibile.

È stata inoltre evidenziata una concentrazione maggiore di rame nelle acque di falda sia nel settore collinare che in quello di pianura adiacente alle aree vitate. Per tutte le ragioni sopra elencate, le aree vitate dell'Oltrepò devono essere monitorate con attenzione, incentivando le tecniche di difesa fitosanitaria che prevedono l'uso di prodotti privi o a basso dosaggio di rame.

È necessario inoltre effettuare studi più dettagliati sulla velocità di migrazione del rame in profondità, sull'entità del trasferimento ad altri comparti ambientali, in particolare a quello acquatico e quello vegetale, e promuovere azioni volte a limitare l'erosione dei suoli.

Infine andrebbe messa a punto una tecnica di bonifica "dolce", per esempio con l'utilizzo negli interfilari di piante bioaccumulatrici in grado di estrarre il Cu presente nel suolo e trasferirlo alle parti aeree.



4 LOMELLINA

Il contenuto in metalli nelle aree risicole

4.1 Introduzione

I metalli pesanti nei suoli sono distribuiti in più fasi solide con diverse proprietà chimico-fisiche (Tessier et al., 1979). Tra queste gli ossidi di Fe^{3+} e Mn^{4+} , a causa delle loro piccole dimensioni, basso grado di cristallinità, e tendenza in certe condizioni a sviluppare cariche negative sulla superficie del minerale, hanno una elevata capacità di adsorbimento.

Nei suoli, l'ossidazione e la riduzione di Fe e Mn, risultante dai cambiamenti stagionali di umidità, contribuisce alla formazione di noduli e concrezioni (Burns e Burns, 1975). I noduli ferro-manganesiferi si formano negli spazi interstiziali del suolo in funzione delle variazioni stagionali del potenziale di ossido-riduzione (Eh) e del valore di pH. In condizioni riducenti, gli ossidi di Fe e Mn rilasciano ioni Fe^{2+} e Mn^{2+} nelle soluzioni interstiziali. Quando il suolo si asciuga, Fe^{2+} e Mn^{2+} si ossidano e precipitano, formando nuovi ossidi metallici (Liu et al., 2002). La precipitazione del Mn, a causa della sua maggiore mobilità, richiede un potenziale redox più elevato rispetto al Fe^{2+} . Tali differenze provocano la formazione dei livelli alternativamente ricchi in Fe o in Mn che si osservano in molti noduli (White e Dixon, 1996).

La sommersione periodica, comunemente praticata nella coltivazione del riso, instaura nei suoli condizioni alternativamente ossidanti e riducenti, favorendo la formazione di noduli pedogenici che, rispetto alle rocce o ai suoli circostanti, sono arricchiti in elementi in tracce.

Studi precedenti⁹ hanno evidenziato il ruolo svolto dalla dinamica del Fe e del Mn nella mobilizzazione dei metalli in traccia nei suoli. Uno studio (Sposito, 1989) ha segnalato la mobilizzazione e il notevole aumento nelle concentrazioni di metalli come Cu, Zn o Cd nelle acque interstiziali (legati alla riduzione di Mn e Fe), in risposta all'abbassamento dell'Eh nei suoli sommersi. Il principale responsabile della mobilizzazione dei metalli, che vengono rilasciati quando la fase cui sono legati diviene instabile, è il desorbimento. Lo stesso autore fa notare che i metalli rilasciati, subito riadsorbiti come fasi scambiabili dalle argille e dalla materia organica, stabili a Eh bassi, cambiano la loro speciazione chimica con evidenti ripercussioni sulla loro biodisponibilità.

Studi condotti su noduli ferro-manganesiferi di suoli italiani (Palumbo et al., 2001) e cinesi (Liu et al., 2002) con tecniche chimiche, mineralogiche e microscopiche, hanno evidenziato le relazioni esistenti tra i metalli pesanti e la struttura a bande dei noduli stessi.

⁹ Palumbo et al., 2001 e riferimenti citati.

4.2 Caratteristiche ambientali dell'area studiata

Il settore lomellino della Pianura pavese, è un'area di grande specializzazione agricola, fortemente connotato dalla coltivazione del riso che vi si pratica estesamente e da diverse centinaia di anni. Grazie all'abbondanza naturale di acque e alla capillare ramificazione della rete irrigua consortile, il riso è stato tradizionalmente coltivato anche su suoli che, avendo comportamento idrologico tipicamente percolativo, sono poco vocati per una coltura che richiede la sommersione degli appezzamenti durante tutto il periodo di crescita delle piante.

La tendenza si va estendendo per la diffusione, negli ultimi decenni di metodi di coltivazione "in asciutta", che non richiedono la sommersione delle plantule del riso durante le fasi fenologiche e permettono di estenderne la coltivazione anche a suoli che in precedenza ne erano esclusi perché eccessivamente drenati. La graduale diffusione anche in Lomellina dell'utilizzo agronomico dei fanghi di depurazione, sommato al preesistente utilizzo di prodotti fitosanitari in risicoltura, rende tutta la zona un settore molto vulnerabile all'inquinamento del suolo e delle acque.

La pianura della Lomellina è costituita da sedimenti alluvionali di origine fluvioglaciale e fluviale che in tempi geologicamente recenti¹⁰ hanno colmato la depressione padana. Oltre la metà del territorio costituisce un ambiente noto in Lombardia come "livello fondamentale della pianura", formato dall'insieme dei sedimenti di età würmiana, entro il quale sono preponderanti i terreni della "bassa pianura sabbiosa", che in Lomellina sono costituiti da sedimenti a granulometria francamente sabbiosa e mineralogia quarzoso-feldspatica, non calcarei.

L'indagine ha riguardato un ristretto settore ubicato nella Lomellina centrale (nel comune di Ottobiano), in cui sono presenti suoli profondi, sabbiosi, che naturalmente avrebbero drenaggio rapido ma il cui drenaggio attuale è volutamente rallentato dalle pratiche gestionali collegate alla risicoltura¹¹. Questi suoli hanno reazione subacida in superficie con tendenza al crescere del pH negli orizzonti profondi, dove l'ambiente chimico è spesso neutro, e hanno una bassa capacità di scambio cationico. Sono suoli lisciviati nei quali si assiste alla rideposizione dell'argilla e degli ossidi di ferro e manganese a formare lamelle orizzontali, indagate in questo lavoro per valutarne la capacità di trattenuta nei confronti dei metalli. Le limitazioni dei suoli sono sia di natura chimica (reazione subacida e bassa CSC) che fisico-idrologica (tessitura grossolana, scarsa riserva idrica, drenaggio).

¹⁰ L'età dei sedimenti si fa risalire al glaciale Würm (100.000/80.000-10.000 anni), i cui depositi caratterizzano la maggior parte del territorio (circa 65%), mentre la restante parte risale all'Olocene (10.000 anni o meno).

¹¹ Si osserva frequentemente una soletta d'aratura, compatta e poco permeabile, alla base dell'orizzonte lavorato, che viene creata dal ripetuto passaggio dei mezzi meccanici quando il suolo è in condizioni eccessivamente umide. Spesso tale soletta è l'unico diaframma che rallenta l'infiltrazione dell'acqua irrigua quanto basta a permettere di mantenere la sommersione delle risaie.

4.3 Indagini ed analisi

In Lomellina sono stati selezionati quattro siti rappresentativi di colture e pratiche agronomiche diverse, attuate su suoli simili. I siti P003, P004 e P006 sono risaie, mentre il sito P005 è localizzato in un pioppeto. Solo il sito P004 risulta essere trattato da alcuni anni con fanghi di depurazione. In tutti i siti le descrizioni pedologiche sono state effettuate tramite l'escavazione di buche, permettendo il campionamento del suolo e l'analisi dei parametri fondamentali per orizzonti. I campionamenti mirati per la determinazione dei metalli pesanti sono invece stati realizzati ad intervalli regolari dalla superficie, ogni 20 cm, fino ad 80 cm di profondità. Su questi campioni è stato effettuato l'attacco acido in acqua regia a caldo per la determinazione, tramite assorbimento atomico a fiamma, delle concentrazioni pseudototali dei metalli. Inoltre sono stati selezionati tre livelli indicati nelle descrizioni dei profili come contenenti percentuali più elevate di argilla, e sono stati manualmente selezionati a partire da un campione (RMT51, profilo P003, prof. 60-80 cm) gli aggregati di colore scuro, verosimilmente contenenti ossidi metallici. Su questi campioni, oltre alla determinazione del tenore in metalli, sono state realizzate analisi volte ad individuare le fasi minerali responsabili della eventuale ritenzione di questi elementi.

4.4 Risultati

4.4.1 Concentrazioni pseudototali

I quattro profili sono molto simili per quanto riguarda il tenore e la distribuzione dei metalli pesanti con la profondità. Le concentrazioni dei metalli sono riportate in Tab. 4.1 e sono rappresentate graficamente in funzione della profondità nelle Figure 4.1.

Tutti i metalli, compreso il Mn, si mantengono entro intervalli di concentrazione molto bassi, sempre inferiori ai limiti di legge. Potrebbero invece sussistere problemi di deficit di micronutrienti per le colture, in particolare per Mn, Cu e Ni: in letteratura, questi sono riconosciuti per le piante superiori, mentre per le coltivazioni erbacee sono noti effetti di carenze di Cu e Mn solo per il frumento (Baldoni e Giardini, 1989). Il Pb mostra un fattore di arricchimento superficiale superiore a 2, limitato agli orizzonti Ap in tutti i profili. Cu, Ni e Zn mostrano deboli arricchimenti superficiali, soprattutto in P004 (risaia trattata con fanghi) e P006 (risaia permanente non trattata). Il Mn mostra un arricchimento con la profondità, passando da tenori prossimi ai 100 ppm a tenori di 350. Questo non si verifica per P006, la risaia permanente, che si mantiene attorno ai 100 ppm di Mn per tutto il profilo.

La Tab. 4.1 riporta i tenori dei singoli metalli risultati dagli attacchi acidi sugli aggregati di suolo e sulle lamelle (livelletti arricchiti in argilla campionati nei profili P003, P004 e P005).

Tabella 4.1 Concentrazioni dei metalli indagati negli orizzonti campionati

Profilo	Prof. Camp. cm	Uso del suolo	Cd ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
P003	0-20	risaia non trattata	0,64	9,01	91,39	15,3	12,05	46,59
	20-40		0,65	9,52	128,1	15,75	11,02	40,16
	40-60		0,56	9,78	116,7	13,19	4,21	31,98
	60-80		0,55	9,42	300,6	10,58	3,03	28,95
P004	0-20	risaia trattata con fanghi	0,62	12,98	100,5	17,89	10,19	52,46
	20-40		0,7	13,76	113,9	19,75	12,24	57,77
	40-60		0,52	6,84	162,2	14,11	3,84	30,1
	60-80		0,56	8,17	530,9	15,36	4,66	39,69
P005	0-20	pioppeto non trattato	0,69	10,7	102,9	16,56	11,79	48,43
	20-40		0,56	9,67	123,2	15,6	6,19	42,47
	40-60		0,48	10,08	229,4	15,8	4,01	37,51
	60-80		0,56	9,44	334,6	14,09	2,77	34,23
P006	0-20	risaia permenante non trattata	0,66	14,31	110	20,31	17,87	59,72
	20-40		0,66	12,39	95,73	18,75	11,72	47,22
	40-60		0,64	9,69	100,9	15,49	4,02	33,82
	60-80		0,63	9,74	98,56	14,3	3,59	34,38
P003	E ₂ & Bt ₂ aggregato		1,28	23,8	5311	14,73	6,89	40,09
P003	E ₂ & Bt ₂ lamella		0,35	28,12	1643	26,35	13,67	83,27
P004	E & Bt lamella		0,37	10,58	636,3	25,3	6,2	46,2
P005	E & Bt lamella		0,41	13	582,7	30,76	6,22	53,95

Le concentrazioni sono molto variabili e rispecchiano abbastanza fedelmente quelle dei suoli e degli orizzonti di provenienza, tranne per il Mn, che risulta sempre molto più arricchito. Sebbene non siano possibili generalizzazioni, poiché ogni campione rappresenta una situazione a sé, questi dati sono utili per le considerazioni sulla capacità di ritenzione di queste fasi mineralogiche.

4.4.2 Analisi tessiturali e mineralogiche

Le analisi granulometriche dei profili esaminati mostrano una dominanza della frazione sabbiosa, che in molti orizzonti supera l'80% del totale (vedi schede profili in allegato). Questi risultati sono in buon accordo con quelli presenti in letteratura (ERSAF, 2004; Caucia e Marinoni, 2004). Nelle lamelle peraltro i minerali argillosi non superano il 20% del totale, poiché il quarzo ed i feldspati (50% circa complessivamente) sono ancora le fasi maggioritarie.

Tabella 4.2 Analisi mineralogiche sulle lamelle e sugli aggregati dei profili lomellini

Fasi minerali	P003	P004	P005	P003	P003
	lamella E ₂ & Bt ₂	lamella E & Bt	lamella E & Bt	E ₂ & Bt ₂ 1°aggregato	E ₂ & Bt ₂ 2°aggregato
Plagioclasio	23	25	13	23	14
K-Feldspato	10	19	21	17	15
Quarzo	44	36	47	39	49
Anfiboli	4	3	4	1	0
Clorite	11	10	8	8	9
Mica/illite	8	7	7	12	13

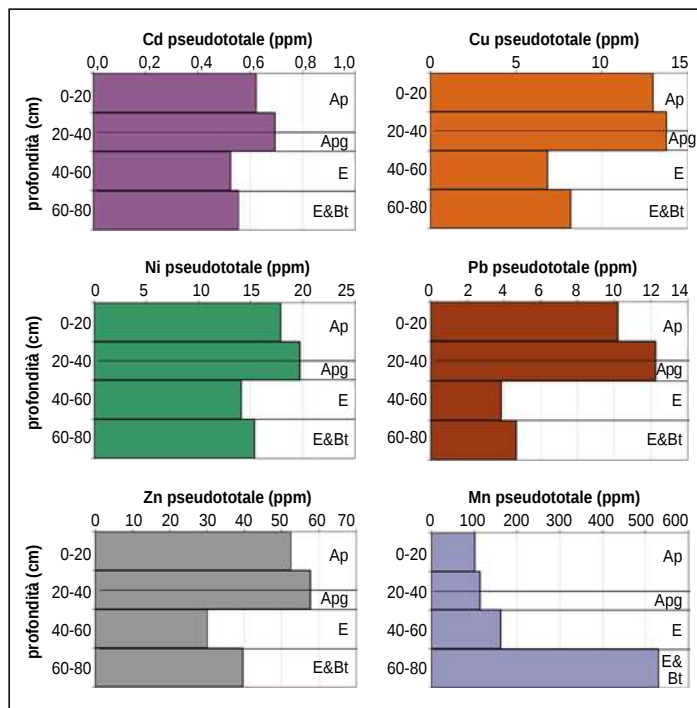


Fig. 4.1a Andamento dei metalli con la profondità nel profilo P003

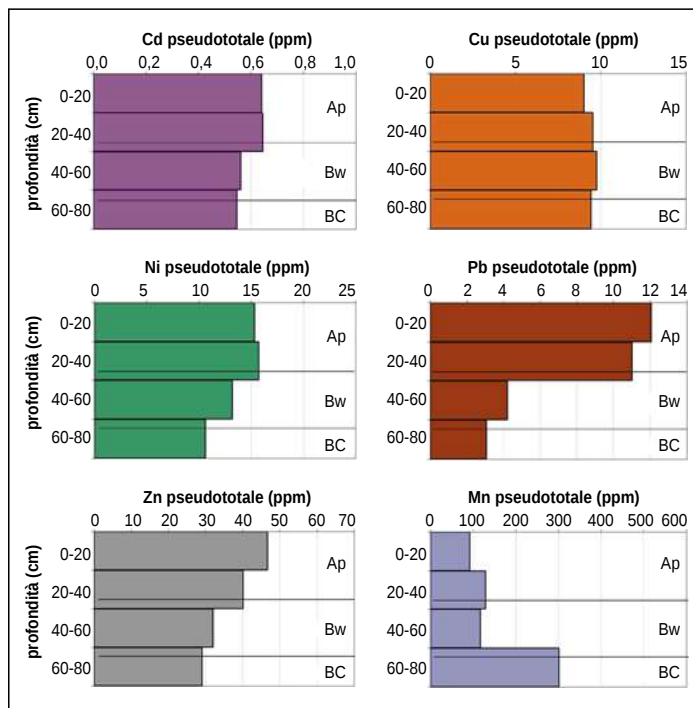


Fig. 4.1b Andamento dei metalli con la profondità nel profilo P004

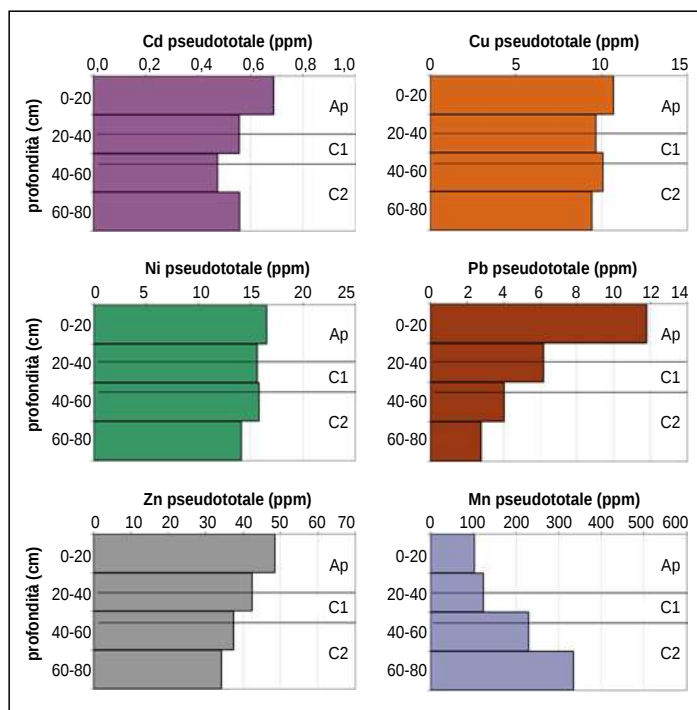


Fig. 4.1c Andamento dei metalli con la profondità nel profilo P005

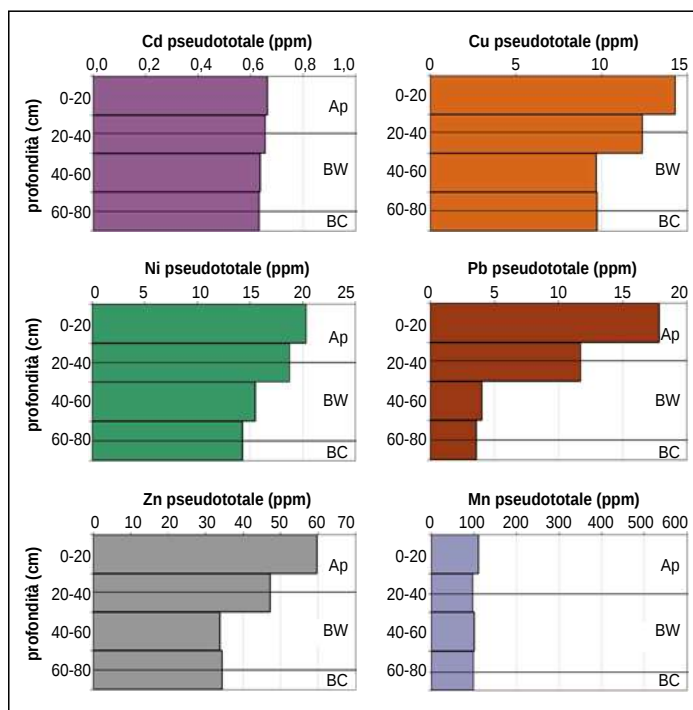


Fig. 4.1d Andamento dei metalli con la profondità nel profilo P006

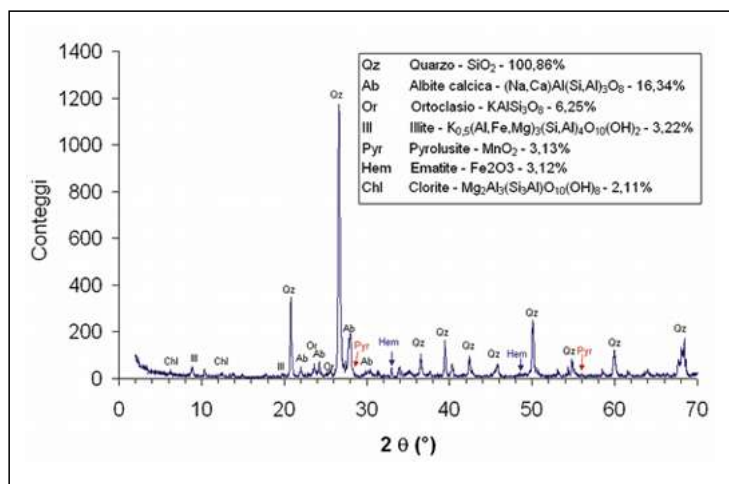
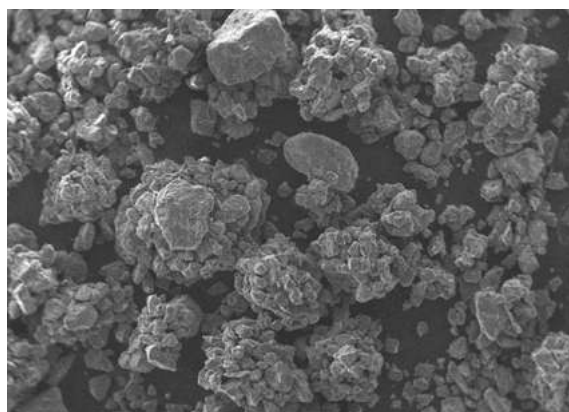
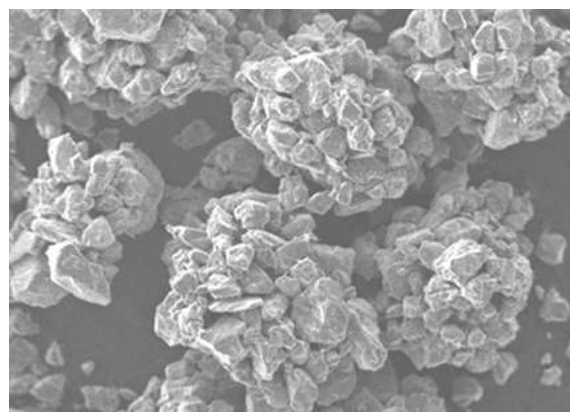


Fig. 4.2 Analisi diffrattometrica degli aggregati

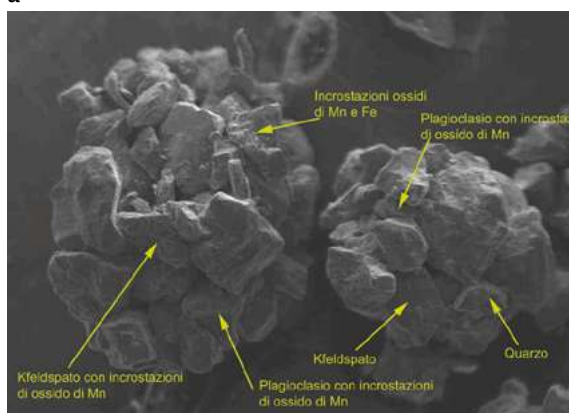
Fig 4.3 Immagini degli aggregati visti al microscopio elettronico



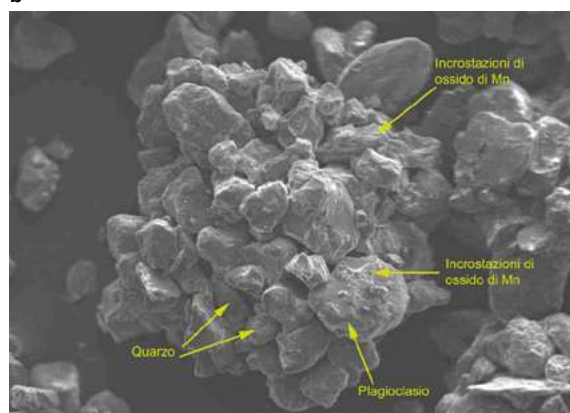
a



b



c



d

Sui campioni delle lamelle è stato eseguito anche un trattamento con glicol etilenico per verificare l'eventuale presenza di minerali argillosi rigonfianti; tale trattamento ha dato esito negativo. I due campioni di aggregati non hanno permesso la determinazione di fasi cristalline di ossidi contenenti Fe o Mn. Una ulteriore analisi diffrattometrica, eseguita sul separato selezionato a mano utilizzato per l'attacco acido, ha invece evidenziato la presenza sicura di hematite (Fe_2O_3) e probabile di pirolusite (MnO_2), anche se in quantità molto basse (Fig. 4.2). La determinazione per via diffrattometrica degli ossidi ed idrossidi di Fe e Mn non è molto facile, poiché questi sono spesso presenti come pellicole a rivestire granuli di quarzo e feldspati, e possono essere amorfi dal punto di vista cristallino.

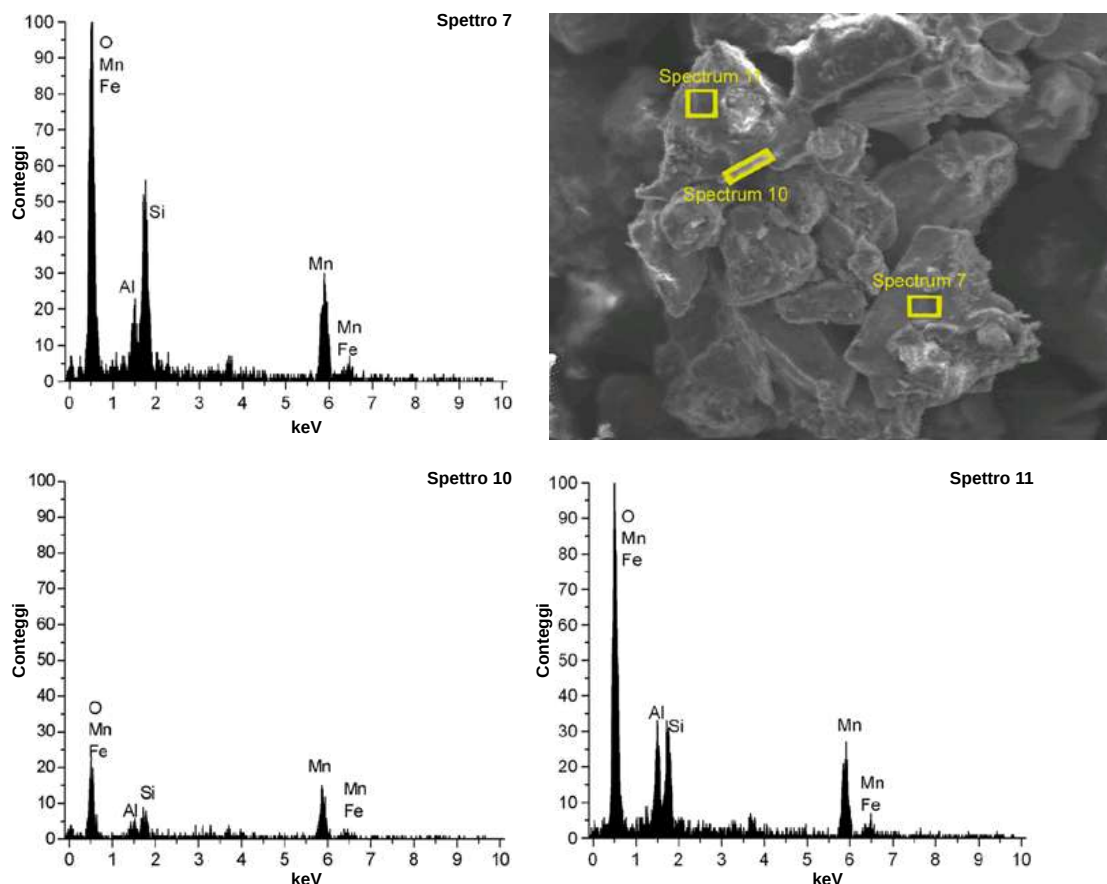


Fig. 4.4 Spettri composizionali EDS ottenuti su un aggregato

La presenza di questi ossidi ed idrossidi è stata comunque evidenziata tramite l'esame degli aggregati al microscopio elettronico a scansione (SEM), dotato di un sistema di microanalisi (EDS), in uso presso il Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche dell'Università di Torino. Le fotografie degli aggregati (Fig. 4.3 a, b, c, d), mostrano come questi siano costituiti da granuli di natura silicatica (prevalentemente quarzo e feldspati), come evidenziato dalle indagini mineralogiche e microanalitiche. Gli aggregati presentano dimensioni della granulometria selezionata (2-0,5 mm).

I granuli che li costituiscono sono ben classati, di dimensioni prevalentemente intorno a 0,2 mm, a morfologia irregolare e spigolosa, e con abito tozzo. Inoltre, sono leggermente ricoperti da pellicole ed incrostazioni, costituite da ossidi/idrossidi di Fe e Mn e da materiale argilloso, che fungono da legante dei granuli. Poiché i punti di contatto tra i granuli sono scarsi, come evidente nelle Fig. 4.3 c e d, il legante potrebbe essere un prodotto di precipitazione chimica. La Fig. 4.4 mostra alcuni spettri EDS ottenuti su di un aggregato.

L'ubiquitaria presenza di Si ed Al nelle analisi EDS è attribuibile ai granuli di feldspato, e, laddove il segnale dell'Al è debole, ai minerali argillosi delle pellicole superficiali.

4.5 Discussione

Le analisi mineralogiche presenti in letteratura, realizzati su campioni di suolo totale, confermano i risultati ottenuti nel nostro studio sulle lamelle e gli aggregati. Secondo Caucia e Marinoni (2004) i suoli sono costituiti essenzialmente da silicati (quarzo circa 30%, K-feldspato 20-25% e plagioclasio 25-30%), mentre i minerali argillosi sono il 15-20% e la calcite è assente. Le diffrattometrie a raggi X sulla frazione inferiore a $2\mu\text{m}$ separata dal totale individuano una componente argillosa costituita al 50 % da clorite e per il resto da illite, mentre è assente la smectite e rara la caolinite. Questa composizione mineralogica giustifica appieno i valori osservati nei parametri fondamentali del suolo, quali un pH acido ed una bassa capacità di scambio.

I suoli dei profili esaminati sono dunque caratterizzati da una scarsa capacità di ritenzione dei metalli pesanti. L'unico metallo che mostra un arricchimento superficiale è il Pb. La sua origine potrebbe essere naturale, poiché i feldspati, costituenti maggiori di questi suoli, sono generalmente arricchiti in Pb. Inoltre l'esame dei parametri del suolo indica in questi orizzonti un tenore relativamente alto in materia organica: l'affinità del Pb per la materia organica è nota in letteratura (Davies, 1995).

Di particolare interesse è anche la concentrazione di Mn che risulta essere molto bassa, specie negli strati superficiali. I terreni in questione sono già naturalmente meno ricchi di Mn, poiché costituiti da sabbie quarzoso-feldspatiche poco alterate e povere di fasi ferromagnesiache. L'aumento di Mn con la profondità traduce una mobilità di questo elemento innescata dalle pratiche agricole, in particolare la sommersione, che, creando un ambiente anossico, favorisce la dissoluzione degli ossidi ed idrossidi di Fe^{3+} e Mn^{4+} lisciviandoli verso il basso.

Il confronto tra i dati dei metalli pesanti nei profili e nelle lamelle non conduce a conclusioni univoche. La concentrazione dei metalli nelle lamelle è sostanzialmente identica a quella del suolo, anche se talvolta sono debolmente arricchite in Mn e Ni. Una migrazione in profondità di questi metalli potrebbe quindi anche essere dovuta ad un trasporto fisico delle particelle di argilla.

Non si osservano differenze tra P004, trattato con fanghi, e gli altri profili. Gli aggregati risultano invece fortemente arricchiti, oltre che in Mn, anche in Cd. Questo arricchimento è tanto più significativo quanto è poco stimabile la reale percentuale di ossido all'interno dell'aggregato, che abbiamo visto essere presente in forma amorfa e come pellicola depositata sui granuli di quarzo. In altre parole, la quantità di Cd ed altri metalli intrappolati nell'ossido è sicuramente più elevata di quella mostrata dalle analisi, che sono rapportate al peso del campione totale, costituito in modo preponderante dai silicati.

Uno studio recente sulla qualità delle acque ad uso idropotabile del settore lomellino della Provincia di Pavia (Pilla et al., 2006) ha messo in evidenza come le acque sotterranee, anche appartenenti all'acquifero freatico, mostrino spesso elevati tenori in Fe e Mn, ai quali è talvolta associato l'arsenico. Sebbene le acque possano essere facilmente decontaminate per questo tipo di sostanze indesiderabili permane la preoccupazione, poiché i rischi per la salute legati alla presenza di arsenico nelle acque sono oggetto di un dibattito di attualità.

Uno studio in corso tenta di evidenziare le variazioni stagionali di questi parametri in funzione della risalita del livello di falda legata alla pratica della sommersione delle risaie (Guallini, in prep.). Qualora i dati preliminari fossero confermati, sarebbero in appoggio alle considerazioni sulla mobilità dei metalli pesanti in questi suoli, dovuta alle loro caratteristiche tessiturali e mineralogiche, ma anche alle pratiche agricole operate sul territorio.

4.6 Conclusioni

I profili esaminati, rappresentativi di suoli realmente diffusi in Lomellina, mostrano una scarsa capacità di ritenzione nei confronti dei contaminanti in genere, e dei metalli pesanti in particolare, per ragioni tessiturali (assenza di fasi fini, che si traduce in una bassa capacità di scambio), composizionali (abbondanza di quarzo e feldspati che conferiscono un carattere acido al suolo ed alle soluzioni interstiziali), e mineralogiche (argille non rigonfianti). L'elevata mobilità dei metalli è testimoniata dall'assenza di differenziazioni nei profili di concentrazione dei metalli, i cui valori si mantengono costanti con la profondità.

A questo schema fa eccezione il Pb, trattenuto negli strati a più elevata concentrazione di materia organica, e quindi in superficie. Tra le fasi capaci di trattenere i metalli assumono notevole importanza gli ossidi ferromanganesiferi, che, nei casi esaminati, si depositano come pellicole cementando tra loro i granuli di silicati a formare aggregati globulosi. Queste fasi sono però altamente instabili nelle condizioni redox che si verificano in periodo di allagamento delle risaie, e possono essere disciolti e trasportati verso le acque sotterranee. Per queste ragioni l'utilizzo agronomico di prodotti ad elevato tenore in metalli pesanti su questi terreni dovrebbe essere considerato con grande cautela.



5 PIANURA CREMONESE

Il contenuto in metalli nelle aree a indirizzo cerealicolo-zootecnico

5.1 Introduzione

Nell'assunzione comunemente accettata che, una volta introdotti nel suolo, i metalli siano lisciviati o adsorbiti dalle piante solo in piccole quantità, molti studi sono stati svolti al fine di definire il tasso di accumulo negli strati superficiali in funzione del tipo di suolo e delle pratiche agricole (si veda ad esempio Chang et al., 1984). La vigente direttiva comunitaria che disciplina l'utilizzo agricolo dei fanghi di depurazione (86/278/EEC) impone agli stati membri il controllo degli inquinanti apportati con questa pratica, da effettuare utilizzando a scelta uno dei due criteri seguenti:

- definizione del tenore massimo di metalli pesanti sia nei fanghi, sia nei suoli destinati allo spandimento;
- definizione della deposizione massima di metalli apportati per ettaro per anno, sulla base di una media di 10 anni.

Il D.L. 99/1992, che recepisce per l'Italia la direttiva comunitaria, adotta il primo criterio di controllo. Tuttavia, in un successivo documento europeo sulla revisione di detta normativa (2001/C 14/26)¹², si osserva che un uso sostenibile dei fanghi di depurazione in agricoltura può tollerare un aumento del 100% delle concentrazioni di metalli nei suoli nei prossimi 10.000 anni; ciò significa che la quantità di metalli introdotti nei prossimi 10-20 anni non dovrebbe superare il 10-15% del tenore attuale di metalli nel suolo, e questa quantità dovrà essere abbattuta ulteriormente nell'arco di una generazione.

Diventa quindi determinante poter disporre di un quadro conoscitivo adeguato, al fine di conciliare la riduzione significativa, pur se progressiva, dei rifiuti conferiti in discarica con la necessità di salvaguardare la qualità dei suoli agricoli e dell'agricoltura. È stato accertato che la concentrazione totale di metalli nei suoli non permette di definire il fattore di trasferimento alle piante, e non tiene conto delle altre proprietà del suolo che possono modificare la biodisponibilità. Ad esempio, fattori dipendenti dal clima, quali l'acidificazione dei suoli e la degradazione della materia organica, influiscono sulla biodisponibilità sia dei metalli tossici che dei nutrienti. Inoltre, le piante accumulano metalli nei tessuti vegetali in modo differenziale (si veda ad es. Datta et al., 2000). L'efficienza di una data specie nell'adsorbimento dei metalli viene stimata in base alla quantità assorbita o in base al fattore di trasferimento suolo-pianta (Mantovi et al., 2005). È quindi difficile stabilire una normativa che possa realisticamente riflettere le diverse situazioni culturali esistenti (Wang et al., 2004).

¹² Parere del Comitato economico e sociale in merito alla "Revisione della direttiva 86/278/CE sull'utilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura"

5.2 Caratteristiche ambientali dell'area studiata

La pianura cremonese, dove si è approfondito lo studio pedologico al fine di definire il comportamento e la mobilità dei metalli nel suolo è il settore della pianura lombarda a più rilevante sviluppo agricolo (oltre l'80% del territorio è destinato a questo tipo di utilizzo), che unisce un'elevata concentrazione zootecnica ad un altrettanto elevato input tecnologico nella gestione delle pratiche agronomiche.

In provincia di Cremona si pratica il riciclo in agricoltura degli effluenti d'allevamento da più tempo e con maggiore intensità che altrove; a ciò si aggiunge, da tempi più recenti, ma con diffusione sempre crescente, l'utilizzo agronomico dei fanghi di depurazione urbana. L'insieme di queste pratiche, unitamente ai trattamenti ammendanti e fitosanitari, comporta una forte pressione sul territorio ed il rischio di contaminazioni del suolo e delle acque.

L'intera provincia è costituita da sedimenti alluvionali di origine fluvioglaciale e fluviale di età würmiana e olocenica (cfr. par. 4.2). Circa la metà del territorio appartiene al già citato "livello fondamentale della pianura", entro il quale sono preponderanti i terreni della "bassa pianura sabbiosa", qui costituiti da sedimenti calcarei a granulometria sabbioso-limoso. Questo settore occupa la porzione centrale della pianura cremonese ed è inoltre molto diffuso in tutta la Lombardia con una certa uniformità di caratteri, il che permette di estendere le informazioni acquisite dal progetto RAMET ad aree con simile conformazione, uso e gestione agronomica.

Il nostro approfondimento ha preso in esame un ristretto settore ubicato nella parte orientale della provincia (nei comuni di Piacenza e Calvatone), in cui sono presenti suoli profondi, tendenzialmente ben drenati e con tessitura variabile nell'ambito della famiglia franca. In questi suoli si assiste frequentemente alla parziale rimozione dei carbonati dagli orizzonti superiori e loro rideposizione in forma di patine, rivestimenti e concrezioni in quelli inferiori; l'ambiente chimico è comunque tendente all'alcalino e caratterizzato da una buona capacità di scambio dei cationi. Le limitazioni dei suoli, quando presenti, sono di natura chimica (eccesso di carbonati totali) o, più raramente, idrologica (idromorfia temporanea negli orizzonti profondi del suolo).

5.3 Indagini ed analisi

Nel settore della Pianura cremonese sono stati selezionati tre siti, rappresentativi di colture e pratiche agronomiche diverse attuate su suoli simili, in cui sono stati realizzati dei profili pedologici. Il sito P007, coltivato a mais, viene trattato con fanghi di depurazione. Il sito P008, attualmente in fase di riposo, è stato in passato ammendato con effluenti d'allevamento. Infine, il sito P009, adibito alla coltura della soia, non risulta essere stato trattato con fanghi né effluenti d'allevamento. I profili hanno permesso l'osservazione e descrizione in situ degli orizzonti genetici riconosciuti nel suolo, i quali sono stati anche campionati e sottoposti in laboratorio a determinazioni chimico-fisiche.

Tabella 5.1 Concentrazioni dei metalli nei campioni dei profili analizzati

Profilo	Prof. Camp. cm	Uso del suolo	Cd ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
P007	0-10	mais trattato con fanghi	1,87	51,23	803	40,78	46,94	151,6
	10-20		1,87	50,3	852	41,11	47,25	154,6
	20-30		1,86	50,14	799	39,69	47	155,2
	30-40		1,85	46,65	870	40,2	47,57	151,7
	40-60		2,71	19,18	340	32,41	26,78	100,7
	60-80		3,64	14,07	244	28,83	19,43	81,23
P008	0-10	set aside trattato con liquami	1,89	33,26	741	37,94	41,47	170,7
	10-20		1,93	34,76	634	38,38	39,89	173,2
	20-30		1,91	31,33	751	39,35	40,71	159,4
	30-40		2,02	32,08	780	40,69	43,24	157,6
	40-60		2,83	14,19	230	26,56	17,31	82,05
	60-80		3,5	14,61	256	29,52	19,75	77,77
P009	0-10	soia non trattato	1,47	33,88	521	32,08	34,87	96,66
	10-20		1,54	36,75	595	33,92	35,52	113,8
	20-30		1,43	36,06	526	32,47	33,2	95,62
	30-40		1,98	24,06	314	30,26	23,47	94,26
	40-60		2,66	11,97	210	21,4	10,94	60,28
	60-80		3,06	11,57	223	20,51	6,91	45,34

In ogni profilo sono stati inoltre realizzati, ad intervalli regolari dalla superficie, i campionamenti mirati per la determinazione dei metalli pesanti: ogni 10 cm fino alla profondità di 40 cm, ogni 20 cm oltre tale profondità e fino ad 80 cm. Su questi campioni è stato effettuato l'attacco acido in acqua regia a caldo per la determinazione, tramite assorbimento atomico a fiamma, delle concentrazioni pseudototali dei metalli. Sulla base dei risultati ottenuti e della distribuzione delle concentrazioni con la profondità, sono stati selezionati alcuni campioni per la determinazione della biodisponibilità dei metalli, effettuando una estrazione della frazione facilmente mobilizzabile da una soluzione costituita da DTPA, cloruro di calcio e trietanolammina¹³. L'estratto così ottenuto è stato analizzato in ICP-AES.

5.4 Risultati

5.4.1 Concentrazioni pseudototali

I risultati delle analisi sono riportati in Tab. 5.1; la distribuzione dei tenori in metalli con la profondità è invece riportata per i tre profili nelle Figure 5.1. I tre profili sono molto simili per quanto riguarda la distribuzione dei metalli pesanti con la profondità. È ben evidente uno strato omogeneo tra 0 e 40 cm, generalmente con tenore in metalli più elevato, e due strati sottostanti, generalmente a concentrazioni di metallo decrescenti.

¹³ Metodo ufficiale n. XII.1, Suppl. Ord. G.U. n. 248 del 21/10/1999

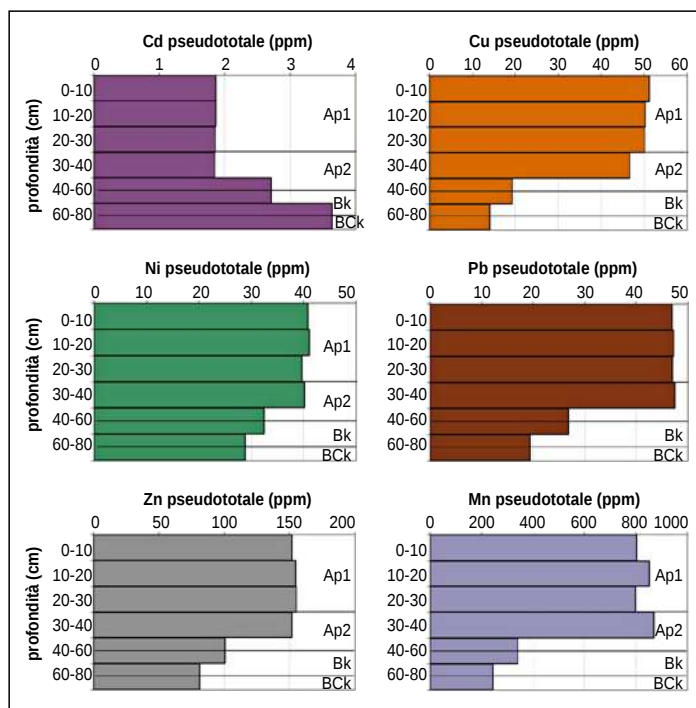


Fig. 5.1a Concentrazioni in metalli nei campioni del P007 coltivato a mais, trattato con fanghi

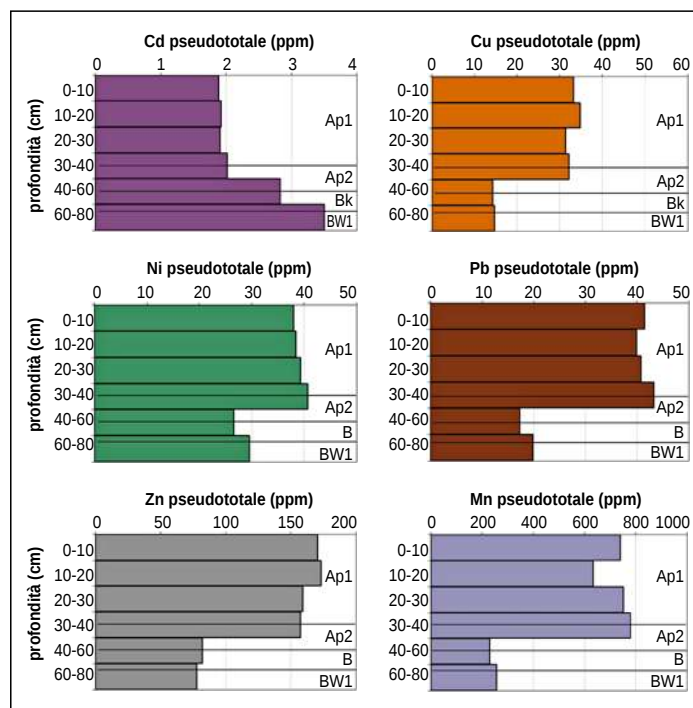


Fig. 5.1b Concentrazioni in metalli nei campioni del P008 "Set aside", trattato con liquami

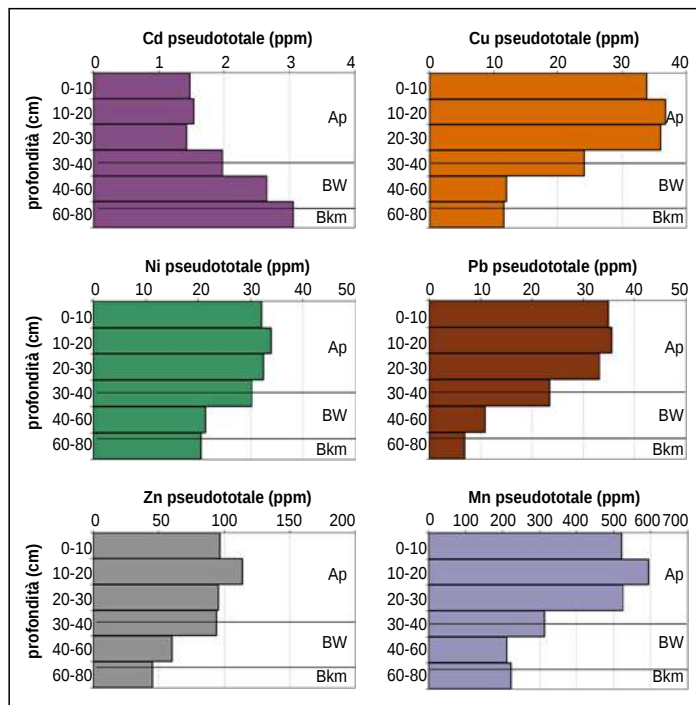


Fig. 5.1c Concentrazioni in metalli nei campioni del P009 Coltivato a soia, non trattato

La distribuzione osservata riflette le pratiche agricole dell'area, ove viene effettuata una aratura annuale fino a 40-50 cm di profondità, come testimoniato anche dalla profondità degli orizzonti individuati (vedi descrizioni dei profili). A questo schema fa eccezione il Cd che mostra una distribuzione analoga ma inversa, risultando sensibilmente più arricchito in profondità. Le concentrazioni assolute dello strato superficiale non sono particolarmente elevate, tranne per lo Zn nei profili trattati P007 e P008, che supera i 150 ppm. Questo valore cade nell'intervallo di concentrazione nel quale sono stati osservati effetti negativi sulle coltivazioni, indicati come soglia di criticità (cfr. Tab.1.1), e coincide col limite indicato

dalla normativa per i terreni ad uso residenziale, che ne imporrebbe la bonifica qualora fosse mutata la destinazione d'uso di questi suoli. Tuttavia, poiché le concentrazioni sono pressoché uniformi su 40 cm di profondità, il volume di suolo interessato e l'apporto antropico risultano essere notevoli.

È doveroso notare che il tenore in Cd per tutti i profili è molto prossimo a 2 ppm. La concentrazione massima ammessa nei suoli destinati allo spandimento di fanghi di depurazione dalla normativa italiana è di 1,5 ppm, e quella per i terreni sui quali è possibile lo spandimento di compost da rifiuti è di 3 ppm (DPR 915/82). L'unico profilo che mostra concentrazioni in Cd inferiori a entrambi i valori è proprio P009, quello non trattato; il valore di 1,5 ppm viene comunque sistematicamente superato negli orizzonti sottostanti.

Il fattore di arricchimento superficiale è <1 per il Cd, ed aumenta per i diversi metalli in questo ordine: Ni circa 1,5; Zn circa 1,9; Pb circa 2,5; Mn circa 2,9; Cu circa 3. È interessante notare come i fattori di arricchimento siano elevati in tutti i profili, anche nel P009 indicato come non trattato. Questo arricchimento superficiale potrebbe essere di origine pedologica, ma più verosimilmente indica un apporto antropico anche nel suolo indicato come non trattato, che può essere stato ammendato in passato o può essere soggetto ad apporti antropici legati all'utilizzo di altre sostanze, ad esempio i fertilizzanti minerali.

Un confronto della concentrazione in metalli in profondità è stato effettuato con i dati presenti nel database regionale (cfr. cap. 2). Si può osservare come, mentre per il Cu questo valore corrisponde bene con quello osservato a 80 cm di profondità, per gli altri metalli è invece diverso: Pb, Zn e Cd risultano ancora arricchiti a 60-80 cm nei profili, mentre Mn e Ni risultano più bassi.

5.4.2 Concentrazioni biodisponibili

Il tenore biodisponibile di metalli è riportato in Tab. 5.2, espresso sia in ppm che in valore percentuale, e nelle Figure 5.2, dove viene rappresentato (colore puntinato) in confronto al tenore pseudototale (colore pieno).

Il tenore in metalli biodisponibili decresce per tutti gli elementi con la profondità, compreso il Cd.

Tabella 5.2a Tenore biodisponibile di metalli nel suolo (ppm)

Profilo	Profondità cm	Cu ppm	Cd ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm
P007	0-40	5,463	0,102	0,206	3,241	2,26
	40-60	1,222	0,023	0,085	0,792	0,284
	60-80	0,836	0,01	0,091	0,458	0,388
P008	0-40	3,843	0,091	0,205	3,133	4,411
	40-80	1,102	0,018	0,146	0,832	0,874
P009	0-30	4,459	0,076	0,18	3,285	1,199
	30-40	2,873	0,047	0,149	2,42	0,964
	40-80	0,838	0,009	0,07	0,479	0,429

Tabella 5.2b Tenore biodisponibile di metalli nel suolo (%)

Profilo	Profondità cm	Cu %	Cd %	Ni %	Pb %	Zn %
P007	0-40	11,02	5,47	0,51	6,87	1,47
	40-60	6,37	0,85	0,26	2,96	0,28
	60-80	5,94	0,27	0,32	2,36	0,48
P008	0-40	11,7	4,72	0,52	7,58	2,67
	40-80	7,65	0,58	0,52	4,49	1,09
P009	0-30	12,54	5,1	0,55	9,51	1,18
	30-40	11,94	2,38	0,49	10,31	1,02
	40-80	7,12	0,33	0,34	5,37	0,81

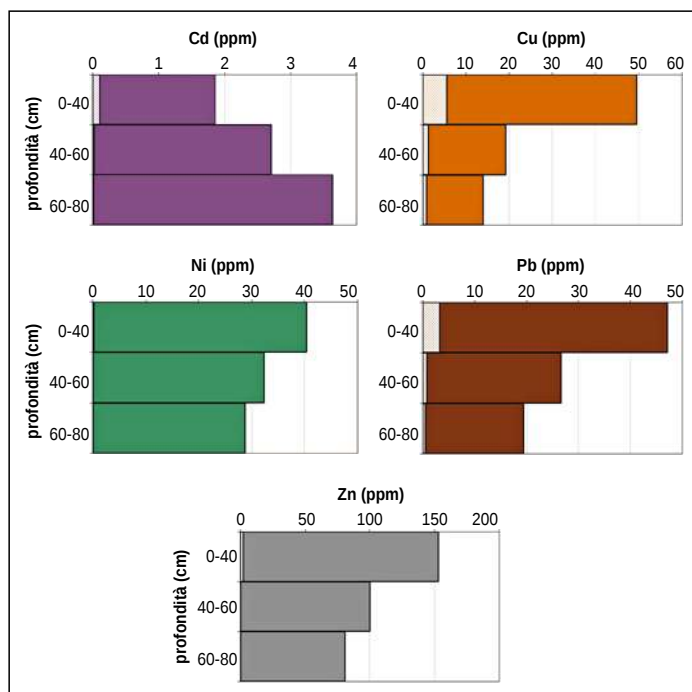


Fig. 5.2a Frazione biodisponibile (puntinato) in rapporto al tenore pseudototale (colore pieno) nei campioni del P007

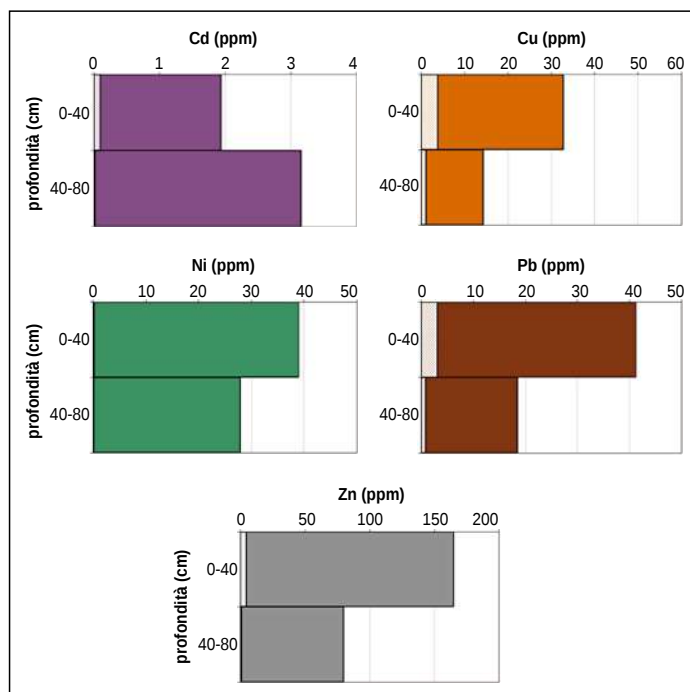


Fig. 5.2b Frazione biodisponibile (puntinato) in rapporto al tenore pseudototale (colore pieno) nei campioni del P008

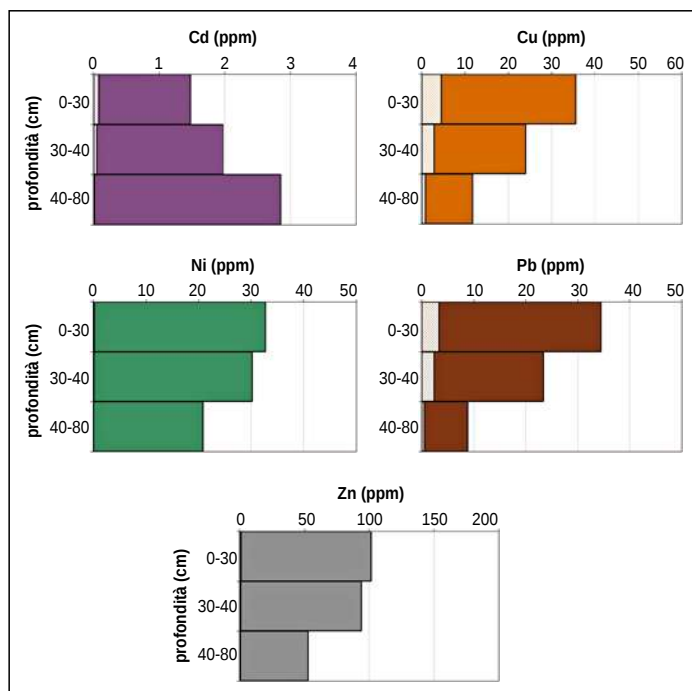


Fig. 5.2c Frazione biodisponibile (puntinato) in rapporto al tenore pseudototale (colore pieno) nei campioni del P009

I valori assoluti si mantengono bassi e percentualmente rappresentano meno del 10% del tenore totale, tranne per il Cu, in tutti i profili esaminati. Questi tenori biodisponibili risultano inoltre inferiori ai limiti imposti dalla L.R. piemontese 42/2000, relativa alle concentrazioni di metalli assimilabili nei suoli bonificati per uso agrario.

5.5 Discussione

Le concentrazioni pseudototali dei metalli e la loro distribuzione negli orizzonti profondi del suolo sembrano indicare, per tutti i profili, la consistenza dell'apporto antropico realizzato attraverso l'uso, attuale o passato, di ammendanti e concimi contenenti metalli. Inoltre, il confronto con i tenori attesi per l'orizzonte profondo, derivato dai suoli presenti nel database regionale, sembrerebbe indicare che l'apporto antropico è sensibile ancora ad elevate profondità, in particolare per il Cd. La distribuzione in profondità dei metalli registra dunque le pratiche agricole alle quali sono sottoposti, e la diversa mobilità degli elementi, tradotta in diversa velocità di migrazione.

Il gradiente inverso osservato per il Cd pone alcuni problemi interpretativi. Si può ipotizzare una contaminazione da Cd negli anni passati, che avrebbe causato il forte aumento di questo metallo con la profondità; in seguito l'entità della contaminazione sarebbe diminuita, e lo stesso fenomeno di migrazione in profondità avrebbe lentamente depurato lo strato coltivato.

Un'altra ipotesi plausibile è che il Cd apportato non venga trattenuto negli strati superficiali, ma ne venga lisciviato per andare invece a precipitare insieme ai carbonati nell'orizzonte Bk, accumulandosi in questo livello. Tutti i profili indagati presentano un orizzonte ad elevata concentrazione di carbonati (Bk o BCK), proprio in corrispondenza della profondità ove si registrano cambiamenti importanti della concentrazione pseudototale dei metalli e la scomparsa della frazione biodisponibile.

I tenori dei metalli biodisponibili diminuiscono sia in valore assoluto che in valore percentuale con la profondità, ad indicare come in profondità essi siano fissati in modo più forte alle fasi mineralogiche del suolo. Infatti i metalli di origine antropica sono più mobili e biodisponibili¹⁴ di quelli di origine litogenica, fortemente fissati ai minerali primari.

La sequenza di biodisponibilità percentuale osservata nei nostri suoli è Cu>Pb>Cd>Zn>Ni, ed è indipendente dai valori pseudototali assoluti.

È interessante notare come questa sequenza rifletta (tranne per il Cd, del quale è evidente la forte mobilità) quella osservata nei fattori di arricchimento superficiale. In altre parole, l'apporto tramite ammendante è caratterizzato da metalli legati meno fortemente alle fasi mineralogiche del suolo, e quindi più facilmente mobilizzabili dalle coltivazioni o trasportabili in profondità tramite lisciviazione.

¹⁴ Kabata-Pendias, 1992

Queste osservazioni forniscono le basi per una valutazione a lungo termine della sostenibilità delle pratiche agricole.

5.5.1 Calcolo della deposizione e del tasso di accumulo

Il calcolo della deposizione totale al suolo di metalli pesanti in kg/ha è stato effettuato considerando:

- uno strato influenzato dall'apporto di metalli pesanti di 40 cm.
- una concentrazione nell'orizzonte 60-80 che rappresenta il tenore naturale non influenzato dalla migrazione del contaminante
- una densità del suolo di 1,5 kg/dm³

Per il Cd è stato invece considerato uno spessore dello strato contaminato di 80 cm e si è assunto come valore naturale quello di 1,267 ppm, corrispondente alla media dei valori registrati per l'orizzonte profondo nell'area d'indagine. I risultati del calcolo sono riportati in Tab 5.3.

Tabella 5.3 Calcolo della deposizione di metalli al suolo

Profilo	Deposizione al suolo in kg/ha				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
P007	15	213	70	167	432
P008	15	110	57	129	525
P009	12	127	70	149	328

Tabella 5.4 Stime della quantità massima di metalli apportabile al suolo per i relativi periodi

Periodo	Deposizione al suolo in kg/ha				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1 anno	0,15	12	3	15	30
10 anni	1,5	120	30	150	300
20 anni	3	240	60	300	600

Come si può osservare, la deposizione maggiore si è avuta per lo Zn: questo valore potrebbe essere ancora sottostimato per i profili P007 e P008, se fosse assunto come valore di riferimento naturale quello dello strato profondo presente nei suoli del database regionale. Questi valori di deposizione possono essere confrontati con quelli preconizzati dalla normativa comunitaria (86/278/EEC), che indica la quantità massima di metalli pesanti apportabile annualmente ai suoli agricoli, sulla base di una media decennale.

Moltiplicando questi valori per la durata dell'applicazione (10 o 20 anni) si ottiene una stima della quantità massima apportabile per i relativi periodi di tempo. I valori normativi ed i risultati di questo calcolo sono riportati in Tab. 5.4.

Appare subito evidente come la deposizione al suolo osservata nel cremonese sia molto elevata per tutti i metalli: spicca il Cd, con valori che superano di ben quattro volte quelli forniti dalla normativa europea, e seguono a ruota Ni, Cu, e Zn. Tenendo come riferimento i valori ammessi per 20 anni di trattamento, poiché la normativa comunitaria è entrata in vigore nel 1986, Cd e Ni hanno già superato la soglia, Cu e Zn sono prossimi a superarla, mentre il Pb mostra ancora un certo livello di tolleranza.

L'aumento nelle concentrazioni dei metalli è testimoniato inoltre dal fattore di arricchimento superficiale, che per Pb, Cu e Mn è superiore a 2, ovvero ha già superato quel 100% di incremento consigliato come massimo ammissibile dal Comitato economico e sociale nel documento 2001/C 14/26.

5.6 Conclusioni

I profili di concentrazione dei metalli pesanti nei suoli campionati nella pianura cremonese evidenziano un arricchimento superficiale per tutti i metalli pesanti tranne il Cd, che mostra invece una distribuzione inversa. Il confronto tra le concentrazioni registrate a 60-80 cm di profondità e quelle attese sulla base del database regionale indica che l'apporto antropico riguarda tutti i metalli esaminati. Tra questi il Cd è il più mobile, essendo andato ad arricchire il suolo almeno fino a 80 cm di profondità; seguono Zn e Pb, mentre Cu, Ni e Mn sembrano arricchiti solo nei primi 40-50 cm.

Non si osservano relazioni certe tra tenori nel suolo e tipologia di spandimento (fanghi o effluenti d'allevamento o assenza di trattamento). Solo il Mn è particolarmente arricchito in P007 trattato con fanghi.

Sebbene le concentrazioni osservate, tranne quella dello zinco, non superino i limiti di legge, lo spessore dello strato arricchito in metalli è molto importante. Infatti, la pratica dell'aratura profonda annuale, rimescolando ed omogeneizzando il terreno, diluisce il tenore in metalli pesanti dello strato più superficiale, ma accresce contestualmente lo spessore di terreno arricchito in metalli e sposta l'arricchimento verso il basso; in questo modo le concentrazioni osservate nello strato superficiale restano al di sotto dei limiti di legge stabiliti per l'utilizzo dei fanghi.

Il calcolo della deposizione, che tiene conto dello spessore dello strato arricchito in metalli, evidenzia invece l'importanza dell'apporto antropico: ne risulta che, qualora entrasse in vigore il criterio di controllo comunitario basato sulla deposizione media annua, questi terreni non sarebbero più idonei allo spandimento. Tuttavia, sebbene l'arricchimento superficiale e la deposizione calcolata siano elevati, la biodisponibilità dei metalli risulta molto bassa, addirittura assente per alcuni. L'unico elemento che supera il 10% di tenore biodisponibile è il Cu, che peraltro è un elemento indispensabile alle colture. Quindi, il pericolo di trasferimento dei metalli alla biomassa ed il conseguente passaggio nella catena alimentare sembra, almeno allo stato attuale, non sussistere.

D'altro canto, il trasferimento dei metalli alle acque sotterranee, già fortemente limitato a causa del pH e della capacità di scambio dei suoli, entrambi elevati, è ulteriormente ostacolato dall'orizzonte arricchito in carbonati.

A. Materiali e metodi di analisi geochemica

Determinazione del contenuto pseudototale in metalli pesanti

La determinazione dei metalli pesanti pseudototali tramite attacco in acqua regia è la tecnica più comune delle estrazioni ed è utilizzata come riferimento dai limiti di legge.

La determinazione è fatta su 3 grammi di campione macinato a 0,5 mm in tubi di vetro per attacchi acidi e umidificate con qualche goccia di acqua deionizzata. Al campione sono aggiunti 20 ml di acqua ossigenata in piccole dosi e sotto agitazione manuale per favorire l'ossidazione della sostanza organica ed evitare una formazione eccessiva di schiuma. I campioni sono quindi lasciati riposare per una notte. Ai tubi è poi aggiunta acqua regia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ in rapporto 3:1) in ragione di 12 ml ogni grammo di campione. Sui tubi per attacchi acidi sono quindi collocate le canne raffreddanti a ricaduta ed i campioni sono lasciati per 2 ore a 100 - 110 °C nel bagno ad olio.

Dopo questo tempo, i tubi sono messi a raffreddare e successivamente il loro contenuto (soluzione e fondo) è travasato in matracci graduati da 100 ml e portato a volume con acqua deionizzata.

Di ogni campione diluito si prelevano quindi 40-50 ml che, travasati in appositi tubi, sono centrifugati per separare il solido dal surnatante. Dopo la centrifugazione, il surnatante è prelevato, diluito 1:10 e sottoposto all'analisi strumentale.

Determinazione dell'indice di disponibilità

L'indice di disponibilità dà indicazione sulla frazione di metallo potenzialmente disponibile all'assorbimento radicale delle piante. Il metodo consiste in una blanda estrazione acida connessa ad una complessazione metallorganica del rame.

Si devono considerare i suoli acidi separatamente da quelli basici, perciò è utilizzata una diversa soluzione estraente: per i suoli acidi si utilizza una soluzione di EDTA/ammonio acetato a pH 4,65, mentre per i suoli non acidi si utilizza, una soluzione di DTPA/calcio cloruro/trietanolammina a pH 7,3. La misura del metallo viene fatta per via spettrofotometrica all'ICP. Siccome i campioni in esame nello studio sono tutti a pH basico, si è utilizzato solo il metodo con DTPA/calcio cloruro/trietanolammina a pH 7,3, di seguito descritto.

Suoli non acidi

Si prelevano 50 g del campione di terra fine e si pongono in un matraccio conico di Erlenmeyer da 250 ml. Si aggiungono 100 ml di soluzione estraente e si agita per 2 ore a 60 cicli al minuto. Si centrifuga a 5000 giri al minuto per 5 minuti e si trasferisce la soluzione limpida in un matraccio da 200 ml. Si lava più volte il residuo con acqua, centrifugando e trasferendo il surnatante nello stesso matraccio. Si porta a volume con acqua. Il bianco si prepara con la stessa modalità, omettendo il campione di suolo. La presenza di calcio cloruro ha lo scopo di impedire la solubilizzazione di carbonati che potrebbero contenere microelementi occlusi, non realmente disponibili per l'assorbimento da parte delle piante (Leita e Petruzzelli, 2000).

Estrazioni sequenziali selettive dei metalli pesanti

Con le tecniche di estrazione selettiva è possibile ricavare dati sulla frazione labile del metallo pesante e sulla frazione non mobile dello stesso all'interno del suolo (Prudent et al., 1996; Ure, 1996; Miller et al., 1986; Gupta et al., 1996). Pickering (1986) ha osservato come queste tecniche siano applicabili sia ai sedimenti (prospezione geochemica) sia ai suoli, dove la concentrazione del metallo pesante negli apparati vegetali è correlabile con la quantità di elemento estratto da una specifica soluzione.

Concettualmente, tali procedure si basano sul principio che le varie fasi costituenti il suolo sono attaccabili da soluzioni con caratteristiche diverse, che portano quindi in soluzione in maniera selettiva soltanto un certo tipo di fase e con essa il metallo adsorbito su di essa (Cottenie et al., 1979; Pickering, 1986).

Gli elementi in tracce (nutrienti o tossici) possono essere legati ai componenti del suolo in vari modi. Non sorprende quindi, vista la varietà di componenti del suolo e tenuto conto del fatto che ognuno di essi può legare un metallo in maniera diversa, che il suo recupero dipenda dal tipo di reagente utilizzato.

Il primo problema nel realizzare uno schema di estrazione è selezionare dei reagenti che siano effettivamente in grado di solubilizzare una data forma dell'elemento dal suolo e che siano relativamente selettivi per quella particolare forma.

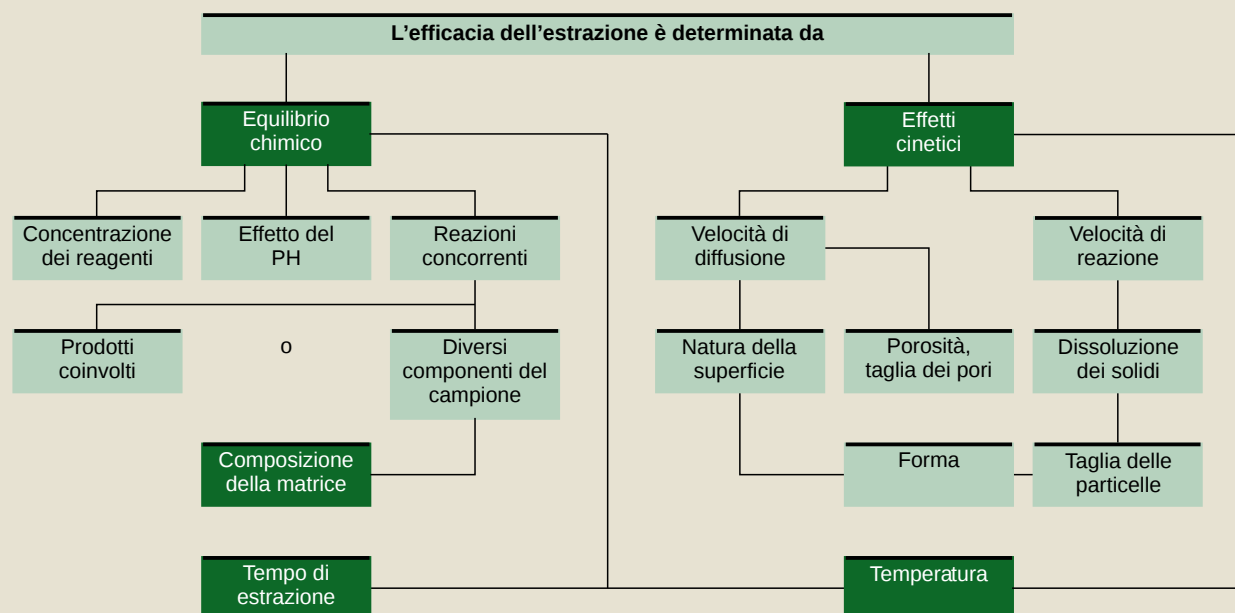


Fig. A.1 Rappresentazione schematica dei fattori da considerare quando si realizzano procedure di estrazione sequenziale (modificata, da Pickering, 1986).

Un gran numero di soluzioni estraenti può essere utilizzato per separare un certo elemento dalle fasi del suolo; molti di esse sono però meno specifiche di quanto si desidera e possono estrarre gli elementi, in minore o maggiore intensità, anche da fasi diverse da quelle in esame (Ure, 1996; McGrath, 1996).

Ordinare tali soluzioni all'interno di uno schema di estrazione sequenziale richiede di considerarne, quindi, la selettività per evitare o minimizzare la solubilizzazione di più fasi per ogni passaggio (Miller et al., 1986; Ure, 1996).

Il problema maggiore che si verifica nelle procedure di estrazione sequenziale è l'esistenza di fenomeni di riadsorbimento su fasi non ancora intaccate dalle soluzioni estraenti.

Le procedure di estrazione sequenziale selettiva sono influenzate da vari fattori, che sono riportati in maniera schematica nella figura A.1.

I metalli pesanti si possono trovare associati ai diversi componenti del suolo:

- 1 - Metalli solubili in acqua, debolmente adsorbiti e frazione scambiabile.** Queste fasi contengono i metalli più mobili e potenzialmente disponibili a bassa concentrazione, contenuti all'interno delle soluzioni del suolo oppure debolmente legati alle superfici delle componenti dello stesso.
- 2 - Metalli legati ai carbonati.**
- 3 - Metalli legati agli ossidi ed idrossidi di ferro, manganese ed alluminio.** I metalli pesanti possono essere associati in forma scambiabile, oppure precipitati od occlusi.
- 4 - Metalli legati alla sostanza organica.** Possono esserci complessi tra il metallo e gli acidi umici o fulvici, oppure carboidrati, proteine, lipidi, resine.
- 5 - Metalli presenti come solfuri.**
- 6 - Metalli inglobati nel reticolo cristallino.**

Vista la grande varietà e complessità delle soluzioni estraenti e delle procedure di estrazione, il confronto tra analisi effettuate in laboratori e nazioni diverse diventa impossibile. L'armonizzazione di tali procedure diventa un problema di alta priorità. A tale scopo, il Community Bureau of Reference (BCR) della Commissione della Comunità Europea ha stabilito dei metodi analitici "armonizzati" per la valutazione del rischio ambientale e ha previsto norme e materiali di riferimento per il controllo di qualità di tali metodi.

ALLEGATO 1

(segue A. Materiali e metodi di analisi geochemica)

La procedura di estrazione sequenziale utilizzata nel lavoro fa riferimento a quella stabilita dal BCR e riportata in Alloway (1995). I valori di concentrazioni ottenuti sono stati sottoposti a correzione tenendo conto della soluzione residua che rimane nel campione tra i vari passaggi e della concentrazione di metalli al suo interno. Lo schema utilizzato è riportato di seguito. Il trattamento è stato effettuato su un grammo di suolo macinato a 0,2 mm.

- 1 - Frazione 1 metalli solubili in acqua e acido, metalli scambiabili:** 40 ml di acido acetico 0,11M con agitazione continua per 16 ore a temperatura ambiente. In questo attacco vengono probabilmente solubilizzati anche i carbonati.
- 2 - Frazione 2 metalli riducibili e associati ad ossidi di Fe e Mn:** 40 ml di $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1M a pH 2 con HNO_3 con agitazione continua per 16 ore a temperatura ambiente.
- 3 - Frazione 3 metalli associati alla sostanza organica e ai solfuri:** 10 ml H_2O_2 8.8M a pH 2 con HNO_3 per 1 ora a temperatura ambiente e per 1 ora a $85\pm 2^\circ\text{C}$. Una seconda aliquota di H_2O_2 8.8M a pH 2 viene aggiunta alla sospensione e si tratta 1 ora a $85\pm 2^\circ\text{C}$. Ridotto il volume a pochi ml, si aggiungono 50 ml di acetato di ammonio 1M a pH 2 con HNO_3 e si lascia agire per una notte a temperatura ambiente.
- 4 - Frazione 4 metalli nel residuo:** l'estrazione è fatta con un attacco in acqua regia a 100 - 110°C in tubi da centrifuga in polipropilene per evitare perdite di campione nel passaggio ai tubi in vetro. Essendo già stato fatto l'attacco ai carbonati e alla sostanza organica, non si ha più effervescenza e quindi si può evitare di utilizzare i cilindri a ricaduta.

Le soluzioni così ottenute sono state analizzate all'ICP, realizzando degli standard multielementi a varie concentrazioni (10; 1; 0,2 ppm) con la stessa matrice delle soluzioni estraenti.

B. Validazione dei dati

I campioni analizzati nell'ambito di questa indagine sono stati in numero superiore rispetto a quelli riportati nel presente lavoro; si è resa infatti necessaria una verifica di consistenza dei dati, in modo che fossero soddisfatti i seguenti criteri:

- 1 - analisi dei metalli pesanti completa, con valori di concentrazione positivi per tutti gli elementi considerati (criterio non soddisfatto per il Cd, per le ragioni illustrate più avanti);
- 2 - disponibilità dei dati di georeferenziazione;
- 3 - appartenenza ad un profilo ben identificato.

I risultati delle analisi dei metalli sono state verificate tramite il trattamento di campioni di suolo certificato. Gli standard utilizzati sono:

- CMR7001 - Light sandy soil with normal analyte levels;
- CMR7002 - Light sandy soil with elevated analyte levels;
- CMR7003 - Silty clay loam with normal analyte levels;
- CMR7004 - Loam with elevated analyte levels.

Questi suoli, certificati per il contenuto estraibile in acqua regia, sono stati trattati seguendo la procedura standard del laboratorio (attacco di 5g di suolo e diluizione a 100 cc) e quella consigliata (attacco di 3 g di suolo e diluizione a 100 cc). Le analisi sono state condotte sulle soluzioni utilizzando i tre assorbimenti atomici in funzione presso le sedi di Torrazza Coste e Mantova¹⁵. I risultati medi sono riportati in Fig. B.1. Come si può osservare esiste un'ottima correlazione tra valore certificato e misurato, specialmente per il set di dati ottenuto su 5 g di terreno che, alzando il tenore degli analiti, permette una più agevole lettura anche di elementi presenti a tenori sub-ppm nel suolo, come il Cd. Si osserva invece una lieve sovrastima dei dati sui tenori elevati, come quelli presentati dal Mn. La necessità di utilizzare tre strumenti diversi, anche se dello stesso tipo, ha comportato qualche problema per la lettura delle concentrazioni di Cd. Infatti, come si può osservare dalla figura B.2, esiste una netta differenza tra i due strumenti di vecchia

¹⁵ A Torrazza Coste lo "SpectrAA 400 Varian", anno 1988 e l'"Analyst 400 Perkin Elmer", anno 2006; a Mantova lo "SpectrAA 250 Varian", anno 1991.

generazione e quello più recente; un certo numero di campioni analizzati a Mantova sono stati rianalizzati a Torrazza Coste poiché presentavano anomalie nella concentrazione di Cd (Fig. B.2, tutti i campioni superiori a 2 ppm). Inoltre, i primi dati acquisiti mostrano concentrazioni "discrete" ed un elevato numero di campioni al disotto del limite di rilevabilità strumentale.

Tali valori sono stati riportati come concentrazioni pari a zero; la loro eliminazione dal set di dati non è possibile poiché essi rappresentano il 26,9% dei dati di Cd dell'orizzonte superficiale (392 dati su 1456) ed il 17,7% di quello profondo (174 dati su 981).

D'altra parte la sostituzione dello zero con un dato arbitrario presenterebbe lo stesso tipo di problema per le elaborazioni statistiche; Si è quindi deciso, quando possibile, di trattare separatamente i due set di dati del Cd.

Infine, come ulteriore verifica, i dati relativi ai profili degli approfondimenti sono stati prodotti tramite analisi all'assorbimento atomico nuovo e all'ICP-AES in funzione presso il Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche dell'Università di Torino.

Anche in questo caso si osserva una buona concordanza dei risultati, generalmente entro il 10% di differenza, valore considerato accettabile poiché ottenuto

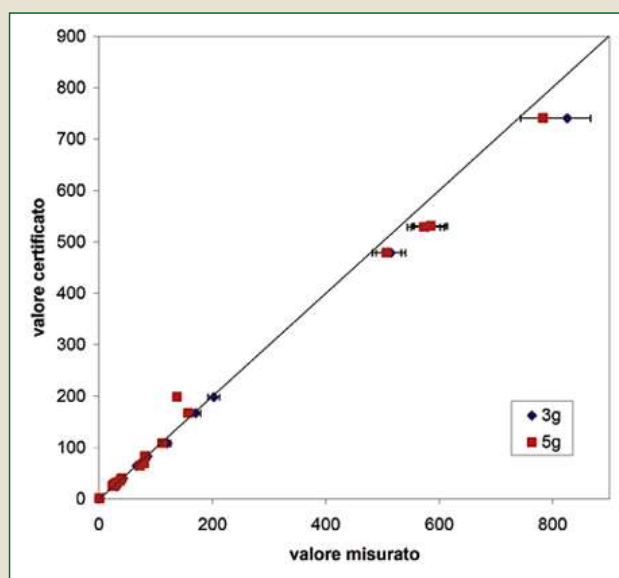


Fig. B.1 Analisi degli standard certificati

con strumenti profondamente diversi in termini di sensibilità e capacità analitica. Al fine di salvaguardare l'uniformità dei dati, nella discussione sono stati sempre utilizzati i dati prodotti in assorbimento atomico.

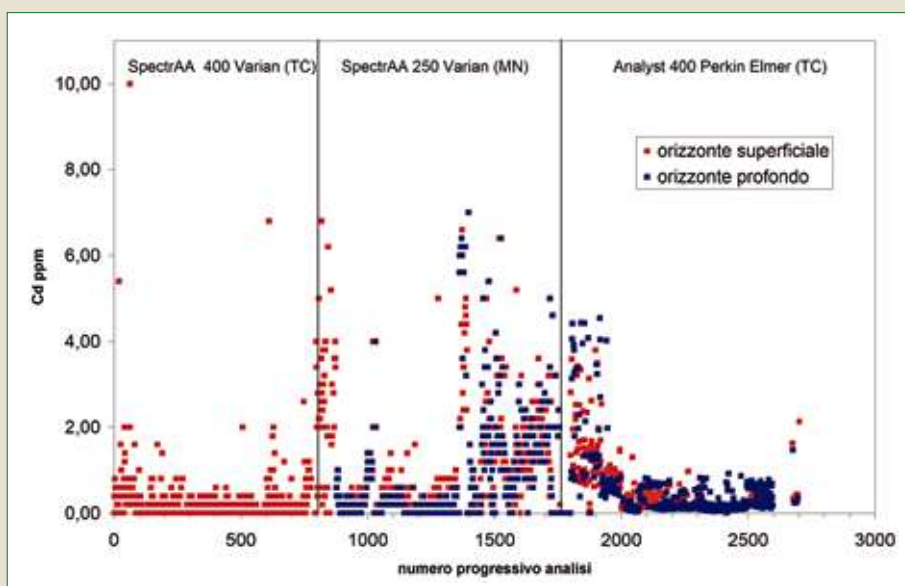


Fig. B.2 Tenori in Cd nei suoli in funzione del modello di strumento analitico utilizzato

ALLEGATO 2

Descrizione dei profili pedologici

Le pagine seguenti riportano la descrizione dei profili pedologici realizzati nel corso del presente lavoro nelle tre aree di approfondimento e così ripartiti:

Nelle aree viticole dell'Oltrepò Pavese	profili P001 - P002
Nelle aree risicole della Lomellina	profili P003 - P004 - P005 - P006
Nelle aree a indirizzo cerealicolo-zootecnico della Pianura cremonese	profili P007 - P008 - P009

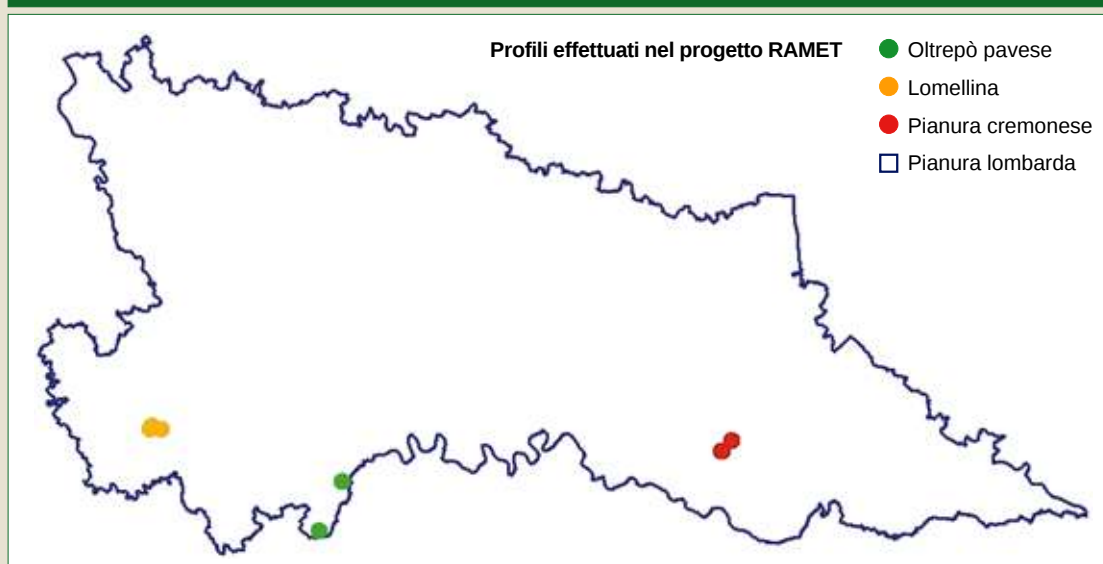
I profili sono stati realizzati mediante escavazione con pala meccanica, con esposizione di una parete verticale di suolo profonda almeno 2 metri, a meno di impedimenti fisici quali roccia dura o acqua libera, e larga 1,5 metri.

La descrizione dei caratteri del suolo è stata conforme alla metodologia standard adottata dal Servizio regionale del Suolo (ERSAF, 2000).

Le determinazioni chimico fisiche hanno seguito i Metodi ufficiali di analisi del suolo (Rep. It., 1999); per ogni orizzonte sono stati determinati i seguenti parametri:

- tessitura apparente (6 frazioni);
- pH in H₂O e KCl;
- CaCO₃ totale e attivo (se pH in KCl > 6,5);
- carbonio organico;
- capacità di scambio cationico e cationi scambiabili (Ca, Mg, K, Na) mediante estrazione in bario cloruro (se pH in KCl > 6,5) o in ammonio acetato (se pH in KCl < 6,5);
- acidità complessiva in ammonio acetato (se pH in KCl < 6,5);
- tasso di saturazione basica.

Ubicazione dei profili nella Pianura lombarda



Descrizione della stazione

Profilo	P001
Località	Montù Beccaria (PV), Costa Montefedele
Rilevatore e Data	ERSAF; 15.12.05
Uso del suolo	ex vigneto attualmente incolto
Quota e Pendenza	185 m s.l.m.; 20%
Esposizione	180°(S)
Area geografica	montagna appenninica
Paesaggio	parte alta di versante moderatamente pendente a prevalente utilizzo viticolo
Pietrosità	assente
Parent material	argilliti
Substrato	calcari stratificati e/o vacuolari, a volte con argilliti, marne e/o gessi
Class. USDA 2003	fine, mixed, superactive, mesic, Oxyaquic Haplustep
Class. WRB 1998	Calcaric Cambisol



Descrizione degli orizzonti

A	0-35 cm; umido; bruno oliva (2,5Y4/3); franco argilloso limoso; frammenti poliedrici subangolari medi moderatamente sviluppati; poche concrezioni di CaCO_3 , estremamente piccole; comuni macropori medi; molte radici medie; molto calcareo; limite inferiore abrupto ondulato.
Bw	35-75 cm; umido; bruno oliva (2,5Y4/4); scarse piccole screziature grigie (2,5Y5/1), a limite netto, e bruno giallastre (10YR5/6); franco argilloso limoso; aggregazione poliedrica subangolare grande moderatamente sviluppata; comuni concrezioni di CaCO_3 , molto piccole; comuni macropori medi; molte radici grosse; molto calcareo; limite inferiore chiaro ondulato.
C	75-130 cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/4); abbondanti piccole screziature grigie (2,5Y5/1), a limite netto, e bruno giallastre (10YR5/6); argilloso limoso; aggregazione poliedrica angolare molto grande fortemente sviluppata; comuni macropori molto fini; poche radici medie; molto calcareo; limite inferiore chiaro lineare.
Cr	130-200+ cm; umido; principalmente tra bruno grigiastro e grigio brunastro chiaro (5Y5,5/2), secondariamente bruno oliva chiaro (2,5Y5/3,5); screziature bruno giallastre (10YR5/6) non meglio precisate; franco argilloso limoso; massivo; molto pochi macropori molto fini; poche radici molto fini ubicate preferenzialmente lungo i piani di separazione della roccia (saprolite); molto calcareo; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CaCO ₃ attivo	CO	Complesso di scambio (meq/100g)					TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	%
A	2,6	2,4	8,6	13,6	4,8	47,2	52	34,4	8,28	7,57	24,4	13,8	1,1	22,18	16,97	1,95	1,09	0,08	90,58
Bw	1,3	1,1	14	16,4	1	51,6	52,6	31	8,38	7,56	16,0	13,0	0,7	19,22	16,65	2,31	0,78	0,08	100
C	0,2	0,5	7,4	8,1	3,8	46,4	50,2	41,7	8,46	7,59	22,4	12,0	0,2	16,47	14,63	4,42	0,5	0,11	100
Cr	0,2	0,4	10,9	11,5	5,2	51,3	56,5	32	8,57	7,72	18,1	11,3	0,4	16,17	12,04	7,81	0,45	0,16	100

Descrizione della stazione

Profilo	P002
Località	Canevino (PV), Loc. Colombara
Rilevatore e Data	ERSAF; 15.12.05
Uso del suolo	vigneto
Quota e Pendenza	430 m s.l.m.; 5%
Esposizione	290°(O-NO)
Area geografica	montagna appenninica
Paesaggio	parte alta di versante moderatamente pendente a prevalente utilizzo viticolo
Pietrosità	assente
Parent material	marne e calcari marnosi
Substrato	ritmiti arenaceo-marnose calcaree e arenaceo-marnoso argillose
Class. USDA 2003	fine silty, mixed, active, mesic, Typic Ustorthent
Class. WRB 1998	Calcaric Regosol



Descrizione degli orizzonti

Ap1	0-30 cm; umido; oliva (5Y4/3); franco limoso argilloso scarsamente ghiaioso-ciottoloso (scheletro mediamente alterato); frammenti poliedrici subangolari fini debolmente sviluppati; poche facce di pressione; comuni radici medie; scarsamente calcareo; limite inferiore chiaro lineare.
Ap2	30-70 cm; molto umido; grigio oliva (5Y4/2), scarse piccole screziature brune (7,5Y4/4) a contrasto marcato e limite netto; franco argilloso scarsamente ghiaioso-ciottoloso (scheletro mediamente alterato); massivo; poche facce di pressione; comuni radici medie; scarsamente calcareo; limite inferiore chiaro ondulato.
Cr	70-200+ cm; umido; grigio oliva (5Y4/2), comuni medie screziature brune (7,5Y4/4) a contrasto marcato e limite chiaro; franco; massivo; scarsamente calcareo; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CaCO ₃ attivo	CO	Complesso di scambio (meq/100g)					TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	%
Ap1	7,4	2,2	10,3	19,9	10,1	33,9	44	36,1	8,38	7,63	6,9	3,3	0,5	18,06	15,81	3,6	0,69	0,09	100
Ap2	11,3	3,5	9	23,8	11	34,3	45,3	30,9	8,36	7,63	6,0	5,1	0,5	16,7	14,07	5,04	0,49	0,16	100
Cr	12,6	2,6	12,9	28,1	7,4	42,3	49,7	22,2	8,79	7,98	7,1	2,6	0,3	14,87	5,71	12,34	0,63	1,11	100

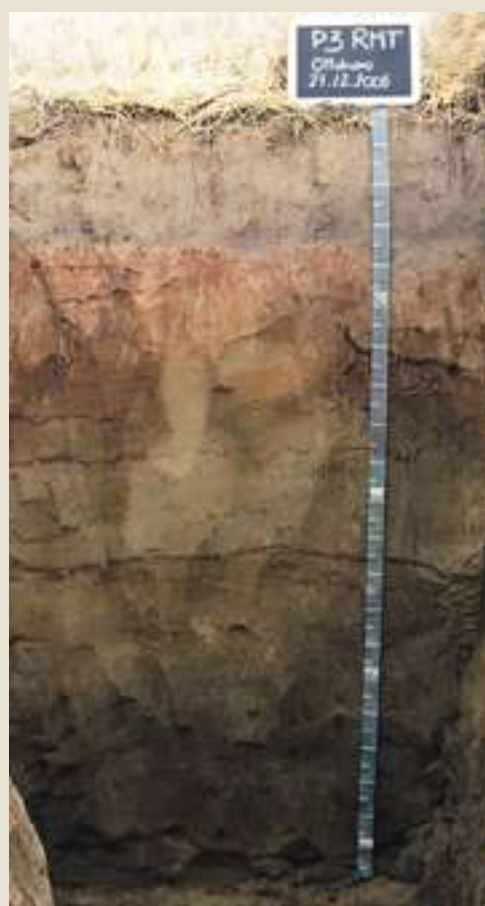
Descrizione della stazione

Profilo	P003
Località	Ottobiano (PV), presso cavo alto consorziale
Rilevatore e Data	ERSAF; 21.12.05
Uso del suolo	risaia
Quota e Pendenza	95 m s.l.m.; 0%
Area geografica	bassa pianura lombarda della Lomellina
Paesaggio	superfici pianeggianti, stabili, della bassa pianura sabbiosa
Pietrosità	assente
Parent material	sabbie
Substrato	depositi fluviali e fluvio-glaciali würmiani, a granulometria sabbioso-limoso
Class. USDA 2003	mixed, mesic, Lamellic Ustipsamment
Class. WRB 1998	Dystric lamellic Arenosol



Descrizione degli orizzonti

Ap	0-35 cm; umido; bruno (10YR4/3); sabbia fine franca; frammenti poliedrici subangolari medi moderatamente sviluppati; comuni radici fini; non calcareo; limite inferiore abrupto, lineare.
E1 & Bt1	35-65 cm; umido; principalmente bruno (7,5YR5/4), secondariamente bruno giallastro (10YR5/6); sabbia fine; aggregazione poliedrica subangolare media debolmente sviluppata; radici assenti; non calcareo; intercalato da poche sottili lamelle (spessore cumulativo circa 3-4 cm) bruno rossastro scure (5YR3/3), secondariamente bruno (7,5YR4/4), sabbioso franche; limite inferiore abrupto irregolare.
E2 & Bt2	65-115 cm; umido; principalmente bruno giallastro (10YR5/6); secondariamente tra bruno pallido e bruno giallastro scuro (10YR6/3,5); sabbia fine; incoerente; poche concentrazioni di Fe-Mn estremamente e molto piccole; radici assenti; non calcareo; intercalato da poche sottili lamelle (spessore cumulativo circa 3-4 cm), bruno rossastro scure (5YR3/3), secondariamente bruno (7,5YR4/4); limite inferiore abrupto, lineare.
C	115-200+ cm; umido; principalmente bruno giallastro (10YR5/4) secondariamente tra bruno pallido e bruno giallastro scuro (10YR6/3,5); sabbia franca; massivo; poche concentrazioni di Fe-Mn estremamente e molto piccole; radici assenti; non calcareo; intercalato da poche lamelle molto sottili (spessore cumulativo circa 2 cm), bruno rossastro scure (5YR3/3), secondariamente bruno (7,5YR4/4); limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CO	Complesso di scambio (meq/100g)								TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	Ac compl.	%		
Ap	12,8	52,2	15	80	8,3	5,3	13,6	6,4	6,96	5,86	0,0	0,5	4,12	2,08	0,21	0,21	0,06	1,56	62,14		
E1	11,4	70,4	6,6	88,4	5,2	1,1	6,3	5,3	7,06	5,89	0,0	0,04	3,8	1,18	0,11	0,14	0,06	2,31	39,92		
Bt1	18,9	53,9	10	82,8	3	4,4	7,4	9,8	7,04	6,21	0,0	0,13	6,43	2,67	0,28	0,15	0,08	3,25	49,46		
E2 & Bt2	4,1	70,6	17	91,7	2,6	1,5	4,1	4,2	7,13	5,93	0,0	0,05	2,48	0,72	0,07	0,14	0,05	1,5	39,52		
C	0,5	27,9	39,6	68	22,9	5,7	28,6	3,4	7,29	5,77	0,0	0,03	2,5	1,62	0,16	0,09	0,07	0,56	76,95		

Descrizione della stazione

Profilo	P004
Località	Ottobiano (PV), presso cavo alto consorziale
Rilevatore e Data	ERSAF; 21.12.05
Uso del suolo	risaia
Quota e Pendenza	95 m s.l.m.; 0%
Area geografica	bassa pianura lombarda della Lomellina
Paesaggio	superfici pianeggianti, stabili, della bassa pianura sabbiosa
Pietrosità	assente
Parent material	sabbie
Substrato	depositi fluviali e fluvioglaciali würmiani, a granulometria sabbioso-limosa
Class. USDA 2003	mixed, active, mesic, Lamellic Haplustalf
Class. WRB 1998	Lamellic arenic Acrisol



Descrizione degli orizzonti

Ap	0-30 cm; umido; bruno oliva (2,5Y4/3), comuni screziature grigie (5Y5/1); sabbia franca; frammenti poliedrici subangolari grandi di debolmente sviluppati; comuni radici fini; non calcareo; limite inferiore abrupto, lineare.
Apg	30-40 cm; umido; bruno grigiastro scuro (2,5Y4/2), comuni screziature grigie (5Y5/1); sabbia franca; aggregazione poliedrica angolare grande moderatamente sviluppata; radici assenti; non calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
Bw	40-60 cm; umido; principalmente bruno giallastro (10YR5/6) secondariamente bruno forte (7,5YR4/6), comuni screziature grigie (5Y5/1); sabbia fine franca; aggregazione poliedrica angolare grande debolmente sviluppata; pochi macropori molto fini; non calcareo; radici assenti; limite inferiore chiaro, lineare.
E & Bt	60-120 cm; umido; bruno giallastro (10YR5/5), comuni screziature bruno giallastre (10YR5/6); sabbia fine; aggregazione poliedrica angolare grande debolmente sviluppata; comuni piccole concentrazioni di Fe-Mn; molti macropori molto fini; radici assenti; non calcareo; intercalato da lamelle spesse 4-7cm (spessore cumulativo circa 20 cm); principalmente bruno (7,5YR4/3,5) e secondariamente bruno forte (7,5YR4/6); franco sabbiose fini; comuni piccole concentrazioni di Fe-Mn; pochi macropori molto fini; limite inferiore chiaro lineare.
C	120-155+ cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/5), comuni screziature bruno giallastre (10YR5/6) e bruno oliva chiaro (2,5Y5/6); sabbia fine; incoerente; molti macropori molto fini; radici assenti; non calcareo; intercalato da sottili lamelle, spesse circa 1 cm, simili a quelle descritte sopra; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CO	Complesso di scambio (meq/100g)							TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	Ac compl.	%	
Ap	20,8	45,1	18,3	84,2	2,1	6,9	9,0	6,8	6,4	5,2	0,0	0,7	6,8	2,2	0,2	0,2	0,1	4,1	38,8	
Apg	23,5	44,4	9,0	76,9	10,1	6,9	17,0	6,1	6,4	5,8	0,0	0,9	7,6	3,2	0,2	0,2	0,1	3,9	48,0	
Bw	26,4	56,0	4,3	86,7	6,0	1,6	7,6	5,7	7,0	5,9	0,0	0,0	4,4	1,8	0,1	0,1	0,1	2,4	46,1	
E	16,6	66,6	7,8	91,0	3,6	0,3	3,9	5,1	7,2	6,0	0,0	0,0	2,7	1,2	0,1	0,1	0,1	1,3	53,7	
Bt	20,4	56,6	5,4	82,4	2,3	1,2	3,5	14,1	7,4	6,5	0,0	0,1	7,5	3,7	0,7	0,2	0,1	0,0	62,6	
C	7,7	73,5	7,9	89,1	4,4	3,0	7,4	3,5	7,4	6,0	0,0	0,1	2,7	1,3	0,1	0,1	0,1	1,1	60,2	

Descrizione della stazione

Profilo	P005
Località	Ottobiano (PV), presso cavo basso consorziale
Rilevatore e Data	ERSAF; 21.12.05
Uso del suolo	pioppeto
Quota e Pendenza	95 m s.l.m.; 0%
Area geografica	bassa pianura lombarda della Lomellina
Paesaggio	superfici pianeggianti, stabili, della bassa pianura sabbiosa
Pietrosità	assente
Parent material	sabbie
Substrato	depositi fluviali e fluvio-glaciali würmiani, a granulometria sabbioso-limoso
Class. USDA 2003	mixed, mesic, Lamellic Ustipsamment
Class. WRB 1998	Dystric lamellic Arenosol



Descrizione degli orizzonti

Ap	0-30 cm; umido; bruno (10YR4/3), sabbia fine franca; frammenti poliedrici subangolari grandi debolmente sviluppati; comuni radici fini e grosse; non calcareo; limite inferiore abrupto, lineare.
E & Bt	30-45 cm; umido; bruno giallastro (10YR5/6), sabbia fine; aggregazione poliedrica subangolare media debolmente sviluppata; comuni radici molto fini; non calcareo; intercalato da poche lamelle spesse 1-2 cm (spessore cumulativo 5-7 cm); bruno (7,5YR4/3,5); sabbioso fini franche; con poche piccole concentrazioni di Fe-Mn; limite inferiore abrupto lineare.
C1	45-80 cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/4); sabbia franca fine; incoerente; comuni concentrazioni di Fe-Mn, estremamente piccole e piccole; comuni radici molto fini; non calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
C2	80-150 cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/4); sabbia fine; incoerente; comuni radici molto fini; non calcareo; limite inferiore graduale ondulado.
C3	150-185+ cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/6), comuni screziature bruno giallastro chiare (10YR6/4); sabbia franca fine; incoerente; radici assenti; non calcareo; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CO	Complesso di scambio (meq/100g)						TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	Ac compl.	%
Ap	8,7	50,3	18,7	77,7	9,9	12,3	22,2	0,1	6,77	5,76	0,0	0,7	6,48	2,99	0,31	0,49	0,06	2,63	59,41
E	15,9	63,3	9,6	88,8	5,6	3,2	8,8	2,4	6,17	5	0,0	0,08	3,26	0,84	0,07	0,17	0,05	2,13	34,66
Bt	15,6	60,2	5,4	81,2	11,5	7,2	18,7	0,1	6,83	5,67	0,0	0,07	6,8	2,68	0,26	0,22	0,08	3,56	47,65
C1	8,7	62,4	11,3	82,4	9,2	0,5	9,7	7,9	6,72	5,53	0,0	0,03	2,39	0,62	0,06	0,04	0,04	1,63	31,8
C2	9,9	61	17,3	88,2	8,1	1,3	9,4	2,4	6,84	5,52	0,0	0,02	2,02	0,61	0,06	0,07	0,09	1,19	41,09
C3	1,8	28,8	43,8	74,4	19,4	2	21,4	4,2	7,3	5,78	0,0	0,03	3,89	2,27	0,2	0,07	0,22	1,13	70,95

Descrizione della stazione

Profilo	P006
Località	Ottobiano (PV), presso Cavo Malaspina
Rilevatore e Data	ERSAF; 21.12.05
Uso del suolo	risaia permanente
Quota e Pendenza	93 m s.l.m.; 0%
Area geografica	bassa pianura lombarda della Lomellina
Paesaggio	Depressioni subcircolari a drenaggio mediocre o lento, con problemi di smaltimento esterno delle acque
Pietrosità	assente
Falda invernale	180 cm
Parent material	sabbie
Substrato	depositi fluviali e fluvioglaciali würmiani, a granulometria sabbioso-limosa
Class. USDA 2003	mixed, mesic, Lamellic Ustipsamment
Class. WRB 1998	Dystric lamellic Arenosol



Descrizione degli orizzonti

Apg	0-30 cm; umido; bruno grigiastro scuro (2,5Y4/2); franco sabbioso; frammenti poliedrici subangolari grandi debolmente sviluppati; comuni radici fini e grosse; non calcareo; limite inferiore abrupto irregolare.
E & Bt1	30-70 cm; umido; giallo oliva (2,5Y6/6); sabbia fine; aggregazione poliedrica subangolare media debolmente sviluppata; comuni radici molto fini; non calcareo; intercalato da poche lamelle spesse 1-2 cm (spessore cumulativo 5-7 cm), bruno forte (7,5YR4/6), franco sabbiose fini, con poche piccole concentrazioni di Fe-Mn; limite inferiore chiaro lineare.
BC	70-100 cm; umido; principalmente bruno giallastro (10YR5/6), secondariamente bruno oliva chiaro (10YR5/6); poche piccole screziature bruno giallastre (10YR5/8), a contrasto debole e limite chiaro; sabbia fine; incoerente; comuni concentrazioni di Fe-Mn, estremamente piccole e piccole; comuni radici molto fini; non calcareo; limite inferiore chiaro lineare.
C1	100-120 cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/4); sabbia fine; incoerente; comuni radici molto fini; non calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
Bt2	120-130 cm; umido; bruno giallastro (10YR5/5); franco fine; incoerente; radici assenti; non calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
C2	130-150 cm; molto umido; bruno giallastro chiaro (2,5Y6/4); sabbia fine; massivo; radici assenti; non calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
C3	150-200+ cm; bagnato; bruno giallastro chiaro (2,5Y6/4); sabbia fine; massivo; radici assenti; non calcareo; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CO	Complesso di scambio (meq/100g)							TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	Ac compl.	%	
Apg	12,7	33,4	21,8	67,9	14,7	10,5	25,2	6,9	5,92	4,86	0,0	0,7	7,91	2,65	0,28	0,34	0,14	4,5	43,03	
E	20,1	65,2	10,3	95,6	1,5	0,2	1,7	2,7	5,72	4,52	0,0	0,07	3,29	0,77	0,07	0,13	0,13	2,19	33,43	
BC	12,8	67,9	13,1	93,8	2,3	0,4	2,7	3,5	6,54	5,4	0,0	0,06	3,41	1,34	0,12	0,18	0,14	1,63	52,2	
C1	15,7	65,5	10,4	91,6	5,4	0,2	5,6	2,8	7,31	5,3	0,0	0,02	2,88	0,96	0,1	0,14	0,12	1,56	45,83	
Bt2	7,7	40,6	0,6	48,9	24,1	19,7	43,8	7,3	6,93	5,39	0,0	0,07	5,84	3,14	0,31	0,2	0,13	2,06	64,73	
C2	8,4	83,6	2,8	94,8	1,5	0,5	2	3,2	7,01	5,36	0,0	0,01	1,55	0,73	0,07	0,12	0,13	0,5	67,74	
C3	14,6	79	3,5	97,1	0,1	0,1	0,2	2,7	6,94	5,7	0,0	0,02	1,77	0,8	0,08	0,08	0,12	0,69	61,1	

Descrizione della stazione

Profilo	P007
Località	Piadena (CR), Cascina Migliola
Rilevatore e Data	ERSAF; 07.02.06
Uso del suolo	mais
Quota e Pendenza	28 m s.l.m.; 0 %
Area geografica	bassa pianura lombarda cremonese
Paesaggio	depressioni subcircolari a drenaggio lento, con problemi di smaltimento acque
Pietrosità	assente
Falda invernale	140 cm
Parent material	sabbie limose e limi sabbiosi
Substrato	depositi fluviali e fluvioglaciali würmiani, a granulometria medio fine
Class. USDA 2003	coarse silty, mixed, superactive, mesic Oxyaquic Calciustoll
Class. WRB 1998	Haplic-calcic Kastanozem



Descrizione degli orizzonti

Ap1	0-30 cm; umido; bruno scuro (10YR3/3); franco limoso; frammenti poliedrici angolari medi moderatamente sviluppati; molte radici medie; comuni piccole concrezioni carbonatiche; pochi noduli di Fe-Mn molto piccoli; moderatamente calcareo; limite inferiore chiaro lineare.
Ap2	30-50 cm; umido; bruno scuro (10YR3/3); franco limoso; aggregazione poliedrica angolare media moderatamente sviluppata; poche radici molto fini; comuni piccole concrezioni carbonatiche; pochi noduli di Fe-Mn molto piccoli; moderatamente calcareo; limite inferiore chiaro lineare.
Bk1	50-70 cm; umido; bruno grigiastro (10YR5/2), scarse molto piccole screziature bruno giallastre (10YR5/6); franco limoso; aggregazione poliedrica subangolare media debolmente sviluppata; molto pochi macropori molto fini; molte concrezioni carbonatiche molto piccole; pochi noduli di Fe-Mn estremamente piccoli; molto calcareo; limite inferiore abrupto, lineare.
Bk2	70-90 cm; umido; principalmente bruno (10YR5/3), secondariamente bruno giallastro (10YR5/6); franco limoso; aggregazione poliedrica subangolare fine debolmente sviluppata; poche pellicole di carbonati; comuni piccole concrezioni carbonatiche; pochi macropori medi; molto calcareo; limite inferiore chiaro lineare.
Ck	90-140+ cm; molto umido; principalmente bruno (10YR4/3), secondariamente bruno giallastro (10YR5/6); franco limoso; massivo; comuni piccole concrezioni carbonatiche; molti macropori grandi; molto calcareo; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CaCO ₃ attivo	CO	Complesso di scambio (meq/100g)					TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	%
Ap1	3,3	2,4	14,5	20,2	13,3	54	67,3	12,5	8,06	7,29	7,4	3,0	1,2	25,26	20,96	2,47	0,74	0,09	96,04
Ap2	3,9	2	15	20,9	10,4	60,3	70,7	8,4	8,09	7,35	8,3	3,1	1,1	23,7	21,21	2,62	0,64	0,1	100
Bk1	7,4	5,2	10,7	23,3	10,4	60	70,4	6,3	8,28	7,62	23,4	12,3	0,9	22,51	19,02	2,26	0,22	0,13	96,09
Bk2	6,0	2,8	14,3	23,1	12,3	51,7	64	12,9	8,48	8,01	28,0	12,5	0,2	10,42	9,51	1,03	0,07	0,13	100
Ck	2,1	2	15,1	19,2	21,2	35,5	56,7	24,1	8,56	8,07	28,2	9,4	0,2	8,6	7,49	1,23	0,07	0,11	100

Descrizione della stazione

Profilo	P008
Località	Piadena (CR), Cascina Migliola
Rilevatore e Data	ERSAF; 07.02.06
Uso del suolo	set aside
Quota e Pendenza	28 m s.l.m.; 0%
Area geografica	bassa pianura lombarda cremonese
Paesaggio	superfici pianeggianti, stabili, della bassa pianura sabbiosa
Pietrosità	assente
Falda invernale	110 cm
Parent material	sabbie limose e limi sabbiosi
Substrato	depositi fluviali e fluvioglaciali würmiani, a granulometria medio fine
Class. USDA 2003	fine silty, carbonatic, mesic Udic Calciustept
Class. WRB 1998	Haplic Calcisol



Descrizione degli orizzonti

Ap1	0-35 cm; umido; bruno oliva (2,5Y4/3); franco limoso; frammenti poliedrici subangolari medi debolmente sviluppati; comuni concrezioni carbonatiche piccole; pochi noduli di Fe-Mn molto piccoli; comuni macropori medi; comuni radici fini; calcareo; limite inferiore abrupto, lineare.
Ap2	35-50 cm; umido; bruno oliva (2,5Y4/3); franco limoso; aggregazione poliedrica subangolare grande moderatamente sviluppata; comuni concrezioni carbonatiche piccole; pochi noduli di Fe-Mn molto piccoli; pochi macropori molto fini; poche pellicole di carbonati; poche radici molto fini; calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
Bk	50-65 cm; umido; bruno giallastro chiaro (2,5Y6/4); franco argilloso; massivo; molte concrezioni carbonatiche piccole; pochi noduli di Fe-Mn molto piccoli; pochi macropori molto fini; comuni skeletans; fortemente calcareo; limite inferiore chiaro, lineare.
Bw1	65-90 cm; molto umido; bruno giallastro chiaro (10YR6/4), scarse screziature bruno giallastre (10YR5/6); franco limoso; aggregazione poliedrica subangolare grande moderatamente sviluppata; pochi macropori molto fini; comuni skeletans; comuni pellicole di carbonati; comuni concrezioni carbonatiche piccole; pochi noduli di Fe-Mn molto piccoli; pochi macropori molto fini; fortemente calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
Bw2	90-110 cm; bagnato; bruno giallastro chiaro (10YR6/4), scarse screziature bruno giallastre (10YR5/6); franco limoso; aggregazione poliedrica angolare media fortemente sviluppata; comuni skeletans; comuni pellicole di carbonati; pochi macropori fini; molto calcareo; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CaCO ₃ attivo	CO	Complesso di scambio (meq/100g)					TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	%
Ap1	3	3,2	13,2	19,4	9,6	47,6	57,2	23,4	8,1	7,6	12,7	4,9	1,3	23,5	18,2	3,5	1,3	0,1	98,3
Ap2	3	2,6	16,1	21,7	6,5	54,6	61,1	17,2	8,3	7,6	13,2	5	1	23,1	19,6	3,5	0,7	0,3	100
Bk	10,7	5	12,1	27,8	9,1	35,9	45	27,2	8,5	8	47,1	13,6	0,4	12,2	10,5	1,4	0,1	0,2	100
Bw1	6,3	3,8	17	27,1	7,8	43	50,8	22,1	8,4	8	45,9	11,8	0,3	10,5	9,5	1,4	0,1	0,2	100
Bw2	4,2	5,6	12,1	21,9	18,6	39,1	57,7	20,4	8,4	8,1	27,3	8,8	0,2	10	8,6	1,5	0,1	0,2	100

Descrizione della stazione

Profilo	P009
Località	Calvatone (CR), Loc. Regona
Rilevatore e Data	ERSAF; 07.02.06
Uso del suolo	soia
Quota e Pendenza	28 m s.l.m.; 0%
Area geografica	bassa pianura lombarda cremonese
Paesaggio	superfici pianeggianti, stabili, della bassa pianura sabbiosa
Pietrosità	assente
Falda invernale	160 cm
Parent material	sabbie limose e limi sabbiosi
Substrato	depositi fluviali e fluvioglaciali würmiani, a granulometria medio fine
Class. USDA 2003	coarse loamy, mixed, superactive, mesic Udic Calciustoll
Class. WRB 1998	Haplic-calcic Kastanozem



Descrizione degli orizzonti

Ap	0-35 cm; umido; bruno grigiastro molto scuro (10YR3/2); franco; frammenti poliedrici subangolari grandi moderatamente sviluppati; pochi noduli di Fe-Mn molto piccoli; pochi macropori molto fini; poche radici molto fini; scarsamente calcareo; limite inferiore abrupto irregolare.
Bw	35-75 cm; molto umido; bruno giallastro scuro (10YR4/4); franco sabbioso; aggregazione poliedrica subangolare media debolmente sviluppata; poche pellicole di carbonati; comuni macropori molto fini; molto calcareo; limite inferiore abrupto lineare.
Bkm	75-90 cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/3); franco; massivo; molto calcareo; limite inferiore abrupto, lineare.
Cg	90-130+ cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y5/3); abbondanti screziature grigie (2,5Y6/1) medie; franco limoso; massivo; pochi macropori fini; molto calcareo; limite inferiore sconosciuto.



Determinazioni chimico-fisiche

Orizzonti	Tessitura (%)								pH		CaCO ₃ totale	CaCO ₃ attivo	CO	Complesso di scambio (meq/100g)					TSB
	Sg	Sf	Smf	Stot	Lg	Lf	Ltot	A	H ₂ O	KCl	%	%	%	CSC	Ca	Mg	K	Na	%
Ap	4,6	16,7	17,1	38,4	14,8	29,9	44,7	16,9	8,3	7,7	10,0	1,4	0,9	17,1	14,1	1,9	0,4	0,1	96,4
Bw	17,6	35,8	16,0	69,4	7,3	13,6	20,9	9,7	8,5	8,0	37,0	3,1	0,2	9,0	7,3	0,8	0,1	0,1	92,3
Bkm	12,1	7,5	14,6	34,2	13,0	35,5	48,5	17,3	8,6	8,1	28,7	13,5	0,1	8,6	8,8	0,8	0,1	0,1	100
Cg	3,2	3,4	13,9	20,5	20,5	39,9	60,4	19,1	8,5	8,0	25,8	10,3	0,1	10,8	9,8	1,0	0,1	0,1	100

Bibliografia

- * Alloway B.J. (Ed.), 1995a. Heavy metals in soils. II Edition. Blackie Academic & Professional, London
- * Alloway B.J., 1995b. The origins of heavy metals in soils. In: Heavy Metals in Soils, Alloway B.J. (Ed.). Blackie Academic and Professional, London, II Ed.
- * APAT (2003) Annuario dei dati ambientali, edizione 2003. Cap. 12 - Geosfera, reperibile su http://cintntes.arpa.piemonte.it/pubblicazioni/Annuario_2003_Geosfera.pdf
- * Arellano J B, Baron M, Schroder W P, Sandman G, Chueca A, Lopez-Gorge J, 1992. The ambiguous role of Cu in Photosystem II. In: Research in Photosynthesis. N. Murata, Kulwer (Ed.) Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, Vol. 2, pp:105-108.
- * Arias M., Lopez E., Fernandez D., Soto B., 2004. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. Soil Science, 796-805.
- * Arpa Lombardia, 2005. Rapporto sullo stato dell'Ambiente. ARPA Lombardia, Milano, 379 pp.
- * Arpa Piemonte, 2004. Rapporto sullo stato dell'Ambiente. ARPA Piemonte, Torino, 379 pp.
- * Baker J., Laflen J., Johnson H., 1978. Effect of tillage systems on runoff losses of pesticides, a rainfall simulation study. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers 21, 886-892.
- * Baldoni R. & Giardini L., 1989. Coltivazioni erbacee, Ed. Patron,
- * Benő É. 2005. Copper pollution study in Piedmont region vineyard soils (NW Italy): accumulation, mobility and speciation, Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Torino
- Benő É., Facchinelli A., Franchini Angela M., Perrone U., in prep. Copper pollution study on some vineyard soils of Piedmont region (Italy): accumulation and mobility. Submitted to Journal of Environmental Quality
- * Besnard E., Chenu C., Robert M., 2001. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. Environmental Pollution, 2, 329-337.
- * Bradl H.B. (Ed.), 2005. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Interface Science and Technology, vol. 6, Elsevier, 269 pp.
- * Brun L. A., Maillet J., Hinsinger J., Pepin M., 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. Environmental Pollution, 111, 293-302.
- * Brun L. A., Maillet J., Richarte J., Herrmann P., Remy J. C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soil. Environmental Pollution, 102, 151-161.
- * Burns R.G., Burns V.M., 1975. Mechanisms for nucleation and growth of manganese nodules. Nature, 255, 130-131.
- * Campagnolo S. (2004). Teoria e pratica dell'approccio geologico allo studio del Terroir. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Pavia
- * Carta geologica d'Italia alla scala 1:100.000, fogli 59 - Pavia e 71 - Voghera
- * Caucia F., Marinoni L., 2004. Composizione mineralogica dei terreni delle risaie del pavese e del novarese. MICRO (notizie mineralogiche), 1/1, 13-24.
- * Cenci R.M., Lodigiani G. (Eds.), 2006. Il suolo della Provincia di Pavia. Edizioni Torchio de Ricci, Certosa di Pavia, 125 pp.
- * Chaignon V., Bedin F., Hinsinger P., 2002a. Copper bioavailability and rhizosphere pH changes as affected by nitrogen supply for tomato and oilseed rape cropped on an acidic and a calcareous soil. Plant and Soil, 243, 219-228.

- * Chaignon V., Malta D., Hinsinger P., 2002b. Fe-deficiency increases Cu acquisition by wheat cropped in a Cu-contaminated vineyard soil. *New Phytologist*, 154, 121-130.
- * Chaignon V., Sanchez-Neira I., Herrmann P., Jaillard B., Hinsinger P., 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from vine-growing area. *Environmental Pollution*, 123, 229-238.
- * Chang, A.C., Warneke, J.W., Page, A.L., Lund, L.J., 1984. Accumulation of heavy metals in sewage sludge treated soils. *Journal of Environmental Quality* 13, 87-91.
- * Chen, M., Ma, L.Q., Harris, W.G., 1999. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *Journal of Environmental Quality* 28, 1173-1181.
- * Christensen T.H., Astrup T., Boddum J.K., Østergaard Hansen B., Redemann S., 2000. Copper and zinc distribution coefficients for sandy aquifer materials. *Water Research*, 34/3, 709-712.
- * Cottenie A., Camerlynck R., Verloo M., Dhaese A. 1979. Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure & Appl. Chem.*, 52, 45 - 53
- * Datta, S.P., Biswas, D.R., Saharan, N., Ghosh, S.K., Rattan, R.K., 2000. Effect of long-term application of sewage effluents on organic carbon, bioavailable phosphorus, potassium and heavy metals status of soils and uptake of heavy metals by crops. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 48, 836-839.
- * Davies, D.E., 1995. Lead. In: *Heavy Metals in Soils*, Alloway B.J. (Ed.). Blackie Academic and Professional, London, II Ed., 206-223.
- * Dawson, E.J., Macklin, M.G., 1998. Speciation of heavy metals on suspended sediment under high flow conditions in the River Aire, West Yorkshire, UK. *Hydrological Processes*, 12, 1483-1494.
- * De Vivo B., Lima A., Siegel F. R., 2003. *Geochimica ambientale*. Liguori Editore, Napoli.
- * Delas J., Juste C., 1975. Quelques problèmes posés par les sols viticoles acides. *Connaissance de la vigne et du vin*, 2, 67-80.
- * Deluisa A, Giandon P, Aincher M, Bortolami P, Bruna L, Lupetti A, Nardelli F, Stringari G, 1996. Copper pollution in Italian vineyard soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 27, 1537-1548.
- * ERSAF, 2004. Suoli e paesaggi della provincia di Cremona. Regione Lombardia, Milano.
- * ERSAF, 2004. Suoli e paesaggi della provincia di Pavia. Regione Lombardia, Milano.
- * Facchinelli A. 2003. Metalli pesanti e fosfati nei suoli piemontesi - un'indagine ambientale. Regione Piemonte, Collana Ambiente, 26.
- * Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114/3, 313-324.
- * Flemming C., Trevors T., 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: A review. *Water Air and Soil Pollution*, 44, 143-158.
- * Flores-Vélez L.M., Ducarior J., Jaunet A.M., Robert M., 1996. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science*, 47, 523-532.
- * Fornelli Genot S, 2003 Destino e comportamento del rame utilizzato come fungicida nei vigneti piemontesi. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Torino.
- * Fregoni M., Bavaresco L., 1984. Il rame nel terreno e nella nutrizione della vite. *Vignevini* 5, 37-49.
- * Gazzetta Ufficiale, 1992. Metodi ufficiali nazionali per l'analisi dei terreni. *Suppl. Ord. n.121*, 25/05/1992.
- * Gharbi F., Rejeb S., Ghorbal M.H., Morel J.L., 2005. Plant response to copper toxicity as affected by plant species and soil type. *Journal of Plant Nutrition*, 28, 379-392.
- * Gough, L.P., Severson, L.C., Jackson, L.L., 1994. Baseline element concentration in soils and plants, Bull Island, Cape Romain, National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. *Water, Air and Soil Pollution* 74, 1-17.
- * Guallini M. (in prep.). Variazioni idrochimiche ed isotopiche stagionali della falda freatica nel settore centrale della pianura Lomellina. Tesi di Laurea in Scienze Geologiche Applicate, Università di Pavia.
- * Gupta S.K., Vollmer M.K., Krebs R. 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Sci. Of the Total Environ.* 178, 11 - 20

Bibliografia

- * Hogg D.S., McLaren R.G., Swift R.S. 1993. Desorption of copper from some New Zealand soils. *Soil Science Society of America Journal* 57, 361-366.
- * Huber A., Bach M., Frede H., 1998. Modelling pesticide losses with surface runoff in Germany. *The Science of the Total Environment*, 223/2-3, 177-191.
- * Juste C., 1970. Action toxique des oligo-éléments. *Annales Agronomiques*, 21, 549-571.
- * Kabata-Pendias A., 1993. Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue No.2, 3-9.
- * Kabata-Pendias A., Pendias H., 1992. Trace elements in soils and plants. CRC Press, II Ed., Boca Raton.
- * Leita L., Petruzzelli G. 2000. Metalli pesanti. In S.I.S.S. *Metodi di analisi chimica del suolo*, Ministero delle Politiche Agricole e Forestali. Cap. 12
- * Lennartz B., Louchart X., Voltz M. et al., 1997. Diuron and Simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards. *Journal of Environmental Quality*, 26/6, 1493-1502.
- * Leonard J., Andrieux P., 1998. Infiltration characteristics of soils in Mediterranean vineyards in Southern France. *Catena*, 32/3-4, 209-223.
- * Liu F., Colombo C., Adamo P., He J. Z., Violante A., 2002. Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese alfisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 661-670
- * Mantovi P., Baldoni G., Toderi G., 2005. Reuse of liquid, dewatered, and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop. *Water Research*, 39, 289-296.
- * Martelli L., Cibin U., Di Giulio A., Catanzariti R., 1998. Litostratigrafia della formazione di Ranzano. *Bollettino della Società Geologica Italiana*, 117, 151-185.
- * McGrath D. 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Sci. of the Total Environ.* 178, 37 - 44
- * Miller W.P., Martens D.C., Zelazny L.W. (1986). Sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 598 - 601
- * Montrasio A., 1990. Carta Geologica della Lombardia, scala 1:250.000.
- * Palumbo B., Bellanca A., Neri R., Roe M.J., 2001. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chemical Geology*, 173, 257-269
- * Parat C., Chaussod R., Leveque J., Dousset S., Andreux F., 2002 The relationship between copper accumulated in vineyard soils and soil organic matter and iron, *European Journal of Soil Science*, 53, 663-669.
- * Pastero L., 1999. Metodologie mineralogiche e geochemiche applicate allo studio di suoli contaminati da rame, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Torino.
- * Pickering W.F. 1986. Metal ion speciation - soils and sediment. *Ore Geology Reviews* 1, 83 - 146
- * Pietrzak U. McPhail D., 2004. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma*, 122, 151-166.
- * Pilla G., Sacchi E., Ciancetti G., 2006b. Studio idrogeologico, idrochimico ed isotopico delle acque sotterranee del settore di pianura dell'Oltrepò pavese (pianura lombarda meridionale). *Giornale di Geologia Applicata*, in stampa
- * Pilla G., Sacchi E., Zuppi G.M., Braga G., Ciancetti G., 2006a - Hydrochemistry and isotope geochemistry as tools for groundwater hydrodynamic investigation in multilayer aquifers: a case study from Lomellina, Po plain, South-Western Lombardy, Italy. *Hydrogeology Journal*, 14, 795-808.
- * Provincia di Pavia, in prep. Caratterizzazione e modellazione quali-quantitativa delle risorse idriche sotterranee del territorio di Pianura. Contratto di ricerca affidato al Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pavia. Relazione Finale

- * Prudent P., Domeizel M., Massiani C. 1996. Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal solid waste and its individual constituents. *The Sc. Of the Total Environ.* 178, 55 -61
- * Ramade F., 1993. Environmental and ecotoxicological problems in the Mediterranean countries. *The Science of the Total Environment*, 1, 97-107.
- * Rauret G., Lopez Sanchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C.M., Ure A .M., Quevauviller Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to certification of a new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* 1, 57-61.
- * Ribolzi O., Andrieux P., Valles V., Bouzigues R., Bariac T., Voltz M., 2000. Contribution of groundwater and overland flows to storm flow generation in a cultivated Mediterranean catchment. Quantification by natural chemical tracing. *Journal of Hydrology* 233/1-4, 241-257.
- * Ribolzi O., Valles V., Gomez L., Voltz M., 2002. Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment. *Environmental Pollution*, 117, 261-271.
- * Robertson J.M. (Ed.), 1986. Exploration geochemistry: design and interpretation of soil surveys. *Reviews in Economic Geology*, 3.
- * Romeu-Moreno A., Mas A., 1999. Effects of Cu Exposure in Tissue Cultured Vitis vinifera, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47, 2519-2522.
- * Sacchi E., Brenna S., Setti M., Leoni M., Garzetti F., Dallera D., 2006a. I metalli pesanti nei suoli agrari della Provincia di Pavia. *Atti Ticinensi di Scienze della Terra*, in stampa.
- * Sacchi E., Pilla G., Brenna S. 2006b. Gli elementi in traccia nelle acque sotterranee dell'Oltrepò pavese e la vulnerabilità degli acquiferi. *Atti del Convegno "Le risorse idriche dell'Oltrepò: conoscere per tutelare"*, Voghera, 27/01/2006, Provincia di Pavia, Divisione Ambiente.
- * Sauer A., 2004. Studio sulle concentrazioni di rame nel trasporto solido del Torrente Versa (PV). Tesi di Laurea, Università di Pavia.
- * Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M., Matejka, G., 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'Eau*, 7, 343-365.
- * Sinclair A.J., 1986. Statistical interpretation of soil geochemical data. In: J.M. Robertson (Ed.), *Exploration geochemistry: design and interpretation of soil surveys. Reviews in Economic Geology*, 3, 97-115.
- * S.I.S.S. 2000. *Metodi di analisi chimica del suolo*, Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, ed. Franco Angeli
- * Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soil*. Oxford Univ. Press, New York.
- * Stefanelli G., 1994. I residui di rame nel terreno. *Bioagricoltura*, 27, 23-24.
- * Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
- * Tomadin L., Varani L. 1998. Provenance and downstream mineralogical evolution of the muds transported by the Po River (Northern Italy). *Mineralogica et Petrographica Acta*, 41, 205-224.
- * Ure A.M. 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Sci. of the Total Environ.*, 178, 3 - 10
- * USEPA, 1998. *National Recommended Water Quality Criteria. Notice Federal Register Republication, FRL-OW-6186-a, Vol 63, N°237, Cincinnati, USEPA, 68354-64.*
- * Vercesi F., 2003. Studio sulle concentrazioni di rame nei comparti ambientali della Val Versa (PV) a seguito della pratica vitivinicola. Tesi di Laurea, Università di Pavia.
- * Wang X., Shan X., Zhang S., Wen B., 2004. A model for evaluation of the phyto-availability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere*, 55, 811-822.
- * Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 7, 1217-1232.
- * White G.N., Dixon J.B., 1996. Iron and manganese distribution in nodules from a young Texas vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1254-1262.

Ringraziamenti

Gli autori esprimono la propria gratitudine e riconoscenza alle numerose persone che hanno fornito preziosi contributi alla realizzazione del lavoro e della pubblicazione.

Tra tutti, si ringraziano in particolar modo il prof. Massimo Setti (Università di Pavia), che ha realizzato le analisi mineralogiche, il prof. Gianfranco Ciancetti (Università di Pavia), che ha messo a disposizione i dati del trasporto solido e liquido del Torrente Versa, e la Provincia di Pavia, che ha gentilmente concesso l'utilizzo dei dati di concentrazione in metalli nelle acque sotterranee.

Grazie ai tecnici ERSAF che hanno contribuito in tempi e modi diversi alle diverse fasi del lavoro: Marco Sciacaluga, Silvia Solaro, e Maria Nunzia Cambareri e Alberto Rocca, hanno realizzato i profili pedologici, Paolo Armano e Andrea Quaglini hanno eseguito le analisi dei metalli pesanti, Marco Pastori ha realizzato le elaborazioni geostatistiche, Mara Pani, ha organizzato il database delle analisi dei metalli pesanti.

Si ringraziano, per gli utili suggerimenti forniti nell'ambito della discussione dei dati, il prof. Andrea Di Giulio e la prof.ssa Luisa Pellegrini (Università di Pavia), il dott. Dario Sciunnach (Regione Lombardia), il prof. Aurelio Facchinelli, la prof. Marinella Angela Franchini e la dott.ssa Eva Benö (Università di Torino), l'ing. Rocco Racciatti (ARPA Lombardia), il dott. Marco Castelnuovo - Fondazione Centro Lombardo per l'incremento della Floro-orto-frutticoltura "Scuola di Minoprio".

Grazie, infine, alla dott.ssa Irene Pansini (Provincia di Pavia) e alla dott.ssa Marta Pesaro (Provincia di Cremona), per le informazioni a supporto del rilevamento pedologico, e ancora grazie ai proprietari dei campi che hanno accordato i permessi necessari allo scavo dei profili.

La partecipazione ed il cofinanziamento dell'Università di Pavia sono avvenuti nell'ambito di uno dei Progetti di Ricerca di Rilevante Interesse Nazionale 2004 del MIUR dal titolo "Bilancio geochimico di elementi in tracce d'interesse ambientale nei suoli agrari", di cui è responsabile scientifico dell'unità di ricerca la dott.ssa Elisa Sacchi e coordinatore scientifico nazionale il prof. Giulio Ottonello.

Tutte le foto utilizzate sono di proprietà ERSAF

Progetto grafico e stampa

L'O - L'Officina della Pubblicità - 20122 Milano - Corso Italia 38



RegioneLombardia

Agricoltura

Il sito della ricerca in agricoltura
www.agricoltura.regione.lombardia.it