Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

REGIONE DEL VENETO

DISPONIBILITA' DEI METALLI NEI SUOLI DEL VENETO

PRIMI RISULTATI CON L'USO DI DIVERSI ESTRAENTI

Novembre 2019

ARPAV

Direttore Generale
Luca Marchesi

Direttore Tecnico
Carlo Terrabujo

Servizio Centro Veneto Suolo e Bonifiche
Paolo Giandon

Progetto e realizzazione
Servizio Centro Veneto Suolo e Bonifiche
Adriano Garlato, Francesca Ragazzi (Testi ed elaborazione dati)

Analisi
Dipartimento Regionale Laboratori
Servizio Analisi Rifiuti e Suoli
Tiziano Vendrame (Responsabile)
Clara Buora (Tecnico analista)

Novembre 2019

INTRODUZIONE

La legislazione italiana (D. Lgs. 152/2006) definisce delle concentrazioni soglia di contaminazione per contaminanti organici e inorganici con riferimento a metodi di analisi per la determinazione della **concentrazione totale o pseudo-totale**. L'analisi delle forme totali (determinazione in XRF o dopo fusione alcalina) o pseudo-totali (determinazione dopo attacco con acidi forti) dei metalli pesanti presenti nel suolo fornisce una informazione sulla presenza dei metalli in qualsiasi forma chimica, con la sola esclusione di alcune forme più resistenti agli acidi nel caso delle pseudo-totali.

La conseguenza di tale approccio è di considerare come completamente mobili e disponibili (cioè in grado di spostarsi tra diverse matrici ed ambiti ambientali e quindi di alterare ecosistemi e organismi) elementi che in realtà sono perlopiù immobilizzati nell'ambiente. Ciò porta a prevedere interventi di bonifica e ripristino ambientale molto costosi per evitare i quali si ricorre a ulteriori indagini statistiche e di laboratorio per individuare l'origine (antropica o naturale) delle sostanze (vedasi ad esempio la UNI EN ISO 19258 " Guida alla determinazione dei valori di fondo").

Un approccio alternativo e complementare su cui la comunità scientifica si sta orientando è quello di valutare il grado di disponibilità/biodisponibilità delle sostanze inquinanti nel suolo e dei relativi meccanismi coinvolti (vedasi ad es. Petruzzelli, 2008, ISS) e quindi di individuare dei limiti per la forma disponibile/biodisponibile delle sostanze contaminanti e non per la concentrazione totale nel suolo.

In passato sono già stati effettuati studi sulle forme disponibili dei metalli, ma quasi sempre a scopo agronomico, per valutare le frazioni di alcuni microelementi (manganese, ferro, rame, zinco) effettivamente assorbibili da parte delle piante (vedasi ad es. i metodi di cui al par. XII del D.M. 13.09.1999 "Approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo"). Un primo tentativo di descrivere, con una panoramica generale, lo stato dell'arte dei metodi chimici e biologici per determinare la disponibilità delle sostanze nei suoli a fini ambientali è stato fatto con la UNI EN ISO 17402:2011 *"Requisiti e guida per la selezione ed applicazione di metodi per la valutazione della biodisponibilità di contaminanti nel suolo e materiali del suolo".*

In condizioni naturali la maggior parte dei metalli sono presenti nel suolo in forme che non sono direttamente disponibili all'assorbimento da parte degli organismi viventi o alla solubilizzazione e trasporto da parte della soluzione circolante, e quindi dal punto di vista del rischio sanitario ed ecotossicologico si possono considerare sostanzialmente neutrali.

Per questo da diverso tempo la comunità scientifica ha cercato di mettere a punto metodi che prevedono un'estrazione più blanda dei metalli, allo scopo di poter determinare nell'estratto/eluato ottenuto da questo tipo di trattamento le forme che più direttamente possono essere oggetto di assorbimento, solubilizzazione e trasporto; tali forme sono di volta in volta definite come disponibili (in funzione della loro mobilità nel suolo), assimilabili (in funzione della capacità di assorbomento da parte dei vegetali), solubili (in funzione della solubilità in acqua e quindi della possibilità di trasporto da e verso il suolo).

Nello studio avviato dal Centro Veneto Suolo e Bonifiche in collaborazione con il Servizio Laboratori Est dell'ARPAV, sede di Treviso, sono stati selezionati alcuni campioni che presentavano particolari concentrazioni di metalli pesanti nella forma pseudo-totale (estrazione con *aqua regia*) per sottoporli all'analisi con metodi che prevedono l'uso come estraente di soluzioni aventi un diverso grado di "aggressività" nei confronti del suolo, cioè con diversa capacità di interagire con i metalli e causarne la solubilizzazione; in ordine crescente di "capacità estrattiva" tali procedure sono:

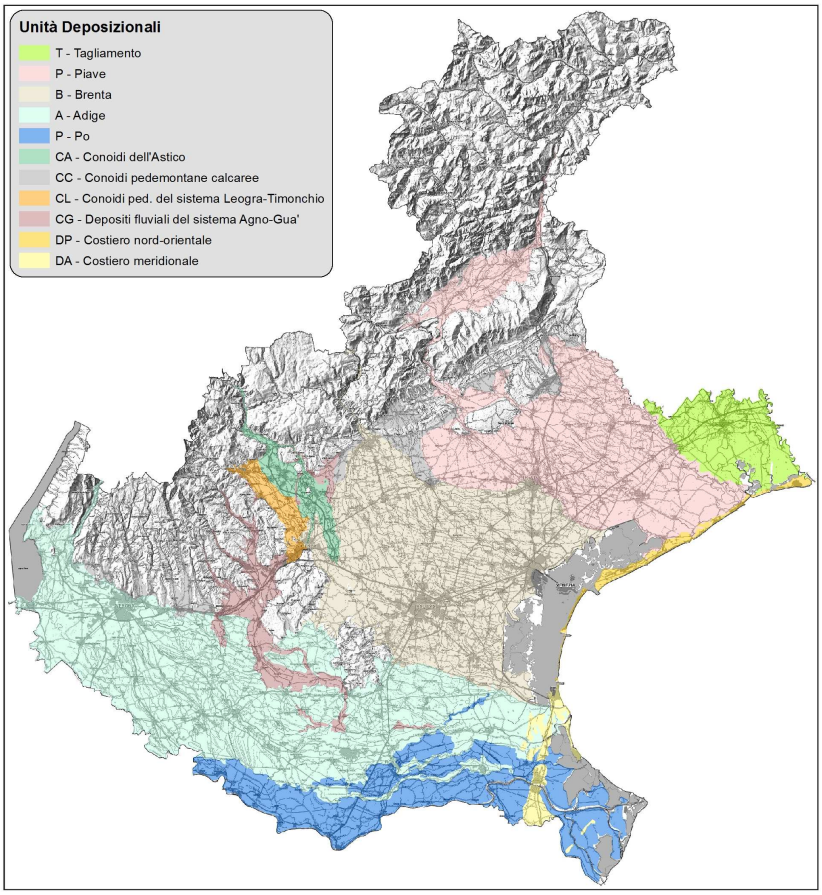
- estrazione con acqua;
- estrazione con ammonio nitrato (NH_4NO_3);
- estrazione con acido dietilentetraminopentacetico (DTPA);
- estrazione con acido nitrico diluito.

I metalli considerati nello studio sono: antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, mercurio, nichel, piombo, rame, selenio, stagno, tallio, vanadio e zinco.

Le caratteristiche dei suoli che, da ricerca bibliografica e dall'esperienza acquisita, hanno maggior influenza sulla mobilizzazione dei metalli sono:

- pH: ha ripercussione diretta sulla solubilità degli ioni metallici. La maggior parte dei metalli si trova in forma ionica, e quindi solubile in acqua e mobile, a pH acidi per poi precipitare sotto forma di ossidi e idrossidi a pH progressivamente più alcalini. Fattori quali l'azione dei microorganismi, il clima, le colture e le fertilizzazioni possono provocare modifiche del pH.
- Potenziale di Ossidoriduzione: è a sua volta influenzato dal pH e dalla concentrazione degli ioni in soluzione. Potenziali di ossidoriduzione fortemente riducenti, che si riscontrano ad esempio in terreni fortemente impregnati d'acqua e/o particolari condizioni di anaerobiosi, possono provocare la precipitazione di molti elementi come solfuri e renderli meno disponibili.
- Conducibilità elettrica: rappresenta la misura indiretta della concentrazione totale di sali disciolti nella soluzione del suolo (salinità). Può influenzare i meccanismi di competizione e quindi favorire il rilascio, o viceversa la precipitazione, come sali di alcuni elementi in soluzione.
- Acidi umici, fulvici e sostanza organica: giocano un ruolo molto importante nella formazione di legami e complessi che catturano gli ioni metallici in soluzione e in opportune condizioni li rilasciano attraverso meccanismi di scambio.
- Contenuto di argilla, ossidi di Fe e Al: sulla superficie delle argille sono presenti molti siti (punti in cui sono presenti cariche negative) che possono legare gli ioni metallici e quindi influenzare la stabilità dei colloidi. Anche in questo caso si determinano importanti reazioni di equilibrio tra l'elemento in soluzione e quello legato.
- Capacità di scambio cationico: dà un'indicazione molto importante circa la capacità del suolo di formare legami con i cationi, tra i quali metalli pesanti e inquinanti.

La disponibilità di un'ampia banca dati, come quella gestita da ARPAV Centro Veneto Suolo e Bonifiche, costituita da migliaia di campioni archiviati con i relativi dati analitici riferiti ai suoli del Veneto con caratteristiche fra loro anche molto diverse, consente di operare una scelta mirata dei campioni da analizzare in modo da avere un numero significativo e rappresentativo di risultati.



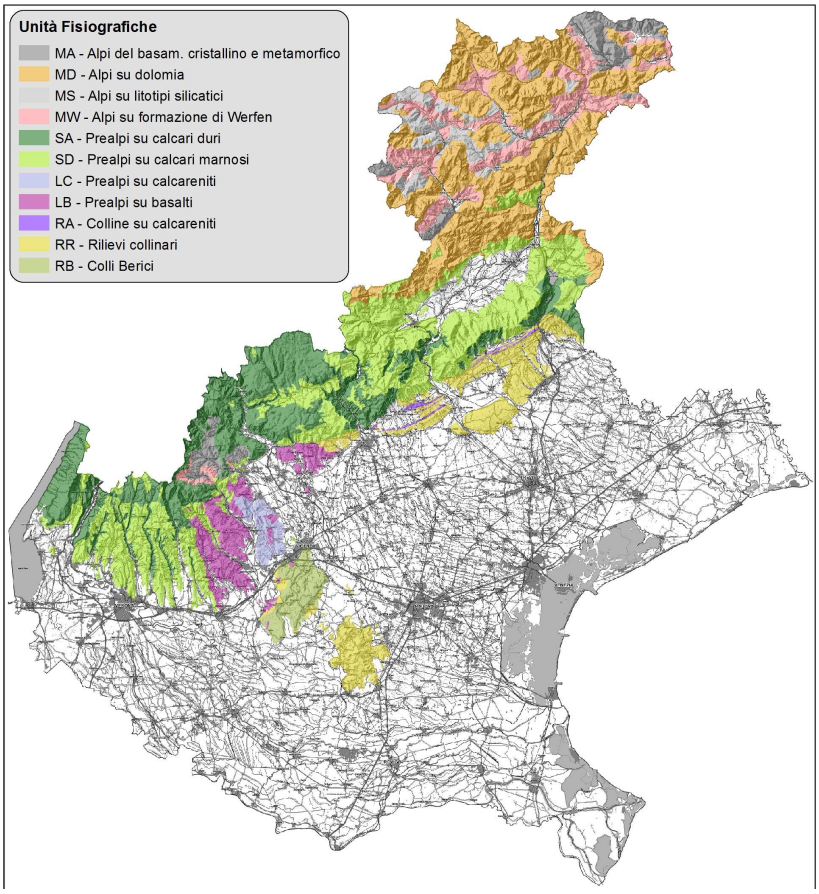


Figura 1 e 2 – Unità deposizionali/fisiografiche del Veneto.

MATERIALI E METODI

Quadro di riferimento

Per la conoscenza della concentrazione pseudo-totale di metalli pesanti nei suoli del Veneto si fa riferimento ai risultati dello studio pubblicati nel volume edito da ARPAV nel 2019 "Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto" a cui si rimanda per tutti i necessari approfondimenti.

In particolare si deve qui ricordare che le aree omogenee per contenuto di metalli pesanti sono state definite con i termini "unità de posizionali" e "unità fisiografiche" (figure 1 e 2). In particolare tali termini definiscono porzioni di territorio regionale che hanno contenuto in metalli pesanti simili a causa dell'origine del materiale parentale che ha dato origine al suolo (sedimenti nel caso delle unità deposizionali situate in aree di pianura o roccia madre nel caso di unità fisiografiche situate in aree di collina e montagna).

Selezione dei campioni

In totale sono stati analizzati 48 campioni, in tre lotti successivi, in modo che gli esiti del lotto in esame potessero indirizzare la scelta dei campioni del lotto successivo.

Primo lotto: è costituito da 27 campioni con un contenuto elevato in metalli. Di questi alcuni erano di contaminazione antropica accertata (Murano, vigneti) ma la gran parte erano campioni con valori elevati per cause naturali (es. As nell'unità deposizionale del Brenta, Ni e Cr nell'unità fisiografica Prealpi su basalti).

Secondo lotto: è formato da ulteriori 10 campioni selezionati in base alle criticità emerse dall'analisi del primo lotto e comprende campioni con concentrazioni elevate sia di origine naturale che antropica (Murano, arsenico nei suoli dell'unità deposizionale del Brenta, vigneti).
Terzo lotto: sono stati scelti altri 13 campioni sulla base dei risultati dei lotti precedenti, individuando suoli di vigneti con concentrazioni elevate di rame e suoli ricchi in sostanza organica che avevano evidenziato una disponibilità elevata per diversi metalli.

Metodiche analitiche

Estrazione in acqua deionizzata

Determina la forma del metallo che è prontamente solubile in acqua e può essere trasportata verso le falde. La norma di riferimento è la UNI EN 12457-2:2002, "test di lisciviazione con acqua per rifiuti e fanghi con rapporto di estrazione 1:10" richiamata dalla normativa attuale per rifiuti granulari e terreni e rocce da scavo.
È il tipo di estrazione più debole in assoluto e dipende molto dalla solubilità del contaminante. Si deve prestare particolare attenzione al pH e alla conducibilità dell'acqua utilizzata per l'estrazione e ad alcune caratteristiche del terreno come contenuto di argilla, sostanza organica e pH. Questa estrazione ha il vantaggio della semplicità della fase preparativa e della facilità di reperimento dei reagenti. Per poter apprezzare le concentrazioni ottenibili da questa tipologia di estrazione e raggiungere quindi dei limiti di quantificazione inferiori alle concentrazioni normalmente presenti nei suoli della Regione è necessario l'utilizzo dell'ICP-massa.

Estrazione con ammonio nitrato (pH 7 circa)

Determina la forma del metallo che può essere scambiata con le superfici del suolo mobilizzandosi al variare della concentrazione di sali nella soluzione circolante. La procedura utilizzata è la ISO/CD 19730 (bozza) "Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution".
I metalli vengono estratti da una soluzione di un sale (nitrato ammonico) a pH neutro. Come nell'estrazione in acqua per raggiungere dei limiti di quantificazione alle concentrazioni normalmente presenti nei suoli della Regione è necessario l'utilizzo dell'ICP-massa.

Estrazione con DTPA (pH 7,3)

Determina la forma del metallo che può essere legata agli essudati radicali o da altre sostanze organiche presenti nel suolo e quindi viene più facilmente assorbita dalle piante. La norma di riferimento è la ISO 14870 "Extraction of trace elements by buffered DTPA solution".
Con questa estrazione, applicabile preferibilmente ai terreni con pH superiore a 6, i metalli vengono estratti da un agente complessante a pH tamponato.

Estrazione con acido nitrico diluito (pH 0,5-1,0)

Determina la forma del metallo, estratto da una soluzione di acido nitrico diluito, che può essere mobilizzata per intervento degli organismi viventi o per azione di alcune sostanze organiche presenti nel suolo o per significative modifiche delle condizioni ossido-riduttive del suolo. Tra le soluzioni estraenti utilizzate nel presente studio rappresenta il metodo in grado di estrarre la massima quantità di contaminante potenzialmente disponibile; la procedura utilizzata è quella descritta nella bozza di norma ISO/CD 17586 "Extraction of trace elements using dilute nitric acid".

Espressione dei risultati

I dati sono espressi in mg/kg per poterli raffrontare con la concentrazione totale. È evidente che le letture fatte in un estratto acquoso possono essere espresse anche in µg/l; nelle tabelle dei risultati solo per l'estratto in acqua viene fornitop anche il dato in questa unità di musura per poter fare un confronto con i limiti presenti nella normativa nazionale nonostante si riferiscano a matrici diverse (si veda il capitolo successivo). Per il confronto tra contenuto totale e disponibile è utile esprimere la concentrazione disponibile non solo come valore assoluto ma anche come percentuale del totale esplicitando in questo modo la maggiore o minore disponibilità del metallo indipendentemente dalla concentrazione totale.

LIMITI DI RIFERIMENTO NELLA NORMATIVA NAZIONALE ED EUROPEA

La valutazione della biodisponibilità dei metalli nel suolo è prevista da alcune normative europee (Belgio, Germania, Svezia, Gran Bretagna) ma non da quella italiana.

La normativa italiana, in particolare il DM 5 febbraio 1998 che regolamenta il recupero dei rifiuti e il DM 27 settembre 2010 per il conferimento in discarica dei rifiuti, prevede alcuni limiti definiti per la matrice rifiuti, per il solo estratto in acqua (Tabella 1).

Un altro riferimento per l'estratto in acqua sono le CSC delle acque sotterranee della parte IV, Titolo V del D.Lgs 152/2006 che vengono citate nel DPR 120/2017 relativo alla gestione delle terre e rocce come valore di riferimento in presenza di materiali antropici.

Per quanto riguarda invece il contenuto pseudo-totale i limiti di riferimento sono quelli del D.Lgs 152/2006 relativamente ai siti a uso residenziale e verde pubblico o privato (tab. 1, col. A, allegato 5, parte IV, titolo V) e quelli indicati dal DM 46/2019 per le aree agricole.

Tabella 1: Limiti di riferimento dell'estratto in acqua (µg/l).

	Sb	**As**	**Be**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Cu**	**Se**	**Sn**	**V**	**Zn**
DM 5 febbraio 1998 - Limiti per il recupero di materia	nd	50	10	5	250	50	1	10	50	50	10	nd	250	3000
DM 27 settembre 2010 - limiti per discariche INERTI	6	50	nd	4	nd	50	1	40	50	200	10	nd	nd	400
DM 27 settembre 2010 - limiti per disc. NON PERICOLOSI	70	200	nd	100	nd	1000	20	1000	1000	5000	50	nd	nd	5000
DM 27 settembre 2010 - limiti per disc. PERICOLOSI	500	2500	nd	500	nd	7000	200	4000	5000	10000	700	nd	nd	20000
Germania - Trigger value for soil-groundwater pathway	10	10		5	50	50	1	50	25	50	10			500

Per quanto riguarda l'estratto in nitrato di ammonio solo la normativa tedesca prevede dei limiti di riferimento (tabella 2), che sono però in alcuni casi uguali o addirittura inferiori ai limiti di rilevabilità fissati dal laboratorio ARPAV.

Tabella 2: Limiti di riferimento nel suolo per l'estratto in nitrato di ammonio (mg/kg) e limiti di rilevabilità fissati dal laboratorio ARPAV.

	As	**Cd**	**Ni**	**Pb**	**Cu**	**Tl**	**Zn**
Limiti di riferimento (trigger o action) in Germania per l'estrazione con nitrato d'ammonio	0,4	0,04/0,1	1,5	0,1*	1	0,1*	2
Limiti di rilevabilità laboratorio ARPAV	0,5	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5	2

Emergono dunque subito alcune criticità riguardo ai limiti di rilevabilità dei metodi utilizzati per l'estrazione e determinazione dei metalli:

- per quanto riguarda l'estratto in acqua i limiti di rilevabilità sono adeguati alla verifica dei limiti normativi solo con l'utilizzo dell'ICP massa, mentre risultano troppo alti con l'ICP ottico;
- per quanto riguarda l'estratto in ammonio nitrato permangono dei limiti di rilevabilità, utilizzando l'ICP ottico, eccessivamente elevati per poter verificare il rispetto dei limiti previsti dalla normativa tedesca;
- anche per l'estratto in DTPA i limiti di rilevabilità con utilizzo di ICP ottico sono molto alti sebbene non esistano in questo caso dei limiti stabiliti dalla normativa.

RISULTATI

Tabella 3: Dettaglio dei 48 campioni analizzati: uso del suolo, spessore, risultati delle analisi chimiche standard (pH, carbonio organico, calcare totale, argilla, sabbia e Capacità di Scambio Cationico), unità deposizionale/fisiografica di riferimento e caratteristica.

Identificativo campione	n° orizz.	ORIZ	limite Sup. cm	limite Inf. cm	pH	C org %	Calc tot. %	ARG %	SAB %	CSC meq/100 g	Unità	Caratteristica
BL03A0100	1	Ap	0	20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	P	CONTAMIN.
BSL1P0052	1	Ap	0	40	7,9	1,0	2	15	37	17	B	
BSL1P0052	5	C	85	100	8,2	0,1	4	11	31	10	B	
BSL2P0025	1	Hp	0	35	4,5	12,8	0	nd	nd	80	A	ORGANICO
BSL2P0025	4	HC	80	90	4,2	11,6	0	nd	nd	57	A	ORGANICO
BSL2P0027	1	Hp1	0	45	5,0	10,3	0	nd	nd	57	A	ORGANICO
BSL2P0027	4	He2	80	115	1,9	20,3	0	nd	nd	38	A	ORGANICO
BSL2P0046	1	Ap	0	50	8,0	7,6	14	nd	nd	39	B	ORGANICO
BSL2P0046	5	Ha2	80	100	5,2	30,8	0	nd	nd	71	B	ORGANICO
BSL2P0057	1	Ap	0	50	8,2	1,4	15	40	14	28	A	
MO01A0086	1	A	0	5	7,6	5,5	34	20	42	34	SA	
MP01A0303	nd	A	0	15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	MURANO
MP01A0304	nd	A	0	15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	MURANO
MP01T0207	1	A	0	30	7,6	1,9	0	8	41	nd	SD	RECOARO
MP01T0207	3	BC	60	90	8,1	0,7	0	16	33	nd	SD	RECOARO
MP01T0211	2	Bw	30	60	8,1	1,9	0	9	32	nd	SD	RECOARO
MP01T0214	1	A	0	30	7,5	3,4	0	5	29	nd	SD	RECOARO
MP01T0317	1	Ap	0	50	9,1	1,1	28	7	74	8	-	MURANO
MP01T0321	1	A	0	130	8,2	2,4	36	9	61	14	-	MURANO
MP01T0321	2	X	100	200	8,5	2,0	34	7	68	11	-	MURANO
MP01T0402	1	Ap	0	50	8,0	nd	nd	28	25	nd	B	
MP01T0402	3	Bkg2	80	110	8,4	nd	nd	13	36	nd	B	
MP01T0569	1	A	0	10	7,5	17,0	0	nd	nd	86	RA	
MP01T0569	3	Bt	50	80	7,6	1,3	0	60	29	51	RA	
RO02P0154	1	Ap	0	50	8,3	1,2	17	41	6	20	O	
RO02P0154	3	Cg1	70	85	7,9	2,1	1	61	4	38	O	
RV07P0019	2	A	2	7	5,3	8,9	0	nd	3	25	SA	
RV07P0019	6	R/Bt3	37	50	7,1	0,8	2	63	11	38	SA	
RVC1P0002	2	A	0	30	4,7	4,9	0	34	23	19	SD	CONTAMIN.
RVP1P0032	2	A	3	32	6,9	7,9	4	nd	nd	79	SA	
TV05P0021	1	Ap1	0	25	7,5	3,1	3	33	37	40	RR	VIGNETO
TV06P0040	1	Ap	0	40	7,7	4,1	17	59	21	41	SD	VIGNETO
VI02P0005	1	Ap	0	50	6,4	0,9	2	40	27	42	LB	
VI02P0005	3	Bwb	72	100	7,6	0,6	2	47	17	53	LB	
VI02P0032	1	Ap	0	30	7,2	0,6	0	11	66	60	LB	VIGNETO
VI02P0034	1	Ap	0	40	6,8	0,9	0	18	30	49	LB	
VI02P0034	3	Ab	60	90	7,2	0,2	0	14	44	49	LB	
VI04P0051	1	Ap	0	30	6,8	2,3	1	47	18	59	CG	
VI04P0076	1	Ap	0	20	7,1	1,9	0	46	19	51	LB	VIGNETO
VI04T0469	1	Ap	0	40	8,0	2,4	19	31	23	nd	CG	
VIM1T0017	1	Ap	0	30	6,9	3,2	0	21	19	47	CA	
VIM1T0017	3	BC	75	90	7,5	1,4	9	30	32	45	CA	
VIP1P0103	1	Ap	0	42	6,7	1,1	1	13	35	15	B	
VIP1P0103	3	Bg	65	95	7,9	0,2	0	15	34	17	B	
VIP1P0153	1	Ap	0	50	7,2	1,8	2	40	18	50	CG	CONTAMIN.
VIP1P0153	3	Bw	70	100	8,2	0,7	5	26	12	49	CG	
VR08P0011	1	Ap	0	50	8,3	0,4	16	3	77	6	A	VIGNETO
VR10P0018	3	BC	80	95	8,1	2,2	34	14	17	32	A	

Nella tabella 3 sono riepilogate, per i 48 campioni che sono stati sottoposti ad analisi, le informazioni relative a uso del suolo, spessore, risultati delle analisi chimiche standard, unità deposizionale/fisiografica e caratteristica.

Con caratteristica si intendono proprietà particolari di alcuni campioni che determinano un comportamento simile nella disponibilità dei metalli; nello specifico si sono distinti:

- Contaminati: campioni con concentrazioni elevate di uno o più metalli per contaminazione antropica puntuale;
- Organico: suoli di pianura appartenenti alle unità deposizionali dell'Adige e del Brenta con elevati contenuti in sostanza organica;
- Murano: campioni raccolti a Murano con elevata concentrazione di antimonio, arsenico mercurio, piombo e rame principalmente a causa della lavorazione del vetro storicamente presente nell'isola lagunare;
- Recoaro: campioni raccolti in area mineraria in comune di Recoaro con concentrazioni molto elevate in antimonio, arsenico, cadmio, mercurio, piombo e zinco di origine naturale;
- Vigneti: campioni raccolti su vigneto con valori elevati di rame.

ANTIMONIO

Tabella Sb: Antimonio: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	N	S/P	Unità	Sottounità	Sb tot. *mg/kg*	Sb H20 *mg/kg*	Sb DTPA *mg/kg*	Sb NH4 *mg/kg*	Sb HN03 *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		1,49	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	<3,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VR10P0018	3	P	A		<3,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	2,83	0,026	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	1,15	0,021	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	3,1	0,021	n. det.	n. det.	<1,0
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	4,4	0,15	n. det.	n. det.	<1,0
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	7,6	0,021	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	<3,0	0,015	<0,50	<0,50	<1,0
BSL1P0052	1	S	B			<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BSL1P0052	5	P	B		1,30	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0402	1	S	B		0,71	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0402	3	P	B		1,03	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0103	1	S	B		<3,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0103	3	P	B		<3,0	0,011	<0,50	<0,50	<1,0
VIM1T0017	1	S	CA		1,80	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VIM1T0017	3	P	CA		1,10	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI04P0051	1	S	CG		0,63	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
VI04T0469	1	S	CG		1,02	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0153	1	S	CG		0,40	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	0,28	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0005	1	S	LB		0,25	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0005	3	P	LB		0,10	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	0,29	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0034	1	S	LB		<3,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0034	3	P	LB		<3,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	0,87	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	12	0,27	<0,50	<0,50	1,18
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	26	0,17	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	33	0,85	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	27	0,41	<0,50	<0,50	1,75
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	35	0,63	<0,50	<0,50	1,52
RO02P0154	1	S	O		0,86	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RO02P0154	3	P	O		0,99	0,013	<0,50	<0,50	<1,0
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	162	1,86	3,36	0,59	10,5
MP01T0569	1	S	RA		1,6	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0569	3	P	RA		5,2	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	102	0,033	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	202	0,069	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	73	0,015	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	80	0,014	<0,50	<0,50	<1,0
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	<3,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	0,53	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
RV07P0019	2	S	SA		2,20	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RV07P0019	6	P	SA		2,49	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RVP1P0032	2	S	SA		1,16	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.		<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	0,60	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0

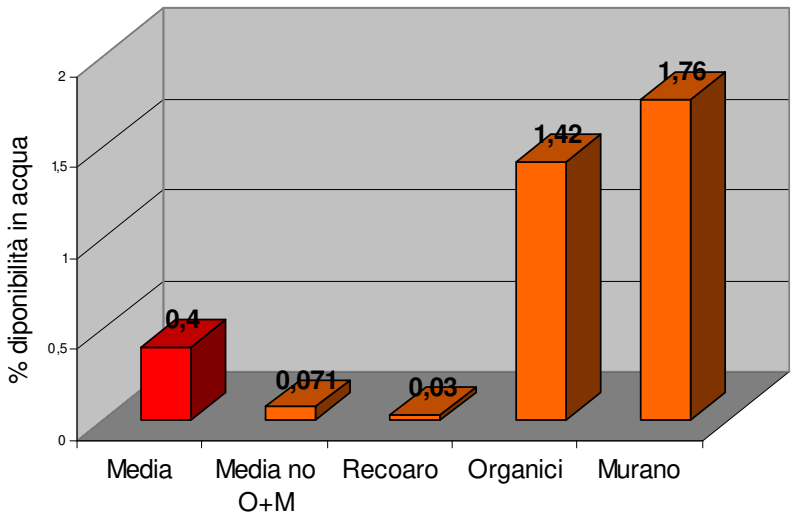


*Figura Sb.1 – Disponibilità media dell'antimonio in acqua, espressa in percentuale della concentrazione in **estratto acquoso** rispetto alla concentrazione totale, in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica (Media no O+M, corrisponde alla media di tutti i campioni esclusi quelli di Murano e con elevata concentrazione di sostanza organica).*

Nonostante siano presenti alcuni campioni con concentrazioni molto elevate (fino a qualche centinaio di mg/kg) sia per cause naturali (Recoaro) che per contaminazione (Murano), la disponibilità in **acqua** risulta sempre bassa. Nei campioni contaminati di Murano nell'estratto in acqua si ha una disponibilità tra 1 e 2% mentre negli altri campioni la disponibilità scende radicalmente, fino a 0,03% in quelli di Recoaro a fronte di una concentrazione totale fino a valori superiori ae a 100 mg/kg. Mostrano una certa disponibilità (0,1-2%) solo i campioni con elevato contenuto in sostanza organica. Ben 29 campioni hanno una concentrazione inferiore al limite di rilevabilità (0,01 mg/kg). Per 8 campioni si ha un superamento del limite di concentrazione (CSC) per le acque sotterranee (6 con contaminazione, 1 organico, 1 a Recoaro).

Per gli estratti in **DTPA** e **NO_3NH_4** l'antimonio risulta rilevabile in un solo campione fortemente contaminato (162 mg/kg di contenuto totale) con una disponibilità pari al 2% nell'estratto con DTPA e inferiore all'1% nell'estratto in nitrato di ammonio.

Come avviene per altri metalli (es. arsenico) sembra che l'estrazione con **HNO_3** diluito sia più efficace in presenza di concentrazioni del metallo di origine antropica, con una disponibilità tra 1 e 10% mentre in presenza di concentrazioni elevate ma di origine naturale la disponibilità è inferiore.

ARSENICO

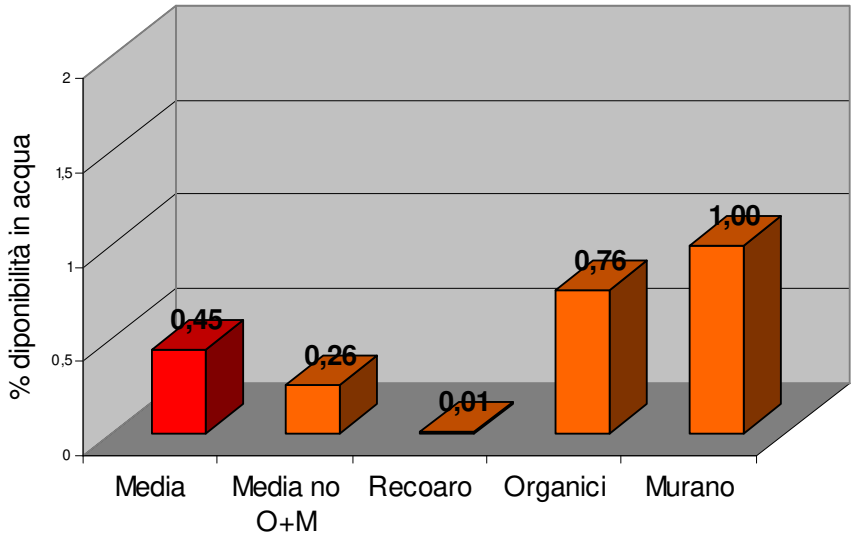


Figura As.1 – Disponibilità media dell'arsenico in acqua, espressa come percentuale sul totale, in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica (Media no O+M, corrisponde alla media di tutti i campioni esclusi quelli di Murano e con elevata concentrazione di sotanza organica).

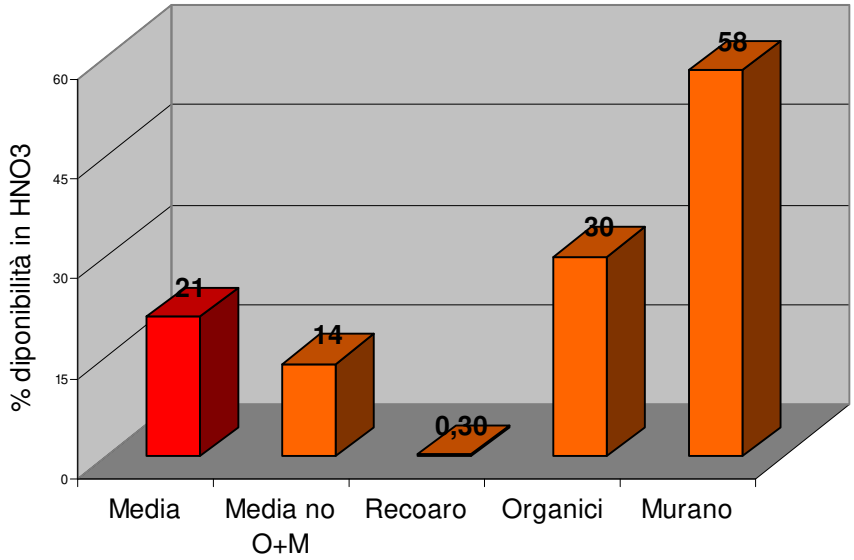


*Figura As.2 – Disponibilità media dell'arsenico, espressa come percentuale sul totale, in **acido nitrico diluito** in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica (Media no O+M, corrisponde alla media di tutti i campioni esclusi quelli di Murano e con elevata concentrazione di sostanza organica).*

Nell'estratto in **acqua** l'arsenico è presente in concentrazioni elevate (>10 µg/l, CSC per le acque sotterranee e trigger value per i suoli tedeschi) solo se di origine antropica o in presenza di concentrazioni estremamente elevate di origine naturale; la concentrazione espressa in mg/l non è presente in tabella ma può essere ricavata dal valore del metalloide disponibile espressa in mg/kg in acqua. Per il numero di superamenti della CSC delle acque sotterranee e per la sua elevata tossicità è l'elemento più problematico. La disponibilità percentuale rimane comunque molto bassa sebbene si possano osservare differenze significative tra i campioni contaminati (Murano) con percentuali intorno all'1% e i suoli organici (0,76%) rispetto agli altri campioni che hanno una disponibilità pari allo 0,26% (figura As.1). Come per l'antimonio l'elevata concentrazione di sostanza organica aumenta la disponibilità del metallo.

Tabella As. Arsenico: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	N	S/P	Unità	Sottounità	As tot. mg/kg	As H20 mg/kg	As DTPA mg/kg	As NH4 mg/kg	As HN03 mg/kg
BSL2P0057	1	S	A		54	0,056	<0,50	<0,50	3,9
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	16	0,12	<0,50	<0,50	4,7
VR10P0018	3	P	A		199	0,055	<0,50	<0,50	2,1
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	80	0,096	<0,50	<0,50	12
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	17	0,054	<0,50	<0,50	9,2
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	74	0,069	n. det.	n. det.	8,3
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	72	4,23	n. det.	n. det.	36
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	32	0,064	<0,50	<0,50	8,5
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	47	0,02	<0,50	<0,50	12
BSL1P0052	1	S	B		40	0,13	<0,50	<0,50	3,9
BSL1P0052	5	P	B		169	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
MP01T0402	1	S	B		59	0,076	<0,50	<0,50	4,9
MP01T0402	3	P	B		213	0,017	<0,50	<0,50	<2.0
VIP1P0103	1	S	B		40	0,069	<0,50	<0,50	<2.0
VIP1P0103	3	P	B		57	0,011	<0,50	<0,50	<2.0
VIM1T0017	1	S	CA		19	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VIM1T0017	3	P	CA		17	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VI04P0051	1	S	CG		8	0,019	<0,50	<0,50	<2.0
VI04T0469	1	S	CG		14	0,005	<0,50	<0,50	2,6
VIP1P0153	1	S	CG		6,9	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	5,3	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VI02P0005	1	S	LB		4,7	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VI02P0005	3	P	LB		2,5	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	2,1	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VI02P0034	1	S	LB		4,6	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VI02P0034	3	P	LB		<3,0	0,063	<0,50	<0,50	<2.0
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	12	<0,005	<0,50	<0,50	<2.0
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	44	0,54	<0,50	<0,50	32
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	57	0,39	<0,50	<0,50	23
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	247	5,82	1,68	1,65	59
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	544	1,96	<0,50	0,58	442
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	711	2,6	0,79	0,77	510
RO02P0154	1	S	O		12	0,017	<0,50	<0,50	<2.0
RO02P0154	3	P	O		16	0,018	<0,50	<0,50	2,6
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	24	0,027	<0,50	<0,50	<2.0
MP01T0569	1	S	RA		33	0,14	<0,50	<0,50	2,4
MP01T0569	3	P	RA		147	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	735	0,12	<0,50	<0,50	2,9
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	1220	0,13	<0,50	<0,50	5,1
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	590	0,021	<0,50	<0,50	<2.0
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	630	0,078	<0,50	<0,50	<2.0
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	9,9	0,016	<0,50	<0,50	<2.0
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	9	0,029	<0,50	<0,50	<2.0
RV07P0019	2	S	SA		16	0,022	1,59	<0,50	2,8
RV07P0019	6	P	SA		20	<0,010	3,6	<0,50	10,9
RVP1P0032	2	S	SA		11	0,014	<0,50	<0,50	<2.0
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	n. det.	0,021	<0,50	<0,50	<2.0
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	6,9	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0

I campioni raccolti a Recoaro, che avevano concentrazioni pseudo-totali molto elevate (dalle centinaia fino a oltre 1000 mg/kg) ma di origine naturale, mostrano un solubilità espressa in percentuale bassissima (0,01%), a dimostrazione che l'origine del metallo è un fattore determinante per la disponibilità.

Per l'estratto in **nitrato di ammonio** solo 3 campioni contaminati presentano concentrazioni rilevabili, con una disponibilità inferiore all'1% a fronte di concentrazioni totali dell'ordine delle centinaia di mg/kg.

Nell'estratto in **DTPA** si osservano concentrazioni rilevabili solo in 4 campioni: 2 campioni raccolti in area montana (RV07P0019) e 2 campioni con contaminazione antropica, valori forse più legati al pH del suolo. Il limite di rilevabilità relativamente elevato (0,50 mg/kg a fronte di un contenuto totale mediano di 32 mg/kg) non consente ulteriori approfondimenti.

L'estratto in **acido nitrico diluito** mostra una disponibilità più elevata rispetto ad altri estraenti (figura As.2) e sembra ben discriminare tra origine antropica e naturale con valori superiori al 40% per i primi. Come per altri metalli e diverse soluzioni estraenti, elevate concentrazioni in carbonio organico determinano disponibilità maggiori. Il limite di rilevabilità rimane comunque elevato (la metà dei campioni ha concentrazioni inferiori a 2 mg/kg) per poter fare ulteriori considerazioni.

BERILLIO

Tabella Be. Berillio: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	N	S/P	Unità	Sottounità	Be tot. *mg/kg*	Be H20 *mg/kg*	Be DTPA *mg/kg*	Be NH4 *mg/kg*	Be HN03 *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		2,05	<0,010	<0.25	<0.25	0,61
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	<0,50	<0,010	<0.25	<0.25	<0.25
VR10P0018	3	P	A		1,1	<0,010	<0.25	<0.25	0,42
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO		<0,010	<0.25	<0.25	0,57
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO		0,092	<0.25	<0.25	0,52
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	1,3	<0,010	n. det.	n. det.	0,53
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	0,76	0,34	n. det.	n. det.	0,54
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	1	<0,010	<0.25	<0.25	0,33
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	1,7	<0,010	<0.25	<0.25	0,93
BSL1P0052	1	S	B		n. det.	<0,010	<0.25	<0.25	0,29
BSL1P0052	5	P	B		n. det.	<0,010	<0.25	<0.25	0,26
MP01T0402	1	S	B		1,19	<0,005	<0.25	<0.25	0,47
MP01T0402	3	P	B		0,92	<0,005	<0.25	<0.25	<0.25
VIP1P0103	1	S	B		1	<0,010	<0.25	<0.25	0,26
VIP1P0103	3	P	B		1,3	<0,010	<0.25	<0.25	0,35
VIM1T0017	1	S	CA		1,81	<0,010	<0.25	<0.25	0,75
VIM1T0017	3	P	CA		1,20	<0,010	<0.25	<0.25	0,83
VI04P0051	1	S	CG		1,30	<0,005	<0.25	<0.25	0,63
VI04T0469	1	S	CG		0,52	<0,005	<0.25	<0.25	0,46
VIP1P0153	1	S	CG		0,92	<0,010	<0.25	<0.25	0,63
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	1,18	<0,010	<0.25	<0.25	0,55
VI02P0005	1	S	LB		1,46	<0,010	<0.25	<0.25	0,55
VI02P0005	3	P	LB		0,75	<0,010	<0.25	<0.25	0,60
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	1,59	<0,010	<0.25	<0.25	0,69
VI02P0034	1	S	LB		<0,50	<0,010	<0.25	<0.25	<0.25
VI02P0034	3	P	LB		<0,50	<0,010	<0.25	<0.25	<0.25
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	0,83	<0,005	<0.25	<0.25	0,65
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	0,53	<0,005	<0.25	<0.25	0,28
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	0,86	<0,005	<0.25	<0.25	<0.25
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	0,92	<0,010	<0.25	<0.25	<0.25
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	1,00	<0,010	<0.25	<0.25	0,51
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	1,00	<0,010	<0.25	<0.25	0,43
RO02P0154	1	S	O		2,00	<0,010	<0.25	<0.25	0,39
RO02P0154	3	P	O		0,69	<0,010	<0.25	<0.25	0,53
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	0,92	<0,010	<0.25	<0.25	0,3
MP01T0569	1	S	RA		2,20	<0,010	<0.25	<0.25	0,35
MP01T0569	3	P	RA		1,00	<0,010	<0.25	<0.25	0,65
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	1,17	<0,010	<0.25	<0.25	0,45
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	1,33	<0,010	<0.25	<0.25	0,48
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	1,5	<0,010	<0.25	<0.25	0,45
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	<0.25	<0,010	<0.25	<0.25	<0.25
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	1,1	<0,010	<0.25	<0.25	0,39
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	0,65	<0,005	<0.25	<0.25	0,28
RV07P0019	2	S	SA			<0,010	<0.25	<0.25	0,94
RV07P0019	6	P	SA			<0,010	<0.25	<0.25	1,55
RVP1P0032	2	S	SA		1,68	<0,010	<0.25	<0.25	1,36
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	2,4	<0,005	<0.25	<0.25	0,28
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	0,86	<0,010	<0.25	<0.25	0,74

Nel set analitico, come anche in tutta la banca dati, non sono disponibili campioni con concentrazioni elevate attribuibili a contaminazione antropica e quindi i pochi campioni con valori leggermente superiori ai limiti di legge sono dovuti a dotazione naturale (valore massimo 2,40 mg/kg).

In **acqua** è rilevabile solo in due campioni organici con valori percentuali anche molto elevati.

Il berillio non è mai rilevabile in **NO_3NH_4** e **DTPA** però i limiti di rilevabilità per i due estraenti corrispondono a circa il 15-30% del totale.

In **HNO_3** è quasi sempre rilevabile con disponibilità media pari a circa il 40% anche se si osservano valori molto variabili (tra 25 e 80%); unica eccezione il campione RVC1P0002 (SD) con Be totale alto, pari a 2,4 mg/kg, ma percentuale disponibile pari al 12%, valore molto più basso rispetto agli altri campioni.

CADMIO

Tabella Cd. Cadmio: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	N	S/P	Unità	Sottounità	Cd tot *mg/kg*	Cd H20 *mg/kg l*	Cd DTPA *mg/kg*	Cd NH4 *mg/kg*	Cd HN03 *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		1,49	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	0,51	<0,001	<0.25	0,0058	0,55
VR10P0018	3	P	A		<0,50	<0,001	<0.25	0	0,37
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	1,69	<0,001	<0.25	<0.25	0,33
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	0,49	0,36	<0.25	<0.25	<0.25
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	<0,50	<0,001	n. det.	n. det.	0,39
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	<0,50	0,12	n. det.	n. det.	0,88
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	<0,50	<0,001	<0.25	0	0,49
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	<0,50	<0,001	<0.25	0,0058	0,81
BSL1P0052	1	S	B		0,74	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
BSL1P0052	5	P	B		1,15	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
MP01T0402	1	S	B		<0,50	<0,005	<0.25	<0.25	<0.25
MP01T0402	3	P	B		<0,50	<0,005	<0.25	<0.25	<0.25
VIP1P0103	1	S	B		<0,50	<0,001	<0.25	0,0058	<0.25
VIP1P0103	3	P	B		<0,50	<0,001	<0.25	0,0013	<0.25
VIM1T0017	1	S	CA		0,46	<0,001	<0.25	<0.25	0,42
VIM1T0017	3	P	CA		0,30	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
VI04P0051	1	S	CG		0,52	<0,005	<0.25	<0.25	0,27
VI04T0469	1	S	CG		1,16	<0,005	0,31	<0.25	0,90
VIP1P0153	1	S	CG		<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
VI02P0005	1	S	LB		<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
VI02P0005	3	P	LB		<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
VI02P0034	1	S	LB		<0,50	<0,001	<0.25	0,0035	<0.25
VI02P0034	3	P	LB		<0,50	<0,001	<0.25	0	<0.25
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	<0,50	<0,005	<0.25	<0.25	<0.25
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	1,1	<0,005	0,80	<0.25	2,5
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	4,6	<0,005	0,31	<0.25	0,98
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	29,00	0,0075	5,20	0,098	26,00
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	31,00	0,0051	1,96	0,030	28,00
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	15,20	<0,001	1,33	0,020	13,40
RO02P0154	1	S	O		<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
RO02P0154	3	P	O		<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	<0.25
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	1,8	0,0076	0,623	0,25	1,6
MP01T0569	1	S	RA		<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	0,50
MP01T0569	3	P	RA		<0,50	<0,001	<0.25	<0.25	0,25
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	6,20	<0,001	1,00	0,011	2,70
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	11,40	<0,001	0,86	0,007	7,20
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	5,98	<0,001	0,69	0,003	2,5
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	4,40	<0,001	0,97	0,005	3,10
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	0,53	<0,001	0,25	0,006	0,42
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	<0,50	<0,005	<0,50	<0.25	0,33
RV07P0019	2	S	SA		2,09	0,032	0,99	<0.25	1,67
RV07P0019	6	P	SA		3,55	<0,001	0,45	<0.25	2,30
RVP1P0032	2	S	SA		12,94	0,0075	4,30	<0.25	11,00
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	1,4	0,092	<0.25	<0.25	0,52
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	0,52	<0,001	0,38	<0.25	0,62

Nel dataset analizzato sono presenti alcuni campioni con concentrazioni molto elevate (fino a qualche decina di mg/kg) sia per cause naturali (Recoaro) che per contaminazione (Murano), a fronte di un contenuto medio nei suoli del Veneto di circa 0,4 mg/kg.

La disponibilità in **acqua** risulta sempre bassa e in 40 campioni su 48 il risultato dell'estratto acquoso è inferiore al limite di rilevabilità (0,001 mg/kg)e anche in campioni contaminati la disponibilità è di circa 0,01%. Solo 2 campioni organici dell'unità dell'Adige, con valori totali di cadmio relativamente bassi ,presentano una disponibilità significativa; gli altri 4 campioni organici però hanno valori di disponibilità inferiori al limite di rilevabilità.

Nei primi due lotti negli estratti in **NH_4NO_3** sono stati riscontrati valori tutti inferiori al limite di rilevabilità (<0,25 mg/kg); il limite di rilevabilità è stato abbassato a 0,001 mg/kg nel terzo lotto e in 6 campioni del primo lotto (Recoaro e Murano) che sono stati rianalizzazti; un solo campione a Murano, con una dotazione totale di 29 mg/kg mostra concentrazione (0,098 mg/kg) superiore al trigger value tedesco (0,04/0,1 mg/kg). Nei campioni dell'ultimo lotto non si osservano differenze significative a seconda dell'origine del metallo (contaminato, organico, ecc.) con una disponibilità sempre bassa compresa tra 0,1 e 1,5% deltotale.

Il **DTPA** mostra una sensibile capacità di estrarre il cadmio e 16 campioni hanno una concentrazione rilevabile sia se di origine naturale che antropica. La disponibilità è compresa tra 6 e 70% con oscillazioni molto elevate all'interno degli stessi gruppi (Murano media 22%, Recoaro 14%, suoli su calcari 31%).

Come per altri metalli (V, Zn) la disponibilità del cadmio in **HNO_3** diluito può essere molto elevata fino a raggiungere il 100%; 19 campioni hanno concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità (0,25 mg/kg). Nei suoli organici l'estraente è in grado di estrarre tutto il metallo e in generale la correlazione con il contenuto totale è estremamente elevata con un R^2 = 0,97. Da questo punto di vista tale estratto sembra poco significativo rispetto al contenuto totale.

COBALTO

Nei lotti analizzati non sono presenti campioni con apporti antropici di cobalto e, anche quando presente in concentrazioni elevate, il cobalto è sempre di origine naturale.

Interessante notare che anche a fronte di concentrazioni elevate, in genere su suoli sviluppatisi da rocce basaltiche, la disponibilità in **acqua** rimane molto bassa. Fanno eccezione 3 campioni organici con pH acido e contenuto totale di cobalto non particolarmente elevato, intorno a 15 mg/kg. In tutti gli altri campioni le concentrazioni sono inferiori a 0,1 mg/kg e in ben 36 campioni inferiori al limite di rilevabilità.

Per l'estratto in **NH_4NO_3** il comportamento è simile a quello in acqua con soli 5 campioni con concentrazioni superiori al limite di rilevabilità pari a 0,25 mg/kg,. Dei 5 campioni con concentrazione rilevabile, 4 hanno pH acido ed elevato contenuto in sostanza organica mentre il restante è un campione fortemente contaminato ma non per cobalto. In questi campioni la disponibilità in relazione al contenuto totale è estremamente variabile: da 1,6 a 24%.

Per quanto riguarda la disponibilità in **DTPA**, i campioni con concentrazione superiore al limite di rilevabilità (0,25 mg/kg) sono solo 9; di questi 5 sono riferibili a suoli ricchi in sostanza organica e con reazione acida. La disponibilità varia da 0,6 a 10% del contenuto totale.

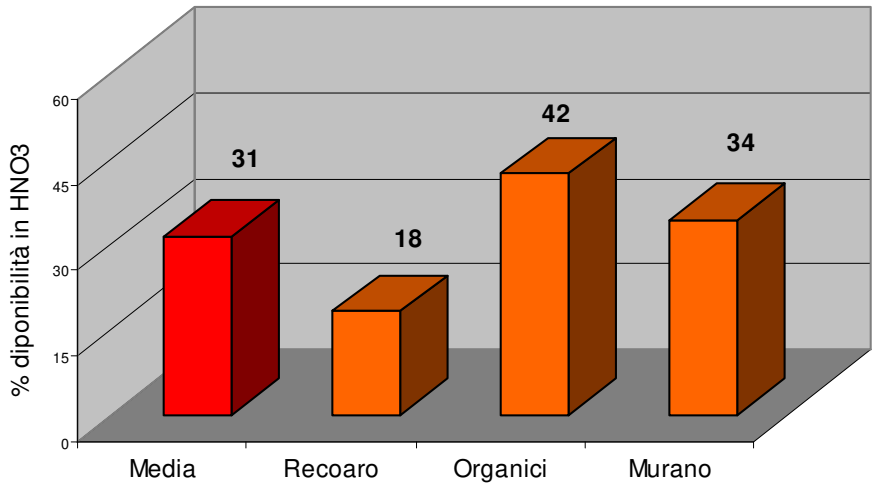


*Figura Co.1 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del cobalto in **acido nitrico diluito** in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica.*

In **HNO_3** il cobalto mostra una disponibilità intorno al 15-50% con una buona correlazione con il contenuto totale e valori meno influenzati dal pH del suolo rispetto alle altre soluzioni estraenti. Dalla figura Co.1 si nota che i campioni raccolti a Recoaro con concentrazioni estremamente elevate sono quelli con disponibilità più bassa come avviene anche per l'arsenico.

Tabella Co. Cobalto: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**Co tot** *mg/kg*	**Co H20** *mg/kg*	**Co DTPA** *mg/kg*	**Co NH4** *mg/kg*	**Co HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		19	<0,010	<0.25	<0.25	4,4
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	8,2	<0,010	<0.25	<0.25	2,4
VR10P0018	3	P	A		15	<0,010	<0.25	<0.25	6,2
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	13	0,83	<0.25	0,5	3,7
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	15	3,08	1,68	3,8	6,6
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	10	0,032	n. det.	n. det.	1,9
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	15	8,2	n. det.	n. det.	13,0
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	14	<0,010	<0.25	<0.25	4,0
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	19	0,17	0,45	0,31	8,6
BSL1P0052	1	S	B		10	<0,010	<0.25	<0.25	2,1
BSL1P0052	5	P	B		15	<0,010	<0.25	<0.25	2,4
MP01T0402	1	S	B		11	<0,005	<0.25	<0.25	2,5
MP01T0402	3	P	B		8,3	<0,005	<0.25	<0.25	1,2
VIP1P0103	1	S	B		10	0,015	<0.25	<0.25	2,9
VIP1P0103	3	P	B		11	<0,010	<0.25	<0.25	1,4
VIM1T0017	1	S	CA		23	<0,010	<0.25	<0.25	8,4
VIM1T0017	3	P	CA		20	<0,010	<0.25	<0.25	4,7
VI04P0051	1	S	CG		50	<0,005	0,38	<0.25	14,0
VI04T0469	1	S	CG		30	<0,005	<0.25	<0.25	14,9
VIP1P0153	1	S	CG		38	<0,010	<0.25	<0.25	14,8
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	37	<0,010	<0.25	<0.25	8,7
VI02P0005	1	S	LB		56	<0,010	0,63	<0.25	15,1
VI02P0005	3	P	LB		74	<0,010	<0.25	<0.25	14,1
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	48	<0,010	<0.25	<0.25	11,3
VI02P0034	1	S	LB		67	<0,010	0,42	<0.25	10,0
VI02P0034	3	P	LB		65	0,015	<0.25	<0.25	8,1
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	44	<0,005	0,36	<0.25	18,7
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	5,8	<0,005	<0.25	<0.25	2,5
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	8,9	<0,005	<0.25	<0.25	2,1
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	4,9	<0,010	<0.25	<0.25	1,5
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	11	<0,010	<0.25	<0.25	4,6
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	11	<0,010	<0.25	<0.25	3,4
RO02P0154	1	S	O		19	<0,010	<0.25	<0.25	7,0
RO02P0154	3	P	O		20	0,011	<0.25	<0.25	5,8
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	13	<0,010	<0.25	0,27	2,3
MP01T0569	1	S	RA		4,7	0,018	<0.25	<0.25	1,8
MP01T0569	3	P	RA		14	<0,010	<0.25	<0.25	6,0
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	17	<0,010	<0.25	<0.25	3,4
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	17	<0,010	<0.25	n. det.	1,3
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	22	<0,010	<0.25	<0.25	2,4
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	24	<0,010	<0.25	<0.25	7,9
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	8,4	0,011	0,25	<0.25	3,7
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	9,0	<0,005	<0.25	<0.25	3,3
RV07P0019	2	S	SA		23	0,11	0,57	<0.25	6,3
RV07P0019	6	P	SA		32	<0,010	<0.25	<0.25	4,0
RVP1P0032	2	S	SA		16	<0,010	<0.25	<0.25	8,1
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	44	0,012	4,8	6,8	17,6
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	19	<0,010	<0.25	<0.25	12,4

CROMO

Nonostante siano presenti alcuni campioni con concentrazioni molto elevate (fino a qualche centinaio di mg/kg) sia per cause naturali (basalti) che per contaminazione (VI04P0051, VI04T0469), la disponibilità in **acqua** risulta sempre bassa. Solo 18 campioni hanno concentrazione superiore al limite di rilevabilità ma con percentuali di disponibilità inferiori a 0,1%; fanno eccezione 2 campioni, entrambi su suoli organici a pH acido, con concentrazione nell'estratto superiore ai limiti della tabella 2 del D.Lgs. 152/2006 relativa alle acque sotterranee dei siti contaminat (50 µg/l); si segnala che ben 5 dei 6 campioni organici analizzati hanno una concentrazione in acqua rilevabile.

In **NH_4NO_3** e **DTPA** tutti i campioni hanno concentrazione inferiore al limite di rilevabilità (0,25 mg/kg che corrispondente a circa lo 0,5% del contenuto totale medio).

La percentuale di cromo disponibile in **HNO_3** è compresa tra 1,5 e 25%; 17 campioni hanno concentrazione inferiore al limite di rilevabilità (2,5 mg/kg corrispondente a circa il 2% della dotazione totale). Non è chiaro quale sia il fattore che influisce sulla disponibilità del cromo anche se, come per altri metalli, il contenuto in sostanza organica e la contaminazione antropica (anche se non in cromo) sembrano influire. L'estratto in acido nitrico diluito sembra funzionare come indice di contaminazione antropica, in particolare quando i valori sono superiori al 10%; va tenuto presente però che anche il contenuto in sostanza organica può influire notevolmente (figura Cr.1).

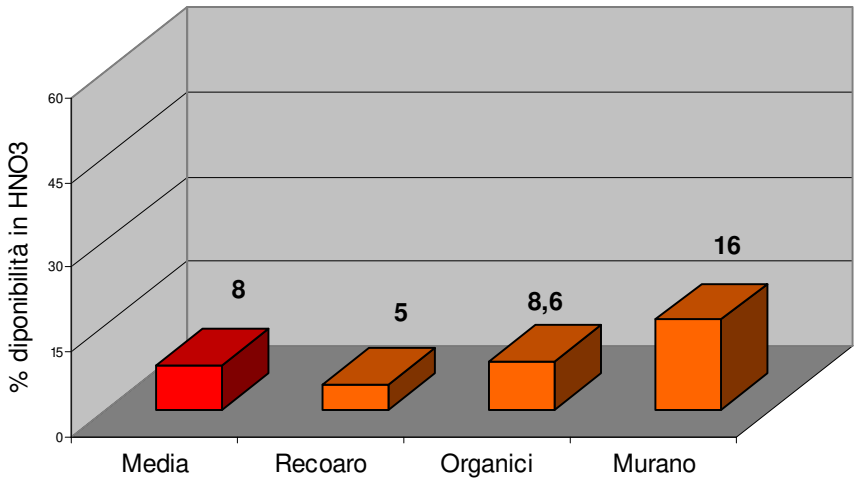


*Figura Cr.1 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del cromo in **acido nitrico diluito** in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica.*

Tabella Cr. Cromo: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**Cr tot** *mg/kg*	**Cr H20** *mg/kg*	**Cr DTPA** *mg/kg*	**Cr NH4** *mg/kg*	**Cr HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		58	<0,010	<0,50	<0,50	5
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	22	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
VR10P0018	3	P	A		39	<0,010	<0,50	<0,50	2,7
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	86	0,06	<0,50	<0,50	4,5
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	148	0,78	<0,50	<0,50	9,4
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	90	0,06	n. det.	n. det.	4,9
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	32	4,52	n. det.	n. det.	8,1
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	52	<0,010	<0,50	<0,50	4,4
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	54	0,039	<0,50	<0,50	<2.5
BSL1P0052	1	S	B		22	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
BSL1P0052	5	P	B		20	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
MP01T0402	1	S	B		40	<0,005	<0,50	<0,50	<2.5
MP01T0402	3	P	B		26	0,006	<0,50	<0,50	<2.5
VIP1P0103	1	S	B		27	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
VIP1P0103	3	P	B		23	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
VIM1T0017	1	S	CA		64	<0,010	<0,50	<0,50	3,4
VIM1T0017	3	P	CA		59	<0,010	<0,50	<0,50	3,7
VI04P0051	1	S	CG		510	0,095	<0,50	<0,50	43
VI04T0469	1	S	CG		2220	0,022	<0,50	<0,50	546
VIP1P0153	1	S	CG		180	<0,010	<0,50	<0,50	7
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	160	<0,010	<0,50	<0,50	7,9
VI02P0005	1	S	LB		275	<0,010	<0,50	<0,50	9,8
VI02P0005	3	P	LB		359	<0,050	<0,50	<0,50	16,5
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	132	<0,010	<0,50	<0,50	5,5
VI02P0034	1	S	LB		473	<0,010	<0,50	<0,50	6,6
VI02P0034	3	P	LB		471	<0,010	<0,50	<0,50	7,2
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	157	0,008	<0,50	<0,50	4,9
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	22	<0,005	<0,50	<0,50	5,7
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	30	<0,005	<0,50	<0,50	4,4
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	16	0,015	<0,50	<0,50	<2.5
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	35	0,016	<0,50	<0,50	7
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	44	0,026	<0,50	<0,50	6
RO02P0154	1	S	O		139	<0,010	<0,50	<0,50	8,8
RO02P0154	3	P	O		172	0,56	<0,50	<0,50	9,6
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	30	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
MP01T0569	1	S	RA		136	0,029	<0,50	<0,50	8,7
MP01T0569	3	P	RA		428	<0,010	<0,50	<0,50	23
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	64	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	70	0,023	<0,50	n. det.	<2.5
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	60	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	39	<0,010	<0,50	<0,50	2,6
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	73	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	34	<0,005	<0,50	<0,50	<2.5
RV07P0019	2	S	SA		61	0,016	<0,50	<0,50	<2.5
RV07P0019	6	P	SA		73	<0,010	<0,50	<0,50	2,7
RVP1P0032	2	S	SA		130	0,021	<0,50	<0,50	12,4
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	110	0,040	<0,50	<0,50	<2.5
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	55	<0,010	<0,50	<0,50	2,6

MERCURIO

Tabella Hg. Mercurio: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**Hg tot** *mg/kg*	**Hg H20** *mg/kg*	**Hg DTPA** *mg/kg*	**Hg NH4** *mg/kg*	**Hg HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		0,06	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
VR10P0018	3	P	A		<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	0,11	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	0,07	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	<1,0	<0,001	n. det.	n. det.	<0,50
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	<1,0	<0,001	n. det.	n. det.	<0,50
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
BSL1P0052	1	S	B		0,196	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
BSL1P0052	5	P	B		<0,05	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0402	1	S	B		0,06	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0402	3	P	B		0,03	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
VIP1P0103	1	S	B		<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
VIP1P0103	3	P	B		<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
VIM1T0017	1	S	CA		0,16	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VIM1T0017	3	P	CA		0,05	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VI04P0051	1	S	CG		0,08	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
VI04T0469	1	S	CG		0,43	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
VIP1P0153	1	S	CG		<0,05	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	<0,05	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0005	1	S	LB		0,08	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0005	3	P	LB		<0,05	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	<0,05	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0034	1	S	LB		<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
VI02P0034	3	P	LB		<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	0,26	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	12	0,011	<0,50	<0,50	<0,50
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	23	0,006	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	5	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	3,1	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	4,2	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
RO02P0154	1	S	O		0,05	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
RO02P0154	3	P	O		0,08	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	1,14	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
MP01T0569	1	S	RA		0,13	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0569	3	P	RA		0,14	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	2,6	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	4,4	0,002	<0,50	0,002	<0,50
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	1,68	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	1,21	<0,001	<0,50	0,001	<0,50
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	<1,0	<0,001	<0,50	<0,001	<0,50
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	0,05	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
RV07P0019	2	S	SA		0,264	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
RV07P0019	6	P	SA		0,29	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
RVP1P0032	2	S	SA		0,45	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	0,09	<0,001	<0,50	<0,50	<0,50

Con la totalità degli estraenti (acqua, DTPA, NO_3NH_4 e HNO_3) tutti i campioni hanno concentrazione inferiore ai limiti di quantificazione che sono però molto alti (acqua esclusa) rispetto alle concentrazioni totali presenti (anche 100% della concentrazione media totale).

Fanno eccezione due campioni di Murano (12 e 23 mg/kg di Hg totale) con concentrazioni nell'estratto in **acqua** di 0,011 e 0,006 mg/kg (1,1 e 0,55 µg/l in acqua con limite di 1 µg/l per le acque sotterranee) e disponibilità inferiore allo 0,001%.

Anche per quei pochi campioni che presentano concentrazioni totali elevate (Murano e Recoaro), sia naturali che antropici, con valori totali compresi tra 2 e 5 mg/kg, gli estraenti utilizzati non sembrano in grado di mobilizzare l'elemento.

NICHEL

Nei campioni analizzati non sono presenti campioni con apporti antropici di nichel e, anche quando presente in concentrazioni elevate, il metallo è sempre di origine naturale.

Nell'estratto in **acqua** il nichel risulta rilevabile in tutti i campioni ma con percentuali, rispetto al contenuto totale, molto basse, in genere inferiori allo 0,2% (mediana 0,05%) anche in campioni con concentrazioni elevate. Fanno eccezione i campioni organici a reazione acida dove in alcuni casi la frazione disponibile è superiore al 10% (figura Ni.1) ma con una variabilità all'interno del lotto molto elevata che va da 0,15% a 49,5%.

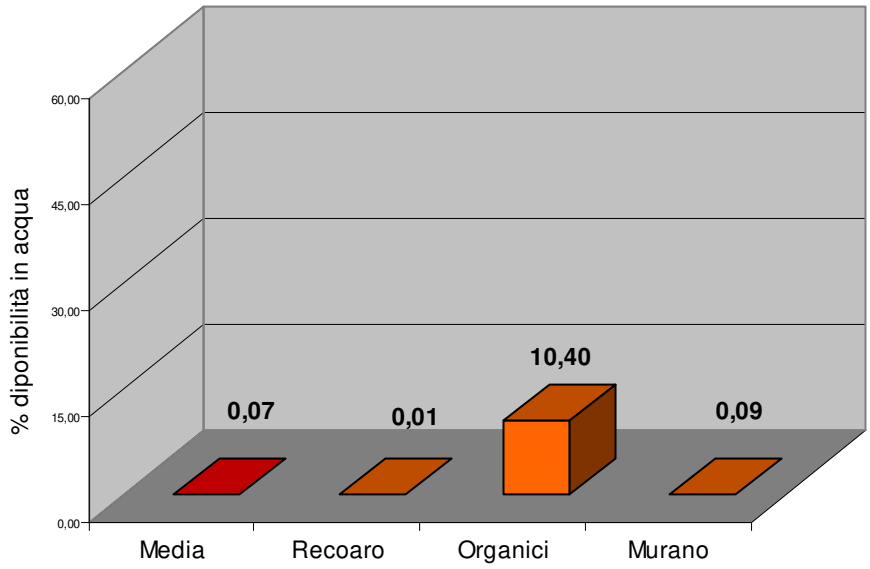


*Figura Ni.1 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del nichel in **acqua** in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica. La media è calcolata escludendo i 5 campioni ricchi in sostanza organica.*

Nell'estratto in **NO_3NH_4** si hanno concentrazioni rilevabili solo in 11 campioni. Disponibilità elevata nel campione organico dell'Adige (13%); non sembra esserci una relazione diretta con il contenuto totale. Si segnalano 4 campioni con concentrazione superiore a 1,5 mg/kg, valore di riferimento in Germania; di questi 2 sono campioni ricchi in sostanza organica e con concentrazione totale relativamente bassa mentre per i restanti 2 campioni non è chiaro quale sia la causa di questa elevata disponibilità.

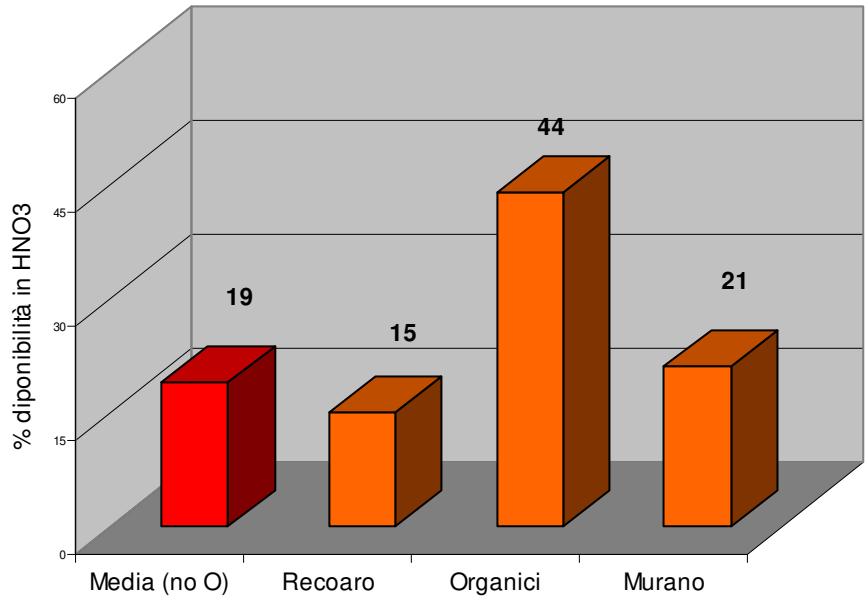


*Figura Ni.2 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del nichel in **acido nitrico diluito** in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica.*

Tabella Ni. Nichel: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**Ni tot** *mg/kg*	**Ni H20** *mg/kg*	**Ni DTPA** *mg/kg*	**Ni NH4** *mg/kg*	**Ni HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		51,9	0,015	<0,50	<0,50	7,1
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	14	<0,010	<0,50	<0,50	3,1
VR10P0018	3	P	A		36	0,034	1,3	<0,50	9,4
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	81,2	0,52	3,4	1,57	28
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	118	12,82	6,5	16	42
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	58	0,34	n. det.	n. det.	23
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	107	53	n. det.	n. det.	95
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	40	0,057	1,6	<0,50	7,9
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	55	0,3	1,9	<0,50	28
BSL1P0052	1	S	B		17,5	0,020	<0,50	<0,50	<2.0
BSL1P0052	5	P	B		30,8	<0,010	<0,50	<0,50	3,1
MP01T0402	1	S	B		25	0,007	<0,50	<0,50	2,0
MP01T0402	3	P	B		16	0,012	<0,50	<0,50	<2.0
VIP1P0103	1	S	B		17	0,033	<0,50	<0,50	<2.0
VIP1P0103	3	P	B		21	<0,010	<0,50	<0,50	2,1
VIM1T0017	1	S	CA		44,4	0,011	<0,50	<0,50	3,4
VIM1T0017	3	P	CA		40,4	<0,010	<0,50	<0,50	2,3
VI04P0051	1	S	CG		140	0,049	<0,50	2,6	18
VI04T0469	1	S	CG		100	0,046	<0,50	1,98	23
VIP1P0153	1	S	CG		140	0,12	3,1	<0,50	28
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	130	0,014	0,63	<0,50	22
VI02P0005	1	S	LB		199	0,045	2,4	<0,50	29
VI02P0005	3	P	LB		233	0,075	2,3	<0,50	40
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	133	0,12	3,4	0,71	34
VI02P0034	1	S	LB		355	0,15	3,6	0,75	26
VI02P0034	3	P	LB		357	0,033	2,3	<0,50	25
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	95	<0,005	<0,50	1,29	13,5
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	17	0,028	<0,50	0,71	5,0
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	24	0,024	<0,50	0,62	3,8
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	11,5	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	31	0,023	0,97	<0,50	8,6
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	40	0,026	1,27	<0,50	10
RO02P0154	1	S	O		112	0,052	1,28	<0,50	23
RO02P0154	3	P	O		126	0,41	6,1	<0,50	26
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	52	0,064	2,1	0,75	24
MP01T0569	1	S	RA		22	0,037	<0,50	<0,50	3,7
MP01T0569	3	P	RA		67	<0,010	<0,50	<0,50	4,8
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	62	0,011	0,53	<0,50	6,8
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	84	<0,010	<0,50	n. det.	12,5
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	58	<0,010	<0,50	<0,50	5,8
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	58	0,011	3,6	<0,50	13,3
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	42	0,069	1,4	<0,50	8,1
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	27	0,015	<0,50	<0,50	3,0
RV07P0019	2	S	SA		63,2	0,081	0,94	<0,50	3,1
RV07P0019	6	P	SA		117	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
RVP1P0032	2	S	SA		39,4	0,011	0,5	<0,50	5
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	110	0,13	1,3	1,22	2,9
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	69	0,027	1,26	<0,50	13,9

Nell'estratto in **DTPA** circa la metà dei campioni presenta concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità (0,50 mg/kg, corrispondente a poco meno dell'uno percento del contenuto medio totale) ;questa soluzione si dimostra in alcuni casi efficace nell'estrazione del nichel con recuperi compresi tra 0,5 e 5% ma al momento attuale non è chiara una relazione diretta con il contenuto totale. Come per l'estratto in acqua anche per il DTPA la presenza di sostanza organica sembra aumentare la disponibilità del metallo.
In **HNO_3** diluito (figura Ni.2) il nichel mostra una disponibilità tra il 5 e 25% con una discreta correlazione con ill contenuto totale (R^2=0,43); disponibilità nettamente superiori si osservano solo nei suoli ricchi in sostanza organica (tra 30 e 80%).

PIOMBO

Nell'estratto in **acqua** il piombo è stato rilevato in circa la metà dei campioni ma con percentuale di disponibilità rispetto al contenuto totale estremamente basse (media 0,25% ma mediana 0,009%, Fig. Pb.1), anche in campioni con concentrazioni molto elevate sia di origine naturale (Recoaro) che antropica (Murano). L'estrazione in acqua, nonostante i valori assoluti molto bassi, evidenzia l'origine antropica del metallo con valori sempre superiori alle CSC per le acque sotterranee e media della disponibilità pari a 0,19%. Oltre ai campioni contaminati solo i campioni organici presentano valori elevati (media disponibilità in acqua pari a 1,9%) ma estremamente variabili da campione a campione.

Nell'estratto in **NO_3NH_4** si sono riscontrati valori sempre inferiori al limite di rilevabilità tranne in due campioni: uno superiore al limite di attenzione tedesco (1,5 vs. 0,1 mg/kg) raccolto in Prealpi (190 mg/kg di contenuto totale) e soggetto a probabile deposizione atmosferica su uno spessore di suolo ridotto e un campione estremamente contaminato raccolto nel bellunese (17.800 mg/kg di piombo totale).

Il **DTPA** si dimostra efficace nell'estrazione del piombo con una disponibilità in genere compresa tra 1 e 20% e con i campioni contaminati che in genere mostrano una disponibilità superiore al 10%; ci sono alcuni campioni non contaminati e con contenuto totale nella norma che mostrano comunque disponibilità elevate (tra 15 e 20%); solo 8 campioni hanno concentrazione inferiore al limite di rilevabilità e in generale si osserva una forte correlazione con il contenuto totale (R=0,89).

Studi eseguiti in Emilia Romagna su suoli agricoli evidenziano estrazioni in DTPA e ammonio superiori al 30%, valori nettamente superiori a quelli riscontrati in Veneto.

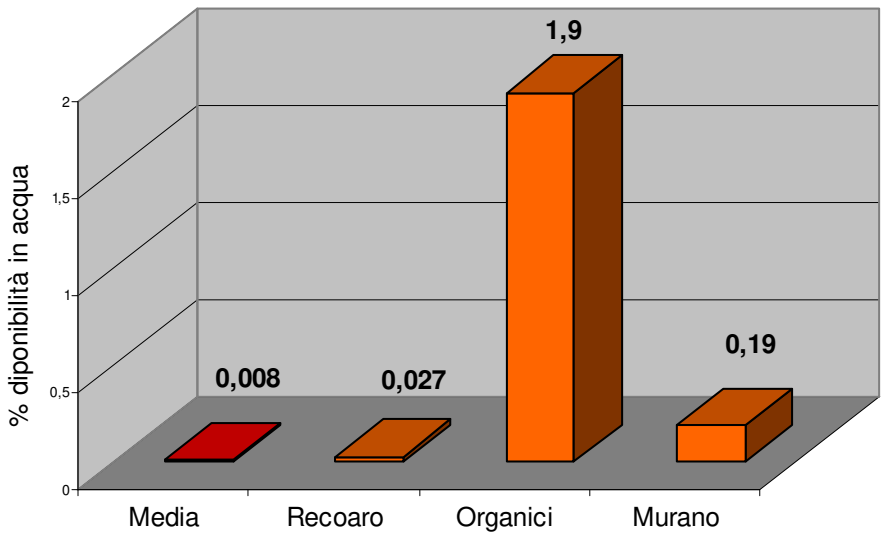


*Figura Pb.1 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del piombo in **acqua** in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica. La media è calcolata escludendo i 5 campioni ricchi in sostanza organica.*

Tabella Pb. Piombo: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**Pb tot** *mg/kg*	**Pb H20** *mg/kg*	**Pb DTPA** *mg/kg*	**Pb NH4** *mg/kg*	**Pb HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		36	<0,010	3,8	<0,50	20
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	29	<0,010	2,6	<0,50	23
VR10P0018	3	P	A		46	<0,010	2,7	<0,50	20
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	35	0,012	<0,50	<0,50	14,8
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	12	0,60	<0,50	<0,50	8,1
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	44	<0,050	n. det.	n. det.	20
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	10	0,62	n. det.	n. det.	3,2
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	552	<0,010	149	<0,50	198
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	53	0,044	<0,50	<0,50	22
BSL1P0052	1	S	B		34	0,017	2,5	<0,50	12,8
BSL1P0052	5	P	B		30	<0,010	0,67	<0,50	3,2
MP01T0402	1	S	B		34	<0,005	3,8	<0,50	19,5
MP01T0402	3	P	B		13	<0,005	<0,50	<0,50	<2.5
VIP1P0103	1	S	B		47	<0,010	5,4	<0,50	22
VIP1P0103	3	P	B		36	<0,010	1,5	<0,50	12
VIM1T0017	1	S	CA		51	<0,010	2,2	<0,50	17,4
VIM1T0017	3	P	CA		37	<0,010	<0,50	<0,50	6
VI04P0051	1	S	CG		22	0,006	0,95	<0,50	6,9
VI04T0469	1	S	CG		32	0,006	2,9	<0,50	16
VIP1P0153	1	S	CG		18	<0,010	2,3	<0,50	10,6
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	8	<0,010	<0,50	<0,50	2,8
VI02P0005	1	S	LB		13	<0,010	0,78	<0,50	6,1
VI02P0005	3	P	LB		3	<0,010	<0,50	<0,50	<2.0
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	13	<0,010	1,11	<0,50	7,2
VI02P0034	1	S	LB		14	<0,010	1,2	<0,50	5,2
VI02P0034	3	P	LB		3	<0,010	<0,50	<0,50	<2.5
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	35	0,006	2,6	<0,50	18,5
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	1200	0,12	183	<0,50	1032
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	1000	0,08	133	<0,50	846
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	1140	0,24	140	<0,50	574
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	2650	0,37	323	<0,50	2630
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	2960	0,15	231	<0,50	3130
RO02P0154	1	S	O		20	<0,010	2,2	<0,50	12,5
RO02P0154	3	P	O		18	<0,010	1,72	<0,50	10,6
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	17800	8,14	750	126	12200
MP01T0569	1	S	RA		18,9	<0,010	1,59	<0,50	7
MP01T0569	3	P	RA		29	<0,010	0,79	<0,50	8,8
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	378	0,028	22	<0,50	123
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	490	<0,010	14,8	n. det.	114
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	413	<0,010	25	<0,50	105
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	1760	0,078	160	<0,50	821
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	20	<0,010	2,3	<0,50	12
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	13	<0,005	1,99	<0,50	7,5
RV07P0019	2	S	SA		126	0,16	24	<0,50	79
RV07P0019	6	P	SA		67	<0,010	2,1	<0,50	20
RVP1P0032	2	S	SA		68	<0,010	4,2	<0,50	30
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	190	0,058	3,8	1,5	58
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	28	<0,010	1,52	<0,50	20

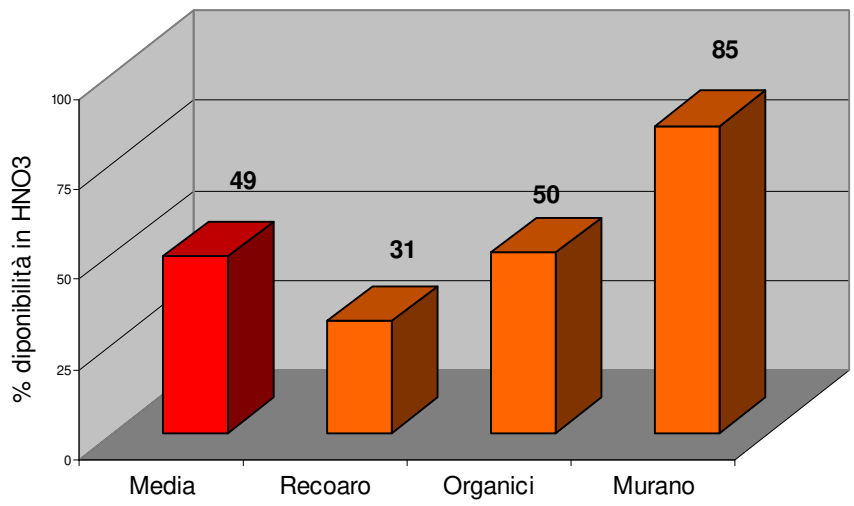


*Figura Pb.2 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del piombo in **acido nitrico diluito** in campioni di suolo di diversa origine e con diverso contenuto di sostanza organica.*

In **HNO_3** diluito (figura Pb.2) si osserva una disponibilità elevata con un valore medio intorno al 50% e con valori intorno all'80%, nei campioni contaminati di Murano come avviene per altri metalli (Sb, As, V, Zn); questa estrazione sembra ben discriminare l'origine antropica del metallo. Valori nettamente inferiori alla media invece si osservano nei campioni raccolti a Recoaro nonostante le concentrazioni estremamente elevate di metallo totale. La capacità di estrazione dell'acido nitrico è molto alta in tutto il data-set e infatti esiste un forte legame con il contenuto totale (R=0,98).

RAME

In **acqua** il rame è stato rilevato in quasi tutti i campioni ma con percentuali basse rispetto al contenuto totale, con una media pari a 0,50% (valore medio di 0,65 µg/l nella soluzione acquosa) e valori compresi tra (0,01-0,9%) anche in campioni con concentrazioni totali elevate. Non sembra esserci una maggior disponibilità (percentuale) nei campioni contaminati rispetto a quelli non contaminati.

Nei campioni su vigneto, dove questo metallo è presente in concentrazioni elevate a causa dei trattamenti antiparassitari, la disponibilità in acqua non risulta superiore ai restanti campioni, con una percentuale media dello 0,31%.

L'estrazione in acqua può portare a valori nell'eluato superiori ai limiti per il recupero in impianti per il trattamento di inerti (50 µg/l), sia in campioni con contenuti di rame normali sia in campioni con elevate concentrazioni di origine antropica (Murano e vigneti); la concentrazione nell'estratto acquoso non supera mai il limite per le acque sotterranee nei siti contaminati (1000 µg/l).

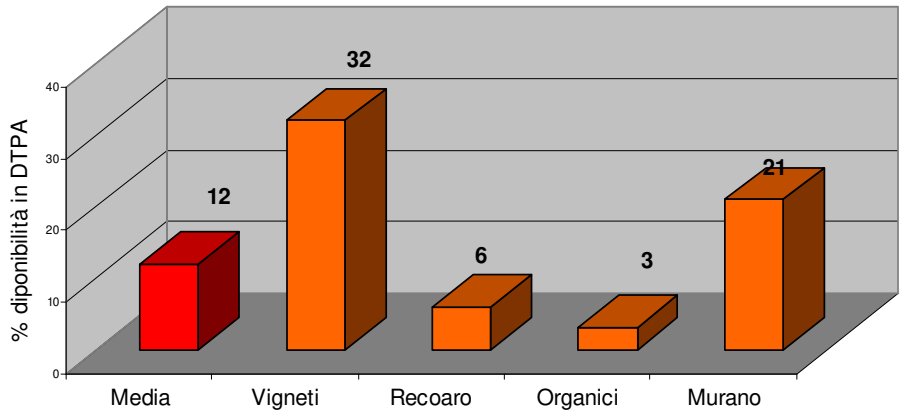


*Figura Cu.1 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del rame in **DTPA** in campioni di suolo di diversa origine.*

Nell'estratto in **NO_3NH_4** il rame è rilevabile in soli 13 campioni (limite di rilevabilità, pari a 0,50 mg/kg, corrispondente a meno del 1% del contenuto medio). Dei 6 campioni raccolti su vigneto 4 mostrano concentrazioni rilevabili e superiori alla soglia di attenzione tedesca (1 mg/kg). A Murano la situazione è simile: in tutti i campioni il rame risulta rilevabile e in 2 campioni ha concentrazione superiore alla soglia di attenzione tedesca. In questi campioni la percentuale disponibile si aggira intorno allo 0,8%.

Il **DTPA** si conferma un estraente particolarmente efficace per il rame. La disponibilità (figura Cu.1) si aggira intorno al 12% ma valori superiori si riscontrano nei campioni raccolti su vigneti (disponibilità al 32%) e con rame di origine antropica (Murano, disponibilità 21%). Di conseguenza sembra essere un'ottimo estraente per discriminare l'origine del metallo nel suolo; a tal proposito si veda il valore del rame disponibile nei campioni raccolti a Recoaro (0,5-2 % del totale) con contenuto totale elevato ma di origine naturale. Tale estratto sembra poco sensibile anche alla presenza di sostanza organica che aumenta sensibilmente la disponibilità dei metalli in diversi estratti.

Tabella Cu. Rame: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**Cu tot** *mg/kg*	**Cu H20** *mg/kg*	**Cu DTPA** *mg/kg*	**Cu NH4** *mg/kg*	**Cu HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		50	0,13	4	<0,50	22
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	361	1,44	101	9,3	356
VR10P0018	3	P	A		34	0,18	6,3	<0,50	20
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	47	0,15	<0,50	<0,50	13,3
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	54	0,42	0,51	<0,50	26
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	52	0,16	n. det.	n. det.	18
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	29	2,95	n. det.	n. det.	15
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	34	0,17	3,7	<0,50	18
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	81	0,15	<0,50	<0,50	29
BSL1P0052	1	S	B		72	0,61	18,2	<0,50	45
BSL1P0052	5	P	B		26	0,024	<0,50	<0,50	4,3
MP01T0402	1	S	B		47	0,12	7,0	<0,50	27
MP01T0402	3	P	B		17	0,06	<0,50	<0,50	<2.5
VIP1P0103	1	S	B		32	0,3	5,137	<0,50	13
VIP1P0103	3	P	B		31	0,019	<0,50	<0,50	4,8
VIM1T0017	1	S	CA		40	0,087	2,6	<0,50	11,6
VIM1T0017	3	P	CA		29	2,5	0,53	<0,50	6,3
VI04P0051	1	S	CG		65	0,16	6,7	<0,50	27
VI04T0469	1	S	CG		60	0,13	7,7	<0,50	30
VIP1P0153	1	S	CG		36	0,14	3,1	<0,50	14,3
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	34	0,058	1,24	<0,50	11,4
VI02P0005	1	S	LB		99	0,12	10,8	<0,50	44
VI02P0005	3	P	LB		59	0,066	2,2	<0,50	12,6
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	315	0,93	75	<0,50	176
VI02P0034	1	S	LB		220	0,87	48	<0,50	127
VI02P0034	3	P	LB		75	0,29	2,267	<0,50	13
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	431	0,023	96	<0,50	278
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	450	1,97	184	8,5	648
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	860	1,69	126	4,9	458
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	120	0,47	18,9	0,59	38
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	152	0,49	27	0,68	126
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	194	0,51	38	0,87	134
RO02P0154	1	S	O		48	0,13	4	<0,50	17,9
RO02P0154	3	P	O		46	0,39	8,5	<0,50	25
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	3000	7,07	327	33	2120
MP01T0569	1	S	RA		63	0,29	5,2	<0,50	13,7
MP01T0569	3	P	RA		20	0,016	<0,50	<0,50	2,5
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	126	0,076	9,8	0,35	33
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	156	0,010	2,3	0,21	31
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	80	0,01	4,8	<0,50	22
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	49	0,01	3,6	0,28	15,5
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	840	4,48	259	4,2	555
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	622	2,14	323	6,9	794
RV07P0019	2	S	SA		44	0,17	3,3	<0,50	10,6
RV07P0019	6	P	SA		60	0,023	<0,50	<0,50	2,6
RVP1P0032	2	S	SA		35	0,38	1,1	<0,50	4,3
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	57	0,11	1,13	<0,50	3,8
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	430	1,28	150	2,4	347

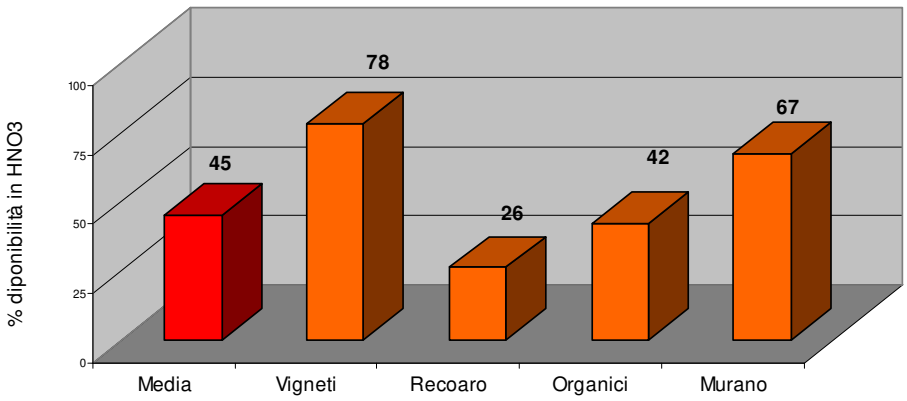


*Figura Cu.2 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del rame in **acido nitrico diluito** in campioni di suolo di diversa origine.*

In **HNO_3** diluito (figura Cu.2) la disponibilità media è molto alta, intorno al 45%, con valori che arrivano al 100%; in generale valori superiori al 60% sono indicativi di contaminazioni antropiche, infatti i campioni raccolti su vigneti, dove il rame è usato in funzione antiparassitaria, hanno una disponibilità media del 78% mentre i campioni raccolti a Murano presentano valori medi intorno al 65%. Campioni non contaminati che hanno però concentrazioni molto elevate mostrano disponibilità inferiori, intorno al 30% (range 5-50%). La capacità di estrazione dell'acido nitrico è molto alta in tutto il dataset e infatti esiste un forte legame con il contenuto totale (R=0,95).

SELENIO

Tabella Se. Selenio: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	N	S/P	Unità	Sottounità	Se tot. *mg/kg*	Se H20 *mg/kg*	Se DTPA *mg/kg*	Se NH4 *mg/kg*	Se HN03 *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		n. det.	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	<3,0	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VR10P0018	3	P	A		0,36	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	n. det.	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	n. det.	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	<3,0	<0,050	n. det.	n. det.	<1,0
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	<3,0	<0,050	n. det.	n. det.	<1,0
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	<3,0	<0,050	1,026	<1,0	<1,0
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	<3,0	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
BSL1P0052	1	S	B		n. det.	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
BSL1P0052	5	P	B		n. det.	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0402	1	S	B		0,10	<0,005	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0402	3	P	B		0,10	<0,005	<1,0	<1,0	<1,0
VIP1P0103	1	S	B		0,23	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VIP1P0103	3	P	B		0,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VIM1T0017	1	S	CA		0,42	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VIM1T0017	3	P	CA		0,34	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VI04P0051	1	S	CG		0,34	0,005	<1,0	<1,0	<1,0
VI04T0469	1	S	CG		0,33	<0,005	<1,0	<1,0	<1,0
VIP1P0153	1	S	CG		0,21	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	0,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VI02P0005	1	S	LB		0,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VI02P0005	3	P	LB		0,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	0,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VI02P0034	1	S	LB		0,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VI02P0034	3	P	LB		0,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	0,55	<0,005	<1,0	<1,0	<1,0
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	0,61	0,015	<1,0	<1,0	<1,0
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	1,90	0,008	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	4,30	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	3,00	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	2,00	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
RO02P0154	1	S	O		0,45	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
RO02P0154	3	P	O		0,72	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	<0,20	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0569	1	S	RA		0,36	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0569	3	P	RA		0,41	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	0,91	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	0,91	<0,050	<1,0	n. det.	<1,0
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	1,23	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	2,10	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	0,37	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	0,10	<0,005	<1,0	<1,0	<1,0
RV07P0019	2	S	SA		n. det.	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
RV07P0019	6	P	SA		n. det.	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
RVP1P0032	2	S	SA		1,31	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	n. det	<0,005	<1,0	<1,0	<1,0
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	0,40	<0,050	<1,0	<1,0	<1,0

Nei campioni analizzati non sono presenti campioni con concentrazioni elevate di selenio e non sono disponibili campioni con contaminazione per questo metallo.

Nell'estratto in acqua solo 4 campioni hanno concentrazione maggiore del limite di rilevabilità e in questi la disponibilità rimane comunque bassa (circa 1-2% di disponibile) e le concentrazioni nella soluzione sono molto basse anche se confrontate con i limiti della tabella 2 del D.Lgs. 152/2006.

Negli estratti con **DTPA**, **NO_3NH_4** e **HNO_3** non è mai stato rilevato, anche per l'alto valore dei limiti di rilevabilità che può corrispondere anche al 100% del contenuto medio totale.

STAGNO

Tabella Sn. Stagno: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	N	S/P	Unità	Sottounità	Sn tot. *mg/kg*	Sn H20 *mg/kg*	Sn DTPA *mg/kg*	Sn NH4 *mg/kg*	Sn HN03 *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A			<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	1,8	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VR10P0018	3	P	A		1,1	0,024	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	2,1	<0,010	n. det.	n. det.	<1,0
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	<1,0	<0,010	n. det.	n. det.	<1,0
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	4,1	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	2,1	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BSL1P0052	1	S	B		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BSL1P0052	5	P	B		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0402	1	S	B		3,3	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0402	3	P	B		2,5	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0103	1	S	B		2,4	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0103	3	P	B		1,6	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VIM1T0017	1	S	CA		3,8	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VIM1T0017	3	P	CA		3,5	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI04P0051	1	S	CG		2,1	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
VI04T0469	1	S	CG		4,4	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0153	1	S	CG		2,1	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	2,2	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0005	1	S	LB		3,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0005	3	P	LB		2,3	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	1,6	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0034	1	S	LB		<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI02P0034	3	P	LB		<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	4,6	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	51	0,006	<0,50	<0,50	4,6
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	120	<0,005	<0,50	<0,50	1,7
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	24	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	19	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	16	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RO02P0154	1	S	O		1,9	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RO02P0154	3	P	O		3,6	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	19	0,012	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0569	1	S	RA		1,3	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0569	3	P	RA		2,8	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	2,2	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	2,1	<0,010	<0,50	n. det.	<1,0
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	1,5	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	1,91	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	2,8	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	1,9	<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
RV07P0019	2	S	SA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RV07P0019	6	P	SA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RVP1P0032	2	S	SA		2,1	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.		<0,005	<0,50	<0,50	<1,0
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	1,5	<0,010	<0,50	<0,50	<1,0

Nei campioni analizzati sono presenti alcuni campioni con concentrazioni elevate in stagno, fino a 120 mg/kg, raccolti a Murano ma nonostante questo, nell'estratto in acqua, solo in 3 campioni il metallo è rilevabile, con una disponibilità, rispetto al contenuto totale, inferiori allo 0,001%.
Negli estratti in DTPA, NO_3NH_4 e HNO_3 non è mai rilevabile ma i limiti di rilevabilità, 0,50 mg/kg in DTPA e nitrato di ammonio e 1,0 mg/kg in acido nitrico diluito corrispondenti a circa il 15-30% del contenuto totale medio, sono relativamente elevati per definire delle correlazioni statisticamente significative.

TALLIO

Tabella Tl. Tallio: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	N	S/P	Unità	Sottounità	Tl tot. *mg/kg*	Tl H20 *mg/kg*	Tl DTPA *mg/kg*	Tl NH4 *mg/kg*	Tl HN03 *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VR10P0018	3	P	A		<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	<1,0	<0,010	n. det.	n. det.	<0,50
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	<1,0	0,064	n. det.	n. det.	<0,50
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
BSL1P0052	1	S	B		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
BSL1P0052	5	P	B		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0402	1	S	B		n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0402	3	P	B		n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
VIP1P0103	1	S	B		<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VIP1P0103	3	P	B		<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VIM1T0017	1	S	CA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VIM1T0017	3	P	CA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VI04P0051	1	S	CG		n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
VI04T0469	1	S	CG		n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
VIP1P0153	1	S	CG		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0005	1	S	LB		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0005	3	P	LB		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0034	1	S	LB		<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VI02P0034	3	P	LB		<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
RO02P0154	1	S	O		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
RO02P0154	3	P	O		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0569	1	S	RA		n. det.	<0,010	n. det.	n. det.	n. det.
MP01T0569	3	P	RA		n. det.	<0,010	n. det.	n. det.	n. det.
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	n. det.	0,010	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	n. det.	0,011	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	24	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	<1,0	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	<0,50
RV07P0019	2	S	SA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
RV07P0019	6	P	SA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
RVP1P0032	2	S	SA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	n. det.	<0,005	<0,50	<0,50	0,94
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<0,50

In acqua, DTPA, NO_3NH_4 e HNO_3 il tallio non è mai stato rilevato. Fanno eccezione un campione dell'area prealpina che presenta una concentrazione di 0,94 mg/kg di tallio nell'estratto in HNO3 diluito e un campione organico dell'Adige con una concentrazione di 0,064 mg/kg in soluzione acquosa ma con una concentrazione totale non rilevabile (inferiore a 1 mg/kg).

VANADIO

Nei campioni analizzati non sono presenti campioni con apporti antropici di vanadio e, anche quando presente in concentrazioni elevate, il metallo è sempre di origine naturale.

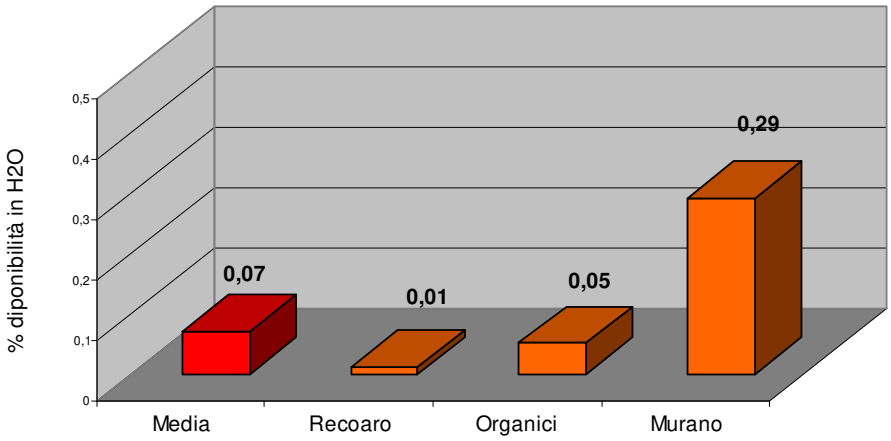


*Figura V.1 – Disponibilità media espressa in percentuale sul totale del vanadio in **acqua** in campioni di suolo di diversa origine.*

In quasi tutti i campioni il vanadio è stato rilevato con percentuali di disponibilità bassissime rispetto al contenuto totale, con una media pari allo 0,07% e valori compresi tra 0,003 e 0,3% anche in campioni con concentrazioni totali relativamente elevate. Si osserva una maggiore disponibilità (percentuale) nei campioni contaminati, anche se non arricchiti in vanadio, rispetto a quelli non contaminati.

L'unico campione che presenta una disponibilità molto elevata (36%) è un campione ricco in sostanza organica ma con contenuto in vanadio basso .

Negli estratti in **DTPA** e **NO_3NH_4** non è mai stato riscontrato considerando che il limite di rilevabilità (0,5 mg/kg) corrisponde a circa lo 0,5% del contenuto medio totale; è evidente però che la disponibilità in questi estratti è comunque bassa.

In **HNO_3** diluito la disponibilità media è intorno al 15% con valori che arrivano a oltre il 60%, in un campione ricco in sostanza ma con contenuto totale pari a 39 mg/kg; in generale valori superiori al 20-30% sono indicativi di contaminazioni antropiche, infatti i campioni raccolti a Murano hanno una disponibilità media del 31%. Valori elevati (disponibilità media del 35%) sono stati riscontrati anche nei campioni ricchi in sostanza organica . Campioni non contaminati ma con concentrazioni elevate di origine naturale (Recoaro) presentano disponibilità molto basse (<10%).

Tabella V. Vanadio: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**V tot.** *mg/kg*	**V H20** *mg/kg*	**V DTPA** *mg/kg*	**V NH4** *mg/kg*	**V HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		n. det.	<0.020	<0,50	<0,50	9,8
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	32	<0.076	<0,50	<0,50	5,2
VR10P0018	3	P	A		55	<0,010	<0,50	<0,50	4,2
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	n. det.	<0.036	<0,50	<0,50	13,9
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	n. det.	0,45	<0,50	<0,50	11,7
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	77	0,017	n. det.	n. det.	6,3
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	39	14,1	n. det.	n. det.	26
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	55	0,031	<0,50	<0,50	17
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	75	0,064	<0,50	<0,50	23
BSL1P0052	1	S	B		n. det.	0,024	<0,50	<0,50	2,8
BSL1P0052	5	P	B		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<2,5
MP01T0402	1	S	B		40	0,017	<0,50	<0,50	4,1
MP01T0402	3	P	B		29	0,016	<0,50	<0,50	<2,5
VIP1P0103	1	S	B		32	0,015	<0,50	<0,50	<2,5
VIP1P0103	3	P	B		27	<0,010	<0,50	<0,50	<2,5
VIM1T0017	1	S	CA		190	0,03	<0,50	<0,50	18,6
VIM1T0017	3	P	CA		210	0,060	<0,50	<0,50	15,4
VI04P0051	1	S	CG		150	<0,005	<0,50	<0,50	16,1
VI04T0469	1	S	CG		104	<0,005	<0,50	<0,50	23
VIP1P0153	1	S	CG		100	0,063	<0,50	<0,50	20
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	100	0,023	<0,50	<0,50	9,6
VI02P0005	1	S	LB		188	0,025	<0,50	<0,50	21
VI02P0005	3	P	LB		186	0,043	<0,50	<0,50	19,6
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	127	0,081	<0,50	<0,50	16,2
VI02P0034	1	S	LB		136	0,043	<0,50	<0,50	17,8
VI02P0034	3	P	LB		144	0,015	<0,50	<0,50	17,3
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	140	<0,005	<0,50	<0,50	23
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	26	0,038	<0,50	<0,50	10,4
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	36	0,017	<0,50	<0,50	8,3
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	24	0,18	<0,50	<0,50	<2,5
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	38	0,067	<0,50	<0,50	18,5
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	38	0,13	<0,50	<0,50	13,7
RO02P0154	1	S	O		92	0,010	<0,50	<0,50	6
RO02P0154	3	P	O		107	0,013	<0,50	<0,50	9,6
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	33	<0,010	<0,50	<0,50	2,8
MP01T0569	1	S	RA		122	0,075	<0,50	<0,50	20
MP01T0569	3	P	RA		394	0,021	<0,50	<0,50	26
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	147	0,019	<0,50	<0,50	7,5
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	184	0,019	<0,50	n. det.	6,5
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	157	0,011	<0,50	<0,50	5,3
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	280	0,020	<0,50	<0,50	6,8
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	54	0,047	<0,50	<0,50	5,3
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	40	<0,005	<0,50	<0,50	3,8
RV07P0019	2	S	SA		n. det.	0,021	<0,50	<0,50	4,7
RV07P0019	6	P	SA		n. det.	<0,010	<0,50	<0,50	<2,5
RVP1P0032	2	S	SA		84	<0.013	<0,50	<0,50	6
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	190	0,040	<0,50	<0,50	3,2
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	71	<0.019	<0,50	<0,50	5,9

ZINCO

Negli estratti in **acqua** lo Zinco è stato rilevato in circa la metà dei campioni ma con percentuali, rispetto al contenuto totale, molto basse (media 0,07%) anche in campioni contaminati. 2 campioni organici dell'Adige a reazione acida mostrano un contenuto significativo dell'estratto in acqua con una disponibilità elevata rispettivamente del 12 e del 44% a fronte di concentrazioni totali nella norma; anche gli altri 3 campioni organici, seppure con percentuali molto più basse, mostrano disponibilità maggiore rispetto ai valori medi. Nei campioni contaminati di Murano invece si osserva una disponibilità dello zinco in linea con i valori medi mentre nei suoli raccolti a Recoaro la disponibilità rimane estremamente bassa.

Nell'estratto in **NH_4NO_3** lo zinco non è mai rilevabile tranne in 6 campioni: due contaminati, 2 su vigneti, un campione ricco in sostanza organica e uno raccolto a Recoaro, quest'ultimo con un contenuto totale di 2550 mg/kg ma una disponibilità soltanto dell'1%. Tutti i valori rilevati sono superiori al trigger value della normativa tedesca (2 mg/kg), limite che coincide con il limite di rilevabilità.

Nell'estratto in **DTPA** solo 27 campioni su 48 mostrano concentrazioni rilevabili (il limite di rilevabilità è pari a 2 mg/kg, che corrisponde a circa l'1,5% del contenuto totale medio nei suoli del Veneto). L'origine antropica del metallo (come nel caso di Murano) determina disponibilità nettamente più alte (media 40%), anche se variabili tra i diversi campioni mentre il contenuto elevato di carbonio organico non sembra influire in maniera determinante.

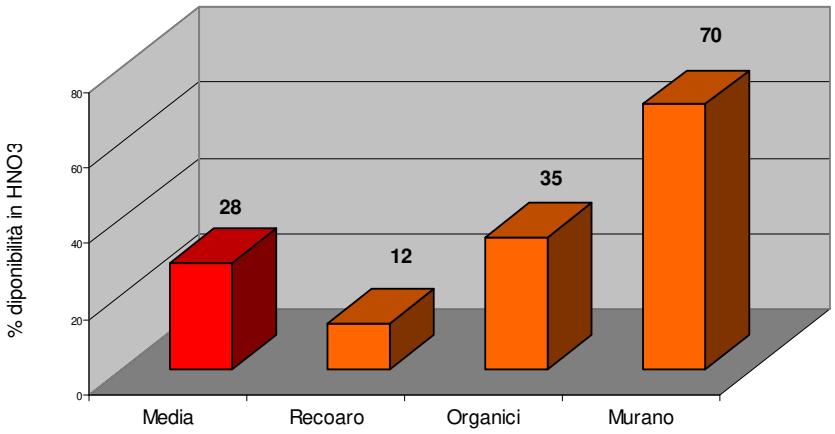


Figura Zn.1 – Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, dello zinco in acido nitrico diluito in campioni di suolo di diversa origine.

Nell'estratto in **HNO_3** diluito la disponibilità media è intorno al 28%; in generale valori superiori al 40-50% sono indicativi di contaminazioni antropiche, infatti i campioni raccolti a Murano hanno una disponibilità media del 70% (figura Zn.1). I campioni ricchi in sostanza organica mostrano invece una disponibilità nella media (35%). Campioni non contaminati ma con concentrazioni elevate di origine naturale (Recoaro) presentano disponibilità molto basse (<15%).

Come per altri metalli l'estratto in acido nitrico sembra utile per poter discriminare una contaminazione antropica.

Tabella Zn. Zinco: contenuto totale e disponibile in acqua, DTPA, nitrato di ammonio e acido nitrico diluito.

ID OSS	**N**	**S/P**	**Unità**	**Sottounità**	**Zn tot.** *mg/kg*	**Zn H20** *mg/kg*	**Zn DTPA** *mg/kg*	**Zn NH4** *mg/kg*	**Zn HN03** *mg/kg*
BSL2P0057	1	S	A		111	<0,050	<2.0	<2.0	20
VR08P0011	1	S	A	VIGNETO	128	<0,010	<2.0	2,8	72
VR10P0018	3	P	A		88	<0,010	<2.0	<2.0	23
BSL2P0025	1	S	A	ORGANICO	69	0,28	<2.0	<2.0	14,5
BSL2P0025	4	P	A	ORGANICO	93	11,3	5,5	16,7	30
BSL2P0027	1	S	A	ORGANICO	73	0,13	n. det.	n. det.	11
BSL2P0027	4	P	A	ORGANICO	51	22,4	n. det.	n. det.	46
BSL2P0046	1	S	B	ORGANICO	96	0,088	<2.0	<2.0	20
BSL2P0046	5	P	B	ORGANICO	111	0,33	<2.0	<2.0	33
BSL1P0052	1	S	B		124	0,071	1,81	<2.0	17,2
BSL1P0052	5	P	B		94	<0,050	<2.0	<2.0	22
MP01T0402	1	S	B		110	0,019	<2.0	<2.0	16,7
MP01T0402	3	P	B		53	0,14	<2.0	<2.0	<5.0
VIP1P0103	1	S	B		128	<0,010	<2.0	<2.0	13
VIP1P0103	3	P	B		155	<0,010	<2.0	<2.0	26
VIM1T0017	1	S	CA		100	0,055	<2.0	<2.0	11,5
VIM1T0017	3	P	CA		94	<0,050	<2.0	<2.0	5,8
VI04P0051	1	S	CG		130	0,046	2	<2.0	20
VI04T0469	1	S	CG		138	0,038	4,9	<2.0	43
VIP1P0153	1	S	CG		120	0,061	3	<2.0	30
VIP1P0153	3	P	CG	CONTAMIN.	100	<0,050	<2.0	<2.0	17,7
VI02P0005	1	S	LB		154	<0,050	2	<2.0	14,8
VI02P0005	3	P	LB		159	<0,050	<2.0	<2.0	9,7
VI02P0032	1	S	LB	VIGNETO	148	0,071	4,1	<2.0	31
VI02P0034	1	S	LB		114	0,051	<2.0	<2.0	11
VI02P0034	3	P	LB		110	<0,010	<2.0	<2.0	5,4
VI04P0076	1	S	LB	VIGNETO	173	0,049	8,9	<2.0	44
MP01A0303	nd	S	MURANO	MURANO	440	0,16	69	<2.0	492
MP01A0304	nd	S	MURANO	MURANO	520	0,15	60	<2.0	406
MP01T0317	1	S	MURANO	MURANO	182	0,068	22	<2.0	92
MP01T0321	1	S	MURANO	MURANO	271	0,097	16,3	<2.0	173
MP01T0321	2	P	MURANO	MURANO	386	0,077	32	<2.0	220
RO02P0154	1	S	O		104	<0,050	<2.0	<2.0	16,8
RO02P0154	3	P	O		115	<0,050	<2.0	<2.0	15,2
BL03A0100		S	P	CONTAMIN.	2770	4,8	92	196	1610
MP01T0569	1	S	RA		223	0,23	41	<2.0	165
MP01T0569	3	P	RA		157	<0,050	<2.0	<2.0	21
MP01T0207	1	S	RECOARO	RECOARO	1820	0,12	23	<2.0	147
MP01T0207	3	P	RECOARO	RECOARO	3570	<0,050	46	n. det.	799
MP01T0211	2	P	RECOARO	RECOARO	2550	0,091	<2.0	29	238
MP01T0214	1	S	RECOARO	RECOARO	1440	0,090	18,2	<2.0	127
TV05P0021	1	S	RR	VIGNETO	151	0,066	<2.0	13	60
MO01A0086	1	S	SA	VIGNETO	112	0,034	17	<2.0	45
RV07P0019	2	S	SA		245	0,39	7,6	<2.0	28
RV07P0019	6	P	SA		265	<0,050	<2.0	<2.0	<5.0
RVP1P0032	2	S	SA		260	<0,050	3	<2.0	27
RVC1P0002	2	S	SD	CONTAMIN.	220	0,35	4,5	5,5	12
TV06P0040	1	S	SD	VIGNETO	110	<0,050	4,7	<2.0	26

CONCLUSIONI

Il presente studio ha evidenziato una notevole variabilità in termini di disponibilità dei vari metalli in relazione alle diverse soluzioni estraenti utilizzate che viene sintetizzata nei paragrafi seguenti e nelle tabelle 4 e 5.

In linea di massima si può affermare che mercurio, selenio, stagno e tallio presentano sempre e per tutte le soluzioni estraenti una disponibilità bassissima o nulla, anche in presenza di una contaminazione di origine antropica come osservato in campioni contaminati da mercurio e stagno.

All'estremo opposto la situazione è più complessa in quanto alcuni metalli mostrano elevata affinità per alcune soluzioni estraenti ma minore per altre, si veda ad esempio la concentrazione di piombo e di rame in DTPA (frequentemente rilevabili) rispetto alla concentrazione degli stessi metalli in nitrato di ammonio.

In generale, escludendo l'acido nitrico diluito, la disponibilità di tutti i metalli nelle soluzioni estraenti utilizzate è in genere almeno un ordine di grandezza inferiore rispetto alle concentrazioni totali, che quindi rappresentano un indicatore estremamente cautelativo rispetto alla "pericolosità" ambientale e sanitaria dei diversi metalli.

Tabella 4 – Suddivisione in classi di percentuale dei campioni rilevabili sul totale dei vari metalli per i diversi estraenti utilizzati.

Disponibilità	***Frequentemente rilevabile (60-100% dei campioni)***	***Occasionalmente rilevabile (20-60%)***	***Raramente rilevabile (<20%)***	***Mai rilevabile (0%)***
acqua	Rame, Nichel, Arsenico, Vanadio, Zinco	Piombo, Cromo, Antimonio, Cobalto	Cadmio, Stagno, Tallio, Selenio, Mercurio, Berillio	--
NO_3NH_4	--	Cadmio, Rame, Nichel	Zinco, Cobalto, Arsenico, Piombo, Antimonio	Berillio, Cromo, Mercurio, Selenio, Stagno, Vanadio, Tallio
DTPA	Piombo, Rame	Nichel, Zinco, Cadmio	Cobalto, Arsenico, Antimonio, Selenio	Berillio, Cromo, Mercurio, Stagno, Tallio, Vanadio
HNO_3 diluito	Cobalto, Rame, Zinco, Piombo, Vanadio, Nichel, Berillio, Cromo	Cadmio, Arsenico	Antimonio, Stagno, Tallio	Mercurio, Selenio

Tabella 5. Numero di campioni con concentrazione superiore al limite di rilevabilità e relativa percentuale rispetto al totale.

Metallo	**Acqua**		**DTPA**		**Nitrato**		**Acido nitrico**	
	N >LOQ	*% tot*	*N >LOQ*	*% tot*	*N >LOQ*	*% tot*	*N >LOQ*	*%*
Sb	18	38	1	2	1	2	4	8
As	35	73	4	8	3	6	23	48
Be	2	4	0	0	0	0	41	85
Cd	7	15	16	33	13	27	29	60
Co	12	25	9	19	5	10	48	100
Cr	18	38	0	0	0	0	31	65
Hg	2	4	0	0	0	0	0	0
Ni	38	79	24	50	11	23	43	90
Pb	18	38	41	85	2	4	45	94
Cu	48	100	39	81	13	27	47	98
Se	3	6	1	2	0	0	0	0
Sn	3	6	0	0	0	0	2	4
Tl	3	6	0	0	0	0	1	2
V	34	71	0	0	0	0	42	92
Zn	30	63	23	48	6	13	46	96

I metodi utilizzati si possono catalogare in due macrocategorie che sono quella afferente alla lisciviazione e quella relativa all'assorbimento da parte di piante e organismi viventi. Nel primo caso l'approccio seguito nel presente studio è quello di confrontare i risultati ottenuti con alcuni limiti di normativa già presenti (italiana per l'estratto in acqua e tedesca per quanto concerne gli estratti in NH4NO3). Nel secondo caso si valuta la cosiddetta biodisponibilità, che potrebbe orientare un possibile sviluppo futuro dello studio consistente nell'esaminare le ricadute tossicologiche della contaminazione attraverso analisi di vegetali o test eco-tossicologici.

BIBLIOGRAFIA

Adriano DC, 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, Berlin.

Alloway BJ, 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, London.

ARPA Veneto, 2019. "Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto – Definizione dei valori di fondo". Stampa Sud, pp.190.

C. M. Davidson, 2013. Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Heavy Metals in Soils

Decreto Ministeriale 13/09/1999. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo" Ministero delle politiche agricole e forestali, 2010. Metodi di analisi chimica del suolo.

Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S., Wen, B., 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl 2 and NaNO 3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. Environ. Pollut. 137,231–240.

Kabata-Pendias A, Pendias H, 2001. Trace elements in soils. 3rd edition. CRC Press., Boca Raton, FL.

International Standards Organisation, 2016. ISO 17586:2016 "Extraction of trace elements using dilute nitric acid".

International Standards Organisation, 2008. ISO 17402:2008 "Soil quality-Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials".

International Standards Organisation, 2008. ISO 19730:2008 "Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution".

International Standards Organisation, 2005. ISO 19258:2005 – "Guidance on the determination of background values".

International Standards Organisation, 2001. ISO 14870:2001 "Extraction of trace elements by buffered DTPA solution".

Petruzzelli G, Pedron F, 2007. Meccanismi di biodisponibilità nel suolo di contaminanti ambientali persistenti. In: Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R (a cura di) Impatto sulla Salute dei Siti Inquinati: Metodi e Strumenti per la Ricerca e le Valutazioni. Rapporti ISTISAN 07/50: 68-75.

Rossi G., Patanella F., 2016. I metalli pesanti nel sistema suolo-pianta. Ecoscienza 1/2016.

UNI UNI EN 12457-2:2004 Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi.

Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., 2010. Mobility and bioavability of heavy metals and metalloids in soil environments. J. Soil. Sci. Plant Nutr. 10 (3), 268.

Servizio Centro Veneto Suolo e Bonifiche
Via Santa Barbara, 5a
31100 Treviso, Italy
Tel. +39 0422 558620
Fax +39 0422 558516
E-mail: ssu@arpa.veneto.it

ARPAV
Agenzia Regionale per la Prevenzione e
Protezione Ambientale del Veneto
Direzione Generale
Via Ospedale Civile, 24
35121 Padova
Italy
Tel. +39 049 8239 301
Fax +39 049 660966
e-mail: urp@arpa.veneto.it
e-mail certificata: protocollo@pec.arpav.it
www.arpa.veneto.it