ARPAV
Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

Dipartimento Provinciale di Treviso
Servizio Osservatorio Suolo e Rifiuti
e-mail: sosr@arpa.veneto.it
Via Baciocchi, 9
31033 Castelfranco Veneto (TV) Italy
Tel. +39 0423 422311
Fax +39 0423 720388

DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NATURALE DI METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI DELL'AREA DEL SITO CONTAMINATO DI INTERESSE NAZIONALE DI VIA DEI MILLE A MARDIMAGO

5 marzo 2009

INDICE

Premessa 2

Individuazione dell'area di campionamento e caratteristiche dei suoli 2

Modalità di campionamento e analisi 3

Elaborazione dei risultati 4

Correlazione tra i parametri analizzati 7

Identificazione degli outlier 8

Elaborazione dei valori di fondo naturale 12

- ***Arsenico*** 15
- ***Nichel*** 17
- ***Cromo*** 19
- ***Cobalto*** 21
- ***Stagno*** 23

Conclusioni 25

Premessa

Con determina dirigenziale n. DTD/2008/1047 del 29/04/08 il Comune di Rovigo ha incaricato l'ARPAV – Servizio Osservatorio Suolo e Rifiuti di procedere alla determinazione dei valori di fondo naturale di metalli e metalloidi nei suoli dell'area del sito contaminato di interesse nazionale di via dei Mille a Mardimago.

L'indagine è stata condotta in un'area sufficientemente estesa e simile per caratteristiche pedologiche e ambientali al sito stesso, ma non influenzata dalle attività che potrebbero averne determinato la contaminazione.

Individuazione dell'area di campionamento e caratteristiche dei suoli

E' stata presa in considerazione una superficie disegnata mantenendo una distanza di 3200 m dall'area potenzialmente inquinata. Si ricorda che questa distanza è stata fissata perché ritenuta sufficiente ad assicurare che le misure siano correlate spazialmente tra loro, in quanto verificata in un bacino limitrofo (Brenta) dove si disponeva di valori di fondo per gli stessi metalli.

La scelta dei punti di campionamento è stata fatta seguendo un approccio tipologico cioè in funzione delle diverse caratteristiche dei suoli e del materiale da cui il suolo si è originato, come viene indicato nel documento di riferimento internazionale ISO 19258 (2005) "Soil Quality – Guidance on the determination of background values".

L'area tracciata è stata perciò sovrapposta alla carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000, intercettando 4 unità cartografiche (L4) che costituiscono altrettante unità di campionamento in quanto al loro interno sufficientemente omogenee per quanto riguarda i suoli presenti (figura 1).

I suoli dell'area di indagine si sono formati sulle deposizioni del fiume Adige nella zona più a nord (BR2.2) e presumibilmente del Po nella parte restante. In particolare l'unità cartografica BR2.2 comprende un dosso recente dell'Adige con suoli a tessitura media o grossolana, l'unità BR1.1 rappresenta un dosso del Po, meno recente rispetto al precedente, con suoli a granulometria limoso grossolana (a prevalenza di limi o sabbia molto fine e con un contenuto di argilla inferiore al 15%); le unità BR6.1 e BR6.2 corrispondono a delle aree palustri bonificate nella pianura alluvionale del Po, caratterizzate dall'accumulo di sostanza organica in superficie, a deposizioni fini e con pochi canali nella prima, a deposizioni grossolane e con numerosi canali nella seconda.

I 15 punti di campionamento prestabiliti sono stati localizzati a tavolino, suddividendoli all'interno delle unità di campionamento in proporzione alla superficie di ciascuna unità:

Unità di campionamento	Unità cartografica L4	Superficie (ha)	Punti di campionamento
U1	BR2.2	728	2
U2	BR6.1	529	2
U3	BR1.1	1213	6
U4	BR6.2	930	5

Tabella 1: Unità di campionamento e numero di osservazioni richieste nell'area di indagine.

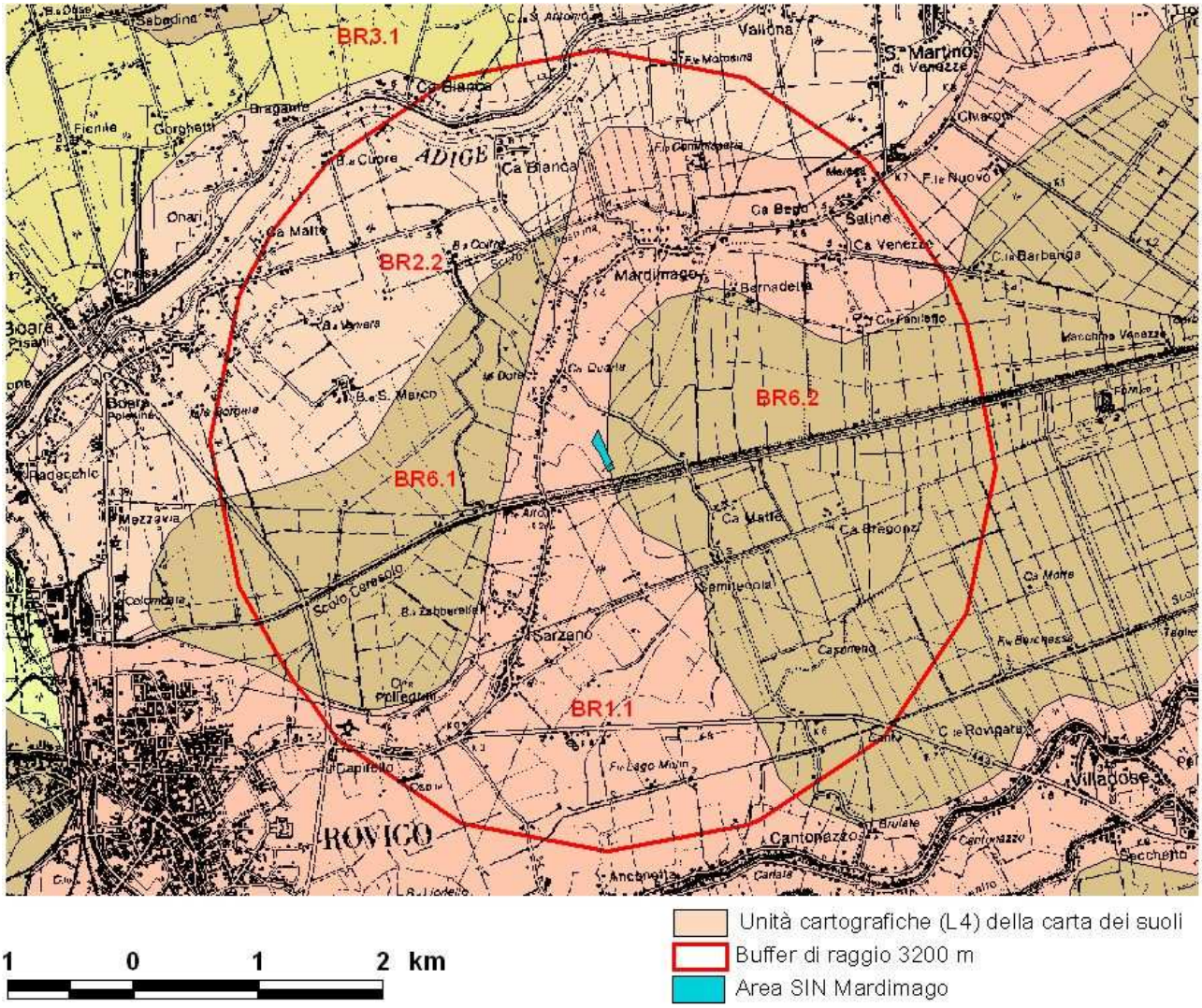


Figura 1: Unità cartografiche della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 comprese nell'area di indagine.

Modalità di campionamento e analisi

Il campionamento è stato effettuato in due giornate (24/06 e 2/07) eseguendo delle trivellate il più possibile vicine al punto prefissato, utilizzando una trivella olandese fino alla profondità di 120 cm; il suolo è stato descritto secondo il manuale di rilevamento predisposto da ARPAV (2007) e sono stati campionati sia l'orizzonte superficiale (0-40 cm) che quello profondo, ovvero il primo orizzonte al di sotto dei 70 cm. Il campionamento alle due profondità consente di determinare sia il livello naturale dell'elemento nel suolo, ossia derivante soltanto dal materiale di partenza (contenuto pedo-geochimico) da cui ha avuto origine il suolo, che il livello naturale-antropico (contenuto di background), dove al contenuto naturale si sommano gli apporti di origine antropica derivanti dalle deposizioni atmosferiche e dalle pratiche di fertilizzazione o di difesa antiparassitaria, come viene indicato nel sopraccitato documento di riferimento internazionale ISO 19258 (2005).

Le trivellate descritte sono state ricollegate alle unità tipologiche di suolo della carta dei suoli del Veneto, rappresentate in figura 2 con una sigla di tre lettere e un numero.

I campioni prelevati sono stati analizzati presso il laboratorio ARPAV di Castelfranco Veneto per i seguenti parametri:

- pH, conducibilità, tessitura, calcare totale, sostanza organica, CSC, relativi alle caratteristiche generali del suolo;
- As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn, Fe, Mn, relativi a metalli e metalloidi.

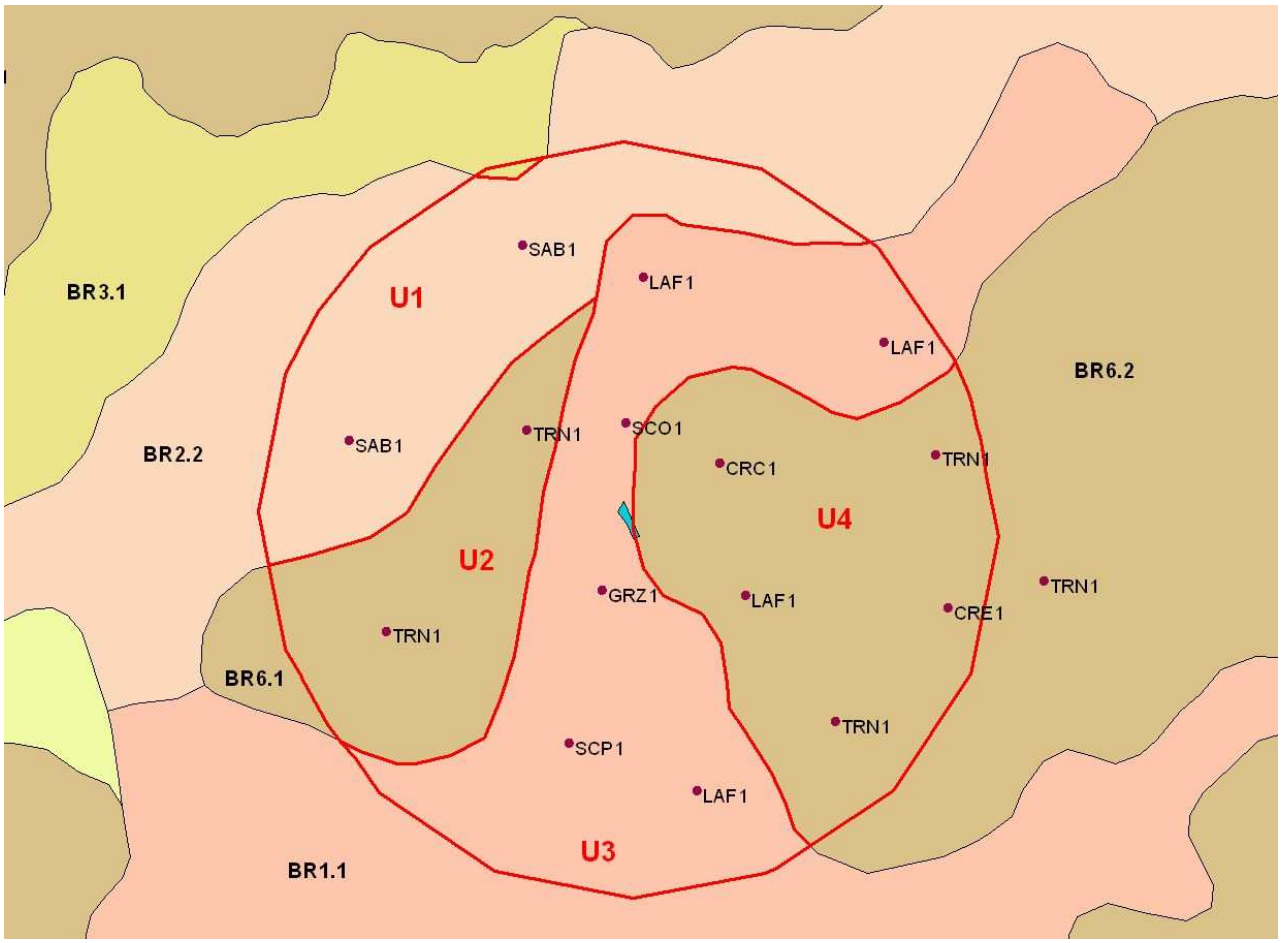


Figura 2: Unità cartografiche della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 comprese nell'area di indagine; per ciascun punto campionato è riportata la sigla che identifica l'Unità Tipologica di Suolo alla quale il punto è stato associato.

Elaborazione dei risultati

Sui risultati delle analisi sono state eseguite alcune elaborazioni di statistica descrittiva per ciascun elemento (tabella 2 e tabella 3), mantenendo distinti i valori di orizzonte superficiale e profondo; in particolare sono stati determinati media, deviazione standard, coefficiente di variazione, errore standard, mediana, minimo, massimo, asimmetria, curtosi, 10°, 90° e 95° percen tile.

Tabella 2: Statistiche descrittive del dataset relativo agli orizzonti superficiali

orizzonte superficiale														
Metallo	**N° Osservazioni**	**Valore limite col.A DL152/06**	**Media**	**Mediana**	**Minimo**	**Massimo**	**Dev. Std.**	**Coef. Var.**	**Errore Std**	**Asimmetria**	**Curtosi**	**Percentile 10°**	**Percentile 90°**	**Percentile 95°**
Fe	15		35,740	37,300	18,100	44,600	7,886	22,064	2,036	-1,113	0,774	21,400	44,400	44,600
Mn	15		616,667	640,000	360,000	780,000	128,044	20,764	33,061	-0,910	-0,006	400,000	760,000	780,000
Zn	15	150	91,133	91,000	54,000	120,000	18,353	20,139	4,739	-0,312	0,291	62,000	120,000	120,000
Cu	15	120	40,447	38,000	12,000	70,000	16,183	40,010	4,178	-0,081	-0,006	12,700	63,000	70,000
Ni	15	120	77,600	92,000	13,000	110,000	32,111	41,380	8,291	-0,908	-0,358	21,000	110,000	110,000
Pb	15	100	26,913	23,000	14,900	51,000	10,033	37,280	2,591	1,233	1,265	16,800	44,000	51,000
Cd	15	2	0,411	0,250	0,250	0,890	0,223	54,305	0,058	1,025	-0,291	0,250	0,750	0,890
Cr	15	150	97,040	110,000	16,500	140,000	40,749	41,992	10,521	-0,870	-0,401	24,100	140,000	140,000
Co	15	20	15,400	16,800	5,900	21,000	4,032	26,181	1,041	-1,335	1,811	7,500	19,100	21,000
As	15	20	20,807	18,300	9,200	42,000	10,566	50,784	2,728	1,087	0,147	10,000	41,000	42,000
Sb	15	10	0,818	0,800	0,250	1,600	0,382	46,668	0,099	0,599	0,467	0,250	1,500	1,600
Hg	15	1	0,038	0,025	0,025	0,070	0,017	45,672	0,004	0,920	-0,620	0,025	0,070	0,070
Be	15	2	1,241	1,260	0,440	2,000	0,410	33,061	0,106	-0,460	0,783	0,470	1,740	2,000
Se	15	3	0,491	0,350	0,100	1,300	0,389	79,271	0,101	1,182	0,138	0,100	1,200	1,300
Sn	15	1	2,487	2,600	1,300	3,400	0,576	23,145	0,149	-0,777	0,289	1,500	3,100	3,400
V	15	90	52,000	51,000	20,000	77,000	15,189	29,210	3,922	-0,525	0,712	26,000	74,000	77,000

Tabella3: Statistiche descrittive del dataset relativo agli orizzonti profondi

orizzonte profondo														
Metallo	**N° Osservazioni**	**Valore limite col.A DL152/06**	**Media**	**Mediana**	**Minimo**	**Massimo**	**Dev. Std.**	**Coef. Var.**	**Errore Std**	**Asimmetria**	**Curtosi**	**Percentile 10°**	**Percentile 90°**	**Percentile 95°**
Fe	15		35,473	36,600	17,200	50,300	10,131	28,559	2,616	-0,492	-0,605	17,900	46,100	50,300
Mn	15		600,667	650,000	300,000	1000,000	197,862	32,940	51,088	0,087	-0,312	340,000	810,000	1000,000
Zn	15	150	80,400	90,000	40,000	120,000	27,110	33,719	7,000	-0,209	-1,213	41,000	120,000	120,000
Cu	15	120	33,940	33,000	6,300	81,000	22,150	65,261	5,719	0,763	0,313	6,900	73,000	81,000
Ni	15	120	78,200	82,000	13,000	140,000	37,461	47,904	9,672	-0,305	-0,535	15,000	120,000	140,000
Pb	15	100	18,180	18,700	2,500	36,000	9,926	54,601	2,563	0,020	-0,597	2,500	31,000	36,000
Cd	15	2	0,287	0,250	0,250	0,540	0,099	34,314	0,025	2,412	4,407	0,250	0,520	0,540
Cr	15	150	102,427	110,000	14,900	170,000	49,378	48,208	12,749	-0,471	-0,580	16,500	170,000	170,000
Co	15	20	15,000	14,800	5,800	29,000	5,984	39,890	1,545	0,563	1,032	6,100	21,000	29,000
As	15	20	15,140	14,700	5,500	29,000	7,184	47,454	1,855	0,559	-0,442	5,600	27,000	29,000
Sb	15	10	0,633	0,610	0,250	1,000	0,318	50,207	0,082	-0,162	-1,803	0,250	1,000	1,000
Hg	15	1	0,036	0,025	0,025	0,060	0,015	40,446	0,004	0,613	-1,612	0,025	0,060	0,060
Be	15	2	1,139	1,210	0,410	1,790	0,463	40,644	0,119	-0,414	-1,226	0,440	1,600	1,790
Se	15	3	0,327	0,100	0,100	0,990	0,313	95,528	0,081	1,209	0,183	0,100	0,890	0,990
Sn	15	1	2,127	2,200	1,100	3,200	0,662	31,113	0,171	-0,326	-0,938	1,100	2,800	3,200
V	15	90	48,467	50,000	19,000	74,000	17,695	36,510	4,569	-0,315	-0,958	20,000	72,000	74,000

Correlazione tra i parametri analizzati

Al fine di valutare le interdipendenze esistenti tra i vari metalli (tabella 4) e tra questi e alcune caratteristiche dei suoli (tabella 5) come la tessitura, il contenuto di carbonio organico, la CSC e il pH, sono stati calcolati i coefficienti di correlazione. Dall'esame dei coefficienti appare come in generale esistano correlazioni tra i vari metalli, indice della loro origine naturale. In particolare risultano forti le correlazioni tra nichel, cromo e cobalto, seguite da quelle tra zinco, rame, berillio, stagno e vanadio. Molte correlazioni significative sono state registrate con alcune caratteristiche del suolo, in particolare con l'argilla e, in negativo, con la sabbia; un po' meno forte è la correlazione con il contenuto di carbonio organico, poco significativa per Ni e Cr e Co; deboli sono le correlazioni con il pH e i carbonati, caratteri del resto poco variabili nella zona; infine non si rilevano correlazioni tra il Cd e i parametri del suolo a causa del contenuto di questo metallo in molti casi inferiore al limite di rilevabilità.

Tabella 4: Coefficienti di correlazione tra i vari metalli; in rosso evidenziate le correlazioni significative al livello p <0,01000.

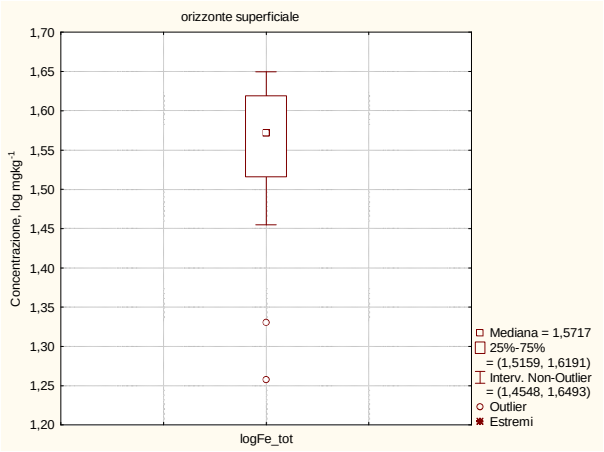
	Medie	Dev. Std.	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr	Co	As	Sb	Hg	Be	Se	Sn	V
Fe	35,607	8,921	1	0,449	0,824	0,773	0,756	0,492	0,375	0,754	0,861	0,633	0,643	0,639	0,934	0,667	0,789	0,955
Mn	608,667	163,954	0,449	1	0,309	0,337	0,499	0,11	0,152	0,408	0,447	0,094	0,202	-0,014	0,405	0,052	0,46	0,361
Zn	85,767	23,393	0,824	0,309	1	0,85	0,577	0,751	0,489	0,525	0,845	0,63	0,683	0,651	0,883	0,593	0,887	0,857
Cu	37,193	19,345	0,773	0,337	0,85	1	0,582	0,658	0,469	0,552	0,695	0,601	0,517	0,664	0,822	0,471	0,891	0,792
Ni	77,9	34,283	0,756	0,499	0,577	0,582	1	0,041	0,032	0,978	0,813	0,235	0,359	0,329	0,769	0,472	0,486	0,769
Pb	22,547	10,765	0,492	0,11	0,751	0,658	0,041	1	0,775	-0,035	0,409	0,794	0,69	0,663	0,591	0,55	0,777	0,552
Cd	0,349	0,181	0,375	0,152	0,489	0,469	0,032	0,775	1	-0,023	0,3	0,78	0,632	0,599	0,456	0,61	0,572	0,452
Cr	99,733	44,567	0,754	0,408	0,525	0,552	0,978	-0,035	-0,023	1	0,777	0,199	0,283	0,335	0,731	0,447	0,444	0,751
Co	15,2	5,017	0,861	0,447	0,845	0,695	0,813	0,409	0,3	0,777	1	0,463	0,578	0,515	0,896	0,581	0,717	0,872
As	17,973	9,334	0,633	0,094	0,63	0,601	0,235	0,794	0,78	0,199	0,463	1	0,829	0,732	0,698	0,779	0,69	0,712
Sb	0,726	0,358	0,643	0,202	0,683	0,517	0,359	0,69	0,632	0,283	0,578	0,829	1	0,564	0,745	0,785	0,683	0,753
Hg	0,037	0,016	0,639	0,014	0,651	0,664	0,329	0,663	0,599	0,335	0,515	0,732	0,564	1	0,654	0,643	0,615	0,671
Be	1,19	0,433	0,934	0,405	0,883	0,822	0,769	0,591	0,456	0,731	0,896	0,698	0,745	0,654	1	0,754	0,852	0,987
Se	0,409	0,357	0,667	0,052	0,593	0,471	0,472	0,55	0,61	0,447	0,581	0,779	0,785	0,643	0,754	1	0,503	0,777
Sn	2,307	0,636	0,789	0,46	0,887	0,891	0,486	0,777	0,572	0,444	0,717	0,69	0,683	0,615	0,852	0,503	1	0,823
V	50,233	16,302	0,955	0,361	0,857	0,792	0,769	0,552	0,452	0,751	0,872	0,712	0,753	0,671	0,987	0,777	0,823	1

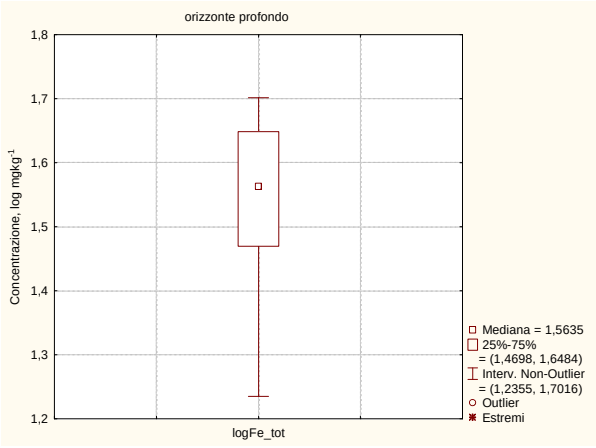
Tabella 5: Coefficienti di correlazione tra i metalli e alcune caratteristiche del suolo; in rosso evidenziate le correlazioni significative al livello p <0,01000.

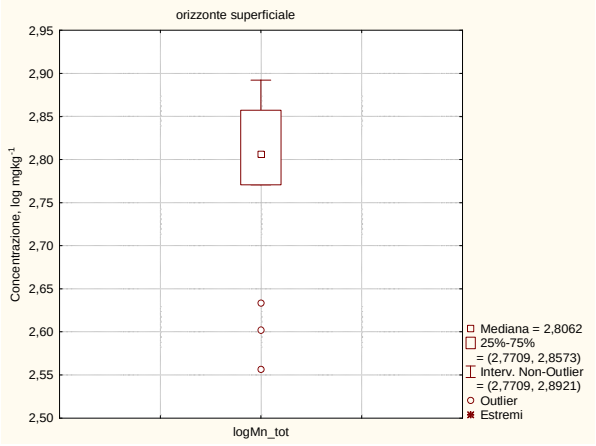
	pH	C org	Calcare tot	argilla	limo	sabbia	CSC
Fe	-0,45	0,56	-0,34	0,93	0,68	-0,90	0,77
Mn	-0,02	0,06	0,20	0,29	0,66	-0,58	0,32
Zn	-0,69	0,68	-0,34	0,85	0,65	-0,84	0,81
Cu	-0,58	0,64	-0,39	0,80	0,52	-0,72	0,78
Ni	-0,41	0,38	-0,59	0,79	0,43	-0,66	0,57
Pb	-0,50	0,72	-0,07	0,53	0,40	-0,52	0,75
Cd	-0,40	0,72	-0,03	0,40	0,23	-0,35	0,70
Cr	-0,35	0,34	-0,62	0,77	0,38	-0,62	0,51
Co	-0,48	0,53	-0,38	0,84	0,64	-0,83	0,70
As	-0,49	0,84	-0,19	0,68	0,39	-0,58	0,87
Sb	-0,56	0,81	-0,11	0,69	0,49	-0,66	0,83
Hg	-0,37	0,64	-0,39	0,66	0,24	-0,47	0,70
Be	-0,56	0,73	-0,44	0,97	0,62	-0,87	0,89
Se	-0,55	0,85	-0,47	0,78	0,19	-0,50	0,81
Sn	-0,52	0,69	-0,15	0,76	0,71	-0,84	0,84
V	-0,56	0,72	-0,44	0,97	0,61	-0,87	0,87

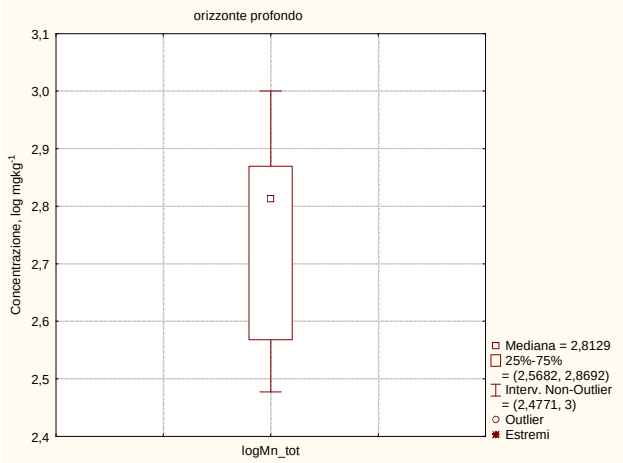
Identificazione degli outlier

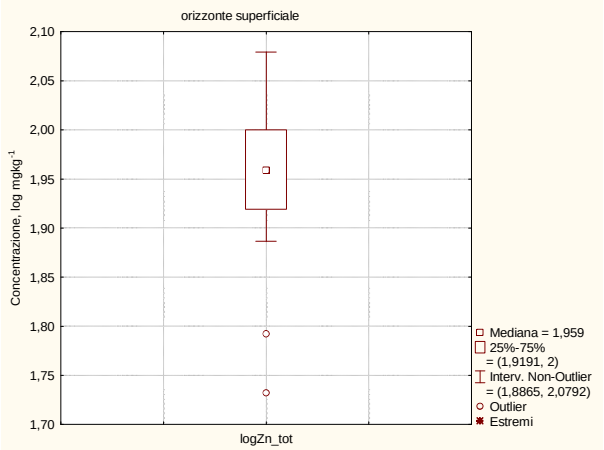
Per i diversi elementi è stata inoltre verificata la presenza di outlier per escluderli dal calcolo del 90° o 95° percentile da utilizzare per definire il valore di fondo: per la determinazione degli outlier è stata effettuata la trasformazione logaritmica dei dati, più adatta nel caso di distribuzioni di dati non normali. Sono stati individuati outlier per Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Sb, Be, Sn, V negli orizzonti superficiali, per Cr e Ni negli orizzonti profondi. Nella figura 3 si riportano per tutti gli elementi i grafici a "box e wisker" che mettono in evidenza l'eventuale esistenza di outlier. Come si nota dai grafici, gli outlier individuati corrispondono ai valori più bassi; questi valori sono stati riscontrati in corrispondenza dell'unità BR2.2 in cui i sedimenti, grossolani, sono attribuibili all'Adige, al contrario delle altre unità riferibili al Po.

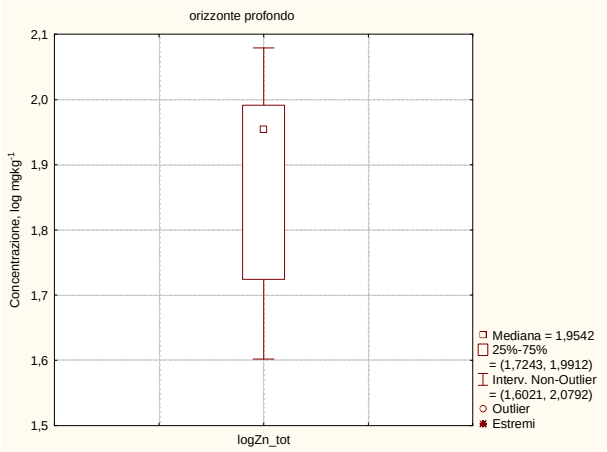


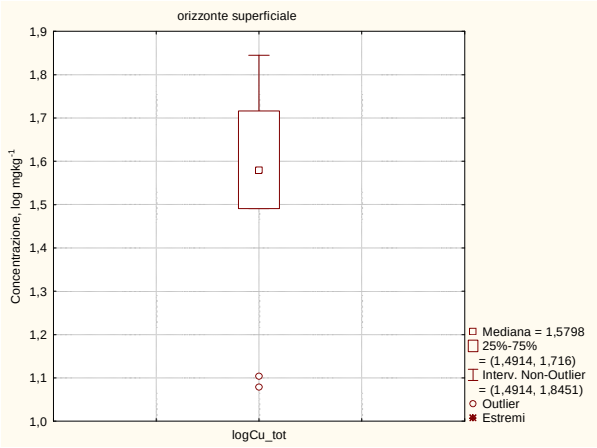


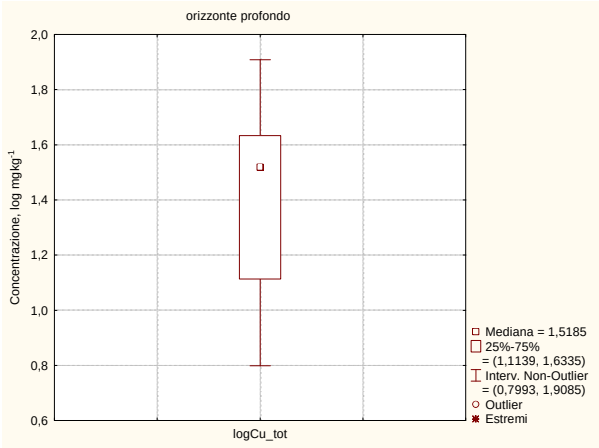


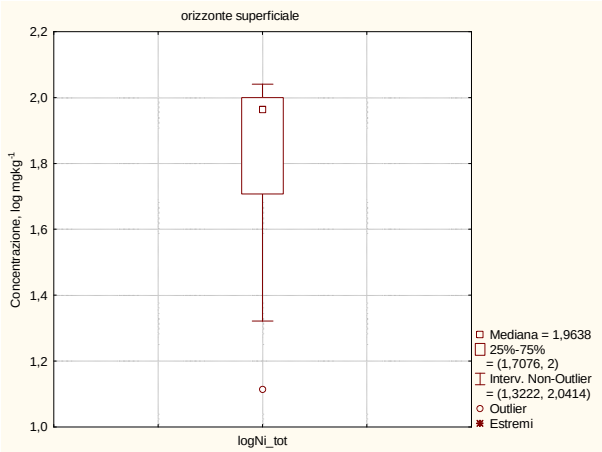


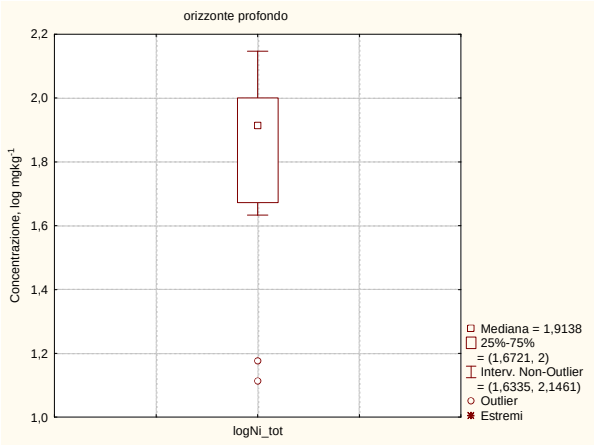


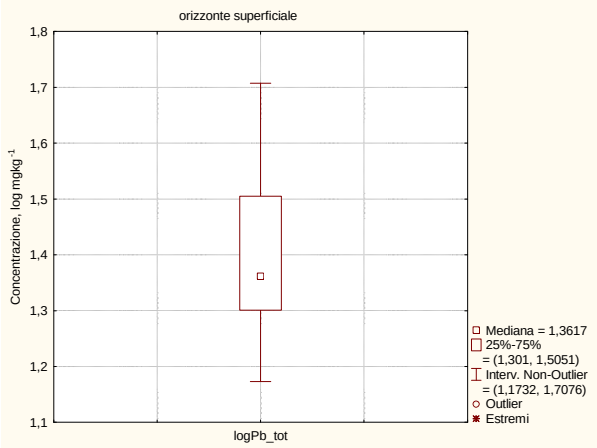


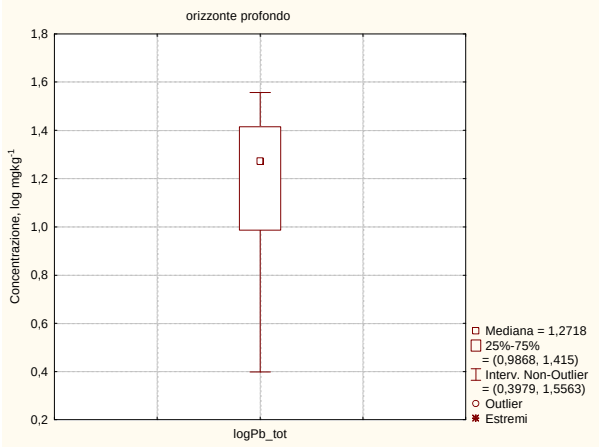

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
logCu_tot
Mediana = 1,5798
25%-75%
= (1,4914, 1,716)
Interv. Non-Outlier
= (1,4914, 1,8451)
Outlier
Estremi

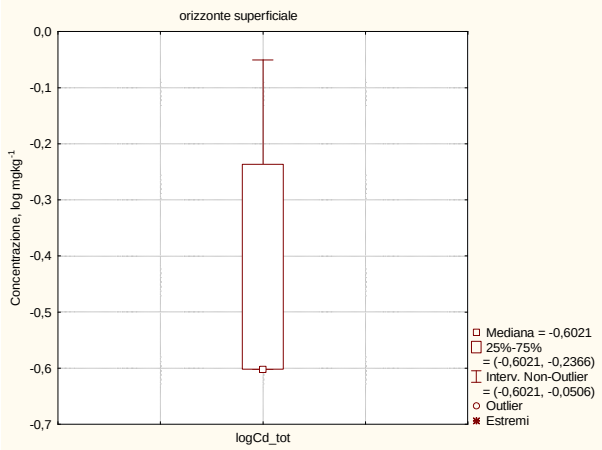

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
logCu_tot
Mediana = 1,5185
25%-75%
= (1,1139, 1,6335)
Interv. Non-Outlier
= (0,7993, 1,9085)
Outlier
Estremi

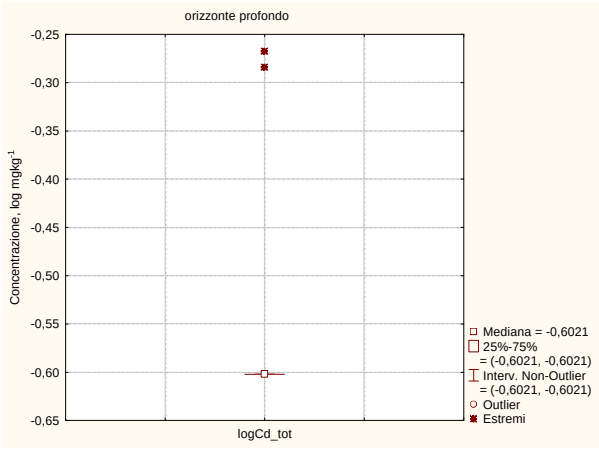

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
logNi_tot
Mediana = 1,9638
25%-75%
= (1,7076, 2)
Interv. Non-Outlier
= (1,3222, 2,0414)
Outlier
Estremi

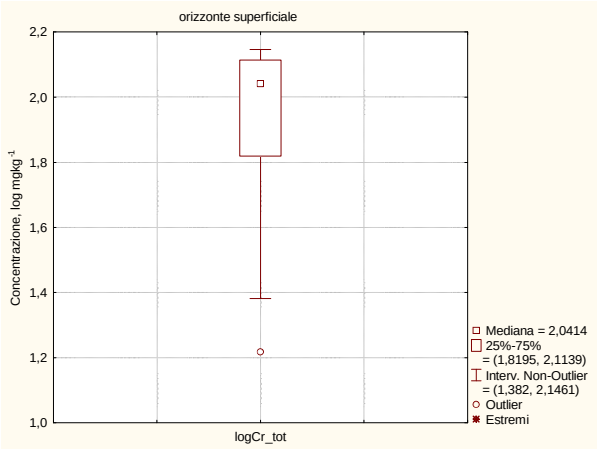

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
logNi_tot
Mediana = 1,9138
25%-75%
= (1,6721, 2)
Interv. Non-Outlier
= (1,6335, 2,1461)
Outlier
Estremi

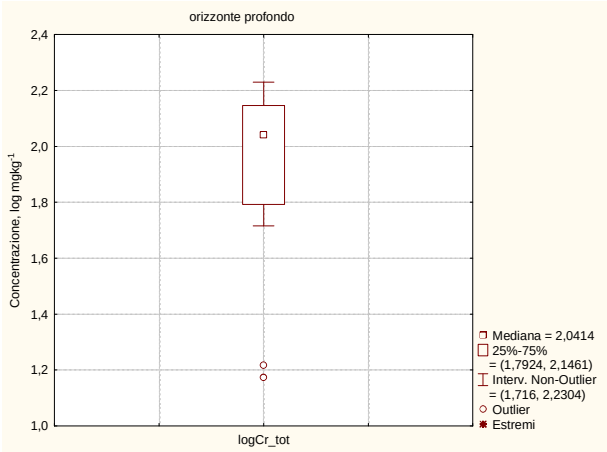

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
logPb_tot
Mediana = 1,3617
25%-75%
= (1,301, 1,5051)
Interv. Non-Outlier
= (1,1732, 1,7076)
Outlier
Estremi

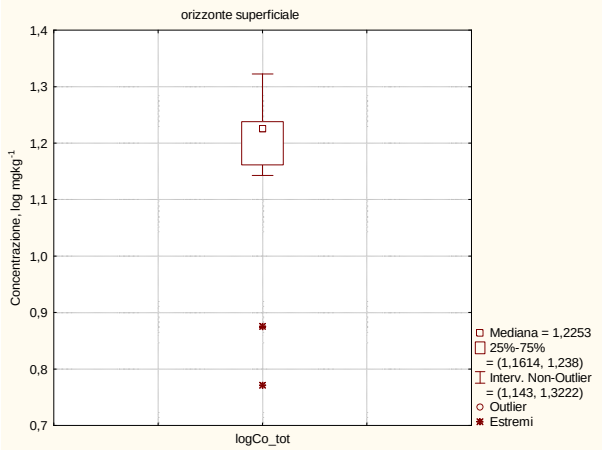

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
logPb_tot
Mediana = 1,2718
25%-75%
= (0,9868, 1,415)
Interv. Non-Outlier
= (0,3979, 1,5563)
Outlier
Estremi

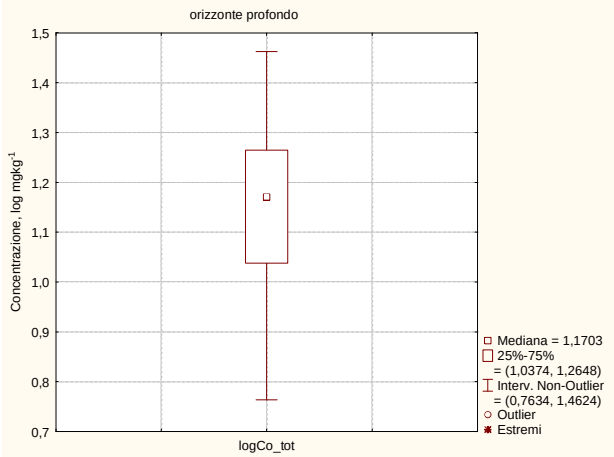

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
-0,5
-0,6
-0,7
logCd_tot
Mediana = -0,6021
25%-75%
= (-0,6021, -0,2366)
Interv. Non-Outlier
= (-0,6021, -0,0506)
Outlier
Estremi

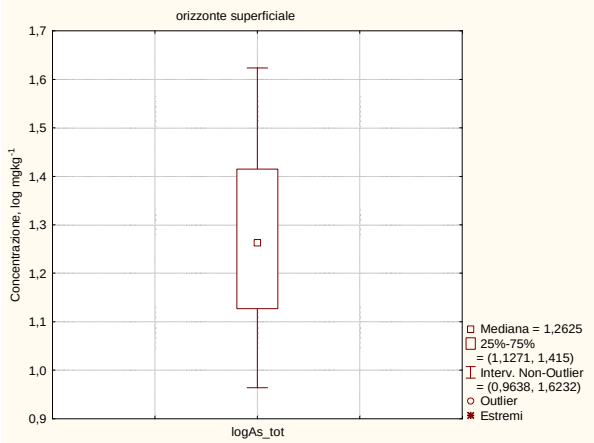

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
-0,25
-0,30
-0,35
-0,40
-0,45
-0,50
-0,55
-0,60
-0,65
logCd_tot
Mediana = -0,6021
25%-75%
= (-0,6021, -0,6021)
Interv. Non-Outlier
= (-0,6021, -0,6021)
Outlier
Estremi

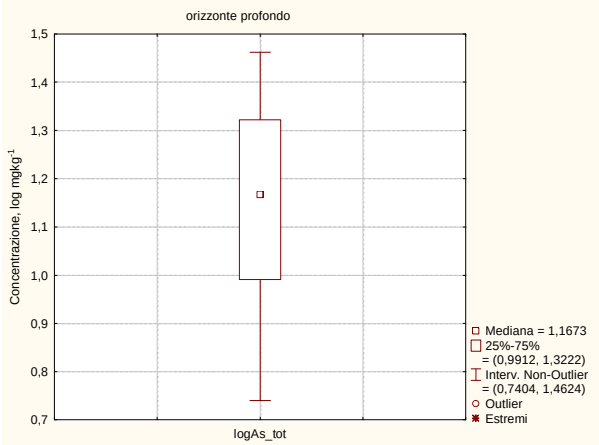

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
logCr_tot
Mediana = 2,0414
25%-75%
= (1,8195, 2,1139)
Interv. Non-Outlier
= (1,382, 2,1461)
Outlier
Estremi

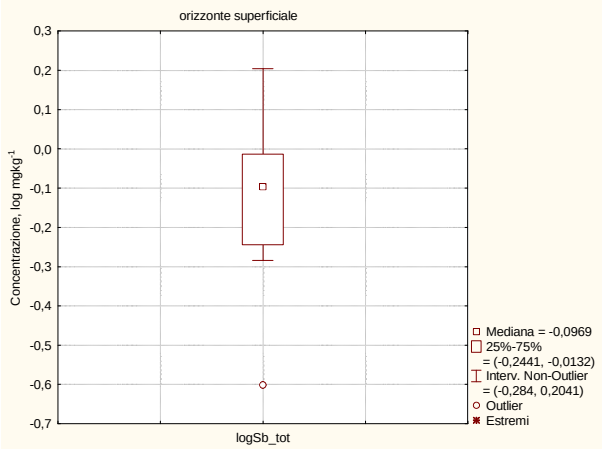

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
logCr_tot
Mediana = 2,0414
25%-75%
= (1,7924, 2,1461)
Interv. Non-Outlier
= (1,716, 2,2304)
Outlier
Estremi

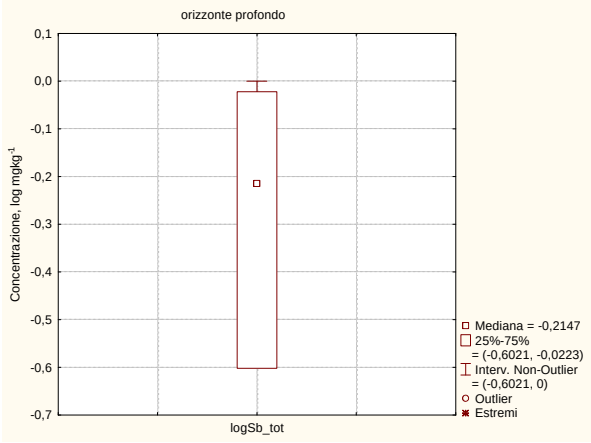

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
logCo_tot
Mediana = 1,2253
25%-75%
= (1,1614, 1,238)
Interv. Non-Outlier
= (1,143, 1,3222)
Outlier
Estremi

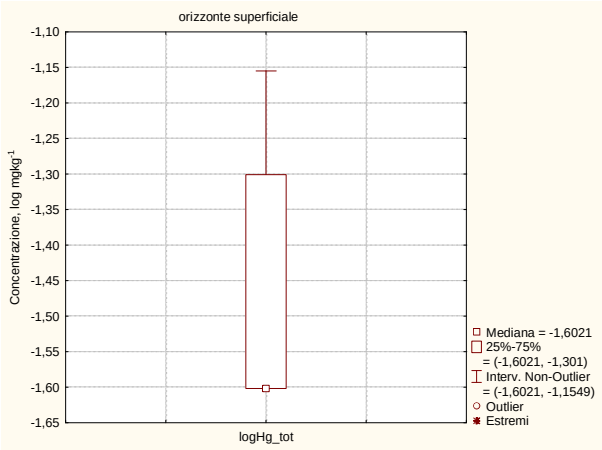

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
logCo_tot
Mediana = 1,1703
25%-75%
= (1,0374, 1,2648)
Interv. Non-Outlier
= (0,7634, 1,4624)
Outlier
Estremi

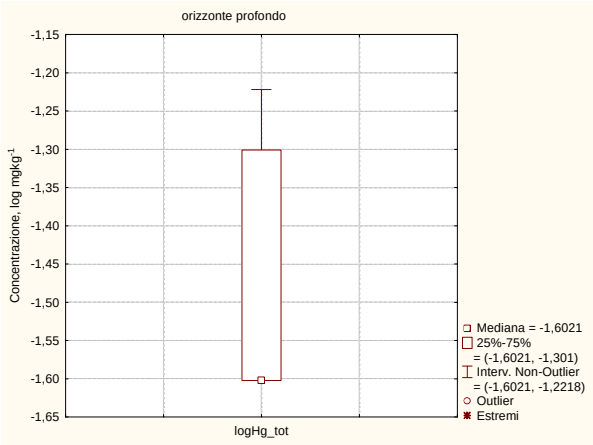

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
logAs_tot
Mediana = 1,2625
25%-75%
= (1,1271, 1,415)
Interv. Non-Outlier
= (0,9638, 1,6232)
Outlier
Estremi

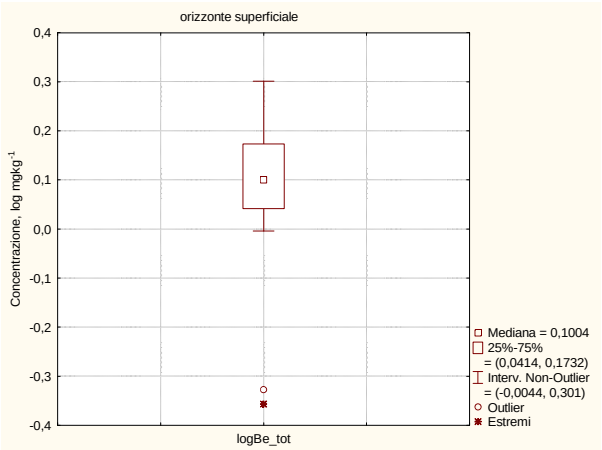

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
logAs_tot
Mediana = 1,1673
25%-75%
= (0,9912, 1,3222)
Interv. Non-Outlier
= (0,7404, 1,4624)
Outlier
Estremi

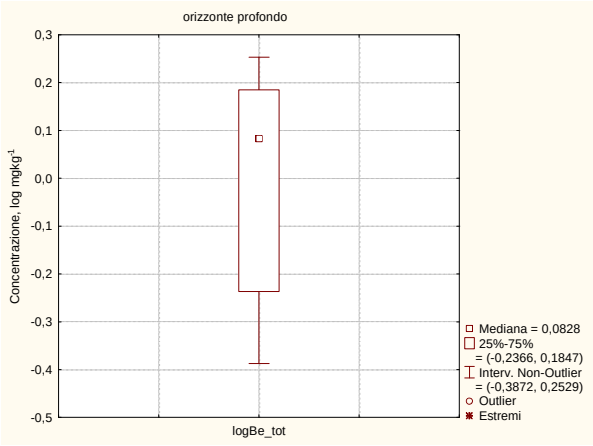

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
-0,5
-0,6
-0,7
logSb_tot
Mediana = -0,0969
25%-75%
= (-0,2441, -0,0132)
Interv. Non-Outlier
= (-0,284, 0,2041)
Outlier
Estremi

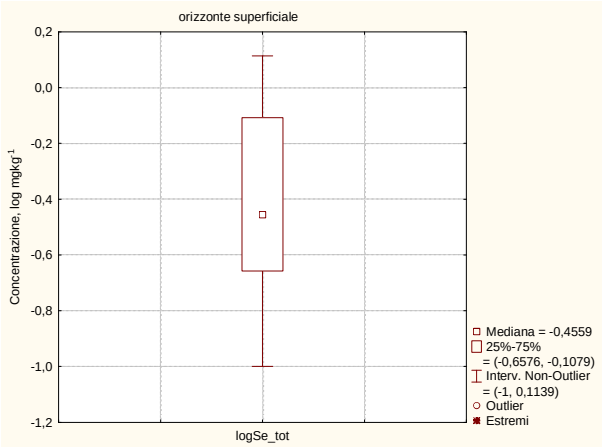

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
-0,5
-0,6
-0,7
logSb_tot
Mediana = -0,2147
25%-75%
= (-0,6021, -0,0223)
Interv. Non-Outlier
= (-0,6021, 0)
Outlier
Estremi

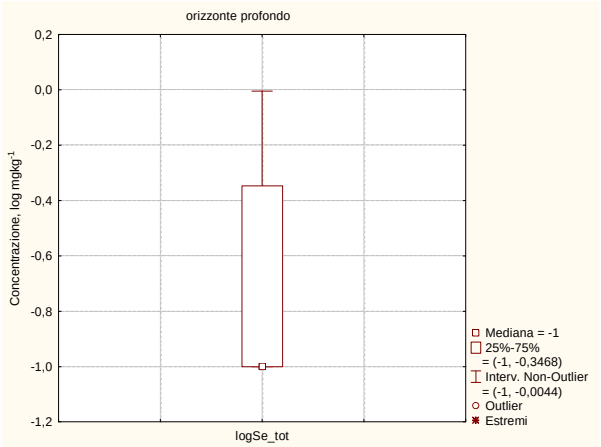

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
-1,10
-1,15
-1,20
-1,25
-1,30
-1,35
-1,40
-1,45
-1,50
-1,55
-1,60
-1,65
logHg_tot
Mediana = -1,6021
25%-75%
= (-1,6021, -1,301)
Interv. Non-Outlier
= (-1,6021, -1,1549)
Outlier
Estremi

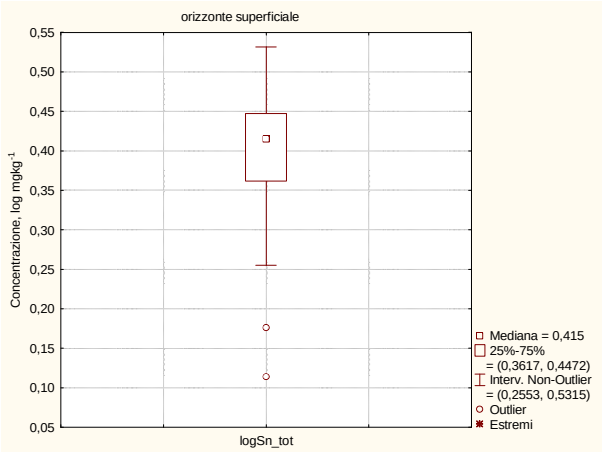

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
-1,15
-1,20
-1,25
-1,30
-1,35
-1,40
-1,45
-1,50
-1,55
-1,60
-1,65
logHg_tot
Mediana = -1,6021
25%-75%
= (-1,6021, -1,301)
Interv. Non-Outlier
= (-1,6021, -1,2218)
Outlier
Estremi

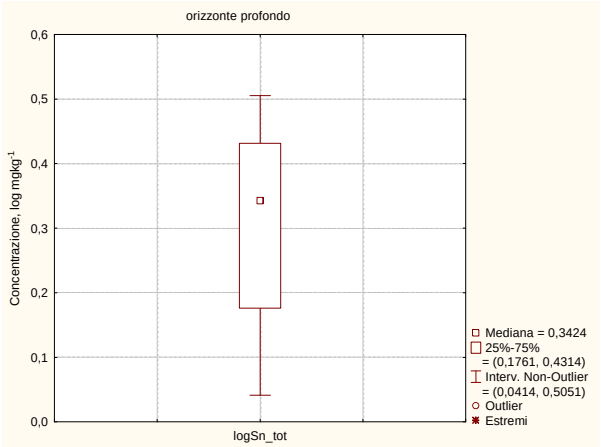

orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
logBe_tot
Mediana = 0,1004
25%-75%
= (0,0414, 0,1732)
Interv. Non-Outlier
= (-0,0044, 0,301)
Outlier
Estremi

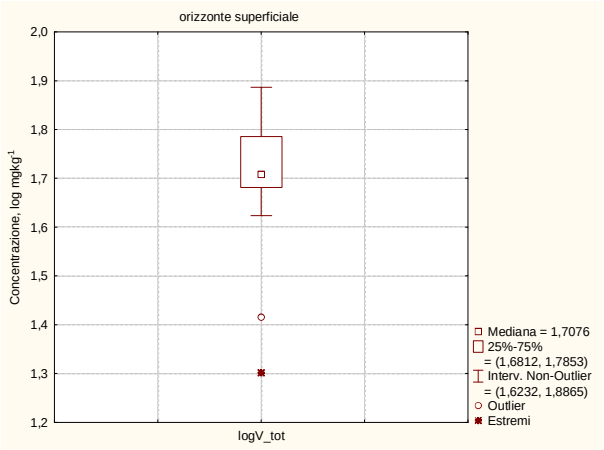

orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
-0,5
logBe_tot
Mediana = 0,0828
25%-75%
= (-0,2366, 0,1847)
Interv. Non-Outlier
= (-0,3872, 0,2529)
Outlier
Estremi


orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
-1,2
logSe_tot
Mediana = -0,4559
25%-75%
= (-0,6576, -0,1079)
Interv. Non-Outlier
= (-1, 0,1139)
Outlier
Estremi


orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
-1,2
logSe_tot
Mediana = -1
25%-75%
= (-1, -0,3468)
Interv. Non-Outlier
= (-1, -0,0044)
Outlier
Estremi


orizzonte superficiale
Concentrazione, log mgkg-1
0,55
0,50
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
logSn_tot
Mediana = 0,415
25%-75%
= (0,3617, 0,4472)
Interv. Non-Outlier
= (0,2553, 0,5315)
Outlier
Estremi


orizzonte profondo
Concentrazione, log mgkg-1
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
logSn_tot
Mediana = 0,3424
25%-75%
= (0,1761, 0,4314)
Interv. Non-Outlier
= (0,0414, 0,5051)
Outlier
Estremi



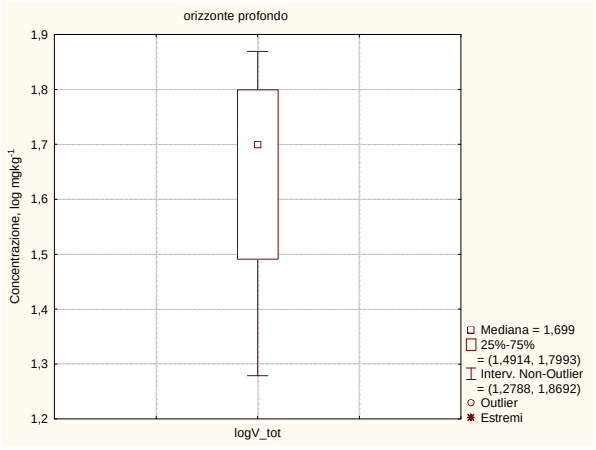


Figura 3: Box and wiskers del logaritmo dei valori dei tutti i metalli analizzati, per evidenziare l'esistenza di outlier.

Elaborazione dei valori di fondo naturale

Una volta rimossi gli outlier sono stati ricalcolati i parametri statistici della popolazione che vengono riportati nelle tabelle 6 e 7 rispettivamente per gli orizzonti superficiali e profondi. Trattandosi dei valori più bassi la rimozione degli outlier influenza alcuni parametri statistici (media, mediana, deviazione standard, quartile inferiore, 10° percentile) ma non il 90° percentile.

Il valore del 90° percentile è maggiore dei valori limite fissati dal D.L. 152/2006 (colonna A per siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale) per As e Sn negli orizzonti superficiali, per As, Cr, Co, e Sn (per Ni i due valori coincidono) negli orizzonti profondi.

In particolare per questi elementi sono state realizzate ulteriori elaborazioni grafiche e statistiche ed è stata verificata l'esistenza di differenze significative nei valori medi in funzione delle unità cartografiche della carta dei suoli.

Nei paragrafi seguenti saranno commentati i risultati ottenuti per questi metalli.

Tabella 6: Statistiche descrittive del dataset dopo la rimozione degli outlier relativo agli orizzonti superficiali.

orizzonte superficiale														
Metallo	**N° Osservazioni**	**Valore limite col.A DL152/06**	**Media**	**Mediana**	**Minimo**	**Massimo**	**Dev.Std.**	**Coef.Var.**	**Errore Standard**	**Asimmetria**	**Curtosi**	**Percentile 10°**	**Percentile 90°**	**Percentile 95°**
Fe	13		38,200	37,500	28,500	44,600	4,788	12,534	1,328	-0,363	-0,181	21,400	44,400	44,600
Mn	12		671,667	665,000	590,000	780,000	64,362	9,582	18,580	0,359	-1,121	400,000	760,000	780,000
Zn	13	150	96,231	92,000	77,000	120,000	13,386	13,911	3,713	0,735	-0,226	62,000	120,000	120,000
Cu	13	120	44,769	43,000	31,000	70,000	12,397	27,691	3,438	0,788	-0,273	12,700	63,000	70,000
Ni	14	120	82,214	92,500	21,000	110,000	27,686	33,675	7,399	-0,992	0,042	21,000	110,000	110,000
Pb	15	100	26,913	23,000	14,900	51,000	10,033	37,280	2,591	1,233	1,265	16,800	44,000	51,000
Cd	15	2	0,411	0,250	0,250	0,890	0,223	54,305	0,058	1,025	-0,291	0,250	0,750	0,890
Cr	14	150	102,793	115,000	24,100	140,000	35,406	34,444	9,463	-0,961	0,061	24,100	140,000	140,000
Co	13	20	16,738	16,900	13,900	21,000	2,074	12,392	0,575	0,552	-0,095	7,500	19,100	21,000
As	15	20	20,807	18,300	9,200	42,000	10,566	50,784	2,728	1,087	0,147	10,000	41,000	42,000
Sb	13	10	0,905	0,870	0,520	1,600	0,329	36,294	0,091	1,173	0,835	0,250	1,500	1,600
Hg	15	1	0,038	0,025	0,025	0,070	0,017	45,672	0,004	0,920	-0,620	0,025	0,070	0,070
Be	13	2	1,362	1,270	0,990	2,000	0,278	20,442	0,077	1,033	0,994	0,470	1,740	2,000
Se	15	3	0,491	0,350	0,100	1,300	0,389	79,271	0,101	1,182	0,138	0,100	1,200	1,300
Sn	13	1	2,654	2,700	1,800	3,400	0,397	14,963	0,110	-0,275	1,122	1,500	3,100	3,400
V	13	90	56,462	52,000	42,000	77,000	10,293	18,229	2,855	0,891	0,153	26,000	74,000	77,000

Tabella 7: Statistiche descrittive del dataset dopo la rimozione degli outlier relativo agli orizzonti profondi.

orizzonte profondo														
Metallo	**N Validi**	**Valore limite col.A DL152/06**	**Media**	**Mediana**	**Minimo**	**Massimo**	**Dev.Std.**	**Coef.Var.**	**Errore Standard**	**Asimmetria**	**Curtosi**	**Percentile 10°**	**Percentile 90°**	**Percentile 95°**
Fe	15		35,473	36,600	17,200	50,300	10,131	28,559	2,616	-0,492	-0,605	17,900	46,100	50,300
Mn	15		600,667	650,000	300,000	1000,000	197,862	32,940	51,088	0,087	-0,312	340,000	810,000	1000,000
Zn	15	150	80,400	90,000	40,000	120,000	27,110	33,719	7,000	-0,209	-1,213	41,000	120,000	120,000
Cu	15	120	33,940	33,000	6,300	81,000	22,150	65,261	5,719	0,763	0,313	6,900	73,000	81,000
Ni	13	120	88,077	87,000	43,000	140,000	29,059	32,992	8,059	0,089	-0,639	47,000	120,000	140,000
Pb	15	100	18,180	18,700	2,500	36,000	9,926	54,601	2,563	0,020	-0,597	2,500	31,000	36,000
Cd	15	2	0,287	0,250	0,250	0,540	0,099	34,314	0,025	2,412	4,407	0,250	0,520	0,540
Cr	13	150	115,769	110,000	52,000	170,000	37,390	32,297	10,370	-0,162	-0,712	62,000	170,000	170,000
Co	15	20	15,000	14,800	5,800	29,000	5,984	39,890	1,545	0,563	1,032	6,100	21,000	29,000
As	15	20	15,140	14,700	5,500	29,000	7,184	47,454	1,855	0,559	-0,442	5,600	27,000	29,000
Sb	15	10	0,633	0,610	0,250	1,000	0,318	50,207	0,082	-0,162	-1,803	0,250	1,000	1,000
Hg	15	1	0,036	0,025	0,025	0,060	0,015	40,446	0,004	0,613	-1,612	0,025	0,060	0,060
Be	15	2	1,139	1,210	0,410	1,790	0,463	40,644	0,119	-0,414	-1,226	0,440	1,600	1,790
Se	15	3	0,327	0,100	0,100	0,990	0,313	95,528	0,081	1,209	0,183	0,100	0,890	0,990
Sn	15	1	2,127	2,200	1,100	3,200	0,662	31,113	0,171	-0,326	-0,938	1,100	2,800	3,200
V	15	90	48,467	50,000	19,000	74,000	17,695	36,510	4,569	-0,315	-0,958	20,000	72,000	74,000

Arsenico

Orizzonte superficiale

Si riportano la distribuzione delle frequenze e l'istogramma delle frequenze per l'Arsenico. Il valore medio osservato è di 20,8 mgkg^{-1}, superiore, anche se di poco, al limite di 20 mgkg^{-1} del DL 152/06 col.A. La distribuzione è fortemente asimmetrica, con 6 valori>=20 mgkg^{-1}. Non sono stati identificati outlier. Il 90° perce ntile risulta pari a 41 mgkg^{-1}, il 95° a 42 mgkg $^{-1}$.

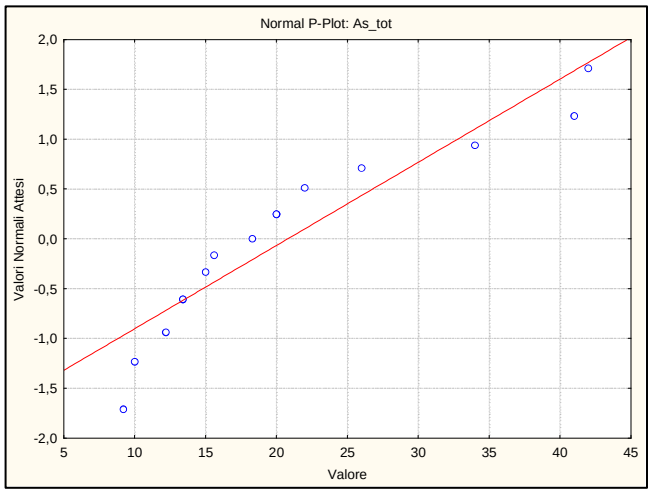


Figura 4: distribuzione delle frequenze per l'arsenico; orizzonte superficiale

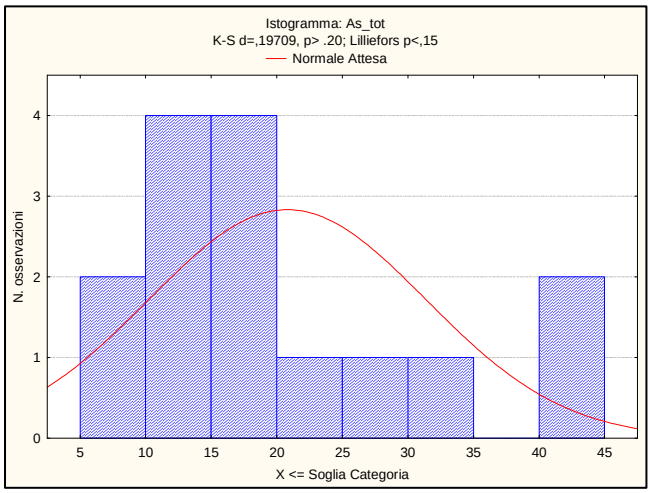


Figura 5: istogramma delle frequenze per l'arsenico; orizzonte superficiale

I dati sono stati elaborati in funzione delle unità cartografiche della carta dei suoli; il test di significatività delle medie ha evidenziato delle differenze statisticamente significative tra l'unità BR6.1 (media=37,5 mgkg^{-1}) e le unità di dosso BR2.2 e BR1.1 (medie rispettivamente di 9,6 e 17,1 mgkg^{-1}).

Tabella 8: As totale orizzonte superficiale: test di significatività delle medie (HSD N Diseguali); in rosso sono evidenziate le differenze statisticamente significative.

	BR6.1 M= 37,5	**BR1.1** M= 17,1	**BR2.2** M= 9,6	**BR6.2** M= 23,1
BR6.1		0,088880	0,017566	0,289263
BR1.1	0,088880		0,764494	0,622631
BR2.2	0,017566	0,764494		0,343295
BR6.2	0,289263	0,622631	0,343295	

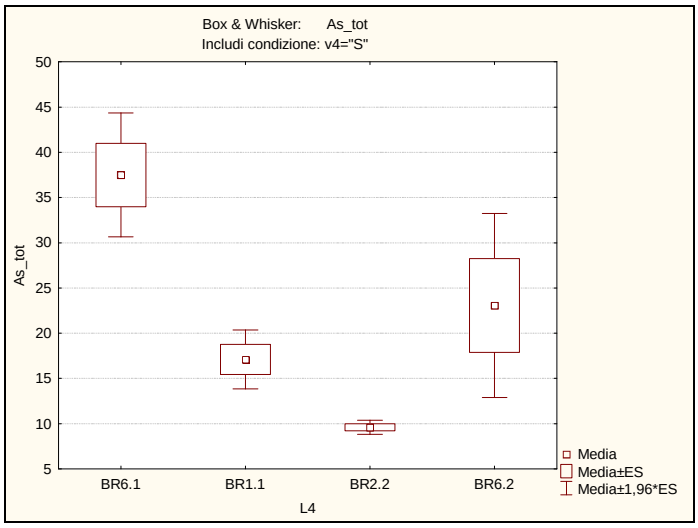


Figura 6: Valori medi ed intervalli di confidenza dell'Arsenico totale, orizzonte superficiale) in funzione delle unità della carta dei suoli.

Orizzonte profondo

Negli orizzonti profondi i valori risultano inferiori a quelli degli orizzonti superficiali, con media pari a 15,1 mgkg^{-1}, inferiore ai limiti di legge e soltanto 2 valori > 20 mgkg^{-1}. Il 90° percentile risulta pari a 27 mgkg $^{-1}$, il 95° a 29 mgkg $^{-1}$.

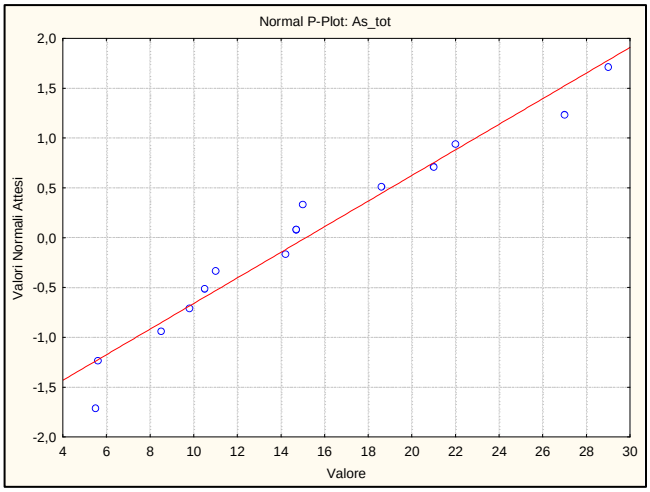


Figura 7: Distribuzione delle frequenze per l'arsenico; orizzonte profondo.

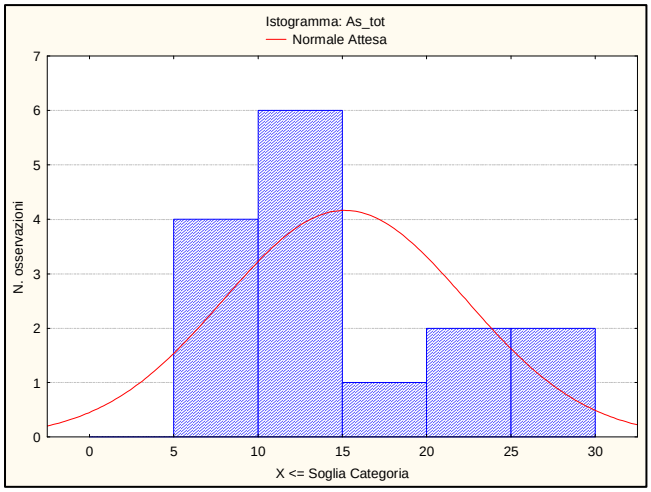


Figura 8: Istogramma delle frequenze per l'arsenico; orizzonte profondo.

Nella figura 9 si riportano i valori determinati in ciascun punto indagato, nell'orizzonte superficiale (colore blu) e profondo (in nero). I valori maggiori si riscontrano nelle UC BR6.1 e BR6.2, in particolare nei suoli, che nella figura 1 erano stati identificati con la sigla TRN1, caratterizzati da un elevato contenuto di sostanza organica e da una tessitura argillosa. Anche i suoli LAF1 (cerchiati con un colore più chiaro), a granulometria limoso fine ma non organici, presentano valori vicini a 20 mgkg^{-1} .

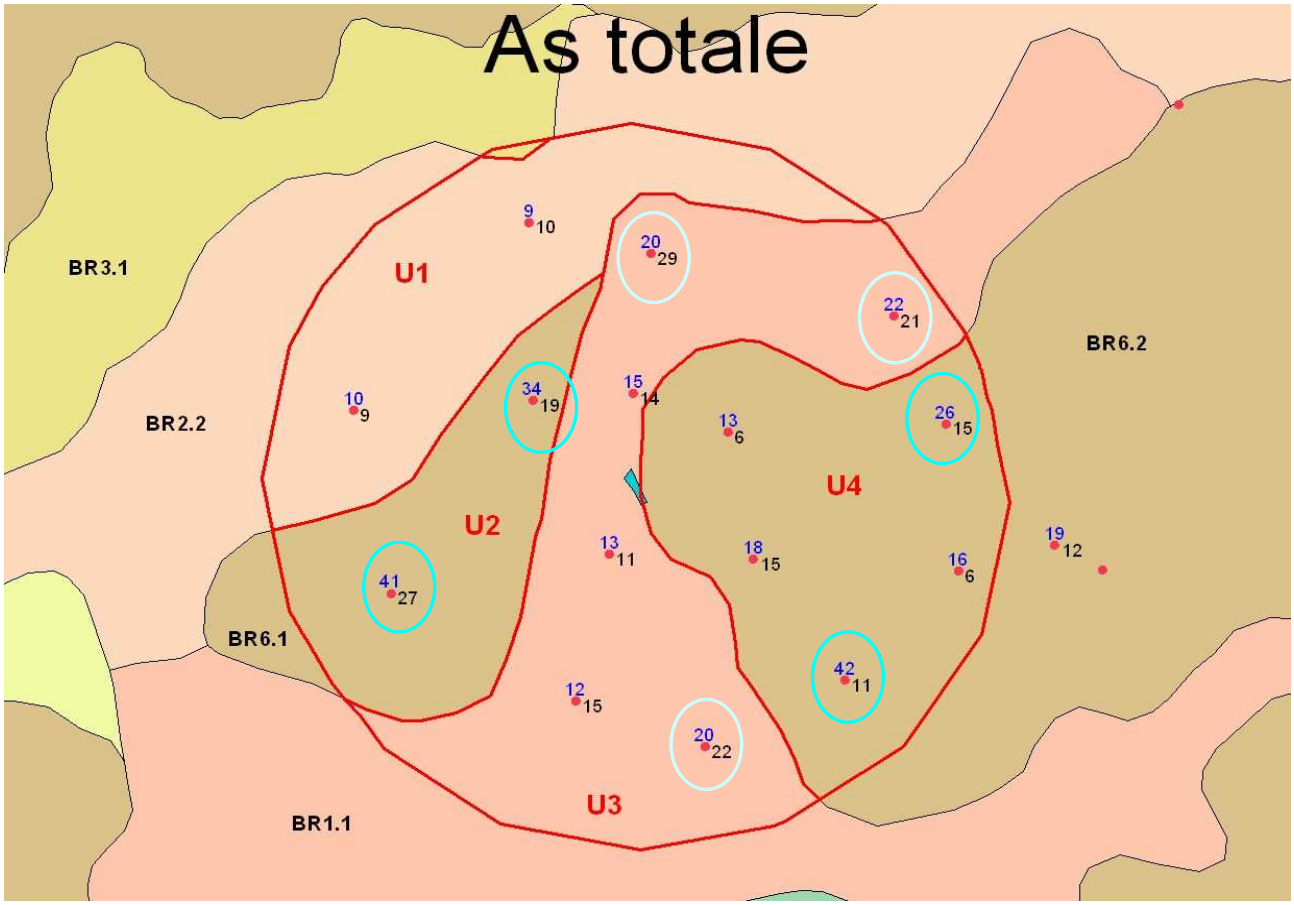


Figura 9: Concentrazioni di As (mgkg^{-1}) rilevate negli orizzonti superficiali (blu) e profondi (nero).

Nichel

Orizzonte superficiale

Si riportano la distribuzione delle frequenze e l'istogramma delle frequenze per il Nichel. La distribuzione è mediamente asimmetrica. Tutti i valori osservati non superano il limite di 120 mgkg^{-1} del DL 152/06 col.A anche se molti si avvicinano ad esso. Non sono stati identificati outlier. Il 90° e il 95° percentile risultano pari a 110 mgkg^{-1}.

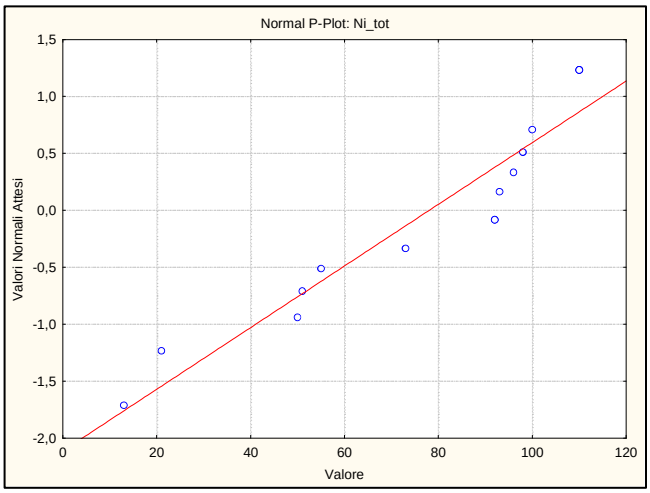


Figura 10: Distribuzione delle frequenze per il Nichel; orizzonte superficiale.

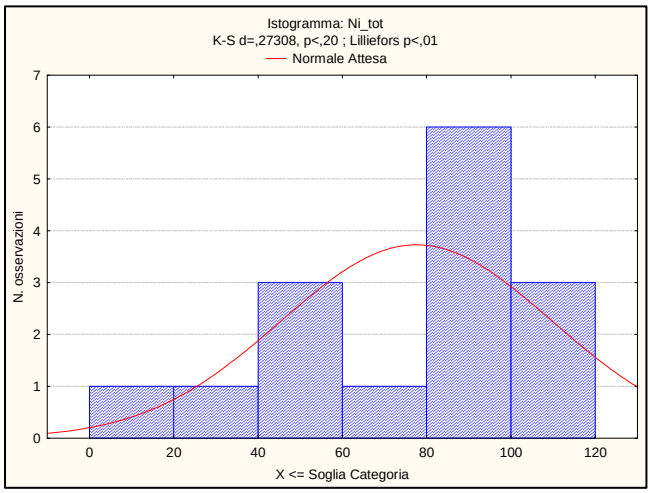


Figura 11: Istogramma delle frequenze per il Nichel; orizzonte superficiale.

Orizzonte profondo

Nell'orizzonte profondo i valori sono mediamente più elevati di quelli degli orizzonti superficiali. Sono stati rilevati 2 valori pari a 120 mgkg^{-1} e uno soltanto superiore (140 mgkg^{-1}). La distribuzione è meno asimmetrica rispetto all'orizzonte superficiale e si avvicina alla normalità. Il 90° percentile risulta pari al limite di l egge, 120 mgkg^{-1} .

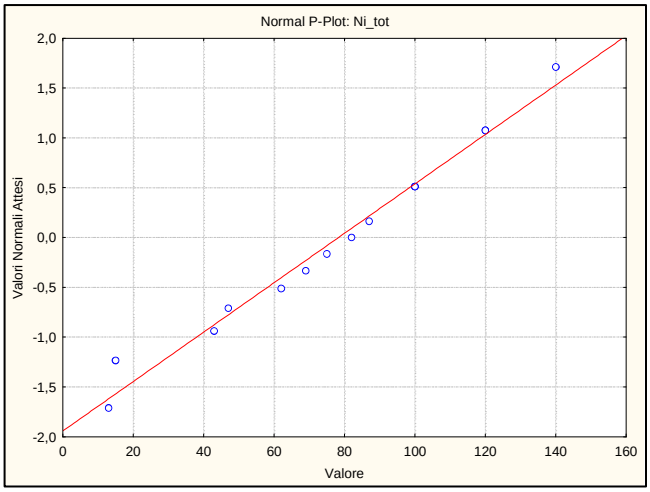


Figura 12: Distribuzione delle frequenze per il Nichel; orizzonte profondo.

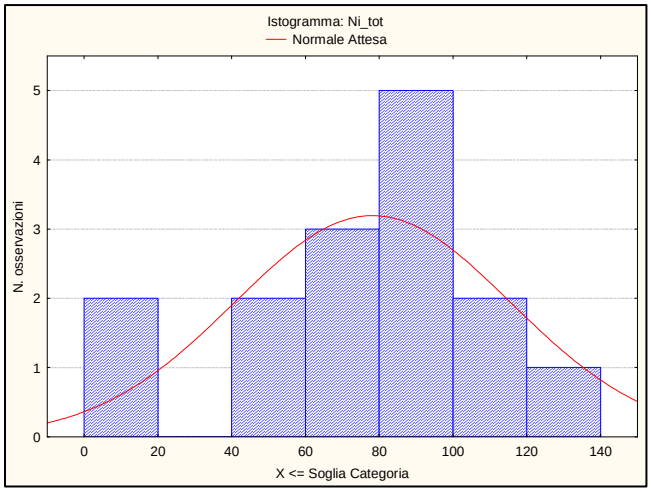


Figura 13 Istogramma delle frequenze per il Nichel; orizzonte profondo.

Prendendo in considerazione le unità cartografiche, i valori maggiori si riscontrano nelle unità BR6.1 e BR6.2 che si differenziano nettamente dall'unità BR2.2 caratterizzata da suoli di dosso a tessiture prevalentemente sabbiose, e in misura minore dall'unità BR1.1, sempre di dosso ma con suoli meno grossolani.

Tabella 9: Ni totale orizzonte profondo: test di significatività delle medie (HSD N Diseguali); in rosso sono evidenziate le differenze statisticamente significative.

	BR6.1 M=110	**BR1.1** M=80,17	**BR2.2** M=14	**BR6.2** M=88,8
BR6.1		0,722283	0,026352	0,875002
BR1.1	0,722283		0,147854	0,961412
BR2.2	0,026352	0,147854		0,091096
BR6.2	0,875002	0,961412	0,091096	

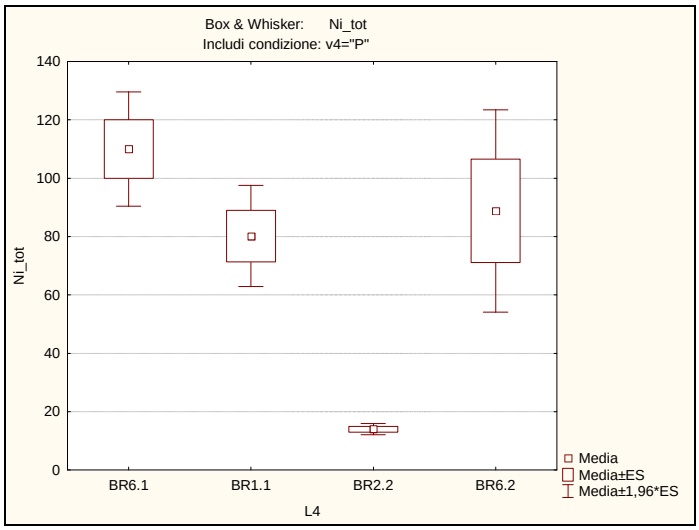


Figura 10: Valori medi ed intervalli di confidenza del Nichel totale, orizzonte profondo, in funzione delle unità della carta dei suoli

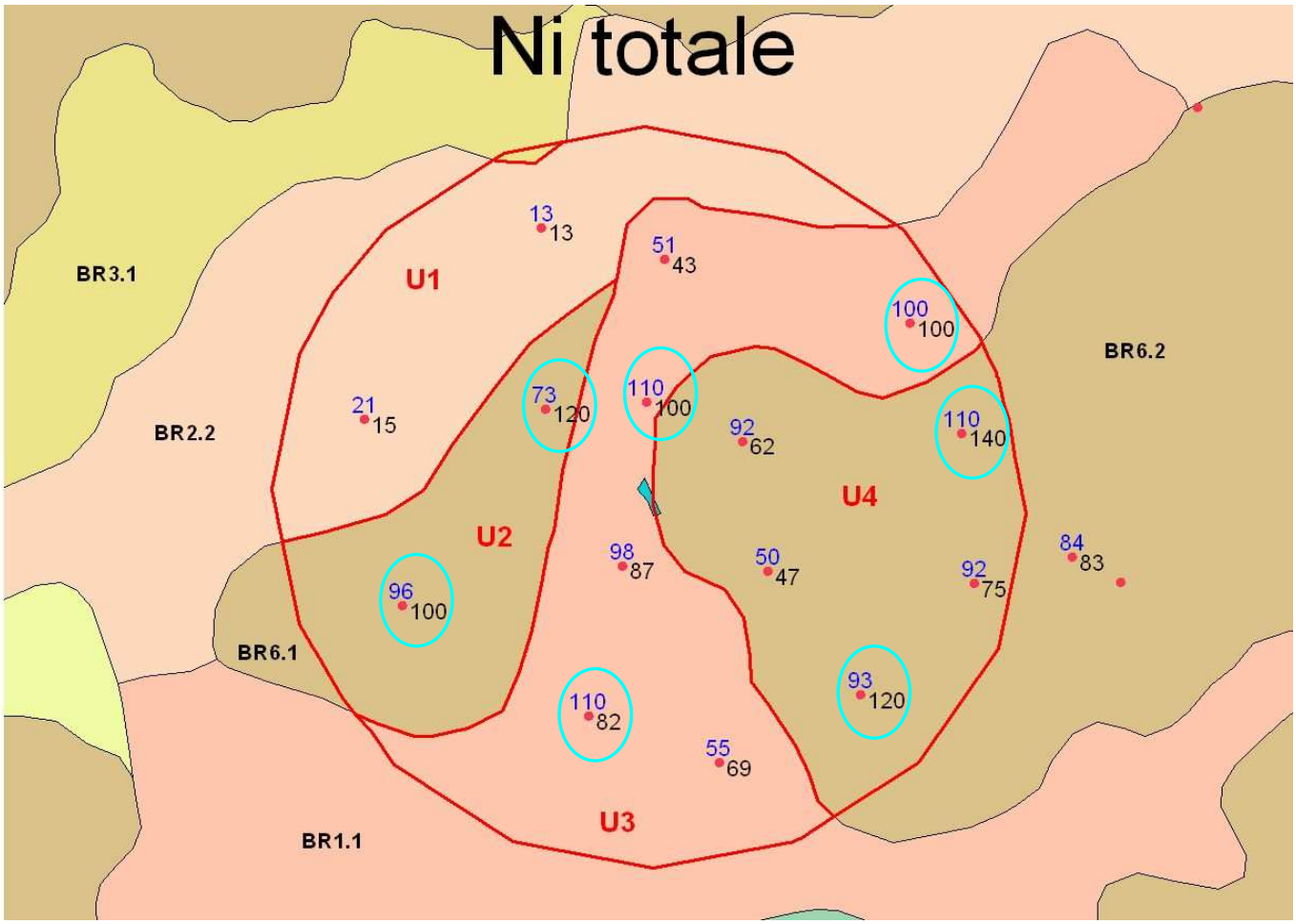


Figura 11: Concentrazioni di Ni (mgkg^{-1}) rilevate negli orizzonti superficiali (blu) e profondi (nero).

Cromo

Orizzonte superficiale

Si riportano la distribuzione delle frequenze e l'istogramma delle frequenze per il Cromo. I valori osservati sono inferiori al limite di 150 $mgkg^{-1}$ del DL 152/06 col.A. La distribuzione è moderatamente asimmetrica. Dalla trasformazione logaritmica dei dati è stato identificato un outlier, ma si tratta del valore minimo. Il 90° e il 95° percentile risultano pari a 140 $mgkg^{-1}$.

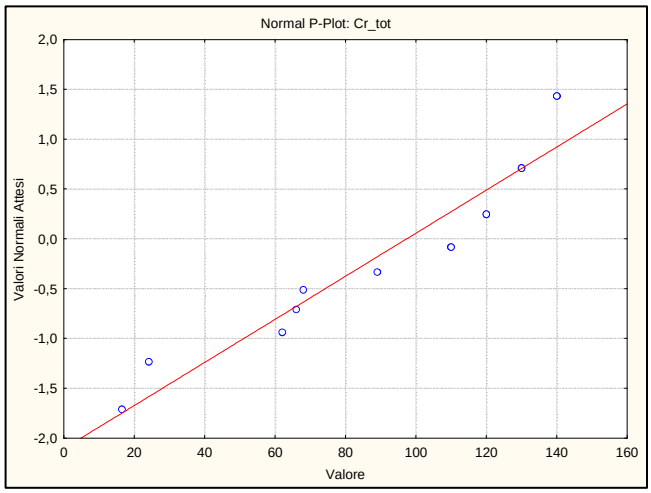


Figura 12: Distribuzione delle frequenze per il cromo; orizzonte superficiale.

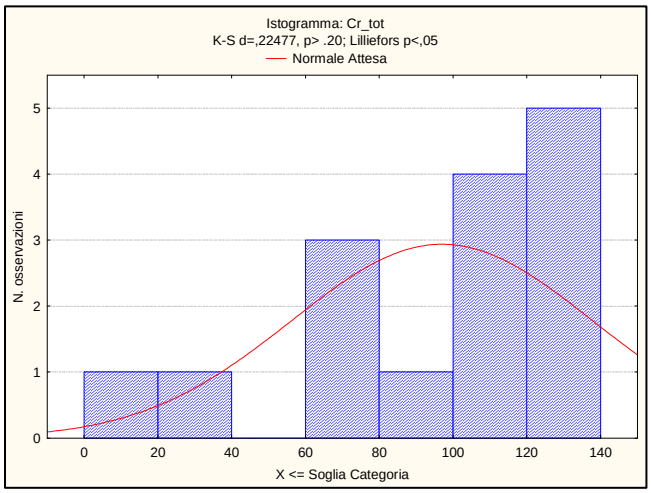


Figura 13: Istogramma delle frequenze per il cromo; orizzonte superficiale.

Orizzonte profondo

Come per il nichel, nell'orizzonte profondo i valori sono mediamente più elevati di quelli degli orizzonti superficiali. La distribuzione è meno asimmetrica rispetto all'orizzonte superficiale e si avvicina alla normalità. Sono stati riscontrati un valore pari al limite di legge di 150 $mgkg^{-1}$ e 2 superiori (170 $mgkg^{-1}$). Il 90° e il 95° percentile risultano pari a 170 $mgkg^{-1}$.

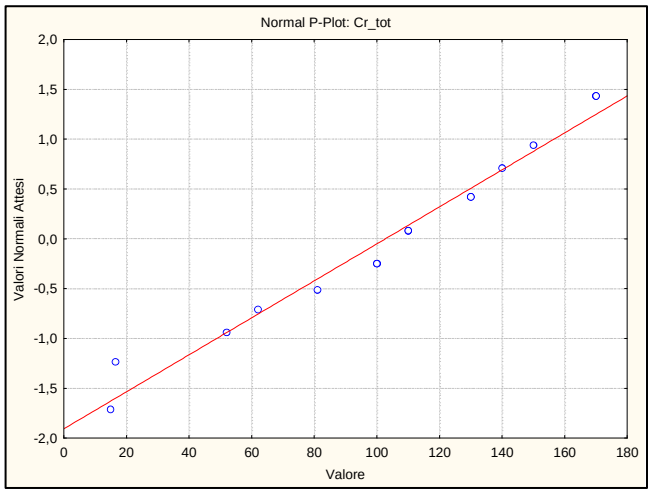


Figura 14: Distribuzione delle frequenze per il cromo; orizzonte superficiale.

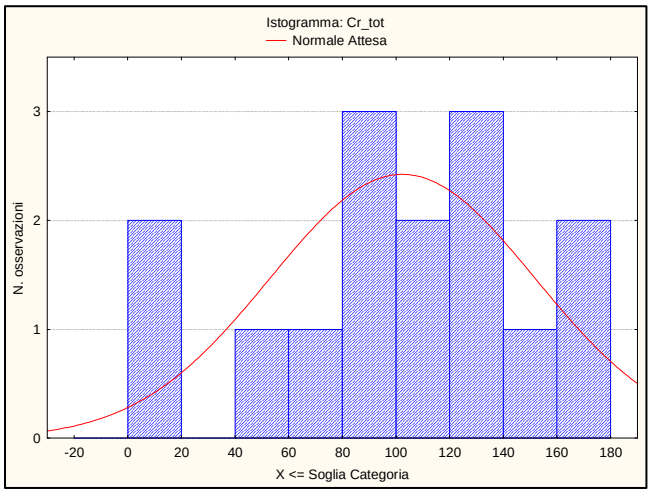


Figura 15: Istogramma delle frequenze per il cromo; orizzonte superficiale.

Come nel caso del nichel, i valori maggiori si trovano nelle osservazioni dell'UC BR6.1, valori leggermente più bassi nelle BR6.2 e BR1.1, valori nettamente diversi nell'UC BR2.2.

Tabella 10: Cr totale orizzonte profondo: test di significatività delle medie (HSD N Diseguali); in rosso sono evidenziate le differenze statisticamente significative.

	BR6.1 M=160	**BR1.1** M=100,5	**BR2.2** M=15,7	**BR6.2** M=116,4
BR6.1		0,305520	0,004588	0,552614
BR1.1	0,305520		0,093851	0,862545
BR2.2	0,004588	0,093851		0,041749
BR6.2	0,552614	0,862545	0,041749	

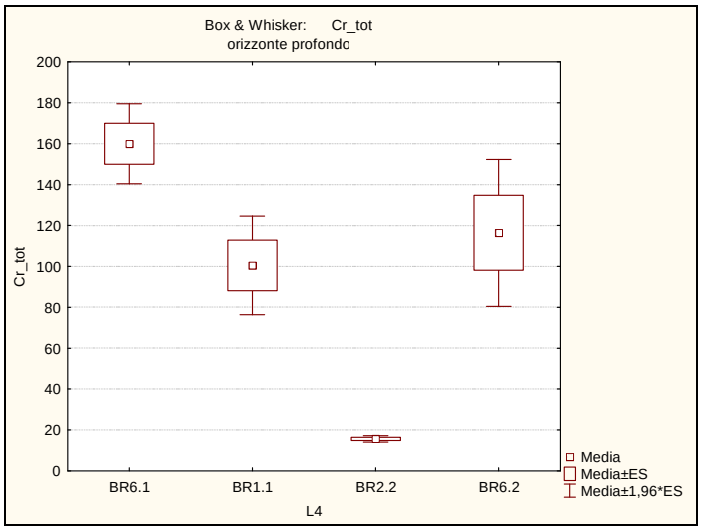


Figura 16: Valori medi ed intervalli di confidenza del Cromo totale, orizzonte profondo, in funzione delle unità della carta dei suoli.

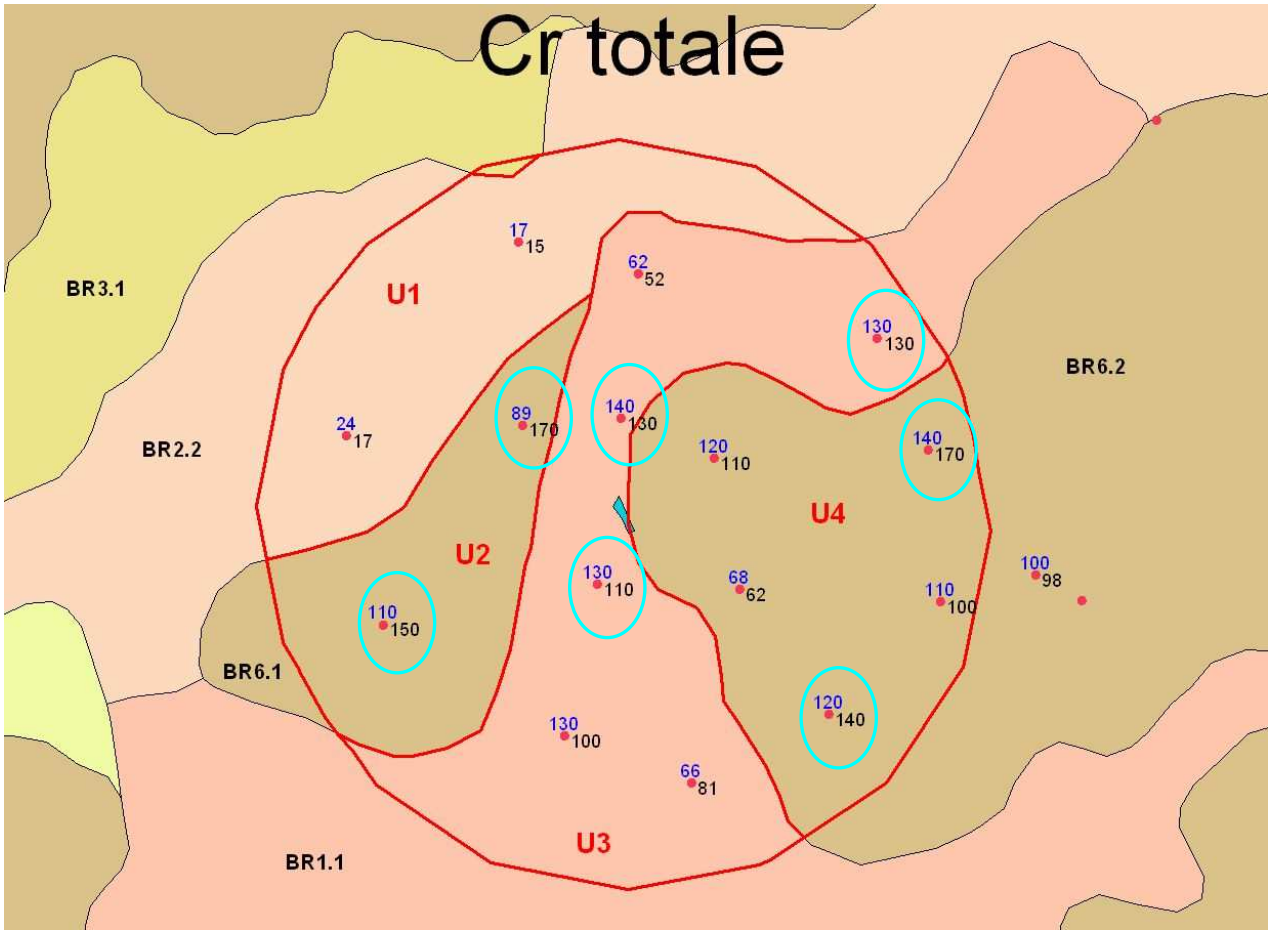


Figura 17: Concentrazioni di Cr (mgkg^{-1}) rilevate negli orizzonti superficiali (blu) e profondi (nero).

Cobalto

Orizzonte superficiale

Si riportano la distribuzione delle frequenze e l'istogramma delle frequenze per il Cobalto. Il limite di 20 $mgkg^{-1}$ del DL 152/06 col.A viene superato in un solo caso. La distribuzione è fortemente asimmetrica. Dalla trasformazione logaritmica dei dati sono stati identificati 2 outlier, ma si tratta dei valore più bassi. Il 90° perc entile risulta pari a 19,1 $mgkg^{-1}$, il 95° a 21,0 .

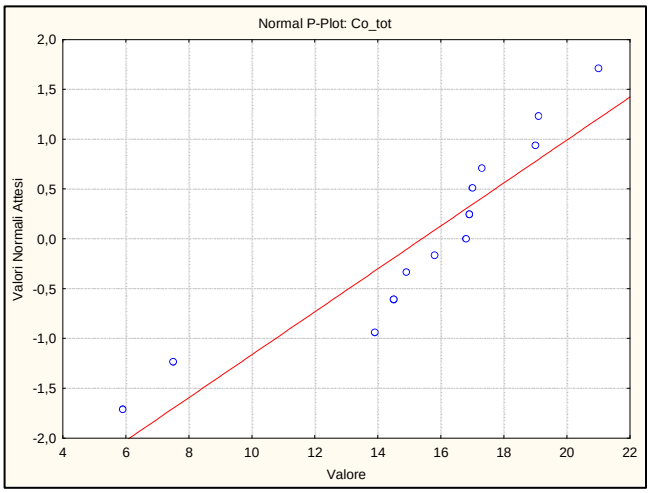


Figura 18: Distribuzione delle frequenze per il cobalto; orizzonte superficiale.

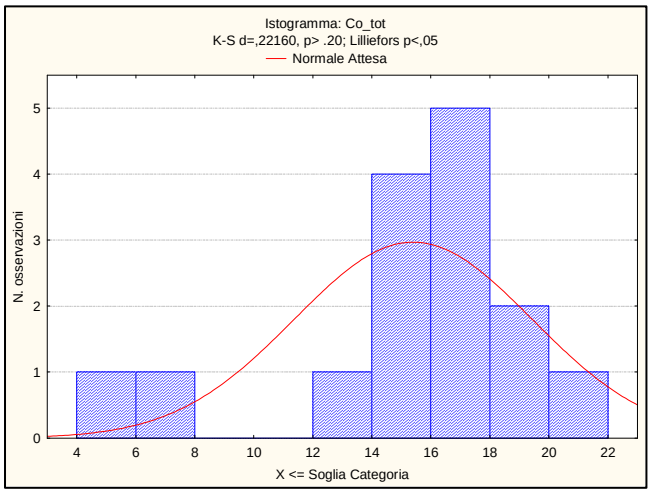


Figura 19: Istogramma delle frequenze per il cobalto; orizzonte superficiale.

L'andamento dei valori nelle varie UC è simile a quello di Ni e Cr, con i valori più bassi nell'unità BR2.2, significativamente diversa da tutte le altre.

Tabella 11: Co totale orizzonte superficiale: test di significatività delle medie (HSD N Diseguali); in rosso sono evidenziate le differenze statisticamente significative.

	BR6.1 M=20,05	**BR1.1** M=16,75	**BR2.2** M=6,70	**BR6.2** M=15,40
BR6.1		0,149586	0,000197	0,031586
BR1.1	0,149586		0,000276	0,465074
BR2.2	0,000197	0,000276		0,000520
BR6.2	0,031586	0,465074	0,000520	

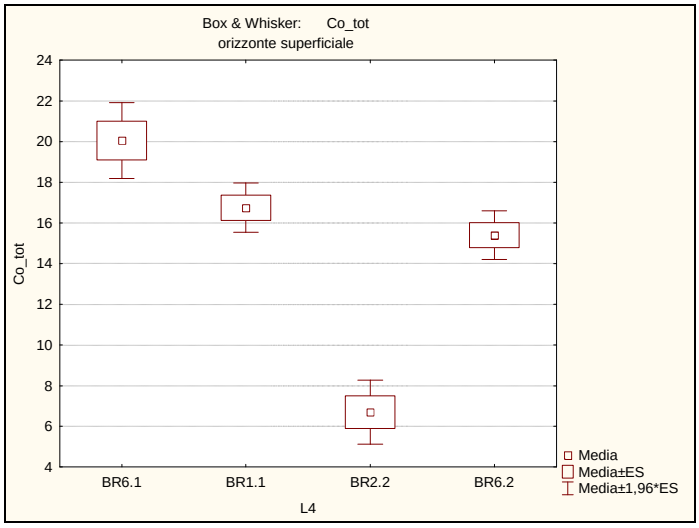


Figura 20: Valori medi ed intervalli di confidenza del Cobalto totale, orizzonte superficiale, in funzione delle unità della carta dei suoli.

Orizzonte profondo

Nell'orizzonte profondo la media è pari a 15 mgkg^{-1} , simile all'orizzonte superficiale e inferiore ai limiti di legge. Due valori superano il limite di 20 mgkg^{-1} , con un massimo di 29. La distribuzione è meno asimmetrica rispetto all'orizzonte superficiale e si avvicina alla normalità. Il 90° percentile risulta pari a 21 mgkg^{-1} .

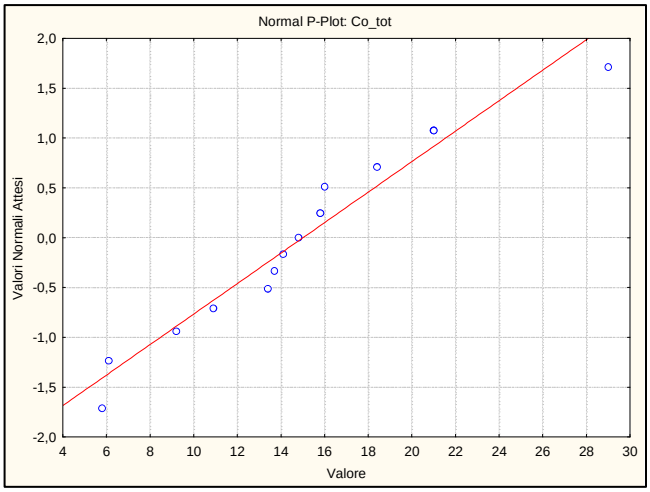


Figura 21: Distribuzione delle frequenze per il cobalto; orizzonte profondo.

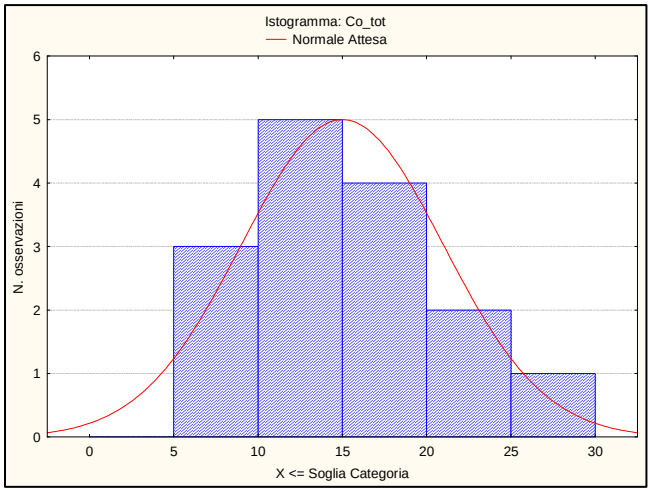


Figura 22: Istogramma delle frequenze per il cobalto; orizzonte profondo.

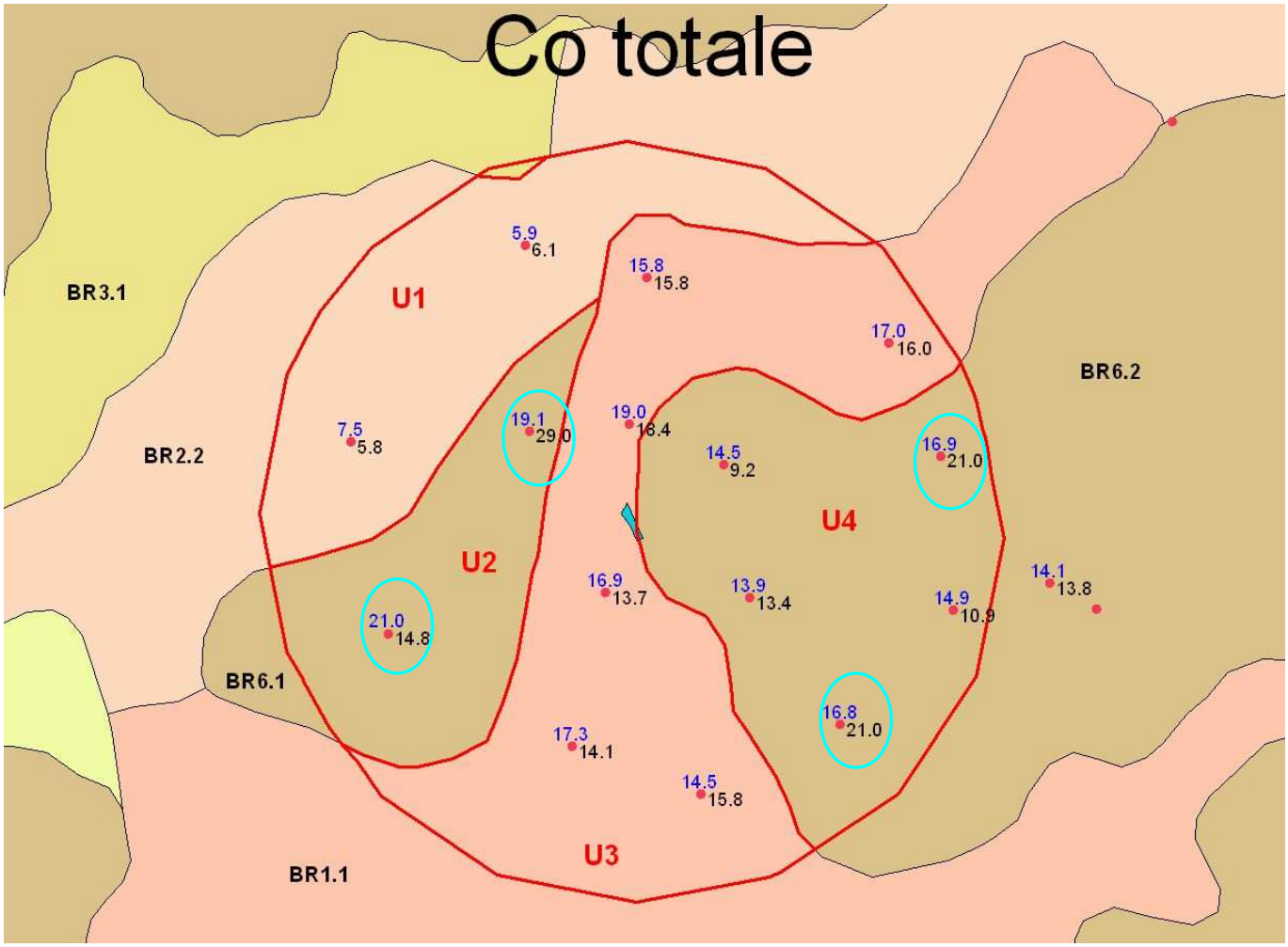


Figura 23: Concentrazioni di Co (mgkg^{-1}) rilevate negli orizzonti superficiali (blu) e profondi (nero).

Stagno

Orizzonte superficiale

Si riportano la distribuzione delle frequenze e l'istogramma delle frequenze per lo Stagno. Il valore medio osservato è di 2,48 mgkg^{-1}, superiore al limite di 1 mgkg^{-1} del DL 152/06 col.A, come del resto tutti i valori osservati. La distribuzione è moderatamente asimmetrica. Dalla trasformazione logaritmica dei dati sono stati identificati 2 outlier, ma si tratta dei valore più bassi. Il 90° percentile che risulta pari a 3,1 mgkg^{-1} , il 95° a 3,4 mgkg $^{-1}$.

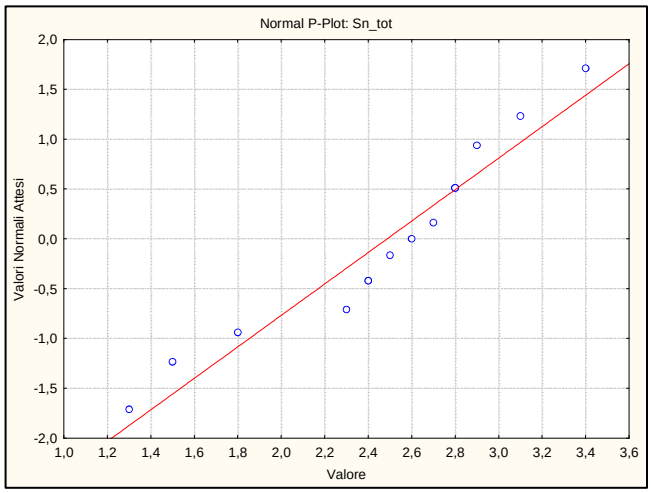


Figura 24: Distribuzione delle frequenze per lo stagno; orizzonte superficiale

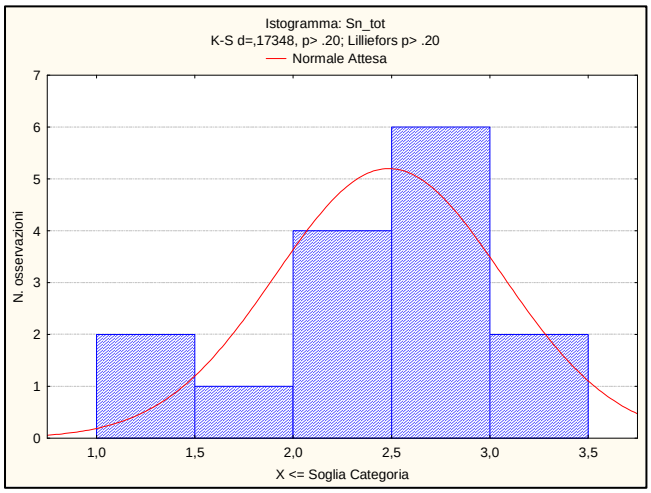


Figura 25: Istogramma delle frequenze per lo stagno; orizzonte superficiale.

Tabella 12: Sn totale orizzonte superficiale: test di significatività delle medie (HSD N Diseguali); in rosso sono evidenziate le differenze statisticamente significative.

	BR6.1 M=3,1	**BR1.1** M=2,6	**BR2.2** M=1,4	**BR6.2** M=2,5
BR6.1		0,554663	0,003047	0,409258
BR1.1	0,554663		0,026541	0,972885
BR2.2	0,003047	0,026541		0,041612
BR6.2	0,409258	0,972885	0,041612	

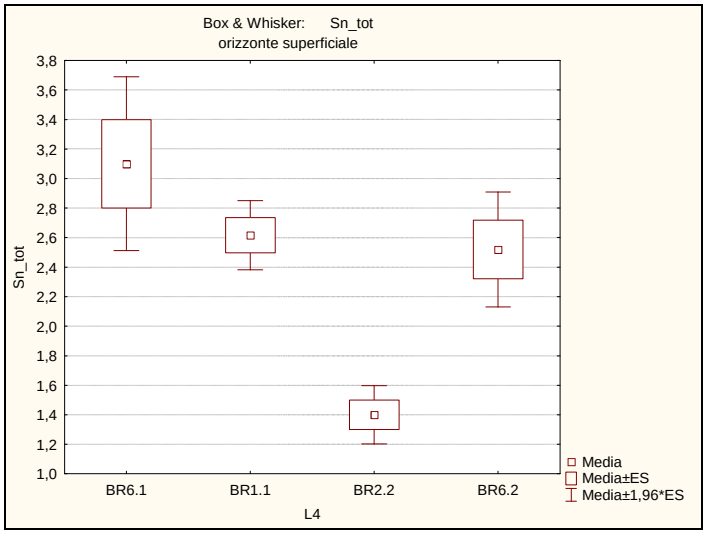


Figura 26: Valori medi ed intervalli di confidenza dello Stagno totale, orizzonte superficiale, in funzione delle unità della carta dei suoli.

Orizzonte profondo

Nell'orizzonte profondo la media è pari a 2,1 mgkg^{-1} , superiore ai limiti di legge, come tutte i singoli valori. Tutti i valori superano il limite di 1 mgkg^{-1} , con un massimo di 3,2. L'assimetria è trascurabile e la distribuzione si avvicina alla normalità. Il 90°percentile risulta pari a 2, 8 mgkg^{-1}, il 95°a 3,2 mgkg $^{-1}$.

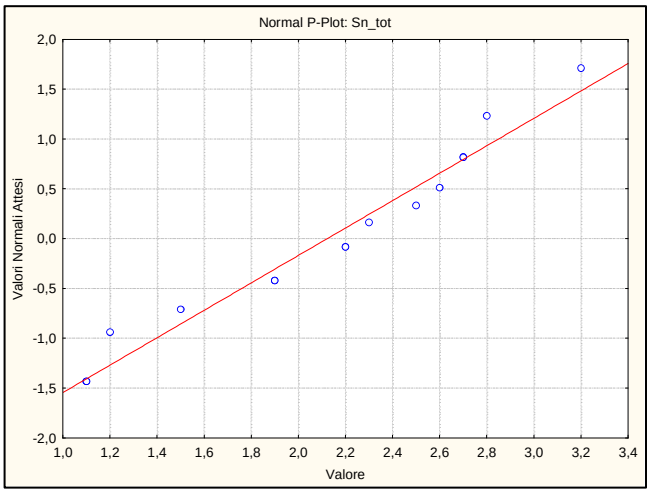


Figura 27: distribuzione delle frequenze per lo stagno; orizzonte profondo.

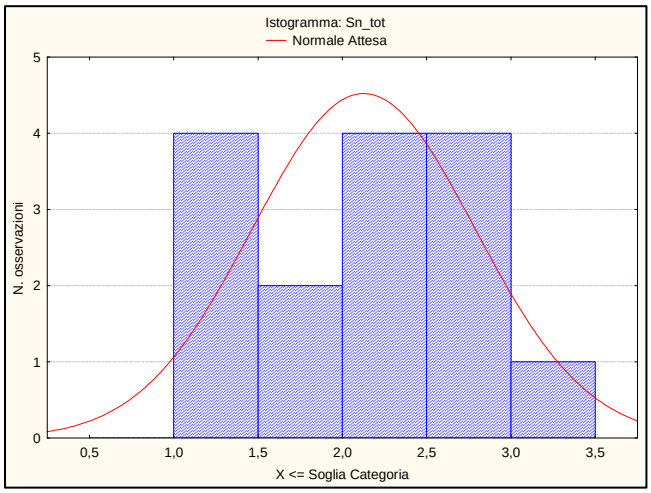


Figura 28: Istogramma delle frequenze per per lo stagno; orizzonte profondo.

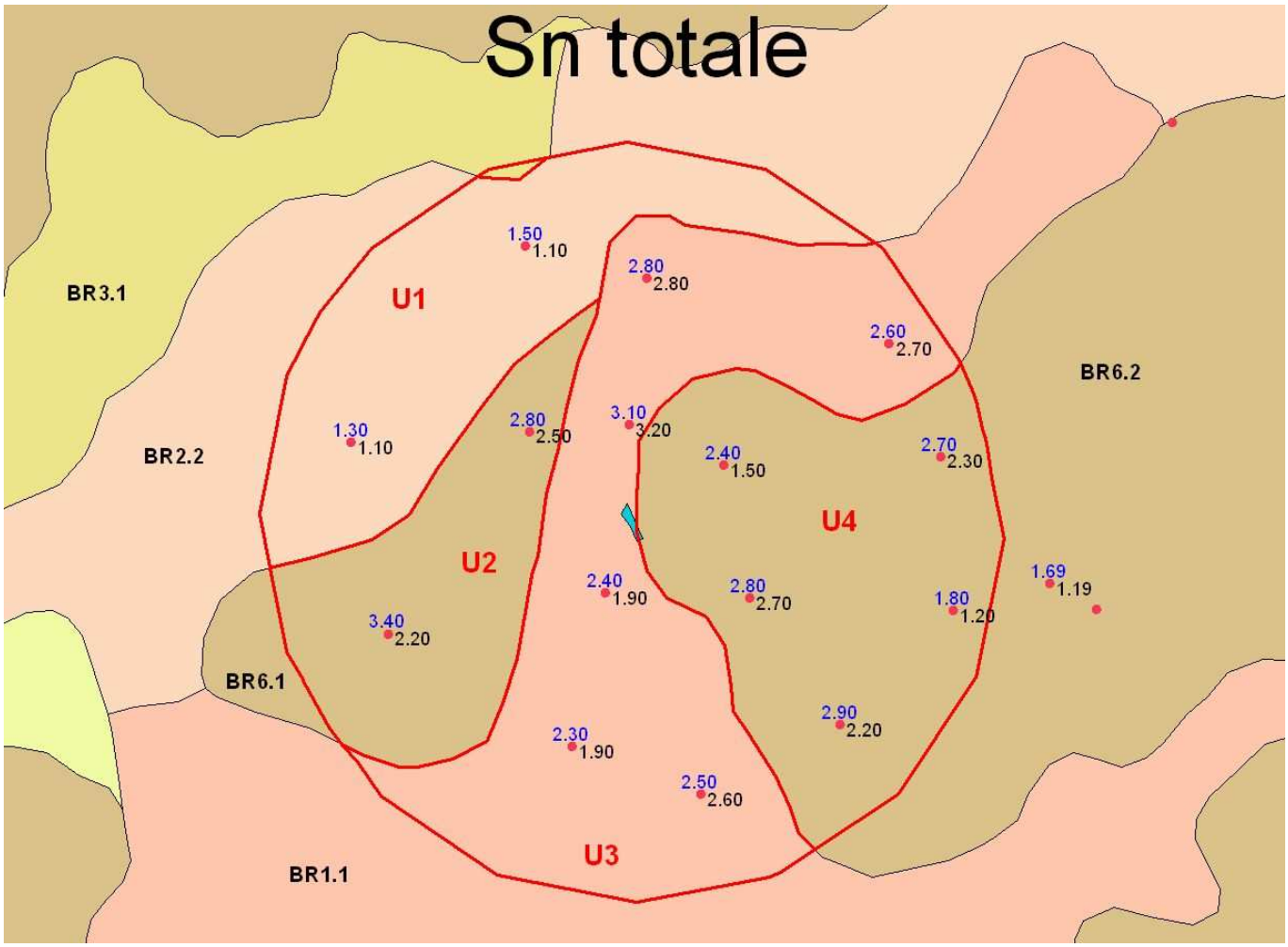


Figura 29: Concentrazioni di Sn (mgkg^{-1}) rilevate negli orizzonti superficiali (blu) e profondi (nero).

Conclusioni

Lo studio condotto sul contenuto di metalli pesanti nell'area limitrofa al sito d'interesse nazionale di Mardimago ha consentito di determinare i valori di fondo naturale ed usuale per 13 metalli pesanti (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn, Fe, Mn), calcolato come 90° percentile d ei valori rilevati una volta esclusi i valori anomali.

I valori di riferimento sono riportati nella tabella 13.

Tabella 13: Valori di fondo naturale e di background per l'area SIN Mardimago.

Metallo	**Valore limite col.A DL152/06** **$mgkg^{-1}$**	**Orizzonte superficiale (livello naturale-antropico)** **90° percentile** **$mgkg^{-1}$**	**Orizzonte profondo (livello naturale)** **90° percentile** **$mgkg^{-1}$**
Fe		44,4	46,1
Mn		760,0	810,0
Zn	150	120,0	120,0
Cu	120	63,0	73,0
Ni	120	110,0	120,0
Pb	100	44,0	31,0
Cd	2	0,75	0,52
Cr	150	140,0	**170,0**
Co	20	19,1	**21,0**
As	20	**41,0**	**27,0**
Sb	10	1,50	1,00
Hg	1	0,07	0,06
Be	2	1,74	1,60
Se	3	1,20	0,89
Sn	1	**3,10**	**2,80**
V	90	74,0	72,0

I valori di fondo così individuati risultano in alcuni casi al di sopra dei limiti di legge: per As e Sn sia negli orizzonti superficiali che in quelli profondi, per Cr e Co soltanto in profondità.

Si noti come l'andamento di Ni, Cr e Co sia molto simile: esso può essere ricondotto all'abbondanza di questi elementi nei sedimenti portati dal Po, come riscontrato anche in alcune indagini condotte nella vicina regione Emilia Romagna. I valori più bassi riscontrati nell'unità BR2.2 dove i suoli sono originati da sedimenti dell'Adige, costituisce un'ulteriore conferma della relazione tra i valori più elevati e depositi del Po, anche se il contenuto di metalli nei suoli dell'unità BR2.2 è probabilmente dovuto anche al basso contenuto di argilla e sostanza organica.

I valori riscontrati nell'area di studio sono in linea con quanto rilevato in altri punti all'interno del bacino del Po dove i valori calcolati come 90° percentile sono pari o inferiori a quelli sopra riportati; sono stati riscontrati anche valori più elevati, in particolare per il Ni il valore massimo trovato è di 139,5 $mgkg^{-1}$ in superficie e di 140 in profondità, per il Cr 160 $mgkg^{-1}$ in superficie e 180 in profondità, per il Co 21 $mgkg^{-1}$ in superficie e 29 in profondità. Questi valori non possono essere presi come valori di riferimento in quanto si tratta di valori estremi nella distribuzione del campione statistico. Si precisa che nel bacino del Po i valori di questi elementi sono in assoluto più elevati che negli altri principali bacini (Adige, Brenta, Piave, Tagliamento).

Anche per As e Sn i superamenti dei limiti sono dovuti al contenuto geochimico naturale, in particolare per lo Sn è raro riscontrare nei suoli del Veneto valori inferiori a 1 $mgkg^{-1}$ (limite di colonna A). Anche per questi elementi i

valori individuati sono da considerarsi in linea con quelli riscontrati nell'ambito dello stesso bacino; per As il valore massimo riscontrato è di 42 $mgkg^{-1}$ nell'orizzonte superficiale e di 27 in quello profondo, mentre per lo Sn il valore più elevato è di 6,3 $mgkg^{-1}$ in superficie e 3,2 in profondità: si tratta di valori massimi che anche in questo caso non possono essere presi come riferimento. Tale situazione si riscontra anche in altri bacini deposizionali, in particolare quelli dell'Adige e del Brenta per l'As e in tutti i principali (Adige, Brenta, Piave e Tagliamento) per lo Sn.