



Università
Ca' Foscari
Venezia

**Scuola Dottorale di Ateneo
Graduate School**

**Dottorato di ricerca
in Scienze Ambientali
Ciclo XXV
Anno di discussione 2013**

**Problematiche della sicurezza alimentare:
contaminazione del suolo da metalli, biodisponibilità e
trasferimento di elementi in traccia nel sistema suolo-
pianta.**

Il caso di studio del distretto conciario vicentino.

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: AGR/14
Tesi di Dottorato di Silvia Fontana, matricola 786921**

Coordinatore del Dottorato

Prof. Gabriele Capodaglio

Tutore del Dottorando

Prof. Claudio Bini

Introduzione e scopo del lavoro.....	4
Cap. 1: Elementi potenzialmente tossici nel suolo e biodisponibilità per la vegetazione	7
1.1 Precisazione sui termini utilizzati	7
1.2 Fonti di elementi in tracce nel suolo	7
1.3 Elementi potenzialmente tossici: <i>uptake</i> da parte della vegetazione	9
1.4 Distribuzione e mobilità degli elementi potenzialmente tossici nel suolo.....	11
1.4.1 <i>Biodisponibilità degli elementi in tracce per le piante.....</i>	12
1.4.2 <i>Caratteri del suolo che influenzano la biodisponibilità degli elementi in tracce</i>	14
1.4.3 <i>Determinazione del frazionamento degli elementi in tracce mediante tecniche di estrazione selettiva</i>	15
1.5 Determinazione dell'origine degli elementi potenzialmente tossici nel suolo	17
1.5.1 <i>Valori di fondo (background).....</i>	17
1.5.2 <i>Indici di contaminazione del suolo.....</i>	18
1.6 Elementi potenzialmente tossici e comunità microbica	20
1.7 Il quadro normativo: inquinamento del suolo e siti contaminati.....	21
Cap. 2: Suolo, salute umana e sicurezza alimentare.....	23
2.1 Suolo e sicurezza alimentare	23
2.2 Eccesso e carenza di elementi in tracce	24
2.2.1 <i>Vie di esposizione ai contaminanti nel suolo</i>	26
2.2.2 <i>Effetti di eccesso/carenza di alcuni elementi in tracce.....</i>	27
Cap. 3: Il distretto conciario vicentino e il suo territorio	35
3.1 Inquadramento generale.....	35
3.2 Cenni storici	37
3.3 Lavorazioni del processo conciario e aspetti ambientali.....	37
3.4 Agricoltura	39
3.5 Geologia.....	42
3.6 Suoli	44
3.7 Clima e pedoclima	44
3.7.1 <i>La provincia di Vicenza</i>	44
3.7.2 <i>Il distretto conciario.....</i>	45
Cap.4: Materiali e metodi.....	48
4.1 Area di campionamento	48
4.2 Prelievo dei campioni	49
4.3 Pre-trattamento dei campioni.....	51
4.3.1 <i>Suolo</i>	51

4.3.2	<i>Piante</i>	51
4.4	Analisi pedologiche di routine	52
4.4.1	<i>pH</i>	52
4.4.2	<i>Carbonati: determinazione del “calcare totale”</i>	52
4.4.3	<i>Carbonio organico: metodo Walkley-Black</i>	52
4.4.4	<i>Capacità di scambio cationico</i>	53
4.4.5	<i>Tessitura</i>	53
4.5	Elementi totali in suoli e piante.....	54
4.5.1	<i>Preparazione dei campioni di suolo: elementi totali</i>	54
4.5.2	<i>Preparazione dei campioni di suolo: estrazioni selettive</i>	55
4.5.3	<i>Preparazione dei campioni di piante: elementi totali</i>	56
4.5.4	<i>Analisi delle soluzioni per la determinazione degli elementi</i>	56
4.5.5	<i>Risultati dell’analisi dei campioni certificati</i>	57
4.6	Analisi microbiologiche.....	59
4.6.1	<i>Attività enzimatica</i>	59
4.6.2	<i>DNA a doppia elica (dsDNA)</i>	59
Cap. 5: Risultati		62
5.1	Suoli	62
5.1.1	<i>Analisi pedologiche di routine</i>	62
5.1.2	<i>Attività enzimatica e DNA</i>	66
5.1.3	<i>Elementi totali nei suoli</i>	71
5.1.4	<i>Elementi negli estratti</i>	76
5.2	Piante.....	78
Cap. 6 Elaborazione dei risultati e discussione		84
6.1.	Distribuzione e origine dei contaminanti nel suolo.....	84
6.1.1.	<i>Applicazione di indici per valutare la contaminazione del suolo</i>	84
6.1.2.	<i>Distribuzione spaziale degli inquinanti</i>	88
6.1.3.	<i>Differenza tra orizzonti superficiali e profondi</i>	94
6.1.4.	<i>Analisi fattoriale: campioni di suolo superficiale</i>	95
6.1.5.	<i>Analisi fattoriale: campioni di suolo profondo</i>	98
6.1.6.	<i>Matrice di correlazione</i>	99
6.1.7.	<i>Cluster analysis</i>	101
6.2.	Trasferimento suolo-pianta.....	105
6.2.1.	<i>Trasferimento suolo-radici e trasporto all’interno della pianta</i>	105
6.2.2.	<i>Relazione tra contenuti di elementi nelle piante e nel suolo</i>	110

6.2.3.	<i>Relazione tra contenuti di elementi nelle radici e caratteri del suolo</i>	111
6.2.4.	<i>Confronto tra grano e mais</i>	112
6.2.5.	<i>Foglie di mais: valutazione dell'assorbimento durante la crescita e della deposizione atmosferica</i>	114
6.2.6.	<i>Stima dell'assunzione di Cr da parte dell'uomo tramite il consumo di cereali</i>	117
Cap. 7:	Conclusioni	119
7.1.	Contaminazione dei suoli	119
7.2.	Trasferimento di elementi in tracce alle piante	121
Bibliografia		124
Appendice 1:	rapporto tra parametri microbiologici in superficie e in profondità	135
Appendice 2:	riproducibilità estrazioni	136
Appendice 3:	estraibilità degli elementi nel suolo rispetto al totale	138
Appendice 4:	contenuto di elementi nelle piante	140
Appendice 5:	indice di geoaccumulo	150
Appendice 6:	Correlazioni (suoli)	152
Appendice 7:	Coefficiente di assorbimento biologico (BAC)	159
Appendice 8:	Fattori di traslocazione (TF)	161
Appendice 9:	Correlazione elementi nelle radici - caratteri pedologici	164

Introduzione e scopo del lavoro

La sicurezza alimentare è un tema di grande attualità a livello mondiale, in termini di quantità, accessibilità e qualità degli alimenti disponibili. Anche se questo aspetto viene spesso trascurato nei dibattiti sull'argomento, la risorsa naturale su cui si basa la produzione primaria è il suolo, che contribuisce a definire sia la produttività, sia la qualità dei raccolti. La crescita della popolazione e il degrado della risorsa suolo a livello mondiale renderanno, e rendono già ora, necessario impiegare estensioni sempre maggiori di terreno e utilizzare per l'agricoltura anche suoli pesantemente influenzati dalle attività antropiche, che quindi potrebbero contenere concentrazioni elevate di contaminanti di varia natura, soprattutto in aree sviluppate e fortemente industrializzate. Si rende dunque necessario valutare se e come la presenza di inquinanti nei terreni influenzi la qualità e la sicurezza igienico-sanitaria degli alimenti, in modo da valutare eventuali effetti dell'inquinamento del suolo sulla salute umana mediati dalle coltivazioni ad uso alimentare.

Tra i contaminanti comunemente presenti nel suolo molto diffusi sono i metalli pesanti (e altri elementi in tracce potenzialmente tossici), che possono avere effetti nocivi se accumulati in quantità eccessive all'interno dell'organismo. Una delle vie di esposizione principali a questo tipo di sostanze è l'assunzione attraverso gli alimenti; il loro ingresso nella catena alimentare avviene essenzialmente attraverso l'*uptake* da parte delle piante, che li assorbono dal suolo su cui crescono, e, in misura minore, attraverso la deposizione fogliare. Il trasferimento suolo-pianta (comparto abiotico - comparto biotico) è parte del ciclo biogeochimico degli elementi ed è un processo complesso e difficilmente prevedibile e quantificabile. La frazione biodisponibile del totale dell'elemento presente nel suolo è, infatti, determinata da diversi fattori che interagiscono tra loro e possono variare nel tempo: tipo, concentrazione, speciazione e origine dell'elemento, interazione con gli altri elementi e composti presenti (sinergismo/antagonismo nel processo di *uptake*), tipo di suolo e sue caratteristiche (e.g. pH, capacità di scambio cationico, sostanza organica, potenziale *redox*), tipo di specie vegetale, stadio di crescita, parte della pianta considerata. La complessità di queste interazioni rende necessario raccogliere informazioni che aiutino a definire meglio le relazioni pianta-suolo nell'assorbimento degli elementi in tracce, al fine di valutare in modo critico la portata dell'inquinamento di un terreno. Tale valutazione invece al giorno d'oggi si basa principalmente su limiti tabellari che non tengono conto né delle caratteristiche del suolo né dell'uso agricolo che se ne fa e che, oltretutto, si riferiscono alle concentrazioni totali, e non alla frazione realmente biodisponibile.

Questo tipo di valutazione è indispensabile soprattutto nei territori più industrializzati, nei quali sono presenti più fonti di contaminazione: impianti produttivi, aree di estrazione e lavorazione di metalli, grandi vie di comunicazione e uso massiccio di pesticidi e fertilizzanti per aumentare la produzione in agricoltura. Una situazione di questo genere è in pratica ubiquitaria nell'industrializzata e intensamente coltivata pianura Padano-Veneta, in cui le attività industriali e agricole si sono sviluppate fianco a fianco; questo

territorio, quindi, ben si presta per venire studiato dal punto di vista della sicurezza alimentare in relazione alla contaminazione dei suoli, con risultati che potrebbero essere utili sia a livello locale, sia a livello più generale.

Lo scopo principale del presente lavoro di ricerca è quindi quello di valutare se esiste un passaggio significativo di contaminanti inorganici da terreni agricoli sottoposti a impatti antropici di diverse natura alle colture alimentari, a livelli tali che possano, sul lungo periodo, risultare dannosi per il consumatore finale. Si vuole, inoltre, valutare il comportamento di due delle colture alimentari più diffuse e importanti a livello mondiale (grano tenero, *Triticum aestivum* L. e mais, *Zea mays* L.) nell'assorbimento dei metalli pesanti e di altri elementi in tracce.

Per fare questo è stata selezionata un'area di studio che presenta impatti antropici di varia natura (industrie, viabilità, agricoltura intensiva) e una diffusa coltivazione delle due specie vegetali: il distretto conciario vicentino. È già stata rilevata in passato la presenza di una contaminazione da Cr nei terreni di alcune zone del distretto, (Bini *et al.*, 2008), che fa sospettare che elevati livelli di Cr possano essere presenti su tutto il territorio, ma sono assenti dati relativi ad altri elementi e manca anche una valutazione del possibile passaggio dei contaminanti inorganici alle colture ad uso alimentare.

Gli obiettivi di questo lavoro quindi sono:

- Determinare se esiste la presenza di uno stato di contaminazione nell'area di studio (con riferimento ai terreni ad uso agricolo);
- Cercare di individuare le sorgenti (naturali e antropiche) degli elementi presenti nel suolo;
- Determinare le frazioni estraibili di alcuni elementi in tracce di particolare rilevanza ambientale e valutare se esse siano utilizzabili per stimare la frazione effettivamente biodisponibile (quella assorbita dalla pianta);
- Determinare i livelli di elementi maggiori e in tracce (elementi potenzialmente tossici) in *Triticum aestivum* e *Zea mays*;
- Analizzare la relazione esistente tra la quantità di elementi assorbita dalle colture e i livelli totali ed estraibili nel terreno e i caratteri del suolo;
- Valutare se vi siano relazioni tra la presenza di contaminanti inorganici e i parametri relativi alla comunità microbica del terreno (attività enzimatica e DNA), che potrebbero essere indicativi di una perdita di qualità del suolo dovuta all'inquinamento;
- Stimare il trasferimento suolo-radici e radici-parti aeree degli elementi potenzialmente tossici e dei nutrienti nelle colture oggetto di studio;
- Produrre informazioni di base utili per un'analisi di rischio ambientale e per la salute umana nell'area di studio;

- Produrre informazioni utili sul comportamento di *Triticum aestivum* e *Zea mays* in relazione alla loro capacità di assorbire gli elementi maggiori e in tracce, al fine di valutare se queste colture siano adatte ad essere coltivate anche su terreni contaminati.

Cap. 1: Elementi potenzialmente tossici nel suolo e biodisponibilità per la vegetazione

1.1 Precisazione sui termini utilizzati

Gli elementi in tracce sono definiti come gli elementi che hanno basse concentrazioni (mg kg^{-1} o minori) nella maggior parte dei suoli, delle piante e degli altri organismi viventi (He *et al.*, 2005) e come quelli che costituiscono meno dello 0.1% della crosta terrestre (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). È evidente come questa definizione non sia molto precisa, infatti, un elemento potrebbe essere presente in tracce in un dato comparto ambientale ma non in un altro (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). La definizione, inoltre, si sovrappone, in parte, sia a quella di metalli pesanti, sia a quella di elementi (o metalli) potenzialmente tossici. In genere i metalli pesanti vengono concettualmente associati alla contaminazione e ad un'elevata tossicità ed ecotossicità, anche in assenza di dati tossicologici rigorosi (Duffus, 2002). La categoria "metalli pesanti" comprende anche elementi che non sono metalli; sono, ad esempio, abitualmente considerati metalli pesanti: Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Tl, V, Zn (metalli), As, Sb (semimetalli), Se (non metallo) (Zerbi e Marchiol 2004). È necessario ricordare anche che non esiste in letteratura una definizione univoca del termine "metalli pesanti", che viene di volta in volta definito usando criteri diversi, come il peso atomico, il numero atomico, la densità, le proprietà chimiche ecc., ed esso ha un significato così poco rigoroso che la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) sconsiglia di usarlo (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Duffus, 2002). Nonostante ciò i termini "elementi in tracce", "metalli pesanti", "elementi (o metalli) potenzialmente tossici" sono largamente utilizzati nella letteratura scientifica e, di frequente, usati come sinonimi, quindi anche in questo lavoro verranno adoperati in questo senso, pur riferendosi a categorie non rigorosamente definite e non esattamente sovrapponibili.

1.2 Fonti di elementi in tracce nel suolo

Gli elementi in tracce sono presenti nel suolo grazie a fonti sia naturali, sia antropiche (Meuser e Van de Graaff, 2011; Bradl, 2004). I livelli di elementi in tracce presenti nel terreno per cause naturali derivano, essenzialmente, dal materiale parentale da cui il suolo si è originato attraverso l'alterazione del substrato, il loro ammontare quindi dipende dal tipo di roccia madre (tab.1) e dai processi pedogenetici, e possono raggiungere anche livelli elevati in zone con substrato particolarmente ricco in metalli pesanti, come, ad esempio, nel caso dei suoli su serpentinite, estremamente ricchi in Ni, o nelle aree minerarie (Meuser e Van de Graaff, 2011; Bini, 2007; He *et al.*, 2005). La presenza di zone naturalmente arricchite di alcuni elementi

può contribuire alla selezione di specie e varietà particolarmente resistenti e metallo-tolleranti, determinando anche la distribuzione delle popolazioni e delle comunità e contribuendo alla biodiversità regionale (Pacini, 2008).

	R. m. ultramafiche	R. m. basaltiche	R. m. granitiche	Scisti e argilliti	Scisti bituminosi	Argilliti di mare profondo	Calcari	Arenarie
As	0.3-16 3.0	0.2-10 2.0	0.2-13.8 2.0	- 10	-	- 13	0.1-8.1 1.7	0.6-9.7 2
Ba	0.2 1	20-400 300	300-1800 700	460-1700 700	70-1000 300	- 2300	10 -	- 20
Be	-	1.0	2-3	3	-	2.6	-	-
Cd	0-0.2 0.05	0.006-0.6 0.2	0.003-0.18 0.15	0-11 1.4	<0.3-8.4 1.8	0.1-1 0.5	0.05	0.05
Cr	1000-3400 1800	40-600 220	2-90 20	30-590 120	26-1000 100	- 90	- 10	- 35
Co	90-270 150	24-90 50	1-15 5	5-25 20	7-100 10	- 74	- 0.1	- 0.3
Cu	2-100 15	30-160 90	4-30 15	18-120 50	20-200 70	- 250	- 4	- 2
F	-	20-1060 360	20-2700 870	10-7600 800	-	1300	0-1200 220	10-880 180
Fe	94000	86500	14000-30000	47200	20000	65000	3800	9800
Pb	-	2-18	6-30	16-50	7-150	-	-	<1-31
Hg	0.004-0.5 0.1?	0.002-0.5 0.05	0.005-0.4 0.06	0.005- 0.51 0.09	0.03-2.8 0.5	0.02-2.0 0.4	0.01-0.22 0.04	0.001-0.3 0.05
Mo	- 0.3	0.9-7 1.5	1-6 1.4	- 2.5	1-300 10	- 27	- 0.4	- 0.2
Ni	270-3000 2000	45-410 140	2-20 8	20-250 68	10-500 50	- 225	- 20	- 2
Se	0.05	0.05	0.05	0.6		0.17	0.08	0.05
V	17-300 40	50-360 250	9-90 60	30-200 130	50-1000 150	- 120	- 20	- 20
Zn	- 40	48-240 110	5-140 40	80-180 90	34-1500 100?	- 165	- 20	2-41 16

Tabella 1: Concentrazione di alcuni elementi in diversi tipi di rocce; *range* di variazione e valori medi in mg kg⁻¹ R.m.= rocce magmatiche (Adriano, 2001).

Le fonti antropiche che causano la presenza di contaminanti nel suolo sono molte (Dong *et al.*, 2010; Fabietti *et al.*, 2010; Bradl, 2005; Nicholson *et al.*, 2003): attività di miniera e metallurgiche, attività industriali (industrie galvaniche, chimiche, siderurgiche, concerie, cementifici, ecc.), uso di combustibili fossili, trasporti, smaltimento dei rifiuti, attività agricole (fertilizzanti, pesticidi, fanghi di depurazione, irrigazione con acque reflue). Non solo le attività industriali, ma anche le attività agricole, quindi, contribuiscono ad accrescere i livelli di elementi in tracce nei suoli (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; He *et al.*, 2005). I fertilizzanti, i pesticidi e gli erbicidi contengono metalli pesanti sotto forma di impurità anche

in concentrazioni abbastanza elevate (tab.2); sono inoltre utilizzati come fertilizzanti in agricoltura anche prodotti derivanti da scarti di attività industriali, con concentrazioni ingenti di contaminanti inorganici, come ad esempio gli idrolizzati di cuoio e altri sottoprodotti provenienti dalle attività conciarie, che possono avere concentrazioni di Cr fino a 27000 mg kg⁻¹ (ANPA, 2002). Visto l'alto tempo di residenza dei metalli pesanti nel suolo (e.g. fino a 1000 anni Cd e Hg, a 3000 Zn e As, a 6000 Pb) (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) essi tendono ad accumularsi nelle aree in cui vi sono ripetuti apporti antropici e possono produrre nel tempo uno stato di contaminazione o inquinamento (Ungaro *et al.*, 2008; Nziguheba e Smolders, 2008).

	Liquami zootecnici ^a	Compost ^a	Fertilizzanti fosfatici ^a	Fertilizzanti azotati ^a	Solfato di rame ^b	Pesticidi ^b
Cr	40-600	1.8-410	66-245	3.2-19	-	-
Mn	60-3900	-	40-2000	-	-	15-205
Co	1-260	-	1-12	5.4-12	0.06	0.17-1.85
Ni	6-5300	0.9-279	7-38	7-34	0.60	0.75-14.25
Cu	5-8000	13-3580	1-300	-	255 · 10 ³	13
Zn	91-49000	82-5894	50-1450	1-42	21.4	32.5-274 · 10 ³
Cd	1-3410	0.01-100	0.1-190	0.05-8.5	0.21	1.38-1.94
Hg	0.1-55	0.09-21	0.01-2	0.3-2.9	-	-
Pb	2-7000	1.3-2240	4-1000	2-120	11.0	5.00-10.00

Tabella 2: Concentrazione di alcuni elementi nei principali ammendanti organici, nel solfato di rame e in alcuni pesticidi commerciali (Antracol, Saturn-G, Ordram) in mg kg⁻¹; (^aVittori Antisari *et al.*, 2011a; ^bGimeno-García *et al.*, 1996).

Il suolo, nei confronti degli altri comparti ambientali, può agire sia da deposito, sia da sorgente di inquinanti (Poggio *et al.*, 2009). L'accumulo nei terreni di concentrazioni elevate di elementi potenzialmente tossici, che derivino da fonti naturali o antropiche, è una questione di grande attualità nei paesi industrializzati e ancora di più in quelli in via di sviluppo, dove le leggi a tutela dell'ambiente sono spesso carenti; questo accumulo può causare perdita di funzionalità del suolo, fenomeni di fitotossicità e trasferimenti di elementi potenzialmente nocivi alla catena alimentare, oltre ad effetti tossici diretti sugli animali e sull'uomo (Bourenanne *et al.*, 2010; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; He *et al.*, 2005).

1.3 Elementi potenzialmente tossici: uptake da parte della vegetazione

Il primo passo attraverso cui un elemento entra nella catena alimentare è il trasferimento dal comparto abiotico agli organismi viventi, in particolare ai produttori primari, che rappresenta una delle fasi fondamentali nel ciclo biogeochimico degli elementi; nel caso degli ecosistemi terrestri, esso è costituito principalmente dall'assorbimento radicale da parte delle piante, che traggono dal suolo il loro nutrimento (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Gli elementi in tracce presenti nel suolo possono avere tre distinte origini (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007):

- Litogenica: elementi ereditati dal materiale parentale
- Pedogenica: elementi ereditati dal materiale parentale ma presenti in forme modificate dai processi pedogenetici
- Antropica: elementi introdotti dalle attività umane

Solitamente, gli elementi di origine antropica, indipendentemente dalla forma in cui si presentano, sono più disponibili per l'*uptake* da parte delle piante rispetto agli altri elementi in tracce (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Kabata-Pendias, 2004).

Gli elementi essenziali sono quelli di cui le piante hanno bisogno per completare il loro ciclo vitale, tra questi, i micronutrienti (*e.g.* Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn) sono quelli necessari in minima quantità, alcuni altri elementi, invece, sembrano avere un effetto stimolante sulla crescita delle piante, ma non sono considerati essenziali (*e.g.* Ag, Au, Co, Al) (Peralta-Videa *et al.*, 2009). È importante ricordare che le piante possono assorbire anche elementi che non hanno una chiara funzione biologica (non nutrienti) e che possono essere tossici anche a basse concentrazioni (*e.g.* As, Cd, Cr, Hg, Pb), e che, anche i micronutrienti, possono venire assorbiti in quantità maggiori rispetto a quelle necessarie (Peralta-Videa *et al.*, 2009). Gli elementi presenti nel suolo possono venire assorbiti attraverso l'apparato radicale sia in modo passivo (secondo gradiente di concentrazione), sia in modo attivo (contro gradiente di concentrazione, con consumo di energia) (Gabbrielli e Galardi, 2004), per molti elementi non è ancora stato possibile stabilire quale tra i due modi sia il più importante; è ritenuto che, se le concentrazioni in soluzione sono basse, predominino i fenomeni di trasporto attivo, mentre, se le concentrazioni in soluzione sono alte, quelli di trasporto passivo (Kabata-Pendias, 2011). In generale, solo una parte dell'ammontare totale dei metalli pesanti associati alle radici entra effettivamente nelle cellule e viene potenzialmente trasportata alle parti aeree, una frazione significativa dei cationi, infatti, viene legata dai siti con carica negativa (COO⁻) presenti alla superficie delle pareti cellulari, oppure viene sequestrata nei vacuoli (Lasat, 2000). Il trasporto di elementi in tracce all'interno della pianta (chiamato traslocazione) è un processo complesso i cui meccanismi biologici non sono ancora stati del tutto chiariti; essi richiedono la regolazione del trasporto (ad esempio, attraverso trasportatori a diverso grado di specificità sintetizzati dalla pianta), della chelazione e del sequestro degli elementi, sono inoltre necessari una serie di meccanismi per prevenire la tossicità potenzialmente causata dai metalli e per mantenere l'omeostasi degli ioni (Kranner e Colville, 2011; Colangelo e Guerinot, 2006).

In generale, i pericoli ambientali che possono derivare da un assorbimento eccessivo di elementi potenzialmente tossici da parte delle piante sono (Kabata-Pendias, 2004):

- Introduzione di metalli nella catena alimentare
- Perdita di copertura vegetale (o di resa del raccolto), dovuta a fitotossicità

- Ciclizzazione degli elementi da parte della vegetazione tollerante, con possibile accumulo negli orizzonti superficiali e conseguenze negative per flora e fauna del suolo

1.4 Distribuzione e mobilità degli elementi potenzialmente tossici nel suolo

Il suolo è un sistema complesso e al suo interno gli elementi in tracce possono trovarsi associati a diverse componenti della fase solida organica o inorganica, oppure disciolti nella soluzione circolante in equilibrio con essa. Gli elementi potenzialmente tossici nel suolo possono essere presenti: nella fase liquida (soluzione circolante) sotto forma di ioni liberi, di coppie ioniche o complessati da composti organici o inorganici; nella fase solida, occlusi nei reticoli cristallini dei minerali (fase residuale), associati ai carbonati, ai fosfati, ai solfati, agli ossidi e idrossidi di Fe, Mn e Al, alle argille, alla sostanza organica (Kidd *et al.*, 2009). La forma in cui un elemento si trova nel suolo determina la sua solubilità e mobilità, e di conseguenza la sua biodisponibilità e la sua tendenza a venire asportato dal sistema verso le acque superficiali o di falda e ad essere assorbito dagli organismi viventi, creando quindi effetti potenzialmente nocivi per l'ambiente. Rodrigues *et al.* (2010a) individuano tre *pool* a cui gli elementi nel suolo possono appartenere, in base alla loro mobilità:

- *pool* inerte: elementi fortemente legati alla matrice cristallina della fase solida, non disponibili per il trasporto o l'assorbimento da parte delle piante se non su una scala temporale di anni
- *pool* reattivo: precipitati ed elementi adsorbiti reversibilmente dalle argille, sostanza organica e ossidi, facilmente scambiabili con la fase liquida
- *pool* disponibile: elementi presenti in soluzione e facilmente asportabili dal sistema

La speciazione e la distribuzione degli elementi nel terreno sono determinate dalla forma chimica in cui l'elemento si trova al suo ingresso nel comparto suolo (Kabata-Pendias, 2011) e da una serie di processi chimici, i più importanti dei quali sono (fig.1): precipitazione-dissoluzione, adsorbimento-desorbimento e chelazione (He *et al.*, 2005). Sono importanti, inoltre: assorbimento da parte della biomassa del suolo, decomposizione, alterazione dei minerali, occlusione nei reticoli cristallini, reazioni redox e acido base (Kabata-Pendias, 2011; Adriano, 2001). In generale, molte delle specie chimiche in cui possono essere presenti gli elementi in tracce nel suolo, specialmente i cationi, sono poco solubili, e sono presenti nella fase acquosa in concentrazioni esigue; ad esempio, in suoli non contaminati, la concentrazione totale dei cationi può variare da 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, anche se nei suoli contaminati si possono raggiungere concentrazioni anche di molto superiori (Kabata-Pendias, 2011).

I processi che avvengono nel terreno sono regolati, tra le altre cose, dai parametri del suolo, principalmente (Kabata-Pendias, 2011; Adriano, 2001): pH, potenziale redox, capacità di scambio cationico (CSC), quantità e composizione delle argille, sostanza organica, ossidi e idrossidi di Fe, Mn e Al, microrganismi.

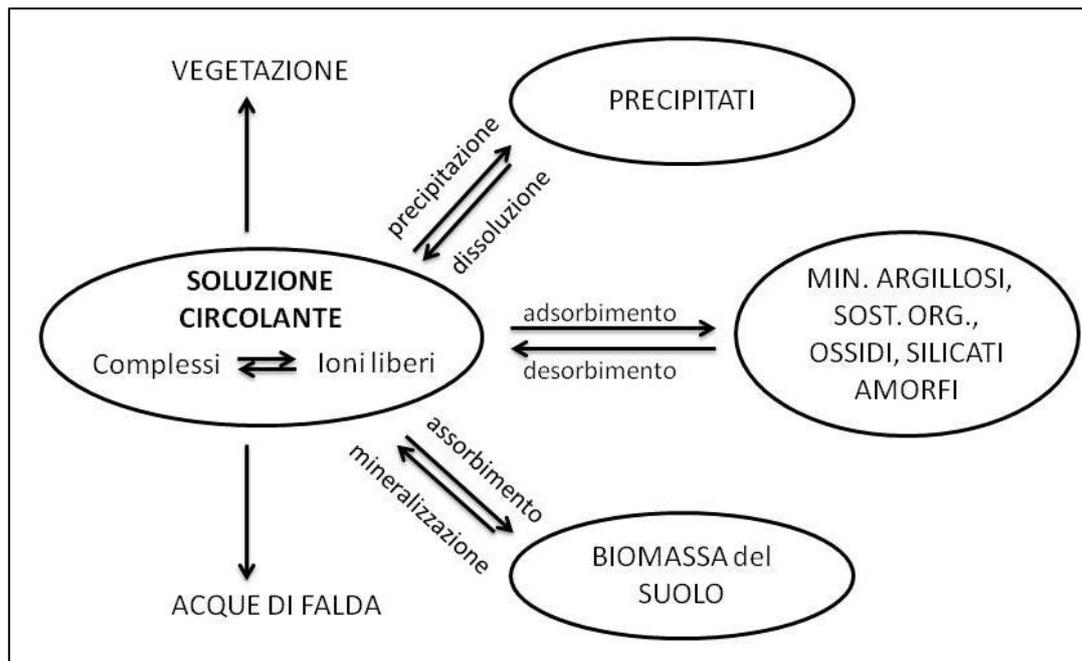


Figura 1: diagramma schematico dei principali processi di interazione tra fase solida del suolo e soluzione circolante (da Adriano, 2001; modificata).

1.4.1 Biodisponibilità degli elementi in tracce per le piante

La frazione biodisponibile può essere definita come “quella frazione del totale di una sostanza chimica presente in uno specifico comparto ambientale che, in un certo lasso di tempo, è disponibile o può essere resa disponibile per l’uptake da parte degli organismi, attraverso l’ambiente che circonda l’organismo o l’assunzione di cibo”. (Peijnenburg *et al.*, 2007).

In generale, la quantità di un certo elemento che una pianta può potenzialmente assimilare dal substrato, piuttosto che dal contenuto totale del metallo nel suolo, è governata dagli equilibri tra le fasi solide e quella acquosa, nella quale si trovano la maggior parte degli elementi assorbiti dalle piante attraverso l’apparato radicale (Kidd *et al.*, 2009; Mandiwana *et al.*, 2007; Chojnacka *et al.*, 2005), anche se alcuni trasferimenti di elementi nel sistema suolo-pianta non passano necessariamente attraverso la fase liquida (Kabata-Pendias, 2011). Il processo di assorbimento radicale è influenzato da numerosi fattori (Abrahams, 2002): le caratteristiche del suolo, la speciazione dell’elemento, il tipo di pianta e il suo stadio di crescita, le condizioni ambientali. Questo fa sì che, allo stato attuale delle conoscenze, sia molto difficile prevedere l’uptake di un elemento da parte della vegetazione in condizioni di campagna, specialmente per suoli agricoli e per quelli contaminati (Kabata-Pendias, 2004). Oltre che attraverso il suolo, inoltre, è possibile per le piante assumere alcuni elementi attraverso l’apparato fogliare a seguito della deposizione atmosferica (Schreck *et al.*, 2012), anche se l’assorbimento radicale rimane il meccanismo principale di ingresso degli elementi in tracce nella vegetazione (Adriano, 2001).

La tolleranza o la sensibilità delle piante nei confronti degli elementi potenzialmente tossici e la loro capacità di assimilarli, a parità di altre condizioni, è determinata dalla specie e anche dal genotipo (Kabata-Pendias, 2011; Menzies *et al.*, 2007; Adriano, 2001). Semplificando, si possono individuare tre categorie principali di piante (fig.2) (Alkorta *et al.*, 2004; Adriano, 2001):

- Escluditrici: la concentrazione del metallo nella parte aerea si mantiene bassa anche al crescere del contenuto nel substrato
- Indicatrici: la concentrazione nelle parti aeree riflette quella nel substrato
- Accumulatrici: la pianta tende a concentrare gli elementi nella parte aerea sia per alte, sia per basse concentrazioni nel substrato

Alcune specie, dette iperaccumulatrici, sono in grado di tollerare elevate concentrazioni di uno o più metalli pesanti nel substrato e di assumerli nelle proprie parti aeree in quantità più elevate anche rispetto alle piante accumulatrici (concentrazioni nelle parti aeree in peso secco *e.g.* Cd > 100 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cr, Ni, Pb, Cu > 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$; Mn, Zn > 10000 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Zerbi e Marchiol, 2004; McGrath e Zhao, 2003). Le specie accumulatrici e iperaccumulatrici sono attualmente molto studiate allo scopo di depurare i suoli contaminati da metalli pesanti attraverso la tecnica del fitorimedio (*phytoremediation*), molto meno invasiva e costosa rispetto alle tecniche tradizionali e più gradevole esteticamente e socialmente accettata (Murakami e Ae, 2008; Gardea-Torresday *et al.*, 2005; Alkorta *et al.*, 2004; McGrath e Zhao, 2003). Uno degli svantaggi nell'utilizzo delle specie accumulatrici e iperaccumulatrici è costituito dal fatto che queste piante, contenendo quantità anche molto elevate di metalli, possono causare fenomeni indesiderati di trasferimento di contaminanti ai livelli superiori della catena alimentare (Alkorta *et al.*, 2004).

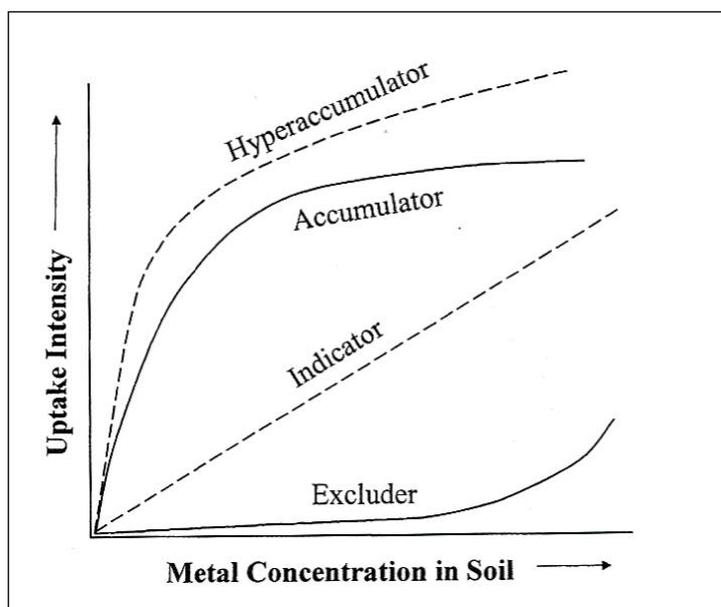


Figura 2: *Uptake* delle piante in relazione al loro potenziale di bioaccumulo e alla concentrazione nel suolo (Adriano, 2001).

1.4.2 Caratteri del suolo che influenzano la biodisponibilità degli elementi in tracce

Le caratteristiche pedologiche che maggiormente influenzano la biodisponibilità degli elementi sono sostanzialmente le stesse che ne influenzano la mobilità nel suolo, dato che un elemento, per essere biodisponibile per le piante, deve per prima cosa poter venire in contatto con l'apparato radicale; le principali sono: pH, potenziale redox, tessitura, sostanza organica, capacità di scambio cationico, composizione mineralogica, concentrazione di nutrienti ed altri elementi in tracce, temperatura, regime idrico, microrganismi (Kabata-Pendias, 2011; Kabata-Pendias, 2004; Adriano, 2001). Gli effetti di alcuni dei parametri del suolo più importanti nel controllare la biodisponibilità sono (Adriano, 2001) (tab.3):

- pH: generalmente la biodisponibilità dei metalli nel suolo decresce passando da pH acido verso pH alcalino, con capacità massima di ritenere i metalli intorno alla neutralità. Fanno eccezione, e sono quindi più mobili in condizioni basiche As, Mo, Se, V e Cr. Il pH è un fattore particolarmente importante e influisce anche sulla carica superficiale del complesso di scambio e su molte altre reazioni che avvengono all'interfaccia suolo-soluzione circolante.
- Potenziale redox: la maggior parte dei metalli sono più mobili in ambiente ossidante (suoli ben aerati), fanno eccezione Fe e Mn, più solubili in ambiente riducente. Il cromo in particolare è molto mobile e tossico nel suo stato di ossidazione Cr(VI), mentre è fissato in maniera più stabile dai costituenti del suolo ed è relativamente non tossico nel suo stato di ossidazione Cr(III) (Mandiwana *et al.*, 2007).
- Capacità di Scambio Cationico (CSC): è legata alla presenza e al tipo di argille, di sostanza organica e di ossidi, più è elevata e più il suolo ha la capacità di trattenere i cationi, tra cui i metalli pesanti. Alcuni metalli presentano un'alta affinità per la sostanza organica, con possibilità di formazione di complessi insolubili o solubili, dato che la sostanza organica ha sia capacità di scambio cationico, sia proprietà chelanti. La sostanza organica fissa in maniera molto forte Cr, Fe, Pb, Hg, in maniera minore Cd, Ni, Co e debolmente Mn, Zn e altri metalli in tracce; i minerali argillosi fissano in maniera molto stabile solo il ferro e in maniera relativamente stabile Cd, Co, Ni; gli ossidi e idrossidi, infine, fissano in maniera molto stabile Cr, Hg e Pb e in maniera relativamente stabile tutti gli altri metalli (Kabata-Pendias, 2011). La capacità di scambio cationico sembra essere un parametro importante anche per valutare gli effetti tossici dei metalli pesanti sulle comunità microbiche del suolo; sembra che gli effetti negativi diminuiscano al crescere della CSC (Giller *et al.*, 2009).
- Microrganismi (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007): sono associati a vari processi che coinvolgono gli elementi in tracce, come l'assorbimento e il rilascio di elementi dalle cellule, cambiamenti di carica degli ioni, complessazione, immobilizzazione e mobilizzazione (spesso dovuta a metilazione, ad esempio di As, Hg, Se, Pb, ecc.) degli elementi.

Caratteristiche del suolo		Mobilità degli elementi		
Redox	pH	Alta	Media	Scarsa
Ossidante	<3	Cd,Co,Cu,Ni,Zn	Hg,Mn,Re,V	Tutti gli altri
	<5	Cd,Zn	Mo,Re,Se,Sr,Te,V	
Ossidante; ricco di Fe	>5	-	Cd,Zn	
Riducente	>5	-	Cd,Cu,Fe,Mn,Pb,Sr,Zn	
Riducente; con H ₂ S	>5	-	Mn,Sr	

Tabella 3: Mobilità degli elementi in tracce in relazione ad alcune proprietà del suolo (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Kabata-Pendias, 2004)

Nella rizosfera, inoltre, la presenza degli essudati radicali influenza i processi chimici, rendendo particolarmente importanti la chelazione e l'adsorbimento/desorbimento; in particolare, gli acidi carbossilici a basso peso molecolare influenzano la degradazione e il rilascio di cationi dai minerali del suolo, aumentando la mobilità e tossicità dei metalli pesanti (Vittori Antisari *et al.*, 2011b). Le radici e i microorganismi a essi associati producono vari composti organici molto efficaci nel promuovere il rilascio degli elementi dalle fasi solide del suolo, in particolare quelli associati alle argille (Kabata-Pendias, 2011).

L'assorbimento di uno ione non dipende solamente dalla sua attività in soluzione, ma anche dall'attività degli altri ioni e dalla relazione che esiste tra gli ioni in soluzione e quelli nelle fase scambiabile o nelle fasi solide (Kabata-Pendias, 2011). L'interazione tra i diversi elementi può essere di tipo antagonistico o sinergico (Murakami e Ae, 2009), e lo squilibrio di nutrienti maggiori e micronutrienti che potenzialmente si può creare, può portare a uno stress chimico per le piante che crescono su un substrato contaminato; inoltre, la carenza di alcuni micronutrienti essenziali può facilitare l'*uptake* di altri elementi in tracce (assorbimento compensativo) (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007), viceversa, la presenza di concentrazioni elevate di altri metalli può portare a difficoltà nell'assorbimento di micronutrienti (Steinnes, 2009).

1.4.3 Determinazione del frazionamento degli elementi in tracce mediante tecniche di estrazione selettiva¹

Conoscere la concentrazione totale di un elemento nel suolo, nella maggior parte dei casi, non è sufficiente per prevederne la mobilità e la biodisponibilità in maniera soddisfacente (Abollino *et al.*, 2009; Rao *et al.*, 2008; Menzies *et al.*, 2007). È quindi pratica comune determinare sperimentalmente, attraverso estrazioni selettive (singole o sequenziali), l'ammontare degli elementi estraibili utilizzando diversi tipi di soluzioni. Alcune rassegne pubblicate negli ultimi anni su questo argomento sono: Abollino *et al.*, 2009; Rao *et al.*,

¹ I termini "frazionamento" o "distribuzione" sono consigliati dalla IUPAC invece del termine "speciazione", non trattandosi in questo caso di una vera e propria speciazione chimica, ma di una determinazione della quantità di elementi associati alle diverse frazioni di suolo o con diversa estraibilità, anche se il termine "speciazione" è a ancora molto spesso utilizzato in questo senso nella letteratura scientifica relativa al suolo (Abollino *et al.*, 2009).

2008; Menzies *et al.*, 2007; Peijnenburg *et al.*, 2007. Questo tipo di procedure, pur non individuando l'esatta speciazione chimica dei composti (intesa come la presenza, ad esempio, di un determinato composto o stato di ossidazione), permettono tuttavia di suddividerli in frazioni definite operativamente, e forniscono informazioni che possano aiutare a prevedere la biodisponibilità o la mobilità nel suolo dei metalli pesanti (Obrador *et al.*, 2007; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Quevauviller, 1998).

Un'estrazione sequenziale comporta il trattamento del suolo con reagenti con diverse proprietà chimiche, applicati in passi successivi (solitamente da tre a otto, con reagenti che vanno dal meno al più aggressivo), e permette di individuare la distribuzione di un elemento nelle diverse frazioni (Peijnenburg *et al.*, 2007); queste tecniche forniscono informazioni abbastanza dettagliate, ma sono molto onerose in termini di tempo impiegato per caratterizzare ciascun campione (Abollino *et al.*, 2009). Lo schema di estrazione più noto e comunemente applicato, tal quale o modificato (Ražić e Đogo, 2010; Abollino *et al.*, 2006), è quello di Tessier *et al.* (1979), che prevede l'individuazione di cinque frazioni: scambiabile, legata ai carbonati, legata agli ossidi di ferro e manganese, legata alla sostanza organica, residuale. Tra le varie modifiche apportate al metodo vi è l'aggiunta di uno *step* di estrazione con acqua prima di procedere alla determinazione degli elementi scambiabili (Abollino *et al.*, 2009). Generalizzando, si può dire che gli elementi solubili in acqua e scambiabili sono biodisponibili, quelli legati agli ossidi, ai carbonati e alla materia organica sono potenzialmente biodisponibili e quelli appartenenti alla frazione residuale sono non disponibili (He *et al.*, 2005). I limiti di questo tipo di approccio sono legati alla mancanza di selettività degli estraenti, alla redistribuzione degli elementi tra le fasi solide durante le procedure di estrazione e al fatto che le frazioni individuate sono definite in maniera operativa piuttosto che funzionale, e quindi i risultati sono legati al protocollo utilizzato e sono difficilmente confrontabili con quelli ottenuti con altri metodi (Peijnenburg *et al.*, 2007; Abollino *et al.*, 2006). Vi sono inoltre dei dubbi sul fatto che le estrazioni sequenziali possano realmente fornire informazioni utili per prevedere l'*uptake* degli elementi, visto che solitamente queste procedure vengono sviluppate per studiare il frazionamento dei composti chimici tra le varie fasi del suolo piuttosto che per prevederne la biodisponibilità (Peijnenburg *et al.*, 2007).

Le estrazioni con singolo estraente sono molto utilizzate negli ultimi anni (Rao *et al.*, 2008) soprattutto per valutare, ad esempio, la frazione degli elementi in tracce potenzialmente più mobile, oppure stimare quella più disponibile per l'*uptake* da parte delle piante (Abollino *et al.*, 2009). I risultati che si possono ottenere con queste procedure non sono così completi come quelli che si ottengono attraverso i protocolli di estrazione sequenziale, ma permettono di rispondere in maniera adeguata a questioni specifiche (Abollino *et al.*, 2009); inoltre le estrazioni con singolo estraente sono più rapide e semplici da eseguire rispetto a quelle sequenziali, aspetto da non sottovalutare se è necessario preparare un elevato numero di campioni. Anche in questo caso, come era per le procedure di estrazione sequenziale, i risultati ottenuti sono legati alla metodica specifica utilizzata, e sarebbe necessaria una maggiore standardizzazione dei metodi per produrre risultati più confrontabili (Quevauviller, 1998). Estraenti singoli comunemente utilizzati sono

(Abollino *et al.*, 2009; Menzies *et al.*, 2007): chelanti (EDTA; DTPA); acidi (*e.g.* HCl diluito; acidi organici a basso peso molecolare come l'acido malico e l'acido citrico, ecc.); soluzioni di sali neutri (*e.g.* CaCl₂, NaNO₃, acetato di ammonio, ecc.). I Sali neutri, e tra questi in particolare il cloruro di calcio (Rodrigues *et al.*, 2010b; Peijnenburg *et al.*, 2007), sembrerebbero essere i migliori per stimare il *pool* disponibile e l'*uptake* da parte della vegetazione, anche se vi è la necessità di realizzare ulteriori studi e raccogliere una quantità di dati maggiore per avere una conferma definitiva (Menzies *et al.*, 2007).

In generale, anche utilizzando procedure di estrazione selettiva, che pure possono essere utili in sistemi suolo-pianta specifici, la capacità di predire la biodisponibilità degli elementi in tracce rimane per ora limitata, a causa non solo delle limitazioni intrinseche dei metodi appena visti, ma anche della complessità delle interazioni tra metalli e biota in un sistema complesso come il suolo (Menzies *et al.*, 2007).

1.5 Determinazione dell'origine degli elementi potenzialmente tossici nel suolo

Determinare se l'origine di un elemento nel suolo è naturale o antropica è molto difficile, soprattutto se gli apporti derivano da più fonti, come accade comunemente nei territori con forte presenza di attività produttive e agricole (Rimmer *et al.*, 2006). Tecniche comunemente utilizzate per discriminare l'origine di un elemento sono (Huang *et al.*, 2007; Borůvka *et al.*, 2005): la distribuzione nelle fasi solide del suolo (definita operativamente attraverso procedure di estrazione sequenziale o con singoli estraenti; già vista in precedenza), la distribuzione lungo il profilo di suolo (anche attraverso l'utilizzo di indici che valutano l'arricchimento superficiale o rispetto ai valori di fondo), la distribuzione spaziale sul territorio, in base alla geologia e alla presenza di potenziali fonti di inquinamento, anche attraverso l'applicazione di metodi geostatistici (Rodríguez *et al.*, 2008). È possibile inoltre utilizzare come valori di confronto quelli della concentrazione di elementi che in una specifica area non sono influenzati dall'attività antropica, mettendoli in rapporto con quelli di cui, invece, si sospetta che lo siano (Baize e Sterckeman, 2001). Per facilitare l'analisi congiunta di più variabili e quindi avere una valutazione integrata di tutti questi aspetti si ricorre spesso all'analisi multivariata, ad esempio all'analisi delle componenti principali (Micó *et al.*, 2006; Borůvka *et al.*, 2005).

1.5.1 Valori di fondo (*background*)

Per determinare se un suolo è contaminato da apporti antropici è importante conoscere i valori di fondo (*background* o *baseline*) dell'area (Vittori Antisari *et al.*, 2011b; Micó *et al.*, 2007). Non c'è ancora accordo nel mondo scientifico e politico sulla questione se gli apporti antropici diffusi debbano o meno entrare nella definizione di valore di base.

La concentrazione di *background*, secondo la definizione dell'agenzia ambientale del Regno Unito è: “la concentrazione di un elemento o composto in un comparto ambientale prima che avvengano significativi apporti antropici. A fini pratici si considerano concentrazioni equivalenti a quelle precedenti la rivoluzione industriale” (Pacini, 2008). L'USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) invece prende in considerazione anche gli effetti della contaminazione diffusa, distinguendo tra valori di *background* naturali e antropici. Analogamente, il *Joint Research Center* della Commissione Europea definisce due diverse componenti di *background*: concentrazioni di *background* naturali, cioè quelle presenti solamente per fattori naturali, e concentrazioni di *background* ambientali, dovute quindi al *background* naturale più la concentrazione derivante dall'introduzione di contaminanti provenienti da fonti diffuse (non puntiformi) di origine antropica (Pacini, 2008). Solitamente, in territori come l'Europa, in cui è quasi impossibile trovare aree interamente prive di influenza antropica, e specialmente in aree come quella mediterranea, in cui l'influenza dell'uomo ha origini molto antiche (Micó *et al.*, 2007), le concentrazioni di *background* ambientale sono quelle più facilmente determinabili e utilizzabili, anche se, alcuni autori, come ad esempio Baize e Sterckeman (2001) continuano a fare riferimento ai valori di *background* naturali. In alcuni casi invece si distingue tra valori di *background*, definiti come quelli presenti nel suolo senza alcun tipo di influenza umana, e valori *baseline*, che considerano anche gli apporti antropici diffusi (Micó *et al.*, 2007), e sono quindi analoghi ai concetti di *background* antropico o ambientale definiti in precedenza.

1.5.2 Indici di contaminazione del suolo

Altra prassi comunemente utilizzata per individuare possibili apporti antropici è quella di servirsi di indici, chiamati di arricchimento, di geoaccumulo, di contaminazione ecc. (Vittori Antisari *et al.*, 2011b) che calcolano il rapporto tra gli elementi presenti nello strato di suolo superficiale e in quelli più profondi, (basandosi sul presupposto che un arricchimento del *topsoil* derivi da input antropici) (Fabietti *et al.*, 2010), oppure del suolo considerato rispetto a un valore di *background* locale. In alcuni casi gli autori assumono che la concentrazione di un elemento negli orizzonti più profondi del suolo (da 70-120 cm in poi) corrisponda ai valori di *background* naturale (Ungaro *et al.*, 2008). Questi tipi di indici sono comunemente applicati (Vittori Antisari *et al.*, 2011b; Bourenanne *et al.*, 2010; Fabietti *et al.*, 2010; Ungaro *et al.*, 2008) anche se alcuni autori (Sucharovà *et al.*, 2012; Reimann e de Caritat, 2005) recentemente hanno sollevato delle critiche sulla loro reale capacità di discriminare una contaminazione di origine antropica.

Il più diffuso di questi indici è il fattore di arricchimento superficiale (TEF, *top enrichment factor*) o anche fattore di arricchimento (EF, *enrichment factor*), definito in Fabietti *et al.* (2010), Ungaro *et al.* (2008) e Facchinelli *et al.* (2001) come:

$$TEF = \frac{Conc_{\cdot topsoil}}{Conc_{\cdot subsoil}}$$

Nel caso in cui il rapporto sia $\gg 1$ è probabile che vi sia stato un apporto antropico negli strati di suolo superficiali (Fabietti *et al.*, 2010).

In molti casi il fattore di arricchimento è utilizzato correggendolo per la concentrazione di un elemento che si ritiene scarsamente influenzato dagli apporti antropici nell'area di studio, o che è presente a concentrazioni tali che gli apporti antropici non creerebbero sostanziali differenze nella sua concentrazione, alcuni elementi utilizzati a questo scopo sono Sc, Mn, Ti, Al, Fe (Liu *et al.*, 2005; Loska *et al.*, 2004); ad esempio, Buorenanne *et al.* (2010) utilizzano l'alluminio come elemento di riferimento. L'equazione del TEF diventa così:

$$TEF_{norm.} = \frac{([El.interesse] / [El.riferimento])_{topsoil}}{([El.interesse] / [El.riferimento])_{subsoil}}$$

Altro indice diffuso per valutare se un suolo è contaminato rispetto al background è l'indice di geoaccumulo (Vittori Antisari *et al.*, 2011b; Ji *et al.*, 2008; Loska *et al.*, 2004):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right)$$

Dove C_n è la concentrazione dell'elemento nell'orizzonte superficiale e B_n è il valore dello stesso elemento nell'orizzonte profondo (80-100 cm) (Vittori Antisari *et al.*, 2011b), oppure il suo valore di *background* (Ji *et al.*, 2008) o anche (Loska *et al.*, 2004) la sua concentrazione nella crosta terrestre. In base al valore ottenuto il suolo può rientrare in una delle seguenti classi di contaminazione:

Classe		
0	$I_{geo} \leq 0$	Praticamente incontaminato
1	$0 < I_{geo} < 1$	Non contaminato a moderatamente contaminato
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderatamente contaminato
3	$2 < I_{geo} < 3$	Moderatamente a fortemente contaminato
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fortemente contaminato
5	$4 < I_{geo} < 5$	Fortemente a estremamente contaminato
6	$I_{geo} \geq 5$	Estremamente contaminato

Tabella 4: Indice di geoaccumulo: classi di contaminazione (Vittori Antisari *et al.*, 2011b; Ji *et al.*, 2008; Loska *et al.*, 2004)

Gli indici presentati finora prendono in considerazione un solo metallo alla volta; se si vuole avere una stima della contaminazione combinata da più metalli è possibile usare l'indice di carico inquinante (PLI, *pollution load index*), definito come (Vittori Antisari *et al.*, 2011b; Liu *et al.*, 2005; Madejón *et al.*, 2002):

$$PLI = (CF_1 \cdot CF_2 \cdot CF_3 \cdot \dots \cdot CF_n)^{1/n}$$

Dove CF (*contamination factor*) = $\text{Conc.}_{\text{interesse}} / \text{Conc.}_{\text{background}}$ e n=numero di elementi considerati. In base a questo indice un sito può essere classificato come: non inquinato (PLI<1), moderatamente inquinato (1<PLI<2), fortemente inquinato (2<PLI<3), estremamente inquinato (PLI>3).

1.6 Elementi potenzialmente tossici e comunità microbica

La comunità microbica del suolo subisce l'impatto della contaminazione del terreno da metalli pesanti, sia in termini di diminuzione della crescita, sia come aumento di mortalità; sono inoltre influenzate anche la biodiversità e la struttura delle popolazioni, l'attività enzimatica e, di conseguenza, i processi edafici mediati dai microrganismi (*e.g.* mineralizzazione di C e N) (Kidd *et al.*, 2009); una buona diversità e attività delle comunità microbiche sono indici di elevata qualità del suolo (Wang *et al.*, 2007). I parametri legati ai microrganismi del suolo (biomassa, attività enzimatica, composizione delle comunità, respirazione del suolo) sono quindi attualmente studiati al fine di essere utilizzati come indicatore degli impatti sul suolo, visto che i microrganismi sembrerebbero essere più sensibili rispetto agli altri organismi terrestri nei confronti dell'aumento della concentrazione di metalli nel terreno (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Wang *et al.*, 2007; He *et al.*, 2005). Vi sono però alcune limitazioni, legate al fatto che le popolazioni di microrganismi nel suolo presentano naturalmente un'elevata variabilità, e specie e ceppi diversi presentano diversa sensibilità nei confronti degli inquinanti; il quadro è complicato anche dalla capacità dei batteri di scambiarsi materiale genetico, compresi plasmidi che codificano per la resistenza ai metalli (Giller *et al.*, 2009); inoltre essi sono sensibili a tutti i fattori fisici e chimici, e quindi è difficile valutare l'influenza di contaminanti specifici (Kabata-Pendias, 2011). La presenza di metalli pesanti riduce la biomassa microbica del suolo sia attraverso la morte dei microrganismi, sia inducendo alterazioni biochimiche dei processi metabolici, ad esempio, la contaminazione da elementi potenzialmente tossici riduce l'efficienza energetica delle cellule (He *et al.*, 2005). Va ricordato anche, però, che i microrganismi possono sviluppare rapidamente meccanismi di tolleranza alle concentrazioni eccessive di metalli pesanti; solitamente i funghi sono più resistenti dei batteri alle elevate concentrazioni di elementi potenzialmente tossici (Kabata-Pendias, 2011). Inoltre, le risposte che si ottengono nei test di laboratorio, che si svolgono in tempi relativamente brevi, non sono sempre indicative degli effetti cronici che si sviluppano in campo, dove, oltre che alla tossicità, si può assistere anche a fenomeni di adattamento a concentrazioni elevate di contaminanti inorganici, specialmente nei casi in cui l'inquinamento non è di origine recente (Giller *et al.*, 2009). In generale, l'applicazione di parametri relativi alla comunità microbica per valutare la tossicità degli elementi in tracce nel suolo, specialmente per quanto riguarda le analisi su campioni prelevati in campo e non preparati in laboratorio, ha bisogno di essere sviluppata ulteriormente prima di diventare una metodica affidabile.

1.7 Il quadro normativo: inquinamento del suolo e siti contaminati

L'inquinamento del suolo è trattato nella legislazione italiana nel decreto legislativo n.152 del 2006 "Norme in materia ambientale" (noto anche come Testo Unico sull'ambiente) nella parte quarta "Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati" al titolo V "Bonifica di siti contaminati". Il decreto sostituisce la legge precedente (D.M.471/99), mantenendo però le stesse soglie di concentrazione ammissibili dei contaminanti nel suolo, che sono riportate, per alcuni contaminanti inorganici, nella tabella 5.

Inquinante	Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg kg ⁻¹)	Siti ad uso commerciale e industriale (mg kg ⁻¹)
Antimonio	10	30
Arsenico	20	50
Berillo	2	10
Cadmio	2	15
Cobalto	20	250
Cromo totale	150	800
Cromo VI	2	15
Mercurio	1	5
Nichel	120	500
Piombo	100	1000
Rame	120	600
Selenio	3	15
Stagno	1	350
Tallio	1	10
Vanadio	90	250
Zinco	150	1500
Cianuri (liberi)	1	100
Fluoruri	100	2000

Tabella 5: concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo degli inquinanti inorganici, riferita alla specifica destinazione d'uso (D.L.152/2006 allegato 5)

Le concentrazioni ammissibili di inquinanti definite nel decreto vengono dette *concentrazione soglia di contaminazione (CSC)*, se vengono superate è necessario procedere ad una caratterizzazione del sito e a un'analisi di rischio sanitario ed ambientale sito-specifica a seguito della quale, se necessario, potrebbero venire intraprese azioni di bonifica; in attesa di una caratterizzazione specifica il sito per cui vi sia superamento anche di un solo parametro viene definito *sito potenzialmente contaminato*. È importante notare che mentre in precedenza (D.M.471/99) ogni superamento dei limiti comportava l'obbligo di bonifica, ora il superamento dà il via a una valutazione del rischio sito specifica, in modo da poter determinare caso per caso le necessità di intervento. Questo è particolarmente importante per quegli elementi per cui le concentrazioni naturali di *background* geologico superano le contaminazioni soglia su aree molto vaste, ma non necessariamente causano un rischio per la popolazione e necessitano quindi di bonifica.

Il decreto individua due diverse categorie d'uso del suolo, i siti a verde pubblico, privato e residenziale (limiti più restrittivi) e i siti ad uso commerciale e industriale (limiti più permissivi). È prevista nel decreto la necessità di emanare un regolamento specifico per le aree agricole e di allevamento, che però, a tutt'oggi, non è ancora stato prodotto; è quindi necessario, anche per i siti agricoli, fare riferimento ai valori soglia stabiliti per i siti a verde pubblico, privato e residenziale (Fabietti *et al.*, 2010). Verosimilmente, una legislazione specifica relativa ai suoli agricoli dovrebbe tenere in considerazione anche la mobilità dei contaminanti in base alle caratteristiche specifiche dei suoli e prevedere una valutazione della frazione biodisponibile per diversi tipi di colture, visti i potenziali risvolti diretti e indiretti sulla salute degli operatori agricoli e dei consumatori (Podlesáková *et al.*, 2001).

A livello europeo, la legislazione in materia di suolo è per ora frammentaria, ma è sentita la necessità di dotarsi di una legislazione specifica, come è espresso all'interno della *Strategia tematica per la protezione del suolo*, emanata nel 2006. All'interno della strategia è contenuta anche una proposta di Direttiva Quadro sul Suolo (*Soil Framework Directive*), che, come si può leggere in un *report* della Commissione Europea del 2012 (EC, 2012), è stata approvata in prima lettura dal Parlamento Europeo nel 2007, ma bloccata al Consiglio Europeo a causa dell'opposizione di una minoranza di Stati membri; da allora, purtroppo, nessun ulteriore progresso è stato fatto.

Cap. 2: Suolo, salute umana e sicurezza alimentare

2.1 Suolo e sicurezza alimentare

Secondo una definizione data nel corso del *World Food Summit* tenutosi a Roma nel 1996, la sicurezza alimentare (*Food security*) “esiste quando tutte le persone, in tutti i tempi, hanno accesso fisico ed economico a una quantità sufficiente, sicura e nutriente di cibo tale da soddisfare le loro esigenze dietetiche e le loro preferenze alimentari in modo da avere una vita sana e attiva” (FAO, 2006).

Anche se il suolo non è il solo fattore da tenere in considerazione, esso è un elemento fondamentale quando si parla di sicurezza alimentare, e della sfida di nutrire la popolazione mondiale in aumento (Abrahams, 2002). Solitamente, l’aspetto principale su cui ci si concentra, viste anche le difficoltà di accesso al cibo che hanno molte persone a livello mondiale, è quello della quantità di cibo, ma da non sottovalutare è anche l’aspetto della sicurezza igienico-sanitaria degli alimenti che consumiamo (*Food safety*), che comprende sia la contaminazione del cibo da parte di batteri e parassiti, sia le questioni legate alla contaminazione da inquinanti organici e inorganici, e tra questi anche i metalli pesanti e gli altri elementi in tracce. Oltre che durante i processi di lavorazione degli alimenti, dalla materia prima fino al prodotto finito, i contaminanti inorganici possono entrare nei vegetali durante la crescita, principalmente tramite l’assorbimento dal substrato, fino a raggiungere concentrazioni tossiche/eccessive per le piante stesse o anche per gli animali e per gli esseri umani. La presenza di livelli eccessivi di metalli pesanti nel suolo può compromettere la sicurezza alimentare in due modi: entrando nella catena alimentare (aspetto della sicurezza igienica), oppure esercitando effetti fitotossici sulle piante, e quindi diminuendo la resa della coltura agraria (aspetto della quantità) (Kabata-Pendias, 2011). Oltre a questo è da tenere in considerazione il fatto che, in molti casi, gli elementi in tracce, se sono micronutrienti, creano problemi per la sicurezza alimentare non perché sono presenti in quantità eccessive, ma perché sono carenti nel suolo, oppure vengono assorbiti dalle piante a livelli che creano problemi di *deficit* di micronutrienti (sia alle piante stesse, sia ai consumatori primari e agli altri livelli della rete trofica) e questa questione, a livello globale, è più diffusa e importante persino di quella legata alla tossicità (Armar-Klemesu, 2000), anche se i problemi di eccesso di elementi potenzialmente tossici possono avere conseguenze negative maggiori se consideriamo il livello locale. Inoltre, su terreni contaminati possono verificarsi simultaneamente effetti dovuti alla carenza e all’eccesso di elementi in tracce nell’organismo, anche se tutti gli elementi sono presenti in quantità sufficienti nel suolo, a causa delle interazioni antagonistiche nell’assorbimento dei nutrienti (e.g. carenza di Cu dovuta all’eccesso di Mo, ecc.) (Steinnes, 2009).

In futuro, probabilmente, la crescita della popolazione porterà a una richiesta sempre maggiore di produrre cibo, ma, allo stesso tempo, sempre più terra verrà degradata o urbanizzata o sarà erosa, mettendo a

repentaglio la produttività a lungo termine (soprattutto nei paesi in via di sviluppo; ad esempio, nel caso della Cina, il problema della richiesta di cibo in relazione all'urbanizzazione è trattato in modo approfondito in Chen, 2007). L'agricoltura stessa, in particolare quando prevede l'aratura profonda e l'utilizzo massiccio di fitofarmaci e fertilizzanti, può causare il degrado del suolo, sia chimico, attraverso l'apporto continuo di contaminanti organici e inorganici, sia fisico, con deterioramento della struttura e delle proprietà meccaniche del terreno, sia biologico, con squilibri nei cicli biogeochimici dei nutrienti (e.g. N, S, C, ecc.); il risultato finale è una perdita complessiva di funzionalità del suolo, nonché di produttività e di qualità del prodotto agricolo. Questo, unito al fatto che il suolo, su scale temporali umane, è una risorsa non rinnovabile, e all'aumentare della richiesta di terreni agricoli porterà, e porta già oggi, a coltivare anche su aree contaminate da metalli pesanti e altri inquinanti, come può avvenire nelle vicinanze dei grandi agglomerati urbani o di complessi industriali, specialmente in nazioni dove la domanda di cibo è elevata (Peralta-Videa *et al.*, 2009). Ad esempio, si calcola che, in Cina, 20 milioni di ettari di suolo agricolo (un sesto del totale) siano inquinati da metalli pesanti, e questo causa una perdita annua di raccolto di cereali di 10 milioni di tonnellate (Chen, 2007). È inoltre possibile che i suoli contaminati da metalli pesanti producano raccolti apparentemente normali, che però potrebbero non essere sicuri per il consumo da parte dell'uomo o del bestiame (Kabata-Pendias, 2011); d'altra parte, fortunatamente, in molti casi si può verificare un "effetto barriera" nel passaggio suolo-pianta, che diminuisce la quantità di contaminanti che possono raggiungere la catena alimentare; gli elementi che lo subiscono maggiormente sono Ag, Cr, Sn, Ti, Y, Zr, seguiti da As, Hg e Pb (McLaughlin *et al.*, 1999).

Alla luce di quanto detto, si capisce l'importanza di verificare se un certo tipo di coltura è adatto per un certo tipo di terreno contaminato, scegliendo specie o *cultivar* tolleranti e che assorbano una scarsa quantità di metalli nelle loro parti edibili e, in casi estremi, selezionando colture non alimentari, come, ad esempio, quelle destinate alla produzione di biocarburanti (Armar-Klemesu, 2000); tutto questo va considerato, inoltre, nell'ottica di selezionare colture che non presentino squilibri nutrizionali, causando carenza di micronutrienti essenziali nei livelli superiori della catena alimentare.

2.2 Eccesso e carenza di elementi in tracce

I nutrienti minerali essenziali sono quelli necessari durante tutto il ciclo vitale, e la cui carenza produce sintomi specifici; i macronutrienti essenziali (necessità di assumerne più di 100 mg al giorno) per l'uomo sono Ca, Cl, K, Mg, Na, P, S, i micronutrienti essenziali invece sono Co, Cr, Cu, F, Fe, I, Mn, Mo, Se e Zn, alcuni elementi (Ni, Si, Sn, V) sono probabili micronutrienti, ma il loro ruolo nella nutrizione umana non è ancora stato chiarito (Abrahams, 2002). Gli elementi che non hanno alcuna funzione nota nell'organismo umano e che possono avere effetti tossici anche a basse concentrazioni sono Ag, As, Be, Cd, Hg, Pb (Abrahams, 2002).

Il *deficit* e l'eccesso di elementi essenziali sono due concetti strettamente legati, e sono soltanto la quantità e la disponibilità che fanno sì che si verifichino effetti negativi dovuti all'uno o all'altro (fig.3 A). Per i micronutrienti, infatti, è possibile individuare un livello ottimale (*optimum*), al di sotto e al di sopra del quale possono verificarsi effetti negativi per la salute umana, dovuti rispettivamente a carenza o a tossicità; gli elementi non nutrienti, invece, vengono tollerati fino ad una certa soglia al di là della quale risultano tossici (fig.3 B) (Steinnes, 2009). Solitamente la differenza tra la quantità ottimale ed eccessiva di micronutrienti è molto ridotta; molto importante per i processi biochimici, inoltre, è anche il bilancio tra nutrienti in tracce ed elementi maggiori (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

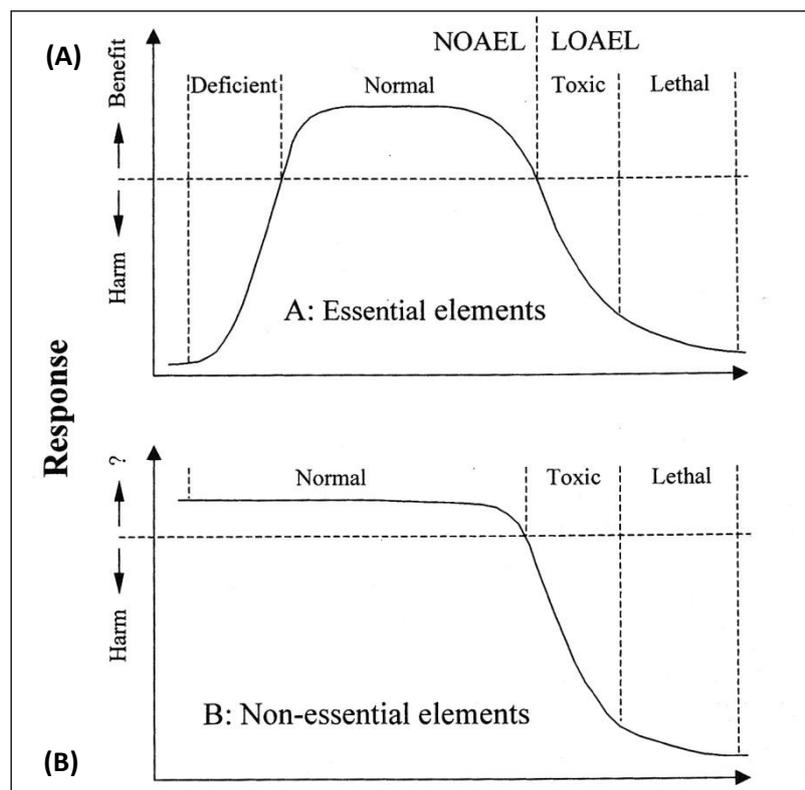


Figura 3: Diagrammi dose/risposta per gli elementi essenziali (A) e non essenziali (B) negli organismi viventi; NOAEL = No Observed Adverse Effect Level; LOAEL = Lowest Observed Adverse Effect Level (Adriano 2001).

La richiesta di micronutrienti e le soglie di tossicità nelle piante variano da specie a specie e in base a una serie di altri fattori, tra cui il bilancio con gli altri nutrienti all'interno dell'organismo; livelli di massima delle richieste nutrizionali e dei contenuti eccessivi di alcuni elementi in tracce nella vegetazione sono riportate nella tabella 6, riferita a valori medi trovati in letteratura per tessuti fogliari maturi; sono riportati sia micronutrienti, sia elementi tossici (per questi ultimi e per alcuni micronutrienti la cui funzione nelle piante non è del tutto chiarita non sono disponibili dei livelli di carenza precisi); nella tabella sono riportate anche le concentrazioni ritenute generalmente tollerabili nelle colture agrarie, al di sopra delle quali potrebbero verificarsi effetti dannosi per le colture e per i livelli superiori della catena alimentare.

Elemento	Carenza	Livello normale/sufficiente	Livello eccessivo/tossico	Livello tollerabile in colture agrarie
As	-	1-1.7	5-20	0.2 ^a
Cd	-	0.05-0.2	5-30	0.05-0.5
Cr	-	0.1-0.5	5-30	2
Cu	2-5	5-30	20-100	5-20
Hg	-	-	1-3	0.2 ^a
Mn	10-30	30-300	400-1000	300
Mo	0.1-0.3	0.2-5	10-50	-
Ni	-	0.1-5	10-100	1-10
Pb	-	5-10	30-300	0.5-10
Se	-	0.01-2	5-30	-
V	-	0.2-1.5	5-10	-
Zn	10-20	27-150	100-400	50-100

Tabella 6: livelli di carenza, normali, tossici e tollerabili in colture agrarie di alcuni elementi in tracce. Valori medi relativi a tessuti fogliari maturi. Concentrazioni in mg kg⁻¹ riferite al peso secco; ^a: concentrazioni riferite al peso fresco (Fonte: Kabata-Pendias, 2011, modificata).

2.2.1 Vie di esposizione ai contaminanti nel suolo

L'uomo può venire esposto ai contaminanti nel suolo attraverso diverse vie, dirette e indirette. Tra quelle dirette si possono ricordare (Abrahams *et al.*, 2002):

- Ingestione di particelle di suolo: può essere deliberata (geofagia) o non intenzionale (suolo aderente alle dita oppure a vegetali non lavati; ingestione di particelle di suolo presenti in sospensione nell'aria); questa via di esposizione è particolarmente importante nei bambini piccoli, che possono essere più spesso a contatto con il terreno e hanno la tendenza a mettere in bocca oggetti o a mangiare sostanze che non sono alimenti (come ad esempio il suolo) (Finster *et al.*, 2004).
- Inalazione di particelle di suolo sospese nell'aria: anche se la maggior parte delle polveri minerali inalate dall'uomo vengono bloccate e ingerite, alcune particelle possono raggiungere i polmoni.
- Assorbimento dermico: può essere importante in alcuni casi, ma è di difficile quantificazione e richiede ulteriori studi e misure dirette dell'assorbimento dei contaminanti attraverso questa via.

Le vie indirette sono legate al passaggio di elementi dal comparto suolo agli altri comparti ambientali che interagiscono con esso, in particolare l'acqua (*e.g.* contaminazione delle acque superficiali e delle falde) e gli organismi viventi (passaggio di contaminanti alla catena alimentare). Il consumo di cibo (attraverso il trasferimento suolo-pianta degli elementi) è stato identificato come la via di esposizione principale dell'uomo ai metalli pesanti presenti nel suolo (Huang *et al.*, 2008; Zheg *et al.*, 2007; Cui *et al.*, 2004); si stima che esso contribuisca a più del 90% dell'esposizione, se confrontato con altre vie, come ad esempio l'inalazione e il contatto dermico (Zheng *et al.*, 2007).

2.2.2 Effetti di eccesso/carenza di alcuni elementi in tracce

Se presenti in concentrazioni elevate, i metalli pesanti possono bloccare gruppi funzionali essenziali, sostituire altri ioni metallici e modificare la conformazione attiva delle molecole; sono possibili meccanismi di tossicità ossidativi (con produzione di specie reattive dell'ossigeno, che reagiscono con i componenti della cellula), e genotossicità (Alkorta *et al.*, 2004), che si traducono nell'uomo in effetti negativi quali, ad esempio, ritardi nello sviluppo, cancro, danni a vari organi interni (reni, fegato, ecc.), danni neurologici ecc.

Le caratteristiche, gli impieghi e gli effetti tossici e fitotossici di alcuni degli elementi in tracce più importanti per la salute umana e considerati in questo lavoro sono elencati di seguito:

- **Al**: è il metallo più abbondante nella crosta terrestre (8%), ma è presente in tracce negli organismi viventi. Normalmente, il contenuto totale di Al nel corpo umano è < 30 mg (Steinnes, 2009; Savory *et al.*, 2002). Ha un comportamento litofilo, uno stato di ossidazione (+3), è solubile in ambiente acido e può diventare pericoloso per le specie terrestri e acquatiche (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Le attività industriali che fanno uso di Al sono: metallurgia, confezionamento, trasporti, costruzioni, produzioni chimiche ed elettriche; composti di alluminio sono impiegati anche nella fabbricazione della carta, nella depurazione delle acque, nella raffinazione dello zucchero, nella conservazione del legno, nella concia delle pelli, nell'impermeabilizzazione dei tessuti, ecc. (Kabata-Pendias, 2011). Le sorgenti più importanti di Al nei cibi processati sono il fosfato di alluminio e sodio (emulsionante per formaggi fusi), l'allume di potassio (utilizzato per lo sbiancamento delle farine) e il silico-alluminato di sodio e/o il silicato di calcio e alluminio (usati per impedire la formazione di grumi nel sale da tavola); anche l'utilizzo di pentolame in Al può aumentare il suo contenuto nei cibi (Vittori Antisari *et al.*, 2011a).

Il contenuto di Al nelle piante può variare in un *range* di 10-100 mg kg⁻¹, anche se alcune piante accumulatrici possono raggiungere concentrazioni > 1000 mg kg⁻¹; ad esempio, il contenuto di alluminio rilevato in semi² di grano è di 31mg kg⁻¹, mentre è di 104 mg kg⁻¹ nelle foglie di spinaci (Kabata-Pendias, 2011). L'alluminio non ha una chiara funzione fisiologica nelle piante, ma ci sono alcuni indizi che, in basse quantità, possa aiutare la crescita, specialmente in specie Al-tolleranti (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). È fitotossico soprattutto in ambienti acidi, inibisce lo sviluppo delle radici e la traslocazione dei nutrienti alle parti aeree della pianta; solitamente non è molto traslocato alle parti aeree (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Il cibo e le bevande contengono in genere basse quantità di Al, anche se le operazioni di processamento e conservazione possono aumentarne l'ammontare nel prodotto finale; il tè può contenerne

² La spiga di grano non è in realtà composta da semi, ma da cariossidi, frutti secchi indeiscenti (chiamati nel linguaggio comune chicchi o granella); per comodità di esposizione qui e nel seguito del lavoro ci si riferirà alle cariossidi (in particolare di grano e di mais) con il termine comune "semi" anche se esse non sono propriamente semi ma frutti.

concentrazioni elevate, ad esempio, durante uno studio effettuato in Marocco (Zaida *et al.*, 2007), è stata trovata una concentrazione nel tè di 481 mg kg^{-1} ; probabilmente, tuttavia, esso è presente in forma scarsamente bioaccessibile per l'uomo e viene in larga parte eliminato dall'organismo (Savory *et al.*, 2002). L'alluminio a elevate concentrazioni è neurotossico, può interferire con molti processi cellulari all'interno del sistema nervoso e di altri tessuti, può inibire l'attività enzimatica e causare ritardi nello sviluppo mentale e nella mineralizzazione delle ossa; i neonati e i lattanti sono particolarmente sensibili ai rischi della tossicità da Al, a causa della scarsa escrezione dell'alluminio dovuta all'imaturità del loro apparato renale (Zaida *et al.*, 2007). Per i bambini l'assunzione di Al settimanale tollerabile (TWI, *Tollerable Weekly Intake*) è stimata in 2-6 mg Al per kg di peso corporeo (Zaida *et al.*, 2007). È possibile che l'alluminio sia associato allo sviluppo di demenza, disordini neurologici e anche del morbo di Alzheimer, ma i nessi causali non sono ancora stati accertati (Steinnes, 2009; Savory *et al.*, 2002).

- **Cd:** il contenuto medio di Cd nella crosta terrestre è stimato intorno agli 0.1 mg kg^{-1} e anche il suo contenuto nei suoli è basso (la media mondiale di contenuto di Cd nei suoli è 0.41 mg kg^{-1}) (Kabata-Pendias, 2011). È comune in natura in stato di ossidazione 2+, presenta comportamento calcofilo e si trova quindi spesso associato ai solfuri; ha struttura ionica ed elettronica simile allo zinco ma affinità per lo zolfo e mobilità in ambiente acido maggiore (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Il cadmio è utilizzato in molti processi industriali: come agente anticorrosivo per altri metalli, stabilizzante per prodotti in PVC, pigmento, in impianti nucleari, nella fabbricazione di batterie Ni-Cd e in fotografia, ed è legato alla combustione del carbone (Godt *et al.*, 2006; Bradl, 2005). Anche i fertilizzanti fosfatici sono un'importante fonte di Cd, contenuto come impurità nelle rocce da cui derivano (McLaughlin *et al.*, 1999). Il cadmio non è un elemento essenziale nella nutrizione vegetale, ma può essere facilmente assorbito dal substrato e ridistribuito nella pianta, specialmente in terreni con concentrazioni più elevate rispetto a quelle di *background* (Adriano, 2001). Dalla facilità di assorbimento da parte delle piante può risultare arricchito nei centimetri superficiali del suolo, il fenomeno è detto "*plant pumping*" (Sucharovà *et al.*, 2012; Steinnes, 2009). Il contenuto di Cd nelle colture alimentari può variare in un *range* che va da 5 a $400 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$; ad esempio, il suo contenuto nei semi di cereali varia da circa 5 a $30 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, mentre può arrivare fino a $400 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ nella lattuga (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Il verificarsi di effetti fitotossici dovuti a eccesso di Cd dipende dalla specie vegetale e dalla concentrazione di Cd nel substrato, in generale i sintomi ricordano quelli della clorosi ferrica, le piante possono mostrare anche necrosi, appassimento, colorazione rosso-arancio delle foglie e una generale riduzione della crescita (Adriano, 2001); l'eccesso di Cd diminuisce anche la germinazione dei semi (Gardea-Torresday *et al.*, 2005).

Le maggiori fonti di Cd per l'uomo sono il fumo e il cibo; cosa molto importante, esso è tossico per l'uomo già a concentrazioni che non sono fitotossiche per le piante (Peralta-Videa, *et al.*, 2009). È molto pericoloso per l'uomo ed è facilmente trattenuto e accumulato all'interno del corpo umano una volta assorbito (Bernard, 2008; Chaudry *et al.*, 2007); può dare fenomeni di tossicità acuta a livello polmonare e gastrointestinale, è dannoso per i reni, per il sistema respiratorio (può danneggiare la funzionalità polmonare e aumentare il rischio di cancro ai polmoni) può causare demineralizzazione delle ossa, e danni al sistema riproduttivo (Bernad, 2008; Godt *et al.*, 2006). La concentrazione media di Cd nel sangue dei non fumatori è di $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Godt *et al.*, 2006); l'Unione Europea indica i contenuti massimi di Cd ammissibili negli alimenti nel Regolamento n. 1881/2006, essi sono compresi tra 0.050 e 1.0 mg kg^{-1} considerando il peso fresco dell'alimento; ad esempio, nei cereali, il contenuto massimo ammissibile è di 0.10 mg kg^{-1} .

- **Cu:** la concentrazione di rame nella crosta terrestre varia tra 25 e 75 mg kg^{-1} , è particolarmente abbondante nelle rocce magmatiche mafiche e nei sedimenti argillosi, è un elemento calcofilo, i suoi stati di ossidazione più comuni in natura sono $1+$ e $2+$ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). È utilizzato principalmente nelle leghe metalliche, nella produzione di cavi elettrici, nella fabbricazione di oggetti che devono condurre calore, nei prodotti per l'agricoltura (fertilizzanti, battericidi e fungicidi) e come additivo in mangimi e prodotti per il consumo umano (Bradl, 2005; Adriano, 2001). Il rame è un micronutriente essenziale per le piante (partecipa a fotosintesi e respirazione, metabolismo dei carboidrati e dei nitrati, riproduzione, resistenza alle malattie) e per l'uomo, ed è un componente essenziale di molti enzimi (*e.g.* emoglobina) (Kabata-Pendias, 2011). Il livello ideale di contenuto di Cu nelle piante varia a seconda delle specie, ma in generale il *range* di concentrazione ottimale è compreso tra $4-5$ e $20-30 \text{ mg kg}^{-1}$, al di fuori del quale possono verificarsi effetti di carenza o tossicità (Kabata-Pendias, 2011; Adriano, 2001). La carenza di Cu è comune in suoli ben drenati, con pH elevato e alto contenuto di sostanza organica (Steiness, 2009). I sintomi più comuni di fitotossicità da Cu sono crescita e sviluppo ridotto, depigmentazione delle radici, clorosi delle foglie (Adriano, 2001). Nelle colture alimentari il contenuto di Cu è variabile, ad esempio, tra 1.3 e 10 mg kg^{-1} nei semi di grano e 20 mg kg^{-1} nelle foglie di tè (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). A livello globale la carenza di rame negli adulti è rara, più comune è invece nei bambini, soprattutto in caso di malnutrizione; i suoi sintomi sono anemia, deformazioni dello scheletro, disordini neurologici, decolorazione dei capelli e della pelle, degenerazione dell'udito, riduzione dell'elasticità delle arterie (Steiness, 2009; WHO, 1996). Zinco, Fe e Mo sono antagonisti del rame, l'assorbimento di quantità eccessive dei primi infatti può causare carenza del secondo, inoltre, in caso di carenza di Mo la tossicità da Cu si verifica a concentrazioni più basse (Steiness, 2009). Un *intake* di rame sicuro e adeguato è stimato in $1.5-3.0 \text{ mg}$ al giorno per gli adulti e di $0.7-2.0 \text{ mg}$ al giorno per i bambini dopo lo svezzamento (Adriano, 2001); recentemente è

stata proposta una dose giornaliera raccomandata (RDA, *Recommended Daily Allowance*) di 0.013 mg per kg di peso corporeo al giorno (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). L'assunzione di quantità eccessive di rame può portare a diversi effetti negativi, come il malfunzionamento delle membrane cellulari, danneggiamento delle funzioni enzimatiche e del DNA e stress ossidativo (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

- **Cr:** Il cromo ha un'abbondanza media nella crosta terrestre di 100 mg kg^{-1} , con tendenza a essere più concentrato nelle rocce magmatiche mafiche (nelle rocce ultramafiche può raggiungere concentrazioni $> 3000 \text{ mg kg}^{-1}$) e nei sedimenti argillosi (Kabata-Pendias, 2011). I suoi stati di ossidazione più comuni sono 6+ (più mobile) e 3+ (meno mobile), il primo molto più tossico del secondo a causa del suo forte potere ossidante (Peralta-Videa *et al.*, 2009; Shanker *et al.*, 2005). Normalmente la maggior parte del cromo nel terreno si trova sotto forma di Cr(III). Nel suolo possono avvenire reazioni di ossidoriduzione con passaggio da una forma all'altra, la riduzione del Cr(VI) a Cr(III) è comune e dipende soprattutto dalla presenza di sostanza organica, che funge da donatore di elettroni; anche l'ossidazione da Cr(III) a Cr(VI) è possibile, soprattutto in terreni ricchi di ossidi di manganese e poveri di sostanza organica (Kožu *et al.*, 2000). Le principali sorgenti antropiche di Cr sono: i processi conciarci (la maggior parte del cromo immesso nell'ambiente dall'uomo deriva dalle industrie conciarie, che utilizzano il 40% del cromo impiegato per usi industriali, secondo quanto riportato da Shanker *et al.*, 2005), il settore metallurgico, quello galvanico, la produzione di vernici e pigmenti, la conservazione del legno, la produzione di composti chimici di Cr e l'industria della carta (Zayed e Terry, 2003).

Attualmente non ci sono prove che Cr abbia un ruolo essenziale nel metabolismo degli organismi vegetali e, in genere, soprattutto nella forma Cr(III), è poco disponibile per l'assorbimento radicale e scarsamente traslocato all'interno della pianta stessa (Kabata-Pendias, 2011). Essendo il Cr un elemento non essenziale, non esistono meccanismi specifici per il suo assorbimento, quindi esso utilizza i *carriers* normalmente utilizzati per l'*uptake* dei micronutrienti; Cr(VI) e Cr(III) sembrerebbero essere assorbiti attraverso meccanismi diversi (Shanker *et al.*, 2005); gli acidi organici, come ad esempio gli essudati radicali nella rizosfera, sembrerebbero agire come leganti e aumentare la mobilità e l'assorbimento radicale del Cr(III) (Mandiwana *et al.*, 2007; Srivastava *et al.*, 1999). Elevate concentrazioni di Cr (soprattutto Cr(VI)) possono essere deleterie per la crescita e lo sviluppo delle piante, la tolleranza alla tossicità da Cr varia a seconda della specie (Peralta-Videa *et al.*, 2009; Shanker *et al.*, 2005; Sharma *et al.*, 2003). Possibili effetti tossici del cromo nelle piante sono: alterazioni nella germinazione, nella crescita delle radici e delle parti aeree con riduzione della resa, alterazione dei processi fisiologici come la fotosintesi (ridotta produzione di clorofilla), gli equilibri idrici e l'assorbimento di micronutrienti, stress ossidativo (Shanker *et al.*, 2005; Sharma *et al.*, 2003).

Il contenuto di Cr nelle colture agrarie è abbastanza costante (ad esempio, nei semi dei cereali, varia tra 0.01 e 0.41 mg kg⁻¹), con contenuti in media più elevati nelle carote (0.31 mg kg⁻¹), nelle cipolle (0.16 mg kg⁻¹) e nei cavoli (0.16 mg kg⁻¹) (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007), anche se concentrazioni molto più alte sono state trovate in terreni contaminati. Ad esempio, Gupta e Sinha (2006), riportano contenuti elevati di Cr in vari vegetali cresciuti su terreni irrigati con reflui derivanti da concerie in India, con una concentrazione 33.29±2.60 mg kg⁻¹ nel grano e 108.2±0.8 mg kg⁻¹ nel pomodoro (concentrazione più alta tra quelle trovate). Il Cr, diversamente che nel caso delle piante, è un micronutriente essenziale per l'uomo sotto forma di Cr(III), ed è legato al metabolismo degli zuccheri e dei grassi; una carenza di cromo di lieve entità è abbastanza diffusa, e può portare a: aumento del colesterolo, alti livelli di zucchero nel sangue, disfunzione coronarica, cambiamenti nell'aorta, problemi alla stimolazione nervosa delle estremità (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Al contrario di Cr(III), Cr(VI) è molto tossico anche per l'uomo; sia Cr(VI), sia, in misura minore, Cr(III) possono avere effetti cancerogeni per inalazione; sono molto comuni anche dermatiti da contatto; altri possibili effetti di un'esposizione cronica a livelli eccessivi di Cr, in entrambe le sue forme, sono danni sistemici a reni, fegato, tratto gastrointestinale e sistema circolatorio (Adriano, 2001). Anche Cr(III) può avere effetti mutageni sul DNA, infatti esso può coordinarsi con due basi azotate guanina (Peralta-Videa *et al.*, 2009). L'assunzione media giornaliera di Cr(III) da varie fonti è stimata in 0.01-0.03, 2.0 e 60 µg da aria, acqua e cibo, rispettivamente (Adriano, 2001); la dose normale di Cr assunta dalla popolazione al giorno è stimata in 50-200 µg (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

- **Ni:** La quantità media del nichel presente nella crosta terrestre è 20 mg kg⁻¹, è particolarmente abbondante nelle rocce ultramafiche, che possono contenerne fino a 2000 mg kg⁻¹; ha comportamento calcofilo e siderofilo, e spesso si accompagna al ferro; nel suolo si trova solitamente associato agli ossidi di Fe e Mn (Kabata-Pendias, 2011). Il nichel è utilizzato nella placcatura di altri metalli, nelle leghe, nella fabbricazione di batterie Ni-Cd e di componenti elettronici, nella preparazione di alcuni catalizzatori (Adriano, 2001), si può trovare anche nei carburanti, nel fumo di sigaretta, nei gas di scarico e nei fertilizzanti fosfatici (Vittori Antisari *et al.*, 2010a).

Il nichel sembrerebbe essere un elemento essenziale per le piante e partecipare ai processi cellulari come costituente di alcuni enzimi, ma il suo ruolo metabolico non è stato ancora del tutto chiarito (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Sembra che durante l'assorbimento dal substrato, Ni e Fe, Cu, Zn abbiano una relazione di tipo antagonistico (Adriano, 2001). Un *deficit* di Ni nelle piante può portare a squilibri nel metabolismo dell'azoto, alla comparsa di sintomi simili a quelli della clorosi ferrica, diminuzione della crescita, senescenza prematura e scarso sviluppo dei semi; si stima, invece, che un contenuto di Ni nei tessuti compreso tra 10 e 100 mg kg⁻¹ possa produrre effetti fitotossici, come ad esempio clorosi dovuta a carenza di Fe indotta dall'eccesso di Ni, scarsa crescita delle radici,

deformazione di parti della pianta ecc. (Adriano, 2001). Il genere il nichel è facilmente assorbito dal substrato e traslocato alle parti aeree, e questo può creare problemi a livello ambientale e rischi per i livelli superiori della catena alimentare (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007); è possibile che esso risulti arricchito negli strati superficiali del suolo a causa dell'azione di estrazione delle piante (*plant pumping*) (Steinnes, 2009).

La concentrazione di Ni nel grano rilevata in alcuni studi è di 0.17-0.67 mg kg⁻¹, concentrazioni più elevate sono state trovate nei semi di avena (0.2-8.0 mg kg⁻¹), nelle foglie di cavolo (0.6-3.3 mg kg⁻¹) e nella polvere di cacao (fino a 10 mg kg⁻¹) (Kabata-Pendias, 2011). Anche nell'uomo il ruolo biologico del nichel non è stato ancora del tutto chiarito, ma sembra che esso funga da cofattore o componente strutturale di alcuni metalloenzimi, o che agisca come cofattore nel facilitare l'assorbimento intestinale del ferro (Steinnes, 2009). La via principale di esposizione al nichel, per gli esseri umani, è l'ingestione di cibo, con una quantità di Ni assunta giornalmente compresa tra 70 e 300 µg (Sutherland e Costa, 2002). La carenza di Ni è rara nell'uomo; il suo eccesso può avere effetti negativi sullo sviluppo, neurologici, riproduttivi e cancerogeni (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

- **Pb:** Il contenuto medio di Pb nella crosta terrestre è di 15 mg kg⁻¹, lo stato di ossidazione più comune nell'ambiente è 2+, è un elemento calcofilo (Kabata-Pendias, 2011). Non ha nessuna funzione negli organismi viventi, ed è tossico a qualunque concentrazione superiore a quelle di *background* (Adriano, 2001). Gli apporti antropici hanno aumentato il suo livello nel terreno da una media stimata di 12 mg kg⁻¹ nel periodo pre-industriale agli attuali 35 mg kg⁻¹ (Steinnes, 2009), nel suolo è poco mobile e ha alti tempi di residenza. Una fonte importante di Pb era rappresentata dal suo impiego come antidetonante nella benzina, che è attualmente vietato nei paesi industrializzati; è utilizzato nelle batterie, nelle saldature, nelle leghe metalliche, nelle vernici, nell'industria del vetro ecc. (Kabata-Pendias, 2011; Vittori Antisari *et al.*, 2010a; Järup, 2003). Il piombo che si può trovare nelle piante deriva sia dal suolo, sia dalla deposizione atmosferica; è assorbito passivamente dal substrato e, solitamente, sia il suo *uptake*, sia la sua redistribuzione all'interno della pianta sono scarsi (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). La concentrazione di contaminante sopra la quale si manifestano effetti tossici varia in base alla specie; quantità eccessive di Pb possono alterare diversi processi fisiologici e biochimici nelle piante, come la respirazione, la fotosintesi, la traspirazione e causano riduzione della produzione di clorofilla, della crescita e stress ossidativo (Gardea-Torresday *et al.*, 2005; Adriano, 2001). La concentrazione di Pb rilevata nelle colture agrarie in aree non contaminate è di 1.5-2.4 mg kg⁻¹ per le verdure (con il contenuto maggiore nella lattuga) e di 0.2-0.5 mg kg⁻¹ per i semi di cereali (Kabata-Pendias, 2011). Secondo il Regolamento n. 1881/2006 della Commissione Europea, il contenuto massimo di Pb ammissibile negli alimenti è compreso tra 0.020 e 1.0 mg kg⁻¹ (peso fresco) per i prodotti di origine animale e tra 0.050 e 0.20 mg kg⁻¹ (peso fresco) per i vegetali. L'assunzione giornaliera media di Pb da

parte di un adulto è stimata in 440 µg al giorno; i bambini, a causa di differenze fisiologiche, solitamente assorbono, in proporzione, più Pb degli adulti dalla dieta (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Järup, 2003). Il piombo ha effetti nocivi sul sistema nervoso (soprattutto sui bambini), un'esposizione prolungata può portare a deterioramento della memoria, allungamento dei tempi di reazione e ridotte capacità cognitive, anemia dovuta a difficoltà nella sintesi dell'emoglobina, problemi renali (Järup, 2003).

- **V:** Il vanadio tende a essere più concentrato nelle rocce magmatiche mafiche (fino a 130 mg kg⁻¹) e nelle rocce sedimentarie argillose (fino a 250 mg kg⁻¹), i suoi stati di ossidazione più comuni nell'ambiente sono 5+ (con relazioni isomorfe con As(V) e Mo(V)) e 2+ (comportamento simile a Fe(II)) (Kabata-Pendias, 2011). Solitamente il suo contenuto nel suolo è correlato a quello del ferro, al quale può sostituirsi, o dai cui ossidi può venire adsorbito (Adriano, 2001). È utilizzato soprattutto per la produzione di acciaio, in leghe metalliche e come catalizzatore (Bradl, 2005); un contributo importante alla sua immissione nell'ambiente è dato dall'utilizzo dei combustibili fossili, esso è infatti spesso associato al traffico veicolare (Vittori Antisari *et al.*, 2011a).

Non è un elemento essenziale per le piante superiori, anche se sembrerebbe esserlo per alcune specie di alghe e batteri; probabilmente il suo ingresso nelle radici avviene passivamente, è assorbito più facilmente a pH acidi (Kabata-Pendias, 2011). Non ci sono molti dati relativi alla fitotossicità del vanadio, sintomi come clorosi e crescita ridotta della pianta e delle radici compaiono con contenuti nei tessuti delle parti aeree superiori a 2-3 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Il suo contenuto nelle colture alimentari è variabile e può andare, circa, da 10 a 700 µg kg⁻¹, con un livello medio di 7-10 µg kg⁻¹ nei semi di grano e fino a 700-800 µg kg⁻¹ nelle foglie di lattuga e spinaci; la sua concentrazione può essere particolarmente elevata nei funghi (fino a 2000 µg kg⁻¹) (Kabata-Pendias, 2011). La via di esposizione principale dell'uomo al vanadio è il cibo; negli ultimi anni esso è passato a essere ritenuto un elemento essenziale, mentre in precedenza si pensava che fosse un elemento moderatamente tossico (Mukherjee *et al.*, 2004). Gli effetti di un'eventuale carenza di V non sono stati ancora identificati con chiarezza (Mukherjee *et al.*, 2004), esposizioni a concentrazioni eccessive possono causare problemi respiratori, paralisi, danni a fegato e reni (Vittori Antisari *et al.*, 2011a). A livello cellulare il vanadio può interferire con il funzionamento di diversi enzimi, tra cui l'ATPasi e vari enzimi del DNA e dell'RNA, con possibili effetti mutageni, in generale la tossicità del V cresce con il crescere della sua valenza (Mukherjee *et al.*, 2004).

- **Zn:** il contenuto medio di Zn della crosta terrestre è circa 70 mg kg⁻¹, con concentrazioni più elevate nei sedimenti argillosi, è un elemento calcifilo; solitamente è abbastanza mobile nella maggior parte dei suoli, ma può essere trattenuto, anche fortemente, dalla frazione argillosa e dalla materia organica,

specialmente a pH neutri o alcalini (Kabata-Pendias, 2011). I suoi usi industriali principali sono la fabbricazione di leghe metalliche, la placcatura, la produzione di batterie, è impiegato nell'industria chimica e farmaceutica, nelle vernici, nelle saldature ed è utilizzato come stabilizzante nel PVC (Bradl, 2005).

Svolge funzioni essenziali in tutti gli organismi viventi ed è presente in un gran numero di enzimi e come stabilizzatore della struttura molecolare dei costituenti cellulari e delle membrane, partecipa al metabolismo dei carboidrati, dei lipidi, delle proteine e degli acidi nucleici (WHO, 1996). La carenza di Zn nelle piante, con problemi di crescita, si verifica quando la pianta contiene meno di 20 mg kg^{-1} dell'elemento, mentre fenomeni di tossicità sono possibili a concentrazioni maggiori di $300\text{-}400 \text{ mg kg}^{-1}$, ma questi intervalli possono variare a seconda del tipo di pianta e dell'interazione con altri elementi (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007), per molte piante già una concentrazione nelle foglie $>100 \text{ mg kg}^{-1}$ può causare una diminuzione della resa e sintomi di fitotossicità simili a quelli della clorosi (Adriano, 2001). Lo zinco e il cadmio in molti casi hanno un'interazione di tipo antagonistico durante l'assorbimento radicale (Adams *et al.*, 2004); Zn interagisce anche con l'assorbimento di P, sembra che la fertilizzazione con P in terreni poveri di Zn diminuisca l'*uptake* di quest'ultimo e di altri micronutrienti (Adriano, 2001).

I livelli di Zn rilevati nelle colture agrarie variano in un intervallo di circa $1\text{-}70 \text{ mg kg}^{-1}$; ad esempio, nei semi di grano sono state trovate concentrazioni di $23\text{-}37 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2011). La dose raccomandata di Zn per i bambini è 10 mg al giorno, mentre per i maschi adulti è di 15 mg (Adriano, 2001); possibili effetti negativi della carenza di Zn sono: ritardo della crescita, dello sviluppo sessuale e scheletrico, sviluppo di dermatiti, diarrea, alopecia, calo dell'appetito, indebolimento del sistema immunitario (WHO, 1996). Lo zinco non è un metallo molto tossico e, a livello globale, i problemi legati alla sua carenza sono più comuni di quelli legati al suo eccesso (Steinnes, 2009); livelli eccessivi di Zn possono causare interferenze nel metabolismo di altri elementi in tracce, come ad esempio il rame, già a partire da una dose giornaliera di 50 mg (WHO, 1996).

Cap. 3: Il distretto conciario vicentino e il suo territorio

3.1 Inquadramento generale

Il distretto conciario di Arzignano, situato nella Valle del Chiampo, in provincia di Vicenza, è il principale centro nazionale e uno dei più importanti poli europei nel settore della conca (Foresti *et al.*, 2006). Tutta la vallata del fiume Chiampo (circa 130 km²) è coinvolta nell'attività conciaria; oltre alle industrie propriamente conciarie vi sono anche aziende specializzate nelle attività a essa collegate, dalla produzione dei macchinari, alla chimica dei prodotti necessari per le lavorazioni, alle attività commerciali (Foresti *et al.*, 2006). La Valle del Chiampo comprende 17 comuni: Alonte, Altissimo, Arzignano, Brendola, Castelgomberto, Chiampo, Crespadoro, Gambellara, Lonigo, Montebello Vicentino, Montecchio Maggiore, Montorso Vicentino, Nogarole Vicentino, San Pietro Mussolino, Sarego, Trissino e Zermeghedo (Mattiello *et al.*, 2006). Al 2001 il distretto conta 682 stabilimenti conciari (con un totale di 10427 addetti) e 203 stabilimenti (con 1267 addetti) di attività collegate, con prevalenza di aziende di piccole dimensioni (Foresti *et al.*, 2006); le ditte chimiche, in particolare, sono 20, sono presenti anche alcune aziende che si occupano della lavorazione dei residui (pelo, rifili, carniccio, ecc.), che vengono trasformati in altri beni commerciabili dall'industria alimentare e utilizzabili in agricoltura. Nel 2005 le aziende conciarie a ciclo produttivo completo o parziale operanti sul territorio sono 452 (non sono disponibili informazioni sul numero preciso di stabilimenti), con 11144 addetti, 162.6 milioni di m² di pelle finita prodotta all'anno e un fatturato di 3.79 miliardi di euro (Mattiello *et al.*, 2006).

La maggior parte delle industrie conciarie si concentra nei comuni di Arzignano (141 ditte) e Chiampo (101), seguiti dai comuni di Montebello Vicentino, Montorso Vicentino, San Pietro Mussolino e Zermeghedo (fig.4) (Mattiello *et al.*, 2006). I comuni ad avere il maggior numero di aziende conciarie per numero di abitanti e per superficie comunale (fig.5), invece, sono Zermeghedo e San Pietro Mussolino, che, pur avendo dimensioni contenute, sono densamente industrializzati in rapporto all'estensione del territorio.

Oltre alle aziende conciarie e al loro indotto, che costituiscono la parte principale del settore produttivo della zona, sono presenti anche altri tipi di industrie, le principali sono: del marmo, meccanica, chimica e farmaceutica, tessile e dell'abbigliamento e della carta.

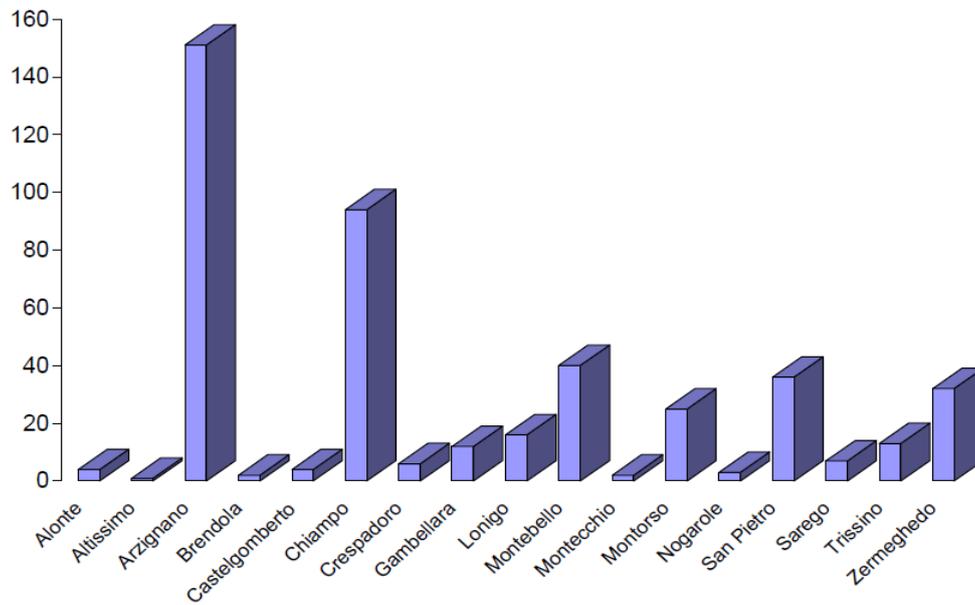


Figura 4: Distribuzione delle aziende conciarie sul territorio, dati del 2005 (Fonte: Mattiello *et al.*, 2006).

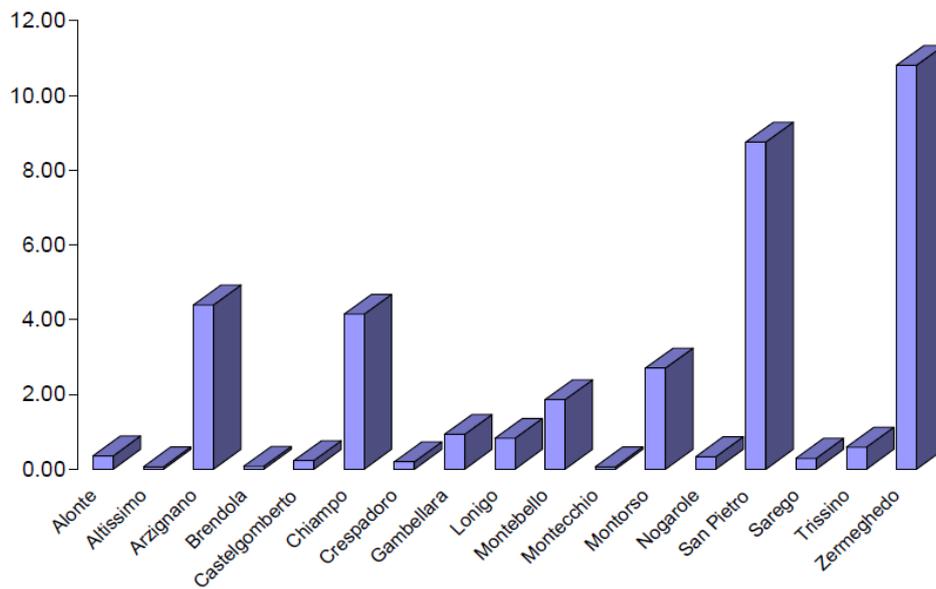


Figura 5: Numero di aziende conciarie in rapporto alla superficie comunale, dati del 2005; in ascissa è rappresentato il numero di aziende per km² (Fonte: Mattiello *et al.*, 2006).

3.2 Cenni storici³

Le prime notizie dell'attività di lavorazione delle pelli nell'area risalgono al XIV secolo, e già alla metà del 1800 le concerie rivestivano un ruolo importante per l'economia vicentina. I fattori determinanti per lo sviluppo delle attività conciari nell'area furono l'elevata disponibilità idrica (importante sia per i processi di lavorazione, sia per lo scarico delle acque reflue) e la presenza di un avanzato settore elettromeccanico nel vicentino. La concia al cromo, attualmente la più utilizzata nella zona, vi fu introdotta negli anni 20 del Novecento e soppiantò la concia con i tannini, diffusa in precedenza. Il maggiore sviluppo del distretto si ebbe nel secondo dopoguerra con un forte incremento del numero delle imprese locali, dovuto anche alla disponibilità di manodopera a basso costo e all'assenza di regolamentazione ambientale in confronto ad altri paesi europei, dove invece l'attività conciaria veniva abbandonata. Negli anni '80 si assistette a una ristrutturazione del distretto con chiusura e accorpamento di diverse aziende, risultanti nella diminuzione del numero totale di imprese e nell'incremento del numero di occupati; gli insediamenti produttivi si spostarono dal centro storico di Arzignano alla nuova zona industriale. Negli anni '90 il distretto soffriva per la carenza di manodopera locale, che venne sostituita in larga parte da quella di immigrazione; oltre a questo, nello stesso periodo, parte dell'attività venne delocalizzata all'estero.

3.3 Lavorazioni del processo conciario e aspetti ambientali⁴

Il processo di concia comprende svariate fasi e lavorazioni, a diverso impatto ambientale. Gli aspetti ambientali principali del ciclo produttivo sono stati identificati nell'ambito dell'analisi ambientale iniziale realizzata nel corso del "Progetto Giada", un progetto finanziato in parte con fondi europei (Life) il cui obiettivo è la realizzazione della gestione integrata dell'ambiente nel distretto conciario della Valle del Chiampo (www.progettogiada.org).

Le principali attività del processo produttivo (suddivise in macroattività e operazioni) sono (Foresti *et al.*, 2006):

- Bagnato: rinverdimento, calcinato, concia, tintura
- Rifinitone: cabine di spruzzatura, macchine a rulli
- Operazioni generiche: spaccatura, rasatura, scarnatura, smerigliatura, spazzolatura
- Servizi ausiliari: utilizzo centrali termiche per riscaldamento, impianti di cogenerazione

Gli aspetti ambientali identificati per ciascuna fase di lavorazione sono riportati nella tabella 7; come si può vedere l'attività conciaria è potenzialmente molto impattante, e, sebbene negli ultimi anni gli aspetti

³ Si fa riferimento alla pubblicazione di Foresti *et al.* (2006).

⁴ Per questa parte, dove non diversamente specificato, si fa riferimento al documento Mattiello *et al.* (2006).

ambientali siano stati tenuti in maggiore considerazione, essi erano sicuramente trascurati nei primi decenni della concia al cromo. Ad esempio, attualmente sul territorio sono presenti 5 depuratori, con una capacità di 2.3 milioni di abitanti equivalenti, e negli ultimi anni i loro scarichi sono stati convogliati in un collettore unico che sfocia a sud di Lonigo, ma inizialmente le acque non venivano depurate; il primo depuratore entrò in funzione nel 1978, ma ebbe diversi problemi e venne chiuso con un provvedimento giudiziario nel 1984 (Foresti *et al.*, 2006). Visto l'elevato tempo di residenza nel suolo dei metalli pesanti è possibile che rilevanti quantità di inquinanti derivanti da sversamenti, avvenuti sia precedentemente all'entrata in funzione di un numero di depuratori sufficienti a coprire tutto il territorio, sia in seguito, a causa di incidenti, malfunzionamenti, o per cause dolose, sia ancora presente nei terreni della zona.

Sul territorio del distretto vi sono inoltre anche 6 aziende a rischio di incidente rilevante; l'elenco, reperibile sul sito del Ministero dell'Ambiente (www.minambiente.it), comprende tre stabilimenti chimici o petrolchimici (a Lonigo, Montecchio Maggiore e Trissino), due depositi di gas liquefatti (ad Alonte e Montecchio Maggiore) e un deposito di tossici (ad Arzignano).

Aspetti ambientali	Macroattività del ciclo produttivo conciario			
	Servizi ausiliari	Operazioni gen.	Rifinitone	Bagnato
Acqua	-/-/-	x/-/-	x/-/-	x/-/-
Consumi energetici	x/x/x	x/-/-	x/-/-	x/-/-
Consumi mat. prime	x/-/-	x/-/-	x/-/-	x/-/-
Consumi mat. ausiliari	-/-/-	-/-/-	x/-/-	x/-/-
Emissioni in atm. (convogliate)	x/x/x	x/x/-	x/-/x	x/-/x
Emissioni in atm. (diffuse)	-/-/-	-/-/x	x/-/x	x/-/x
Scarichi idrici	-/-/-	x/-/x	x/x/x	x/x/x
Amianto	-/-/-	x/-/x	x/-/x	x/-/x
Rifiuti	-/-/-	x/-/x	x/-/x	x/-/x
Sost. lesive dell'ozono	-/-/-	-/-/-	x/-/-	x/-/-
Rumore esterno	-/-/-	x/-/-	-/-/-	x/-/-
Contaminaz. del suolo	-/-/-	-/x/x	-/x/x	-/x/x
Traffico	-/-/-	x/-/-	x/-/-	x/-/-

Tabella 7: Aspetti ambientali dell'attività conciaria suddivisi per macroattività e condizioni operative

(**normali/anomale/emergenza**) - aspetto non rilevante; **x** aspetto rilevante (fonte: Mattiello *et al.*, 2006, modificata).

3.4 Agricoltura

L'agricoltura è molto diffusa sul territorio, secondo il censimento generale dell'agricoltura del 2010 (dati disponibili al sito: dati-censimentoagricoltura.istat.it) sul territorio del distretto conciaro (considerando i 17 comuni elencati in precedenza) vi sono 2787 aziende agricole, in buona parte a conduzione familiare, con una superficie totale di 17468 ha, di cui 14374 ha di superficie agricola utilizzata (SAU) (tab.8). Rispetto ai dati del censimento del 2000, riportati nell'analisi ambientale iniziale del progetto Giada, si ha una diminuzione sia del numero di aziende, sia della superficie totale, sia della SAU (il dato è in accordo con il trend di diminuzione già riscontrato per il decennio 1990-2000) (Remonato *et al.*, 2006), mentre aumenta la superficie media di ciascuna azienda. I comuni con superficie agricola totale più ampia sono quelli di Arzignano, Brendola, Lonigo, Montebello, Montecchio e Sarego.

Comuni	Tot aziende	SAT (ha)	SAU (ha)	Sup. media per azienda
Alonte	88	715	550	8.1
Altissimo	35	300	225	8.6
Arzignano	245	1218	976	5.0
Brendola	323	1545	1287	4.8
Castelgomberto	104	723	532	7.0
Chiampo	164	620	424	3.8
Crespadoro	42	545	401	13.0
Gambellara	286	958	812	3.3
Lonigo	408	4067	3446	10.0
Montebello Vicentino	233	1363	1196	5.8
Montecchio Maggiore	255	1600	1352	6.3
Montorso Vicentino	122	638	542	5.2
Nogarole Vicentino	48	351	236	7.3
San Pietro Mussolino	14	72	47	5.2
Sarego	236	1637	1412	6.9
Trissino	132	977	813	7.4
Zermeghedo	52	140	122	2.7
Totale	2787	17468	14374	6.5 (media)
Censimento 2000	5290 (-47%)	22328 (-22%)	16999 (-15%)	4.2 (+35%)

Tabella 8: Dati relativi alla situazione del comparto agricolo nel distretto conciaro di Arzignano-Chiampo aggiornati al 2010 e confrontati con i dati del 2000 (fonte dati 2010: Istat, sito: dati-censimentoagricoltura.istat.it; fonte dati 2000: Remonato *et al.*, 2006).

La SAU è utilizzata principalmente per seminativi, in particolare cereali, diffusi soprattutto nelle aree pianeggianti del territorio; sono importanti anche le coltivazioni legnose agrarie (soprattutto la vite, più diffusa a Gambellara, Lonigo, Craspadoro e Sarego), e i prati e pascoli permanenti (fig.6).

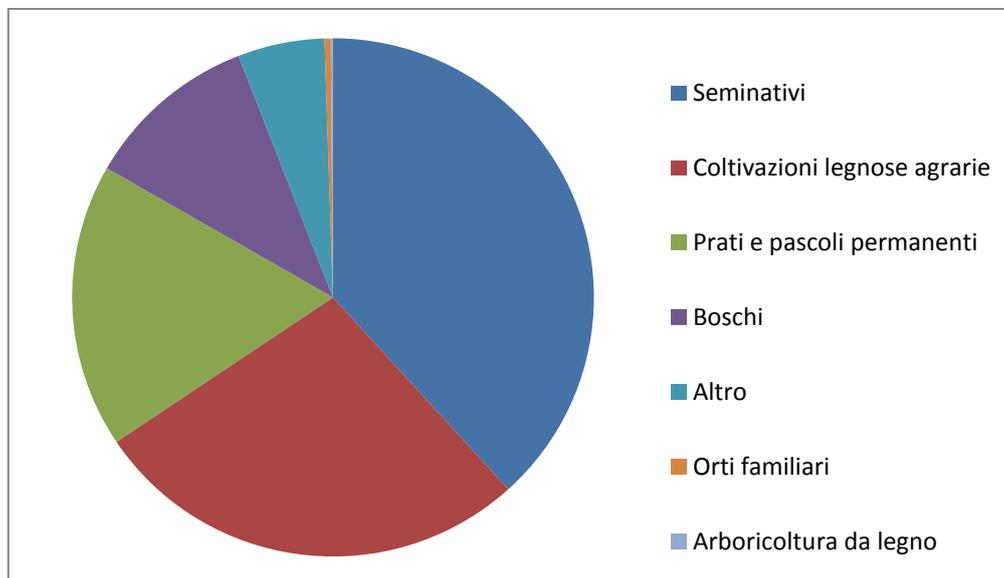


Figura 6: Utilizzo della SAU nel distretto conciaro di Arzignano-Chiampo, aggiornato al 2010 (fonte dati: Istat, sito: dati-censimentoagricoltura.istat.it).

Anche la zootecnia (tab.9) è abbastanza diffusa nel territorio dei comuni “Giada”, anche se gli allevamenti sono per lo più di piccole dimensioni, a completamento dell’attività aziendale (non sono presenti nell’area considerata aziende che si dedichino esclusivamente all’attività di allevamento) (Foresti *et al.*, 2006). Il tipo di allevamento più diffuso per numero di aziende coinvolte è quello bovino, seguito da quello suino, equino e avicolo. Nei 10 anni trascorsi tra gli ultimi due censimenti generali dell’agricoltura quasi tutti i settori dell’allevamento hanno visto una netta diminuzione del numero di aziende e, in misura minore, del numero di capi, in particolare il settore avicolo, che ha subito un vero e proprio tracollo. Il settore dell’allevamento equino è invece in espansione sia come numero di aziende che come numero di capi, mentre quello ovino ha visto un forte aumento del numero di capi di bestiame, concentrati in meno allevamenti di dimensioni maggiori.

Comuni	Totale aziende	Bovini		Suini		Ovini		Caprini		Equini		Avicoli		Conigli	
		Az.	Capi	Az.	Capi	Az.	Capi	Az.	Capi	Az.	Capi	Az.	Capi	Az.	Capi
Alonte	14	6	554	2	14	1	2	1	12	3	19	5	51880	2	6138
Altissimo	21	12	206	3	142	3	18	3	9	7	18	1	55	1	56
Arzignano	54	38	720	2	31	5	1475	3	15	9	24	5	447	2	39
Brendola	37	23	501	6	46	-	-	5	17	11	30	8	17075	3	53
Castelgomberto	41	30	1581	7	72	-	-	-	-	4	13	7	49745	1	40
Chiampo	45	25	275	13	72	3	92	4	20	11	21	12	345	6	38
Crespadoro	29	22	336	2	34	5	1637	3	5	6	11	2	145	1	17
Gambellara	12	-	-	2	4	-	-	-	-	2	3	2	242	-	-
Lonigo	80	49	6930	16	1841	-	-	1	80	6	23	16	213302	6	63520
Montebello Vic.	18	11	517	-	-	-	-	-	-	3	20	1	20	1	6000
Montecchio Magg.	32	22	523	8	68	2	33	1	11	11	62	2	2010	2	30
Montorso Vic.	30	21	1053	5	49	1	5	1	7	4	17	2	267	2	1683
Nogarole Vic.	20	14	152	2	132	1	1	1	2	4	8	1	44000	-	-
San Pietro Muss.	3	2	26	-	-	-	-	-	-	1	2	-	-	-	-
Sarego	25	9	456	4	21	-	-	1	5	2	4	9	57806	7	21165
Trissino	58	51	968	11	627	1	50	1	4	7	22	5	8918	-	-
Zermeghedo	4	3	104	-	-	-	-	1	15	-	-	-	-	-	-
Totale	523	338	14902	83	3153	22	3313	26	202	91	297	78	446257	34	98779
Censimento 2000	1308	551	19061	248	3674	44	1271	47	258	62	149	801	840265	n.d.	n.d.
Variazione	- 60%	- 39%	- 22%	- 67%	- 14%	- 50%	+160%	-45%	- 22%	+46%	+99%	-90%	-47%	n.d.	n.d.

Tabella 9: Allevamento nel distretto conciario vicentino, dati aggiornati al 2010 e variazione % rispetto al periodo precedente; Az. = numero di aziende; n.d. = dato non disponibile (fonte dati 2010: Istat, sito: dati-censimentoagricoltura.istat.it; fonte dati 2000: Remonato *et al.*, 2006).

3.5 Geologia

Il territorio che ricade all'interno del distretto conciario vicentino e dell'area interessata dal progetto Giada comprende le valli del fiume Chiampo e del fiume Agno-Guà, dal medio corso montano fino allo sbocco in pianura. Le valli si innestano nel sistema montuoso dei Lessini (Prealpi Venete) e, soprattutto nelle zone più alte dei bacini, il territorio è caratterizzato da una certa complessità geologica, con la presenza di molti termini della successione veneta, a partire dal Basamento Scistoso-Cristallino (pre-Permiano) (Remonato *et al.*, 2006). La trattazione approfondita della geologia dei due bacini esula dagli scopi di questo lavoro, saranno quindi descritti solamente i substrati geologici più importanti al fine di comprendere le caratteristiche dei suoli dell'area di studio, nel territorio a valle di Crespadoro (Valle del Chiampo) e Valdagno (Valle dell'Agno-Guà). L'area ricade all'interno della superficie rappresentata nel foglio 49 (Verona) della Carta Geologica d'Italia in scala 1:100000 (1968), cui si fa riferimento per la descrizione della zona, insieme alla sua nota illustrativa (Bosellini *et al.*, 1967). Uno stralcio di carta geologica della provincia di Vicenza (non in scala) che rappresenta l'area considerata è riportato in figura 7.

Nella Valle del Chiampo, nella parte compresa tra Crespadoro fino a sotto l'abitato di Chiampo, la porzione sommitale dei rilievi è costituita da rocce di natura vulcanica, prevalentemente da basalti (Miocene inferiore o Cretacico superiore), con possibile presenza di tufi e ialoclastiti (soprattutto in destra idrografica del Chiampo), che si impostano sopra alla formazione della Scaglia Rossa, costituita da calcari marnosi rossi finemente stratificati, calcari rosa stratiformi e calcari rossi selciferi. La Scaglia Rossa a sua volta poggia sul Biancone, composto da calcari marnosi grigio-verdognoli con intercalazioni argillose, marne nere scistose, calcari marnosi e selciferi, calcari bianco-avorio con noduli di selce; nella parte inferiore si trovano anche calcari dolomitici (eteropici al Biancone). Nel fondovalle è presente una stretta striscia di alluvioni terrazzate grossolane e minute e di detriti di falda di epoca quaternaria (Olocene). Nella parte più a valle dell'abitato di Chiampo non si trovano più la Scaglia Rossa e il Biancone, ma le formazioni basaltiche si innestano direttamente sul fondovalle alluvionale. I rilievi basaltici si fermano all'altezza dell'abitato di Arzignano in sinistra idrografica, mentre, in destra idrografica, proseguono ancora a sud fino all'abitato di Montebello Vicentino.

Nella Valle dell'Agno, nella zona circostante a Valdagno, si trova la stessa situazione presente nella Valle del Chiampo tra Crespadoro e Chiampo, con presenza di rocce basaltiche in posizione sommitale impostate su Scaglia Rossa e Biancone. Proseguendo verso valle, in destra idrografica del Chiampo, la Scaglia Rossa e il Biancone scompaiono, e i basalti si innestano direttamente sulla pianura di alluvioni quaternarie. In sinistra idrografica, invece, troviamo rilievi costituiti principalmente dalle Calcareni di Castelgomberto, formate da calcari bioclastici e nulliporici, con intercalazioni marnose e calcareo-marnose, con possibile presenza, alla sommità dei rilievi, di argille bentoniche, grigie o rosate (derivanti dall'alterazione di vulcaniti), sabbie quarzifere, e affioramenti basaltici o tufacei. La zona pianeggiante compresa tra gli abitati di Arzignano,

Trissino, Montebello e Montebello è costituita da alluvioni quaternarie (Olocene) terrazzate, grossolane e minute; le formazioni quaternarie della zona dei rilievi lessinei sono rappresentate da depositi esclusivamente continentali, formatisi a seguito dell'azione dei corsi d'acqua sbarrati dall'antica conoide dell'Adige, e sono costituite da elementi calcareo-dolomitici e da materiali vulcanici (basalti e vulcaniti basiche in generale). La conoide dell'Adige in alcuni casi bloccava in parte lo sbocco delle valli, talvolta anche risalendole per un breve tratto, con formazione di bacini lacustri successivamente colmati da depositi prevalentemente argilloso-torbosi, a cui si sono sovrapposte in seguito le alluvioni dei corsi d'acqua attuali.

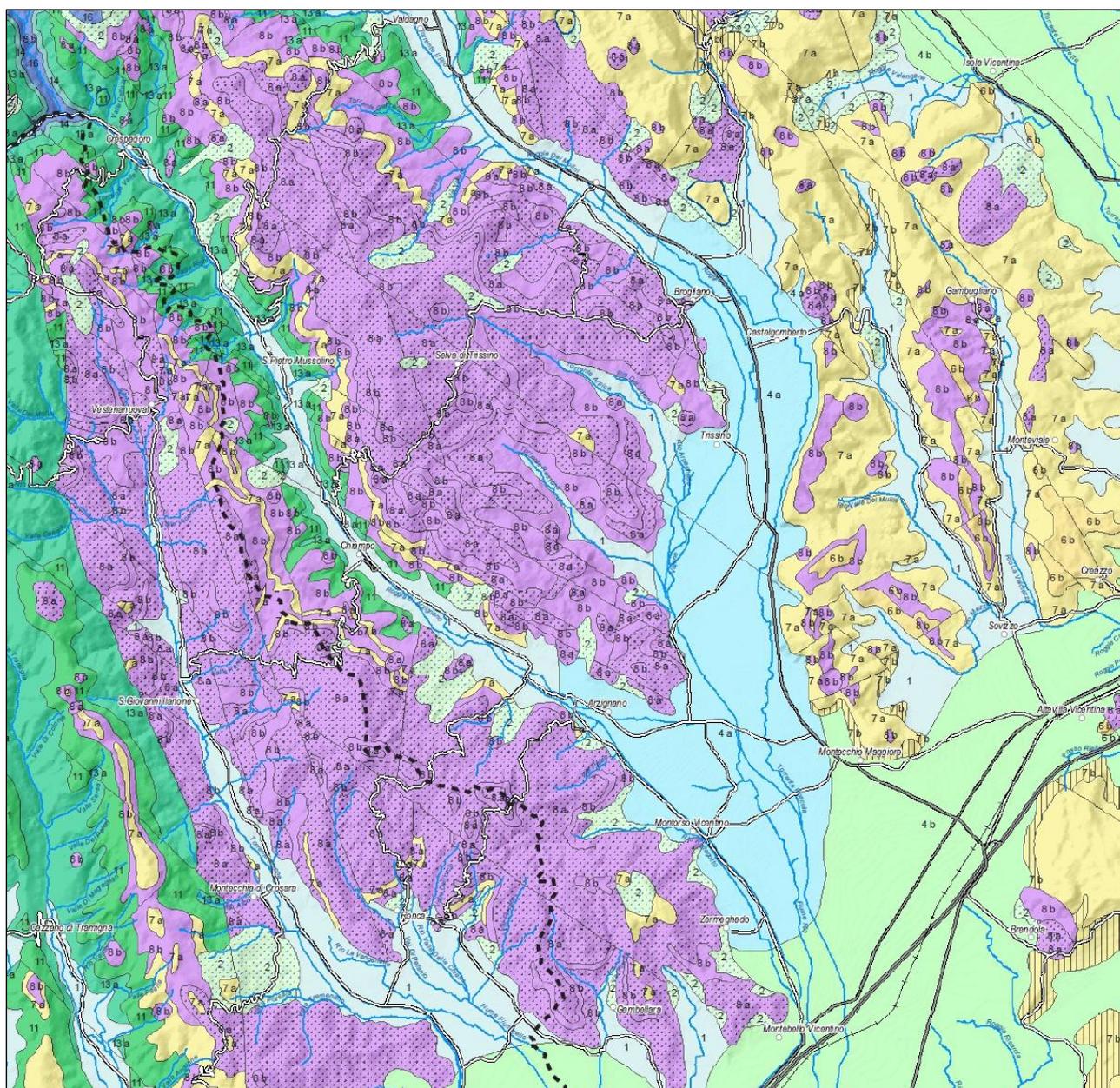


Figura 7: Stralcio della carta geologica della provincia di Vicenza (non in scala). Fonte: Assessorato alle Politiche per l'Ambiente e per la Mobilità, Segreteria Regionale Ambiente e Lavori Pubblici, Direzione Geologia e Ciclo dell'Acqua – Piano Regionale Attività di Cava. (Carta scaricabile dal sito della Regione Veneto: <http://serviziregionali.org/prac/index.htm>).

3.6 Suoli

La carta dei suoli del Veneto, essendo in scala 1:250000, non ha un livello di dettaglio sufficiente per identificare in maniera soddisfacente i suoli dell'area, è stato però possibile reperire informazioni utili e più puntuali in una carta dei suoli in scala 1:20000 (classificazione USDA a livello di famiglia e classificazione WRB - *World Reference Base* con unità pedologiche fino al II livello; non disponibile in formato digitale), realizzata nel corso di un lavoro di tesi incentrato sull'area centro-meridionale del distretto conciaro vicentino (Romanin, 2003). Se si considera la valle dell'Agno-Gua, nei dintorni di Tezze di Arzignano è possibile trovare Eutrudepts tipici, limoso-fini (a nord dell'abitato di Tezze) e franco-fini (più estesi, si trovano intorno all'abitato e più a sud lungo il corso dell'Agno-Guà), misti, calcarei, mesici, (corrispondenti a Siltic ed Eutric Cambisols nella classificazione WRB). Lungo il corso dell'Agno sono presenti in maniera importante anche Udifuvents tipici, franco-fini (e in misura minore anche franco-grossolani), misti, calcarei, mesici (WRB: Eutric Fluvisols). Molto diffusi, in sinistra idrografica dell'Agno, più lontani dal corso d'acqua e nella zona tra i due fiumi sono gli Eutrudepts tipici, argilloso-fini, misti, calcarei, mesici (WRB: Eutric Cambisols); nelle stesse aree, anche se meno comuni, si possono trovare Hapludolls tipici, argilloso-fini, misti, mesici (WRB: Haplic Phaeozems) e, in alcune zone più circoscritte, Hapludolls acquici o entici (WRB: Stagnic Phaeozems; Mollic Fluvisols). In destra idrografica del Chiampo, nella zona tra la località Ponte di Cocco e Montebello Vicentino sono diffusi, nella parte più vicina al corso d'acqua, Hapludolls tipici, limoso-fini e franco-fini, misti, mesici (WRB: Siltic Phaeozems); nella parte più vicine all'area collinare, invece, si trovano Eutrudepts districi, argilloso-fini, misti, mesici (WRB: Dystric Cambisols).

I suoli più diffusi, per superficie rappresentata, quindi, sono gli Inceptisuoli con buona saturazione in basi e gli Entisuoli di ambiente di depositi alluvionali a cui si vanno ad aggiungere, soprattutto nella parte più meridionale dell'area, Mollisuoli di vario tipo.

3.7 Clima e pedoclima

3.7.1 *La provincia di Vicenza*

Il settore montano della provincia di Vicenza è caratterizzato da piogge abbastanza abbondanti (circa 1500-2000 mm all'anno), con temperatura che può variare localmente in base all'altitudine e all'esposizione, con possibili fenomeni di inversione termica nelle valli (Mattiello *et al.*, 2006). L'area di pianura, invece, presenta un clima di tipo continentale (con grado di continentalità moderato) con estati calde e inverni rigidi; l'umidità è generalmente elevata, con fenomeni di afa durante l'estate e nebbie d'inverno (Mattiello

et al., 2006). Le precipitazioni sono distribuite abbastanza uniformemente durante l'anno, l'inverno è generalmente la stagione più secca, in estate sono possibili temporali e grandinate, la fascia prealpina è particolarmente piovosa (Mattiello et al., 2006).

3.7.2 Il distretto conciaro

Nel territorio di interesse sono presenti due stazioni di rilevamento meteorologico: Brendola (area di pianura) e Trissino (bassa Valle dell'Agno), con dati disponibili dal 1994 al 2011 (ARPAV, centro meteorologico di Teolo, scaricabili dal sito: www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/clima). È presente anche una stazione ad Arzignano, ma le rilevazioni riguardano solo gli anni dal 2004 al 2006. Le precipitazioni medie annue sono intorno ai 1000mm, con valori leggermente più elevati a Trissino (1172 mm anno⁻¹), situato nella fascia pedemontana, rispetto a Brendola (1086 mm anno⁻¹). La temperatura media annuale è 13.7 °C per Brendola e 13.4 °C per Trissino. L'andamento annuale della temperatura e delle precipitazioni nelle due stazioni sono riportate nei grafici sottostanti (fig.8).

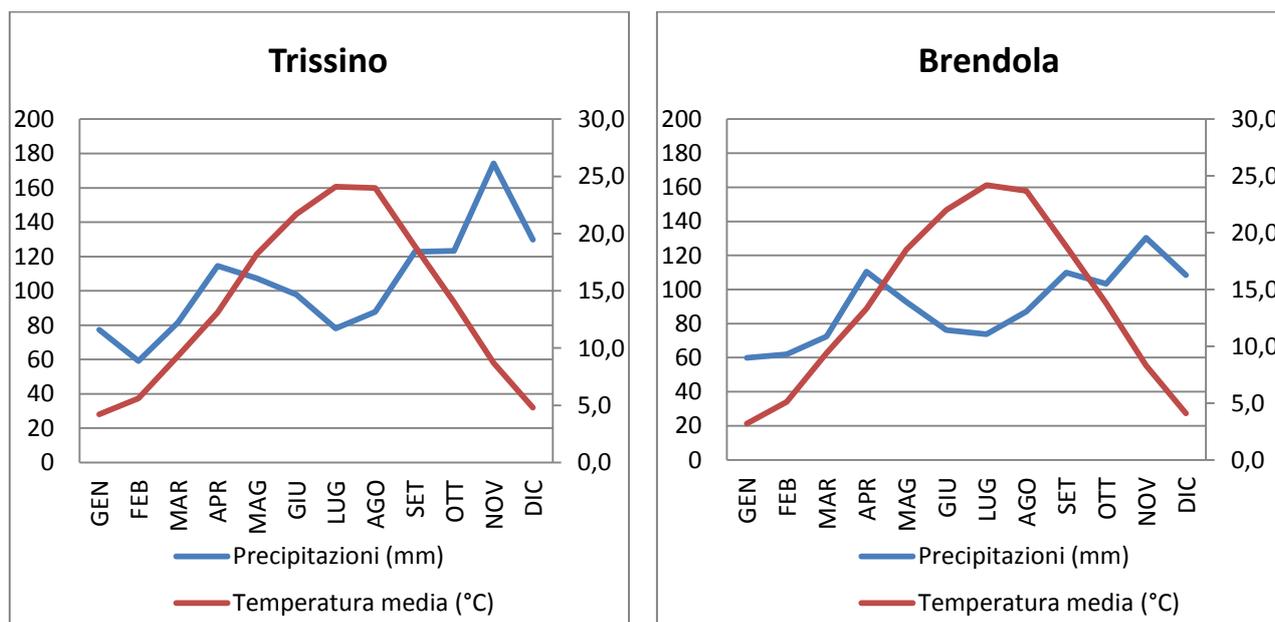


Figura 8: Precipitazioni e temperature medie mensili per le stazioni di Trissino e Brendola (calcolate sul periodo 1994-2011)
(Fonte dati: ARPAV, centro meteorologico di Teolo)

In generale si può dire che la zona ricade nel regime mesico di temperatura del suolo (definito da: temperatura media annua compresa tra 8 e 15°C e differenza tra i mesi invernali ed estivi maggiore di 6°C; USDA, 2010) e nel regime udico di umidità (sezione di controllo non asciutta per almeno 90 giorni cumulativi all'anno e asciutta per meno di 45 giorni consecutivi nei 4 mesi successivi al solstizio d'estate; USDA, 2010) (Remonato et al., 2006).

In base ai dati climatici disponibili per le due stazioni è possibile calcolare il bilancio idrico secondo Thornthwaite (1948, in Armiraglio et al., 2003), che simula l'evoluzione del contenuto d'acqua nel suolo. Il modello è stato calcolato per un ipotetico suolo di pianura spesso 140 cm, con scheletro scarso e tessitura argilloso-franca e franca. I risultati ottenuti per Brendola e Trissino sono riportati nei grafici sottostanti (fig.9 e 10). È presente deficit idrico nei mesi estivi, più pronunciato nel caso di Brendola che in quello di Trissino, a causa del livello inferiore di precipitazioni, e con ricarica soprattutto nel periodo autunnale/invernale.

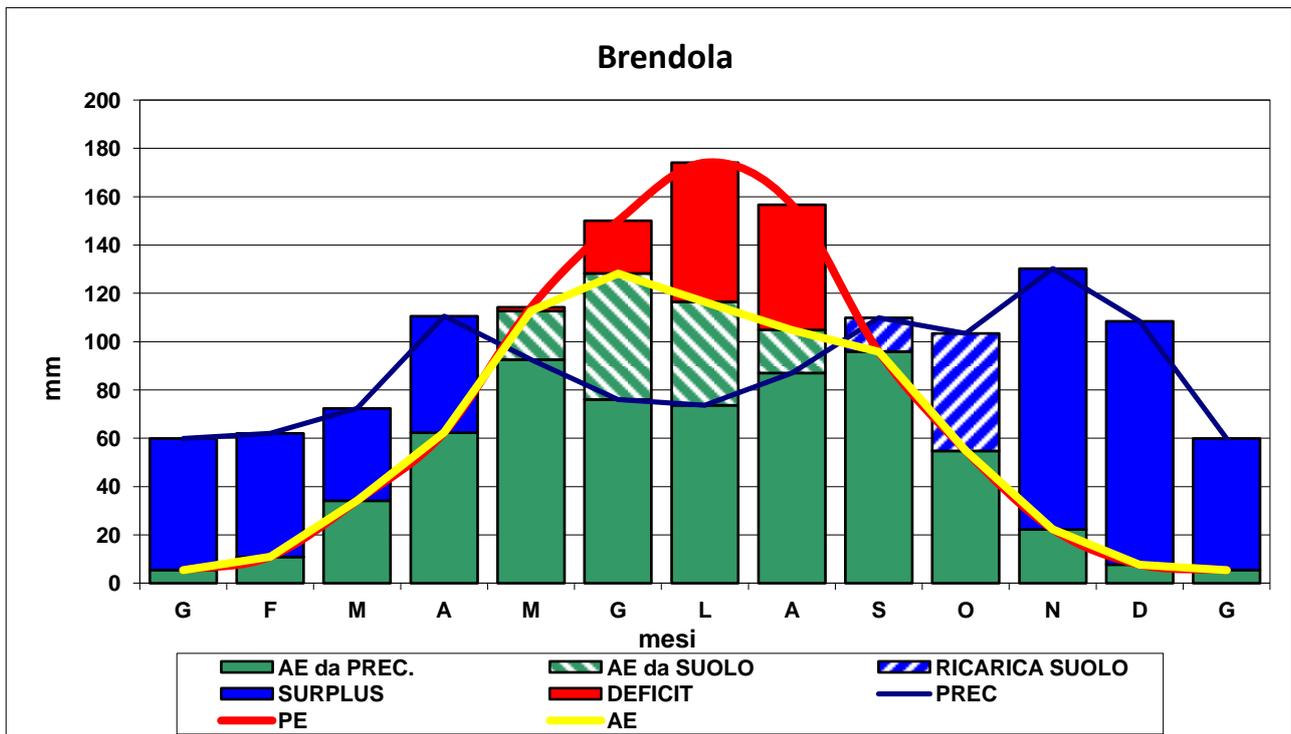


Figura 9: Bilancio idrico del suolo, Brendola. AE=evapotraspirazione reale; PE=evapotraspirazione potenziale (Fonte dati: ARPAV, centro meteorologico di Teolo).

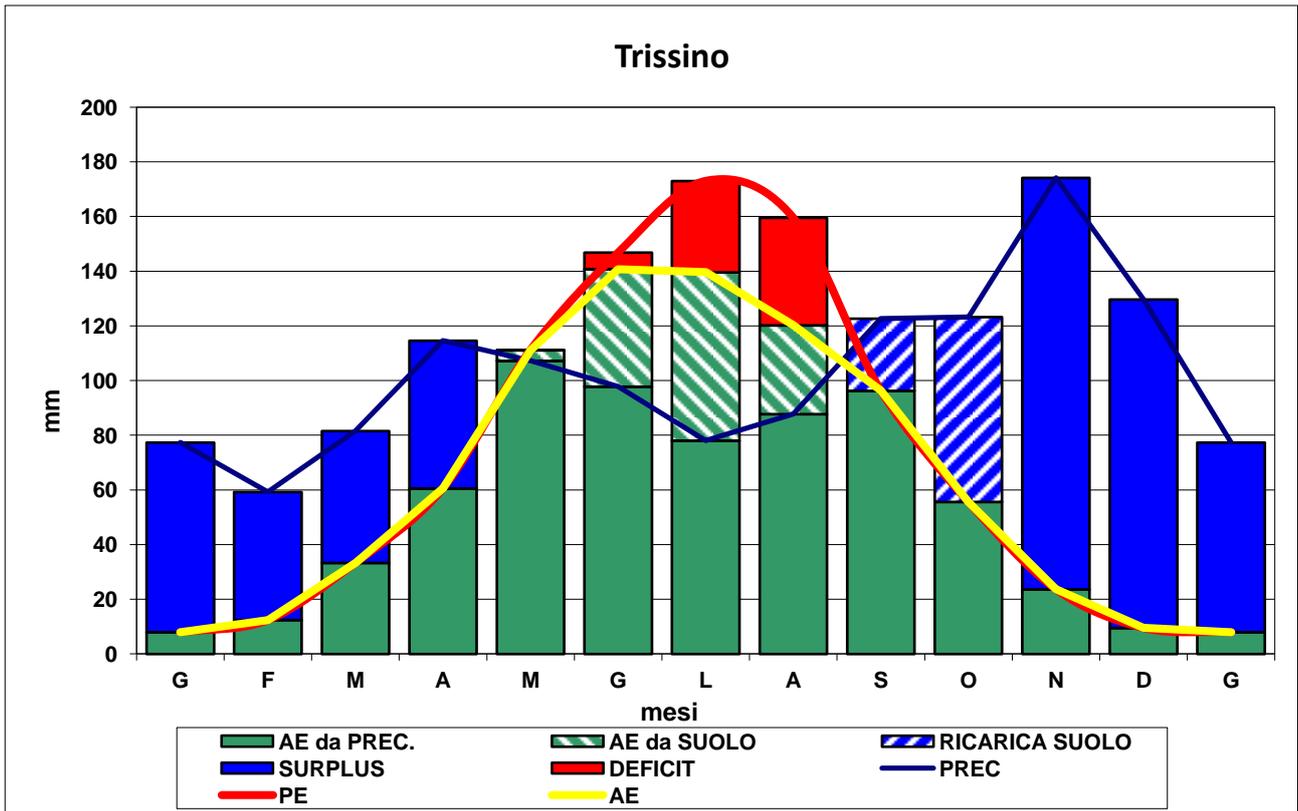


Figura 10: Bilancio idrico del suolo, Trissino. AE=evapotraspirazione reale; PE=evapotraspirazione potenziale (Fonte dati: ARPAV, centro meteorologico di Teolo).

Cap.4: Materiali e metodi

4.1 Area di campionamento

L'area indagata è l'area agricola situata a valle della zona industriale di Arzignano, che è l'agglomerato industriale principale del distretto conciario vicentino, e si trova immediatamente a sud dell'abitato. I confini dell'area di campionamento sono costituiti: a nord dall'area industriale di Arzignano, a ovest dai monti Lessini, a est dalla tangenziale di Montecchio Maggiore e a sud dall'autostrada A4 Milano-Venezia.

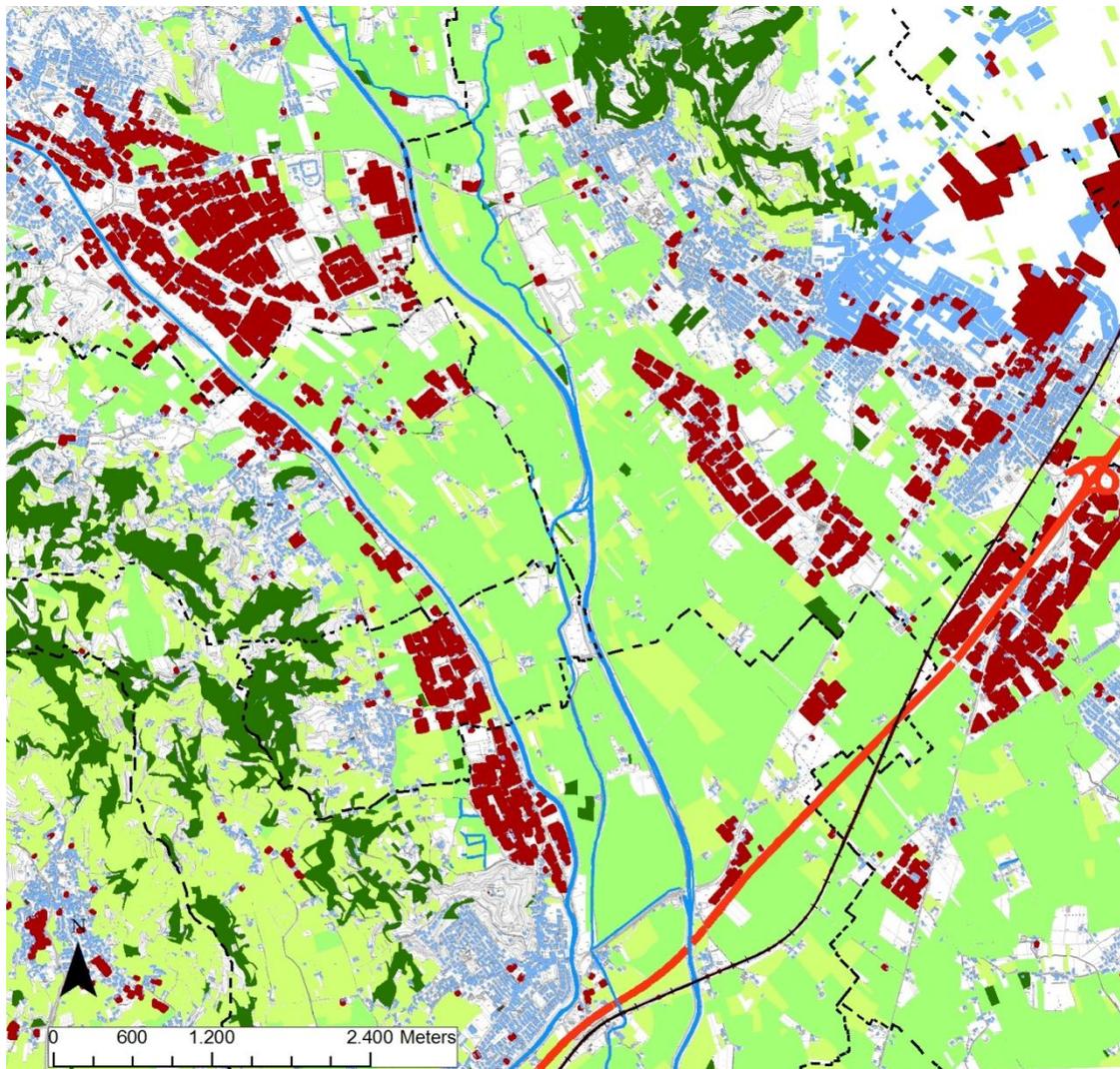


Figura 11: uso del suolo nell'area di studio. Rosso: aree industriali; azzurro: aree residenziali, corsi d'acqua; verde scuro: aree boscate; verde: aree agricole (seminativi); verde-giallo: vigneti; arancione: autostrada; nero: ferrovia. (Cartografia elaborata a partire dalle carte tecniche regionali in scala 1:5000 scaricabili in formato vettoriale dal sito della Regione Veneto: www.regione.veneto.it).

Il territorio campionato ha una superficie di circa 2300 ha e ricade nei comuni di: Arzignano, Montorso Vicentino, Montecchio Maggiore, Zermeghedo e Montebello Vicentino. L'uso del suolo (fig.11) comprende aree industriali, residenziali e agricole, nonché importanti vie di comunicazione (autostrada A4 e tratto ferroviario Milano-Venezia). Il territorio campionato è pianeggiante, due sono i corsi d'acqua principali, il Chiampo a ovest e l'Agno-Guà a est.

4.2 Prelievo dei campioni

La campagna di raccolta di campioni è stata progettata sulla base delle informazioni disponibili sull'area di studio, di foto aeree, di cartografia topografica, geologica e di uso del suolo e di sopralluoghi sul territorio. Lo schema di campionamento utilizzato è a transetti paralleli (fig. 12), sono stati individuati 5 transetti, (paralleli all'asse autostradale Milano-Venezia), su cui sono stati selezionati 22 siti di campionamento (circa 1 ogni 100 ha); i siti sono stati scelti in modo da avere la compresenza in campi adiacenti, o vicini, di grano (*Triticum aestivum* L.) e mais (*Zea mays* L.), in modo da poter raccogliere entrambe le specie vegetali. Le coordinate di ciascun punto di campionamento sono state determinate tramite GPS.

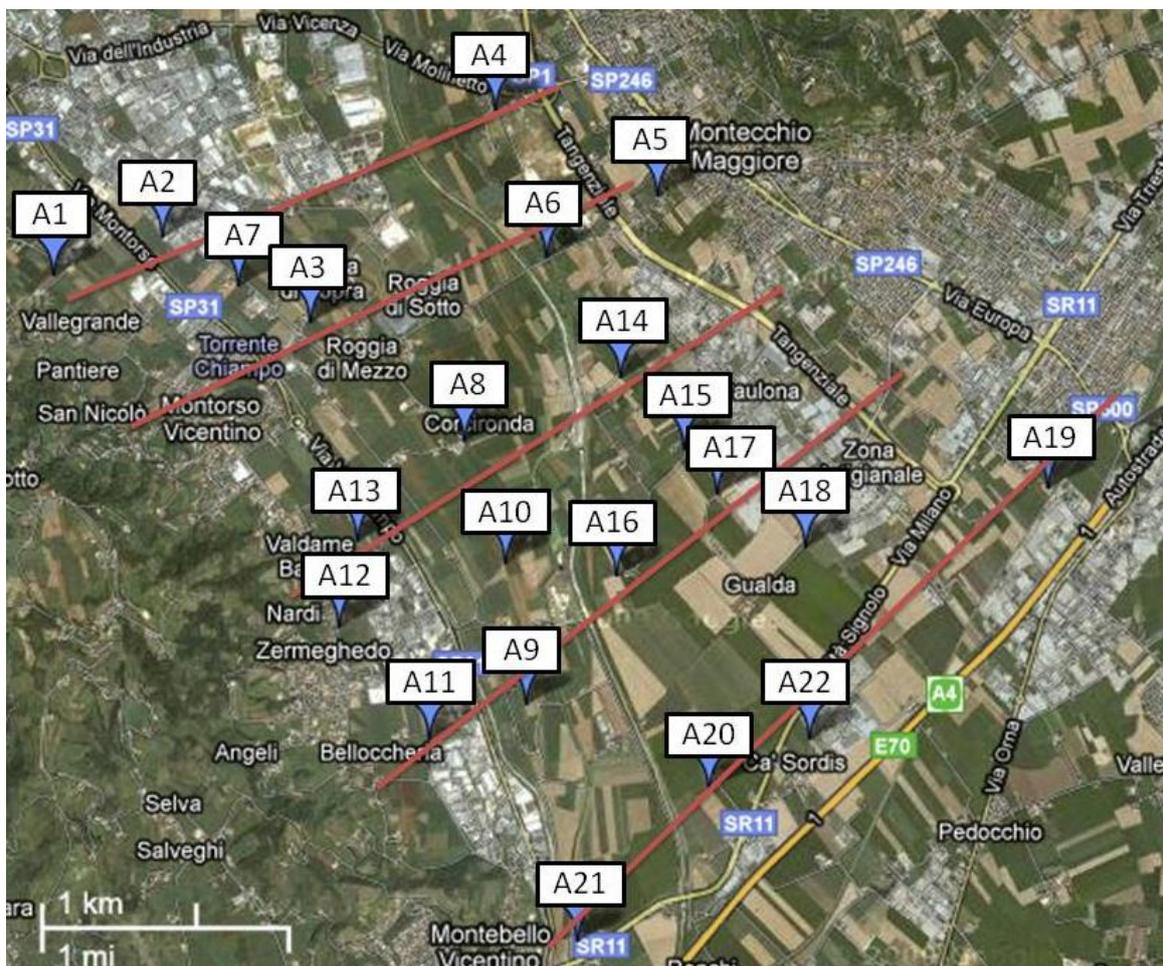


Figura 12: area e punti di campionamento; schema di campionamento a transetti paralleli (fonte mappa: Googlemaps)

I campioni sono stati prelevati nel 2010, in giugno (periodo di maturazione del grano) e alla fine di agosto/inizio settembre (periodo di maturazione del mais). Per ogni stazione sono stati prelevati i seguenti campioni:

- **Giugno:**
 - Campione composito di suolo superficiale (0-20 cm, zona di radicamento delle piante), formato da 6 sub-campioni.
 - Campione di suolo sub-superficiale (40/50-60/70 cm, al di sotto dell'orizzonte arato), campione composito prelevato con trivella manuale (fig.13 a).
 - Campione di grano maturo (fig.13 b), composito: circa 20 piante intere, compreso l'apparato radicale.
 - Campione di foglie di mais giovane (fig.13 a) (circa 30-40 giorni di età): è stata prelevata la quinta foglia da 6 diverse piante.
- **Agosto/settembre:**
 - Pianta matura intera di mais completa di radici, sono stati inoltre raccolti un campione composito di foglie (quinta foglia da 6 diverse piante) e pannocchie (3 pannocchie da piante diverse).



Figura 13: a) piante di mais giovane e campionamento con trivella manuale; b) piante di grano adulto

In quasi tutte le stazioni il terreno in profondità si presenta da resistente a molto resistente alla penetrazione; al sito 1 non è stato possibile prelevare il campione profondo, essendo il terreno troppo resistente alla penetrazione con trivella manuale. Lo scheletro in generale è scarso, e aumenta nelle zone più vicine ai corsi d'acqua, dove è da mediamente a molto abbondante; è di natura mista basaltica e

calcarea (in proporzioni variabili). Sul territorio è pratica comune inframmezzare le colture con alberi (*e.g.* gelsi, aceri) o, più di frequente, con filari di viti; è diffusa anche la presenza di piccoli vigneti. Le aree coltivate sono situate anche a ridosso delle aree industriali, oppure circondano gli stabilimenti nel caso di fabbriche isolate. Tutte le piante di mais adulte campionate sono state trovate infestate da larve della piralide del mais (*Ostrinia nubilalis* Hübner, 1796), un lepidottero. In due dei siti selezionati non erano presenti entrambe le colture (sito 18: solo mais; sito 22: solo grano).

4.3 Pre-trattamento dei campioni

4.3.1 *Suolo*

Dopo il prelievo i campioni di suolo sono stati trasportati in laboratorio in sacchetti di plastica e seccati all'aria per circa due settimane; essi sono stati poi setacciati con setaccio con maglie di 2 mm per separare la terra fine ($\emptyset < 2$ mm) dallo scheletro ($\emptyset > 2$ mm). Tutte le analisi successive sono state eseguite sulla terra fine.

4.3.2 *Piante*

I campioni di piante sono stati trasportati in laboratorio in sacchetti di plastica aperti, sono stati quindi separati nelle diverse parti: radici, fusto, foglie (vista la biomassa molto ridotta delle foglie di grano queste non sono state analizzate separatamente, a differenza di quelle di mais), semi. Le parti delle piante raccolte, tranne una porzione per campione delle foglie giovani di mais, sono state lavate accuratamente con acqua del rubinetto e sciacquate con acqua distillata e quindi essiccate in stufa a 80° C per 48 ore (Unterbrunner *et al.*, 2007). Le radici sono state lavate, oltre che con acqua corrente, attraverso immersione in acqua distillata in bagno ad ultrasuoni, in modo da eliminare le particelle di suolo non rimuovibili con un semplice risciacquo (Unterbrunner *et al.*, 2007). Una porzione per campione delle foglie di mais giovane non è stata lavata, ma solamente spazzolata per rimuovere le particelle di terreno più grossolane, in modo da utilizzare i dati per valutare l'influenza della deposizione atmosferica sulle foglie. Le parti vegetali essiccate sono state stoccate in contenitori di plastica e conservate in luogo fresco e asciutto in attesa delle successive analisi.

4.4 Analisi pedologiche di routine

Per le analisi pedologiche di routine sono stati utilizzati i metodi ufficiali contenuti nel manuale dei metodi di analisi chimica e fisica del suolo (edizione del 2000), edito dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali. Le analisi pedologiche di routine sono state effettuate in doppio.

4.4.1 *pH*

Il pH è stato determinato per via potenziometrica utilizzando un pH-metro su una sospensione 1:2.5 (peso/volume) di suolo e acqua distillata (Violante e Adamo, 2000a). Il metodo italiano corrisponde alla norma internazionale ISO 10390.

4.4.2 *Carbonati: determinazione del "calcare totale"*

La determinazione del calcare totale è stata compiuta tramite misura gas-volumetrica con l'utilizzo di un calcimetro. Un'aliquota di campione viene introdotto in una beuta posta in agitazione e collegata al calcimetro e viene fatta reagire con HCl al 37% in soluzione diluita 1:1 (volume/volume); l'HCl reagisce con i carbonati presenti con produzione di CO₂, la reazione viene portata avanti fino a sviluppo completo dell'anidride carbonica. Il volume di CO₂ formatosi durante la reazione viene letto sulla colonna graduata del calcimetro, la quantità di carbonati (in g kg⁻¹) è calcolata utilizzando una retta di calibrazione costruita utilizzando quantità diverse di CaCO₃ puro (Boero, 2000). Il metodo italiano corrisponde alla norma internazionale ISO 10693.

4.4.3 *Carbonio organico: metodo Walkley-Black*

Il carbonio organico (C.O.) viene determinato tramite titolazione dopo ossidazione ad anidride carbonica con una quantità nota di bicromato di potassio (K₂Cr₂O₇) in presenza di acido solforico (H₂SO₄), che innalza la temperatura e aumenta la velocità di reazione. La reazione viene interrotta dopo un tempo esatto (30 minuti) mediante aggiunta di acqua distillata. La quantità di bicromato di potassio non reagita, grazie alla quale si risale alla concentrazione di carbonio organico del suolo, viene determinata per titolazione con ferro (II) solfato eptaidrato (FeSO₄ · 7H₂O). Il punto finale della titolazione viene determinato per via potenziometrica. Il metodo utilizzato è quello indicato da Sequi e De Nobili (2000) ripreso da quello originale di Walkley e Black (1934).

La quantità di sostanza organica del suolo viene stimata a partire dal dato del carbonio organico; nel nostro caso è stata utilizzata la relazione, comunemente impiegata: Sostanza organica = Carbonio organico · 1.724, che si basa sull'assunto che il carbonio rappresenti mediamente il 58% della composizione elementare della sostanza organica del suolo (Sequi e De Nobili, 2000).

4.4.4 Capacità di scambio cationico

La capacità di scambio cationico è stata determinata per titolazione in seguito a trattamento con bario cloruro e trietanolamina. Il campione di suolo viene saturato con bario cloruro ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a pH 8.2, in modo che il Ba^{2+} si sostituisca ai cationi scambiabili associati al complesso di scambio. Successivamente viene aggiunta una quantità definita di una soluzione a titolo noto di magnesio solfato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), che porta alla formazione di BaSO_4 insolubile, con sostituzione di Ba^{2+} con Mg^{2+} . L'eccesso di magnesio in soluzione tamponata a pH 10 viene determinato per titolazione con EDTA; la quantità di magnesio adsorbito, che corrisponde alla quantità di bario scambiato, permette il calcolo della capacità di scambio cationico. Il risultato è espresso in cmol kg^{-1} . Il metodo seguito è quello di Gessa e Ciavatta (2000), corrispondente alla norma internazionale ISO 11260.

La CSC nel suolo generalmente varia tra i 5-50 cmol kg^{-1} , una classificazione indicativa della CSC è (Gessa e Ciavatta, 2000):

bassa < 10 cmol kg^{-1}

media 10-20 cmol kg^{-1}

elevata >20 cmol kg^{-1}

4.4.5 Tessitura

La tessitura (distribuzione in classi granulometriche della terra fine) è determinata utilizzando il metodo della pipetta. Prima dell'analisi vengono effettuati trattamenti ripetuti con acqua ossigenata (H_2O_2) in modo da distruggere la sostanza organica presente nel campione, che viene successivamente agitato per 12 ore con una soluzione disperdente di sodio esametafosfato ($(\text{NaPO}_3)_6$). La sospensione è quindi setacciata a umido su cilindro graduato utilizzando un setaccio con maglie di 53 μm per determinare la sabbia (definita secondo la classificazione USDA). La sospensione presente nel cilindro viene agitata con agitatore apposito in modo da mescolare il materiale sospeso. La determinazione della percentuale di particelle di diametro inferiore a 53 μm è effettuata per prelievo di un'aliquota di sospensione a diverse altezze in tempi prestabiliti, sulla base dei tempi di sedimentazione previsti in base alla legge di Stokes. La classe tessiturale è quindi determinata dai valori ottenuti per le frazioni di sabbia, limo e argilla utilizzando il diagramma in

fig.14, secondo la classificazione USDA. Il metodo utilizzato è quello proposto da Mecella e Scandella (2000), corrispondente alla norma internazionale ISO 11277.

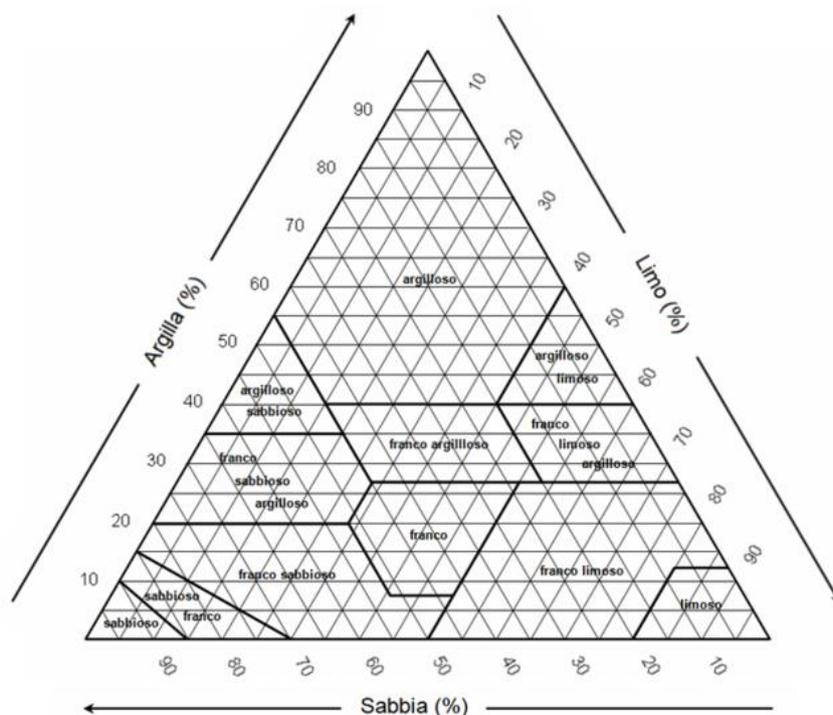


Figura 14: diagramma per la determinazione della tessitura del suolo (classificazione USDA) (Fonte: Mecella e Scandella, 2000).

4.5 Elementi totali in suoli e piante

Tutti i reagenti utilizzati per la determinazione del contenuto di elementi maggiori e in tracce sono di grado analitico e prodotti da Sigma-Aldrich.

4.5.1 *Preparazione dei campioni di suolo: elementi totali*

Tutti i campioni di terra fine sono stati macinati a polvere con mulino a biglie di agata; la soluzione per l'analisi è stata preparata mediante disgregazione acida in microonde (Ethos 1600-Milestone) in contenitori di teflon chiusi.

Un'aliquota di 0.2 g di suolo macinato è stata pesata direttamente all'interno dei contenitori in teflon, a cui sono stati poi aggiunti 5 mL di acqua regia (HNO_3 e HCl in rapporto 1:3) e 1 mL HF. Il metodo si basa su quello utilizzato in Fontana *et al.* (2010), Abollino *et al.*, (2009), Bi *et al.* (2009) e Chojnacka *et al.* (2005). Le quantità di reagente da utilizzare sono state determinate grazie a prove di laboratorio. Questo tipo di disgregazione porta alla determinazione degli elementi totali presenti nel suolo, essendo l'acido fluoridrico

in grado di solubilizzare anche i silicati, mentre la disgregazione con la sola acqua regia, ugualmente molto utilizzata (Madejón *et al.*, 2002; Leita e Petruzzelli, 2000), permette la determinazione degli elementi cosiddetti “pseudo-totali”. I campioni sono quindi stati disgregati in microonde utilizzando il seguente programma:

- 250W (6min)
- 400W (6min)
- 600W (6min)
- 250W (6min)

In seguito ad ogni campione è stato aggiunto, a freddo, 1 mL di acido borico soprassaturo, in modo da evitare che l’acido fluoridrico attaccasse anche i silicati della vetreria di laboratorio e della strumentazione. I campioni sono stati quindi portati a 50 mL in matraccio tarato, utilizzando acqua Milli-Q, filtrati con filtri in acetato di cellulosa (Whatman, 0.2 µm) e riposti in contenitori di polietilene precedentemente trattati con NH_3 al 10% e stoccati in luogo fresco e asciutto in attesa di venire analizzati. Per valutare l’adeguatezza del metodo a determinare il contenuto totale di elementi nei suoli in esame, sono state disgregate anche cinque repliche del campione certificato di suolo SOIL 5 (*International Atomic Energy Agency*). Una serie di tre bianchi è stata analizzata insieme ai campioni per ciascuna serie di analisi o cambio di reagenti.

4.5.2 Preparazione dei campioni di suolo: estrazioni selettive

Si è scelto di operare due estrazioni selettive utilizzando singoli estraenti sui campioni di suolo superficiali, in modo da avere una stima delle frazioni biodisponibile e potenzialmente biodisponibile nell’orizzonte di suolo in cui avviene il radicamento delle piante. Gli estraenti selezionati sono: calcio cloruro (CaCl_2), che simula la composizione della soluzione circolante nel suolo e sembra stimare in maniera migliore rispetto ad altri estraenti la frazione biodisponibile per le piante, e ammonio-EDTA, che è rappresentativo della frazione potenzialmente mobilizzabile (Cappuyns e Swennen, 2007). In altri lavori, riportati nella rassegna di Rao *et al.* (2008), CaCl_2 (0.01 M) è stato utilizzato per stimare la frazione scambiabile e l’EDTA (in varie concentrazioni) per stimare quella legata alla sostanza organica e ai carbonati. I metodi utilizzati sono basati su quelli riportati nei lavori di Rodrigues *et al.* (2010b), Abollino *et al.* (2009), Cappuyns e Swennen (2007) e Quevauviller (1998).

L’estrazione avviene agitando il campione di suolo con una soluzione di CaCl_2 0.01 M, oppure di ammonio-EDTA 0.05 M in rapporto 1:10 (peso/volume). Un’aliquota di 3 g di campione è stata pesata in un tubo da centrifuga da 50 mL; successivamente sono stati aggiunti 30 mL di soluzione estraente (CaCl_2 0.01 M o EDTA 0.05 M). Il tubo è stato agitato prima a mano per alcuni secondi e quindi agitato con agitatore meccanico per 3 ore nel caso di CaCl_2 e 1 ora nel caso dell’ammonio-EDTA. Alla fine dell’agitazione la

sospensione è stata centrifugata (3500 rpm, 10 min) e filtrata con filtri in acetato di cellulosa (Whatman, 0.2 μm). L'estratto ottenuto utilizzando il calcio cloruro è stato acidificato a $\text{pH} < 2$ con due gocce di HNO_3 concentrato; gli estratti con ammonio-EDTA non sono stati acidificati, per evitare la precipitazione di sali di EDTA. Per ogni procedura di estrazione stati preparati tre bianchi. I campioni così preparati sono stati conservati alla temperatura a 4°C fino al momento dell'analisi.

Cinque campioni (circa uno ogni quattro) sono stati analizzati in doppio per ciascun estraente, in modo da valutare la riproducibilità dell'analisi.

4.5.3 Preparazione dei campioni di piante: elementi totali

Un'aliquota di ciascun campione di piante è stata prelevata ed essiccata in stufa fino a peso costante, raffreddata in essiccatore e macinata a polvere con mulino a lame di acciaio inossidabile (A 10 basic yellowline di IKA). I campioni così ottenuti sono stati conservati in essiccatore e poi sottoposti a disgregazione acida in microonde (Ethos 1600-Milestone) in contenitori di teflon chiusi, in base ai metodi proposti da Bi *et al.* (2009) e Zhu *et al.* (2007) e a prove di laboratorio. Il campione macinato (0.1 g) è stato pesato direttamente nei contenitori di teflon, con successiva aggiunta di 8 mL di HNO_3 e 2 mL di perossido di idrogeno (H_2O_2). I contenitori chiusi sono stati posti in microonde e disgregati utilizzando il programma:

- 250 W (2 minuti)
- 0 W (1 minuto)
- 250 W (5 minuti)
- 500 W (8 minuti)

Le soluzioni così ottenute sono state portate a 25 mL con acqua Milli-Q in matraccio tarato e successivamente filtrate con filtro in acetato di cellulosa (Whatman, 0.2 μm) e conservate in contenitori di polietilene precedentemente trattati con HNO_3 al 10% e stoccati in luogo fresco e asciutto in attesa di venire analizzati. Insieme ai campioni sono state analizzate anche otto repliche del campione certificato BCR 62 (foglie di ulivo; *Commission of European Communities*) e una serie di tre bianchi per ciascuna serie di analisi o cambio di reagenti.

4.5.4 Analisi delle soluzioni per la determinazione degli elementi

Le soluzioni preparate con le metodiche descritte in precedenza sono state analizzate per la determinazione di diversi elementi maggiori e in tracce: sono state determinate le concentrazioni totali in suoli e materiali di origine vegetale di Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Zn, V. A seconda della concentrazione dell'elemento nel campione analizzato si è utilizzata, per le concentrazioni maggiori in suoli

e piante, la spettroscopia di emissione atomica (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*) (modello Optima 5300 DV, Perkin Elmer); per le concentrazioni minori nei suoli si è utilizzata la spettroscopia di assorbimento atomico (AAS – *Atomic Absorption Spectroscopy*) (modello Spectra 250 Plus Varian), ove necessario con fornello di grafite (modello GTA-96, Varian); per le concentrazioni minori nelle piante si è invece ricorsi alla spettrometria di massa (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) (modello Elan 6100, Perkin Elmer). Negli estratti in cloruro di calcio e ammonio-EDTA sono stati determinati Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V utilizzando la spettrometria di massa o la spettroscopia di assorbimento atomico.

4.5.5 Risultati dell'analisi dei campioni certificati

I risultati dell'analisi dei campioni certificati, assieme alle percentuali di recupero rispetto al valore atteso sono riportati nelle tabelle sottostanti; i valori sono riportati separatamente per ciascun tipo di matrice analizzata (suolo e piante) e per ciascuno strumento utilizzato per la lettura del campione (ICP-OES; ICP-MS e AAS). Se non diversamente specificato i valori sono espressi in mg kg^{-1} ; la media dei valori ottenuti e la relativa deviazione standard sono espresse nelle stesse unità di misura del valore certificato di riferimento. I valori relativi al materiale certificato SOIL5 nei campioni analizzati mediante ICP-OES sono riportati in tabella 10, mentre quelli dei campioni analizzati in assorbimento atomico in tabella 11. In generale i risultati delle analisi del campione SOIL5 sono buoni, con la maggior parte dei recuperi (in percentuale), compresi tra 80 e 120. Le performance peggiori si hanno per Fe (sovrastimato) e per Mg (sottostimato; il valore certificato però è solamente indicativo). I risultati per il campione certificato BCR 62 (foglie di ulivo) analizzato in ICP-OES e in ICP-MS sono riportati, rispettivamente, nelle tabelle 12 e 13. I valori trovati durante l'analisi con ICP-OES sono buoni, con recuperi compresi tra 90 e 110%, tranne che per Al (77%), i valori ottenuti con l'ICP-MS hanno recuperi compresi tra 80 e 120%, tranne che per Cd (sottostimato) e per Ni, molto sottostimato, per il quale però il valore di confronto fornito non è certificato ma solo indicativo.

Elemento	Valore certificato	Media valori ottenuti (n=5)	Deviazione Standard	Recupero %
Al (%)	8,19 ±0,28	6,23	0,86	76
Ca (%)	2,20 ^c	2,13	0,19	97
Cr	28,9±2,8 ^b	30,1	4,3	104
Cu	77,1±4,7 ^a	71,3	7,0	93
Fe (%)	4,45±0,19 ^b	6,17	0,24	139
K	1,86±0,15 ^a	1,68	0,28	90
Mg (%)	1,50 ^c	0,85	0,13	57
Mn	852±37 ^b	910	43	107
Ni	13 ^c	12	3	103
P (%)	0,11 ^c	0,10	0,01	89
Pb	129±26 ^b	131	18	101
Zn	368±8,2 ^a	345	37	94

Tabella 10: Risultati delle analisi del campione certificato SOIL5; ICP-OES. a: alto livello di confidenza; b: ragionevole livello di confidenza; c: valori informativi. Se non specificato % valori in mg kg⁻¹.

Elemento	Valore certificato	Media valori ottenuti (n=5)	Dev. St.	Recupero %
Cd	1,5 ^c	1,8	0,1	117
Pb	129±26 ^b	128	6	100
V	151 ^c	163	12	108

Tabella 11: Risultati delle analisi del campione certificato SOIL5; AAS. B: ragionevole livello di confidenza; c: valori informativi. Valori in mg kg⁻¹.

Elemento	Valore certificato	Media valori ottenuti (n=8)	Dev. St.	Recupero %
Al (n=5)	448±17 ^a	343	22	77
Cu	46,6±1,8 ^a	48,0	4,4	103
Mn	57,0±2,4 ^a	55,4	1,9	97
S	1600 ^b	1741	133	109
Zn	16,0±0,7 ^a	16,8	2,0	105

Tabella 12: Risultati delle analisi del campione certificato BCR62; ICP-OES. a: alto livello di confidenza; b: ragionevole livello di confidenza. Valori in mg kg⁻¹.

Elemento	Valore certificato	Media valori ottenuti (n=5)	Dev. St.	Recupero %
Cd	0,10±0,02 ^a	0,06	0,01	61
Cr	2 ^c	2,3	0,3	113
Cu	46,6±1,8 ^a	37,9	3,4	81
Ni	8 ^c	1,8	0,2	23
Pb	25,0±1,5 ^a	22,4	1,2	90
V	1 ^c	0,9	0,1	89

Tabella 13: Risultati delle analisi del campione certificato BCR62; ICP-MS. a: alto livello di confidenza; c: valori informativi. Valori in mg kg⁻¹.

4.6 Analisi microbiologiche

Sui campioni di suolo sono state determinate le seguenti attività enzimatiche: fosfatasi acida, fosfatasi alcalina, arilsulfatasi, chitinasi, acetato-esterasi beta-glucosidasi e leucina-amminopeptidasi; sono inoltre stati determinati i nanogrammi di DNA per grammo di suolo secco, che forniscono una stima della biomassa batterica presente nel suolo. Le analisi sono state compiute presso il laboratorio del Centro di Ricerca per lo Studio delle Relazioni tra Pianta e Suolo del CRA (Consiglio per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura) di Gorizia, utilizzando i metodi messi a punto dal Centro; è possibile trovare un riferimento bibliografico in Fornasier e Margon (2007).

4.6.1 *Attività enzimatica*

L'attività enzimatica del suolo è stata determinata su estratti acquosi contenenti gli enzimi desorbiti dal terreno mediante scambio eteromolecolare (Fornasier e Margon, 2007). 0.5 g di suolo seccato all'aria e setacciato a 0.5 mm sono stati posti in provette da 2 mL, assieme a microbiglie di vetro e a 1.25 mL di una soluzione di proteina al 4%. Le provette sono state quindi agitate per 3 minuti mediante mulino apposito (Modello: Retsch MM400) alla frequenza di 30 colpi al secondo e successivamente centrifugate a 20.000 *g* per 5 minuti. Il surnatante è stato utilizzato per la determinazione dell'attività enzimatica, impiegando come substrato fluorogenico i derivati del 4-metilumbelliferone (arilsulfatasi, beta-glucosidasi, chitinasi, fosfatasi) e della 7-amino-metil cumarina (per la leucina-amminopeptidasi). Le letture sono state effettuate mediante lettore di micropiastre (Modello Synergy HT, Bio-Tek; software Gen5). L'attività enzimatica è stata calcolata come pendenza della retta fluorescenza/tempo. Tutte le determinazioni sono state effettuate in doppio.

4.6.2 *DNA a doppia elica (dsDNA)*

0.5 g di suolo secco all'aria e setacciato a 0.5 mm sono stati posti in provette da 2 mL assieme a microbiglie di vetro e a 1 mL di una soluzione di fosfato sodico. Le provette sono state quindi agitate per 3 minuti mediante mulino (Modello: Retsch MM400) alla frequenza di 30 colpi al secondo e successivamente centrifugate a 20.000 *g* per la durata 3 minuti. Il contenuto di dsDNA è stato determinato nel surnatante mediante fluorimetria su micropiastre utilizzando come fluoroforo specifico il reagente PicoGreen (Life Technologies), che lega selettivamente il DNA a doppia elica. Per il saggio si sono seguite le condizioni indicate dalla ditta fornitrice. Le letture sono state effettuate mediante lettore di micropiastre (Modello Synergy HT, Bio-Tek; software Gen5). Tutte le determinazioni sono state effettuate in doppio.

4.7 Elaborazione dati

4.7.1 *Indici di contaminazione del suolo e trasferimento alle piante*

Per ciascun sito sono stati calcolati i seguenti indici di contaminazione del suolo, già definiti nel cap. 1 (paragrafo 1.5.2):

- Fattore di arricchimento superficiale (TEF), normalizzato per il contenuto di Al del suolo;
- Indice di geoaccumulo (I_{geo});
- Indice di carico inquinante (PLI).

Per valutare il trasferimento suolo-pianta degli elementi è stato utilizzato il coefficiente di assorbimento biologico (BAC, *Biological Absorption Coefficient*), definito come (Chojnacka, 2005):

$$BAC = \frac{Conc_{pianta}}{Conc_{suolo}}$$

Questo coefficiente viene comunemente utilizzato in letteratura, anche se spesso è indicato con nomi diversi, come ad esempio *Transfer Coefficient* (TC) in Hao *et al.* (2009), *Concentration Factor* in Peris *et al.* (2007) o *Bio-concentration Factor* in Bose e Bhattacharyya (2008). I valori di BAC possono variare anche di molti ordini di grandezza a seconda dell'elemento e della parte della pianta considerati.

Per valutare il trasferimento di elementi all'interno della pianta (passaggio dalle radici alle parti aeree) è stato invece utilizzato il fattore di traslocazione (TF, *Translocation Factor*), definito come (Singh *et al.*, 2010, Mendez e Maier, 2008; Yoon *et al.*, 2006):

$$TF = \frac{Conc_{parti\ aeree}}{Conc_{radici}}$$

4.7.2 *Analisi statistica*

L'analisi statistica, in particolare l'analisi multivariata, permette di sintetizzare e valutare in maniera integrata le informazioni che si hanno a disposizione, in modo da poter fornire un'interpretazione più completa del fenomeno di interesse, e poter valutare le ipotesi formulate precedentemente attraverso l'osservazione e le altre elaborazioni dei dati (Borůvka *et al.*, 2005).

I campioni di suolo superficiale e profondo sono stati trattati separatamente, come due gruppi distinti (Facchinelli *et al.*, 2001); per ciascuna variabile è stata eseguita un'analisi statistica esplorativa

(distribuzione, box plot, ecc.) e sono stati determinati i principali parametri statistici descrittivi (non riportati). Per ciascun gruppo separatamente è stata calcolata la matrice di correlazione, è stata effettuata un'analisi fattoriale e una *cluster analysis*. Per ciascuna variabile è stato inoltre determinato se vi è una significativa differenza tra gli orizzonti superficiali e quelli profondi. L'analisi statistica è stata eseguita mediante il programma *Statistica* (versione 7), tranne l'analisi fattoriale per la quale si è utilizzato il programma SPSS (versione 12).

Dato che dall'esame degli istogrammi di frequenza (non riportati) si è visto che la maggior parte delle variabili non presenta distribuzione normale si è deciso di orientarsi sulla statistica non parametrica. Per verificare la differenza delle mediane tra i gruppi si è perciò applicato il test di Kruskal-Wallis, analogo non parametrico dell'ANOVA; le mediane sono state considerate significativamente diverse per $p < 0.05$. Per valutare la presenza di correlazione tra le variabili è stato utilizzato il coefficiente di correlazione di Spearman, che opera sui ranghi (posizione che un'osservazione occupa nella sequenza ordinata dei dati) e quindi non necessita che i dati siano distribuiti normalmente (Micó *et al.*, 2006); esso è l'equivalente non parametrico del coefficiente di correlazione di Pearson.

Visto che i valori assunti dalle variabili in genere non presentano distribuzione normale, anche l'analisi fattoriale è stata eseguita sulle variabili trasformate in ranghi (rankizzate) (De Lazzari *et al.*, 2004), i dati mancanti sono stati sostituiti con la media (la variabile Cr estraibile in CaCl_2 è stata esclusa dall'analisi a causa dell'elevato numero di dati mancanti), i fattori sono stati estratti con il metodo delle componenti principali con autovalori > 1 e rotazione Varimax (con normalizzazione Kaiser) (Micó *et al.*, 2006; De Lazzari *et al.*, 2004). I fattori prodotti dall'analisi fattoriale sono una combinazione lineare delle variabili originali e sono tra loro incorrelati (Bini *et al.*, 2011). Ad ogni variabile vengono associati dei coefficienti di combinazione lineare (*loadings* o pesi fattoriali) che rappresentano il grado di correlazione tra la variabile originale e il fattore (Squizzato, 2012; Borůvka *et al.*, 2005). Anche la *cluster analysis* è stata eseguita sulle variabili rankizzate, sia separatamente sui suoli superficiali e profondi, sia considerando tutti i campioni insieme. L'analisi è stata effettuata mediante il metodo di agglomerazione di Ward utilizzando la distanza euclidea quadratica (Micó *et al.*, 2006; Abollino *et al.*, 2002). L'analisi è stata eseguita in *Q-mode*, per raggruppare i campioni e in *R-mode* per raggruppare le variabili.

Cap. 5: Risultati

5.1 Suoli

5.1.1 *Analisi pedologiche di routine*

I risultati relativi ai parametri pedologici sono riportati nelle tabelle 14 (campioni superficiali) e 15 (campioni profondi), con le relative medie, deviazioni standard e mediane, calcolate per il set di dati relativo ai campioni superficiali e profondi separatamente. pH, carbonati, capacità di scambio cationico e carbonio organico mostrano una buona concordanza tra le due repliche, con deviazione standard percentuale tra i valori delle due distinte analisi nella maggior parte dei casi inferiore al 10%. Nel caso della tessitura, invece, i risultati ottenuti per molti campioni in una delle repliche non sono risultati coerenti con quanto osservato in campo. Si è quindi ritenuto opportuno scartare i dati relativi all'intera serie di analisi, probabilmente affetti da un errore nell'applicazione della procedura analitica.

In generale, i caratteri pedologici presi in considerazione presentano valori abbastanza uniformi in tutta l'area di studio. Il pH, in particolare, ha un *range* di variazione molto ristretto (deviazione standard percentuale dei campioni su tutta l'area intorno al 5%), con valori che vanno da 7.3 a 8.2 e quasi uguali in superficie e in profondità; il pH è quindi da neutro a debolmente/moderatamente alcalino, coerentemente con la natura del substrato, costituito prevalentemente da alluvioni di origine basaltica (valori di pH intorno alla neutralità e debolmente basici) e carbonatica (valori debolmente/moderatamente basici).

La variazione dovuta al materiale parentale si riflette in particolar modo sui dati relativi alla percentuale di carbonati, che rispecchiano la diversa abbondanza di sedimenti alluvionali di origine basaltica e calcarea nei diversi siti ed è compresa tra lo 0% del sito 1 in superficie e il 38% del sito 4 in profondità. Questo parametro, tra quelli considerati, è anche quello che presenta la maggior variabilità relativa nell'area di studio (deviazione standard percentuale di circa 60%). I siti con maggior abbondanza di carbonati risultano localizzati nella parte meridionale e orientale dell'area di campionamento (fig. 15) (con l'eccezione del punto 5, che presenta bassa percentuale di carbonati), che riceve apporti di sedimenti misti calcarei e basaltici trasportati dall'Agno-Guà (settore orientale) o dal Chiampo e dall'Agno-Guà in concomitanza (settore meridionale e centrale), con una possibile influenza della conoide dell'Adige. I carbonati invece sono da scarsi ad assenti nella parte occidentale dell'area, in destra idrografica del Chiampo, dove il substrato è prevalentemente di origine basaltica. I carbonati sono distribuiti in maniera relativamente uniforme nello strato superficiale e profondo del suolo, anche se in alcuni casi sono più abbondanti in profondità (siti 4 e 5), a causa di una possibile decarbonatazione dell'orizzonte superficiale.

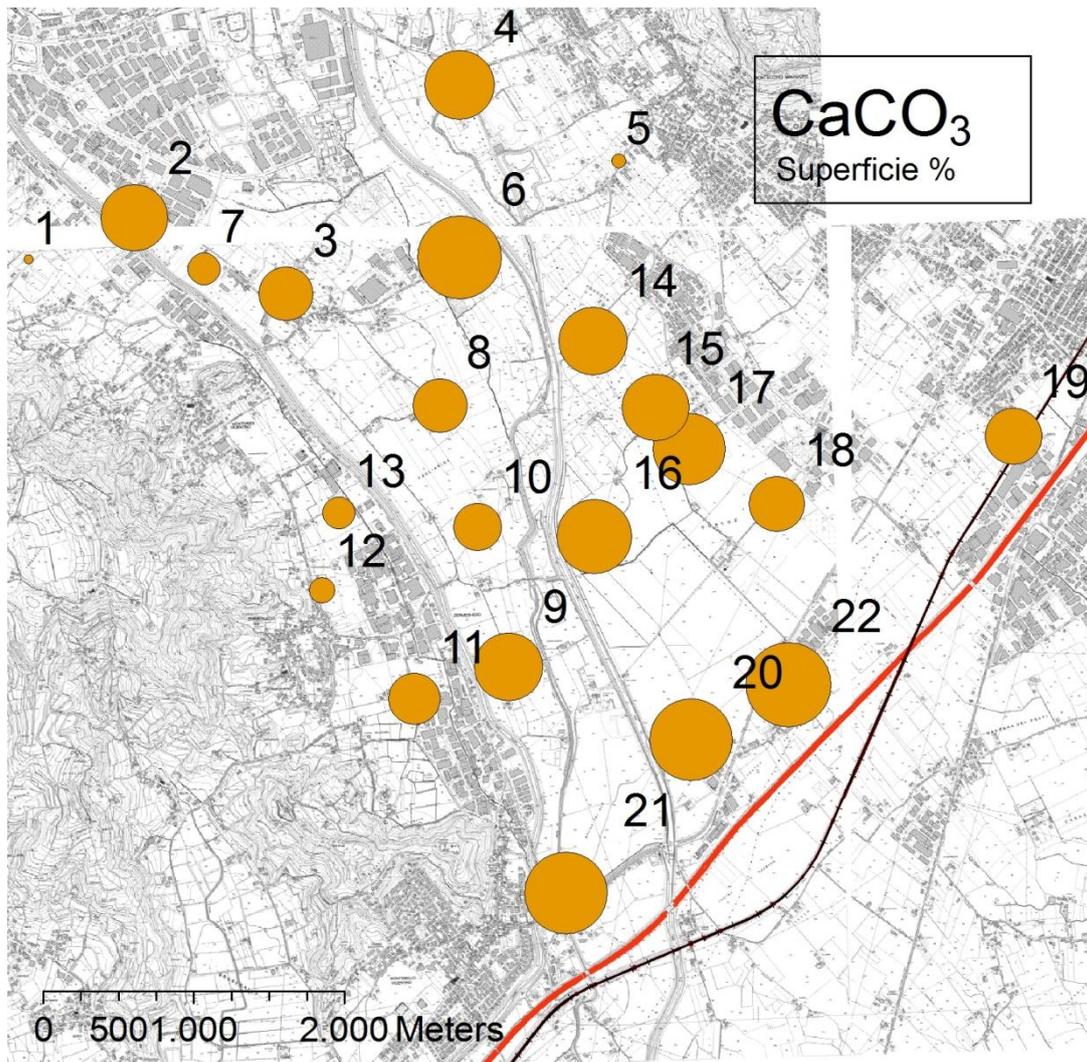


Figura 15: Distribuzione dei carbonati nell'area di studio, orizzonte superficiale

Il contenuto di carbonio organico e quello di sostanza organica (che, come visto nel cap.4, è stimato a partire dal contenuto di carbonio organico attraverso un fattore moltiplicativo, ed è quindi proporzionale ad esso) sono in generale coerenti con quanto ci si può aspettare per i suoli arati, che presentano, di norma, un contenuto minore rispetto ad altri usi agricoli, quali il foraggio e il prato permanente (dati di confronto si possono trovare, ad esempio, in Loveland e Webb, 2003). I valori di carbonio organico variano tra 8 mg kg^{-1} (0.8%) e 24 mg kg^{-1} (2.4%) nello strato superficiale e tra 5 e 23 mg kg^{-1} (0.5 e 23%) nello strato sottostante. I valori sono in linea di massima più elevati negli orizzonti superficiali che in quelli sottostanti, nei casi in cui l'orizzonte profondo risulti avere circa la stessa concentrazione di quello superficiale questo è dovuto probabilmente ad un rimescolamento notevole del suolo (fino a 40-50 cm di profondità) dovuto alle arature profonde.

Campione	pH	CaCO ₃	C.S.C.	C.O.	S.O.	Tessitura					Classe
		%	(cmol kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	Sabbia %	limo grosso %	limo fine %	limo tot %	argilla %	
A1 s	7.4 (0.21)	0 (0.0)	35.4 (1.2)	19 (0.2)	33	11	17	30	46	42	argilloso limoso
A2 s	7.9 (0.05)	19 (1.3)	44.0 (0.1)	22 (2.2)	39	24	15	59	74	2	franco limoso
A3 s	7.2 (0.06)	12 (0.6)	34.0 (7.1)	21 (0.5)	36	19	22	41	63	18	franco limoso
A4 s	8.1 (0.01)	21 (1.3)	35.8 (2.7)	20 (0.0)	35	28	16	23	39	34	franco argilloso
A5 s	7.9 (0.02)	1 (0.0)	51.7 (9.1)	14 (0.5)	24	21	8	22	30	49	argilloso
A6 s	7.9 (0.02)	30 (0.0)	22.4 (0.0)	18 (2.4)	31	14	17	39	56	30	franco limoso argilloso
A7 s	7.3 (0.04)	4 (1.3)	43.4 (5.6)	17 (1.0)	29	14	14	30	44	42	argilloso limoso
A8 s	8.0 (0.02)	12 (1.3)	34.4 (9.3)	16 (2.4)	28	14	14	35	50	36	franco limoso argilloso
A9 s	8.0 (0.01)	20 (0.6)	40.6 (3.1)	16 (1.2)	27	27	14	25	39	35	franco argilloso
A10 s	7.3 (0.04)	10 (0.0)	41.1 (14.0)	16 (2.5)	27	15	18	35	52	32	franco limoso argilloso
A11 s	7.4 (0.03)	11 (0.6)	46.1 (0.0)	24 (0.3)	41	12	18	37	55	32	franco limoso argilloso
A12 s	7.7 (0.05)	3 (0.6)	38.5 (1.9)	10 (0.2)	17	14	28	18	46	40	argilloso limoso
A13 s	7.7 (0.02)	4 (0.0)	38.9 (3.7)	15 (0.1)	25	24	10	28	38	38	franco argilloso
A14s	8.2 (0.03)	20 (0.7)	45.3 (0.1)	16 (0.1)	28	31	11	28	39	29	franco argilloso
A15s	8.0 (0.03)	19 (0.7)	46.9 (0.6)	12 (0.1)	21	20	20	29	49	31	franco argilloso
A16s	8.1 (0.02)	24 (0.7)	43.6 (0.5)	19 (0.2)	33	24	13	31	44	32	franco argilloso
A17s	8.2 (0.03)	22 (0.7)	44.6 (0.1)	11 (0.0)	20	18	29	16	45	37	franco limoso argilloso
A18s	7.7 (0.08)	13 (0.7)	42.6 (2.5)	11 (0.0)	18	27	20	16	36	37	franco argilloso
A19 s	7.9 (0.01)	14 (0.6)	37.0 (0.6)	17 (0.8)	30	13	20	28	49	39	franco limoso argilloso
A20s	8.2 (0.02)	29 (0.7)	38.0 (0.1)	8 (0.0)	15	16	18	36	54	29	franco limoso argilloso
A21s	8.2 (0.01)	29 (0.0)	38.0 (0.0)	12 (0.2)	21	45	11	24	34	20	franco
A22s	8.1 (0.01)	31 (1.4)	47.8 (0.1)	19 (0.2)	32	36	11	20	31	34	franco argilloso
Media	7.8	16	40.5	16	28	21	17	30	46	33	
Dev. St.	0.3	9	6.1	4	7	8	5	9	10	9	
Dev. St. %	4	60	15	26	25	39	32	32	22	29	
Mediana	7.9	16	40.9	16	28	20	16	29	46	34	

Tabella 14: Risultati delle analisi pedologiche di routine, campioni superficiali. C.S.C.=capacità di scambio cationico, C.O.=carbonio organico, S.O.=sostanza organica, s= campione superficiale.

Fra parentesi sono indicate le deviazioni standard relative alle due repliche.

Campione	pH	CaCO ₃	C.S.C.	C.O.	S.O.	Tessitura					Classe	
		%	(cmol kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	Sabbia %	limo grosso %	limo fine %	limo tot %	argilla %		
A1 p	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A2 p	8.0 (0.06)	14 (0.6)	38.5 (0.7)	9 (2.2)	16	34	16	30	46	20	franco	
A3 p	7.3 (0.04)	10 (0.6)	37.5 (0.1)	11 (0.8)	18	20	17	43	59	21	franco limoso	
A4 p	7.9 (0.08)	38 (1.3)	34.5 (4.8)	23 (0.3)	40	33	20	22	42	25	franco	
A5 p	8.1 (0.02)	2 (0.6)	47.7 (6.9)	15 (0.8)	26	22	10	24	34	45	argilloso	
A6 p	7.3 (0.01)	30 (1.3)	38.5 (10.0)	14 (2.4)	25	21	21	35	55	23	franco limoso	
A7 p	7.4 (0.03)	6 (0.6)	55.0 (8.4)	17 (0.6)	29	12	11	40	51	38	franco limoso argilloso	
A8 p	7.4 (0.04)	17 (0.6)	32.8 (9.8)	17 (0.7)	30	13	12	34	46	41	argilloso limoso	
A9 p	7.4 (0.01)	21 (0.6)	31.3 (0.4)	11 (1.8)	19	31	16	30	46	23	franco	
A10 p	8.0 (0.02)	11 (1.3)	37.8 (2.0)	13 (2.0)	23	15	18	31	49	36	franco limoso argilloso	
A11 p	8.0 (0.04)	6 (0.0)	24.7 (6.9)	10 (0.7)	17	11	32	14	46	44	argilloso limoso	
A12 p	7.1 (0.05)	2 (0.0)	29.0 (1.9)	14 (2.1)	25	25	5	33	38	37	franco argilloso	
A13 p	7.1 (0.05)	3 (0.0)	30.7 (8.9)	10 (0.3)	17	22	19	17	35	42	argilloso	
A14 p	8.1 (0.19)	13 (0.0)	53.4 (1.6)	12 (0.4)	21	16	15	30	45	39	franco limoso argilloso	
A15 p	8.2 (0.04)	19 (0.0)	43.8 (1.0)	10 (0.2)	18	24	18	25	43	33	franco argilloso	
A16 p	8.1 (0.06)	18 (1.4)	48.3 (0.6)	16 (0.2)	27	18	13	34	47	35	franco limoso argilloso	
A17 p	8.2 (0.03)	18 (0.7)	47.3 (1.3)	10 (0.2)	18	19	26	21	46	34	franco limoso argilloso	
A18 p	8.0 (0.04)	11 (0.7)	39.5 (0.3)	9 (0.4)	15	25	17	23	40	36	franco argilloso	
A19 p	7.3 (0.05)	15 (1.3)	39.5 (0.6)	15 (2.0)	25	14	19	24	42	43	argilloso limoso	
A20 p	8.2 (0.02)	23 (0.7)	41.9 (0.4)	5 (0.1)	8	26	15	27	42	31	franco argilloso	
A21 p	8.2 (0.09)	23 (0.0)	46.1 (0.5)	12 (0.1)	21	40	16	18	34	26	franco	
A22 p	8.2 (0.01)	28 (1.4)	43.2 (0.5)	12 (0.2)	21	18	25	25	50	32	franco limoso argilloso	
Media	7.8	16	40.0	13	22	22	17	28	45	34		
Dev. St.	0.4	10	8.0	4	7	8	6	7	7	8		
Dev. St. %	5	61	20	30	30	36	34	27	15	23		
Mediana	8.0	15	39.5	12	21	21	17	27	46	35		

Tabella 15: Risultati delle analisi pedologiche di routine, campioni profondi. C.S.C.=capacità di scambio cationico, C.O.=carbonio organico, S.O.=sostanza organica, n.d.=dato non disponibile, p=campione profondo. Fra parentesi sono indicate le deviazioni standard relative alle due repliche.

Le classi di tessitura più rappresentate sono “franco limoso argilloso” (13 occorrenze) e “franco argilloso” (12 occorrenze). Tranne alcuni casi (A21s, A22s, A2p, A4p, A21p) la sabbia non supera il 30%. L’argilla è, di norma, abbastanza abbondante, con valori che arrivano fino al 49% (A5s), va in controtendenza il campione A2s, che presenta un contenuto di argilla molto basso (2%). Vista la differenza tra questo valore e gli altri dell’area, il campione è stato analizzato nuovamente, fornendo lo stesso risultato; data l’alta percentuale di limo fine (59%) è possibile che, in questo caso, il metodo utilizzato non sia riuscito a discriminare con sufficiente dettaglio le particelle con diametro vicino al limite tra classi granulometriche limo fine-argilla, sovrastimando il primo a discapito della seconda. I valori relativi alle diverse classi granulometriche non presentano una tendenza netta né per quanto riguarda le differenze tra strato superficiale e profondo, né per quanto riguarda la distribuzione spaziale.

La capacità di scambio cationico è in genere elevata (sempre >20 cmol kg^{-1}), e questo è coerente con l’elevato contenuto di argilla e con il contenuto relativamente buono di sostanza organica. Tranne che in alcuni casi (A6 e A11), i valori trovati per gli orizzonti superficiali e profondi sono simili. In superficie, valori leggermente più elevati di capacità di scambio cationico si trovano nella parte orientale dell’area (tranne che per il punto A19).

5.1.2 Attività enzimatica e DNA

Nelle tabelle 16 e 17 sono riportati i risultati relativi alle attività enzimatiche misurate nei campioni di suolo superficiale e profondo, rispettivamente, con le medie e deviazioni standard delle due repliche. Le attività misurate delle fosfatasi acida e alcalina, e β -glucosidasi risultano avere, in generale, una buona riproducibilità. La β -glucosidasi, mostra una riproducibilità peggiore, come ci si può aspettare, a concentrazioni molto basse. Le attività di arilsulfatasi e chitinasi presentano deviazioni standard percentuali più elevate rispetto ai precedenti, ma sempre entro limiti accettabili per questo tipo di analisi. L’acetato-esterasi, infine, presenta la riproducibilità meno buona, con una deviazione standard percentuale media del 20%. La quantificazione del DNA microbico (dati riportati nel grafico in figura 16) risulta essere ben riproducibile, con deviazioni standard percentuale nella maggior parte dei casi inferiori al 10%.

Le attività enzimatiche sono collegate a importanti processi metabolici che avvengono nel suolo. In particolare, gli enzimi considerati sono coinvolti in (Makoi e Ndakidemi, 2008; Sinsabaugh *et al.*, 2008):

- Fosfatasi (acida e alcalina, a seconda del pH ottimale per la loro attività catalitica): hanno un ruolo fondamentale nel ciclo del fosforo, in quanto idrolizzano gli esteri liberando P inorganico assimilabile dalle piante. La loro produzione ed escrezione nell’ambiente aumenta in situazioni di carenza di P. La quantità di fosfatasi presente negli essudati radicali dipende dal tipo di coltura e dalle pratiche

agronomiche e in genere è correlata alla quantità di materia organica e al pH (nei terreni acidi prevale l'attività delle fosfatasi acide, mentre a pH alcalino prevalgono quelle alcaline).

- Arilsulfatasi: partecipa alla mineralizzazione dello zolfo, idrolizzando i legami che esso forma con i composti organici e rendendolo disponibile per le piante, che lo assorbono in forma inorganica; è secreta dai batteri nell'ambiente extracellulare in risposta a una limitata quantità di zolfo disponibile, ma partecipa anche ai processi intracellulari di ossidazione della materia organica. Sembra che sia sensibile all'inquinamento da metalli pesanti, solitamente è collegata al pH, alla sostanza organica e alla presenza del substrato da idrolizzare.
- Chitinasi: sono responsabili della degradazione e dell'idrolisi della chitina, che fa parte di componenti strutturali della parete cellulare dei funghi e degli artropodi. Questo enzima è prodotto sia dai microrganismi, sia dalle piante, nelle quali ha un ruolo protettivo nei confronti delle infezioni. Risulta in genere un buon indicatore di qualità del suolo.
- Acetato-esterasi: il legame estere può essere idrolizzato da vari tipi di enzimi (esterasi propriamente dette, ma anche proteasi ed altri), la sua attività può essere considerata un indice di attività enzimatica globale del terreno.
- β -glucosidasi: idrolizza i legami β -glucosidici presenti nei detriti vegetali, liberando molecole di glucosio. Il substrato più comune è il cellobiosio, ma può essere attiva anche verso altri substrati. È molto sensibile ai cambiamenti di pH e di pratiche agronomiche, può venire inibita dalla presenza di quantità eccessive di metalli pesanti.
- Leucina-aminopeptidasi: è coinvolta nella degradazione delle proteine, idrolizza la leucina e altri amminoacidi idrofobici dall'estremità ammino-terminale dei polipeptidi. Nonostante vi siano anche altre classi di aminopeptidasi, la leucina-aminopeptidasi è quella comunemente più impiegata come indicatore del potenziale di degradazione dei legami peptidici.

L'attività in media più abbondante nei suoli considerati è quella dell'acetato esterasi, seguita dall'attività delle fosfatasi, tra cui quella più comune è quella alcalina (come ci si può aspettare in base al pH del suolo), e della leucina-amminopeptidasi. Calcolando i rapporti tra i parametri microbiologici (attività enzimatica e DNA microbico) in superficie e in profondità (appendice 1) è possibile evidenziare come essi siano maggiori in superficie nella grande maggioranza dei campioni, coerentemente con la distribuzione normale dei microrganismi che è lecito aspettarsi nei suoli (Taylor *et al.*, 2002).

I metodi comunemente utilizzati per la determinazione dell'attività enzimatica e della biomassa microbica nel suolo sono diversi e portano a risultati difficilmente confrontabili tra di loro. Ciò è dovuto al fatto che i saggi possono venire effettuati in diverso tampone, a diverse condizioni di pH e con diverso tipo di substrato. Ad esempio non è possibile confrontare i valori ottenuti con substrati cromogenici e fluorescenti. Per questo motivo, nonostante l'abbondanza di dati in letteratura relativi all'attività enzimatica nei suoli, si

è scelto di adottare come valori di confronto quelli ottenuti in due studi realizzati dal nostro gruppo di ricerca presso lo stesso laboratorio di analisi, eseguiti nel corso di una tesi di dottorato (Wahasha, 2012) e di una tesi di laurea magistrale (Ferrarini, 2012). I suoli analizzati in quei casi sono suoli contaminati da metalli pesanti sotto foresta e prato, un suolo naturale di controllo sotto foresta, e suoli agricoli da agricoltura convenzionale e biologica, e quindi offrono un buono spettro di variazione dei parametri considerati. In generale i valori trovati in questo lavoro per i campioni superficiali sono compatibili con quelli riscontrati per i suoli agricoli considerati nel lavoro di Ferrarini (2012), e con quelli trovati per i suoli contaminati sotto foresta e prato studiati da Washa (2012) e con la fosfatasi alcalina determinata nel suolo di controllo sotto foresta, che invece presenta attività di β -glucosidasi e leucino-aminopeptidasi maggiori rispetto a tutte le situazioni di uso del suolo considerate.

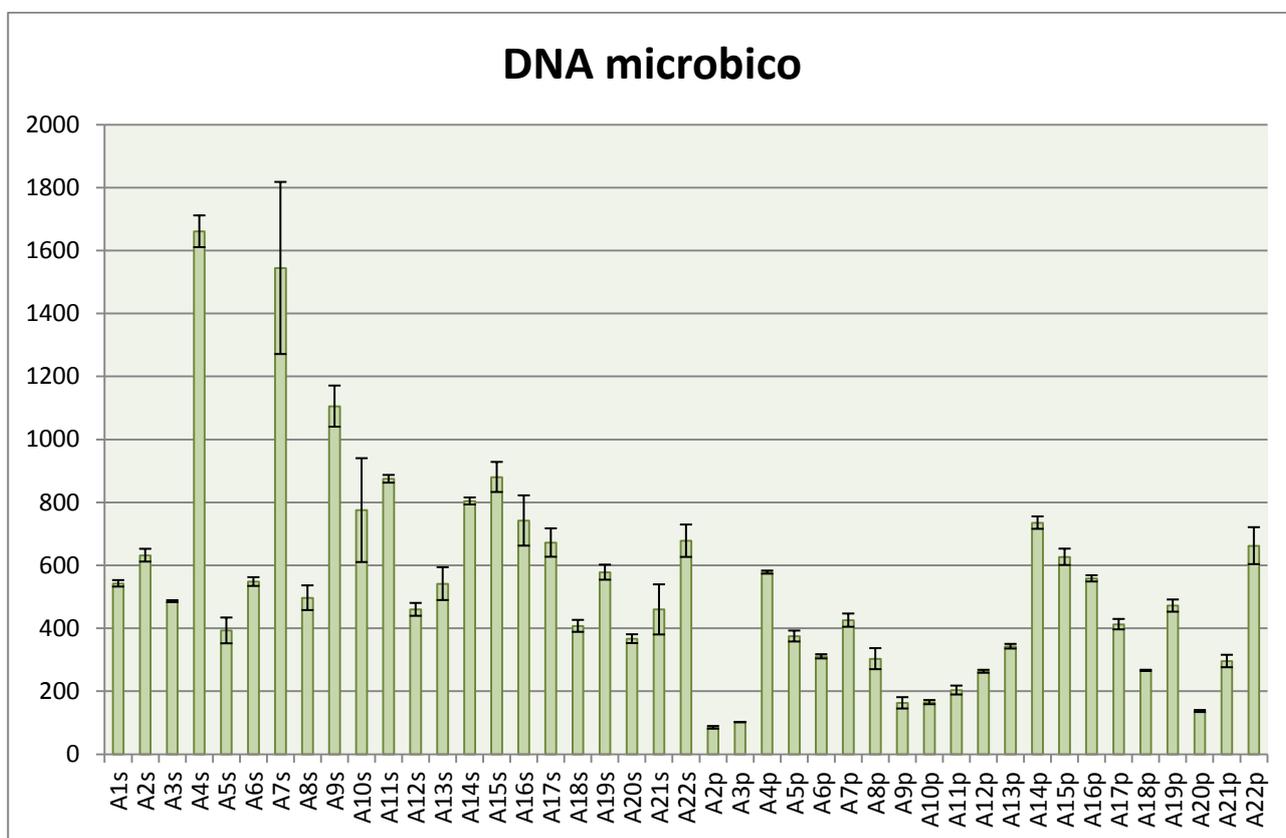


Figura 16: DNA microbico nel suolo in ng g⁻¹ di suolo secco. Le barre di errore rappresenta la deviazione standard tra le due repliche.

Campione	fosfatasi acida		fosfatasi alcalina		arilsulfatasi		chitinasi		acetato-esterasi		β-glucosidasi		leucina-aminopeptidasi	
	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.
A1s	32	0.8	34	0.0	5.2	0.5	6.2	0.2	660	110	10.0	0.8	13.3	0.3
A2s	18	2.8	47	0.3	3.3	0.5	3.3	0.3	532	103	4.3	0.2	8.8	1.0
A3s	19	1.3	69	0.8	3.8	0.0	4.2	0.2	771	58	6.0	0.2	15.3	1.7
A4s	27	1.3	82	1.5	6.5	0.2	4.2	0.5	1150	4	10.2	0.5	25.3	4.0
A5s	19	0.3	48	0.7	3.8	0.2	3.2	0.2	544	87	3.8	0.0	9.7	0.0
A6s	23	0.3	67	0.7	5.5	0.2	7.0	0.0	866	75	10.7	0.3	21.2	2.2
A7s	20	0.3	64	1.5	3.3	0.5	4.5	0.2	751	12	6.5	0.5	15.8	1.3
A8s	22	1.2	63	0.3	2.7	0.2	3.3	0.3	586	19	6.5	0.2	13.7	0.3
A9s	24	0.5	66	5.7	3.8	0.5	5.8	1.3	812	114	8.8	0.5	17.5	0.0
A10s	19	5.2	63	12	2.3	1.0	5.5	0.8	548	5	8.5	1.5	14.0	2.3
A11s	36	0.7	109	3.3	6.5	0.3	12.0	0.2	1058	31	12.5	1.2	41.5	1.5
A12s	10	1.2	24	1.8	1.0	0.2	2.0	0.2	92	92	1.5	0.2	4.2	0.3
A13s	22	2.8	53	1.2	3.5	0.5	6.0	0.3	624	129	10.7	0.0	19.7	0.2
A14s	37	0.3	98	2.2	7.3	0.2	9.7	1.8	1178	43	16.0	1.0	30.0	0.7
A15s	28	0.7	69	4.5	6.3	0.2	11.7	2.2	994	61	13.0	0.2	24.7	1.7
A16s	25	1.3	68	2.0	4.5	0.0	7.7	0.2	1036	96	11.8	0.5	24.2	0.5
A17s	18	0.5	52	2.0	3.3	0.3	3.2	0.2	586	224	4.3	0.0	13.7	0.2
A18s	14	0.7	44	0.5	2.0	0.0	2.8	0.0	465	96	3.0	0.0	10.5	0.2
A19s	29	1.8	93	3.7	5.5	0.3	3.3	0.3	822	390	7.5	0.2	18.0	0.5
A20s	20	0.8	53	2.8	4.2	0.0	4.2	1.0	700	119	4.7	0.2	12.2	0.3
A21s	27	2.3	64	1.3	5.7	0.3	5.3	0.5	718	108	6.2	0.5	17.2	0.7
A22s	42	0.7	118	3.8	9.5	0.0	9.8	0.2	1334	41	15.3	0.3	37.2	0.2
Media	24	1.3	66	2.4	4.5	0.3	5.7	0.5	765	92	8.3	0.4	18.5	0.9
Dev. St.	7.6		23		2.0		2.9		282		4.0		9.1	
Mediana	23		64		4.0		4.9		735		8.0		16.5	

Tabella 16: attività enzimatiche, campioni di suolo superficiale. Tutti i dati sono espressi in nanomoli di 4-Metil umbelliferone h⁻¹ g⁻¹ di suolo secco.

Campione	fosfatasi acida		fosfatasi alcalina		arilsulfatasi		chitinasi		acetato-esterasi		β-glucosidasi		leucina-aminopeptidasi	
	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.
A1p	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A2p	9	0.3	15	0.5	1.0	0.0	0.7	0.0	124	16	0.2	0.0	1.7	0.0
A3p	7	0.5	15	0.5	0.8	0.0	0.8	0.2	177	25	0.3	0.2	2.2	0.2
A4p	26	1.0	44	3.7	3.8	0.3	3.3	0.5	672	270	3.2	0.3	13.2	2.0
A5p	19	0.7	45	1.3	3.2	0.0	2.5	0.2	493	124	2.7	0.3	7.8	0.0
A6p	13	0.2	35	3.5	3.2	0.2	2.3	0.3	597	100	3.2	0.2	9.2	0.7
A7p	13	0.7	42	0.7	1.7	0.0	3.2	0.3	347	2	2.2	0.0	8.2	0.3
A8p	15	0.2	50	0.5	1.7	0.0	3.2	0.0	285	29	1.5	0.2	9.8	0.2
A9p	16	2.3	44	2.7	2.2	0.0	2.2	0.3	365	39	1.2	0.0	6.2	0.3
A10p	10	0.5	34	0.5	1.2	0.0	1.7	0.0	273	47	1.2	0.0	7.0	1.3
A11p	14	2.7	38	6.2	1.2	0.2	1.7	0.3	235	67	0.7	0.3	5.3	1.2
A12p	19	0.2	32	0.5	2.0	0.3	2.2	0.2	288	102	1.5	0.2	6.7	0.8
A13p	9	1.0	21	1.8	0.8	0.2	1.3	0.2	148	62	0.5	0.0	3.2	0.5
A14p	27	1.3	63	0.2	4.0	0.2	3.3	0.2	665	174	2.5	0.2	10.2	0.3
A15p	27	0.0	66	0.7	5.3	0.0	3.3	0.2	675	254	3.0	0.2	10.3	0.3
A16p	24	1.0	59	0.8	3.7	0.0	3.3	0.0	788	148	3.5	0.2	14.8	0.3
A17p	17	3.3	52	7.7	3.0	1.0	2.7	0.2	512	52	1.8	0.5	8.0	1.7
A18p	12	0.7	35	0.2	1.5	0.0	1.7	0.0	310	240	1.3	0.0	5.2	0.2
A19p	21	0.8	62	0.8	3.7	0.0	2.5	0.2	675	24	2.7	0.0	9.7	0.3
A20p	4	0.2	10	0.2	0.7	0.2	1.0	0.2	219	58	0.2	0.2	1.2	0.5
A21p	18	0.3	42	5.0	3.5	0.2	3.0	0.0	546	87	2.2	0.2	8.8	0.3
A22p	19	0.8	60	1.8	3.8	0.2	3.2	0.3	659	146	2.8	0.0	10.7	0.7
Media	16	0.9	41	1.9	2.5	0.1	2.3	0.2	431	98	1.8	0.1	7.6	0.6
Dev. St.	6.7		17		1.3		0.9		209		1.1		3.6	
Mediana	16		42		2.2		2.5		365		1.8		8.0	

Tabella 17: attività enzimatiche, campioni di suolo profondo. Tutti i dati sono espressi in nanomoli di 4-Metil umbelliferone h⁻¹ g⁻¹ di suolo secco. N.d.=dato non disponibile

5.1.3 Elementi totali nei suoli

I risultati dell'analisi del contenuto degli elementi totali nei suoli sono riportati nelle tabelle 19 e 20, per i campioni superficiali e profondi rispettivamente. Nella tabella 18 vi sono, invece, alcuni valori di confronto relativi ai valori medi di alcuni elementi nei suoli del mondo (Kabata-Pendias, 2011; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) e italiani (Angelone e Bini, 1992), ai limiti di legge (D.L. 152/2006) e a valori di *background* individuati nella pubblicazione ARPAV "Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto" e calcolati per l'unità deposizionale "depositi fluviali del sistema Agno-Guà"⁵ (ARPAV, 2011).

Per quanto riguarda i nutrienti maggiori nel suolo (Ca, K, Mg, P, S), i valori trovati sono compatibili con quelli riportati in letteratura, che, peraltro, presentano *range* di variazione molto ampi. Ad esempio, il potassio può variare fra 0.8 e 40 g kg⁻¹ (Figliolia *et al.*, 2000); il fosforo invece ha un contenuto relativamente basso, compreso fra 0.1-0.2 e 5 g kg⁻¹, e può essere più abbondante nella roccia madre che nel suolo che ne deriva, nel quale solitamente è maggiormente concentrato in superficie (Arduino e Barberis, 2000; Chesword, 2008). La maggiore concentrazione in superficie può verificarsi anche per altri nutrienti, a causa della ciclizzazione operata dalla vegetazione (Jobbágy e Jackson, 2001), fenomeno che, però, nell'area campionata in questo lavoro, non si verifica, probabilmente a causa dell'asportazione quasi completa della biomassa delle colture agrarie e del rimescolamento dovuto alle arature. Il contenuto di Ca e Mg è strettamente correlato alla natura carbonatica o vulcanica dei suoli, e quindi può variare nettamente in base al substrato geologico, tra 10 e 250 g kg⁻¹ per il calcio (0.85-20 g kg⁻¹ in suoli non calcarei) e fino a oltre 400 g kg⁻¹ per il magnesio (0.5-50 g kg⁻¹ in suoli non calcarei) (Figliolia *et al.*, 2000). Anche lo zolfo presenta elevata variabilità, con contenuti in genere compresi tra 100 e 10000 mg kg⁻¹ (Chesword, 2008).

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Media mondiale <i>range</i>	1-4%	0.41 0.2-1.1	60	20-30 2-250	3.5% 1-20%	441- 550		13-37	27 3-90	129 69-320	60-89
Media Italiana		0.53	100	51	37000		900	46	21		89
Limiti di legge A		2	150	120				120	100	90	150
Limiti di legge B		15	800	600				500	1000	250	1500
Background		0.59	190	66				161	56	146	164

Tabella 18: Valori di riferimento per alcuni elementi. A = siti a verde pubblico, privato e residenziale, B = siti ad uso commerciale e industriale. Valori espressi in mg kg⁻¹ se non diversamente specificato. Fonti dei dati: media mondiale: Kabata-Pendias (2011), Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), Violante e Adamo (2000b); media italiana: Angelone e Bini (1992); limiti di legge: D.L. 152/2005; background: ARPAV (2011).

⁵ I valori sono stati determinati con un numero di campioni inferiore a 30, quantità consigliata dalla norma ISO 19258 (2005).

Per quanto riguarda gli altri elementi maggiori e in tracce, Al, Fe e Mn presentano contenuti medi compatibili o di poco superiori a quelli riportati in letteratura (tab.18), probabilmente legati alla natura del substrato. I livelli di Cd, Pb e Zn sono in tutti i casi al di sotto dei limiti di legge più restrittivi (uso a verde pubblico, privato e residenziale) imposti dalla normativa italiana (D.L. 152/2006) e sono coerenti con le medie italiane e mondiali. I livelli di Pb trovati, come anche quelli di Zn, sono inferiori a quelli definiti come *background* dell'area sia in superficie sia in profondità (ARPAV, 2011).

Cromo, nichel, vanadio presentano in diversi campioni valori superiori a quelli stabiliti dai limiti di legge più restrittivi, ai quali si fa riferimento per le aree agricole, e più elevati anche dei valori di background calcolati da ARPAV, già di per sé più alti dei valori medi italiani e mondiali e dei limiti di legge, a causa della natura in parte basaltica del substrato che porta ad un arricchimento di questi elementi nel suolo. Il grafico relativo al cromo, ad esempio, è riportato in figura 17. I campioni che superano il limite di legge di 150 mg kg^{-1} sono in tutto 28 su 43 (15 campioni superficiali e 13 profondi), mentre quelli che superano il background ARPAV (190 mg kg^{-1}) sono 21 su 43 (11 in superficie e 10 in profondità).

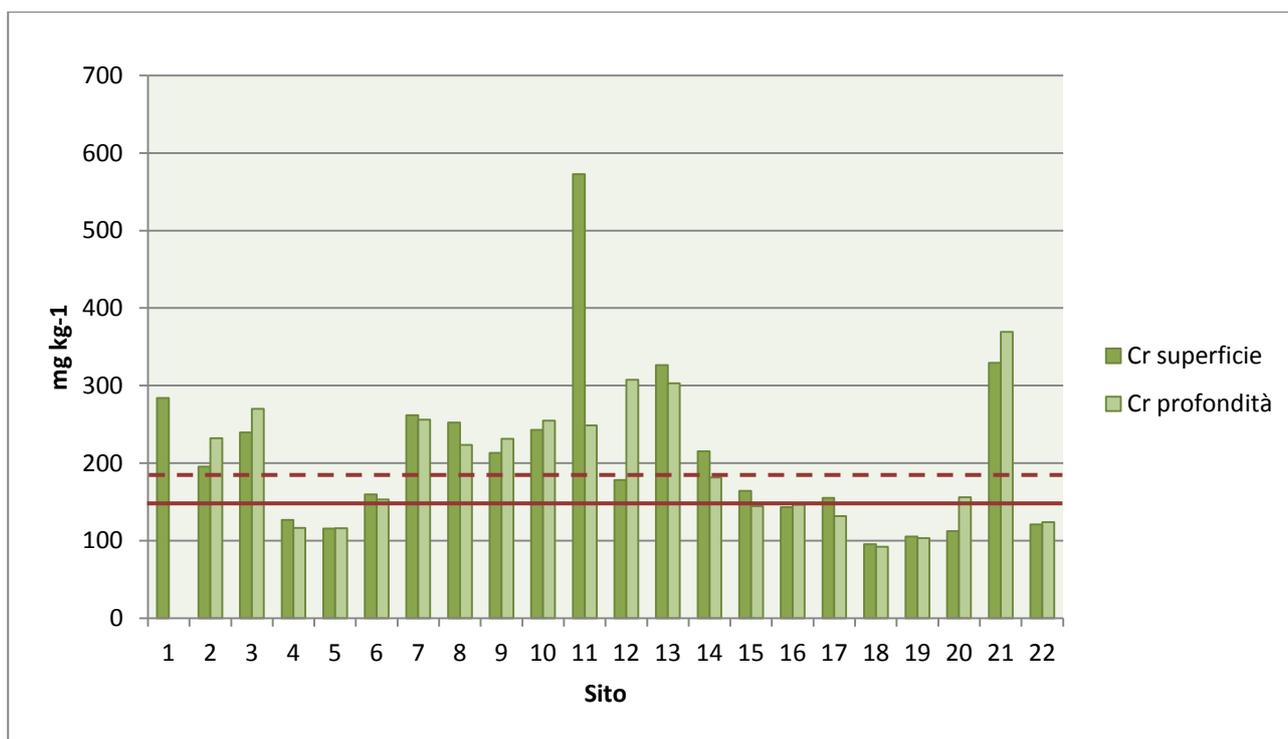


Figura 17: Cr nei suoli in mg kg^{-1} . Linea continua = limite di legge; linea tratteggiata = background ARPAV.

Il nichel supera i limiti di legge (120 mg kg^{-1}) in 19 casi (10 in superficie e 9 in profondità) e il valore di background (161 mg kg^{-1}) in 17 casi (8 in superficie e 9 in profondità); Il vanadio, invece, supera i limiti di legge (90 mg kg^{-1}), peraltro abbastanza restrittivi, soprattutto se riferiti a zone potenzialmente arricchite a causa della natura del substrato, in tutti i campioni considerati, mentre supera i valori di background ARPAV (146 mg kg^{-1}) in 19 casi in superficie e in 18 in profondità.

Anche nel caso del rame (fig.18) in 4 casi (2 in superficie e 2 in profondità) si ha il superamento dei limiti di legge (120 mg kg^{-1}); a differenza di quanto osservato per Cr, Ni e V, nel caso del rame il background ARPAV è abbastanza basso (66 mg kg^{-1}) e inferiore rispetto al limite. Nonostante ciò esso viene superato in 24 casi su 43 (14 in superficie e 10 in profondità).

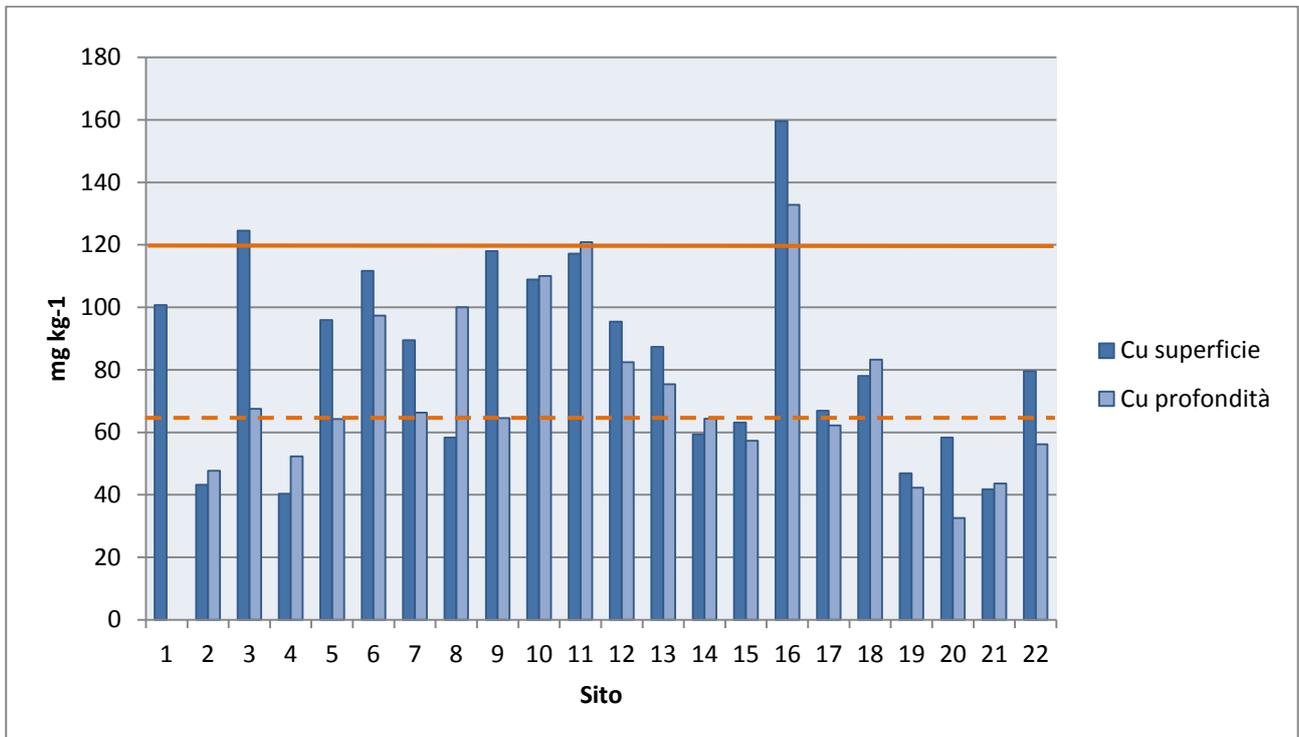


Figura 18: Cu nei suoli in mg kg^{-1} . Linea continua = limite di legge; linea tratteggiata = background ARPAV.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1 s	60488	26554	0.2190	284.1	99.99	137234	6369	18838	1550	180.88	4131	10.438	822	258.0	128.59
A2 s	41370	73232	0.2719	195.5	43.15	75202	5481	41393	903	143.92	3020	6.654	1898	168.9	79.66
A3 s	49595	53568	0.3550	239.5	124.51	91516	5877	37094	1154	172.94	3183	8.124	1461	192.3	112.08
A4 s	48160	58934	0.4496	126.6	40.33	59050	11910	35264	1012	77.92	1696	16.761	1587	136.1	92.31
A5 s	61890	11489	0.7312	115.7	95.93	67152	23824	8924	1439	64.24	1790	20.002	593	169.5	110.63
A6 s	48601	79546	0.2903	159.6	111.67	70065	9557	43071	954	99.16	1931	15.002	2024	161.0	96.92
A7 s	46611	33465	0.3958	261.7	89.46	99118	5917	26670	1245	191.24	3597	8.585	1074	224.1	108.20
A8 s	47944	47758	0.3503	252.3	58.33	93157	6098	34743	1185	175.04	3585	8.266	1453	206.9	106.28
A9 s	32471	37641	0.3685	213.1	118.04	92153	5134	28137	1110	181.65	3328	9.250	1109	202.0	100.84
A10 s	50680	41533	0.3732	242.7	108.92	106795	5969	31810	1220	180.32	3377	9.949	1197	210.6	108.06
A11 s	57700	54763	0.3046	572.7	117.22	109909	7761	25000	1148	147.79	4139	17.991	1522	204.8	148.82
A12 s	58847	27460	0.2229	178.4	95.38	138010	7481	19123	1734	211.39	4869	8.993	798	250.1	139.50
A13 s	53662	29491	0.2199	326.4	87.38	134131	6703	17073	1597	187.99	4280	30.178	871	247.6	134.70
A14s	63754	75390	0.4041	215.5	59.34	81285	9450	51733	1087	94.49	2612	17.158	1888	193.4	103.38
A15s	60962	62054	0.3927	164.2	63.14	90814	10580	41105	1300	100.84	2485	31.164	1579	216.6	96.83
A16s	61496	87456	0.4536	143.1	159.53	81792	11844	51902	1134	92.15	2603	13.742	2399	191.1	114.94
A17s	62587	62335	1.3731	155.1	66.92	82281	12666	42002	1205	89.60	2367	12.724	1571	194.5	95.87
A18s	59392	36576	0.3806	95.5	78.05	67750	23682	33515	1289	51.36	1681	17.388	1061	172.2	89.99
A19 s	52988	34443	0.4672	105.4	46.84	59815	13905	21707	1126	58.93	1644	18.511	1162	144.0	101.05
A20s	47891	87292	0.3414	112.3	58.31	72188	11861	42878	1032	79.70	2128	14.032	2116	165.8	87.93
A21s	47039	106250	0.4376	329.4	41.73	79948	9853	42670	1096	90.65	3223	16.985	2667	178.2	109.34
A22s	46943	93425	0.5431	121.0	79.59	69648	10325	55128	1035	83.73	2299	16.647	2295	170.6	98.28
Media	52976	55609	0.4237	209.5	83.84	89086	10106	34146	1208.7	125.32	2913	15.058	1509	193.6	107.61
Dev. St.	8287	25248	0.2420	107.3	31.65	23771	5145	12245	213.0	51.71	951	6.426	562	32.7	17.46
Mediana	51834	54166	0.3769	186.9	83.48	82036	9503	35003	1151.2	100.00	2816	14.517	1492	192.9	104.83
Max	64886	106250	1.3731	572.7	159.53	138119	23824	55128	1733.6	211.39	4869	31.164	2667	258.2	148.82
Min	32471	11489	0.1952	95.5	40.33	59050	5134	8924	902.9	51.36	1644	6.654	593	136.1	79.66

Tabella 19: elementi totali nei campioni di suolo superficiali, in mg kg⁻¹, peso secco.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1 p	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A2 p	50400	62716	0.2334	232.1	47.69	92031	5829	40278	1084	177.60	3270	4.358	1495	200.2	90.88
A3 p	53866	49625	0.2613	270.2	67.48	110234	6111	35029	1250	194.47	3293	5.064	1226	218.7	102.02
A4 p	38048	93456	0.4568	116.6	52.30	51102	11164	48469	815	78.40	1817	17.663	2345	128.6	84.07
A5 p	57854	16147	0.5243	116.0	64.29	66175	21065	8348	1485	66.20	1891	17.430	661.3	173.7	102.47
A6 p	37820	83275	0.2549	153.3	97.35	69512	9215	39543	923	96.39	1922	11.569	2056	154.4	107.33
A7 p	49877	40148	0.3456	256.1	66.27	100245	6480	29729	1268	192.78	3662	8.093	1198	215.4	115.15
A8 p	51369	62707	0.3923	223.5	100.02	91643	6820	39539	1134	166.46	3577	11.373	1664	206.1	109.40
A9 p	48573	66638	0.2900	231.4	64.60	91121	5605	40678	1087	172.17	3303	5.958	1645	200.8	98.31
A10 p	50112	45940	0.3211	255.3	110.89	110014	6023	30929	1274	192.44	3356	7.732	1218	211.1	105.22
A11 p	63768	42478	0.1651	248.8	120.84	121685	6941	25371	1304	165.72	4286	8.342	1085	215.6	116.48
A12 p	67322	32278	0.1649	307.6	82.40	138036	7358	18830	1688	197.62	3950	8.538	900.1	255.8	131.71
A13 p	66585	31042	0.1713	303.2	75.35	137907	7674	22684	1691	192.36	4522	7.644	846.9	252.2	131.31
A14 p	66803	59059	0.3881	181.7	64.40	98560	10492	38346	1348	103.51	2927	9.358	1525	227.5	104.28
A15 p	63893	72544	0.3964	144.4	57.30	80046	11039	51430	1400	88.61	2420	13.412	2095	192.2	93.75
A16 p	64623	68679	0.4369	146.4	132.77	82266	11101	50174	1115	92.60	2581	13.319	1767	189.7	108.89
A17 p	62463	64095	0.4321	131.8	62.19	82153	14387	40374	1214	81.76	2213	11.881	1586	191.7	95.21
A18 p	56223	37253	0.3567	92.2	83.26	68614	24289	19003	1252	47.73	1545	16.834	1053	170.7	88.11
A19 p	53800	35165	0.3672	103.4	42.24	60348	17577	22922	1104	57.65	1515	27.588	1053	140.7	91.35
A20 p	65410	82301	0.3154	156.0	32.53	84495	9963	49370	1174	95.80	2394	8.824	1818	210.5	95.76
A21 p	47961	103623	0.4277	369.4	43.64	75090	9563	44324	998	98.34	2913	22.644	2594	170.7	106.88
A22 p	46553	88213	0.4141	123.8	56.15	70724	9577	53385	1018	82.53	1975	12.494	2054	173.4	83.35
Media	55389	58838	0.3372	198.2	72.52	89602	10394	35677	1219.8	125.56	2824	11.863	1517	195.1	103.01
Dev. St.	9159	23305	0.1021	78.3	26.65	23734	5083	12457	222.0	53.19	896	5.885	521	32.6	13.32
Mediana	53866	62707	0.3567	181.7	64.60	84495	9563	39539	1213.9	98.34	2913	11.373	1525	200.2	102.47
Max	67322	103623	0.5243	369.4	132.77	138036	24289	53385	1690.5	197.62	4522	27.588	2594	255.8	131.71
Min	37820	16147	0.1649	92.2	32.53	51102	5605	8348	814.5	47.73	1515	4.358	661	128.6	83.35

Tabella 20: elementi totali nei campioni di suolo profondi, in mg kg⁻¹ peso secco. N.d.= dato non disponibile.

5.1.4 Elementi negli estratti

I contenuti degli elementi analizzati nei campioni di suolo superficiale sottoposti a estrazione con CaCl₂ e ammonio-EDTA sono riportati nelle tabelle 21 e 22, rispettivamente.

L'estraibilità degli elementi considerati in CaCl₂ è molto scarsa, in particolare, Cd e Pb non sono riportati perché le concentrazioni trovate sono minori dei limiti di rivelabilità (0.002 mg kg⁻¹) per tutti i campioni. La riproducibilità dei risultati tra le due repliche è buona per Cu, Ni e V (deviazione standard in percentuale in genere <10%), meno buona per Zn e per Cr, per quest'ultimo probabilmente soprattutto a causa delle basse concentrazioni rilevate (i risultati completi dell'analisi delle due repliche sono riportati in appendice 2).

L'estraibilità, in media, degli elementi rispetto al contenuto di metallo totale è decrescente nell'ordine: Cu(1.04‰)>Zn(0.23‰)>Ni(0.18‰)>V(0.09‰)>Cr(0.03‰). Il cromo e il vanadio quindi risultano i meno estraibili in calcio cloruro, che è ritenuto simulare la frazione biodisponibile, mentre Cu è l'elemento più facilmente estratto. L'estraibilità rispetto al totale è riportata in maniera completa nell'appendice 3.

Campione	Cr	Cu	Ni	V	Zn
A1s	<DL	0.0746	0.1723	0.0053	0.1001
A2s	0.0029	0.0404	0.0166	0.0043	0.0231
A3s	0.0065	0.1294	0.0175	0.0091	0.0210
A4s	<DL	0.0378	<DL	0.0054	0.0124
A5s	<DL	0.0773	0.0157	0.0107	0.0201
A6s	<DL	0.1510	0.0140	<DL	0.0530
A7s	0.0052	0.0644	0.0132	0.0076	0.0129
A8s	0.0060	0.0409	0.0140	0.0084	< DL
A9s	<DL	0.1117	0.0127	0.0081	0.0029
A10s	<DL	0.0927	0.0134	0.0089	0.0124
A11s	0.0112	0.1690	0.0353	0.0385	0.0495
A12s	<DL	0.0501	0.0737	0.0169	0.0576
A13s	<DL	0.0723	0.0366	0.0169	0.0466
A14s	0.0041	0.0648	0.0107	0.0068	0.0354
A15s	<DL	0.0697	0.0119	0.0043	0.0689
A16s	<DL	0.1898	0.0138	0.0139	0.0587
A17s	<DL	0.0605	0.0080	0.0060	0.0818
A18s	0.0057	0.0716	0.0060	0.0060	0.0576
A19s	0.0038	0.0647	0.0082	0.0104	<DL
A20s	0.0027	0.0700	0.0064	<DL	0.0935
A21s	0.0100	0.0692	0.0127	0.0088	0.0610
A22s	<DL	0.1343	0.0199	0.0152	0.0417
Media	0.0058	0.0867	0.0254	0.0106	0.0455
Dev. St.	0.0028	0.0425	0.0368	0.0077	0.0280
Mediana	0.0054	0.0708	0.0138	0.0086	0.0480

Tabella 21: Elementi estraibili in CaCl₂ 0.01M. <DL= inferiore al limite di rivelabilità (DL= 0.002 mg kg⁻¹).

L'estraibilità in EDTA, che si pensa essere rappresentativa della frazione potenzialmente mobilizzabile, è molto maggiore rispetto a quella in calcio cloruro. La riproducibilità tra le due repliche è buona per tutti gli elementi, con deviazioni standard in percentuale quasi sempre <5% (i risultati completi dell'analisi delle due repliche sono riportati in appendice 2).

L'elemento che, in proporzione rispetto al totale, viene estratto maggiormente è il piombo (in media 44%), seguito dal cadmio (32%) e dal rame (28%); V, Ni e Zn vengono estratti in misura minore (4.7%, 4.6% e 2.8% rispettivamente). Un'elevata estraibilità del Pb e del Cd è stata trovata anche da Borůvka *et al.* (2005), che ipotizzano che questo sia dovuto a una possibile origine antropica di questi elementi. Il cromo è l'elemento in media meno estratto (0.18%). I risultati completi del calcolo della porzione estraibile in EDTA sono riportati in appendice 3. Basse percentuali di estraibilità in EDTA del cromo (<1%) sono state trovate anche da Abollino *et al.* (2002) in terreni moderatamente contaminati da Cr nel corso di uno studio condotto in Piemonte, mentre percentuali di estraibilità più elevate (fino all'8.4%) sono state trovate nel corso dello stesso studio in suoli fortemente contaminati da residui di origine antropica.

Campione	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
A1 s	0.0633	<DL	21.45	8.047	7.990	7.193	3.426
A2 s	0.0813	0.2986	5.18	3.074	2.402	1.289	1.530
A3 s	0.1089	0.2452	21.47	5.019	4.020	4.448	4.380
A4 s	0.1856	0.3044	10.27	3.394	6.740	5.088	2.583
A5 s	0.2701	<DL	28.17	8.057	10.706	7.805	6.140
A6 s	0.0910	0.4593	28.62	2.199	8.598	2.176	3.672
A7 s	0.1336	0.1708	19.49	9.018	4.541	8.355	2.959
A8 s	0.1171	0.1988	9.03	6.711	4.035	5.543	2.179
A9 s	0.0862	0.2630	21.14	2.631	2.770	2.226	2.085
A10 s	0.1170	0.1388	24.58	7.244	4.406	7.325	2.712
A11 s	0.1747	1.5168	39.12	5.698	9.791	8.849	17.068
A12 s	0.0687	0.1563	22.40	15.618	3.258	13.865	4.805
A13 s	0.0764	0.2503	20.72	9.606	5.448	11.415	7.176
A14s	0.1396	0.5829	21.76	4.101	7.599	4.125	5.275
A15s	0.1124	0.2583	21.00	4.808	4.113	4.692	3.624
A16s	0.1470	0.4409	70.26	3.387	6.203	3.610	9.232
A17s	0.1350	0.2885	29.27	4.747	5.349	4.383	5.568
A18s	0.1398	0.0810	33.30	3.682	7.562	5.187	7.517
A19 s	0.2196	0.1153	16.94	5.328	14.144	4.844	6.321
A20s	0.0899	0.4501	16.65	1.382	3.093	0.662	3.534
A21s	0.1018	0.5934	8.66	1.514	5.234	0.633	7.547
A22s	0.1592	0.3724	31.08	4.026	9.624	3.241	9.061
Media	0.1281	0.3593	23.66	5.422	6.256	5.316	5.382
Dev. St.	0.0509	0.3090	13.35	3.270	2.988	3.352	3.452
Mediana	0.1170	0.2758	21.46	4.777	5.398	4.768	4.592

Tabella 22: Elementi estraibili in ammonio-EDTA 0.05M . <DL= inferiore al limite di rivelabilità (DL= 0.06 mg kg⁻¹).

5.2 Piante

I risultati completi delle analisi del contenuto di elementi maggiori e in tracce nei materiali vegetali analizzati si possono trovare in appendice 4, alcuni dati di sintesi sono riportati in tabella 23 per il grano, in tabella 24 per il mais adulto e in tabella 25 per il mais giovane. Tra i macronutrienti considerati il più abbondante in media nei semi di entrambe le colture è K, seguito da P, Mg e S, con livelli leggermente più elevati nei semi di grano rispetto a quelli di mais. Il potassio si trova più concentrato nel fusto e nelle foglie, il fosforo nei semi e nelle foglie, il magnesio nelle radici e nelle foglie, e lo zolfo nei semi e fusto di grano e nelle foglie di mais.

Per quanto riguarda gli altri metalli considerati, il loro livello medio nei semi di grano decresce nell'ordine: $\text{Ca}(10^2) > \text{Al} \approx \text{Fe}(10^1) > \text{Mn} \approx \text{Zn}(10^1) > \text{Cu}(10^0) > \text{Cr} \approx \text{Ni}(10^{-1}) > \text{V} \approx \text{Pb}(10^{-1}) > \text{Cd}(10^{-2})$, mentre nei semi di mais l'andamento è: $\text{Ca}(10^1) > \text{Al} \approx \text{Fe}(10^1) > \text{Zn}(10^1) > \text{Mn}(10^0) > \text{Cr} \approx \text{Ni}(10^{-1}) > \text{V} \approx \text{Pb}(10^{-1}) > \text{Cd}$.

La distribuzione dei metalli all'interno delle piante di grano, in generale, segue l'andamento radici>fusto>semi per Al, Ca, Cr, Fe, Ni (fig. 19 A), Pb e V, mentre per Cu, Mn e Zn (fig.19 B) la distribuzione è di tipo radici>semi>fusto, in questo caso, quindi, il fusto funge più che altro da canale di trasporto per i nutrienti, che vengono più facilmente immagazzinati nei semi piuttosto che nel fusto stesso. La situazione, nel caso del mais, è più varia: Cr, Ni (fig.19 A) e Cd seguono una distribuzione di tipo radici>foglie>fusto>semi; Al, Cu, Fe, Zn (fig.19 B) e V sono invece maggiormente concentrati nei semi rispetto al fusto, con un andamento di tipo radici>foglie>semi>fusto; Ca è più concentrato nelle foglie>radici>fusto>semi, mentre nel caso del manganese si ha foglie>radici>semi>fusto. In generale, le porzioni di mais che contengono le quantità maggiori di elementi in tracce sono radici e foglie.

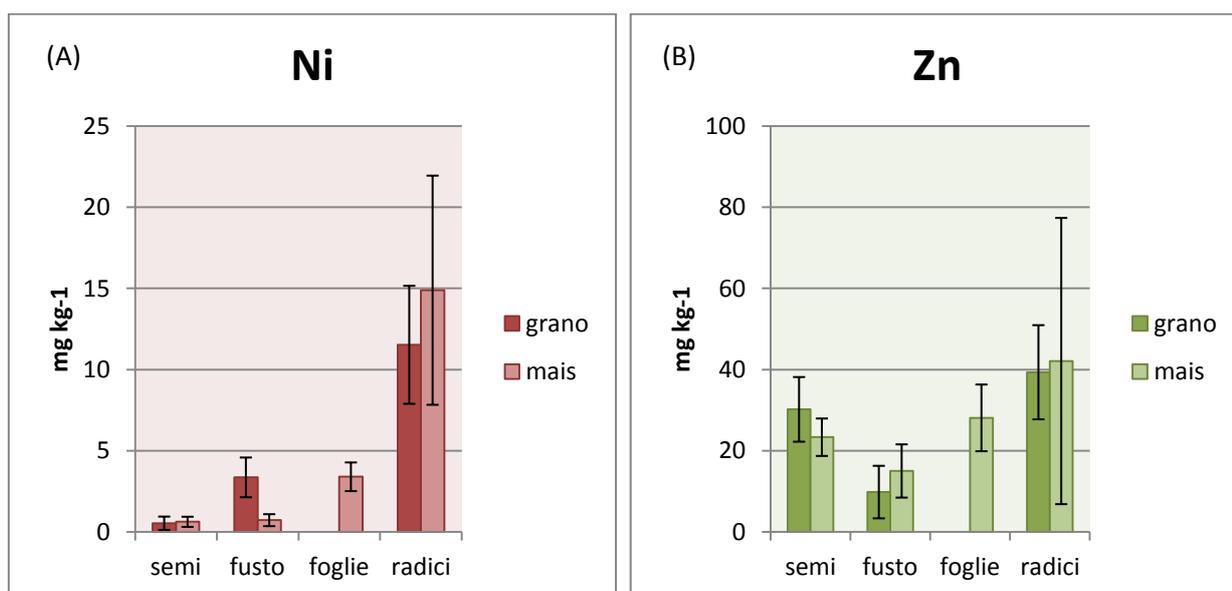


Figura 19: Andamento medio del contenuto di Ni(A) e Zn(B) nei campioni di grano e mais adulto. Le barre di errore rappresentano la deviazione standard.

I contenuti di Cd, Cu, Pb e Zn nei semi delle due specie vegetali considerate sono, in generale, coerenti con quelli riportati in letteratura per materiali vegetali analoghi (semi di cereali) prelevati da piante cresciute in condizioni normali (Kabata-Pendias, 2011; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Il cromo, invece, presenta valori in media più alti rispetto a quelli di riferimento trovati nei lavori di Kabata-Pendias (2011), Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), Lendinez *et al.*, (2001) e Santoprete (1997) (fig.20), ma inferiori ai valori trovati per entrambe le colture in Lavado *et al.* (2001)(valore massimo per il grano 1.77mg kg⁻¹ e per il mais 1.23 mg kg⁻¹), che, però, vengono identificati dagli stessi autori come più alti del *range* normale. Le mediane dei tre gruppi (semi grano, semi mais e controllo) sono significativamente diverse in base al test non parametrico di Kruskal-Wallis (fig.21). La concentrazione di Ni, tranne che in alcuni campioni (A1, A7, A17, A20 grano, A5, A13 mais) è simile a quella indicata come normale in Kabata-Pendias (2011) (Ni nel grano 0.17-0.67 mg kg⁻¹), in Adriano (2001) (Ni medio nei cereali ≈0.5 mg kg⁻¹) e in Lavado *et al.* (2001)(Ni nel mais ≈0.90 mg kg⁻¹). I livelli di V sono più alti di quelli riportati in Kabata-Pendias (2011) per i semi di grano (7-10 µg kg⁻¹) e in alcuni casi (A15 e A16 grano, A10 mais) superiori a 0.5 mg kg⁻¹, indicato come il valore massimo che solitamente si trova nelle colture agrarie, tuttavia le concentrazioni di V nelle parti aeree delle due colture rientrano nell'intervallo 0.50-2 mg kg⁻¹ che individua i livelli usuali per piante cresciute su suoli non contaminati (Adriano, 2001).

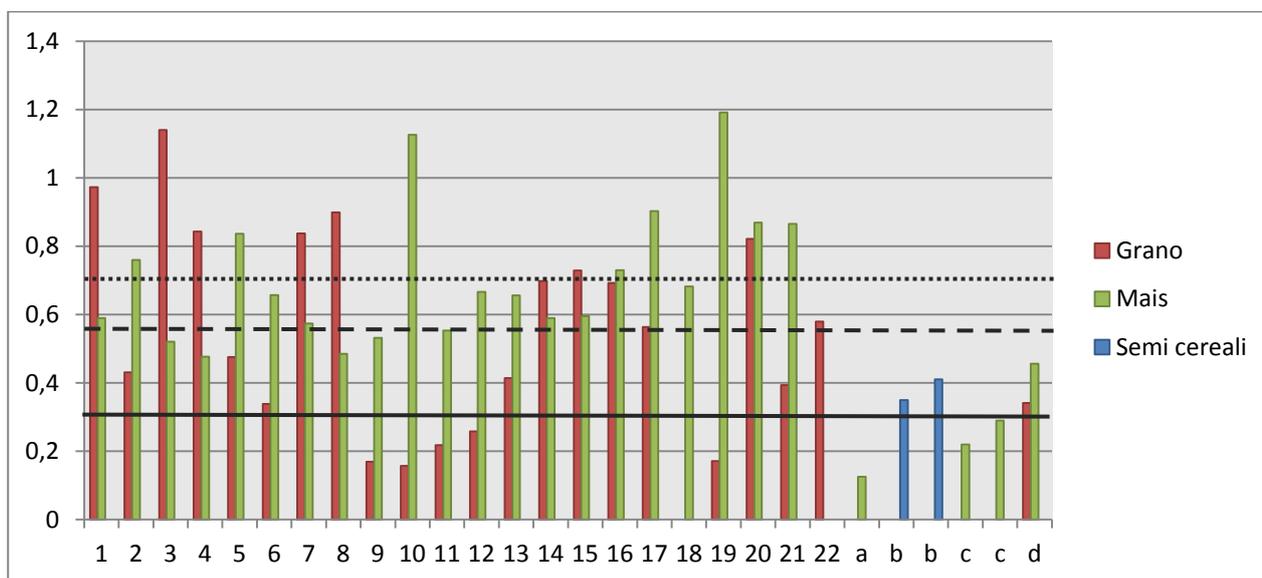


Figura 20: livelli di Cr nei semi di grano e mais, divisi per sito (da 1 a 22) e valori massimi di contenuto in cromo trovati in letteratura (siti non contaminati): a = Santoprete (1997), b = Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), c =Kabata-Pendias (2011), d = Lendinez *et al.* (2001). Linea continua = media dei valori di riferimento, linea tratteggiata = media grano, linea punti = media mais.

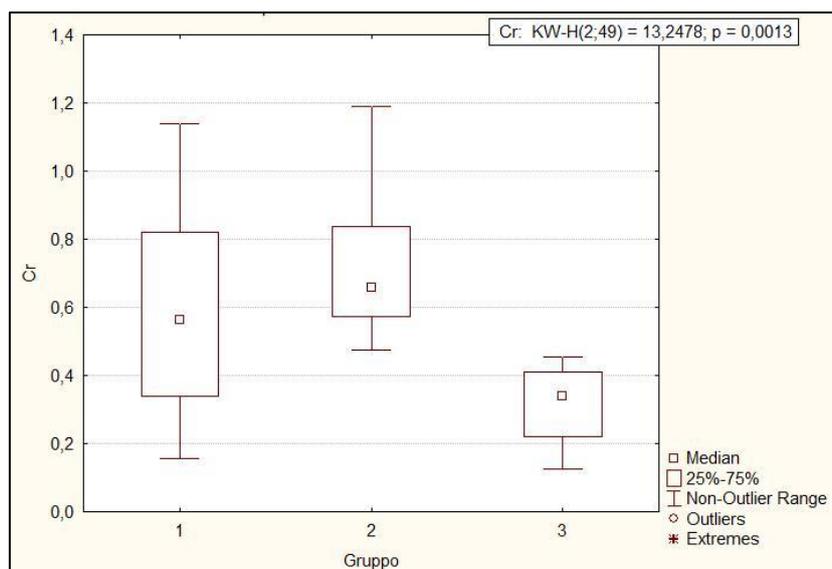


Figura 21: boxplot e test di Kruskal-Wallis ($p < 0.05$) relativi al Cr nei semi; 1 = semi grano, 2 = semi mais, 3 = valori di controllo per i cereali

Per quanto riguarda i contenuti di elementi potenzialmente tossici nelle foglie delle piante di mais, essi sono stati confrontati con i livelli considerati normali/sufficienti riportati nella tab.6 (Cap.2) per tessuti fogliari maturi. I livelli di Cd, Cu, Ni, Pb, V e Zn nelle foglie di mais rientrano nel *range* normale per quasi tutti i campioni. In particolare, valori relativamente elevati di Cu e V sono presenti nelle foglie giovani non lavate del sito 18 ($\text{Cu} = 76.35 \text{ mg kg}^{-1}$; $\text{V} = 5.89 \text{ mg kg}^{-1}$), che mostrano anche un contenuto di Pb superiore rispetto agli altri siti, seppure compreso nell'intervallo considerato normale ($\text{Pb} = 3.50 \text{ mg kg}^{-1}$). Il cromo (fig. 22) invece supera il livello considerato tollerabile nelle colture agrarie (2 mg kg^{-1}) in tutti i campioni di foglie di mais, e nella maggior parte dei casi rientra nel *range* considerato eccessivo ($5\text{-}30 \text{ mg kg}^{-1}$), come anche nei fusti del grano.

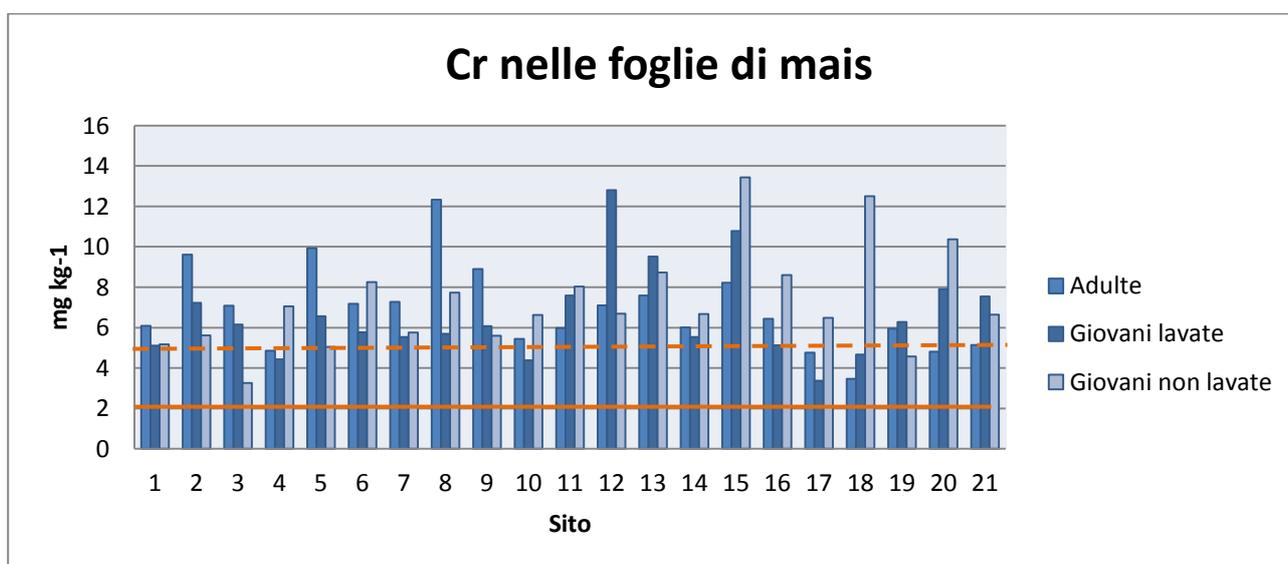


Figura 22: Contenuto di cromo nelle foglie di mais. Linea continua: contenuto ritenuto eccessivo nelle colture agrarie, linea tratteggiate: limite inferiore dell'intervallo considerato eccessivo/tossico.

Grano semi	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	18	21	15	21	21	21	21	21	21	16	21	13	21	21	21
Media	67.06	368.0	0.0259	0.5619	3.939	68.40	4808	1373	36.25	0.5430	3697	0.2725	1342	0.3019	30.22
Dev. St.	86.60	115.8	0.0157	0.2923	0.994	27.53	899	237	9.08	0.4098	618	0.2110	316	0.3336	7.96
Dev. St. %	129	31	61	52	25	40	19	17	25	75	17	77	24	110	26
Mediana	52.30	334.0	0.0228	0.5634	3.984	62.70	4798	1378	33.74	0.3727	3620	0.2282	1334	0.1354	29.42
Max	389.85	655.5	0.0760	1.1401	6.133	154.52	6492	1777	65.50	1.5081	5205	0.8400	2203	1.1264	49.90
Min.	8.52	220.2	0.0138	0.1571	2.597	45.58	3534	968	25.63	0.1049	2576	0.0623	954	0.0459	19.10
Grano fusto	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	19	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	14	21	15	21
Media	113.9	3212	0.0460	6.956	3.049	169.5	15038	1170	33.84	3.365	1120	0.4658	1378	0.4489	9.844
Dev. St.	112.0	2516	0.0249	4.052	5.224	114.4	6315	977	22.71	1.223	751	0.3002	1082	0.3443	6.466
Dev. St. %	98	78	54	58	171	67	42	83	67	36	67	64	78	77	66
Mediana	94.8	2058	0.0420	7.335	1.453	126.4	12857	681	29.38	3.392	1020	0.4611	933	0.2813	7.958
Max	523.5	10724	0.1239	14.828	25.421	594.2	29840	3029	108.44	6.107	3074	1.1005	4224	1.3833	26.926
Min.	8.5	1046	0.0154	1.272	0.983	53.1	7995	444	8.52	1.493	328	0.1109	404	0.1122	2.846
Grano radici	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Media	4383	5778	0.1474	19.32	15.34	6308	4724	2813	80.63	11.53	1058	1.701	843.4	10.03	39.35
Dev. St.	1750	2776	0.0552	11.58	8.53	2222	2737	1324	26.59	3.63	427	1.004	369.6	4.20	11.60
Dev. St. %	40	48	37	60	56	35	58	47	33	32	40	59	44	42	29
Mediana	4029	5042	0.1267	16.37	14.39	6097	4498	2748	78.52	11.71	937	1.416	768.7	9.53	37.19
Max	8430	11961	0.3033	47.73	36.07	12517	14018	5729	137.19	18.30	2384	4.218	2111.9	20.09	64.19
Min.	1349	2503	0.0709	7.09	4.09	2814	1064	1207	24.66	5.32	613	0.369	364.0	3.44	25.83

Tabella 23: Elementi nei campioni di grano, risultati espressi separatamente per ciascuna parte della pianta. Concentrazioni in mg kg^{-1} , peso secco.

Mais semi	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	21	21	0	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Media	45.22	76.58	-	0.7074	1.649	51.80	3989	1281	7.369	0.6304	3092	0.1697	1078	0.2804	23.36
Dev. St.	12.56	46.20	-	0.1971	0.390	12.15	692	245	2.325	0.3118	543	0.0799	281	0.1138	4.61
Dev. St. %	28	60	-	28	24	23	17	19	32	49	18	47	26	41	20
Mediana	43.50	71.39	-	0.6566	1.659	48.91	3967	1314	7.280	0.5596	3107	0.1419	1053	0.2775	22.81
Max	79.46	253.95	-	1.1917	2.404	83.01	6195	1743	11.467	1.7217	4289	0.4581	1632	0.5656	33.51
Min.	22.78	29.82	-	0.4765	1.087	32.80	3109	587	3.933	0.2171	1936	0.0890	549	0.0916	17.38
Mais fusto	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	14.00	21	14	21	21	21	21	21	21	21	21	6	21	16	21
Media	38.89	1915	0.0201	1.5349	1.508	38.53	18811	1659	5.264	0.7310	1467	0.3518	415.9	0.1715	15.04
Dev. St.	20.05	620	0.0159	0.8120	0.463	27.48	9641	986	2.961	0.3682	1177	0.1171	140.7	0.1353	6.56
Dev. St. %	51.55	32	79.0948	52.9022	30.683	71.33	51	59	56.250	50.3718	80	33.2758	33.8	83.6604	43.61
Mediana	33.08	2031	0.0159	1.3942	1.353	32.92	19527	1422	4.502	0.6154	1293	0.3256	363.8	0.1293	13.28
Max	76.08	3118	0.0732	4.1037	2.334	122.68	50622	3852	13.125	1.7055	4712	0.4934	772.3	0.5138	30.86
Min.	14.59	911	0.0116	0.5799	0.715	8.46	3026	409	1.427	0.2204	165	0.2401	226.9	0.0145	6.55
Mais foglie	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Media	181.5	11539	0.0577	6.862	9.179	314.9	14982	4880	68.49	3.402	2548	0.6034	1715	0.8122	28.12
Dev. St.	112.8	2341	0.0428	2.074	3.829	180.2	7175	1808	30.79	0.883	1018	0.2977	407	0.4557	8.21
Dev. St. %	62	20	74	30	42	57	48	37	45	26	40	49	24	56	29
Mediana	145.9	11565	0.0426	6.440	7.908	260.9	14692	4535	63.06	3.250	2078	0.5532	1666	0.6078	29.04
Max	560.6	16896	0.1949	12.327	22.738	940.9	30256	9717	167.50	5.642	4327	1.4290	2665	1.7442	43.36
Min.	70.5	7562	0.0175	3.464	4.755	148.1	2777	2816	34.33	1.935	1335	0.2795	1045	0.2043	14.63
Mais radici	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Media	3047	6240	0.1366	17.99	23.60	4329	7804	2404	52.89	14.89	1224	0.9918	1144	6.405	42.11
Dev. St.	836	1764	0.0471	16.02	8.28	1311	5396	670	16.18	7.05	570	0.4166	213	1.559	35.24
Dev. St. %	27	28	34.5012	89.03	35.10	30	69	28	30.60	47.38	47	41.9986	19	24.336	83.69
Mediana	3039	6029	0.1204	15.97	23.73	4026	6370	2462	52.98	13.76	1036	0.9947	1204	6.196	34.13
Max	4631	10847	0.2413	84.69	39.98	6692	22434	3350	98.84	41.13	2374	2.0347	1551	9.477	152.57
Min.	1375	3545	0.0619	6.49	11.22	2011	1555	1052	27.80	7.22	380	0.2886	696	3.122	14.92

Tabella 24: Elementi nei campioni di mais, risultati espressi separatamente per ciascuna parte della pianta. Concentrazioni in mg kg⁻¹, peso secco.

Mais foglie giovani lavate	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	18	21	7	21
Media	61.99	8512	0.0958	6.573	13.44	210.8	32888	4031	85.72	3.109	3146	0.3384	2716	0.4711	31.43
Dev. St.	44.10	2132	0.0521	2.246	6.67	37.4	8648	1272	43.83	1.018	558	0.2737	615	0.2854	17.18
Dev. St. %	71	25	54	34	50	18	26	32	51	33	18	81	23	61	55
Mediana	56.19	8046	0.0863	6.078	13.04	214.1	31958	3874	85.18	2.811	3216	0.3104	2697	0.4264	26.85
Max	199.93	12679	0.2734	12.801	38.66	266.7	45898	7482	238.29	5.870	4020	1.3614	4371	0.9125	100.52
Min.	4.59	5428	0.0347	3.376	7.24	135.5	11487	2211	29.40	1.932	2216	0.0420	1943	0.1138	19.83
Mais foglie giovani non lavate	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
n. campioni validi	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	17	21	21	21
Media	116.0	9184	0.0994	7.276	17.32	278.4	33254	4258	98.60	3.760	3214	0.5302	2992	0.9186	32.49
Dev. St.	110.9	2854	0.0612	2.484	14.12	113.5	9536	1207	48.48	1.184	561	0.7968	681	1.2008	15.59
Dev. St. %	96	31	62	34	82	41	29	28	49	31	17	150	23	131	48
Mediana	101.9	8594	0.0834	6.675	14.04	260.4	31622	4104	88.90	3.481	3246	0.3198	2930	0.6151	27.80
Max	561.3	14741	0.3341	13.435	76.35	637.4	53011	6672	233.86	7.251	4053	3.5028	4341	5.8931	94.24
Min.	17.8	5396	0.0235	3.259	9.16	164.3	15145	2629	35.09	2.178	2102	0.0633	1855	0.1305	20.26

Tabella 25: Elementi nelle foglie di mais giovane. Concentrazioni in mg kg⁻¹, peso secco.

Cap. 6 Elaborazione dei risultati e discussione

6.1. Distribuzione e origine dei contaminanti nel suolo

6.1.1. *Applicazione di indici per valutare la contaminazione del suolo*

Per evidenziare la presenza, sito per sito, di eventuali fenomeni di arricchimento superficiale causati da un possibile apporto antropico è stato applicato il **fattore di arricchimento superficiale (TEF)**, come definito nel cap.1 (paragrafo 1.5.2), normalizzato per il contenuto di Al del suolo, come suggerito in Buorenanne *et al.* (2010). I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 26. Gli elementi che mostrano un maggiore arricchimento superficiale sono Cd, Cu e Pb, per i quali è possibile ipotizzare un apporto antropico importante rispetto al *background* dell'area; anche lo zolfo presenta un certo grado di arricchimento in superficie. Una possibile causa dell'accumulo di questi elementi nei primi centimetri di suolo potrebbe essere l'utilizzo di fitofarmaci, come ad esempio il solfato di rame (comunemente utilizzato come fungicida, ad esempio, nei vigneti) (come trovato anche da Micó *et al.*, 2006), o la deposizione atmosferica dovuta alle attività industriali o al traffico (Nicholson *et al.*, 2003). Tra gli elementi per i quali sono stati trovati diversi valori di concentrazione superiori ai limiti di legge (Cr, Ni, V), nichel e vanadio mostrano valori circa uguali in superficie e in profondità, con livelli leggermente superiori in superficie solo al sito 9, che ha $TEF > 1$ per quasi tutti gli elementi, evidenziando un possibile apporto antropico. Il cromo presenta valori maggiori in superficie solo in alcuni punti, tra cui il sito 11, che è anche quello che presenta il livello di Cr più alto nell'area di studio (572.7 mg kg^{-1}) e per il quale è quindi possibile indicare con una certa sicurezza l'esistenza di una situazione non naturale. Nonostante l'indice applicato sia efficace per evidenziare uno "scollamento" tra l'orizzonte arato e l'orizzonte su cui esso poggia, un valore di $TEF = 1$ non esclude automaticamente un'origine antropica (Sucharovà *et al.*, 2012; Reimann e de Caritat, 2005), soprattutto nel caso dei terreni agricoli, in cui il rimescolamento dovuto all'aratura può essere abbastanza profondo e può quindi portare a una maggiore omogeneità verticale (Montagne *et al.*, 2007), specialmente per contaminazioni non recenti, che quindi hanno subito più cicli di disturbo. Questo potrebbe essersi verificato, ad esempio, per la contaminazione dovuta all'attività delle concerie nei decenni di assenza o malfunzionamento dei sistemi di depurazione, che al giorno d'oggi potrebbe trovarsi distribuita abbastanza uniformemente nell'orizzonte arato e in quello immediatamente sottostante.

Per ottenere informazioni più precise dall'applicazione dell'indice sarebbe necessario utilizzare dati relativi a una profondità maggiore (80-100 cm), per i quali si può escludere con relativa certezza l'influenza di fenomeni di arricchimento antropico, profondità che però non è stato possibile campionare con i mezzi a disposizione per questo lavoro (trivella manuale). Oltre all'effetto di rimescolamento è verosimile anche

che, nel corso degli anni, avvenga una migrazione verso il basso degli elementi, in particolare quelli presenti in forme più facilmente solubili (Sucharovà *et al.*, 2012). L'indice utilizzato, applicato nelle condizioni di questo studio, quindi, è ritenuto adeguato a dare una stima in particolare di contaminazioni recenti, ma non a discriminare contaminazioni più vecchie o dovute a contaminanti presenti in forme più mobili.

Sito	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
2	1.4	1.4	1.0	1.1	1.0	1.1	1.3	1.0	1.0	1.1	1.9	1.5	1.1	1.0
3	1.2	1.5	1.0	2.0	0.9	1.0	1.2	1.0	1.0	1.1	1.7	1.3	1.2	1.0
4	0.5	0.8	0.9	0.6	0.9	0.8	0.6	1.0	0.8	0.7	0.7	0.5	0.9	0.8
5	0.7	1.3	0.9	1.4	0.9	1.1	1.0	0.9	0.9	0.9	1.1	0.8	1.0	0.9
6	0.7	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	0.7	0.8
7	0.9	1.2	1.1	1.4	1.1	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1
8	0.8	1.0	1.2	0.6	1.1	1.0	0.9	1.1	1.1	1.1	0.8	0.9	1.0	1.1
9	0.8	1.9	1.4	2.7	1.5	1.4	1.0	1.5	1.6	1.5	2.3	1.0	1.5	1.5
10	0.9	1.3	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0
11	1.4	2.0	2.5	1.1	1.0	1.2	1.1	1.0	1.0	1.1	2.4	1.6	1.4	1.0
12	1.0	1.5	0.7	1.3	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.0	1.2	1.1
13	1.2	1.6	1.3	1.4	1.2	1.1	0.9	1.2	1.2	1.2	4.9	1.3	1.3	1.2
14	1.3	1.1	1.2	1.0	0.9	0.9	1.4	0.8	1.0	0.9	1.9	1.3	1.0	0.9
15	0.9	1.0	1.2	1.2	1.2	1.0	0.8	1.0	1.2	1.1	2.4	0.8	1.1	1.2
16	1.3	1.1	1.0	1.3	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.4	1.1	1.1
17	1.0	3.2	1.2	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0
18	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
19	1.0	1.3	1.0	1.1	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	1.1	0.7	1.1	1.1	1.0
20	1.4	1.5	1.0	2.4	1.2	1.6	1.2	1.2	1.1	1.2	2.2	1.6	1.3	1.1
21	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	0.9	1.1	0.8	1.0	1.0	1.1
22	1.1	1.3	1.0	1.4	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.2	1.3	1.1	1.2	1.0
media	1.0	1.4	1.1	1.3	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1	1.6	1.1	1.1	1.0

Tabella 26: Fattore di arricchimento superficiale normalizzato per il contenuto di Al.

Oltre al fattore di arricchimento superficiale (TEF), si è deciso di applicare all'area di studio anche l'indice di geoaccumulo (I_{geo}), come descritto nel cap.1 (paragrafo 1.5.2), utilizzando come valori di riferimento valori di *background*, come suggerito da Ji *et al.* (2008). Come dati di *background* sono stati utilizzati i valori proposti da ARPAV (2011) e campionati alla profondità di 80-100 cm, relativi all'unità "Depositi fluviali del sistema Agno-Guà", rappresentativi del fondo pedo-geochimico, allo scopo di avere un confronto con una situazione il più possibile priva di influenza antropica. I risultati completi del calcolo dell'indice per tutti i campioni, superficiali e profondi, si possono trovare in appendice 5. Gli elementi per cui è stato possibile calcolare l'indice sono: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, e V. Cadmio, Ni, Pb e Zn non presentano nessun geoaccumulo, avendo $I_{geo} \leq 0$ per tutti i campioni e ricadono quindi nella classe "praticamente incontaminato". Cromo, rame e vanadio, invece, presentano alcuni valori compresi nell'intervallo 0-1 "da non contaminato a moderatamente contaminato" (risultati in tabella 27 per i campioni superficiali e in tabella 28 per i

campioni profondi). Per questi elementi, quindi, è possibile ipotizzare un arricchimento di origine antropica rispetto al fondo geochimico dell'area. Nel caso del vanadio, anche i valori >0 sono molto bassi (massimo 0.2), è quindi probabile che questo elemento, in realtà, presenti livelli simili al fondo geochimico calcolato da ARPAV (2011). Il cromo presenta alcuni valori di I_{geo} leggermente più elevati, in particolar modo al punto A11 in superficie ($I_{geo}=1.0$), che era già stato identificato in precedenza come affetto da contaminazione superficiale di origine antropica, e al punto A21 (I_{geo} sup=0.2; I_{geo} prof=0.4). In questo caso non si ha accumulo superficiale (TEF<1), però è possibile che vi sia un arricchimento rispetto al valore di fondo sia in superficie sia in profondità. Probabilmente questo è dovuto al fatto che questo punto di campionamento rientra in una zona utilizzata per la laminazione delle piene (bacino di laminazione di Montebello Vicentino), ed è quindi possibile che vi sia stato un certo accumulo di Cr sia nell'orizzonte arato, sia in quello immediatamente sottostante, a causa dell'infiltrazione nel suolo di acque con livelli di Cr elevati e alla possibile influenza del rimescolamento dovuto all'aratura. Nel caso del rame, sembrerebbe esserci un arricchimento rispetto ai valori di *background* in più siti, confermando un possibile apporto antropico dovuto in particolare alle pratiche agricole.

	A1 s	A2 s	A3 s	A4 s	A5 s	A6 s	A7 s	A8 s	A9 s	A10 s	A11 s
Cr	0.0	-0.5	-0.3	-1.2	-1.3	-0.8	-0.1	-0.2	-0.4	-0.2	1.0
Cu	0.2	-1.0	0.5	-1.1	0.2	0.4	0.1	-0.6	0.5	0.3	0.5
V	0.2	-0.4	-0.2	-0.7	-0.4	-0.4	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
	A12 s	A13 s	A14s	A15s	A16s	A17s	A18s	A19 s	A20s	A21s	A22s
Cr	-0.7	0.2	-0.4	-0.8	-1.0	-0.9	-1.6	-1.4	-1.3	0.2	-1.2
Cu	0.2	0.0	-0.5	-0.4	0.9	-0.4	-0.1	-0.9	-0.6	-1.0	-0.1
V	0.2	0.2	-0.2	0.0	-0.2	-0.2	-0.3	-0.6	-0.4	-0.3	-0.4

Tabella 27: indice di geoaccumulo, campioni di suolo superficiale

	A1p	A2 p	A3 p	A4 p	A5 p	A6 p	A7 p	A8 p	A9 p	A10 p	A11 p
Cr	n.d.	-0.3	-0.1	-1.3	-1.3	-0.9	-0.2	-0.4	-0.3	-0.2	-0.2
Cu	n.d.	-0.8	-0.3	-0.7	-0.4	0.2	-0.4	0.2	-0.4	0.4	0.5
V	n.d.	-0.1	0.0	-0.8	-0.3	-0.5	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	0.0
	A12 p	A13 p	A14 p	A15 p	A16 p	A17 p	A18 p	A19 p	A20 p	A21 p	A22 p
Cr	0.1	0.1	-0.6	-1.0	-1.0	-1.1	-1.6	-1.5	-0.9	0.4	-1.2
Cu	-0.1	-0.2	-0.4	-0.6	0.6	-0.5	0.0	-1.0	-1.4	-1.0	-0.6
V	0.2	0.2	0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.4	-0.6	-0.1	-0.4	-0.3

Tabella 28: indice di geoaccumulo, campioni di suolo profondo. N.d.=dato non disponibile

Un'ovvia limitazione di questo metodo è legata all'adeguatezza del calcolo dei valori di *background*, che influenzano in maniera importante i risultati, soprattutto in aree dove è necessario discriminare tra arricchimento naturale e arricchimento antropico; nonostante ciò, esso può aggiungere informazioni utili alla valutazione dello stato di contaminazione dei suoli in un'area per cui il valore di fondo sia noto e ritenuto affidabile.

Si è deciso infine di applicare l'**indice di carico inquinante (PLI)** (descritto nel cap.1, paragrafo 1.5.2), sito per sito, in modo da evidenziare eventuali casi di arricchimento dovuti all'azione combinata di più metalli pesanti. I valori utilizzati come fondo pedo-geochimico sono gli stessi utilizzati per calcolare l'indice di geoaccumulo. Il valore assunto da questo indice è molto influenzato dalla scelta di quali elementi includere e dai valori di *background*, infatti l'inserimento nel calcolo di metalli pesanti che presentano valori inferiori o uguali al substrato contribuisce a "diluire" l'effetto di quelli che invece presentano valori superiori. In base alla scelta di cosa inserire, quindi, è possibile sottostimare o sovrastimare il carico inquinante in un sito: ad esempio, nel nostro caso, il PLI calcolato per i campioni superficiali includendo tutti gli elementi per cui si ha a disposizione un valore di *background* (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, e V) porta ai risultati mostrati in tabella 29, indicati come PLI(a); se invece escludiamo gli elementi che hanno valori circa uguali o inferiori ai valori di *background* otteniamo i risultati indicati con PLI(b). Come si può vedere dalla tabella, mentre nel caso (a) solo 2 siti hanno valori compresi tra 1 e 2 e vengono quindi classificati come "moderatamente inquinati", nel caso (b) il numero di siti sale a 16.

A causa di queste limitazioni intrinseche l'indice non sembra essere particolarmente affidabile. Nel caso dell'area di studio, se consideriamo solo gli elementi che sono presenti in quantità superiore rispetto al substrato (Cd, Cr, Cu, V), si individua una situazione di moderato inquinamento, diffuso più o meno su tutta l'area.

	A1 s	A2 s	A3 s	A4 s	A5 s	A6 s	A7 s	A8 s	A9 s	A10 s	A11 s
PLI (a)	1,0	0,7	0,9	0,7	0,9	0,8	1,0	0,9	0,9	1,0	1,2
PLI (b)	1,2	0,9	1,3	0,8	1,2	1,0	1,3	1,1	1,3	1,3	1,6
	A12 s	A13 s	A14s	A15s	A16s	A17s	A18s	A19 s	A20s	A21s	A22s
PLI (a)	0,9	1,1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7	0,9	0,8
PLI (b)	1,1	1,2	1,1	1,1	1,3	1,4	0,9	0,8	0,9	1,1	1,1

Tabella 29: PLI degli orizzonti superficiali calcolato rispetto ai valori di *background* pedo-geochimico ARPAV (2011). (a) elementi considerati: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V. (b) elementi considerati: Cd, Cr, Cu, V.

L'indice di carico inquinante si può utilizzare anche (con le stesse limitazioni viste in precedenza) per dare una stima complessiva del contenuto di metalli pesanti nell'orizzonte superficiale rispetto a quello profondo, utilizzando, invece dei valori di *background*, i dati corrispondenti all'orizzonte profondo sito per sito. In questo caso (sono riportati solo i risultati del calcolo effettuato includendo Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, e V) (tab.30) i siti che presentano un arricchimento superficiale maggiore sono i siti A11, A13 e A17, anche se una moderata contaminazione ($1 < \text{PLI} < 2$) dell'orizzonte arato è presente in vari punti dell'area.

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
PLI	n.d.	1,0	1,2	1,0	1,1	1,1	1,1	0,9	1,2	1,0	1,4
	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22
PLI	1,0	1,3	1,1	1,2	1,0	1,3	1,0	1,0	1,0	0,9	1,2

Tabella 30: PLI degli orizzonti superficiali calcolato rispetto ai valori degli orizzonti profondi. Elementi considerati: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V.

Gli indici considerati, quindi, possono fornire indicazioni utili a sintetizzare l'informazione disponibile per valutare l'arricchimento dell'orizzonte superficiale sia rispetto a quello profondo, sia rispetto a valori di *background*; è però necessario non dimenticarne le limitazioni intrinseche. Essi, quindi, forniscono informazioni che è necessario integrare con ulteriori operazioni di valutazione e analisi dei dati e con la conoscenza del territorio.

6.1.2. Distribuzione spaziale degli inquinanti

Molto utile, nel campo della valutazione della contaminazione dei suoli, è la possibilità di mappare le concentrazioni dei diversi elementi, in modo da poterle mettere a confronto con carte geologiche (fig.7, cap.3), carte di uso del suolo (fig.11, cap.4) e con la posizione delle potenziali fonti di inquinamento puntiformi o localizzate (Borůvka *et al.*, 2005). La rappresentazione delle concentrazioni di inquinanti su mappe topografiche è stata eseguita mediante l'utilizzo di un *software* GIS (ArcGis 9, ArcMap 9.3). Sono riportate qui di seguito alcune mappe relative alle concentrazioni nell'orizzonte superficiale di alcuni dei metalli pesanti considerati⁶.

Nel caso del **Cromo**, ad esempio, è possibile notare come le concentrazioni maggiori in superficie siano localizzate nella parte occidentale e meridionale della mappa (fig.23). Questo tipo di distribuzione può derivare sia dal fatto che il substrato basaltico, e quindi più ricco di Cr, è più diffuso in quell'area, sia dal fatto che essa è la stessa area che subisce l'influenza del fiume Chiampo, che scorre in direzione Nord-Sud attraversando la zona industriale di Arzignano a Nord e quella di Montebello Vicentino e Zermeghedo a Sud, con elevata concentrazione di concerie. I livelli elevati del metallo in alcuni punti (11, 13, 21 ecc.) fanno pensare che le due cause concorrano nel definire il carico di Cr nei terreni dell'area.

⁶I cerchi sono proporzionali alla concentrazione dell'elemento, ma per facilitare la visualizzazione la corrispondenza tra area e concentrazione non è la stessa in tutte le mappe, quindi per confrontare i livelli di metalli in mappe diverse è necessario utilizzare come riferimento le tabelle riportate nel cap. 5.

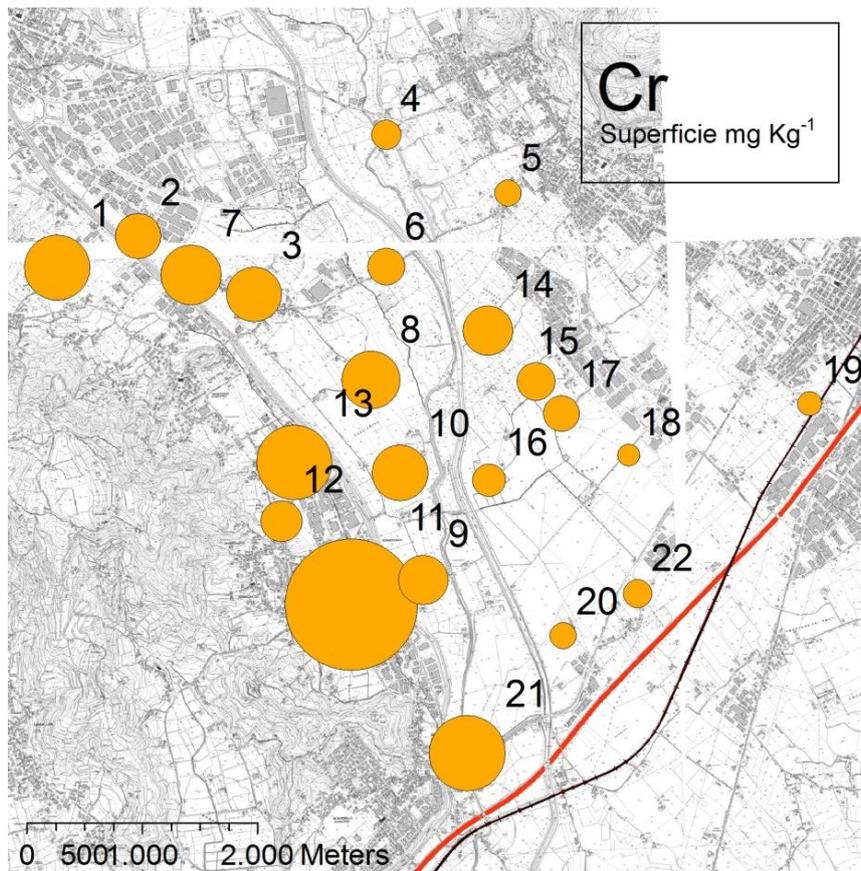


Figura 23: Distribuzione di Cr totale nei suoli superficiali.

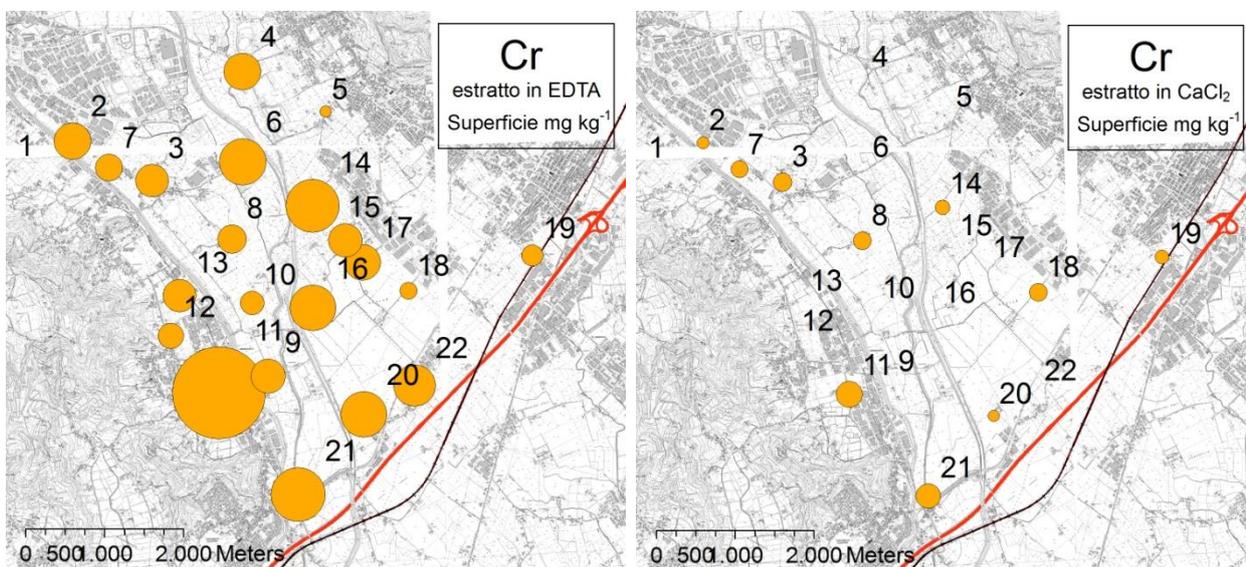


Figura 24: Distribuzione di Cr estratto in EDTA e in CaCl_2 nei suoli superficiali

Esaminando le mappe di distribuzione negli orizzonti superficiali del cromo estraibile in EDTA e in CaCl_2 (fig. 24) si vede come le concentrazioni maggiori siano localizzate nella parte meridionale e centrale dell'area, dove probabilmente è minore l'influenza del substrato basaltico e maggiore quella delle attività antropiche

industriali e agricole. Il metallo incluso nella struttura dei silicati, e quindi legato alla matrice geologica, infatti, non è scambiabile e solitamente non viene estratto in quantità rilevanti dai trattamenti con CaCl_2 e ammonio-EDTA, che estraggono maggiormente i *pool* più labili. La presenza di concentrazioni elevate di Cr estraibile in EDTA nella parte a maggior abbondanza di carbonati potrebbe però non essere dovuta solamente alle attività antropiche, ma anche alla maggior estraibilità degli elementi legati ai carbonati rispetto a quelli che si trovano nel reticolo dei silicati. Le informazioni ottenute dall'utilizzo dei due estraenti selettivi, quindi, sarebbero più indicative dell'origine dei contaminanti se nell'area vi fosse un substrato uniforme invece che due substrati di natura molto diversa.

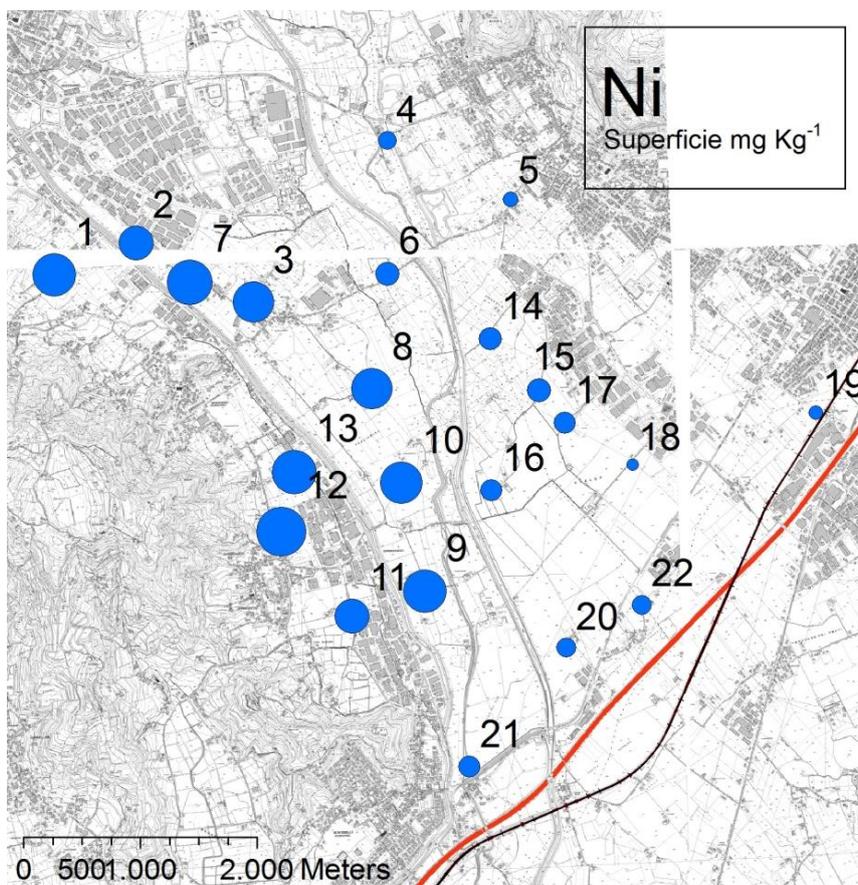


Figura 25: Distribuzione di Ni totale nei suoli superficiali.

Se si confronta la mappa di Cr con quella di Ni (fig.25), elemento a cui solitamente si trova associato nelle rocce basaltiche (Néel *et al.*, 2007), si può vedere che quest'ultimo presenta un andamento in parte simile al primo, ma con concentrazioni più elevate (tutte circa simili) soprattutto nella parte centro-settentrionale del tratto del fiume Chiampo rappresentato sulla carta, e basse nella parte più meridionale. Questo, combinato con le informazioni ottenute in precedenza con il calcolo degli indici, può far supporre che, nel caso del nichel, la sua distribuzione sia coerente con quella derivante dal substrato geologico, mentre nel caso del cromo vi sia anche un'importante influenza delle attività industriali. L'area orientale della carta ha

contenuti meno elevati sia di Ni, sia di Cr, e questo è coerente sia con il fatto che il substrato in quell'area è di natura prevalentemente calcarea, sia con il fatto che nella zona industriale di Montecchio Maggiore altre attività industriali prevalgono rispetto alle concerie. Nel caso di studio considerato determinare quale porzione del cromo derivi dal substrato e quale derivi dalle attività industriali è particolarmente difficile, perché la fonte naturale e quella antropica esercitano i loro effetti sulla stessa zona di influenza.

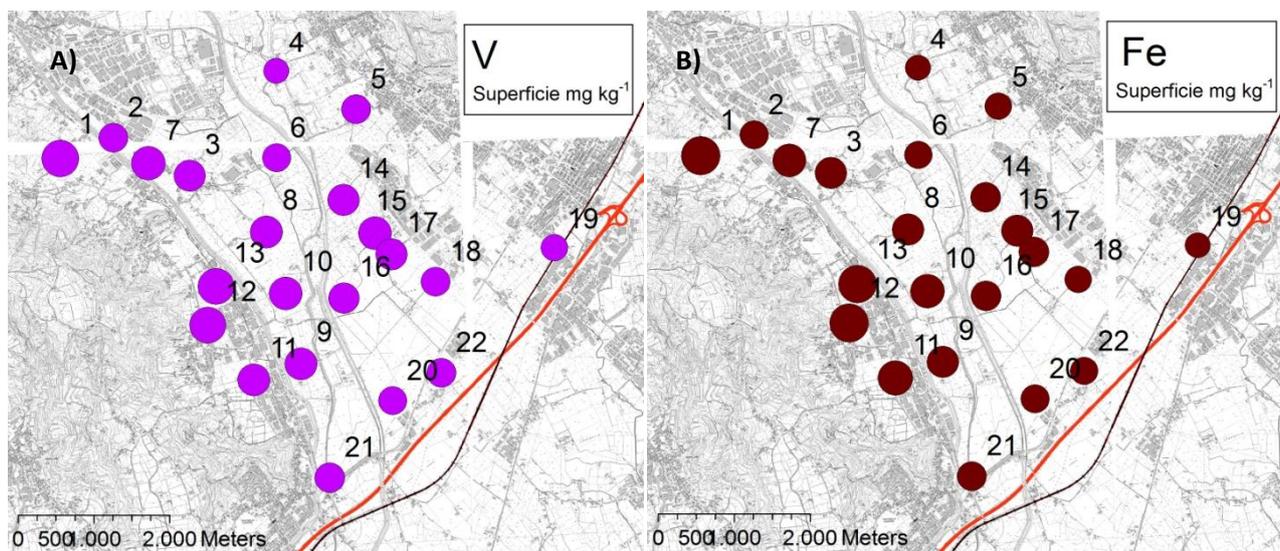


Figura 26: Distribuzione di V (A) e Fe (B) totali nei suoli superficiali.

Il contenuto di **V** superficiale (fig.26A) è distribuito in modo abbastanza uniforme in tutta l'area di studio, con valori leggermente più elevati in destra idrografica del Chiampo, dove si trova associato alle rocce basaltiche. Questo è confermato dall'andamento del contenuto di **Fe** (fig.26B) che ha una distribuzione molto simile a V, a cui si trova solitamente associato nei silicati. Il fatto che la distribuzione di questi due elementi sia abbastanza omogenea sul territorio, al contrario di quella di Ni e Cr, potrebbe derivare da una maggiore mobilità geochimica, che ha contribuito a una ridistribuzione spaziale nel corso del tempo. L'effettiva associazione di questi elementi tra loro e con il substrato basaltico può essere verificata attraverso, ad esempio, l'analisi statistica (sezione 6.1.3 e seguenti).

Nel caso del **rame** in superficie (fig.27), non si ha un gradiente netto nello spazio, e i punti con concentrazioni più elevate non sembrano legati né al substrato geologico (come ad esempio Ni), né all'attività industriale (come ad esempio Cr). In questo caso, la distribuzione spaziale irregolare potrebbe confermare che un contenuto di Cu elevato rispetto al valore di *background* è dovuto alle pratiche agricole, in particolare all'utilizzo del solfato di rame come fungicida nei vigneti (Micó *et al.*,2006), che, come evidenziato in figura 28, sono presenti sul territorio in maniera diffusa. Inoltre, è possibile che i filari isolati

di viti che dividono le coltivazioni non siano stati mappati e non siano quindi presenti tra quelli indicati nella carta di uso del suolo, ma che i trattamenti a cui vengono sottoposti influenzino il terreno nelle vicinanze.

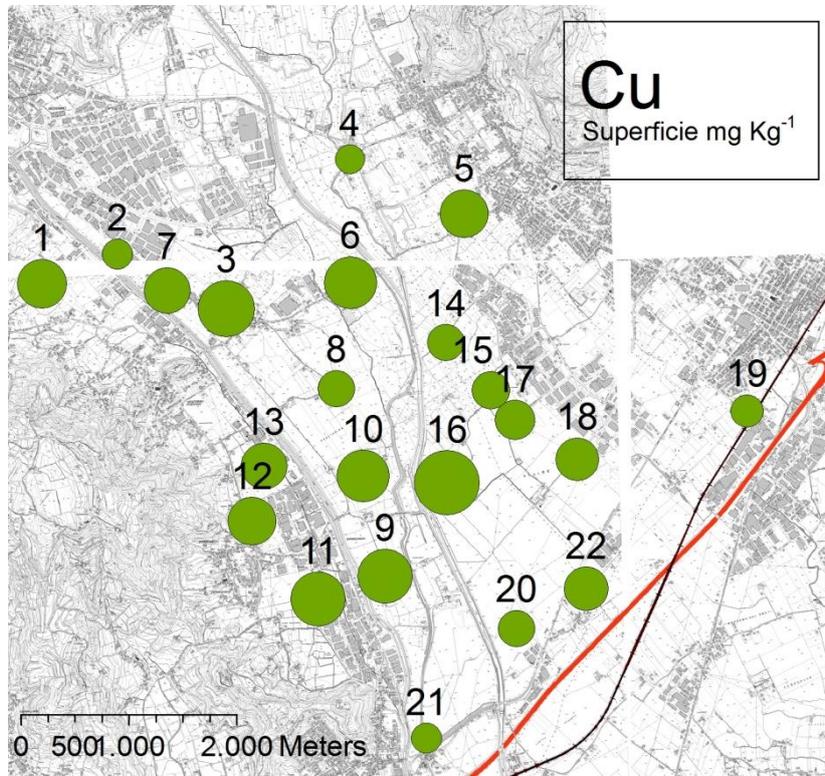


Figura 27: Distribuzione Cu totale nei suoli superficiali.

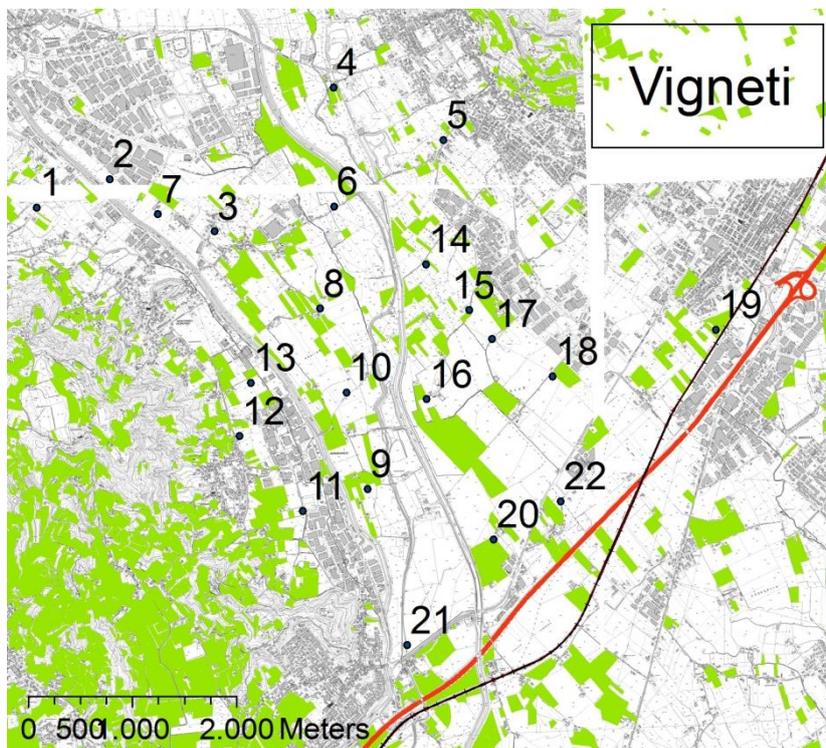


Figura 28: distribuzione dei vigneti nell'area di studio in relazione ai punti di campionamento.

Anche le distribuzioni superficiali di **Pb** e **Cd** (fig.29 A e B) non mostrano un *pattern* riconoscibile collegato direttamente alla localizzazione delle aree industriali, dei corsi d'acqua o al tipo di substrato geologico. Questo, se si considera anche il fatto che essi, pur presentando concentrazioni nel suolo relativamente basse, che in nessun caso superano i limiti di legge, sono gli elementi maggiormente arricchiti a livello superficiale e più facilmente estraibili in EDTA, può far ipotizzare che siano collegati a fonti antropiche (come già trovato anche in Borůvka *et al.*, 2005), come ad esempio l'utilizzo di fitofarmaci oppure di fertilizzanti (che possono contenerli come impurità anche a concentrazioni abbastanza elevate). Per i punti con alte concentrazioni vicini all'area industriale di Montecchio Maggiore (Pb: A15; Cd: A17) è probabile che vi sia un ruolo anche delle attività industriali. È possibile, inoltre, ipotizzare l'esclusione del traffico veicolare come causa della maggiore concentrazione superficiale di Pb, questo sia perché la concentrazione di Pb non mostra nessun gradiente particolare all'aumentare della distanza dall'autostrada, sia perché l'arricchimento superficiale di Pb sembrerebbe essere dovuto a cause relativamente recenti (visto quanto trovato applicando il TEF), e questo elemento è stato escluso dalle benzine già da diversi anni. La presenza di Cd, che nella mappa è leggermente più alta nella parte orientale e meridionale dell'area, potrebbe essere in parte legata al substrato carbonatico (Bini *et al.*, 2011), la stessa tendenza si ritrova infatti anche nello strato profondo (non mostrato). Questa ipotesi potrà essere meglio valutata attraverso l'analisi statistica (sezione 6.1.3 e seguenti).

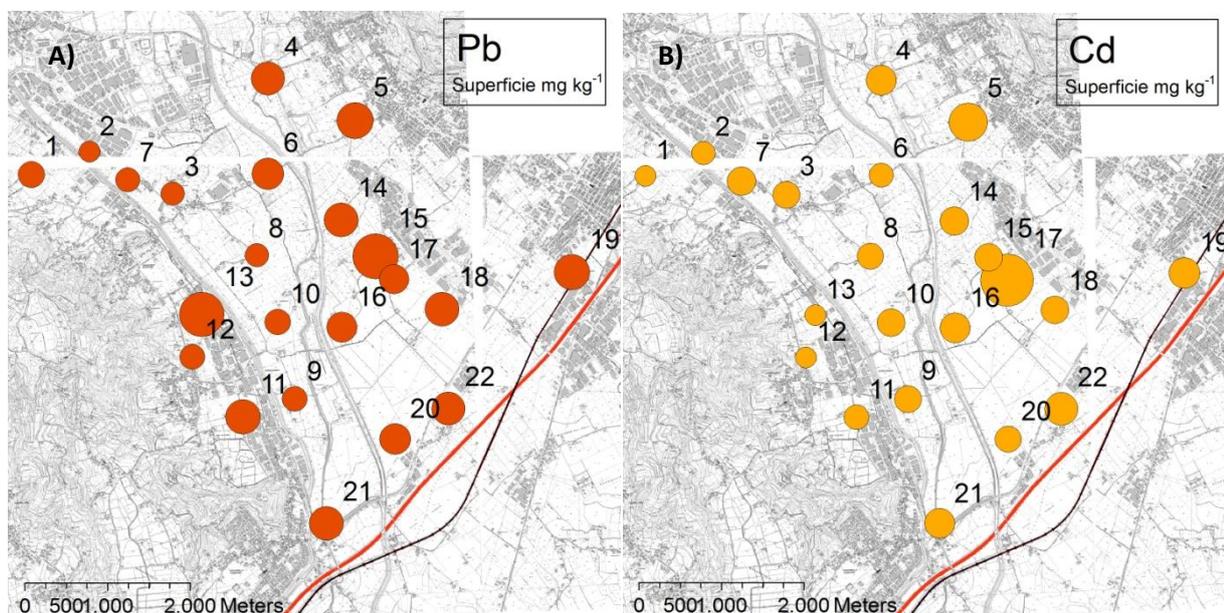


Figura 29: Distribuzione di Pb (A) e Cd (B) totali nei suoli superficiali.

6.1.3. Differenza tra orizzonti superficiali e profondi

In base al test di Kruskal-Wallis, le variabili che sono significativamente diverse ($p < 0.05$) negli orizzonti superficiali e profondi sono quelle legate alla componente organica-biologica, e quindi il carbonio organico, tutte le attività enzimatiche e il DNA microbico, che sono più elevate in superficie. Questo rispecchia la naturale variazione con la profondità che queste proprietà mostrano normalmente nel suolo (Bini *et al.*, 2011; Taylor *et al.*, 2002). Le altre variabili non hanno mediane significativamente diverse in base al test applicato. A titolo di esempio sono riportati i box-plot e i relativi parametri del test per il carbonio organico, i carbonati e la capacità di scambio cationico (fig.30), per alcuni enzimi (arilsulfatasi, chitinasi e β -glucosidasi) (fig.31) e per alcuni metalli (Cr, Ni, V) (fig.32).

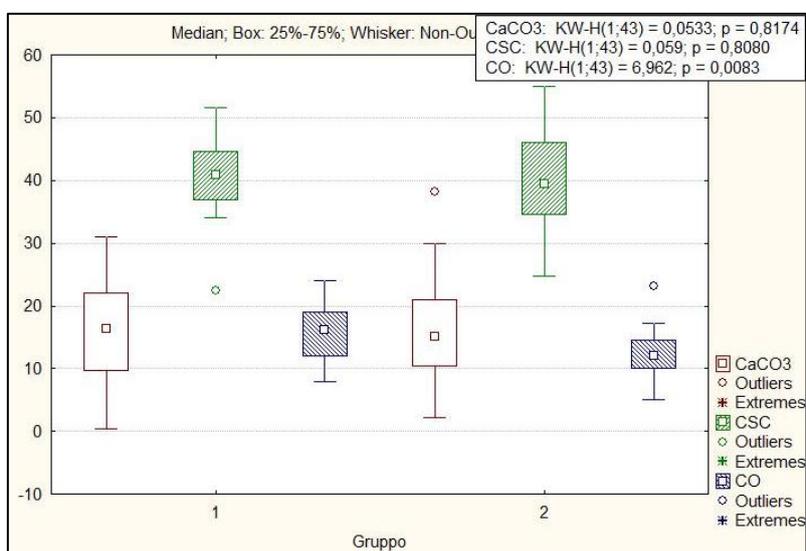


Figura 30: Rappresentazione con box-plot e risultato del test di Kruskal-Wallis, variabili: CaCO₃, CSC, CO. Gruppi: 1=suolo superficiale, 2=suolo profondo.

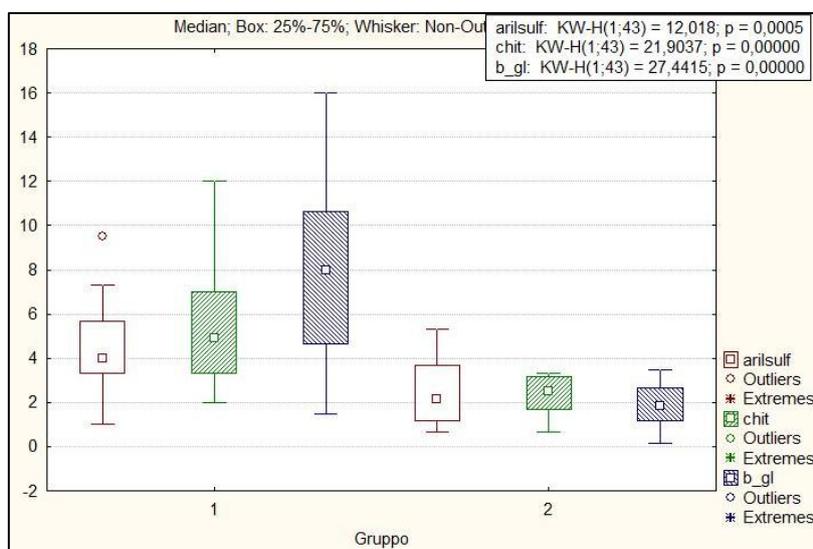


Figura 31: Rappresentazione con box-plot e risultato del test di Kruskal-Wallis, variabili: arilsulfatasi, chitinasi, β -glucosidasi. Gruppi: 1=suolo superficiale, 2=suolo profondo.

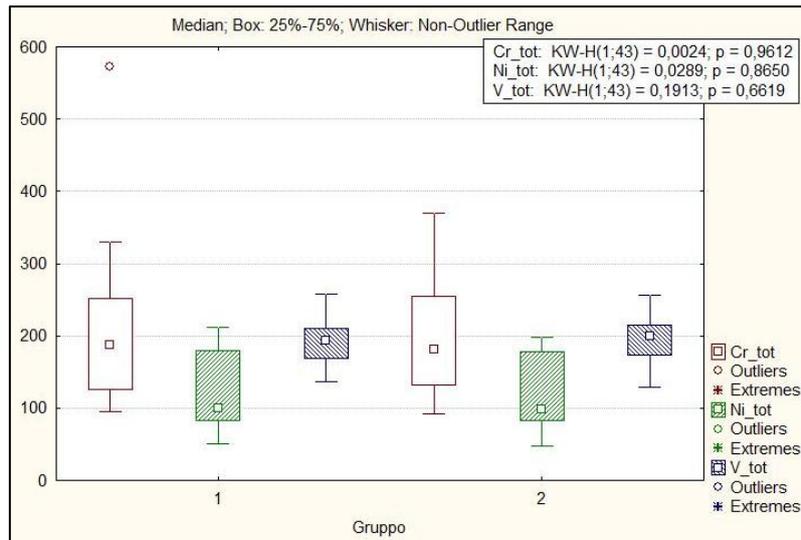


Figura 32: Rappresentazione con box-plot e risultato del test di Kruskal-Wallis, variabili:Cr totale, Ni totale, V totale. Gruppi: 1=suolo superficiale, 2=suolo profondo.

6.1.4. Analisi fattoriale: campioni di suolo superficiale

Nel caso dei campioni di suolo superficiale sono stati estratti 8 fattori, che spiegano complessivamente l'88% della varianza totale (tab.31). La tabella dei componenti ruotata e le comunalità (varianza totale di una variabile spiegata dal modello) (Squizzato, 2012) sono riportate in tabella 32.

Componente	Peso dei fattori ruotati		
	Totale	% di varianza	% cumulata
1	8.64	20.09	20.09
2	7.64	17.77	37.86
3	7.21	16.77	54.64
4	3.40	7.91	62.55
5	3.16	7.34	69.89
6	2.88	6.70	76.59
7	2.47	5.75	82.34
8	2.42	5.64	87.98

Tabella 31: Analisi fattoriale, suolo superficiale, varianza totale spiegata

	Componente								Com.
	1	2	3	4	5	6	7	8	
pH	0.60	0.13	-0.27	0.27	-0.39	-0.36	-0.07	0.14	0.83
CaCO3	0.87	0.19	-0.32	0.02	-0.12	-0.01	-0.09	0.05	0.92
CSC	-0.02	0.13	-0.04	0.16	-0.30	0.17	-0.04	0.63	0.56
CO	0.01	<i>0.54</i>	0.01	<i>-0.55</i>	0.33	0.10	0.18	-0.14	0.77
sabbia	<i>0.46</i>	0.06	-0.17	-0.08	-0.73	-0.03	-0.07	0.14	0.81
limo grosso	-0.06	-0.26	-0.10	0.29	0.76	0.00	-0.21	0.11	0.81
limo fine	0.25	0.16	0.24	-0.34	0.63	0.13	0.05	-0.34	0.79
limo tot	0.18	-0.04	0.20	-0.12	0.90	0.01	-0.08	-0.20	0.96
argilla	-0.82	-0.14	-0.09	0.11	-0.23	0.01	0.04	0.08	0.77
fosf_ac	0.13	0.92	-0.01	0.09	-0.11	-0.08	0.07	-0.11	0.90
fosf_alc	0.26	0.81	-0.18	-0.21	0.07	0.04	0.11	0.27	0.89
arilsulf	0.29	0.86	-0.23	0.12	-0.10	-0.07	0.11	-0.08	0.93
chit	0.23	0.83	0.31	0.10	-0.05	0.32	-0.03	-0.03	0.96
ac_est	0.30	0.88	-0.13	-0.08	0.00	0.07	0.02	0.12	0.92
β_gl	0.13	0.92	0.15	0.03	-0.08	0.16	-0.06	0.05	0.93
leu_amm	0.19	0.91	-0.02	-0.03	-0.08	0.09	0.07	0.21	0.92
DNA	-0.01	0.63	0.18	-0.32	0.07	0.01	<i>-0.42</i>	<i>0.42</i>	0.89
Al_tot	-0.32	0.07	-0.12	0.67	0.08	0.16	0.07	0.33	0.72
Ca_tot	0.94	0.25	-0.09	0.06	0.01	-0.04	0.07	0.13	0.98
Cd_tot	0.11	0.13	<i>-0.56</i>	-0.01	-0.29	-0.08	0.01	0.65	0.86
Cr_tot	-0.10	0.23	0.84	-0.12	0.03	-0.11	0.17	-0.11	0.83
Cu_tot	-0.20	0.04	0.29	-0.08	0.12	0.88	0.14	0.04	0.94
Fe_tot	-0.30	-0.05	0.91	0.10	0.17	0.13	0.04	0.02	0.98
K_tot	-0.01	0.02	-0.77	<i>0.53</i>	-0.14	-0.09	0.14	0.19	0.96
Mg_tot	0.90	0.16	-0.13	0.04	0.01	0.04	-0.07	0.19	0.91
Mn_tot	-0.75	-0.27	0.33	0.38	-0.08	0.13	0.03	0.15	0.94
Ni_tot	-0.25	-0.04	0.90	-0.22	0.11	0.11	-0.07	-0.10	0.96
P_tot	-0.23	-0.02	0.94	-0.07	0.03	0.00	0.19	-0.04	0.98
Pb_tot	-0.20	<i>0.45</i>	<i>-0.41</i>	<i>0.52</i>	-0.31	-0.03	0.11	0.02	0.80
S_tot	0.91	0.31	-0.11	0.00	0.05	-0.10	0.09	0.08	0.97
Zn_tot	<i>-0.45</i>	0.15	<i>0.51</i>	0.07	-0.02	0.21	0.61	0.00	0.90
V_tot	<i>-0.44</i>	-0.02	0.83	0.23	-0.01	0.09	-0.10	0.14	0.97
Cu_CaCl ₂	0.09	0.30	0.01	0.06	-0.04	0.88	0.24	-0.11	0.95
Ni_CaCl ₂	-0.33	0.19	0.38	-0.25	0.02	0.03	<i>0.46</i>	-0.28	0.64
V_CaCl ₂	-0.05	0.01	0.03	0.00	-0.06	0.37	0.79	-0.01	0.76
Zn_CaCl ₂	0.23	-0.04	0.01	0.89	0.12	0.07	0.05	-0.17	0.90
Cd_EDTA	-0.13	0.32	-0.66	-0.12	-0.02	-0.01	0.22	<i>0.56</i>	0.94
Cr_EDTA	0.67	<i>0.52</i>	0.20	0.19	0.01	-0.02	0.17	-0.18	0.86
Cu_EDTA	-0.08	0.08	-0.13	0.29	0.04	0.77	0.20	0.39	0.90
Ni_EDTA	-0.85	-0.06	0.33	0.02	0.10	-0.05	0.21	0.20	0.93
Pb_EDTA	-0.33	<i>0.52</i>	<i>-0.52</i>	0.23	-0.09	0.15	0.35	0.03	0.86
V_EDTA	-0.88	-0.03	0.23	0.04	0.10	0.00	0.20	0.19	0.92
Zn_EDTA	0.03	0.20	-0.22	<i>0.48</i>	-0.20	0.26	0.63	0.25	0.89

Tabella 32: Analisi fattoriale, suolo superficiale, matrice dei componenti ruotata. Com=comunalità. Grassetto: valori ≥ 0.60 e ≤ -0.60 ; corsivo: valori ≥ 0.40 e ≤ -0.40 .

Il fattore 1 ha pesi positivi di carbonati (CaCO_3), Ca, Mg, S e pH e, secondariamente di sabbia, e pesi negativi di argilla, Mn, Zn e V. Esso può quindi essere interpretato come il fattore associato al substrato carbonatico, in antitesi con il substrato basaltico. Il fattore 2 lega tutti i parametri di attività enzimatica, il DNA microbico e il carbonio organico, che normalmente hanno elevata correlazione nei suoli (Taylor *et al.*, 2002), possiamo quindi pensare di definirlo come la componente "organica". A questo fattore si associa secondariamente anche il piombo che solitamente, nei suoli, presenta affinità per la sostanza organica (Rodrigues *et al.*, 2010a; Basta *et al.*, 2005). Il fattore 3, invece, presenta pesi positivi per i contenuti totali di Cr, Fe, Ni, P e V, elementi la cui associazione è caratteristica di un substrato basaltico. Lo stesso fattore lega anche Zn (peso positivo), e Cd, K e Pb (pesi negativi) che sono solitamente associati ad altri tipi di materiali, come i calcari o la sostanza organica. Su questa base possiamo definire questo fattore come quello relativo al substrato basaltico. Tra gli elementi estraibili, quelli che normalmente si trovano associati ai basalti, come ad esempio Ni e V, presentano pesi negativi nel fattore 1 (componente carbonatica). Nel caso del cromo, che pure normalmente è legato alla presenza di rocce basaltiche (Néel *et al.*, 2007), si ha invece un'associazione della parte estraibile in EDTA principalmente non con il fattore 3 (peso: 0.201), ma con il fattore 1 (peso: 0.672) e con il fattore 2 (peso: 0.523). Il cromo estraibile, quindi, è legato alla presenza di un substrato di natura calcarea e alla sostanza organica. Per quanto riguarda il cromo estraibile associato alla sostanza organica, si può ipotizzare che esso sia di origine principalmente antropica, derivante dai reflui conciarci o da ammendanti derivati da scarti della lavorazione del cuoio (cuoio idrolizzato). Il legame del cromo estraibile in EDTA con la componente calcarea, invece, può essere spiegato considerando che, mentre Cr presente nei basalti è estraibile solo in minima parte, quello legato ai carbonati è più mobile e può venire estratto più facilmente dall'EDTA. L'estraibilità di un elemento, infatti, dipende da quanto fortemente esso è legato alla matrice (Abollino *et al.*, 2002). È comunque il caso di ricordare che l'estraibilità massima del cromo in EDTA è dello 0.4 % rispetto al totale, e quindi rimane molto bassa in relazione ad entrambi i tipi di substrato. Il fattore numero 4 associa Al, K e Pb totali, Zn estraibile (in CaCl_2 e in EDTA) (pesi positivi) e sostanza organica (peso negativo). A livello mineralogico, solitamente Al e K si trovano come componenti delle argille di tipo illitico, alle quali potrebbe essere adsorbito lo zinco, che quindi è presente in questo fattore nelle sue forme scambiabili, probabilmente di origine antropica, derivanti forse dalle pratiche agricole. Il fattore 5 è legato solamente alla frazione limosa (peso positivo) e sabbiosa (peso negativo). Il fattore 6 lega le diverse forme del rame (totale, estraibile in EDTA ed estraibile in CaCl_2), questo può rafforzare l'ipotesi di una sua origine antropica, prevalentemente dovuta a pratiche agricole, visto che esso non è in relazione con nessun altro elemento presente nel territorio considerato, né con alcun parametro del suolo. Gli ultimi due fattori, che spiegano una percentuale minima della varianza totale, legano lo zinco (totale ed estraibile in EDTA), il vanadio (in CaCl_2) e, secondariamente, il nichel estraibile in CaCl_2 (fattore 7), e la capacità di scambio e il cadmio totale ed estraibile in EDTA (fattore 8). Il fattore 8, inoltre, ha peso positivo di DNA microbico, mentre il fattore 7 ha un peso negativo della stessa variabile. È possibile che gli elementi

collegati a questi ultimi fattori siano di origine antropica, visto che non sono legati in modo particolare ai fattori 1 e 3 che rappresentano il substrato geologico.

6.1.5. *Analisi fattoriale: campioni di suolo profondo*

L'analisi fattoriale applicata ai campioni di suolo profondo ha portato all'estrazione di 6 fattori, che spiegano complessivamente l'89% della varianza totale (tab.33). La tabella dei componenti ruotata e le comunalità sono mostrate in tabella 34.

Componente	Peso dei fattori ruotati		
	Totale	% di varianza	% cumulata
1	9.06	28.32	28.32
2	6.67	20.85	49.18
3	6.25	19.52	68.69
4	2.36	7.37	76.07
5	2.21	6.90	82.97
6	1.86	5.80	88.76

Tabella 33: Analisi fattoriale, suolo profondo, varianza totale spiegata

Nel caso dei campioni di suolo profondo il primo fattore estratto ha pesi positivi di attività enzimatiche, DNA microbico e carbonio organico ed è quindi analogo alla componente organica vista in precedenza per i campioni superficiali. Questo fattore ha pesi positivi di Cd e Pb e, secondariamente, di capacità di scambio (che è determinata, solitamente, dalla presenza di sostanza organica e di argille) e di K totale, che quindi sono probabilmente legati alla sostanza organica. Il secondo fattore, invece, corrisponde a quello identificato precedentemente come "substrato basaltico", e lega Cr, Fe, Ni, P e V. È interessante notare come in questo fattore compaia con peso positivo (anche se non molto elevato), il rame, che nei campioni superficiali non era collegato al substrato basaltico, mentre lo zinco, che compariva come in parte legato al substrato basaltico anche in precedenza, ha in questo caso un peso maggiore in questa componente. Questo può far supporre che, mentre nei campioni profondi la presenza di questi due elementi sia collegata maggiormente alla natura del substrato, in superficie essa sia dovuta anche ad altri fattori, come ad esempio l'apporto antropico. Il fattore 3 è legato, invece, al substrato di natura calcarea, e vi ritroviamo quindi pesi positivi di carbonati, Ca, Mg, S e sabbia, e pesi negativi di argilla, Al e Mn. Il quarto fattore lega il limo, e, secondariamente, il rame totale. Al quinto e la sesto fattore è associata la capacità di scambio, oltre al pH (fattore 5) e al limo fine (fattore 6), ma essi non portano informazioni particolarmente significative e, in ogni caso, spiegano una percentuale molto bassa della varianza.

	Componente						Comunalità
	1	2	3	4	5	6	
pH	0.21	-0.29	0.32	-0.08	0.75	-0.03	0.80
CaCO ₃	0.25	-0.28	0.87	-0.03	0.00	-0.18	0.93
CSC	<i>0.41</i>	-0.36	0.03	0.15	<i>0.54</i>	<i>0.47</i>	0.83
CO	0.66	0.00	-0.03	0.17	<i>-0.56</i>	0.37	0.90
sabb	-0.30	-0.12	<i>0.45</i>	-0.74	0.00	0.16	0.88
lim_gr	-0.04	-0.25	0.24	0.23	-0.05	-0.87	0.93
lim_fin	-0.05	0.27	0.13	<i>0.53</i>	-0.20	0.69	0.89
lim_tot	-0.07	0.14	0.35	0.90	-0.04	0.07	0.97
arg	0.32	0.05	-0.86	0.00	0.02	-0.15	0.87
fosf_ac	0.91	-0.13	-0.01	-0.20	0.07	-0.03	0.89
fosf_alc	0.87	-0.24	-0.03	0.14	0.20	-0.10	0.88
arilsulf	0.89	-0.25	0.21	-0.09	0.04	-0.02	0.90
chit	0.96	-0.05	0.16	0.04	0.08	0.11	0.96
ac_est	0.86	-0.36	0.20	0.00	0.01	0.00	0.91
b_gl	0.88	-0.32	0.14	0.06	-0.16	0.07	0.92
leu_amm	0.94	-0.12	0.22	0.14	-0.09	0.01	0.98
DNA	0.88	-0.21	-0.07	0.07	0.16	-0.09	0.86
Al_tot	-0.01	0.28	<i>-0.59</i>	-0.24	<i>0.53</i>	0.00	0.77
Ca_tot	0.22	-0.06	0.94	-0.03	0.13	-0.07	0.97
Cd_tot	0.65	<i>-0.50</i>	0.16	-0.07	0.23	0.18	0.79
Cr_tot	-0.31	0.86	0.04	-0.11	-0.10	0.13	0.87
Cu_tot	0.04	<i>0.41</i>	-0.36	<i>0.44</i>	-0.27	-0.09	0.57
Fe_tot	-0.35	0.86	-0.27	0.15	0.11	0.01	0.98
K_tot	<i>0.44</i>	-0.71	-0.24	-0.27	0.24	-0.10	0.89
Mg_tot	0.27	-0.01	0.86	0.06	0.35	-0.05	0.94
Mn_tot	-0.04	0.35	-0.80	-0.08	0.35	0.01	0.89
Ni_tot	-0.36	0.86	-0.02	0.15	-0.16	0.23	0.97
P_tot	-0.22	0.93	-0.19	0.07	-0.02	-0.02	0.95
Pb_tot	0.62	-0.63	0.01	-0.32	-0.04	-0.07	0.90
S_tot	0.32	-0.02	0.90	-0.03	0.12	-0.03	0.93
Zn_tot	0.07	0.73	<i>-0.40</i>	0.01	-0.22	0.10	0.76
V_tot	-0.30	0.79	-0.39	0.10	0.26	0.08	0.94

Tabella 34: Analisi fattoriale, suolo profondo, matrice dei componenti ruotata e comunalità. Grassetto: valori ≥ 0.60 e ≤ -0.60 ; corsivo: valori ≥ 0.40 e ≤ -0.40 .

6.1.6. Matrice di correlazione

Dall'esame delle correlazioni di Spearman relative ai suoli superficiali (le matrici di correlazione sono riportate per esteso in appendice 6) compaiono le stesse associazioni evidenziate dall'analisi fattoriale, che conducono alla presenza di una matrice prevalentemente legata al substrato calcareo a tessitura più sabbiosa, una legata al substrato basaltico a tessitura più argillosa e una organica. Oltre a questo, grazie all'esame dei coefficienti di correlazione è possibile rilevare per quali elementi la quantità estraibile è

proporzionale (linearmente) al contenuto totale. Il cromo estraibile in CaCl_2 ha elevata correlazione con il contenuto di Cr totale nei suoli ($\rho_s=0.71$), nonostante lo scarso numero di dati disponibili per la variabile Cr estraibile in CaCl_2 . Questo non accade invece per il contenuto estraibile in EDTA, che è più legato al contenuto di carbonati, come visto in precedenza. Anche per il rame vi è una correlazione positiva significativa tra la quantità di elemento estraibile e il suo contenuto totale nel suolo (Cu in CaCl_2 e Cu totale $\rho_s=0.79$; Cu in EDTA e Cu totale=0.67), la quantità estraibile è quindi proporzionale al livello totale di rame. Anche il cadmio estratto in EDTA è correlato con il suo contenuto totale ($\rho_s=0.78$). Il legame è presente, anche se con coefficienti più bassi, anche nel caso di Ni (Ni in CaCl_2 e Ni totale $\rho_s=0.56$; Ni in EDTA e Ni totale $\rho_s=0.49$), del vanadio estratto in EDTA ($\rho_s=0.59$). Lo zinco totale, invece, non presenta nessuna correlazione significativa con le sue frazioni estraibili e questo potrebbe essere dovuto a un'origine diversa delle frazioni estraibili (forse antropica legata alle pratiche agricole) e totale (più probabilmente in prevalenza di origine geologica, anche viste le relazioni con la concentrazione di background ARPAV (2011) riportate nel cap.5, tab.18).

Per quanto riguarda l'attività enzimatica e il DNA microbico, l'unica correlazione con coefficiente negativo con in metalli nel suolo è quella di alcuni enzimi con il manganese totale (fosfatasi alcalina-Mn $\rho_s=-0.48$; arilsulfatasi-Mn $\rho_s=-0.49$; acetato esterasi-Mn $\rho_s=-0.50$). I parametri microbiologici quindi, in questo caso, non sono utili come indicatori della presenza di uno stress causato da metalli pesanti (e.g. Cd, Cr, Ni, Pb, V) e non presentano correlazioni negative significative con gli elementi potenzialmente tossici (in particolare con le frazioni estraibili), come era stato invece trovato in altri lavori come, ad esempio, in Wang *et al.* (2007) per terreni contaminati da Cu e Zn nelle vicinanze di una fonderia e in de Mora *et al.* (2005) per terreni contaminati spagnoli. Al contrario, tutti i parametri di attività enzimatica (ma non il DNA microbico) sono correlati positivamente con la quantità di Cr estraibile in EDTA (appendice 6) che, forse, a livelli di concentrazione bassi come quelli presenti nell'area di studio, potrebbe avere un leggero effetto stimolante, o indicare che, vista la natura probabilmente non recente della contaminazione, le comunità microbiche hanno avuto il tempo di adattarsi ai livelli più elevati di metalli pesanti. Nei campioni di suolo profondo le attività enzimatiche e il DNA microbico mostrano coefficienti di correlazione positivi con i contenuti di Cd, Pb, K e S e correlazioni negative con Cr, Fe, Ni, P e V, ma è difficile stabilire se questo sia dovuto alle concentrazioni di questi elementi in sé o al fatto che, probabilmente, i microrganismi in questione trovano condizioni di vita più favorevoli su un substrato più calcareo e organico (a cui sono legati tendenzialmente Cd, Pb, K e S), piuttosto che su un substrato basaltico (con livelli di Cr, Fe, Ni, P e V più alti). In generale si può dire che, in questo lavoro, non è stato possibile individuare con chiarezza relazioni causa-effetto tra le condizioni del suolo e i dati microbiologici, confermando le difficoltà ad utilizzare questi parametri come indicatori già incontrate da Kumpiene *et al.* (2009) e Gianfreda *et al.* (2005).

6.1.7. Cluster analysis

L'analisi sulle variabili conferma grossomodo quanto emerso dall'analisi fattoriale. In superficie (fig.33), tagliando a una distanza di circa 30 otteniamo 5 gruppi. Il primo gruppo comprende le variabili legate al substrato calcareo, il secondo la componente "organica", il terzo gli elementi totali ed estraibili associati al complesso di scambio, nel quarto gruppo troviamo gli elementi associati alla componente limosa, mentre nel quinto gruppo vi sono quelli legati all'argilla e ai basalti. In generale vi è una buona corrispondenza tra i fattori 1, 2 e 3 dell'analisi fattoriale e i gruppi 1, 2 e 5 della *cluster analysis*. Le variabili del fattore 8 rientrano nel gruppo 3, mentre quelle dei fattori 5 e 6 nel gruppo 4; le variabili dei fattori 4 e 7 si ridistribuiscono nei gruppi 3 e 4.

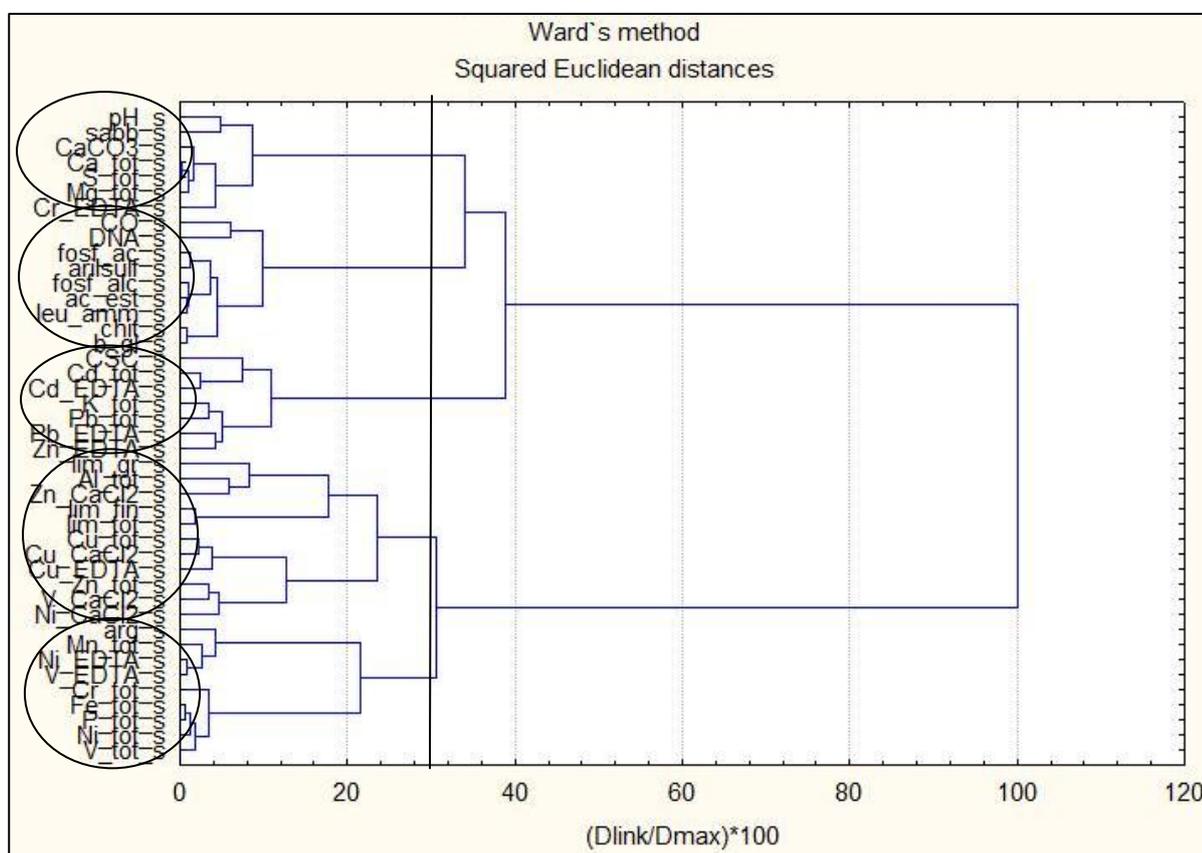


Figura 33: Cluster analysis sulle variabili. Campioni di suolo superficiali.

Il dendrogramma delle variabili relativo ai campioni profondi è riportato in fig. 34. In questo caso la situazione è più semplice rispetto alla superficie, e tagliando alla stessa altezza di prima (30) si ottengono 3 gruppi di variabili: il primo comprende i parametri legati alla sostanza organica, al complesso di scambio e Cd e Pb, il secondo la componente calcarea e il terzo quella basaltica.

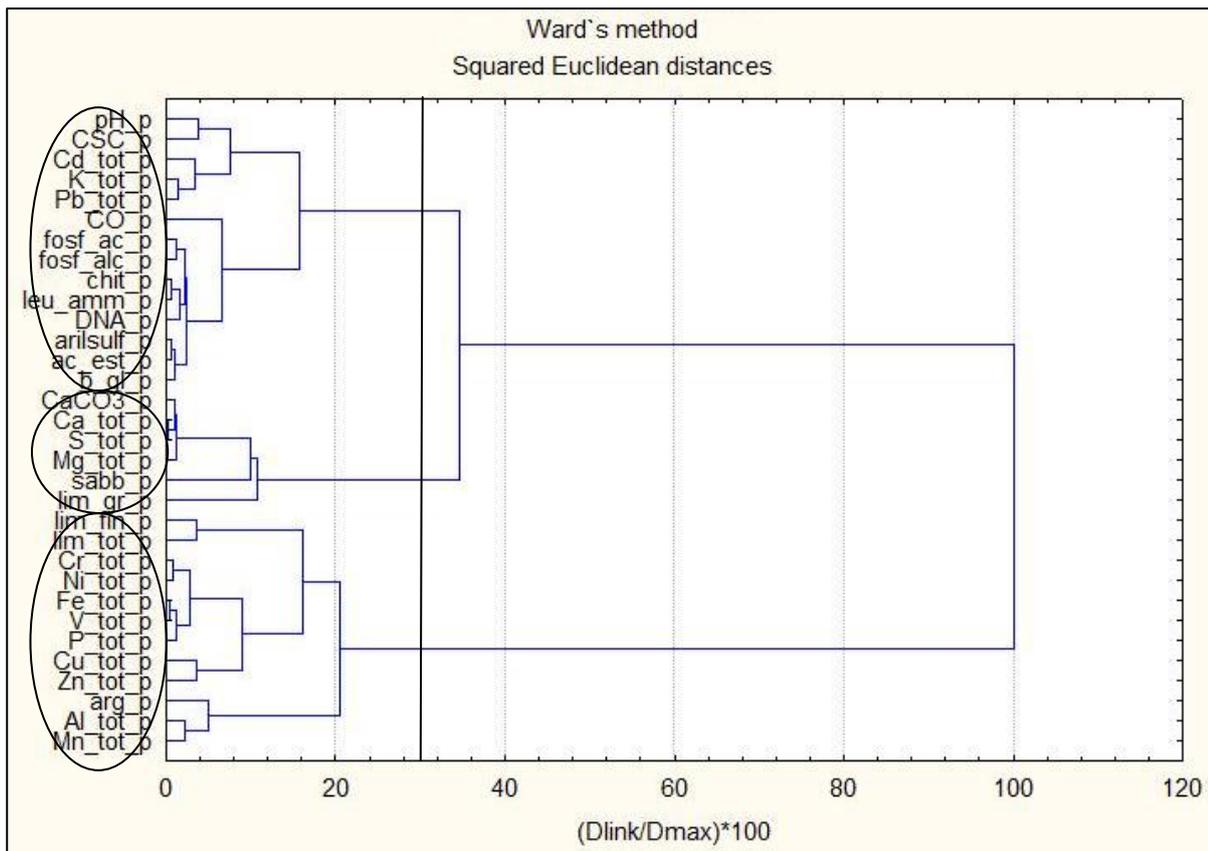


Figura 34: Cluster analysis sulle variabili. Campioni di suolo profondi.

Considerando i dendrogrammi ottenuti sui casi (i campioni superficiali e profondi sono stati considerati separatamente) utilizzando tutte le variabili, si può vedere che, tagliando ad un'altezza di circa 40 si ottengono 4 gruppi se si considerano i campioni superficiali (fig.35), e solo due gruppi se si considerano i campioni profondi (fig.36). La variabilità dei campioni in superficie è quindi maggiore rispetto a quella in profondità, dove essi si distinguono in due gruppi che coprono sostanzialmente le zone orientale e occidentale dell'area di studio. Questo conferma il fatto che, mentre in profondità è principalmente il substrato geologico a determinare le caratteristiche del suolo, in superficie intervengono altri fattori, probabilmente legati all'influenza antropica.

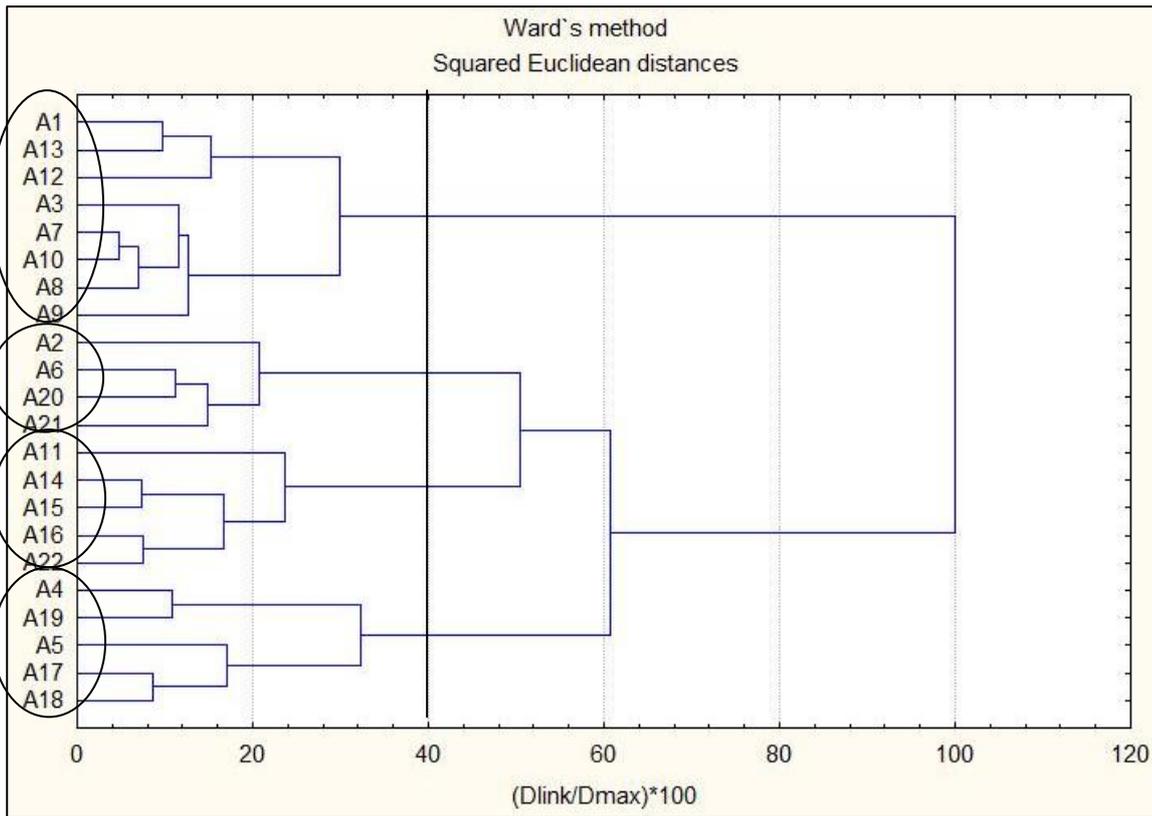


Figura 35: Cluster analysis sui casi, campioni superficiali. Sono stati utilizzati i dati di tutte le variabili.

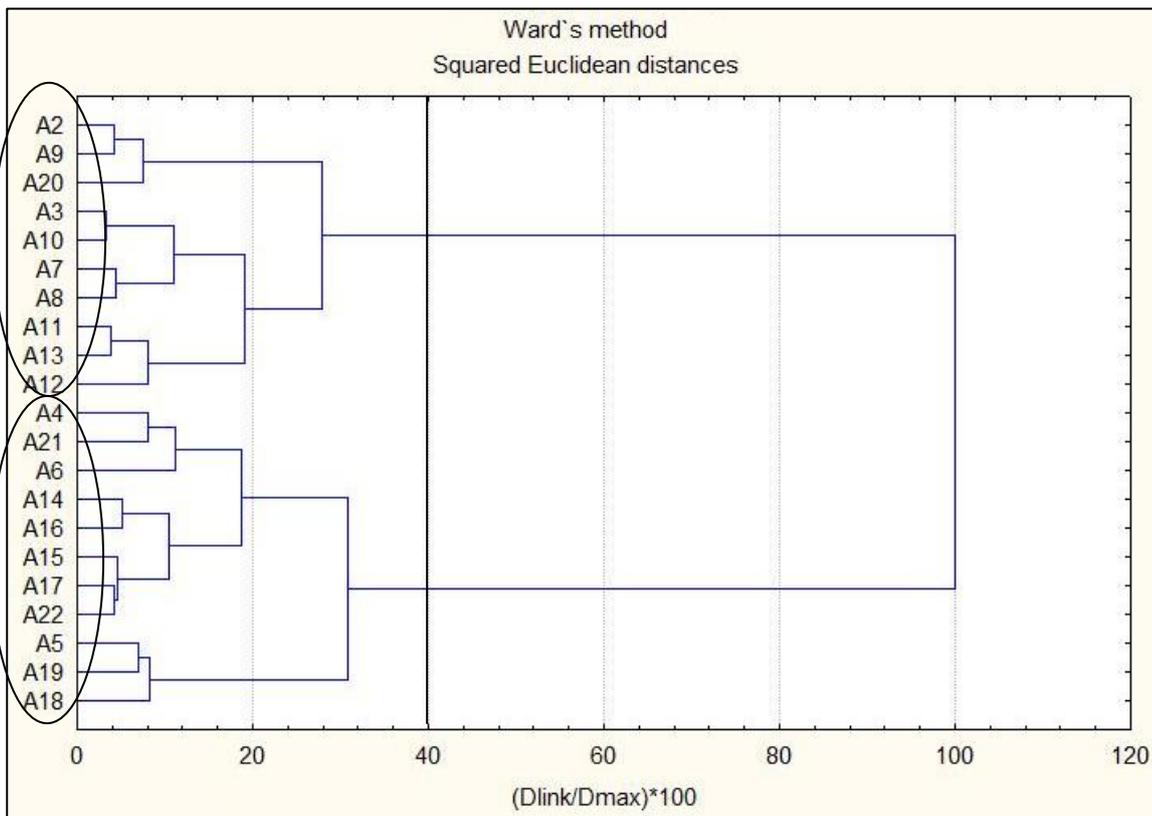


Figura 36: Cluster analysis sui casi, campioni profondi. Sono stati utilizzati i dati di tutte le variabili.

L'analisi è stata effettuata anche sui campioni superficiali e profondi insieme, considerando il solo contenuto di elementi totali; il dendrogramma per le variabili è riportato in figura 37. È possibile individuare due gruppi principali di variabili, uno comprendete Al, Mn, Cu, Zn, Cr, Fe, P, Ni e V, che sono gli elementi più legati al substrato basaltico, e uno comprendente Ca, S, Mg, Cd, K, Pb, che sono gli elementi più legati al substrato calcareo e alla sostanza organica.

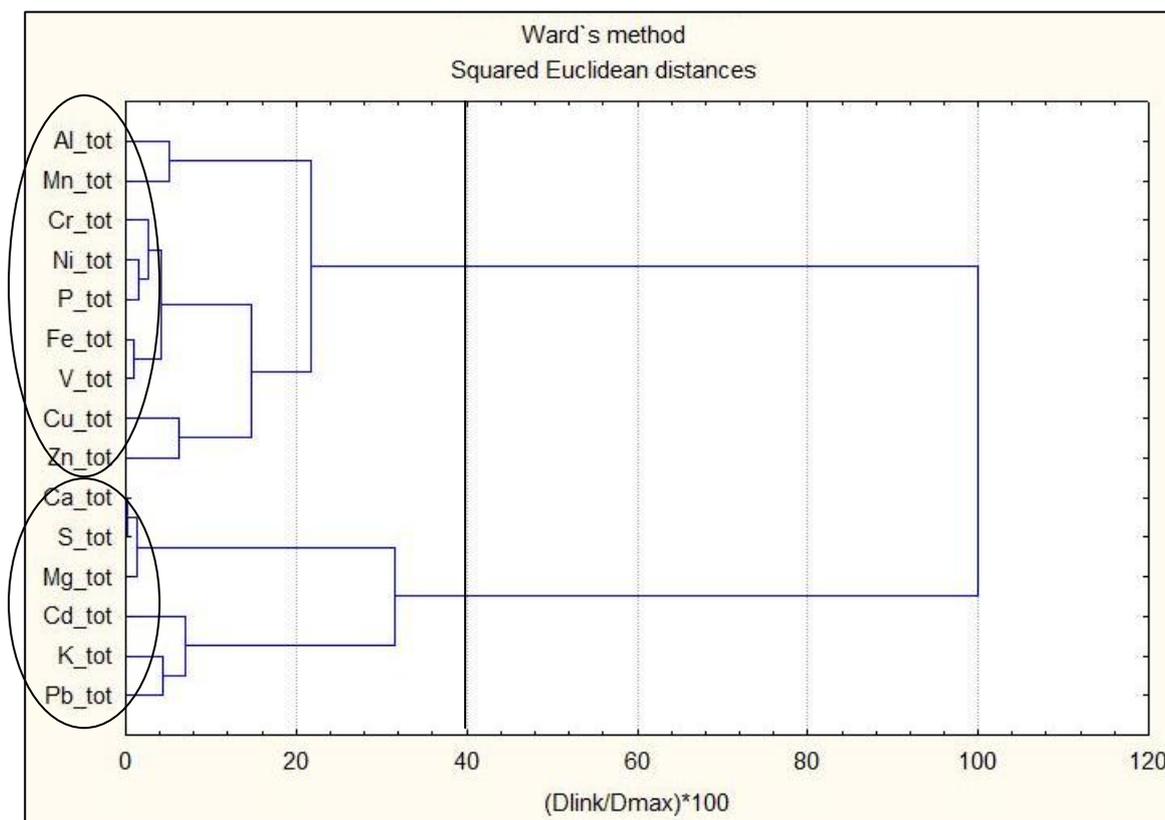


Figura 37: Cluster analysis sulle variabili, campioni superficiali e profondi insieme.

In figura 38 è mostrato anche il dendrogramma in *Q-mode* che raggruppa tutti i campioni sia superficiali, sia profondi, ottenuto utilizzando i soli contenuti di elementi totali, utili per cercare di suddividere il territorio in gruppi uniformi per queste variabili. Considerando insieme i campioni a entrambe le profondità è possibile evidenziare per quali siti il campione superficiale e profondo differiscano maggiormente. I siti che hanno l'orizzonte superficiale e quello profondo più diversi sono il sito 4, il sito 9 e il sito 20. Per la natura stessa della *cluster analysis* non è però possibile capire quali siano le variabili che determinano queste differenze; tuttavia, esaminando i dati di TEF (tab.26) ai siti indicati si vede che il sito 4 ha concentrazioni in genere maggiori in profondità rispetto alla superficie, il sito 9 ha arricchimento superficiale di quasi tutti gli elementi, tranne Ca, Mg e S, mentre il sito 20 ha livelli più alti in superficie di Ca, Cd, Cu, K, P, S e Zn.

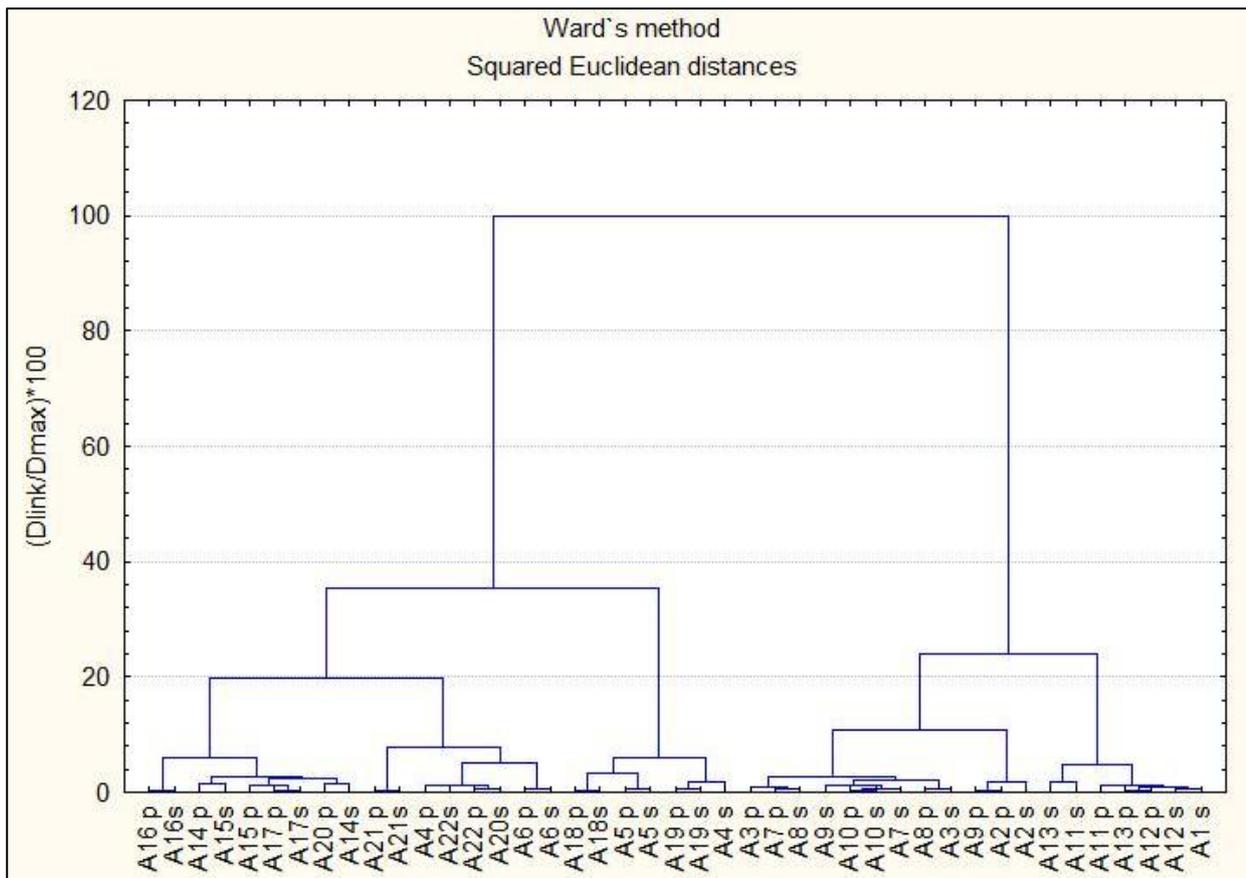


Figura 38: *Cluster analysis*, campioni di suolo superficiale e profondo. Dendrogramma ottenuto utilizzando i soli contenuti di elementi totali.

6.2. Trasferimento suolo-pianta

6.2.1. *Trasferimento suolo-radici e trasporto all'interno della pianta*

Un indice comunemente utilizzato per valutare l'assorbimento degli elementi dal substrato da parte delle piante è il **coefficiente di assorbimento biologico (BAC)**, definito, come visto nel cap.4 (paragrafo 4.7.1), come il rapporto tra il contenuto dell'elemento nella pianta (parti aeree o radici) e nel suolo (Chojnacka *et al.*, 2005). In questo lavoro si è deciso di calcolare il BAC relativo al passaggio suolo/radici, che costituisce la prima fase dell'assorbimento dei macronutrienti e degli elementi in tracce, in modo da valutare quale porzione degli elementi presenti nel suolo entri all'interno della pianta. I risultati medi in percentuale sono riportati nel grafico riassuntivo in figura 39 e in tabella 35 per il grano e in tabella 36 per il mais, e i risultati completi invece sono riportati in appendice 7.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
Media	8.4	11	39	9.5	19	7.2	57	8.7	6.9	10	38	12	61	37	5.3
Dev.St.	3.1	6.0	18	4.2	9.0	2.4	34	3.5	2.5	4.2	17	6.5	28	12	2.3
Mediana	8.0	9.7	34	8.9	17.3	6.9	50	7.7	6.9	9.6	36	10.8	53	34	5.3
Massimo	15	35	90	19	39	11	118	20	13	19	92	25	122	65	10
Minimo	2.8	5.2	22	2.8	7.0	3.0	10	3.5	2.1	3.0	16	3.9	21	19	1.7

Tabella 35: BAC grano. I risultati sono espressi in %.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
Media	5.9	14	37	11	31	5.1	81	8.7	4.5	14	45	7.5	88	42	3.4
Dev.St.	1.8	9.4	14	15	14	1.9	49	6.1	1.4	12	24	4.3	37	42	0.9
Mediana	5.8	11	34	8.5	29	4.9	72	6.8	4.4	12	42	6.5	79	34	3.5
Massimo	11	47	78	73	76	10	228	32	7.5	64	99	20	180	192	5.1
Minimo	2.3	6.0	8.3	2.9	11	1.5	26	2.9	1.6	5.0	15	2.3	46	13	1.2

Tabella 36: BAC mais. I risultati sono espressi in %.

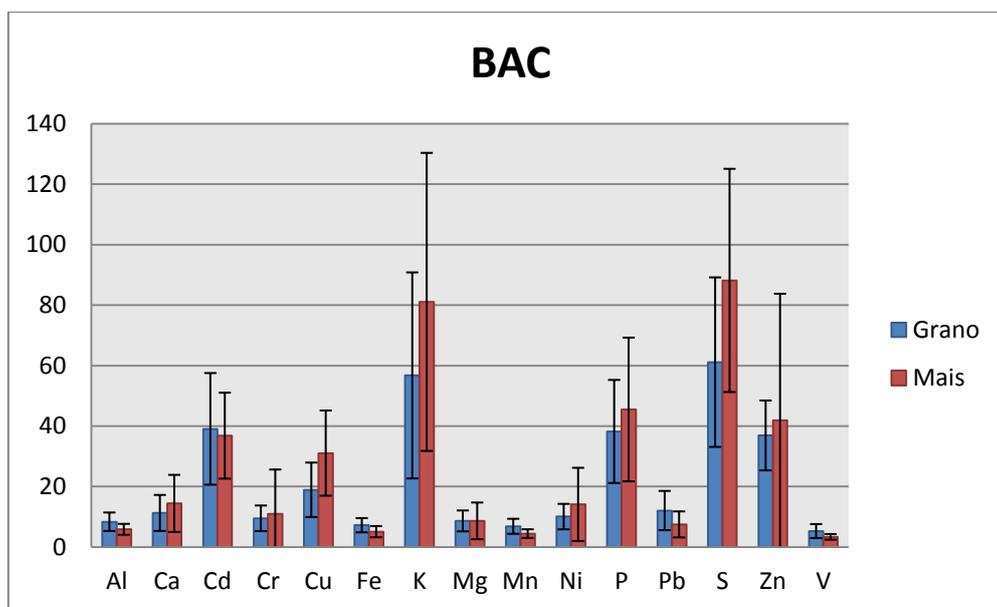


Figura 39: BAC grano e mais, valori medi espressi in %. Le barre di errore rappresentano la deviazione standard.

Gli elementi che, in generale, vengono assorbiti maggiormente dal terreno sono i nutrienti maggiori (K, P e S); anche Zn e Cu, micronutrienti importanti per la crescita delle piante, vengono assorbiti con una certa facilità. Il potassio e lo zolfo, in alcuni siti, vengono concentrati nelle radici a livelli maggiori anche di quelli presenti nel suolo. Anche Cd viene assorbito facilmente dalle radici di entrambe le colture, nonostante non sia un nutriente e possa essere tossico anche a basse concentrazioni, e pericoloso per l'uomo soprattutto perché può venire assorbito con relativa facilità dalle piante (Adriano, 2001). L'assorbimento abbastanza elevato del cadmio può essere dovuto anche al fatto che una buona percentuale di questo elemento (in media il 32%) si trova nella frazione estraibile in EDTA, e quindi, teoricamente, dovrebbe essere più

biodisponibile rispetto alla frazione residuale. Nel nostro caso però, viste le concentrazioni in genere molto basse nel substrato, le concentrazioni nelle parti aeree della pianta non presentano livelli anomali rispetto a quelle normali per i cereali (come visto nel cap.5). Elementi assorbiti intorno al 10% (in media) o meno sono Al, Ca, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e V. Gli elementi meno assorbiti nelle radici, in proporzione al substrato, sono Fe e V, entrambi assorbiti più facilmente a pH acidi piuttosto che basici o neutri. La difficoltà di assorbimento del ferro a pH basici può portare in alcuni casi a fenomeni di carenza con conseguenti effetti nocivi per le piante (come ad esempio, la clorosi ferrica). In genere molti metalli sono assorbibili più facilmente a pH acidi, e i valori di pH neutri e sub-alcalini presenti nell'area di studio potrebbero essere una delle cause dello scarso assorbimento di alcuni elementi, tossici e non.

Una volta assorbiti dall'apparato radicale gli elementi possono essere trasferiti alle parti aeree della pianta con maggiore o minore difficoltà, in alcuni casi può verificarsi un effetto barriera delle radici, che li trattengono al loro interno, oppure precedentemente ne impediscono l'*uptake* dal suolo (Bini *et al.*, 2008; Basta *et al.*, 2005). L'effetto barriera può verificarsi selettivamente nei confronti di alcuni elementi e non di altri: ad esempio, è più facile che i metalli pesanti che non hanno funzioni nell'organismo vengano bloccati nella parte ipogea rispetto ai nutrienti; esso dipende inoltre dalla specie vegetale considerata (Basta *et al.*, 2005). Questa è una caratteristica desiderabile in colture alimentari adatte ad essere coltivate anche su suoli inquinati.

Per valutare il trasferimento dalle radici alle parti aeree della pianta si può utilizzare il **fattore di traslocazione (TF)**, definito, come visto nel cap.4 (paragrafo 4.7.1), come il rapporto tra il contenuto dell'elemento nella parte aerea e nelle radici (Singh *et al.*, 2010). Nel nostro caso si è calcolato il coefficiente per il trasferimento dalle radici ai semi in entrambe le colture e il trasferimento dalle radici alle foglie di mais. Dati riassuntivi sono riportati in tabella 37, 38 e 39, rispettivamente. I dati completi sono disponibili in appendice 8. I valori sono rappresentati in percentuale per comodità di lettura, ed esprimono quindi la frazione di elemento che, una volta assorbito dalle radici viene traslocato alla parti aeree.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
Media	1,3	7,8	13	4,0	33	1,2	135	59	52	3,7	382	12	178	81	2,9
Dev.St.	1,4	3,9	14	3,2	20	0,6	86	26	28	3,9	103	19	68	25	3,0
Mediana	0,9	6,8	13	2,8	31	1,0	109	57	46	2,5	362	5,4	164	77	2,2
Massimo	5,4	15	64	13	103	2,7	417	108	133	15	543	61	366	133	14
Minimo	0,3	2,8	5,4	0,5	8	0,5	44	20	24	0,9	190	3,4	104	49	0,7

Tabella 37: TF semi di grano. I risultati sono espressi in %.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
Media	1,6	1,4	n.d.	5,3	8	1,3	77	59	15	4,5	306	24	98	75	4,7
Dev.St.	0,6	0,9	n.d.	3,1	4	0,4	49	28	8	1,9	166	32	39	32	2,4
Mediana	1,5	1,0	n.d.	4,6	7	1,2	64	52	14	4,0	276	15	95	72	4,0
Massimo	3,5	4,7	n.d.	13	18	2,4	200	152	41	8,7	929	153	234	146	12
Minimo	0,7	0,4	n.d.	1,0	3	0,8	15	24	7	1,9	132	7,2	45	11	1,3

Tabella 38: TF semi di mais. I risultati sono espressi in %.

Gli elementi che hanno $TF > 100$ vengono traslocati nelle parti aeree in misura maggiore di quanto vengono immagazzinati dalle radici, e sono quindi accumulati, in questo caso, nei semi, mentre valori intorno a 100 indicano una distribuzione uniforme all'interno della pianta. Elementi che vengono accumulati nei semi sono i nutrienti maggiori (K, P e S), che, in media, vengono traslocati più facilmente nelle piante di grano rispetto e quelle di mais. Anche lo zinco è trasportato con estrema facilità all'interno della pianta, e, in misura minore, lo sono anche Mn e Cu nel grano. La traslocazione di Mn e Cu nel mais è invece più scarsa, ed è inferiore a quella di Pb, che presenta coefficienti relativamente elevati, nonostante la sua natura di elemento non nutriente; valori elevati di traslocazione di Pb vanno comunque valutati alla luce delle concentrazioni totali dell'elemento nella pianta, che rimangono molto basse e all'interno dei *range* considerati normali per i cereali. Inoltre, nei suoli considerati, un'alta percentuale di Pb (in media 44%) è estraibile in EDTA, e quindi in forma potenzialmente biodisponibile, e questa può essere una causa della sua facilità di movimento, visto che, normalmente, esso è un elemento poco mobile. Il cadmio, traslocato abbastanza facilmente nel grano ($TF=13$), non lo è invece nel mais (tutti i campioni di semi di mais analizzati hanno concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità); già in altri lavori il grano è stato trovato avere maggiori capacità di accumulare Cd rispetto ad altri cereali, come il mais (Zheng *et al.*, 2003) o l'orzo (Adams *et al.*, 2004). In ogni caso, la concentrazione di Cd nei semi di grano dell'area di studio rientra nei *range* normali per i cereali ed è abbondantemente al di sotto dei limiti di legge europei per questo tipo di alimenti (Adams *et al.*, 2004; EC, 2001). Gli elementi con fattore di traslocazione verso i semi basso sono sia non nutrienti (Al, Cr, Ni, V), sia nutrienti difficilmente traslocati (Ca e Fe).

Riassumendo, si può dire che i nutrienti maggiori e lo zinco vengono facilmente assorbiti dal suolo e trasportati ai semi sia di grano, sia di mais, Cu viene traslocato abbastanza facilmente nel grano e meno nel mais; Cd e Pb, pur essendo elementi tossici hanno TF relativamente elevati, ma mantengono in ogni caso concentrazioni totali entro i limiti normali per queste specie vegetali. Alluminio, Cr e V, che non sono nutrienti e Ni, che non è richiesto in grosse quantità dagli organismi vegetali, vengono sia scarsamente traslocati nei semi, sia difficilmente assorbiti dal suolo da parte delle radici, come accade anche ai nutrienti Ca e Fe, che vengono trasferiti in minima parte ai semi. In generale, grano e mais presentano scarso trasferimento di elementi potenzialmente tossici come Cr, Ni, e V anche se essi sono presenti nel terreno in quantità relativamente elevate. Nonostante ciò, le concentrazioni di Cr nei semi sono significativamente

(test di Kruskal-Wallis, $p < 0.05$) più elevate di quelle trovate in aree non contaminate, anche se i valori rimangono abbastanza bassi rispetto a quelli di riferimento per altre specie vegetali (Kabata-Pendias, 2011; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Cd risulta essere un elemento relativamente assorbibile dalle piante di grano; nel caso di studio considerato questo non crea particolari problemi, viste le basse concentrazioni nel suolo, ma la situazione potrebbe essere diversa nel caso queste due colture venissero fatte crescere su suoli contenenti quantità elevate di Cd (Chaudri *et al.*, 2007; Adams *et al.*, 2004). La mobilità del piombo deriva probabilmente dalla forma in cui esso si trova nel suolo, forse per cause antropiche; anche questo aspetto andrebbe approfondito in aree a maggiore concentrazione di Pb di origine antropica se presente in forme potenzialmente biodisponibili, visto che esso è ritenuto essere un elemento generalmente immobile.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
Media	6,3	198	48	48	42	7,5	244	216	133	25	232	74	153	87	14
Dev.St.	3,9	62	47	21	16	3,7	162	87	44	7,6	90	47	40	34	10
Mediana	5,1	196	32	44	38	6,4	188	206	135	24	222	63	147	92	10
Massimo	16	336	217	109	72	19	690	444	232	43	374	166	262	143	39
Minimo	2,0	99	17	12	22	3,7	77	99	57	12	94	24	109	13	2,7

Tabella 39: TF foglie di mais. I risultati sono espressi in %.

La situazione cambia se si passa a considerare le foglie di mais, che presentano tendenza ad accumulare gli elementi molto maggiore rispetto ai semi. Anche elementi come il cromo e il cadmio, che non vengono quasi per niente trasferiti dalle radici ai semi di mais, vengono facilmente trasportati verso le foglie. Il piombo, tra gli elementi non nutrienti e potenzialmente tossici, presenta un TF estremamente elevato ($TF_{Pb}=74$), in questo caso però potrebbe giocare un ruolo importante nel determinarne i livelli accumulati nelle foglie anche l'assorbimento fogliare diretto dovuto alla deposizione atmosferica (come trovato anche in Schreck *et al.* (2012) per varie specie vegetali e in Bi *et al.* (2009) per foglie e semi di mais), che quindi altererebbe il valore dell'indice, sovrastimandolo. Inoltre, in un esperimento sul mais di Murakami e Ae (2009), condotto in serra (e quindi con deposizione atmosferica in pratica assente), Pb è risultato essere sostanzialmente immobilizzato nelle radici, e questo può rafforzare l'ipotesi dell'importanza dell'assorbimento fogliare. È notevole in particolare il caso del cromo, perché esso è considerato un elemento quasi immobile sia nel terreno, sia una volta entrato nelle radici (come, ad esempio, in uno studio condotto in vaso sul mais da Shams *et al.* (2010), in cui il trasferimento radici-foglie è $< 5\%$), mentre quest'ultima affermazione si rivela non vera nel nostro caso. In particolare, sarebbe necessario valutarne l'*uptake* da parte di colture orticole di cui si consumano le foglie (come ad esempio lattuga e spinaci) e di brassicacee (come cavoli e cavolfiori), che tendono ad assorbire più metalli rispetto ai cereali, e potrebbero contenerne livelli elevati e quindi risultare potenzialmente nocivi per un consumo da parte della popolazione residente nell'area.

6.2.2. Relazione tra contenuti di elementi nelle piante e nel suolo

Per verificare se esiste una relazione tra il contenuto di un elemento nelle diverse parti della pianta e il contenuto dell'elemento (totale o estraibile) nel suolo è stata calcolata una matrice di correlazione di Spearman (applicabile anche a variabili non distribuite normalmente, come visto in precedenza) (coefficienti significativi per $p < 0.05$). Sono stati presi in considerazione solo i campioni di suolo superficiale, dato che è nell'orizzonte arato che avviene il radicamento delle piante. Per ciascuna parte delle due specie vegetali sono state calcolate le correlazioni con gli elementi totali ed estraibili nel suolo e con i parametri pedologici (le tabelle complete non sono riportate, vengono commentate nel testo solamente le correlazioni significative ritenute rilevanti ai fini dello studio).

Il contenuto di elementi nei semi è correlato significativamente, anche se con coefficienti bassi, al contenuto totale degli stessi elementi nel suolo solo in due casi: Cu e S nei semi di grano ($\rho_s = 0.43$ e $\rho_s = 0.65$ rispettivamente). Il contenuto totale degli elementi nel suolo quindi non è utilizzabile per stimare il contenuto nelle parti destinate al consumo umano delle due colture nell'area di studio. Nel caso degli elementi analizzati negli estratti il risultato non è migliore, con una sola correlazione significativa, tra Cu estratto in EDTA e Cu nei semi di grano ($\rho_s = 0.45$); nel caso del vanadio, la correlazione tra il dato dell'estrazione in EDTA e il contenuto nei semi è addirittura negativa ($\rho_s = -0.46$), indicando che, in particolare per questo elemento, la frazione estratta in EDTA non è rappresentativa della frazione biodisponibile. In generale, nonostante quanto suggerito in letteratura (Robrigues *et al.* 2010b; Menzies *et al.*, 2007; Peijnenburg *et al.*, 2007) e trovato per altre specie vegetali (*e.g.* *Raphanus sativus* L. e *Beta maritima* L. in Walker *et al.*, 2003) l'estrazione con calcio cloruro non sembra essere adatta per valutare la quantità di metallo che può venire trasferito dal suolo ai semi di grano e mais nell'area di studio. L'estrazione in EDTA si conferma non essere particolarmente indicativa della frazione biodisponibile e traslocabile alle parti aeree (Menzies *et al.*, 2007; Peris *et al.*, 2007) e non è utilizzabile per prevedere la concentrazione finale nei semi. Nessuna correlazione significativa emerge nemmeno nel caso delle foglie di mais giovani e adulte. La concentrazione degli elementi nei fusti di mais presenta correlazione positiva, anche se non elevata, solo nel caso del contenuto di Zn, che è correlato con il suo corrispettivo estraibile in EDTA nel suolo ($\rho_s = 0.56$). I fusti di grano sembrano avere relazioni maggiori con il contenuto totale nel suolo rispetto a quelli di mais, sebbene con coefficienti in genere bassi: Ca fusto - Ca totale ($\rho_s = 0.76$), Mg fusto - Mg totale ($\rho_s = 0.55$), S fusto - S totale ($\rho_s = 0.48$). In alcuni casi vi è una correlazione significativa, anche se bassa, anche tra i fusti di grano e gli elementi nelle frazioni estraibili del suolo: Ni fusto - Ni in CaCl_2 ($\rho_s = 0.51$), Zn fusto - Zn in CaCl_2 ($\rho_s = 0.60$), Cd fusto - Cd in EDTA ($\rho_s = 0.54$), Zn fusto - Zn EDTA ($\rho_s = 0.46$). La correlazione tra gli elementi presenti nel suolo e quelli assorbiti nelle piante è migliore nel caso delle radici di grano, che presentano le correlazioni significative riportate in tabella 40. Nel caso delle

radici di mais, invece, le uniche correlazioni significative sono quelle K radici - K totale ($\rho_s=0.57$) e Cu radici - Cu in CaCl_2 ($\rho_s=0.52$).

$\text{Ca}_{\text{radici}}-\text{Ca}_{\text{totale}}$	0.81	$\text{Cu}_{\text{radici}}-\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$	0.77	$\text{Pb}_{\text{radici}}-\text{Pb}_{\text{EDTA}}$	0.44
$\text{Cu}_{\text{radici}}-\text{Cu}_{\text{totale}}$	0.59	$\text{Zn}_{\text{radici}}-\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}$	0.48	$\text{V}_{\text{radici}}-\text{V}_{\text{EDTA}}$	-0.48
$\text{Mg}_{\text{radici}}-\text{Mg}_{\text{totale}}$	0.82	$\text{Cr}_{\text{radici}}-\text{Cr}_{\text{EDTA}}$	0.48	$\text{Zn}_{\text{radici}}-\text{Zn}_{\text{EDTA}}$	0.54
$\text{Pb}_{\text{radici}}-\text{Pb}_{\text{totale}}$	0.47	$\text{Cu}_{\text{radici}}-\text{Cu}_{\text{EDTA}}$	0.64		

Tabella 40: coefficienti di correlazione (Spearman) significativi tra il contenuto nel suolo (totale ed estrazioni) e nelle radici di grano.

In generale la capacità delle estrazioni in CaCl_2 e in ammonio-EDTA di rappresentare la quantità di elemento effettivamente biodisponibile per le colture oggetto di studio, e quindi assorbita dall'apparato radicale e traslocata alle parti aeree è scarsa, anche se leggermente migliore nel caso del grano, soprattutto per quanto riguarda la quantità di elemento assorbito dalle radici.

6.2.3. Relazione tra contenuti di elementi nelle radici e caratteri del suolo

Al fine di verificare l'influenza dei caratteri del terreno sull'assorbimento degli elementi a livello radicale sono stati calcolati i coefficienti di correlazione (Spearman, valori significativi per $p>0.05$) tra i parametri del suolo (pH, carbonati, CSC, CO, tessitura) e il contenuto di elementi nelle radici. I risultati completi sono riportati in appendice 9. Tra le correlazioni significative presenti, quelle con coefficienti più elevati sono quella tra il pH nel suolo e il piombo nelle radici sia di grano ($\rho_s=0.63$), sia di mais ($\rho_s=0.62$), nonostante il Pb sia solitamente più mobile a pH più bassi. Una possibile spiegazione potrebbe risiedere nel fatto che a pH più elevati il Pb viene legato maggiormente dalla sostanza organica, che sembrerebbe renderlo più facilmente assorbibile dalle piante (Kabata-Pendias, 2011). Un'altra possibile spiegazione, che potrebbe essere valida anche per le correlazioni positive trovate con il pH anche per altri elementi (che solitamente sono più mobili a pH acido, come ad esempio Al e V) è che essi, più che essere influenzati dal pH, siano presenti in forma più biodisponibile se associati ai carbonati (pH più basico) piuttosto che ai basalti (pH intorno alla neutralità). L'influenza del pH è particolarmente difficile da valutare a causa del limitato intervallo di variazione nell'area di studio (7.2-8.2), i cui suoli sono sostanzialmente tutti neutri o sub-alcalini. Altri elementi che vengono assorbiti più facilmente a pH più elevati sono Ca, Mg, S e Zn, che hanno effettivamente maggiore mobilità a pH non acidi. Anche le correlazioni trovate tra i dati delle frazioni granulometriche e il contenuto degli elementi nelle radici potrebbero essere dovute, più che alla tessitura in sé, al fatto che nell'area di studio una granulometria più grossolana è associata alla componente calcarea, mentre quella più fine alla componente basaltica, come emerso nel corso dell'analisi statistica dei risultati relativi ai campioni di suolo. La capacità di scambio non mostra correlazioni elevate con il

contenuto di elementi nelle radici (si ha solo CSC - P radici mais $\rho_s = 0.45$; CSC - Pb radici mais $\rho_s = 0.46$). L'unica correlazione significativa con il carbonio organico è quella del potassio, ma con valori contrastanti, essa è infatti negativa per il mais ($\rho_s = -0.49$) e positiva per il grano ($\rho_s = 0.48$).

In generale si può dire che, nell'area di studio, non è individuabile in modo chiaro il ruolo dei caratteri del suolo nel determinare l'effettiva disponibilità degli elementi per le piante, sia per la natura stessa dell'area, sia per i diversi risultati ottenuti per le due specie vegetali.

6.2.4. Confronto tra grano e mais

Per determinare se grano e mais assorbono diversamente gli elementi dal suolo è stato utilizzato il test non parametrico di Kruskal-Wallis, in modo da valutare se il contenuto di ciascun elemento sia lo stesso in parti analoghe delle due specie vegetali. Il confronto tra i semi di grano e i semi di mais ha evidenziato che essi hanno un contenuto significativamente diverso ($p < 0.05$) di Ca, Cu, Fe, K, Mn, P, S e Zn, mentre hanno un contenuto non significativamente diverso di Al, Cr, Mg, Ni, Pb, e V. I boxplot del contenuto di alcuni elementi nei semi (con relativi risultati del test di Kruskal-Wallis) sono riportati in fig.40 (Cr, Ni, V) e 41 (Cu). I risultati ottenuti per tutte le parti confrontabili delle due piante sono riportati in tabella 41.

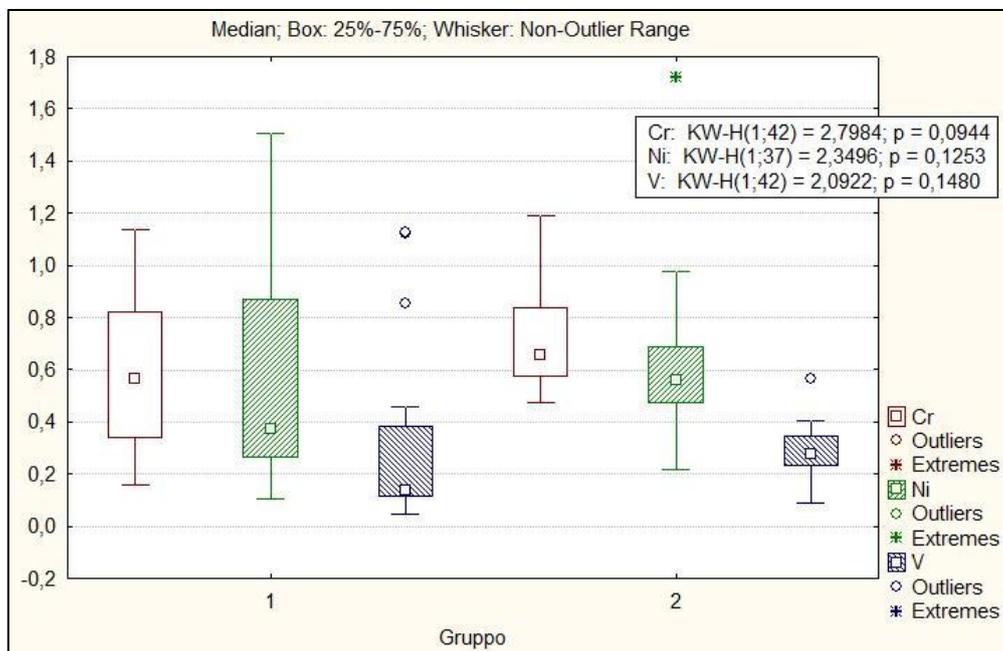


Figura 40: Rappresentazione con box-plot e risultato del test di Kruskal-Wallis, variabili:Cr, Ni, V. Gruppi: 1=semi grano, 2=semi mais.

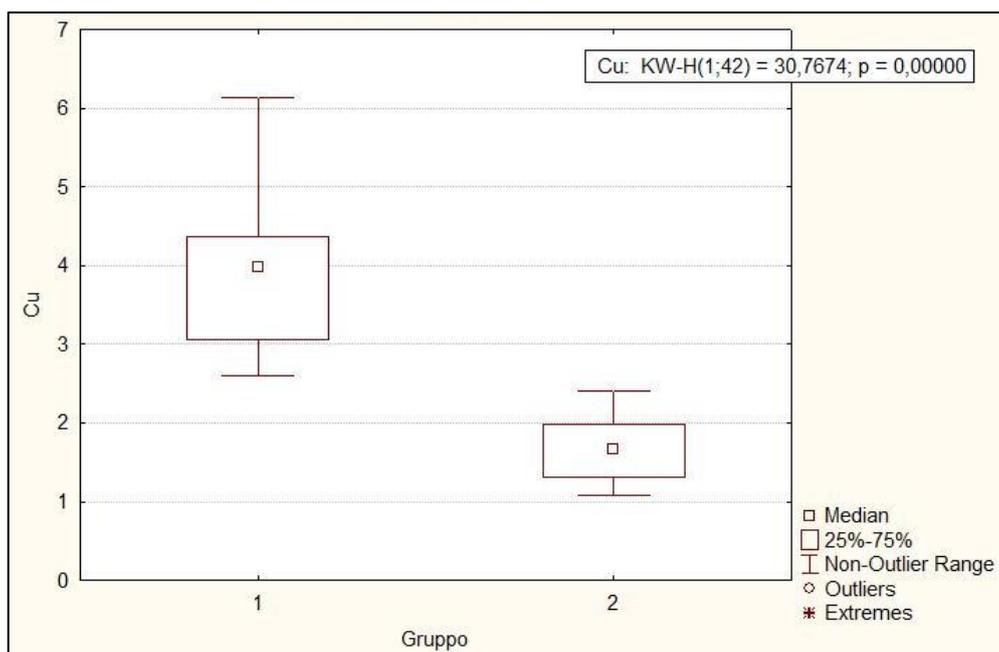


Figura 41: Rappresentazione con box-plot e risultato del test di Kruskal-Wallis, variabile: Cu. Gruppi: 1=semi grano, 2=semi mais.

elemento	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
Semi	=	≠	n.d.	=	≠	≠	≠	=	≠	=	≠	=	≠	=	≠
Fusto	≠	=	≠	≠	=	≠	=	=	≠	≠	=	=	≠	≠	≠
Radici	≠	=	=	=	≠	≠	=	=	≠	=	≠	≠	≠	≠	=

Tabella 41: Risultato del test di Kruskal-Wallis, confronto tra grano e mais. “≠”= concentrazioni in grano e mais significativamente diverse ($p < 0.05$); “=”= concentrazioni in grano e mais non significativamente diverse; n.d.= non disponibile.

Il fatto che grano e mais non presentino elementi con concentrazioni simili in tutte le parti della pianta (tranne che nel caso del magnesio), fa pensare che queste due specie vegetali, pur essendo entrambe cereali, abbiano capacità di assorbimento e traslocazione degli elementi e tendenza ad accumularli nelle varie parti della pianta differenti, probabilmente, nel caso dei nutrienti, anche a causa dell’esistenza di richieste nutrizionali diverse. Inoltre, nonostante l’uptake attraverso le radici possa non essere lo stesso, in alcuni casi la concentrazione nei semi è simile (Al, Pb, V) e questo potrebbe indicare l’esistenza di un effetto barriera delle radici, che impediscono il trasporto di un elemento oltre una certa soglia.

Quanto trovato in questo lavoro conferma la necessità, quando si parla di accumulo degli elementi nelle piante, di compiere valutazioni separate per ciascuna specie, visto che non è possibile estendere automaticamente i risultati dall’una all’altra.

6.2.5. Foglie di mais: valutazione dell'assorbimento durante la crescita e della deposizione atmosferica

Confrontando i contenuti degli elementi nelle foglie adulte e nelle foglie giovani di mais è possibile ipotizzare in quale fase della crescita essi vengano assorbiti dal suolo e trasferiti alle foglie. In figura 42 si può vedere il grafico che riporta il valore del rapporto tra il contenuto dell'elemento nelle foglie di mais giovane e nelle foglie di mai adulto (valori medi). L'esistenza di una differenza significativa nei livelli di ciascun elemento nelle due serie di campioni è stata verificata utilizzando il test di Kruskal-Wallis ($p < 0.05$). Un valore >1 indica che l'assorbimento dell'elemento avviene con maggiore intensità nel primo periodo di crescita, e questo si verifica per i nutrienti maggiori (K, P e S), per Cu, per Mn e per Cd, che probabilmente risulta più biodisponibile per le giovani piante di mais in crescita rispetto alle piante adulte. Se il valore del rapporto risulta ≈ 1 l'*uptake* dell'elemento avviene in modo circa proporzionale alla crescita della pianta, questo si verifica, nel caso del mais, per i nutrienti Mg e Zn e anche per Cr e Ni. Se il valore del rapporto, invece, è < 1 l'assorbimento dell'elemento è avvenuto principalmente non nella prima fase di crescita, ma successivamente (anche se, senza la possibilità di analizzare più campioni nel tempo, non è possibile dire esattamente quando), come nel caso in particolare di Al e Pb, che non sono nutrienti. È possibile che questo sia dovuto anche all'assorbimento fogliare, probabilmente più importante nelle foglie adulte, che sono state esposte alla deposizione atmosferica per più tempo, rispetto alle foglie giovani. Il valore relativo al vanadio non è stato riportato, visto che i dati del suo contenuto nelle foglie giovani sono disponibili solo per un ridotto numero di campioni, ma esso tende a comportarsi come Al e Pb.

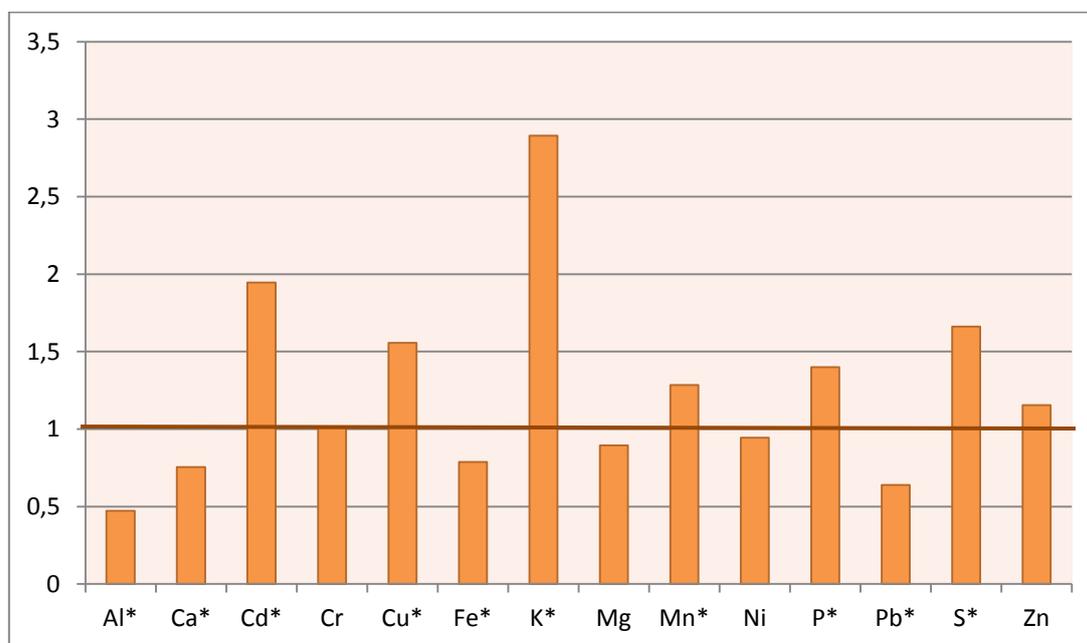


Figura 42: rapporto tra il contenuto di elementi nelle foglie giovani/foglie adulte di mais. *= mediane dei valori nelle foglie giovani e adulte significativamente diverse ($p < 0.05$).

Analizzando separatamente foglie lavate e non lavate provenienti dallo stesso sito è possibile valutare l'importanza di eventuali fenomeni di deposizione atmosferica. Essendo questa valutazione basata su un tempo relativamente breve (circa 1 mese), è possibile stabilire quali contaminati siano di derivazione atmosferica in maniera più precisa rispetto alla valutazione dell'arricchimento superficiale del suolo. Il segnale derivante dall'effetto di una deposizione atmosferica su un tempo così breve sarebbe infatti coperto dall'effetto matrice del suolo. In questo modo è inoltre possibile discriminare i siti in cui la deposizione atmosferica è più importante. Nel nostro caso si fa riferimento solamente al periodo tra la germinazione del mais e fine maggio-inizio giugno, quindi eventuali fenomeni che possono avvenire in altri periodi non vengono presi in considerazione. I valori ottenuti calcolando il rapporto di ciascun elemento nei campioni di foglie non lavate/foglie lavate sono riportati in tabella 42. L'esistenza di una differenza significativa tra i due gruppi di campioni è stata calcolata per ciascun elemento applicando un test di Kruskal-Wallis ($p < 0.05$). Gli elementi che presentano mediane significativamente diverse (considerando i campioni prelevati sull'intera area di studio) sono: Al, Cu, Fe, Mn, Ni e S. Gli elementi che invece mostrano una componente di deposizione sulla superficie fogliare importante a livello locale sono soprattutto Al, Fe, Ni, Pb e V.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
A1	0.5	0.9	0.8	1.0	1.0	1.0	0.8	1.1	1.0	1.1	1.0	0.0	1.0	1.0	n.d.
A2	1.7	1.0	0.8	0.8	1.0	1.0	1.3	0.9	1.0	0.9	1.0	1.1	1.0	1.2	n.d.
A3	0.6	0.7	1.2	0.5	0.9	0.6	1.1	0.9	0.9	0.7	1.0	0.5	0.9	0.8	n.d.
A4	2.9	1.4	0.9	1.6	1.6	1.5	0.9	1.1	1.6	1.7	1.3	1.5	1.6	1.2	n.d.
A5	1.1	0.8	0.7	0.8	0.9	1.0	0.9	1.1	1.0	0.9	0.9	0.0	1.1	1.3	n.d.
A6	1.4	1.4	1.0	1.4	1.4	1.2	1.0	1.3	1.3	1.5	0.9	0.9	1.2	1.0	n.d.
A7	0.9	0.9	1.3	1.0	0.9	0.8	0.9	1.1	1.0	1.1	0.9	0.6	0.9	0.8	n.d.
A8	2.5	1.1	1.1	1.4	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1	1.4	1.1	2.6	1.0	0.9	n.d.
A9	0.4	1.4	0.9	0.9	1.4	1.0	1.1	1.0	1.4	1.2	1.2	0.1	1.3	0.9	0.7
A10	5.7	1.5	1.2	1.5	2.0	1.5	0.9	1.3	1.9	1.7	1.0	n.d.	1.6	1.1	n.d.
A11	9.1	1.0	1.0	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	0.9	1.2	1.1	n.d.	1.1	1.2	n.d.
A12	8.3	0.8	0.7	0.5	1.0	1.3	0.9	0.8	0.9	0.7	0.9	10.4	1.0	1.1	n.d.
A13	4.3	1.4	1.2	0.9	1.3	1.6	1.0	1.2	1.6	1.1	1.2	2.7	1.3	1.4	n.d.
A14	3.2	1.1	0.8	1.2	1.3	1.8	0.9	1.0	1.0	1.3	1.0	2.4	1.3	1.2	n.d.
A15	2.0	0.8	1.0	1.2	0.9	1.2	1.2	0.8	1.0	1.4	1.0	1.5	0.9	1.0	10.7
A16	2.1	1.5	1.2	1.7	1.2	1.4	1.2	1.4	1.2	1.7	1.1	1.6	1.0	0.9	7.3
A17	6.2	0.9	0.9	1.9	1.0	1.7	0.9	1.0	0.9	1.6	0.9	n.d.	0.9	1.0	n.d.
A18	8.5	1.2	1.7	2.7	2.0	2.3	1.2	1.3	1.4	2.4	1.0	10.2	1.2	1.7	13.8
A19	0.5	0.9	0.9	0.7	1.2	0.9	1.0	1.0	1.0	0.8	1.1	0.0	1.0	1.0	0.4
A20	1.2	1.2	1.3	1.3	1.2	2.8	1.1	1.2	1.2	1.3	1.1	0.0	1.1	1.1	0.6
A21	0.7	1.0	1.1	0.9	1.2	1.1	0.9	0.9	1.2	0.9	0.9	0.2	1.0	0.7	0.4
media	3.0	1.1	1.0	1.2	1.2	1.3	1.0	1.1	1.2	1.3	1.0	2.0	1.1	1.1	4.8

Tabella 42: Rapporto tra il contenuto di elementi in foglie non lavate/foglie lavate.

Per individuare quali siano i siti maggiormente influenzati dalla deposizione atmosferica il valore medio del rapporto calcolato per tutti gli elementi sito per sito è stato plottato sulla mappa dell'area di studio. Per facilitare la visualizzazione è stato creato un piano dall'interpolazione dei punti (fig.43). Come metodo di interpolazione è stato usato l'IDW (*Inverse Distance Weighting*), un interpolatore esatto che non ha particolari requisiti per essere applicato e che può essere utile per un primo esame spaziale dei dati. Come si può vedere dalla mappa ottenuta (fig. 43), le aree di territorio che hanno un maggior livello di deposizione di inquinanti sulla superficie delle foglie sono quelle situate in prossimità delle zone industriali di Montecchio Maggiore e, secondariamente, di Montebello Vicentino e Zermeghedo. Queste aree sono anche quelle che presentano le concentrazioni più elevate di Pb nel suolo, che quindi si può supporre essere per la maggior parte di derivazione industriale, anche vista l'alta percentuale di Pb estraibile (appendice 3) rispetto al totale, che potrebbe indicare un'origine prevalentemente antropica.

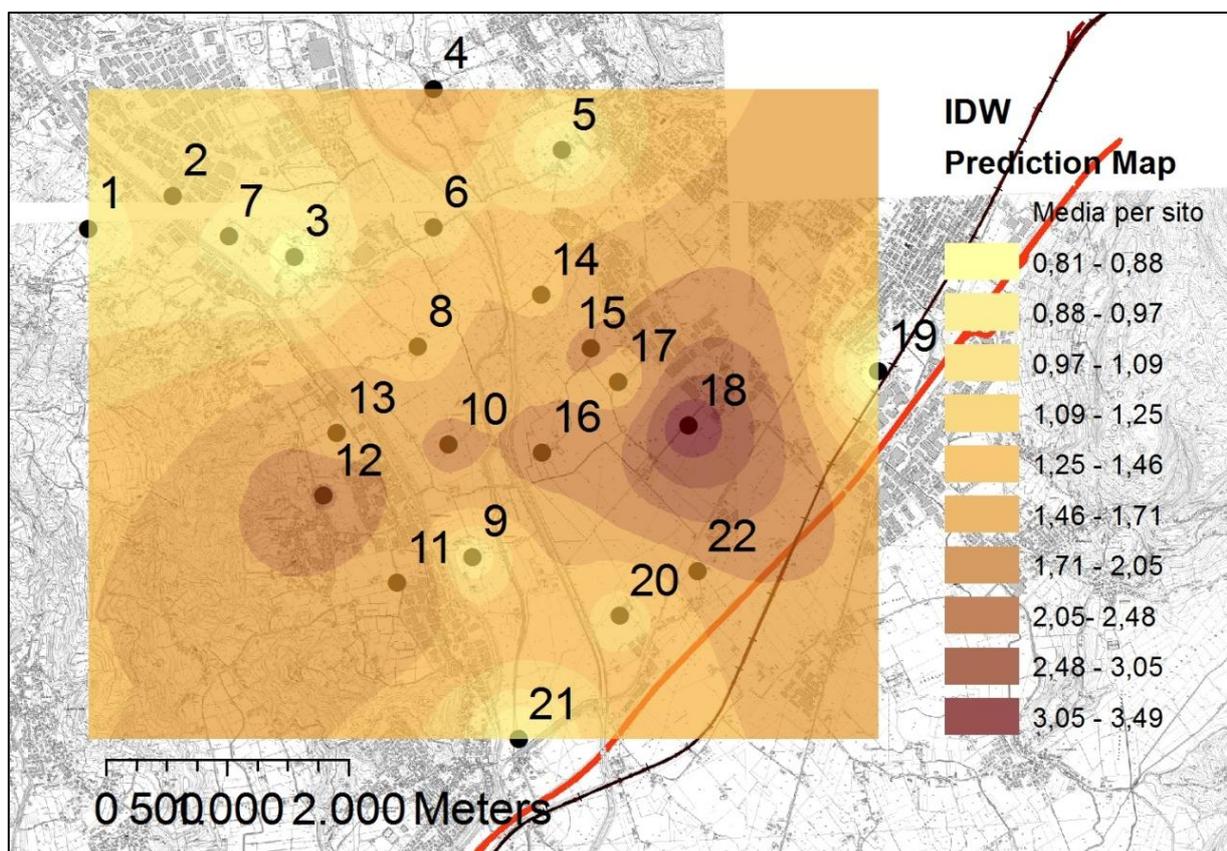


Figura 43: Rappresentazione (interpolazione con il metodo IDW) delle medie sito per sito dei rapporti del contenuto di elementi nelle foglie non lavate/lavate.

6.2.6. Stima dell'assunzione di Cr da parte dell'uomo tramite il consumo di cereali

Nonostante i bassi valori di BAC e TF del cromo, che quindi è scarsamente biodisponibile per le piante, la sua concentrazione nei semi di grano e di mais è significativamente maggiore rispetto a quella trovata in aree con livelli di Cr nel suolo più bassi. Questo è dovuto, probabilmente, alla presenza in quantità abbastanza elevate di questo elemento nei suoli e al fatto che esso in parte non sia di derivazione naturale ma antropica, e che quindi una sua frazione, seppur minima, sia più biodisponibile rispetto a quella proveniente dal substrato geologico. In base a queste considerazioni, si è deciso di cercare di fare una stima dell'ingestione di Cr derivante dal consumo di cereali provenienti dall'area di studio e di confrontarla con l'assunzione giornaliera consigliata.

È difficile trovare in letteratura un riferimento univoco alla dose giornaliera consigliata di Cr a causa, principalmente, della mancanza di dati tossicologici adeguati a permettere di stabilire un limite massimo tollerabile (*Tolerable Upper Intake Level*). La situazione è complicata dal fatto che la forma Cr(III) è essenziale per l'uomo ed è in genere poco tossica, mentre la forma Cr(VI) è nociva per gli organismi viventi. In letteratura è possibile trovare diversi livelli di Cr ritenuti adeguati (sufficienti) e valori medi giornalieri per le diete in vari paesi. Ad esempio, la quantità ingerita attraverso gli alimenti in Italia è stimata in 198 µg al giorno, con valori in altri paesi europei che variano tra i 132 µg dell'Olanda e i 206 µg della Grecia (Santoprete, 1997). La dose normale giornaliera di Cr assunta per via orale viene indicata in Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) e in Mordenti e Piva (1997) come 50-200 µg di Cr(III), valore raccomandato dal *National Research Council* degli Stati Uniti per gli adulti; Mordenti e Piva (1997) riportano che, nel caso degli abitanti degli Stati Uniti, la dose media giornaliera di Cr legata alla dieta è stimata in 25 µg, valore che rientra nell'intervallo di carenza. Il *Committee on Medical Aspects and Food Policy* britannico, invece, individua come sicuro e adeguato un *intake* sopra i 25 µg g⁻¹ per gli adulti, e tra 0.1 e 1 µg Cr(III) kg⁻¹ di peso corporeo al giorno per bambini e adolescenti, ma non esprime un limite superiore tollerabile per gli adulti (EA, 2002). L'USEPA propone una soglia di sicurezza per l'esposizione orale di 3 µg per kg di peso corporeo al giorno per il Cr (VI) e di 1500 µg per kg di peso corporeo al giorno per il Cr(III), anche se quest'ultima soglia viene detta avere "un basso livello di confidenza" (EA, 2002). Le società per la nutrizione di Germania, Austria e Svizzera hanno stabilito che il *range* adeguato per gli adulti varia tra 30 e 100 µg al giorno (EC, 2003), ma anche in questo caso non viene indicato un livello massimo ammissibile. In una pubblicazione della Commissione Europea (EC, 2003), viene evidenziato come non sia possibile, al momento, definire un livello massimo tollerabile per il Cr, a causa della carenza di dati specifici di tossicità sull'uomo. Alla stessa conclusione arriva anche il Gruppo Esperto sulle Vitamine e i Minerali britannico, che però sostiene anche che una dose di Cr(III) di 0.15 mg per kg di peso corporeo al giorno (circa 10 mg a persona) non dovrebbe avere effetti negativi sulla salute (EC, 2003).

Nonostante non siano disponibili limiti certi per definire il livello massimo tollerabile di Cr, si è comunque deciso di stimare un possibile livello di assunzione derivante dal consumo di cereali coltivati nell'area di studio. Si è scelto di utilizzare il contenuto di Cr più elevato tra quelli trovati per i semi di grano, per avere un'idea di cosa succederebbe nel "caso peggiore". Ad esempio, se si consumassero 150 g di pasta e 150 g di pane al giorno (semplificando, pane e pasta vengono considerati come se fossero le uniche fonti di cereali nella giornata e si assume che grano tenero e grano duro siano equivalenti), preparati con farina integrale di grano con contenuto di Cr di 1.14 mg kg^{-1} , (come nell'area di studio al sito A3) e stimando il contenuto di umidità di questi alimenti in 12.5% per la pasta (umidità massima per la pasta secca consentita dal D.P.R. 187/2001) e in circa il 30% per il pane, si avrebbe un'assunzione giornaliera di Cr di circa 270 μg . Essa è superiore, anche considerando i soli cereali, rispetto a quella media italiana giornaliera, ma rimane largamente al di sotto dei limiti consigliati da USEPA (1.5 mg kg^{-1} di peso corporeo) e anche a quelli proposti dal Gruppo Esperto sulle Vitamine e i Minerali britannico (10 mg al giorno), supponendo che tutto il Cr sia presente nei cereali come Cr(III). È importante ricordare che questi dati sono parziali, e non riflettono l'assunzione giornaliera derivante da tutta la dieta; d'altra parte è improbabile che i livelli totali superino quelli considerati sicuri visti in precedenza, non sembrano quindi esserci rischi particolari collegati all'assunzione di Cr negli alimenti da parte della popolazione adulta. La valutazione andrebbe approfondita nel caso dei bambini, che potrebbero manifestare effetti negativi anche per quantitativi inferiori, e dei lavoratori esposti a Cr anche da altre fonti, come gli addetti del settore conciario e di quello agricolo (è possibile l'inalazione e l'ingestione di particelle di suolo con contenuto elevato di Cr durante la lavorazione dei terreni). Oltre a questo andrebbe valutato l'apporto di Cr alla dieta dovuto al consumo di prodotti coltivati negli orti della zona, che potrebbero avere concentrazioni più alte del normale.

Per valutare la presenza di livelli eccessivi di Cr nell'alimentazione dei bovini nel caso le piante intere di mais venissero utilizzate per produrre mangimi, si è confrontato il contenuto di Cr nelle foglie e nei fusti con il contenuto in prodotti usati comunemente nell'alimentazione del bestiame. Un insilato di mais prodotto con le piante dell'area di studio conterrebbe probabilmente concentrazioni di Cr più elevate di quelle normali in questo tipo di alimento per bestiame (1.4 mg kg^{-1} , in Mordenti e Piva, 1997), ma comunque compatibili con quelle solitamente presenti in altri mangimi vegetali (*range* 1.2-10 mg kg^{-1}) (Amlinger *et al.*, 2004; Mordenti e Piva, 1997) e quindi il contenuto finale nei prodotti destinati al consumo umano non dovrebbe discostarsi da quello abituale.

Cap. 7: Conclusioni

7.1. Contaminazione dei suoli

Dalle analisi sui suoli dell'area di studio è emersa la presenza di una moderata e diffusa contaminazione da Cr, Ni, V; molti campioni, sia in superficie, sia in profondità, mostrano valori di concentrazione totale di questi metalli superiori ai limiti di legge fissati per le aree a verde pubblico, privato e residenziale nel D.L.152/2006, che vengono utilizzati come valori guida anche per i terreni agricoli, in mancanza di una legislazione specifica. Anche il rame supera in alcuni casi i valori di legge, ma la contaminazione da parte di questo metallo è circoscritta ad alcune aree piuttosto che diffusa sul territorio. Nessuno dei campioni esaminati presenta concentrazioni superiori ai limiti di legge meno restrittivi indicati per le aree industriali e commerciali. Una contaminazione da Cr era già stata rilevata per altri siti all'interno del distretto conciario e questo, insieme alla presenza massiccia dell'attività di lavorazione delle pelli sul territorio, poteva far prevedere che valori elevati di Cr sarebbero stati trovati anche nell'area di studio, come confermato nel corso di questo lavoro; il rilevamento condotto, inoltre, ha in parte colmato la lacuna dovuta all'assenza di informazioni relative agli altri elementi in tracce potenzialmente tossici nell'area di studio.

Una valutazione dell'importanza delle diverse fonti di elementi potenzialmente tossici si è rivelata particolarmente difficile, a causa dell'azione combinata di sorgenti naturali (substrato basaltico) e antropiche (industria, viabilità, pratiche agricole), creando un quadro in cui è complesso discriminare quale proporzione di un elemento nel suolo sia di origine naturale e quale no. Fare riferimento ai soli limiti di legge in questo senso non aiuta, perché, come nel nostro caso, gli elevati livelli di metalli trovati possono essere in parte dovuti alla presenza di un substrato geologico ricco di questi elementi, mentre, al contrario, elementi che presentano concentrazioni inferiori ai limiti di legge possono avere origine antropica. Per agevolare la valutazione si è ricorsi a varie tecniche normalmente utilizzate in questo campo, che possono, ciascuna, portare informazioni utili, anche se non risolutive se prese singolarmente, per permettere di creare un quadro più completo e stimare lo stato di contaminazione dei suoli in aree sottoposte all'azione di sorgenti multiple. Si sono così applicati diversi indici per valutare la contaminazione del suolo, si è ricorsi alla rappresentazione su mappe delle concentrazioni degli elementi, in modo da valutarne la distribuzione in relazione alla geologia e alle fonti localizzate di inquinanti, si è utilizzata l'analisi statistica multivariata e non (correlazione, analisi fattoriale, *cluster analysis*), si sono realizzate estrazioni con singoli estraenti e si è valutato anche il livello di deposizione atmosferica sulla superficie fogliare delle piante.

L'applicazione dell'indice di arricchimento superficiale (TEF) ha evidenziato la presenza di un arricchimento nei primi centimetri di suolo di Cd, Cu, Pb e S, facendo supporre per questi elementi un'origine antropica. L'indice presenta alcune limitazioni, in particolare per i terreni agricoli, a causa dei ripetuti rimescolamenti che creano un disturbo nel profilo di suolo; esso può portare a risultati dubbi anche nel caso in cui i

contaminanti siano presenti in forme mobili. In assenza di dati relativi a profondità maggiori (80-100 cm), quindi, si è ritenuto questo indice indicativo in particolare della presenza di contaminazioni relativamente recenti, per cui la migrazione degli elementi e il rimescolamento del suolo non abbiano ancora agito in modo decisivo.

L'applicazione dell'indice di arricchimento geochimico (I_{geo}) ha permesso il confronto tra le concentrazioni determinate in questo studio e valori di *background* pedo-geochimico riportate in letteratura (ARPAV, 2011): gli elementi più arricchiti rispetto al background sono risultati essere Cr e Cu. Una delle principali limitazioni nell'applicazione di questo tipo di indice è costituita dalla reperibilità di valori di *background* adeguati rispetto allo scopo dello studio e ritenuti affidabili, valori che molto spesso, nel campo della scienza del suolo, mancano.

L'applicazione dell'indice di carico inquinante, che permette di valutare l'azione combinata di più metalli pesanti, ha permesso di evidenziare uno stato di moderata contaminazione diffuso su tutta l'area, anche se l'applicazione di quest'indice presenta alcune limitazioni, dovute in particolare al fatto che esso varia molto in base agli elementi che si decide di includere o di escludere.

In generale, gli indici applicati permettono di facilitare la valutazione dello stato di inquinamento di un suolo e forniscono informazioni utili ma non conclusive, dato che presentano, come sottolineato in precedenza, alcune limitazioni; essi vanno quindi affiancati ad altre elaborazioni dei dati e alla conoscenza del territorio.

La rappresentazione su mappe dei dati di concentrazione di metalli pesanti ha permesso di individuare una zona contaminata da Cr (con origine in parte antropica) soprattutto a valle dell'area industriale di Arzignano e lungo i corsi d'acqua che la attraversano. La situazione in questo caso è complicata soprattutto dal fatto che l'influenza del substrato basaltico più ricco di Cr e quella dell'attività conciararia insistono circa sulla stessa area, e quindi è difficile discriminare il ruolo dell'una e dell'altra, anche se può essere utile il confronto con la distribuzione di elementi giudicati essere di origine prevalentemente naturale (come in questo caso Ni) e con le frazioni estraibili. Anche Cu, Pb e Cd mostrano alcuni punti con concentrazioni elevate, anche se, nel caso di Cd e Pb non vengono mai superati i limiti di legge; la loro distribuzione, che non è collegata né al substrato (tranne che per Cd, per cui è possibile anche una moderata influenza del substrato geologico di natura calcarea) né all'attività conciararia, fa pensare che siano legati alle pratiche agricole (in particolare nel caso del rame, per il suo utilizzo in viticoltura e del cadmio, presente come impurità nei fertilizzanti) e a fonti industriali, con un ruolo determinante della deposizione atmosferica soprattutto nel caso del piombo, come è stato possibile evidenziare anche in base alla valutazione della deposizione fogliare.

L'analisi fattoriale ha permesso di determinare come gli elementi si associno e di distinguere elementi prevalentemente legati al substrato geologico (basaltico e calcareo), alla sostanza organica (come ad esempio il piombo) e slegati dalle matrici "naturali" (soprattutto quelle geologiche), e quindi probabilmente

di origine antropica. In particolare, l'analisi fattoriale ha permesso di evidenziare la possibile origine antropica nei suoli superficiali di Cr (estraibile in EDTA), Ni (estraibile in CaCl₂), Zn, Cu e Cd.

Concludendo, quindi, pur tenendo in considerazione le difficoltà che si incontrano nel discriminare tra le varie fonti di contaminanti quando si considera il comparto suolo, si può dire che: Cr è presente nell'area in quantità relativamente elevate sia a causa delle attività antropiche (soprattutto la lavorazione delle pelli), sia a causa del substrato geologico arricchito in Cr (basalti); Ni e V sono legati principalmente alla natura del substrato geologico, anche se è possibile un arricchimento dovuto alle attività antropiche, che però è trascurabile rispetto alle concentrazioni naturali; Cu è legato principalmente alle attività agricole, in particolar modo alla viticoltura; Zn è per la maggior parte di derivazione naturale, anche se non si può escludere l'influenza delle pratiche agricole; Cd è parzialmente di derivazione antropica (attività industriali e agricole), e in parte dovuto alla presenza del substrato calcareo; Pb è probabilmente legato all'industria e ai trasporti, per questo elemento è importante la deposizione atmosferica.

Gli strumenti utilizzati si sono quindi dimostrati adeguati a discriminare, se pur non con assoluta certezza, tra elementi con origine prevalentemente antropica oppure naturale; la stima dell'importanza delle diverse fonti per ciascun elemento potrebbe essere migliorata, ad esempio, dalla conoscenza delle concentrazioni nel suolo a profondità maggiore, da informazioni più dettagliate sulla composizione del substrato geologico e da maggiori dati relativi alla speciazione degli elementi.

Per quanto riguarda i parametri microbiologici del suolo (attività enzimatiche, DNA microbico) essi, in questo caso, non sembrano utilizzabili come indicatori di uno stato di contaminazione del terreno, non mostrando nessuna correlazione con il livello di inquinamento nei suoli, né se si considerano le concentrazioni totali, né se si considerano le frazioni estraibili, forse per un adattamento della comunità microbica ai livelli di metalli nel suolo.

7.2. Trasferimento di elementi in tracce alle piante

Per valutare il trasferimento suolo-radici e radici-parte aerea degli elementi in *Triticum aestivum* e *Zea mays* sono stati utilizzati il coefficiente di assorbimento biologico (BAC) e il fattore di traslocazione (TF). Gli elementi che vengono più facilmente trasportati all'interno della pianta e traslocati ai semi sono i nutrienti maggiori (K, P, S) e Zn, mentre Cu viene trasportato ai semi facilmente nel grano e meno nel mais. Tra gli elementi non nutrienti, Cd e Pb sono traslocati in modo relativamente semplice alle parti aeree (Cd solo nel caso del grano), il primo a causa della sua mobilità sia nel suolo, sia all'interno della pianta, il secondo probabilmente a causa dell'origine prevalentemente antropica, del legame con la sostanza organica (che potrebbe renderlo più disponibile) e dell'assorbimento diretto del piombo depositato sulle foglie (deposizione atmosferica). Alluminio, Cr e Ni sono scarsamente assorbiti dal substrato e traslocati

all'interno delle piante, così come anche Ca e Fe. La difficoltà di assorbimento del ferro può essere legata alla presenza di carbonati e di un pH relativamente elevato, che ne limitano la mobilità.

In generale, le concentrazioni di elementi potenzialmente tossici all'interno dei semi di grano e mais sembrano rientrare all'interno dei *range* normali per queste specie vegetali (anche se per alcuni elementi, come ad esempio Al e V, i dati di confronto disponibili in letteratura sono abbastanza scarsi), tranne che nel caso del cromo, che presenta livelli significativamente più alti rispetto alle piante cresciute su suoli non inquinati, nonostante, in generale, esso sia poco mobile. Questo può essere dovuto alle elevate concentrazioni nel terreno e al fatto che esse siano almeno parzialmente di origine antropica; gli elementi potenzialmente tossici immessi nell'ambiente a causa delle attività umane, infatti, sono in genere più mobili rispetto a quelli di derivazione geologica.

Al contrario dei semi, le foglie di mais presentano una certa tendenza ad accumulare elementi al loro interno, con concentrazioni di Cr più alte rispetto sia ai valori di riferimento, sia a quelli considerati accettabili nelle colture agrarie.

La concentrazione degli elementi nelle parti aeree di grano e mais non è correlata linearmente né con il contenuto totale dell'elemento nel suolo né con le sue frazioni estraibili. L'assenza di correlazione con l'ammontare totale è molto frequente, visto che la quantità biodisponibile non è legata necessariamente a quella totale; invece, in letteratura viene spesso riportata una relazione tra la quantità estraibile (in particolare in CaCl_2) e l'elemento all'interno delle piante, che però non si manifesta nel nostro caso. Sono presenti più correlazioni significative solamente nel caso delle radici di grano; il trasferimento alle parti aeree di una quantità di elemento non proporzionale a quella assorbita dall'apparato radicale potrebbe indicare l'esistenza di un effetto barriera delle radici, che tendono a trattenere al loro interno alcuni elementi e a trasferirli solo in piccole quantità. Non è stato possibile trovare una correlazione nemmeno tra i caratteri del suolo e l'assorbimento radicale, indicando che, in questo caso, l'influenza dei parametri pedologici sulla biodisponibilità non è chiara.

Effettuando un confronto tra grano e mais è emerso che le due specie vegetali non hanno lo stesso comportamento nell'assorbire e traslocare gli elementi. L'unico elemento che ha concentrazioni significativamente simili in tutte le parti delle due piante considerate è il magnesio. Questo conferma la necessità di valutare ciascuna specie vegetale separatamente, in quanto anche specie vegetali simili potrebbero avere comportamento diverso, al punto che sarebbe necessario prendere in considerazione non solo la specie, ma anche la varietà. In particolare, i risultati ottenuti in una certa area per una certa specie vegetale non sono estendibili, solitamente, ad altre aree e ad altre specie, e questo rende molto complesso il problema della valutazione della contaminazione nei terreni agricoli al fine di stimare il rischio del trasferimento di inquinanti alla catena alimentare e all'uomo.

Nonostante le concentrazioni di Cr siano più elevate della norma nei semi di grano e mais, un confronto della stima dell'assunzione giornaliera di Cr attraverso il consumo di cereali con le dosi giornaliere

raccomandate per questo elemento fa pensare che non vi sia rischio per la salute umana per la popolazione adulta, anche se i dati di tossicità specifici per l'uomo non sono ancora sufficienti a permettere di stabilire un limite tollerabile giornaliero preciso. Ovviamente questo è un risultato parziale, e andrebbero tenuti in considerazione anche gli apporti di Cr derivanti dagli altri alimenti consumati nel corso della giornata, dall'acqua e dall'ingestione diretta di particelle di suolo. La valutazione andrebbe approfondita anche nel caso dei bambini (che subiscono effetti tossici a concentrazioni minori rispetto agli adulti) e ai lavoratori delle concerie e del comparto agricolo, che sono sottoposti a esposizione da più fonti. In particolare, visto l'assorbimento relativamente elevato da parte delle foglie di mais, andrebbero testati i livelli di Cr in prodotti orticoli di cui si consumano le foglie (*e.g.* lattuga, spinaci) o che appartengono a famiglie in cui vi sono diverse specie con elevata tendenza all'accumulo di metalli pesanti, come le brassicacee.

In generale, visto lo scarso rischio sia per la salute umana, sia per il bestiame, derivante dal consumo di grano e mais cresciuto nell'area, queste due colture sembrerebbero adeguate ad essere coltivate anche su terreni moderatamente contaminati. La coltivazione del mais, in particolare, potrebbe portare al vantaggio collaterale di rimuovere una certa quantità di Cr dal terreno (fitoestrazione), visto che questo elemento raggiunge concentrazioni nel fusto e nelle foglie abbastanza alte rispetto al normale e il mais ha biomassa elevata; inoltre questo probabilmente non impedirebbe il suo uso, ad esempio, come mangime, dato che i livelli nelle parti aeree della pianta sembrano non essere così alti da risultare dannosi per il bestiame, per il quale Cr(III) è un elemento essenziale.

Bibliografia

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C., Barberis R. (2002). Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution* 119: 177-193.

Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E., Aceto M., Barberis R. (2006). Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. *Water, Air and Soil Pollution* 137: 315-338.

Abollino O., Malandrino M., Giacomino A., Mentasti E. (2009). Investigation of metal pollution in soils by single and sequential extraction procedures. In: Steinberg R.V. (Ed.) Contaminated soils: Environmental impact, disposal and treatment: 139-180. Nova Science, New York.

Abrahams P.W. (2002). Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment* 291: 1-32.

Adams M.L., Zhao F.J., McGrath S.P., Nicholson F.A., Chambers B.J. (2004). Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties. *Journal of Environmental Quality* 33: 532-541.

Adriano D.C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments – Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, New York. 967 pp.

Alkorta I., Hernández-Allica J., Becerril J.M., Amezaga I., Albizu I., Garbisu C. (2004). Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3: 71-90.

Amlinger F., Pollak M., Favoino E. (2004). Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilisers. Final report - July 2004. ENV.A.2./ETU/2001/0024.

Angelone M., Bini C. (1992). Trace elements concentrations in soils and plants of Western Europe. In: Adriano D.C. (Ed.) Biogeochemistry of trace metals: 19-60. Lewis Publishers. Boca Raton.

ANPA – Unità Normativa Tecnica (2002). I fertilizzanti commerciali – Aspetti normativi e primi risultati sulla caratterizzazione analitica di alcuni prodotti in commercio. Rapporti 3/2001.

Arduino E., Barberis E. (2000). XV. Fosforo. In: Violante P. (Ed.) Metodi di analisi chimica del suolo. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.

Armar-Klemesu M. (2000). Urban agriculture and food security, nutrition and health. In: Bakker N., Dubbeling M., Guendel S., Sabel Koschella U., de Zeeuw H. (Ed.) Growing cities, growing food, urban agriculture on the policy agenda: 99-117. DSE, Feldafing.

Armiraaglio S., Cerabolini B., Gandellini F., Gandini P., Andreis C. (2003). Calcolo informatizzato del bilancio idrico del suolo. *"Natura Bresciana" Annali del Museo Civico di Scienze Naturali di Brescia* 33: 209-216.

ARPAV (2011). Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto – Determinazione dei valori di fondo. Regione del Veneto. 188 pp.

- Baize D., Sterckeman T. (2001). Of the necessity of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *The Science of the Total Environment*, 246: 127-139.
- Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality* 34:49-63.
- Bernard A. (2008). Cadmium & its adverse effects on human health. *Indian Journal of Medical Research* 128: 557-564.
- Bi X., Feng X., Yang Y., Li X., Shin G.P.Y., Li F., Qiu G., Li G., Liu T., Fu Z. (2009). Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize (*Zea mays* L.) impacted by smelting emissions. *Environmental Pollution* 157: 834-839.
- Bini C. (2007). I suoli dalla contaminazione al risanamento. *I georgofili – Quaderni 2007 IX*: 41-62.
- Bini C., Maleci L., Romanin A. (2008). The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 96: 194-202.
- Bini C., Sartori G., Wahsha M., Fontana S. (2011). Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 109: 125-133.
- Boero V. (2000). V. Carbonati e gesso. In: Violante, P. (Ed.) *Metodi di analisi chimica del suolo*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.
- Bose S., Bhattacharyya A.K. (2008). Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. *Chemosphere* 70: 1264-1272.
- Bosellini A., Carraro F., Corsi M., De Vecchi G.P., Gatto G.O., Malaroda R., Sturani C., Ungaro S., Zanettin B. (1967). Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100000 – Foglio 49 Verona. Servizio Geologico d'Italia. 61 pp.
- Borůvka L., Vacek O., Jehlička J. (2005). Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma* 128: 289-300.
- Bourenanne H., Douay F., Sterckeman T., Villeneuve E., Ciesielski H., King D., Baize D. (2010). Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma* 157: 165-174.
- Bradl H.B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 1-18.
- Bradl H.B. (2005). *Heavy metals in the environment*. Elsevier, London, 269 pp.
- Cappuyns V., Swennen R. (2007). Classification of alluvial soils according to their potential environmental risk: a case study for Belgian catchments. *Journal of Environmental Monitoring* 9: 319-328.
- Carta Geologica d'Italia, foglio 49 – Verona (1968). Servizio Geologico d'Italia, Organo Cartografico dello Stato.

- Chaudri A., McGrath S., Gibbs P., Chambers B., Carlton-Smith C., Godley A., Bacon J., Campbell C., Aitken M. (2007). Cadmium availability to wheat grain in soils treated with sewage sludge or metal salts. *Chemosphere* 66: 1415-1423.
- Chen J. (2007). Rapid urbanization in China: a real challenge to soil protection and food security. *Catena* 69: 1-15.
- Chesworth W. (2008). Encyclopedia of soil science. Springer, Dordrecht. 902 pp.
- Chojnacka K., Chojnacki A., Górecka H., Górecki H. (2005). Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment* 337: 175 – 182.
- Colangelo E.P., Guerinot M.L. (2006). Put the metal to the petal: metal uptake and transport throughout plants. *Current Opinion in Plant Biology* 9: 322-330.
- Cui Y.J., Zhu Y.G., Zhai R.H., Chen D.Y., Huang Y.Z., Qiu Y., Liang J.Z. (2004). Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environment International* 30: 785-791.
- Decreto del Presidente della Repubblica 187/2001. Gazzetta Ufficiale n.117 del 22/05/2001.
- Decreto Legislativo 152/2006 Gazzetta Ufficiale n.88 del 14/04/2006 – S.O. n.96.
- Decreto Ministeriale 471/1999 Gazzetta Ufficiale n.293 del 15/12/1999 – S.O. n.218.
- De Lazzari A., Rampazzo G., Pavoni B. (2004). Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 59: 429-440.
- De Mora A.P., Ortega-Calvo J., Cabrera F., Madejón E. (2005). Changes in enzyme activities and microbial biomass after “in situ” remediation of a heavy metal-contaminated soil. *Applied Soil Ecology* 28: 125-137.
- Dong X., Li C., Li J., Wang J., Liu S., Ye B. (2010). A novel approach for soil contamination assessment from heavy metal pollution: a linkage between discharge and absorption. *Journal of Hazardous Materials* 175: 1022-1030.
- Duffus J.H. (2002). “Heavy metals” – a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 74:793-807.
- EA – Environment Agency, Department for Environment, Food and Rural Affairs, UK Government (2002). Contaminants in soil: collation of toxicological data and intake values for humans. Chromium.
- EC – European Commission (2001). Commission Regulation 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuff. *Official Journal of European Communities Legislation* 77: 1-13.
- EC – European Commission, Scientific Committee on Food (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of trivalent chromium.
- EC – European Commission (2012). Report from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee of the Regions – The implementation of the Soil Thematic Strategy and ongoing activities.
- Fabietti G., Biasioli M., Barberis R., Ajmone-Marsan F. (2010). Soil contamination by organic and inorganic pollutants at the regional scale: the case of Piedemont, Italy. *Journal of Soils and Sediments* 10: 290-300.

Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114: 313-324.

FAO – Food and Agriculture Organization (2006). Food security. *Policy Brief* 2: 1-4.

Ferrarini A. (2012). Salute del suolo, cambiamenti climatici e gestione sostenibile dell'agroecosistema. Sviluppo e applicazione di un *Soil Health Index (SHI)* alla produzione orticola biologica e convenzionale dell'entroterra veneziano. Tesi di laurea magistrale, corso di laurea in Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia.

Figliolia A., Indiati R., Biondi F.A., Di Dio C. (2000). X. Metalli alcalini ed alcalino terrosi. In: Violante P. (Ed.) *Metodi di analisi chimica del suolo*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.

Finster M.E., Gray K.A., Binns H.J. (2004). Lead levels of edibles grown in contaminated residential soils: a field survey. *Science of the Total Environment* 320: 245-257.

Fontana S., Wahsha M., Bini C. (2010). Preliminary observations on heavy metal contamination in soils and plants of an abandoned mine in Imperina Valley (Italy). *Agrochimica* LIV: 218-231.

Foresti G., Trenti S., De Michele C., Bocchioli G. (2006). Studi sui distretti industriali – Il distretto della concia di Arzignano. Servizio Studi e Ricerche Banca Intesa. 75 pp.

Fornasier F., Margon A. (2007). Bovine serum albumin and Triton X-100 greatly increase phosphomonoesterases and arylsulphatase extraction yield from soil. *Soil Biology and Biochemistry* 39: 2682-2684.

Gabbrielli R., Galardi F. (2004). I metalli pesanti negli organismi vegetali. In: Zerbi G., Marchiol L. (Ed.) *Fitoestrazione di metalli pesanti – contenimento del rischio ambientale relazioni suolo-microrganismi-pianta*: 37-48. Forum Editrice, Udine.

Gardea-Torresday J.L., Peralta-Videa J.R., de la Rosa G., Parsons J.G. (2005). Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews* 249: 1797-1810.

Gessa C. e Ciavatta C. (2000). XIII. Complesso di scambio. In: Violante P. (Ed.) *Metodi di analisi chimica del suolo*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.

Gianfreda L., Rao M.A., Piotrowska A., Palumbo G., Colombo C. (2005). Soil enzyme activities as affected by anthropogenic alterations: intensive agricultural practices and organic pollution. *Science of the Total Environment* 341: 265-279.

Giller K.E., Witter E., McGrath S.P. (2009). Heavy metals and soil microbes. *Soil Biology and Biochemistry* 41: 2031-2037.

Gimeno-García E., Andreu V., Boluda R. (1996). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution* 92: 19-25.

- Godt J., Scheidig F., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A., Groneberg D.A. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 1: 22.
- Gupta A.K., Sinha S. (2006). Chromium levels in vegetables and grains grown on tannery effluent irrigated area of Jajmau, Kanpur, India: influence on dietary intake. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77: 658-664.
- Hao X.Z., Zhou D.M., Huang D.Q., Cang L., Zhang H.L., Wang H. (2009). Heavy metal transfer from soil to vegetables in southern Jiangsu province, China. *Pedosphere* 19: 305-311.
- He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19: 125-140.
- Huang M., Zhou S., Sun B., Zhao Q. (2008). Heavy metals in wheat grain: assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. *Science of the Total Environment* 405: 54-61.
- Huang S.S., Liao Q.L., Hua M., Wu X.M., Bi K.S., Yan C.Y., Chen B., Zhang X.Y. (2007). Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu province, China. *Chemosphere* 67: 2148-2155.
- ISO - International Standards Organization (2005) - Soil quality - Guidance on the determination of background values, n. 19258.
- Järup L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68: 167-182.
- Ji Y., Feng Y., Wu J., Zhu T., Bai Z., Duan C. (2008). Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *Journal of Environmental Sciences* 20: 571-578.
- Jobbágy E.G., Jackson R.B. (2001). The distribution of soil nutrients with depth: global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* 53: 51-77.
- Kabata-Pendias A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma* 122: 143-149.
- Kabata-Pendias A. (2011). Trace elements in soils and plants. 4th edition. CRC Press, Boca Raton, 505 pp.
- Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. (2007). Trace elements from soil to humans. Springer, Berlin, 550 pp.
- Kidd P., Barceló J., Bernal M.P., Navarri-Izzo F., Poschenrieder C., Shilev S., Clemente R., Monterosso C. (2009). Element behaviour at the root-soil interface: Implications in phytoremediation. *Environmental and Experimental Botany* 67: 243-259.
- Kožuh N., Štupar J., Gorenc B. (2000). Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environmental Science and Technology* 34: 112-119.
- Kranner I., Colville L. (2011). Metals in seeds: biochemical and molecular implications and their significance for seed germination. *Environmental and Experimental Botany* 72: 93-105.

- Kumpiene J., Guerri G., Landi L., Pietramellara G., Nannipieri P., Renella G. (2009). Microbial biomass, respiration and enzyme activities after in situ aided phytostabilization of a Pb- and Cu-contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental safety* 72: 115-119.
- Lasat M.M. (2000). Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substances Research* 2: 1-25.
- Lavado R.S., Porcelli C.A., Alvarez R. (2001). Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. *Soil & Tillage Research* 62: 55-60.
- Leita L., Petruzzelli G. (2000). XI. Metalli Pesanti. In: Violante, P. (Ed.) *Metodi di analisi chimica del suolo*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.
- Lendinez E., Lorenzo M.L., Cabrera C., López M.C. (2001). Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products. *The Science of the Total Environment* 278: 183-189.
- Liu W., Zhao J., Ouyang Z., Söderlund L., Liu G. (2005). Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. *Environment International* 31: 805-812.
- Loska K., Wiechuła D., Korus I. (2004). Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30: 159-165.
- Loveland P., Webb J. (2003). Is there a critical level of organic matter in the agricultural soils of temperate regions: a review. *Soil & Tillage Research* 70: 1-18.
- Madejón P., Murillo J.M., Marañón T., Cabrera F., López R. (2002). Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb affected by the Aznalcollar mine spill (SW Spain). *The Science of the Total Environment* 290: 105-120.
- Makoi J.H.J.R., Ndakidemi P.A. (2008). Selected soil enzymes: examples of their potential roles in the ecosystem. *African Journal of Biotechnology* 7: 181-191.
- Mandiwana K.L., Panichev N., Kataeva M., Siebert S. (2007). The solubility of Cr(III) and Cr(VI) compounds in soil and their availability to plants. *Journal of Hazardous Materials* 147: 540-545.
- Mattiello D., Remonato R., Campaci P., Montagner A., Mario F., Mosele V., Bortolami P., Avanzi E., Barbi A., Baldisseri A., Tobaldo E., Borgarelli E. (2006). Progetto Giada – Inquadramento generale del territorio. Provincia di Vicenza, Ufficio Distrettuale Agenzia Giada, ARPAV. 95 pp.
- McGrath S.P., Zhao F.J. (2003). Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology* 14:277-282.
- McLaughlin M.J., Parker D.R., Clarke J.M. (1999). Metals and micronutrients – food safety issues. *Field Crops Research* 60, 143-163.

- Mecella G., Scandella P. (2000). II. Preparazione e caratterizzazione granulometrica del campione di suolo. In: Violante P. (Ed.) *Metodi di analisi chimica del suolo*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.
- Mendez M.O., Maier R.M. (2008). Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7: 47-59.
- Menzies N.W., Donn M.J., Kopittke P.M. (2007). Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution* 145: 121-130.
- Meuser H., Van de Graaff R.H.M. (2011) Characteristics of natural and urban soils. In: Swartjes F.A. (Ed.) *Dealing with contaminated sites – From theory towards practical application*: 91-136. Springer, Dordrecht.
- Micó C., Recatalá L., Peris M., Sánchez J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 65: 863-872.
- Micó C., Peris M., Recatalá L., Sánchez J. (2007). Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of the Total Environment* 378: 13-17.
- Montagne D., Cornu S., Bourenanne H., Baize D., Ratié C., King D. (2007). Effect of agricultural practices on trace-element distribution in soil. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 38: 473-491.
- Mordenti A., Piva G. (1997). Chromium in animal nutrition and possible effects on human health. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Ed.) *Chromium environmental issues*: 131-151. Franco Angeli Editore, Milano.
- Mukherjee B., Patra B., Mahapatra S., Banerjee P., Tiwari A., Chatterjee M. (2004). Vanadium – an element of atypical biological significance. *Toxicology Letters* 150: 135-143.
- Murakami M., Ae N. (2008). Potential for phytoextraction of copper, lead, and zinc by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* [L.] Merr.), and maize (*Zea mays* L.). *Journal of Hazardous Materials* 162: 1185-1192.
- Néel C., Sourbrand-Colin M., Piquet-Pissaloux A., Bril H. (2007). Mobility and bioavailability of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a basaltic grassland: comparison of selective extractions with quantitative approaches at different scales. *Applied Geochemistry* 22: 724-735.
- Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment* 311: 205-219.
- Nziguheba G., Smolders E. (2008). Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of the Total Environment* 390: 53-57.
- Obrador A., Alvarez J.M., Lopez-Valdivia L.M., Gonzalez D., Novillo J., Rico M.I. (2007). Relationship of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. *Geoderma* 137: 432-443.
- Pacini N. (2008). Environmental background assessment: basic principles and practice. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità* 44: 258-267.
- Peijnenburg W.J.G.M., Zablotskaja M., Vijver M.G. (2007). Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67:163-179.

- Peralta-Videa J.R., Lopez M.L., Narayan M., Saupe G., Gardea-Torresdey J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 41: 1665-1677.
- Peris M., Micó C., Racatalá L., Sánchez R., Sánchez J. (2007). Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science of the Total Environment* 378: 42-48.
- Podlesáková E., Nemecek J., Vácha R. (2001). Mobility and bioavailability of trace elements in soils. In: Iskander I.K., Kirkam M.B. (Ed.) Trace Elements in Soil – Bioavailability, Flux and Transfer: 21-41. CRC Press, Boca Raton.
- Poggio L., Vrščaj, Schulin R., Hepperle E., Ajmone Marsan F. (2009) Metal pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental Pollution* 157: 680-689.
- Quevauviller P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis – I. Standardization. *Trends in analytical chemistry* 17: 289-298.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez J. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, air and soil pollution* 189: 291-333.
- Ražić S., Đogo S. (2010). Determination of chromium in *Mentha piperita* L. and soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after sequential extraction and microwave-assisted acid digestion to assess potential bioavailability. *Chemosphere* 78: 451-456.
- Regolamento (CE) n.1881/2006. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea n.364/5 del 20/12/2006.
- Reimann C., de Caritat P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the total environment* 337: 91-107.
- Remonato R., Barbieri D., Vinci I., Pegoraro A., Borgarelli E. (2006). Suolo. Provincia di Vicenza, Ufficio Distrettuale Agenzia Giada, ARPAV. 57 pp.
- Rimmer D.L., Vizard C.G., Pless-Mulloli T., Sigleton I., Air V.S., Keatinge A.F. (2006). Metal contamination of urban soils in the vicinity of a municipal waste incinerator: one source among many. *Science of the Total Environment* 356: 207-216.
- Rodrigues S.M., Henriques B., Ferreira da Silva E., Pereira M.E., Duarte A.C., Römkens P.F.A.M. (2010a). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I – The role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity. *Chemosphere* 81: 1549-1559.
- Rodrigues S.M., Henriques B., Ferreira da Silva E., Pereira M.E., Duarte A.C., Groenenberg J.E., Römkens P.F.A.M. (2010b). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of 20 potentially toxic elements in soils: Part II – Solid-solution partition relationships and ion activity in soil solutions. *Chemosphere* 81: 1560-1570.
- Rodríguez J.A., Nanos N., Grau J.M., Gil L., López-Arias M. (2008). Multiscale analysis of heavy metal content in Spanish agricultural topsoils. *Chemosphere* 70: 1085-1096.

- Romanin A. (2003). Vulnerabilità dei suoli e della falda nel triangolo industriale Arzignano-Montebelluna-Montorso (VI), con particolare riferimento al cromo. Tesi di laurea. Università Ca' Foscari di Venezia.
- Santoprete G. (1997). Total chromium content in foodstuffs and evaluation of the average amount of chromium uptake. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Ed.) Chromium environmental issues: 153-179. Franco Angeli Editore, Milano.
- Savory J., Martin R.B., Ghribi O., Herman M.M. (2002). Aluminium. In: Sarkar B. (Ed.) Heavy Metals in the Environment: 309-348. Marcel Dekker, New York.
- Schreck E., Foucault Y., Sarret G., Sobanska S., Cécillon L., Castrec-Rouelle M., Uzu G., Dumat C. (2012). Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: mechanisms involved for lead. *Science of the Total Environment* 427-428: 253-262.
- Sequi P., De Nobili M. (2000). VII. Carbonio organico. In: Violante, P. (Ed.) Metodi di analisi chimica del suolo. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.
- Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31: 739-753.
- Sharma D.C., Sharma C.P., Tripathi R.D. (2003). Phytotoxic lesions of chromium in maize. *Chemosphere* 51: 63-68.
- Shams K.M., Tichy G., Fischer A., Sager M., Peer T. (2010). Aspects of phytoremediation for chromium contaminated sites using common plants *Urtica dioica*, *Brassica napus* and *Zea mays*. *Plant and Soil* 328: 175-189.
- Singh R., Singh D.P., Kumar N., Bhargava S.K., Barman S.C. (2010). Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology*: 421-430.
- Sinsabaugh R.L., Lauber C.L., Weintraub M.N., Ahmed B., Allison S.D., Crenshaw C., Contosta A.R., Cusack D., Frey S., Gallo M.E., Gartner T.B., Hobbie S.E., Holland K., Keeler B.L., Powers J.S., Stursova M., Takacs-Vesbach C., Waldrop M.P., Wallenstein M.D., Zak D.R., Zeglin L. (2008). Stoichiometry of soil enzyme activity at global scale. *Ecology Letters* 11: 1252-1264.
- Squizzato S. (2012). Polveri sottili e particolato secondario inorganico: distribuzione e origine nell'area veneziana. Tesi di dottorato in Scienze Ambientali, XXIV ciclo, Università Ca' Foscari di Venezia.
- Srivastava S., Prakash S., Srivastava M.M. (1999). Studies on mobilization of chromium with reference to its plant availability – role of organic acids. *BioMetals* 12: 201-201.
- Steinnes E., (2009). Soils and geomedicine. *Environmental Geochemical Health* 31: 523-535.
- Sucharovà J., Suchara I., Hola M., Marikova S., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P. (2012). Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: what do they really show? *Applied Geochemistry* 27: 138-145.
- Sutherland J.E., Costa M. (2002). Nickel. In: Sarkar B. (Ed.) Heavy Metals in the Environment: 349-407. Marcel Dekker, New York.

- Taylor J.P., Wilson B., Mills M.S., Burns R.G. (2002). Comparison of microbial numbers and enzymatic activities in surface soils and subsoils using various techniques. *Soil Biology & Biogeochemistry* 34: 387-401.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51: 844-851.
- Tornthwaite C. W. (1948). An approach toward a rational classification of climate. *Geographical Review* 38: 55-94.
- Ungaro F., Ragazzi F., Cappellin R., Giandon P. (2008). Arsenic concentration in the soils of the Brenta Plain (Northern Italy): mapping the probability of exceeding contamination thresholds. *Journal of Geochemical Exploration* 96: 117-131.
- Unterbrunner R., Puschenreiter M., Sommer P., Wieshammer G., Tlustoš P., Zupan M., Wenzel W.W. (2007). Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environmental Pollution* 148, 107-114.
- USDA (United States Department of Agriculture) (2010). Keys to soil taxonomy, 11th edition.
- Violante P., Adamo P. (2000a). III. Reazione. In: Violante, P. (Ed.) *Metodi di analisi chimica del suolo*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.
- Violante A., Adamo P. (2000b). IX. Ferro, alluminio e silicio. In: Violante, P. (Ed.) *Metodi di analisi chimica del suolo*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del Suolo. Franco Angeli Editore, Milano.
- Vittori Antisari L., Carbone S., Dinelli E., Vianello G. (2011a). Origine e comportamento degli elementi potenzialmente tossici nel comparto suolo e la normativa vigente in materia. *Qualità ambientale* 5: 59-76.
- Vittori Antisari L., Dinelli E., Buscaroli A., Gatti M., Campanale A.F., Vianello G. (2011b). Distribuzione di elementi potenzialmente tossici in suoli urbani, agricoli e di pineta. *Qualità ambientale* 5: 77-96.
- Wahsha M.A.M. (2012). Biogeochimica degli elementi potenzialmente tossici: dai suoli alle piante ed alla catena alimentare. Elementi per una valutazione del rischio per la salute umana. Tesi di dottorato in Scienze Ambientali, XXIV ciclo, Università Ca' Foscari di Venezia.
- Walker D.J., Clemente R., Roig A., Bernal M.P. (2003). The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environmental Pollution* 122: 303-312.
- Walkley A., Black I.A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 37: 29-38.
- Wang Y.P., Shi J.Y., Wang H., Lin Q., Chen X.C., Chen Y.X. (2007). The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67: 75-81.
- WHO – World Health Organization (1996). Trace elements in human nutrition and health.
- Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L.Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment* 368: 456-464.

Zaida F., Chadrame S., Sedki A., Lekouch N., Bureau F., Arhan P., Bouglé D. (2007). Lead and aluminum levels in infants' hair, diet, and the local environment in the Moroccan city of Marrakech. *Science of the Total Environment* 377: 152-158.

Zayed A.M., Terry N. (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil* 249: 139-156.

Zerbi G. e Marchiol L. (2004). Introduzione. In: Zerbi G. e Marchiol L. (Ed.) Fitoestrazioni di metalli pesanti – contenimento del rischio ambientale e relazioni suolo-microrganismi-pianta: 9-36. Forum Editrice, Udine.

Zheng N., Wang Q., Zhang X., Zheng D., Zhang Z., Zhang S. (2007). Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China. *Science of the Total Environment* 387: 96-104.

Zheng S.J., He Y., Dong N., Han F. (2003). Factors affecting the accumulation of cadmium in crops grown near a copper smelter: a case study. Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements, Uppsala: 202-203.

Zhu Y., Yu H., Wang J., Fang W., Yuan J., Yang Z. (2007). Heavy metal accumulation of 24 asparagus bean cultivars grown in soil contaminated with Cd alone and with multiple metals (Cd, Pb, and Zn). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 1045-1052.

Siti internet:

www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/clima

dati-censimentoagricoltura.istat.it

www.minambiente.it

www.progettogiada.org

www.regione.veneto.it

<http://serviziregionali.org/prac/index.htm>

Appendice 1: rapporto tra parametri microbiologici in superficie e in profondità

	fosfatasi acida	fosfatasi alcalina	arilsulfatasi	chitinasi	acetato- esterasi	beta- glucosidasi	leucina- aminopeptidasi	DNA
A1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A2	2.1	3.2	3.3	5.0	4.3	26.0	5.3	7.4
A3	2.8	4.5	4.6	5.0	4.4	18.0	7.1	4.8
A4	1.0	1.9	1.7	1.3	1.7	3.2	1.9	2.9
A5	1.0	1.1	1.2	1.3	1.1	1.4	1.2	1.0
A6	1.8	1.9	1.7	3.0	1.5	3.4	2.3	1.8
A7	1.5	1.5	2.0	1.4	2.2	3.0	1.9	3.6
A8	1.5	1.3	1.6	1.1	2.1	4.3	1.4	1.6
A9	1.5	1.5	1.8	2.7	2.2	7.6	2.8	6.8
A10	1.8	1.9	2.0	3.3	2.0	7.3	2.0	4.7
A11	2.5	2.8	5.6	7.2	4.5	18.8	7.8	4.3
A12	0.5	0.7	0.5	0.9	0.3	1.0	0.6	1.7
A13	2.4	2.5	4.2	4.5	4.2	21.3	6.2	1.6
A14	1.4	1.5	1.8	2.9	1.8	6.4	3.0	1.1
A15	1.0	1.1	1.2	3.5	1.5	4.3	2.4	1.4
A16	1.1	1.1	1.2	2.3	1.3	3.4	1.6	1.3
A17	1.0	1.0	1.1	1.2	1.1	2.4	1.7	1.6
A18	1.2	1.2	1.3	1.7	1.5	2.3	2.0	1.5
A19	1.4	1.5	1.5	1.3	1.2	2.8	1.9	1.2
A20	5.6	5.5	6.3	4.2	3.2	28.0	10.4	2.7
A21	1.5	1.5	1.6	1.8	1.3	2.8	1.9	1.6
A22	2.2	2.0	2.5	3.1	2.0	5.4	3.5	1.0
media	1.8	2.0	2.3	2.8	2.2	8.2	3.3	2.7

Tabella 43: attività enzimatica in superficie/attività enzimatica in profondità. N.d. = dato non disponibile

Appendice 2: riproducibilità estrazioni

In CaCl ₂ 0.01 M	Cr	Cu	Ni	V	Zn
3	0.0094	0.1258	0.0182	0.0077	0.0287
3 bis	0.0036	0.1329	0.0169	0.0105	0.0134
media 3	0.0065	0.1294	0.0175	0.0091	0.0210
dev. st.	0.0041	0.0050	0.0009	0.0020	0.0108
dev. st. %	63	4	5	22	51
7	0.0066	0.0666	0.0138	0.0075	0.0151
7 bis	0.0038	0.0622	0.0125	0.0076	0.0108
media 7	0.0052	0.0644	0.0132	0.0076	0.0129
dev. st.	0.0020	0.0031	0.0010	0.0001	0.0030
dev. st. %	38	4.9	7.3	1.4	23
11	0.0110	0.1628	0.0340	0.0381	0.0506
11 bis	0.0115	0.1752	0.0365	0.0390	0.0484
media 11	0.0112	0.1690	0.0353	0.0385	0.0495
dev. st.	0.0003	0.0088	0.0018	0.0006	0.0016
dev. st. %	3.1	5.2	5.0	1.7	3.2
15	<DL	0.0680	0.0108	0.0043	0.0657
15 bis	<DL	0.0714	0.0130	0.0042	0.0721
media 15	n.d.	0.0697	0.0119	0.0043	0.0689
dev. st.	n.d.	0.0024	0.0015	0.0001	0.0045
dev. st. %	n.d.	3.4	13	2.6	6.6
22	<DL	0.1376	0.0206	0.0143	0.0361
22 bis	<DL	0.1310	0.0192	0.0161	0.0473
media 22	n.d.	0.1343	0.0199	0.0152	0.0417
dev. st.	n.d.	0.0046	0.0010	0.0013	0.0079
dev. st. %	n.d.	3.4	5.0	8.5	19.1

Tabella 44: Riproducibilità delle estrazioni in CaCl₂ 0.01 M. Dati in mg kg⁻¹. DL=0.002 mg kg⁻¹. N.d.=dato non disponibile.

ammonio-EDTA 0.05M	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
3	0.1087	0.2485	21.69	5.096	3.922	4.374	4.362
3 bis	0.1091	0.2418	21.25	4.942	4.118	4.523	4.397
media 3	0.1089	0.2452	21.47	5.019	4.020	4.448	4.380
dev. St.	0.0003	0.0048	0.3167	0.1093	0.1384	0.1054	0.0248
dev. St. %	0.3	1.9	1.5	2.2	3.4	2.4	0.6
7	0.1325	0.1698	19.38	8.745	4.487	8.137	2.940
7 bis	0.1347	0.1717	19.60	9.291	4.595	8.573	2.979
media 7	0.1336	0.1708	19.49	9.018	4.541	8.355	2.959
dev. St.	0.0016	0.0014	0.1581	0.3860	0.0769	0.3080	0.0276
dev. St. %	1.2	0.8	0.8	4.3	1.7	3.7	0.9
11	0.1740	1.4896	38.44	5.622	8.942	8.657	16.89
11 bis	0.1755	1.5440	39.80	5.774	10.64	9.040	17.24
media 11	0.1747	1.5168	39.12	5.698	9.791	8.849	17.07
dev. St.	0.0010	0.0384	0.9573	0.1075	1.1997	0.2703	0.2489
dev. St. %	0.6	2.5	2.4	1.9	12.3	3.1	1.5
15	0.1127	0.2267	20.72	4.763	4.130	4.722	3.622
15 bis	0.1121	0.2899	21.27	4.853	4.097	4.662	3.625
media 15	0.1124	0.2583	21.00	4.808	4.113	4.692	3.624
dev. St.	0.0005	0.0447	0.3888	0.0639	0.0230	0.0426	0.0028
dev. St. %	0.4	17.3	1.9	1.3	0.6	0.9	0.1
22	0.1595	0.3892	31.27	4.060	10.10	3.245	9.122
22 bis	0.1590	0.3555	30.90	3.992	9.151	3.237	9.000
media 22	0.1592	0.3724	31.08	4.026	9.624	3.241	9.061
dev. St.	0.0004	0.0238	0.2612	0.0478	0.6682	0.0055	0.0863
dev. St. %	0.2	6.4	0.8	1.2	6.9	0.2	1.0

Tabella 45: Riproducibilità delle estrazioni in ammonio-EDTA 0.05 M. Dati in mg kg⁻¹.

Appendice 3: estraibilità degli elementi nel suolo rispetto al totale

Campione	Cr	Cu	Ni	V	Zn
A1s	-	0.75	0.95	0.04	0.39
A2s	0.01	0.94	0.12	0.05	0.14
A3s	0.03	1.04	0.10	0.08	0.11
A4s	-	0.94	-	0.06	0.09
A5s	-	0.81	0.24	0.10	0.12
A6s	-	1.35	0.14	-	0.33
A7s	0.02	0.72	0.07	0.07	0.06
A8s	0.02	0.70	0.08	0.08	-
A9s	-	0.95	0.07	0.08	0.01
A10s	-	0.85	0.07	0.08	0.06
A11s	0.02	1.44	0.24	0.26	0.24
A12s	-	0.53	0.35	0.12	0.23
A13s	-	0.83	0.19	0.13	0.19
A14s	0.02	1.09	0.11	0.07	0.18
A15s	-	1.10	0.12	0.04	0.32
A16s	-	1.19	0.15	0.12	0.31
A17s	-	0.90	0.09	0.06	0.42
A18s	0.06	0.92	0.12	0.07	0.33
A19s	0.04	1.38	0.14	0.10	-
A20s	0.02	1.20	0.08	-	0.56
A21s	0.03	1.66	0.14	0.08	0.34
A22s	-	1.69	0.24	0.15	0.24
Media	0.03	1.04	0.18	0.09	0.23

Tabella 46: Proporzione (‰) di elemento estratta dal suolo utilizzando CaCl_2 0.01M rispetto al contenuto totale.

Campione	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
A1 s	29	-	21	4.4	77	5.6	1.3
A2 s	30	0.15	12	2.1	36	1.6	0.9
A3 s	31	0.10	17	2.9	49	4.0	2.3
A4 s	41	0.24	25	4.4	40	5.5	1.9
A5 s	37	-	29	12.5	54	7.1	3.6
A6 s	31	0.29	26	2.2	57	2.2	2.3
A7 s	34	0.07	22	4.7	53	7.7	1.3
A8 s	33	0.08	15	3.8	49	5.2	1.1
A9 s	23	0.12	18	1.4	30	2.2	1.0
A10 s	31	0.06	23	4.0	44	6.8	1.3
A11 s	57	0.26	33	3.9	54	5.9	8.3
A12 s	31	0.09	23	7.4	36	9.9	1.9
A13 s	35	0.08	24	5.1	18	8.5	2.9
A14s	35	0.27	37	4.3	44	4.0	2.7
A15s	29	0.16	33	4.8	13	4.8	1.7
A16s	32	0.31	44	3.7	45	3.1	4.8
A17s	10	0.19	44	5.3	42	4.6	2.9
A18s	37	0.08	43	7.2	43	5.8	4.4
A19 s	47	0.11	36	9.0	76	4.8	4.4
A20s	26	0.40	29	1.7	22	0.8	2.1
A21s	23	0.18	21	1.7	31	0.6	4.2
A22s	29	0.31	39	4.8	58	3.3	5.3
Media	32	0.18	28	4.6	44	4.7	2.8

Tabella 47: Proporzione (%) di elemento estratta dal suolo utilizzando ammonio-EDTA 0.05M rispetto al contenuto totale.

Appendice 4: contenuto di elementi nelle piante

Grano	Semi														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	61.80	342.3	0.0149	0.9723	4.338	73.25	4822	1541	33.74	1.508	3506	0.1735	1266	0.1139	26.68
A2	19.91	295.9	<DL	0.4310	3.059	55.14	5351	1314	34.43	0.219	3149	0.8400	1185	0.1354	20.67
A3	130.90	587.0	0.0237	1.1401	5.069	154.52	6492	1740	54.15	0.786	4269	0.5304	1385	0.2084	39.56
A4	53.10	418.4	<DL	0.8429	2.797	73.86	5601	1382	40.56	0.281	3496	0.0623	1338	0.1447	23.24
A5	17.59	250.0	0.0141	0.4755	2.737	49.31	4036	1181	28.40	<DL	3047	<DL	1013	0.1163	19.10
A6	15.44	282.3	0.0269	0.3384	4.829	51.22	4510	1141	25.63	<DL	2951	<DL	1078	0.0914	36.52
A7	67.59	398.7	0.0228	0.8368	4.377	93.65	4798	1553	65.50	1.166	3781	0.0726	1328	0.1236	32.03
A8	39.87	366.9	0.0760	0.8992	4.216	75.33	4886	1305	29.25	0.254	3766	<DL	1382	0.1233	28.58
A9	9.48	403.8	<DL	0.1690	3.668	54.15	4189	1185	37.23	0.218	3092	<DL	1114	0.0524	31.01
A10	<DL	220.2	0.0165	0.1571	2.844	45.58	3534	968	32.55	<DL	2576	<DL	954	0.0694	20.06
A11	8.52	394.6	0.0138	0.2176	3.984	66.20	3819	1277	29.22	0.105	3352	<DL	1334	0.0459	34.90
A12	<DL	323.6	<DL	0.2578	3.136	52.05	4915	1378	32.49	0.310	3829	0.3062	1000	0.1016	26.53
A13	<DL	323.9	<DL	0.4139	3.512	130.23	5748	1513	31.56	<DL	3925	<DL	1118	0.1324	21.46
A14	72.74	334.0	0.0203	0.6979	4.133	46.65	5464	1679	37.15	0.380	4435	0.2282	1627	0.8554	31.30
A15	78.90	233.2	0.0154	0.7292	3.678	66.13	4021	1084	30.01	0.366	3589	0.1854	1398	1.1197	23.40
A16	51.50	594.0	0.0392	0.6925	6.133	66.20	6176	1777	32.04	0.432	5205	0.2701	2203	1.1264	49.90
A17	61.21	655.5	0.0322	0.5634	5.561	54.66	6357	1623	39.51	1.012	4206	0.1670	1846	0.4610	43.66
A18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A19	11.41	330.9	0.0257	0.1715	2.597	62.70	4195	1405	41.75	<DL	3495	<DL	985	0.1375	29.27
A20	389.85	297.0	0.0292	0.8209	4.138	63.58	3914	1167	38.30	0.950	3620	0.3467	1344	0.4396	32.69
A21	74.33	351.4	<DL	0.3932	2.897	48.43	3703	1039	32.14	0.319	3653	0.1183	1519	0.3858	29.42
A22	43.02	324.2	0.0176	0.5796	5.019	53.52	4436	1586	35.59	0.384	4699	0.2422	1758	0.3564	34.56

Tabella 48: Elementi totali nei semi di grano. N.d.=dato non disponibile. <DL=inferiore al limite di rivelabilità; DL Al=2 mg kg⁻¹; DL Cd=0.01 mg kg⁻¹; DL Ni=0.07 mg kg⁻¹; DL Pb=0.1 mg kg⁻¹.

Grano	Fusti														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	81.25	1046	0.0297	8.164	1.422	126.4	14023	674.3	13.80	3.990	956.8	0.2274	956.2	0.1860	6.522
A2	94.83	1401	0.0212	10.883	1.483	233.4	9070	444.0	21.88	4.773	552.6	0.2327	932.6	0.2294	6.487
A3	8.47	1647	0.0380	7.335	1.420	113.2	13238	681.1	45.30	3.392	1513.0	<DL	906.3	<DL	7.958
A4	50.01	1691	0.0421	7.925	1.180	155.8	7995	460.7	22.43	3.568	327.5	<DL	855.2	<DL	2.846
A5	<DL	1384	0.0437	9.932	1.084	96.1	16180	480.8	18.56	4.214	1020.3	<DL	762.5	<DL	4.164
A6	133.03	2301	0.0797	14.828	2.722	241.3	10408	535.1	14.85	6.107	552.5	0.2042	404.3	0.2813	9.724
A7	144.95	1230	0.0503	7.034	1.631	295.3	10647	497.7	31.31	3.143	1266.3	0.1109	531.6	0.4284	8.626
A8	<DL	2058	0.1239	9.056	1.285	98.1	12441	536.2	8.52	3.885	1036.0	<DL	462.7	<DL	4.260
A9	12.92	3319	0.0343	9.833	1.453	201.1	11235	715.9	37.69	4.094	428.8	<DL	995.4	<DL	5.910
A10	28.16	1651	0.0420	6.746	1.023	94.2	12857	680.7	30.24	2.688	544.8	<DL	1184.6	0.1122	3.272
A11	145.85	2517	0.0521	11.389	3.271	181.3	27000	622.8	9.53	4.530	498.9	0.8176	1109.1	0.8301	11.821
A12	12.77	2049	0.0309	11.128	0.983	126.3	10369	808.0	27.21	4.855	655.5	<DL	457.4	<DL	3.278
A13	74.44	1303	0.0380	6.538	1.204	122.4	10227	535.3	20.80	2.464	1297.3	0.1760	742.1	0.1302	5.906
A14	178.68	5029	0.0154	1.822	2.249	212.5	15990	2884.8	32.64	1.493	3073.5	0.5656	2987.7	0.5813	16.716
A15	79.76	4359	0.0321	1.743	2.619	53.1	20399	2490.6	59.94	2.115	1532.6	0.7504	3100.4	0.7517	18.490
A16	131.70	10724	0.0420	1.272	4.614	145.6	29840	2946.5	23.82	1.842	3013.1	0.7429	4224.3	0.2659	18.374
A17	76.19	7155	0.0884	1.729	25.421	103.9	27880	3028.8	43.02	2.082	1432.7	0.4309	3192.2	0.6411	26.926
A18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A19	102.23	1174	0.0559	11.034	1.343	163.9	9885	476.1	51.76	4.378	631.0	0.1747	682.1	0.1990	5.094
A20	125.35	4246	0.0287	1.528	1.343	105.9	15916	1302.7	59.51	1.882	614.9	0.4912	878.9	0.2545	11.082
A21	160.78	4262	0.0278	2.667	2.309	95.6	17446	951.6	29.38	2.364	1040.8	0.4961	1547.7	0.4595	11.565
A22	523.48	6905	0.0491	3.491	3.972	594.2	12754	2820.2	108.44	2.809	1539.4	1.1005	2025.6	1.3833	17.694

Tabella 49: Elementi totali nei fusti di grano. N.d.=dato non disponibile. <DL=inferiore al limite di rivelabilità; DL Al=2 mg kg⁻¹; DL Pb=0.04 mg kg⁻¹; DL V=0.03 mg kg⁻¹.

Grano	Radici														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	5739	3805	0.12672	21.46	15.251	12517	6107	2086	105.78	18.30	1849	1.982	957.2	15.21	51.19
A2	3943	6284	0.09739	37.99	6.329	7372	5255	3208	69.01	13.80	670	1.388	909.0	10.56	25.83
A3	3988	4445	0.10926	18.78	15.515	7856	6945	2857	87.80	14.78	1249	0.978	768.7	10.87	30.07
A4	3533	3724	0.17377	13.38	8.173	5461	6187	1996	80.97	8.59	937	1.810	1083.4	7.66	30.20
A5	4826	3970	0.15883	17.28	35.262	7096	5481	1805	118.09	9.02	907	2.218	722.2	10.27	36.25
A6	3865	6223	0.15215	18.18	19.354	6737	3087	3134	72.23	11.53	613	1.416	576.3	8.56	27.42
A7	2411	2699	0.11344	9.80	7.902	4634	5609	1733	49.12	7.97	1316	0.504	563.0	5.64	27.19
A8	1349	2503	0.11898	7.09	4.089	2814	3694	1207	24.66	5.32	694	0.369	494.2	3.44	39.24
A9	3409	4902	0.12547	13.61	23.402	6097	4394	2748	72.81	11.71	1418	0.640	1020.7	7.82	37.12
A10	4402	6550	0.13108	18.67	13.534	8576	1160	2935	84.76	15.49	765	0.833	793.6	10.58	28.88
A11	2708	5798	0.25735	44.54	17.902	5476	6627	1617	53.44	11.77	937	1.325	1060.8	6.64	50.72
A12	4029	2653	0.07087	16.37	8.757	8353	2998	1676	86.81	12.90	795	0.626	364.0	8.60	25.90
A13	2687	2925	0.19688	15.00	8.503	5296	3333	1621	58.98	9.40	1234	1.546	679.8	5.84	37.64
A14	7683	8549	0.12232	32.44	16.920	8850	4866	5037	137.19	18.22	1227	4.218	684.6	20.09	40.33
A15	4275	5042	0.11020	8.35	10.014	3403	4498	2217	65.15	7.79	754	1.227	819.3	7.89	37.19
A16	8430	11961	0.21587	18.84	36.074	7308	14018	5253	122.48	14.14	2384	3.275	2111.9	18.02	48.38
A17	4290	7387	0.30327	11.53	14.388	4254	5766	2869	67.45	9.22	853	1.678	1300.5	9.53	56.63
A18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A19	3090	3309	0.12013	9.35	8.505	3991	2732	1361	61.80	5.44	986	1.376	765.7	5.63	31.77
A20	7200	10722	0.13425	13.95	22.691	6249	1985	5729	103.80	13.54	720	2.593	642.2	15.02	40.77
A21	5272	9804	0.12653	47.73	14.172	5525	3411	4000	92.43	12.57	927	3.057	913.9	11.86	59.55
A22	4925	8080	0.13033	11.42	15.316	4601	1064	3986	78.52	10.62	977	2.659	480.7	10.93	64.19

Tabella 50: Elementi totali nelle radici di grano. N.d.=dato non disponibile.

Mais	Semi														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	48.42	46.28	<DL	0.5892	1.229	52.93	4211	1201	5.060	0.6888	2883	0.1958	791	0.0916	18.81
A2	49.11	51.23	<DL	0.7595	1.977	54.61	3109	923	3.991	0.9040	1936	0.1631	747	0.1346	17.38
A3	48.81	71.39	<DL	0.5208	1.176	54.92	3355	1314	5.903	0.3880	2681	0.1744	915	0.1667	18.66
A4	48.87	56.93	<DL	0.4765	1.307	45.20	4046	587	4.692	0.3769	2836	0.1303	734	0.1019	20.03
A5	65.15	253.95	<DL	0.8364	2.066	68.92	6195	1743	7.246	0.9794	4289	0.2348	1053	0.2335	23.37
A6	64.12	44.41	<DL	0.6566	1.799	56.14	3545	1139	4.781	0.3216	2156	0.2563	549	0.2428	18.12
A7	44.83	44.43	<DL	0.5739	1.991	83.01	3787	1296	5.724	0.7649	2831	0.1251	935	0.3153	21.40
A8	43.38	60.89	<DL	0.4853	2.130	68.21	3967	1239	6.714	0.5355	2917	0.1326	936	0.3331	21.06
A9	51.18	43.43	<DL	0.5317	1.497	53.65	4415	1176	5.184	0.5347	3052	0.1266	918	0.2912	18.96
A10	79.46	29.82	<DL	1.1262	1.659	71.13	3612	1033	3.933	0.5234	2431	0.4581	759	0.5656	17.88
A11	22.78	42.71	<DL	0.5528	1.107	32.80	3489	1347	8.860	0.5596	3107	0.1588	1262	0.1611	24.69
A12	35.50	88.27	<DL	0.6661	2.236	49.19	4685	1595	11.467	0.6508	3731	0.0890	1632	0.2589	26.87
A13	31.20	92.80	<DL	0.6557	1.718	42.16	3464	1347	9.820	1.7217	3371	0.1058	1146	0.2704	31.93
A14	34.03	91.02	<DL	0.5899	1.435	41.71	4329	1246	8.109	0.4725	3356	0.1419	1250	0.2314	26.36
A15	35.30	100.57	<DL	0.5950	1.846	45.07	4199	1458	9.319	0.6757	3574	0.1169	1358	0.2775	24.52
A16	39.77	89.28	<DL	0.7296	2.404	48.91	4103	1336	8.611	0.7101	3525	0.1390	1335	0.3342	26.63
A17	40.72	73.89	<DL	0.9025	1.232	45.65	3430	1317	9.668	0.6117	3291	0.1469	1297	0.3710	25.97
A18	39.29	59.32	<DL	0.6819	1.764	46.97	4176	1212	7.280	0.2171	2824	0.1282	1051	0.3562	28.93
A19	44.41	90.29	<DL	1.1917	1.087	40.47	3458	1575	9.285	0.5476	3413	0.1258	1301	0.3481	22.81
A20	43.50	102.54	<DL	0.8688	1.521	43.71	4835	1457	11.318	0.3709	3595	0.1675	1475	0.4053	33.51
A21	39.80	74.80	<DL	0.8648	1.457	42.54	3365	1356	7.781	0.6839	3144	0.2464	1204	0.3985	22.58
A22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 51: Elementi totali nei semi di grano. N.d.=dato non disponibile. <DL=inferiore al limite di rivelabilità; DL Cd=0.01 mg kg⁻¹.

Mais	Fusti														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	34.81	2131	0.0201	1.150	1.378	28.82	3026	2525	1.932	0.531	525	<DL	323.3	0.0487	8.099
A2	59.69	2571	0.0180	2.364	1.930	122.68	4544	3198	3.289	1.095	428	<DL	377.9	0.1468	19.573
A3	27.33	2267	0.0169	1.120	1.353	32.92	14179	1422	4.109	0.472	1437	<DL	308.4	0.1027	6.552
A4	24.74	1170	0.0169	3.138	1.162	50.43	20996	1070	1.427	1.261	913	<DL	329.7	0.0357	7.589
A5	19.74	2031	0.0280	1.394	2.324	42.17	10080	2790	9.915	0.609	691	<DL	360.6	0.0518	9.344
A6	38.54	2732	0.0150	1.493	1.288	35.61	10795	3852	2.452	0.711	165	<DL	292.8	0.1405	19.607
A7	31.36	1168	0.0129	1.521	1.846	36.87	19994	684	2.973	0.615	1118	<DL	306.8	0.0985	12.628
A8	76.08	2202	0.0732	1.662	1.723	52.00	27990	2251	1.956	0.753	566	0.2401	363.8	0.2732	9.273
A9	63.62	911	0.0182	4.104	2.048	64.13	21562	409	4.502	1.705	2019	0.2420	279.8	0.2699	11.164
A10	25.11	1312	0.0123	1.062	0.922	31.74	16179	1410	2.508	0.406	259	<DL	226.9	0.1180	6.799
A11	54.45	1640	0.0121	1.796	1.266	38.48	19527	1545	5.723	0.751	4027	0.2752	425.3	0.5138	23.736
A12	<DL	2597	0.0126	1.608	1.153	22.19	17786	1557	5.608	1.124	1378	<DL	324.4	<DL	13.284
A13	<DL	2444	<DL	0.687	1.426	18.58	14470	2595	7.268	1.211	838	<DL	575.5	<DL	10.105
A14	<DL	1050	<DL	0.580	0.715	8.46	20757	577	4.458	0.220	2394	<DL	319.4	<DL	17.125
A15	<DL	2455	0.0135	1.448	1.062	22.00	24977	2690	13.125	0.635	4712	<DL	620.0	<DL	17.838
A16	<DL	1439	<DL	0.795	1.352	12.16	50622	501	3.917	0.279	397	<DL	395.7	0.0361	21.303
A17	59.51	1679	<DL	1.279	2.192	94.69	21460	913	7.804	0.585	1856	0.4934	602.2	0.3520	22.057
A18	<DL	1728	<DL	1.296	1.763	17.43	13203	1203	6.849	0.459	1293	<DL	558.7	<DL	19.868
A19	<DL	1481	<DL	0.996	1.231	13.53	21865	491	6.850	0.415	1954	<DL	447.3	<DL	16.831
A20	14.88	3118	0.0116	1.468	2.334	30.53	18087	1954	8.473	0.917	1697	0.4841	772.3	0.1859	30.859
A21	14.59	2095	<DL	1.272	1.198	33.62	22927	1205	5.408	0.599	2142	0.3760	523.6	0.1994	12.193
A22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 52: Elementi totali nei fusti di mais. N.d.=dato non disponibile. <DL=inferiore al limite di rivelabilità; DL Al= 2 mg kg⁻¹; DL Cd=0.01 mg kg⁻¹; DL Pb= 0.04 mg kg⁻¹; DL V=0.03 mg kg⁻¹.

Mais	Foglie														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	119.1	11565	0.0426	6.090	5.455	270.3	5652	6031	34.33	2.930	3289	0.2795	1573	0.4183	20.22
A2	136.0	14313	0.1949	9.607	5.353	320.6	3873	7694	65.16	3.729	1591	0.4548	1666	0.5182	20.54
A3	206.9	7562	0.0514	7.085	7.908	489.1	13496	2871	55.30	3.320	3613	0.4783	1045	0.6379	29.04
A4	87.1	9638	0.0253	4.853	9.274	148.1	11982	2816	37.08	2.440	1418	0.2947	1606	0.3087	19.97
A5	232.1	14500	0.0982	9.922	22.738	419.6	5569	6853	167.50	4.935	2579	0.3660	1494	0.5426	19.93
A6	560.6	16896	0.0378	7.178	13.024	940.9	2777	9717	112.59	4.027	1370	0.4258	1759	1.4969	34.11
A7	145.8	10252	0.0872	7.265	8.620	328.9	18098	7287	82.54	3.465	1737	0.6311	1357	0.5681	32.57
A8	93.0	11868	0.0367	12.327	7.643	291.8	17232	3880	96.29	5.642	1716	0.4612	1412	0.3234	21.85
A9	70.5	12093	0.0398	8.894	6.416	276.2	9002	3959	66.41	4.348	1596	0.3311	1445	0.2043	33.06
A10	147.8	13840	0.0255	5.435	7.319	254.9	12036	4941	73.53	2.692	2070	0.3439	1902	0.6078	14.63
A11	164.6	12995	0.0253	5.982	7.836	203.7	23748	5803	41.47	2.932	4327	1.1483	1917	1.2494	43.36
A12	193.9	7855	0.0175	7.093	4.755	244.8	20388	2867	42.18	3.299	2049	0.9180	1084	1.2273	18.10
A13	257.8	11515	0.0363	7.588	12.418	371.5	12897	4806	93.60	3.763	2076	0.9781	2227	1.4719	29.51
A14	140.1	12387	0.0517	6.016	7.660	166.9	13040	4077	60.97	2.919	4217	0.7266	1505	0.9378	33.22
A15	361.4	11293	0.0325	8.228	7.117	583.3	14692	4535	68.86	4.413	3769	0.6311	2665	1.5351	24.16
A16	281.6	8881	0.1438	6.440	7.824	260.7	22003	3764	45.03	3.250	1335	1.4290	1404	1.7442	37.60
A17	145.9	13038	0.0649	4.753	9.584	232.8	17369	5155	40.23	2.671	2666	0.5532	1939	0.7089	41.17
A18	101.5	10126	0.0593	3.464	11.440	159.6	19104	4701	56.50	1.935	2078	0.6144	1724	0.5954	23.23
A19	104.5	11900	0.0550	5.941	10.758	183.1	17101	3737	78.76	3.088	4326	0.5583	2359	0.5913	35.82
A20	106.2	8415	0.0489	4.808	10.777	205.9	24317	2883	63.06	2.628	2825	0.3944	2206	0.5573	35.18
A21	156.0	11387	0.0366	5.132	8.849	260.9	30256	4109	57.00	3.018	2858	0.6530	1727	0.8106	23.32
A22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 53: Elementi totali nelle foglie di mais adulto. N.d.=dato non disponibile.

Mais	Radici														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	3061	4622	0.1179	12.91	11.22	6575	2834	2315	59.80	17.43	911	0.8498	1055	6.907	18.98
A2	3008	5387	0.0897	21.61	12.16	5433	1555	2596	45.13	14.80	531	1.3502	864	6.494	152.57
A3	2176	7618	0.1624	9.96	31.58	4026	5755	2221	38.67	10.73	972	0.2886	955	4.727	26.30
A4	2708	6001	0.1100	16.70	13.82	4009	6370	2471	58.23	12.12	878	1.1637	1269	5.461	21.70
A5	4579	5432	0.2413	84.69	35.38	6692	6895	2862	98.84	41.13	1772	1.5015	1067	8.662	51.21
A6	3463	8733	0.2260	18.40	29.95	4901	3607	3209	71.84	16.77	638	1.1695	1229	6.002	37.12
A7	2838	7469	0.0904	8.97	39.98	4891	4307	3286	47.02	12.34	1853	0.4911	981	6.151	25.67
A8	3238	6064	0.1457	25.95	22.57	5665	2886	2462	48.64	18.54	773	0.5311	962	6.705	38.91
A9	3463	10847	0.1645	18.09	25.58	5918	5100	3229	61.02	16.60	1214	1.2576	1240	7.691	40.29
A10	2245	5795	0.1204	8.91	23.33	3951	2960	1113	31.76	13.61	797	0.2986	1048	4.900	14.92
A11	1790	6255	0.1083	16.58	34.37	2632	10622	1688	31.28	11.08	2334	0.9947	1204	4.184	34.13
A12	1375	3939	0.0619	6.49	12.48	2011	11683	1052	27.80	10.63	882	0.8132	696	3.122	18.45
A13	3444	6506	0.0870	16.92	17.37	4648	7373	2332	60.69	21.84	1410	0.6923	1456	8.280	36.35
A14	4631	6029	0.2077	14.33	23.73	4430	8797	2442	49.92	15.15	1422	1.1134	1312	7.671	136.22
A15	4381	6369	0.1881	19.86	19.92	5282	4791	2801	66.38	14.47	1473	1.4758	1209	9.477	35.98
A16	2325	5266	0.1155	10.76	25.78	2445	3191	1511	33.42	8.20	380	0.9453	1229	4.952	42.34
A17	3526	5373	0.1137	13.59	18.25	3909	12134	2658	59.43	11.67	2018	2.0347	1282	6.900	33.29
A18	2879	3730	0.1296	10.59	24.05	3180	17591	1894	56.25	7.96	1036	0.8819	1447	5.994	27.33
A19	3039	3545	0.1231	9.78	15.17	2879	14359	2064	50.07	7.22	1156	0.8802	901	6.196	24.97
A20	2768	8114	0.1167	15.97	27.20	3523	8644	2926	61.54	13.76	888	1.0262	1061	6.086	30.10
A21	3046	7954	0.1488	16.83	31.78	3902	22434	3350	52.98	16.65	2374	1.0691	1551	7.945	37.54
A22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 54: Elementi totali nelle radici di mais. N.d.=dato non disponibile.

Mais	Foglie giovani lavate														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	39.41	7177	0.0940	5.112	8.82	182.3	21966	5388	48.65	2.553	3787	0.4198	2452	<DL	34.66
A2	38.06	12315	0.0844	7.219	13.28	194.7	11487	7482	85.18	3.207	2719	0.2912	3220	<DL	20.42
A3	69.37	8555	0.0684	6.157	10.71	255.5	28609	3678	78.43	2.913	4009	0.3930	2154	<DL	41.78
A4	40.30	6555	0.0775	4.430	7.24	179.8	41520	3190	52.06	1.992	2538	0.2071	1991	<DL	19.83
A5	92.36	11837	0.1899	6.564	20.41	201.5	27632	4313	238.29	3.085	3853	0.2095	3103	<DL	30.62
A6	83.01	10210	0.0901	5.764	17.52	257.2	34556	4090	105.00	2.761	3216	0.2484	3522	<DL	37.59
A7	70.60	9494	0.1069	5.527	10.80	231.0	45898	3899	94.76	2.753	3174	0.3272	2485	<DL	26.62
A8	33.69	9273	0.0989	5.696	13.96	245.4	40287	2935	139.03	2.749	3545	0.1062	4371	<DL	30.94
A9	199.93	10650	0.1125	6.078	11.51	266.7	23859	5251	95.02	2.972	2216	1.3614	2159	0.9125	30.37
A10	9.56	7851	0.0710	4.387	7.88	135.5	32820	3874	59.25	2.094	2807	<DL	1943	<DL	20.16
A11	4.59	8296	0.0692	7.592	13.46	172.2	41503	3998	90.84	3.215	3517	<DL	3073	<DL	27.85
A12	12.42	8046	0.0347	12.801	13.62	214.2	44493	3600	80.53	5.870	4020	0.0420	2861	<DL	26.08
A13	37.25	9731	0.0749	9.520	15.21	214.1	31958	4591	112.32	4.598	3329	0.3364	2697	<DL	26.85
A14	52.40	6970	0.0903	5.535	8.34	178.8	39098	2733	87.55	2.674	2620	0.2408	2142	<DL	20.29
A15	84.67	12679	0.0587	10.775	13.04	266.7	21727	6251	95.33	5.157	2763	0.3519	3275	0.1138	21.72
A16	56.19	5428	0.2734	5.121	14.33	174.7	42535	2211	59.64	2.427	2826	0.3517	2773	0.1519	100.52
A17	23.11	6283	0.1234	3.376	9.81	156.3	31790	2660	44.82	1.932	2350	<DL	2366	<DL	24.27
A18	66.34	6111	0.0664	4.666	38.66	226.7	36187	2869	52.67	2.233	2483	0.3446	2927	0.4264	21.14
A19	78.16	5812	0.0863	6.271	10.59	207.3	30898	3385	55.46	2.811	3256	0.2023	2305	0.4164	24.60
A20	85.97	7981	0.1056	7.903	14.79	226.0	30863	4790	95.92	3.932	3346	0.2936	3211	0.5973	40.07
A21	124.41	7502	0.0364	7.547	8.33	239.7	30969	3459	29.40	3.368	3686	0.3648	1993	0.6793	33.69
A22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 55: Elementi totali nelle foglie di mais giovane lavate. N.d.=dato non disponibile. <DL=inferiore al limite di rivelabilità; DL Pb=0.04 mg kg⁻¹; DL V=0.03 mg kg⁻¹.

Mais	Foglie giovani non lavate														
	Elementi totali mg kg ⁻¹														
Siti	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	17.84	6501	0.0770	5.169	9.16	182.2	17954	6060	47.79	2.812	3900	<DL	2543	0.1305	34.85
A2	63.82	12324	0.0690	5.608	13.92	195.9	15145	6672	88.90	2.865	2760	0.3329	3325	0.5900	24.35
A3	40.04	5967	0.0824	3.259	9.96	164.3	30051	3320	69.74	2.178	3869	0.2132	1855	0.1834	32.61
A4	118.76	8873	0.0735	7.045	11.85	267.0	39054	3441	82.32	3.412	3284	0.3198	3259	0.7574	24.46
A5	101.92	9250	0.1303	5.044	19.33	209.3	24194	4596	233.86	2.804	3488	<DL	3564	0.1884	39.44
A6	118.62	14104	0.0890	8.248	24.02	307.3	35147	5179	131.68	4.260	3001	0.2168	4251	0.7172	36.66
A7	66.72	8594	0.1358	5.762	9.40	195.3	42253	4104	90.49	2.997	2721	0.1825	2128	0.5431	20.26
A8	83.76	10232	0.1134	7.729	16.87	267.9	44019	3513	152.55	3.829	4053	0.2776	4341	0.7695	28.81
A9	81.73	14741	0.1052	5.594	16.45	260.4	25143	5155	137.39	3.423	2688	0.1513	2828	0.6151	26.11
A10	54.23	12036	0.0834	6.625	15.64	204.0	28519	5176	114.38	3.663	2793	0.1174	3202	0.5388	23.00
A11	41.81	8091	0.0669	8.028	16.59	195.8	48006	4324	83.54	3.862	3896	0.1206	3311	0.5330	32.55
A12	102.74	6071	0.0235	6.693	14.04	287.3	39380	2923	75.96	3.832	3611	0.4361	2930	1.0622	27.80
A13	160.73	13712	0.0928	8.721	19.89	350.5	31622	5445	184.28	4.999	3875	0.9089	3421	1.2391	38.25
A14	168.88	7694	0.0737	6.675	10.45	319.6	35193	2793	91.37	3.481	2608	0.5709	2725	1.2733	23.68
A15	165.79	10533	0.0594	13.435	12.07	330.1	25265	5305	90.96	7.251	2728	0.5128	2887	1.2168	21.20
A16	118.11	8390	0.3341	8.599	17.05	247.9	53011	3002	72.76	4.188	3055	0.5463	2815	1.1091	94.24
A17	143.12	5396	0.1122	6.478	9.84	261.2	28913	2629	39.88	3.183	2102	0.5407	2113	1.1085	24.41
A18	561.34	7265	0.1111	12.496	76.35	514.5	42146	3624	73.16	5.394	2588	3.5028	3420	5.8931	35.51
A19	40.32	5503	0.0812	4.564	13.08	194.2	30206	3261	56.80	2.334	3501	<DL	2388	0.1735	25.73
A20	102.04	9964	0.1334	10.377	18.07	637.4	34129	5715	117.81	5.232	3726	<DL	3543	0.3436	43.22
A21	83.90	7614	0.0391	6.647	9.68	253.6	28983	3185	35.09	2.967	3246	0.0633	1984	0.3051	25.07
A22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 56: Elementi totali nelle foglie di mais giovane non lavate. N.d.=dato non disponibile. <DL=inferiore al limite di rivelabilità; DL Pb=0.04 mg kg⁻¹.

Appendice 5: indice di geoaccumulo

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
A1 s	-1.6	0.0	0.2	-0.4	-2.4	0.2	-0.6
A2 s	-1.3	-0.5	-1.0	-0.7	-3.0	-0.4	-1.3
A3 s	-0.9	-0.3	0.5	-0.5	-2.7	-0.2	-0.8
A4 s	-0.6	-1.2	-1.1	-1.6	-1.7	-0.7	-1.0
A5 s	0.1	-1.3	0.2	-1.9	-1.4	-0.4	-0.8
A6 s	-1.2	-0.8	0.4	-1.3	-1.8	-0.4	-1.0
A7 s	-0.7	-0.1	0.1	-0.3	-2.7	0.0	-0.8
A8 s	-0.9	-0.2	-0.6	-0.5	-2.7	-0.1	-0.8
A9 s	-0.8	-0.4	0.5	-0.4	-2.5	-0.1	-0.9
A10 s	-0.8	-0.2	0.3	-0.4	-2.4	-0.1	-0.8
A11 s	-1.1	1.0	0.5	-0.7	-1.6	-0.1	-0.4
A12 s	-1.6	-0.7	0.2	-0.2	-2.6	0.2	-0.4
A13 s	-1.6	0.2	0.0	-0.4	-0.8	0.2	-0.5
A14s	-0.7	-0.4	-0.5	-1.3	-1.7	-0.2	-0.9
A15s	-0.7	-0.8	-0.4	-1.3	-0.8	0.0	-1.0
A16s	-0.5	-1.0	0.9	-1.4	-2.0	-0.2	-0.7
A17s	1.1	-0.9	-0.4	-1.4	-2.1	-0.2	-1.0
A18s	-0.8	-1.6	-0.1	-2.2	-1.6	-0.3	-1.1
A19 s	-0.5	-1.4	-0.9	-2.0	-1.5	-0.6	-0.9
A20s	-1.0	-1.3	-0.6	-1.6	-1.9	-0.4	-1.1
A21s	-0.6	0.2	-1.0	-1.4	-1.7	-0.3	-0.8
A22s	-0.3	-1.2	-0.1	-1.5	-1.7	-0.4	-1.0

Tabella 57: indice di geoaccumulo, campioni superficiali.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
A2 s	-1.5	-0.3	-0.8	-0.4	-3.6	-0.1	-1.1
A3 s	-1.3	-0.1	-0.3	-0.3	-3.4	0.0	-0.9
A4 s	-0.5	-1.3	-0.7	-1.6	-1.6	-0.8	-1.2
A5 s	-0.3	-1.3	-0.4	-1.9	-1.6	-0.3	-0.9
A6 s	-1.4	-0.9	0.2	-1.3	-2.2	-0.5	-0.8
A7 s	-0.9	-0.2	-0.4	-0.3	-2.7	0.0	-0.7
A8 s	-0.8	-0.4	0.2	-0.5	-2.2	-0.1	-0.8
A9 s	-1.2	-0.3	-0.4	-0.5	-3.2	-0.1	-1.0
A10 s	-1.0	-0.2	0.4	-0.3	-2.8	-0.1	-0.9
A11 s	-2.0	-0.2	0.5	-0.5	-2.7	0.0	-0.7
A12 s	-2.0	0.1	-0.1	-0.3	-2.7	0.2	-0.5
A13 s	-1.9	0.1	-0.2	-0.3	-2.8	0.2	-0.5
A14s	-0.8	-0.6	-0.4	-1.2	-2.5	0.1	-0.9
A15s	-0.7	-1.0	-0.6	-1.4	-2.0	-0.2	-1.0
A16s	-0.6	-1.0	0.6	-1.4	-2.0	-0.2	-0.8
A17s	-0.6	-1.1	-0.5	-1.6	-2.2	-0.2	-1.0
A18s	-0.9	-1.6	0.0	-2.3	-1.7	-0.4	-1.1
A19 s	-0.8	-1.5	-1.0	-2.1	-1.0	-0.6	-1.1
A20s	-1.1	-0.9	-1.4	-1.3	-2.6	-0.1	-1.0
A21s	-0.6	0.4	-1.0	-1.3	-1.3	-0.4	-0.8
A22s	-0.7	-1.2	-0.6	-1.5	-2.1	-0.3	-1.2

Tabella 58: Indice di geoaccumulo, campioni profondi.

Appendice 6: Correlazioni (suoli)

Superficie/1*	pH	CaCO ₃	CSC	CO	sabb	Lim gr	lim_fin	lim_tot	arg	fosf_ac	fosf_alc
pH	1.00	0.74	0.14	-0.30	0.54	-0.26	-0.33	-0.35	-0.27	0.29	0.21
CaCO ₃	0.74	1.00	0.00	0.00	0.51	-0.07	-0.01	-0.05	-0.58	0.29	0.44
CSC	0.14	0.00	1.00	-0.12	0.28	-0.25	-0.31	-0.35	0.08	0.06	0.14
CO	-0.30	0.00	-0.12	1.00	-0.14	-0.14	0.53	0.34	-0.21	0.43	0.46
sabb	0.54	0.51	0.28	-0.14	1.00	-0.52	-0.42	-0.62	-0.36	0.12	0.22
lim_gr	-0.26	-0.07	-0.25	-0.14	-0.52	1.00	0.08	0.59	-0.04	-0.32	-0.13
lim_fin	-0.33	-0.01	-0.31	0.53	-0.42	0.08	1.00	0.82	-0.52	0.10	0.17
lim_tot	-0.35	-0.05	-0.35	0.34	-0.62	0.59	0.82	1.00	-0.44	-0.12	0.01
arg	-0.27	-0.58	0.08	-0.21	-0.36	-0.04	-0.52	-0.44	1.00	-0.17	-0.36
fosf_ac	0.29	0.29	0.06	0.43	0.12	-0.32	0.10	-0.12	-0.17	1.00	0.75
fosf_alc	0.21	0.44	0.14	0.46	0.22	-0.13	0.17	0.01	-0.36	0.75	1.00
arilsulf	0.43	0.47	0.15	0.39	0.27	-0.26	0.05	-0.13	-0.33	0.89	0.78
chit	0.07	0.24	0.22	0.39	0.10	-0.32	0.31	0.04	-0.33	0.78	0.65
ac_est	0.33	0.50	0.10	0.48	0.22	-0.20	0.13	-0.06	-0.31	0.84	0.92
β_gl	0.18	0.27	0.17	0.43	0.16	-0.33	0.19	-0.04	-0.23	0.84	0.75
leu_amm	0.24	0.40	0.18	0.41	0.26	-0.25	0.06	-0.12	-0.25	0.80	0.91
DNA	0.00	0.14	0.29	0.43	0.04	-0.06	0.07	0.04	-0.07	0.42	0.57
Al_tot	0.06	-0.29	0.32	-0.24	-0.10	0.20	-0.30	-0.14	0.23	-0.01	-0.09
Ca_tot	0.65	0.90	0.10	0.11	0.47	-0.10	0.20	0.11	-0.78	0.34	0.47
Cd_tot	0.49	0.38	0.44	-0.12	0.40	-0.15	-0.49	-0.52	0.10	0.14	0.39
Cr_tot	-0.34	-0.38	-0.14	0.25	-0.21	-0.23	0.34	0.19	-0.11	0.19	0.01
Cu_tot	-0.53	-0.29	0.04	0.22	-0.28	0.02	0.22	0.11	0.15	-0.07	0.02
Fe_tot	-0.49	-0.57	-0.08	-0.02	-0.46	0.11	0.19	0.25	0.18	-0.09	-0.26
K_tot	0.48	0.28	0.24	-0.36	0.20	0.10	-0.51	-0.40	0.21	0.05	0.07
Mg_tot	0.63	0.88	0.09	0.07	0.48	-0.05	0.15	0.09	-0.71	0.24	0.40
Mn_tot	-0.48	-0.80	0.13	-0.39	-0.35	0.14	-0.33	-0.21	0.67	-0.33	-0.48
Ni_tot	-0.53	-0.50	-0.18	0.11	-0.38	-0.02	0.30	0.28	0.11	-0.12	-0.21
P_tot	-0.44	-0.52	-0.08	0.08	-0.32	-0.11	0.21	0.17	0.11	-0.03	-0.22
Pb_tot	0.25	0.05	0.35	-0.23	0.25	-0.18	-0.37	-0.43	0.14	0.41	0.32
S_tot	0.62	0.88	0.05	0.20	0.42	-0.12	0.27	0.16	-0.78	0.39	0.50
Zn_tot	-0.46	-0.60	-0.05	0.16	-0.33	-0.20	0.05	-0.09	0.32	0.14	0.00
V_tot	-0.43	-0.62	0.08	-0.17	-0.35	0.05	-0.04	0.02	0.34	-0.06	-0.29
Cr_CaCl ₂	-0.34	-0.44	-0.04	0.26	-0.03	-0.13	-0.10	-0.16	-0.03	0.19	0.41
Cu_CaCl ₂	-0.24	0.09	0.13	0.24	0.01	-0.17	0.23	-0.02	-0.12	0.28	0.31
Ni_CaCl ₂	-0.48	-0.48	-0.08	0.50	-0.26	-0.23	0.21	0.12	0.18	0.09	-0.11
V_CaCl ₂	-0.22	-0.19	0.05	0.02	-0.10	-0.20	-0.03	-0.15	0.20	0.06	0.19
Zn_CaCl ₂	0.24	0.18	0.04	-0.36	-0.11	0.34	-0.15	0.05	-0.06	0.09	-0.24
Cd_EDTA	0.20	0.14	0.41	0.19	0.15	-0.09	-0.24	-0.31	0.17	0.24	0.52
Cr_EDTA	0.54	0.69	0.03	0.29	0.28	-0.21	0.27	0.14	-0.65	0.57	0.48
Cu_EDTA	-0.16	0.00	0.41	0.01	-0.03	0.13	-0.22	-0.15	0.17	-0.01	0.12
Ni_EDTA	-0.60	-0.88	0.10	-0.03	-0.51	0.06	-0.13	-0.04	0.67	-0.18	-0.24
Pb_EDTA	0.02	-0.03	0.19	0.25	-0.05	-0.20	-0.25	-0.34	0.35	0.48	0.36
V_EDTA	-0.62	-0.86	0.08	-0.03	-0.47	0.10	-0.18	-0.08	0.69	-0.21	-0.23
Zn_EDTA	0.11	0.12	0.35	-0.08	0.19	-0.11	-0.33	-0.40	0.10	0.26	0.28

Superficie/2 *	arilsulf	chit	ac_est	β_{gl}	leu_amm	DNA	Al_tot	Ca_tot	Cd_tot	Cr_tot	Cu_tot
pH	0.43	0.07	0.33	0.18	0.24	0.00	0.06	0.65	0.49	-0.34	-0.53
CaCO ₃	0.47	0.24	0.50	0.27	0.40	0.14	-0.29	0.90	0.38	-0.38	-0.29
CSC	0.15	0.22	0.10	0.17	0.18	0.29	0.32	0.10	0.44	-0.14	0.04
CO	0.39	0.39	0.48	0.43	0.41	0.43	-0.24	0.11	-0.12	0.25	0.22
sabb	0.27	0.10	0.22	0.16	0.26	0.04	-0.10	0.47	0.40	-0.21	-0.28
lim_gr	-0.26	-0.32	-0.20	-0.33	-0.25	-0.06	0.20	-0.10	-0.15	-0.23	0.02
lim_fin	0.05	0.31	0.13	0.19	0.06	0.07	-0.30	0.20	-0.49	0.34	0.22
lim_tot	-0.13	0.04	-0.06	-0.04	-0.12	0.04	-0.14	0.11	-0.52	0.19	0.11
arg	-0.33	-0.33	-0.31	-0.23	-0.25	-0.07	0.23	-0.78	0.10	-0.11	0.15
fosf_ac	0.89	0.78	0.84	0.84	0.80	0.42	-0.01	0.34	0.14	0.19	-0.07
fosf_alc	0.78	0.65	0.92	0.75	0.91	0.57	-0.09	0.47	0.39	0.01	0.02
arilsulf	1.00	0.70	0.88	0.74	0.79	0.35	0.04	0.50	0.29	-0.02	-0.14
chit	0.70	1.00	0.75	0.92	0.80	0.53	0.02	0.40	-0.08	0.37	0.31
ac_est	0.88	0.75	1.00	0.84	0.92	0.60	-0.04	0.50	0.31	-0.01	0.05
β_{gl}	0.74	0.92	0.84	1.00	0.90	0.62	0.09	0.35	0.05	0.23	0.16
leu_amm	0.79	0.80	0.92	0.90	1.00	0.64	0.02	0.43	0.26	0.14	0.08
DNA	0.35	0.53	0.60	0.62	0.64	1.00	-0.10	0.13	0.21	0.19	0.09
Al_tot	0.04	0.02	-0.04	0.09	0.02	-0.10	1.00	-0.20	0.20	-0.15	0.19
Ca_tot	0.50	0.40	0.50	0.35	0.43	0.13	-0.20	1.00	0.27	-0.12	-0.25
Cd_tot	0.29	-0.08	0.31	0.05	0.26	0.21	0.20	0.27	1.00	-0.48	-0.21
Cr_tot	-0.02	0.37	-0.01	0.23	0.14	0.19	-0.15	-0.12	-0.48	1.00	0.21
Cu_tot	-0.14	0.31	0.05	0.16	0.08	0.09	0.19	-0.25	-0.21	0.21	1.00
Fe_tot	-0.36	0.21	-0.24	0.07	-0.11	0.11	0.08	-0.38	-0.59	0.76	0.46
K_tot	0.27	-0.20	0.10	-0.08	0.07	-0.25	0.50	0.14	0.61	-0.72	-0.32
Mg_tot	0.39	0.32	0.47	0.31	0.35	0.13	-0.12	0.94	0.31	-0.25	-0.19
Mn_tot	-0.49	-0.20	-0.50	-0.24	-0.35	-0.22	0.50	-0.75	-0.16	0.22	0.32
Ni_tot	-0.36	0.20	-0.19	0.08	-0.09	0.23	-0.20	-0.37	-0.65	0.75	0.43
P_tot	-0.29	0.21	-0.21	0.06	-0.08	0.10	-0.11	-0.30	-0.61	0.86	0.34
Pb_tot	0.51	0.29	0.31	0.37	0.45	-0.02	0.46	0.00	0.30	-0.23	-0.19
S_tot	0.55	0.41	0.55	0.38	0.46	0.17	-0.24	0.99	0.26	-0.11	-0.28
Zn_tot	-0.04	0.22	-0.02	0.13	0.09	-0.09	0.28	-0.41	-0.25	0.60	0.56
V_tot	-0.35	0.19	-0.25	0.09	-0.10	0.14	0.22	-0.46	-0.42	0.67	0.38
Cr_CaCl ₂	0.13	0.39	0.21	0.24	0.43	0.10	0.22	-0.01	0.05	0.71	0.42
Cu_CaCl ₂	0.27	0.58	0.33	0.41	0.36	-0.01	0.11	0.13	-0.05	0.05	0.79
Ni_CaCl ₂	0.00	0.19	-0.06	0.13	-0.02	-0.06	-0.08	-0.29	-0.53	0.49	0.41
V_CaCl ₂	0.01	0.08	0.07	0.05	0.19	-0.27	0.00	-0.15	-0.02	0.11	0.46
Zn_CaCl ₂	0.17	0.14	-0.05	-0.03	-0.10	-0.35	0.42	0.27	-0.09	-0.14	-0.07
Cd_EDTA	0.34	0.00	0.39	0.17	0.40	0.24	0.27	0.10	0.78	-0.43	-0.10
Cr_EDTA	0.67	0.62	0.61	0.52	0.57	0.23	-0.14	0.82	-0.08	0.25	-0.10
Cu_EDTA	0.04	0.23	0.13	0.19	0.20	0.05	0.54	0.01	0.20	-0.22	0.67
Ni_EDTA	-0.36	-0.15	-0.33	-0.09	-0.19	-0.01	0.34	-0.79	-0.17	0.33	0.25
Pb_EDTA	0.51	0.25	0.38	0.37	0.43	0.03	0.43	-0.09	0.37	-0.20	0.08
V_EDTA	-0.36	-0.16	-0.30	-0.09	-0.12	0.04	0.35	-0.80	-0.21	0.27	0.26
Zn_EDTA	0.32	0.21	0.24	0.18	0.34	-0.24	0.44	0.19	0.33	-0.11	0.17

Superficie/3*	Fe_tot	K_tot	Mg_tot	Mn_tot	Ni_tot	P_tot	Pb_tot	S_tot	Zn_tot	V_tot	Cr_CaCl ₂
pH	-0.49	0.48	0.63	-0.48	-0.53	-0.44	0.25	0.62	-0.46	-0.43	-0.34
CaCO ₃	-0.57	0.28	0.88	-0.80	-0.50	-0.52	0.05	0.88	-0.60	-0.62	-0.44
CSC	-0.08	0.24	0.09	0.13	-0.18	-0.08	0.35	0.05	-0.05	0.08	-0.04
CO	-0.02	-0.36	0.07	-0.39	0.11	0.08	-0.23	0.20	0.16	-0.17	0.26
sabb	-0.46	0.20	0.48	-0.35	-0.38	-0.32	0.25	0.42	-0.33	-0.35	-0.03
lim_gr	0.11	0.10	-0.05	0.14	-0.02	-0.11	-0.18	-0.12	-0.20	0.05	-0.13
lim_fin	0.19	-0.51	0.15	-0.33	0.30	0.21	-0.37	0.27	0.05	-0.04	-0.10
lim_tot	0.25	-0.40	0.09	-0.21	0.28	0.17	-0.43	0.16	-0.09	0.02	-0.16
arg	0.18	0.21	-0.71	0.67	0.11	0.11	0.14	-0.78	0.32	0.34	-0.03
fosf_ac	-0.09	0.05	0.24	-0.33	-0.12	-0.03	0.41	0.39	0.14	-0.06	0.19
fosf_alc	-0.26	0.07	0.40	-0.48	-0.21	-0.22	0.32	0.50	0.00	-0.29	0.41
arilsulf	-0.36	0.27	0.39	-0.49	-0.36	-0.29	0.51	0.55	-0.04	-0.35	0.13
chit	0.21	-0.20	0.32	-0.20	0.20	0.21	0.29	0.41	0.22	0.19	0.39
ac_est	-0.24	0.10	0.47	-0.50	-0.19	-0.21	0.31	0.55	-0.02	-0.25	0.21
β_gl	0.07	-0.08	0.31	-0.24	0.08	0.06	0.37	0.38	0.13	0.09	0.24
leu_amm	-0.11	0.07	0.35	-0.35	-0.09	-0.08	0.45	0.46	0.09	-0.10	0.43
DNA	0.11	-0.25	0.13	-0.22	0.23	0.10	-0.02	0.17	-0.09	0.14	0.10
Al_tot	0.08	0.50	-0.12	0.50	-0.20	-0.11	0.46	-0.24	0.28	0.22	0.22
Ca_tot	-0.38	0.14	0.94	-0.75	-0.37	-0.30	0.00	0.99	-0.41	-0.46	-0.01
Cd_tot	-0.59	0.61	0.31	-0.16	-0.65	-0.61	0.30	0.26	-0.25	-0.42	0.05
Cr_tot	0.76	-0.72	-0.25	0.22	0.75	0.86	-0.23	-0.11	0.60	0.67	0.71
Cu_tot	0.46	-0.32	-0.19	0.32	0.43	0.34	-0.19	-0.28	0.56	0.38	0.42
Fe_tot	1.00	-0.67	-0.40	0.58	0.90	0.94	-0.35	-0.40	0.65	0.93	0.60
K_tot	-0.67	1.00	0.14	-0.01	-0.86	-0.75	0.67	0.13	-0.28	-0.52	-0.12
Mg_tot	-0.40	0.14	1.00	-0.69	-0.36	-0.38	-0.11	0.91	-0.49	-0.43	-0.27
Mn_tot	0.58	-0.01	-0.69	1.00	0.39	0.44	0.13	-0.79	0.56	0.75	0.50
Ni_tot	0.90	-0.86	-0.36	0.39	1.00	0.91	-0.50	-0.37	0.53	0.81	0.33
P_tot	0.94	-0.75	-0.38	0.44	0.91	1.00	-0.38	-0.31	0.68	0.84	0.65
Pb_tot	-0.35	0.67	-0.11	0.13	-0.50	-0.38	1.00	-0.01	0.02	-0.19	0.14
S_tot	-0.40	0.13	0.91	-0.79	-0.37	-0.31	-0.01	1.00	-0.40	-0.50	-0.08
Zn_tot	0.65	-0.28	-0.49	0.56	0.53	0.68	0.02	-0.40	1.00	0.59	0.88
V_tot	0.93	-0.52	-0.43	0.75	0.81	0.84	-0.19	-0.50	0.59	1.00	0.56
Cr_CaCl ₂	0.60	-0.12	-0.27	0.50	0.33	0.65	0.14	-0.08	0.88	0.56	1.00
Cu_CaCl ₂	0.10	-0.03	0.10	0.01	0.02	0.03	0.19	0.11	0.36	0.02	0.50
Ni_CaCl ₂	0.52	-0.45	-0.36	0.29	0.56	0.62	-0.21	-0.27	0.67	0.40	0.52
V_CaCl ₂	0.24	0.05	-0.26	0.16	0.14	0.30	0.15	-0.17	0.68	0.07	0.58
Zn_CaCl ₂	0.03	0.45	0.24	0.15	-0.23	-0.10	0.32	0.23	0.00	0.07	-0.08
Cd_EDTA	-0.57	0.61	0.09	-0.15	-0.66	-0.57	0.43	0.11	-0.09	-0.46	0.26
Cr_EDTA	-0.05	-0.07	0.67	-0.67	-0.06	0.06	0.05	0.82	-0.07	-0.22	0.30
Cu_EDTA	0.06	0.29	0.10	0.23	-0.13	-0.09	0.20	-0.07	0.25	0.09	0.36
Ni_EDTA	0.57	-0.18	-0.75	0.81	0.49	0.51	0.02	-0.78	0.64	0.66	0.35
Pb_EDTA	-0.36	0.57	-0.11	0.03	-0.48	-0.37	0.64	-0.06	0.20	-0.27	0.32
V_EDTA	0.51	-0.07	-0.80	0.78	0.40	0.45	0.13	-0.79	0.59	0.59	0.38
Zn_EDTA	-0.14	0.53	0.10	0.15	-0.38	-0.13	0.59	0.15	0.38	-0.09	0.56

Superficie/4 *	Cu_CaCl ₂	Ni_CaCl ₂	V_CaCl ₂	Zn_CaCl ₂	Cd_EDTA	Cr_EDTA	Cu_EDTA	Ni_EDTA	Pb_EDTA	V_EDTA	Zn_EDTA
pH	-0.24	-0.48	-0.22	0.24	0.20	0.54	-0.16	-0.60	0.02	-0.62	0.11
CaCO ₃	0.09	-0.48	-0.19	0.18	0.14	0.69	0.00	-0.88	-0.03	-0.86	0.12
CSC	0.13	-0.08	0.05	0.04	0.41	0.03	0.41	0.10	0.19	0.08	0.35
CO	0.24	0.50	0.02	-0.36	0.19	0.29	0.01	-0.03	0.25	-0.03	-0.08
sabb	0.01	-0.26	-0.10	-0.11	0.15	0.28	-0.03	-0.51	-0.05	-0.47	0.19
lim_gr	-0.17	-0.23	-0.20	0.34	-0.09	-0.21	0.13	0.06	-0.20	0.10	-0.11
lim_fin	0.23	0.21	-0.03	-0.15	-0.24	0.27	-0.22	-0.13	-0.25	-0.18	-0.33
lim_tot	-0.02	0.12	-0.15	0.05	-0.31	0.14	-0.15	-0.04	-0.34	-0.08	-0.40
arg	-0.12	0.18	0.20	-0.06	0.17	-0.65	0.17	0.67	0.35	0.69	0.10
fosf_ac	0.28	0.09	0.06	0.09	0.24	0.57	-0.01	-0.18	0.48	-0.21	0.26
fosf_alc	0.31	-0.11	0.19	-0.24	0.52	0.48	0.12	-0.24	0.36	-0.23	0.28
arilsulf	0.27	0.00	0.01	0.17	0.34	0.67	0.04	-0.36	0.51	-0.36	0.32
chit	0.58	0.19	0.08	0.14	0.00	0.62	0.23	-0.15	0.25	-0.16	0.21
ac_est	0.33	-0.06	0.07	-0.05	0.39	0.61	0.13	-0.33	0.38	-0.30	0.24
β_gl	0.41	0.13	0.05	-0.03	0.17	0.52	0.19	-0.09	0.37	-0.09	0.18
leu_amm	0.36	-0.02	0.19	-0.10	0.40	0.57	0.20	-0.19	0.43	-0.12	0.34
DNA	-0.01	-0.06	-0.27	-0.35	0.24	0.23	0.05	-0.01	0.03	0.04	-0.24
Al_tot	0.11	-0.08	0.00	0.42	0.27	-0.14	0.54	0.34	0.43	0.35	0.44
Ca_tot	0.13	-0.29	-0.15	0.27	0.10	0.82	0.01	-0.79	-0.09	-0.80	0.19
Cd_tot	-0.05	-0.53	-0.02	-0.09	0.78	-0.08	0.20	-0.17	0.37	-0.21	0.33
Cr_tot	0.05	0.49	0.11	-0.14	-0.43	0.25	-0.22	0.33	-0.20	0.27	-0.11
Cu_tot	0.79	0.41	0.46	-0.07	-0.10	-0.10	0.67	0.25	0.08	0.26	0.17
Fe_tot	0.10	0.52	0.24	0.03	-0.57	-0.05	0.06	0.57	-0.36	0.51	-0.14
K_tot	-0.03	-0.45	0.05	0.45	0.61	-0.07	0.29	-0.18	0.57	-0.07	0.53
Mg_tot	0.10	-0.36	-0.26	0.24	0.09	0.67	0.10	-0.75	-0.11	-0.80	0.10
Mn_tot	0.01	0.29	0.16	0.15	-0.15	-0.67	0.23	0.81	0.03	0.78	0.15
Ni_tot	0.02	0.56	0.14	-0.23	-0.66	-0.06	-0.13	0.49	-0.48	0.40	-0.38
P_tot	0.03	0.62	0.30	-0.10	-0.57	0.06	-0.09	0.51	-0.37	0.45	-0.13
Pb_tot	0.19	-0.21	0.15	0.32	0.43	0.05	0.20	0.02	0.64	0.13	0.59
S_tot	0.11	-0.27	-0.17	0.23	0.11	0.82	-0.07	-0.78	-0.06	-0.79	0.15
Zn_tot	0.36	0.67	0.68	0.00	-0.09	-0.07	0.25	0.64	0.20	0.59	0.38
V_tot	0.02	0.40	0.07	0.07	-0.46	-0.22	0.09	0.66	-0.27	0.59	-0.09
Cr_CaCl ₂	0.50	0.52	0.58	-0.08	0.26	0.30	0.36	0.35	0.32	0.38	0.56
Cu_CaCl ₂	1.00	0.24	0.49	0.12	0.08	0.22	0.67	-0.11	0.33	-0.08	0.45
Ni_CaCl ₂	0.24	1.00	0.49	-0.14	-0.31	0.02	0.09	0.52	0.08	0.43	0.04
V_CaCl ₂	0.49	0.49	1.00	-0.11	0.19	-0.02	0.41	0.36	0.26	0.36	0.60
Zn_CaCl ₂	0.12	-0.14	-0.11	1.00	-0.26	0.36	0.23	-0.19	0.14	-0.20	0.46
Cd_EDTA	0.08	-0.31	0.19	-0.26	1.00	-0.09	0.34	0.01	0.64	0.11	0.42
Cr_EDTA	0.22	0.02	-0.02	0.36	-0.09	1.00	0.02	-0.62	0.05	-0.58	0.19
Cu_EDTA	0.67	0.09	0.41	0.23	0.34	0.02	1.00	0.11	0.47	0.20	0.58
Ni_EDTA	-0.11	0.52	0.36	-0.19	0.01	-0.62	0.11	1.00	0.16	0.92	0.04
Pb_EDTA	0.33	0.08	0.26	0.14	0.64	0.05	0.47	0.16	1.00	0.22	0.61
V_EDTA	-0.08	0.43	0.36	-0.20	0.11	-0.58	0.20	0.92	0.22	1.00	0.08
Zn_EDTA	0.45	0.04	0.60	0.46	0.42	0.19	0.58	0.04	0.61	0.08	1.00

Profond/1 *	pH	CaCO ₃	CSC	CO	Sabb	lim_gr	lim_fin	lim_tot	arg	fosf_ac	fosf_alc
pH	1.00	0.39	0.59	-0.25	0.13	0.09	-0.33	-0.08	-0.13	0.27	0.35
CaCO ₃	0.39	1.00	0.12	0.06	0.32	0.38	-0.07	0.18	-0.63	0.23	0.26
CSC	0.59	0.12	1.00	0.15	-0.12	-0.27	0.10	0.10	0.04	0.36	0.48
CO	-0.25	0.06	0.15	1.00	-0.32	-0.28	0.37	0.12	0.23	0.50	0.42
sabb	0.13	0.32	-0.12	-0.32	1.00	-0.13	-0.21	-0.46	-0.62	-0.08	-0.37
lim_gr	0.09	0.38	-0.27	-0.28	-0.13	1.00	-0.51	0.22	-0.15	-0.03	0.09
lim_fin	-0.33	-0.07	0.10	0.37	-0.21	-0.51	1.00	0.63	-0.26	-0.19	-0.15
lim_tot	-0.08	0.18	0.10	0.12	-0.46	0.22	0.63	1.00	-0.38	-0.24	0.01
arg	-0.13	-0.63	0.04	0.23	-0.62	-0.15	-0.26	-0.38	1.00	0.24	0.30
fosf_ac	0.27	0.23	0.36	0.50	-0.08	-0.03	-0.19	-0.24	0.24	1.00	0.87
fosf_alc	0.35	0.26	0.48	0.42	-0.37	0.09	-0.15	0.01	0.30	0.87	1.00
arilsulf	0.33	0.44	0.45	0.48	-0.03	0.09	-0.12	-0.08	0.03	0.94	0.86
chit	0.32	0.36	0.51	0.63	-0.22	-0.09	0.02	0.00	0.16	0.86	0.86
ac_est	0.30	0.49	0.51	0.50	-0.08	0.12	-0.08	-0.01	0.03	0.87	0.83
β_gl	0.19	0.40	0.46	0.66	-0.14	0.07	0.03	0.03	0.08	0.80	0.74
leu_amm	0.23	0.45	0.40	0.69	-0.27	0.07	0.06	0.11	0.11	0.83	0.83
DNA	0.24	0.23	0.53	0.45	-0.30	0.13	-0.17	-0.05	0.32	0.80	0.84
Al_tot	0.03	-0.52	0.03	-0.36	-0.09	-0.31	-0.11	-0.37	0.47	0.07	-0.01
Ca_tot	0.50	0.93	0.17	0.03	0.35	0.27	0.01	0.25	-0.71	0.19	0.16
Cd_tot	0.60	0.37	0.64	0.44	-0.01	-0.05	-0.20	-0.15	0.06	0.64	0.69
Cr_tot	-0.33	-0.34	-0.33	-0.11	0.06	-0.27	0.24	0.08	-0.09	-0.42	-0.54
Cu_tot	-0.34	-0.39	-0.32	0.18	-0.47	-0.05	0.32	0.31	0.31	-0.17	-0.11
Fe_tot	-0.36	-0.58	-0.38	-0.26	-0.23	-0.24	0.29	0.20	0.15	-0.43	-0.46
K_tot	0.39	0.16	0.47	0.08	0.05	0.13	-0.46	-0.46	0.30	0.52	0.50
Mg_tot	0.57	0.85	0.26	-0.03	0.25	0.21	0.04	0.31	-0.63	0.25	0.29
Mn_tot	-0.10	-0.81	-0.03	-0.22	-0.26	-0.29	-0.06	-0.30	0.64	-0.03	-0.06
Ni_tot	-0.49	-0.42	-0.39	-0.04	-0.08	-0.33	0.51	0.31	-0.10	-0.47	-0.54
P_tot	-0.36	-0.50	-0.42	-0.10	-0.21	-0.25	0.22	0.13	0.18	-0.34	-0.37
Pb_tot	0.38	0.37	0.41	0.36	0.06	0.12	-0.41	-0.44	0.20	0.65	0.60
S_tot	0.48	0.91	0.20	0.11	0.30	0.21	0.06	0.23	-0.64	0.25	0.24
Zn_tot	-0.41	-0.50	-0.23	0.22	-0.32	-0.35	0.23	-0.03	0.45	-0.16	-0.24
V_tot	-0.29	-0.64	-0.28	-0.27	-0.24	-0.34	0.27	0.08	0.25	-0.35	-0.36

Profond/2*	arilsulf	Chit	ac_est	β _gl	leu_amm	DNA	Al_tot	Ca_tot	Cd_tot	Cr_tot	Cu_tot
pH	0.33	0.32	0.30	0.19	0.23	0.24	0.03	0.50	0.60	-0.33	-0.34
CaCO ₃	0.44	0.36	0.49	0.40	0.45	0.23	-0.52	0.93	0.37	-0.34	-0.39
CSC	0.45	0.51	0.51	0.46	0.40	0.53	0.03	0.17	0.64	-0.33	-0.32
CO	0.48	0.63	0.50	0.66	0.69	0.45	-0.36	0.03	0.44	-0.11	0.18
sabb	-0.03	-0.22	-0.08	-0.14	-0.27	-0.30	-0.09	0.35	-0.01	0.06	-0.47
lim_gr	0.09	-0.09	0.12	0.07	0.07	0.13	-0.31	0.27	-0.05	-0.27	-0.05
lim_fin	-0.12	0.02	-0.08	0.03	0.06	-0.17	-0.11	0.01	-0.20	0.24	0.32
lim_tot	-0.08	0.00	-0.01	0.03	0.11	-0.05	-0.37	0.25	-0.15	0.08	0.31
arg	0.03	0.16	0.03	0.08	0.11	0.32	0.47	-0.71	0.06	-0.09	0.31
fosf_ac	0.94	0.86	0.87	0.80	0.83	0.80	0.07	0.19	0.64	-0.42	-0.17
fosf_alc	0.86	0.86	0.83	0.74	0.83	0.84	-0.01	0.16	0.69	-0.54	-0.11
arilsulf	1.00	0.87	0.94	0.89	0.89	0.83	-0.17	0.39	0.66	-0.48	-0.24
chit	0.87	1.00	0.84	0.85	0.94	0.87	-0.11	0.36	0.73	-0.35	-0.06
ac_est	0.94	0.84	1.00	0.92	0.88	0.81	-0.16	0.39	0.68	-0.56	-0.18
β _gl	0.89	0.85	0.92	1.00	0.91	0.83	-0.25	0.33	0.66	-0.51	-0.02
leu_amm	0.89	0.94	0.88	0.91	1.00	0.85	-0.24	0.41	0.68	-0.40	0.00
DNA	0.83	0.87	0.81	0.83	0.85	1.00	0.03	0.15	0.64	-0.48	-0.13
Al_tot	-0.17	-0.11	-0.16	-0.25	-0.24	0.03	1.00	-0.48	-0.19	0.11	0.16
Ca_tot	0.39	0.36	0.39	0.33	0.41	0.15	-0.48	1.00	0.35	-0.10	-0.34
Cd_tot	0.66	0.73	0.68	0.66	0.68	0.64	-0.19	0.35	1.00	-0.58	-0.29
Cr_tot	-0.48	-0.35	-0.56	-0.51	-0.40	-0.48	0.11	-0.10	-0.58	1.00	0.23
Cu_tot	-0.24	-0.06	-0.18	-0.02	0.00	-0.13	0.16	-0.34	-0.29	0.23	1.00
Fe_tot	-0.58	-0.41	-0.66	-0.63	-0.48	-0.43	0.45	-0.39	-0.69	0.82	0.45
K_tot	0.51	0.42	0.60	0.55	0.39	0.59	0.23	0.00	0.64	-0.77	-0.27
Mg_tot	0.39	0.41	0.40	0.30	0.43	0.24	-0.29	0.92	0.39	-0.15	-0.35
Mn_tot	-0.24	-0.16	-0.30	-0.27	-0.30	0.01	0.76	-0.75	-0.26	0.23	0.33
Ni_tot	-0.53	-0.38	-0.61	-0.53	-0.41	-0.50	0.10	-0.22	-0.68	0.91	0.36
P_tot	-0.50	-0.27	-0.59	-0.53	-0.35	-0.37	0.28	-0.30	-0.60	0.86	0.47
Pb_tot	0.69	0.60	0.75	0.73	0.63	0.60	-0.13	0.24	0.74	-0.65	-0.31
S_tot	0.44	0.47	0.44	0.39	0.49	0.22	-0.44	0.98	0.39	-0.10	-0.29
Zn_tot	-0.29	-0.06	-0.28	-0.14	-0.12	-0.16	0.34	-0.38	-0.41	0.68	0.62
V_tot	-0.52	-0.34	-0.61	-0.60	-0.47	-0.32	0.60	-0.47	-0.60	0.69	0.36

Profond/3*	Fe_tot	K_tot	Mg_tot	Mn_tot	Ni_tot	P_tot	Pb_tot	S_tot	Zn_tot	V_tot
pH	-0.36	0.39	0.57	-0.10	-0.49	-0.36	0.38	0.48	-0.41	-0.29
CaCO ₃	-0.58	0.16	0.85	-0.81	-0.42	-0.50	0.37	0.91	-0.50	-0.64
CSC	-0.38	0.47	0.26	-0.03	-0.39	-0.42	0.41	0.20	-0.23	-0.28
CO	-0.26	0.08	-0.03	-0.22	-0.04	-0.10	0.36	0.11	0.22	-0.27
sabb	-0.23	0.05	0.25	-0.26	-0.08	-0.21	0.06	0.30	-0.32	-0.24
lim_gr	-0.24	0.13	0.21	-0.29	-0.33	-0.25	0.12	0.21	-0.35	-0.34
lim_fin	0.29	-0.46	0.04	-0.06	0.51	0.22	-0.41	0.06	0.23	0.27
lim_tot	0.20	-0.46	0.31	-0.30	0.31	0.13	-0.44	0.23	-0.03	0.08
arg	0.15	0.30	-0.63	0.64	-0.10	0.18	0.20	-0.64	0.45	0.25
fosf_ac	-0.43	0.52	0.25	-0.03	-0.47	-0.34	0.65	0.25	-0.16	-0.35
fosf_alc	-0.46	0.50	0.29	-0.06	-0.54	-0.37	0.60	0.24	-0.24	-0.36
arilsulf	-0.58	0.51	0.39	-0.24	-0.53	-0.50	0.69	0.44	-0.29	-0.52
chit	-0.41	0.42	0.41	-0.16	-0.38	-0.27	0.60	0.47	-0.06	-0.34
ac_est	-0.66	0.60	0.40	-0.30	-0.61	-0.59	0.75	0.44	-0.28	-0.61
β_gl	-0.63	0.55	0.30	-0.27	-0.53	-0.53	0.73	0.39	-0.14	-0.60
leu_amm	-0.48	0.39	0.43	-0.30	-0.41	-0.35	0.63	0.49	-0.12	-0.47
DNA	-0.43	0.59	0.24	0.01	-0.50	-0.37	0.60	0.22	-0.16	-0.32
Al_tot	0.45	0.23	-0.29	0.76	0.10	0.28	-0.13	-0.44	0.34	0.60
Ca_tot	-0.39	0.00	0.92	-0.75	-0.22	-0.30	0.24	0.98	-0.38	-0.47
Cd_tot	-0.69	0.64	0.39	-0.26	-0.68	-0.60	0.74	0.39	-0.41	-0.60
Cr_tot	0.82	-0.77	-0.15	0.23	0.91	0.86	-0.65	-0.10	0.68	0.69
Cu_tot	0.45	-0.27	-0.35	0.33	0.36	0.47	-0.31	-0.29	0.62	0.36
Fe_tot	1.00	-0.71	-0.29	0.55	0.89	0.93	-0.83	-0.38	0.66	0.95
K_tot	-0.71	1.00	0.00	0.03	-0.88	-0.77	0.84	0.02	-0.39	-0.56
Mg_tot	-0.29	0.00	1.00	-0.60	-0.21	-0.23	0.15	0.91	-0.42	-0.34
Mn_tot	0.55	0.03	-0.60	1.00	0.29	0.45	-0.26	-0.68	0.46	0.70
Ni_tot	0.89	-0.88	-0.21	0.29	1.00	0.89	-0.84	-0.21	0.63	0.79
P_tot	0.93	-0.77	-0.23	0.45	0.89	1.00	-0.75	-0.28	0.74	0.85
Pb_tot	-0.83	0.84	0.15	-0.26	-0.84	-0.75	1.00	0.28	-0.34	-0.77
S_tot	-0.38	0.02	0.91	-0.68	-0.21	-0.28	0.28	1.00	-0.32	-0.45
Zn_tot	0.66	-0.39	-0.42	0.46	0.63	0.74	-0.34	-0.32	1.00	0.60
V_tot	0.95	-0.56	-0.34	0.70	0.79	0.85	-0.77	-0.45	0.60	1.00

*= coefficienti di correlazione di Spearman. In grassetto i valori significativi per p<0.05

Appendice 7: Coefficiente di assorbimento biologico (BAC)

Grano	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	9.5	14.3	58	7.6	15.3	9.1	96	11.1	6.8	10.1	45	19.0	116	5.9	40
A2	9.5	8.6	36	19.4	14.7	9.8	96	7.7	7.6	9.6	22	20.9	48	6.3	32
A3	8.0	8.3	31	7.8	12.5	8.6	118	7.7	7.6	8.5	39	12.0	53	5.6	27
A4	7.3	6.3	39	10.6	20.3	9.2	52	5.7	8.0	11.0	55	10.8	68	5.6	33
A5	7.8	34.6	22	14.9	36.8	10.6	23	20.2	8.2	14.0	51	11.1	122	6.1	33
A6	8.0	7.8	52	11.4	17.3	9.6	32	7.3	7.6	11.6	32	9.4	28	5.3	28
A7	5.2	8.1	29	3.7	8.8	4.7	95	6.5	3.9	4.2	37	5.9	52	2.5	25
A8	2.8	5.2	34	2.8	7.0	3.0	61	3.5	2.1	3.0	19	4.5	34	1.7	37
A9	10.5	13.0	34	6.4	19.8	6.6	86	9.8	6.6	6.4	43	6.9	92	3.9	37
A10	8.7	15.8	35	7.7	12.4	8.0	19	9.2	6.9	8.6	23	8.4	66	5.0	27
A11	4.7	10.6	84	7.8	15.3	5.0	85	6.5	4.7	8.0	23	7.4	70	3.2	34
A12	6.8	9.7	32	9.2	9.2	6.1	40	8.8	5.0	6.1	16	7.0	46	3.4	19
A13	5.0	9.9	90	4.6	9.7	3.9	50	9.5	3.7	5.0	29	5.1	78	2.4	28
A14	12.1	11.3	30	15.1	28.5	10.9	51	9.7	12.6	19.3	47	24.6	36	10.4	39
A15	7.0	8.1	28	5.1	15.9	3.7	43	5.4	5.0	7.7	30	3.9	52	3.6	38
A16	13.7	13.7	48	13.2	22.6	8.9	118	10.1	10.8	15.3	92	23.8	88	9.4	42
A17	6.9	11.9	22	7.4	21.5	5.2	46	6.8	5.6	10.3	36	13.2	83	4.9	59
A18	n.d.														
A19	5.8	9.6	26	8.9	18.2	6.7	20	6.3	5.5	9.2	60	7.4	66	3.9	31
A20	15.0	12.3	39	12.4	38.9	8.7	17	13.4	10.1	17.0	34	18.5	30	9.1	46
A21	11.2	9.2	29	14.5	34.0	6.9	35	9.4	8.4	13.9	29	18.0	34	6.7	54
A22	10.5	8.6	24	9.4	19.2	6.6	10	7.2	7.6	12.7	43	16.0	21	6.4	65

Tabella 59: BAC suolo-radici grano. Valori espressi in %. N.d. = dato non disponibile.

Mais	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
A1	5.1	17.4	54	4.5	11	4.8	44	12.3	3.9	9.6	22	8.1	128	15	2.7
A2	7.3	7.4	33	11.1	28	7.2	28	6.3	5.0	10.3	18	20.3	46	192	3.8
A3	4.4	14.2	46	4.2	25	4.4	98	6.0	3.4	6.2	31	3.6	65	23	2.5
A4	5.6	10.2	24	13.2	34	6.8	53	7.0	5.8	15.6	52	6.9	80	24	4.0
A5	7.4	47.3	33	73.2	37	10.0	29	32.1	6.9	64.0	99	7.5	180	46	5.1
A6	7.1	11.0	78	11.5	27	7.0	38	7.4	7.5	16.9	33	7.8	61	38	3.7
A7	6.1	22.3	23	3.4	45	4.9	73	12.3	3.8	6.5	52	5.7	91	24	2.7
A8	6.8	12.7	42	10.3	39	6.1	47	7.1	4.1	10.6	22	6.4	66	37	3.2
A9	10.7	28.8	45	8.5	22	6.4	99	11.5	5.5	9.1	36	13.6	112	40	3.8
A10	4.4	14.0	32	3.7	21	3.7	50	3.5	2.6	7.5	24	3.0	88	14	2.3
A11	3.1	11.4	36	2.9	29	2.4	137	6.8	2.7	7.5	56	5.5	79	23	2.0
A12	2.3	14.3	28	3.6	13	1.5	156	5.5	1.6	5.0	18	9.0	87	13	1.2
A13	6.4	22.1	40	5.2	20	3.5	110	13.7	3.8	11.6	33	2.3	167	27	3.3
A14	7.3	8.0	51	6.6	40	5.4	93	4.7	4.6	16.0	54	6.5	69	132	4.0
A15	7.2	10.3	48	12.1	32	5.8	45	6.8	5.1	14.4	59	4.7	77	37	4.4
A16	3.8	6.0	25	7.5	16	3.0	27	2.9	2.9	8.9	15	6.9	51	37	2.6
A17	5.6	8.6	8.3	8.8	27	4.8	96	6.3	4.9	13.0	85	16.0	82	35	3.5
A18	4.8	10.2	34	11.1	31	4.7	74	5.7	4.4	15.5	62	5.1	136	30	3.5
A19	5.7	10.3	26	9.3	32	4.8	103	9.5	4.4	12.2	70	4.8	78	25	4.3
A20	5.8	9.3	34	14.2	47	4.9	73	6.8	6.0	17.3	42	7.3	50	34	3.7
A21	6.5	7.5	34	5.1	76	4.9	228	7.9	4.8	18.4	74	6.3	58	34	4.5
A22	n.d.														

Tabella 60: BAC suolo-radici mais. Valori espressi in %. N.d. = dato non disponibile.

Appendice 8: Fattori di traslocazione (TF)

Grano semi	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	1.1	9.0	11.8	4.53	28	0.6	79	74	32	8.2	190	8.8	132	0.7	52
A2	0.5	4.7	n.d.	1.13	48	0.7	102	41	50	1.6	470	60.5	130	1.3	80
A3	3.3	13.2	21.7	6.07	33	2.0	93	61	62	5.3	342	54.2	180	1.9	132
A4	1.5	11.2	n.d.	6.30	34	1.4	91	69	50	3.3	373	3.4	123	1.9	77
A5	0.4	6.3	8.9	2.75	8	0.7	74	65	24	n.d.	336	n.d.	140	1.1	53
A6	0.4	4.5	17.7	1.86	25	0.8	146	36	35	n.d.	481	n.d.	187	1.1	133
A7	2.8	14.8	20.1	8.54	55	2.0	86	90	133	14.6	287	14.4	236	2.2	118
A8	3.0	14.7	63.9	12.69	103	2.7	132	108	119	4.8	543	n.d.	280	3.6	73
A9	0.3	8.2	n.d.	1.24	16	0.9	95	43	51	1.9	218	n.d.	109	0.7	84
A10	n.d.	3.4	12.6	0.84	21	0.5	305	33	38	n.d.	337	n.d.	120	0.7	69
A11	0.3	6.8	5.4	0.49	22	1.2	58	79	55	0.9	358	n.d.	126	0.7	69
A12	n.d.	12.2	n.d.	1.57	36	0.6	164	82	37	2.4	481	48.9	275	1.2	102
A13	n.d.	11.1	n.d.	2.76	41	2.5	172	93	54	n.d.	318	n.d.	164	2.3	57
A14	0.9	3.9	16.6	2.15	24	0.5	112	33	27	2.1	362	5.4	238	4.3	78
A15	1.8	4.6	14.0	8.73	37	1.9	89	49	46	4.7	476	15.1	171	14.2	63
A16	0.6	5.0	18.2	3.68	17	0.9	44	34	26	3.1	218	8.2	104	6.3	103
A17	1.4	8.9	10.6	4.89	39	1.3	110	57	59	11.0	493	10.0	142	4.8	77
A18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
A19	0.4	10.0	21.4	1.84	31	1.6	154	103	68	n.d.	354	n.d.	129	2.4	92
A20	5.4	2.8	21.8	5.89	18	1.0	197	20	37	7.0	502	13.4	209	2.9	80
A21	1.4	3.6	n.d.	0.82	20	0.9	109	26	35	2.5	394	3.9	166	3.3	49
A22	0.9	4.0	13.5	5.07	33	1.2	417	40	45	3.6	481	9.1	366	3.3	54

Tabella 61: TF radici-semi grano. Valori espressi in %. N.d. = dato non disponibile.

Mais semi	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	V	Zn
A1	1.6	1.0	n.d.	4.6	10.9	0.8	148.6	51.9	8.5	4.0	316.6	23.0	74.9	1.3	99.1
A2	1.6	1.0	n.d.	3.5	16.3	1.0	200.0	35.5	8.8	6.1	364.5	12.1	86.5	2.1	11.4
A3	2.2	0.9	n.d.	5.2	3.7	1.4	58.3	59.1	15.3	3.6	275.8	60.4	95.9	3.5	71.0
A4	1.8	0.9	n.d.	2.9	9.5	1.1	63.5	23.8	8.1	3.1	323.2	11.2	57.9	1.9	92.3
A5	1.4	4.7	n.d.	1.0	5.8	1.0	89.8	60.9	7.3	2.4	242.0	15.6	98.7	2.7	45.6
A6	1.9	0.5	n.d.	3.6	6.0	1.1	98.3	35.5	6.7	1.9	338.2	21.9	44.7	4.0	48.8
A7	1.6	0.6	n.d.	6.4	5.0	1.7	87.9	39.4	12.2	6.2	152.7	25.5	95.3	5.1	83.4
A8	1.3	1.0	n.d.	1.9	9.4	1.2	137.5	50.3	13.8	2.9	377.4	25.0	97.3	5.0	54.1
A9	1.5	0.4	n.d.	2.9	5.9	0.9	86.6	36.4	8.5	3.2	251.3	10.1	74.0	3.8	47.1
A10	3.5	0.5	n.d.	12.6	7.1	1.8	122.0	92.8	12.4	3.8	304.9	153.4	72.5	11.5	119.9
A11	1.3	0.7	n.d.	3.3	3.2	1.2	32.8	79.8	28.3	5.1	133.1	16.0	104.8	3.9	72.3
A12	2.6	2.2	n.d.	10.3	17.9	2.4	40.1	151.6	41.3	6.1	422.9	10.9	234.3	8.3	145.6
A13	0.9	1.4	n.d.	3.9	9.9	0.9	47.0	57.8	16.2	7.9	239.2	15.3	78.7	3.3	87.8
A14	0.7	1.5	n.d.	4.1	6.0	0.9	49.2	51.0	16.2	3.1	236.0	12.7	95.3	3.0	19.4
A15	0.8	1.6	n.d.	3.0	9.3	0.9	87.7	52.1	14.0	4.7	242.6	7.9	112.3	2.9	68.2
A16	1.7	1.7	n.d.	6.8	9.3	2.0	128.6	88.4	25.8	8.7	928.8	14.7	108.6	6.7	62.9
A17	1.2	1.4	n.d.	6.6	6.8	1.2	28.3	49.6	16.3	5.2	163.1	7.2	101.2	5.4	78.0
A18	1.4	1.6	n.d.	6.4	7.3	1.5	23.7	64.0	12.9	2.7	272.6	14.5	72.6	5.9	105.8
A19	1.5	2.5	n.d.	12.2	7.2	1.4	24.1	76.3	18.5	7.6	295.3	14.3	144.4	5.6	91.3
A20	1.6	1.3	n.d.	5.4	5.6	1.2	55.9	49.8	18.4	2.7	404.9	16.3	139.0	6.7	111.3
A21	1.3	0.9	n.d.	5.1	4.6	1.1	15.0	40.5	14.7	4.1	132.4	23.0	77.7	5.0	60.1
A22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.						

Tabella 62: TF radici-semi mais. Valori espressi in %. N.d. = dato non disponibile.

Mais foglie	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn	V
A1	3.9	250	36	47	49	4.1	199	260	57	17	361	33	149	107	6.1
A2	4.5	266	217	44	44	5.9	249	296	144	25	300	34	193	13	8.0
A3	9.5	99	32	71	25	12.1	234	129	143	31	372	166	109	110	13.5
A4	3.2	161	23	29	67	3.7	188	114	64	20	162	25	127	92	5.7
A5	5.1	267	41	12	64	6.3	81	239	169	12	146	24	140	39	6.3
A6	16.2	193	17	39	43	19.2	77	303	157	24	215	36	143	92	24.9
A7	5.1	137	96	81	22	6.7	420	222	176	28	94	129	138	127	9.2
A8	2.9	196	25	48	34	5.2	597	158	198	30	222	87	147	56	4.8
A9	2.0	111	24	49	25	4.7	176	123	109	26	131	26	117	82	2.7
A10	6.6	239	21	61	31	6.5	407	444	232	20	260	115	182	98	12.4
A11	9.2	208	23	36	23	7.7	224	344	133	26	185	115	159	127	29.9
A12	14.1	199	28	109	38	12.2	175	273	152	31	232	113	156	98	39.3
A13	7.5	177	42	45	72	8.0	175	206	154	17	147	141	153	81	17.8
A14	3.0	205	25	42	32	3.8	148	167	122	19	297	65	115	24	12.2
A15	8.3	177	17	41	36	11.0	307	162	104	30	256	43	221	67	16.2
A16	12.1	169	124	60	30	10.7	690	249	135	40	352	151	114	89	35.2
A17	4.1	243	57	35	53	6.0	143	194	68	23	132	27	151	124	10.3
A18	3.5	272	46	33	48	5.0	109	248	100	24	200	70	119	85	9.9
A19	3.4	336	45	61	71	6.4	119	181	157	43	374	63	262	143	9.5
A20	3.8	104	42	30	40	5.8	281	99	102	19	318	38	208	117	9.2
A21	5.1	143	25	30	28	6.7	135	123	108	18	120	61	111	62	10.2
A22	n.d.														

Tabella 63: TF radici-foglie mais. Valori espressi in %. N.d. = dato non disponibile.

Appendice 9: Correlazione elementi nelle radici - caratteri pedologici

Radici grano	pH	CaCO ₃	CSC	CO	sabb	lim_gr	lim_fin	lim_tot	arg
Al	0.44	0.30	0.26	-0.24	0.34	-0.11	-0.18	-0.21	-0.30
Ca	0.52	0.69	0.34	-0.07	0.46	-0.11	0.10	0.00	-0.64
Cd	0.29	0.23	0.18	0.01	0.11	-0.19	-0.18	-0.28	0.14
Cr	-0.14	-0.05	0.02	0.29	0.13	-0.19	0.29	0.14	-0.46
Cu	0.20	0.27	0.21	-0.05	0.16	-0.13	0.01	-0.14	-0.14
Fe	-0.28	-0.25	-0.10	0.14	-0.01	-0.03	0.21	0.16	-0.24
K	-0.11	-0.20	0.07	0.48	-0.05	0.02	0.16	0.06	0.00
Mg	0.49	0.68	0.15	-0.10	0.54	-0.16	0.11	-0.01	-0.67
Mn	0.27	0.12	0.03	-0.12	0.35	-0.20	-0.15	-0.25	-0.24
Ni	-0.16	-0.03	-0.06	0.17	0.08	0.02	0.29	0.22	-0.45
P	-0.16	-0.20	0.02	0.29	0.12	-0.29	-0.21	-0.46	0.31
Pb	0.63	0.46	0.24	-0.02	0.54	-0.42	-0.25	-0.43	-0.24
S	0.15	0.13	0.12	0.26	0.16	0.09	0.00	-0.01	-0.19
Zn	0.54	0.34	0.24	-0.11	0.25	-0.24	-0.30	-0.39	0.00
V	0.29	0.28	0.15	-0.04	0.36	-0.14	0.01	-0.08	-0.44

Tabella 64: correlazione di Spearman. Grassetto: valori significativi per p<0.05.

Radici mais	pH	CaCO ₃	CSC	CO	sabb	lim_gr	lim_fin	lim_tot	arg
Al	0.50	0.16	0.25	-0.25	0.30	-0.37	-0.30	-0.35	0.09
Ca	0.15	0.35	-0.20	0.01	0.18	-0.28	0.36	0.12	-0.44
Cd	0.26	0.24	-0.04	-0.10	0.25	-0.16	0.00	-0.11	-0.23
Cr	0.43	0.24	0.14	0.07	0.31	-0.48	0.11	-0.06	-0.21
Cu	-0.03	0.14	0.18	-0.02	0.07	-0.28	0.18	-0.11	-0.12
Fe	-0.03	-0.22	-0.01	0.18	0.04	-0.44	0.14	-0.02	0.09
K	0.25	0.14	0.14	-0.49	0.24	0.23	-0.61	-0.44	0.12
Mg	0.46	0.42	0.00	-0.17	0.26	-0.36	-0.03	-0.19	-0.14
Mn	0.42	0.24	-0.03	-0.33	0.23	-0.20	-0.26	-0.30	0.14
Ni	0.20	-0.11	-0.06	-0.06	0.14	-0.65	0.07	-0.17	0.01
P	0.07	-0.15	0.45	-0.28	0.08	-0.08	-0.43	-0.42	0.22
Pb	0.62	0.50	0.46	-0.15	0.38	-0.10	-0.28	-0.18	-0.17
S	0.51	0.42	0.18	-0.28	0.68	-0.38	-0.48	-0.63	-0.11
Zn	0.49	0.36	0.38	0.08	0.49	-0.61	0.13	-0.16	-0.35
V	0.43	0.02	0.27	-0.29	0.34	-0.50	-0.31	-0.45	0.11

Tabella 65: correlazione di Spearman. Grassetto: valori significativi per p<0.05.

Ringraziamenti

Prima di tutto vorrei ringraziare la mia famiglia, Diego, che mi è sempre vicino e mi sostiene ogni giorno, i miei genitori Patricia e Franco, mio fratello Michele e poi Gea e Rufus, che rendono più allegre le mie giornate.

Ringrazio tutte le persone che con il loro aiuto, consiglio e collaborazione hanno reso possibile questo lavoro di tesi: il mio tutor, il Prof. Claudio Bini, per la guida che mi ha dato in questi anni; il Prof. Giancarlo Rampazzo per la sua disponibilità, il suo gruppo, Flavia Visin, Stefania Squizzato, Eliana Pecorari, Elena Innocente per il supporto sia tecnico, sia non; i laureandi e colleghi di dottorato Lisa Vannuzzo, Martina Bullo, Mohammad Wahsha e Mandana Nadimi; il Prof. Emanuele Argese, la Dott.ssa Fabiola Minello, Lorena Gobbo e il Dott. Flavio Fornasier per l'aiuto analitico; la Prof.ssa Gabriella Buffa, il Prof. Gabriele Capodaglio e la Dott.ssa Giuseppa Toscano per i consigli utili a migliorare questo lavoro di tesi. Ringrazio anche il Dott. Nicola Miotello, per il suo aiuto e la sua disponibilità a fornire chiarimenti sul caos che è la burocrazia universitaria.