

#### A cura di:

**Nazaria Marchi** – Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli – Regione Emilia-Romagna nazaria.marchi@regione.emilia-romagna.it

**Fabrizio Ungaro** - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di bioeconomia di Firenze fabrizio.ungaro@cnr.it

In copertina:

no\_one\_cares (https://unsplash.com/photos/I\_5MJnbrmrs)

Editing:

Scappini Simonetta – Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli – Regione Emilia-Romagna

Il presente documento è rilasciato secondo i termini della licenza Creative Commons 4.0 Attribution (Attribuzione). I contenuti (salvo marchi, segni distintivi o altro diversamente specificato) possono essere riprodotti, distribuiti, comunicati, esposti, rappresentati e modificati rispettando la seguente condizione: citazione della fonte ("Regione Emilia-Romagna") e il titolo del documento.

Una sintesi della licenza si trova alla pagina https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.it

Per eventuali aggregazioni o rielaborazioni dei contenuti finalizzate alla realizzazione di prodotti diversi dall'originale, pur perma-nendo l'obbligo di citazione della fonte, si declina ogni responsabilità



Direzione Generale cura del territorio e dell'ambiente

Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli Viale della Fiera 8, 40127 Bologna

telefono: 051 5274792 fax: 051 5274208

e-mail: segrgeol@regione.emilia-romagna.it

PEC: segrgeol@postacert.regione.emilia-romagna.it

Sito web: http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/cosa-fa-la-regione-2

Disclaimer (...)

# **SOMMARIO**

1. INTRODUZIONE	4
1.1. Definizione	4
2. MATERIALI E METODI	4
2.1. Campionamento tipologico	5
2.2 . Analisi di laboratorio	6
2.3. Unità Genetico Funzionali	6
2.4. Uso del suolo	8
2.5. Elaborazioni cartografiche	8
3. DESCRIZIONE DELLA CARTA	9
3.1. Arsenico [As]	9
3.2. Cadmio [Cd]	12
3.3. Cromo [Cr] e Nichel [Ni]	15
3.4. Rame [Cu] e Zinco [Zn]	19
3.5. Piombo [Pb]	24
3.6. Stagno [Sn]	26
3.7. Vanadio [V]	29
4. CONSULTAZIONE DELLA CARTA SUL WEB	32
APPENDICE	33
I - ANALISI STATISTICA	33
II - ANALISI GEOSTATISTICA	43
III - CROSS VALIDATION	46
BIBLIOGRAFIA	50

#### 1. INTRODUZIONE

Il suolo è riconosciuto dalla Strategia Tematica per la Protezione del Suolo (COM 2006/231) come una risorsa sostanzialmente non rinnovabile e dal D.lgs 152/06 come matrice ambientale al pari dell'aria e dell'acqua; esso svolge numerose funzioni essenziali per le attività umane dalle quali discendono servizi ecosistemici fondamentali per l'umanità (Calzolari et al, 2016), la Legge Regionale 24/2017 dell'Emilia-Romagna facendo propria questa concezione identifica il suolo come "bene comune e risorsa non rinnovabile che esplica funzioni e produce servizi ecosistemici" (art.1 comma2, lettera a).

La Direttiva CEE n.278/86 "Protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura" recepita con il D.lgs.99/92 ora modificato dalla Legge 130/2018 prevede che le Regioni stabiliscano condizioni per l'utilizzo in agricoltura dei diversi tipi di fanghi in relazione alla loro composizione, alle caratteristiche dei suoli, alle tipologie di colture praticate e alle modalità di trattamento.

Il quadro normativo regionale (D.G.R. 2773/2004 e s.m.) riprende questo principio facendo riferimento alla cartografia dei suoli della Regione Emilia-Romagna come strumento per individuare superfici omogenee su cui effettuare lo spandimento.

Sulla base di queste indicazioni normative il Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna, nello svolgimento delle proprie funzioni istituzionali ha avviato già dal 2004 una serie di studi in collaborazione con Enti di Ricerca (inizialmente finanziati dall'Assessorato Agricoltura nell'ambito del progetto "Valutazione di caratteri del suolo in rapporto all'utilizzazione degli effluenti e alle modalità di conduzione dei terreni e monitoraggio degli spandimenti protratti nel medio periodo") per l'identificazione del contenuto di fondo naturale e naturale-antropico riassunti nelle rispettive cartografie a scala 1:250.000: la "Carta del Fondo naturale" e la "Carta del Fondo naturale-antropico" consultabili e scaricabili dai siti web del Servizio e dai portali regionali.

La presente edizione della Carta del Fondo naturale-antropico costituisce l'aggiornamento della edizione 2013 e mantiene l'obiettivo di fornire lo stato di qualità ambientale ed intrinseca dei suoli agricoli come strumento per una corretta pianificazione territoriale che, come tale, deve mirare ad un uso sostenibile di questa risorsa.

Il contenuto di fondo naturale-antropico qui considerato è relativo all'orizzonte lavorato dei suoli agricoli e pertanto rappresenta la somma tra il contenuto naturale (legato a fenomeni geologici e pedologici) e quello dovuto a fonti diffuse di origine antropica (*background content* ISO 19258:2005).

### 1.1. Definizione

la "Carta del contenuto di Fondo naturale-antropico" rappresenta la distribuzione areale nel *topsoil* (20- 30 cm di profondità) di nove metalli potenzialmente tossici – Arsenico [As], Cadmio [Cd] (aggiunto *ex novo* in questa edizione) Cromo [Cr], Nichel [Ni], Piombo [Pb], Rame [Cu], Stagno [Sn], Vanadio [V] e Zinco [Zn] - nei suoli ad uso agricolo. Tale profondità è ritenuta rappresentativa del contenuto di Fondo naturale – antropico (*background content* secondo lo standard ISO 19285:2005) ovvero corrisponde alla somma del contenuto naturale che deriva da processi geologici e pedologici e di quello antropico sotto forma di contaminazione diffusa (*diffuse source input* standard ISO 19285:2005).

#### 2. MATERIALI E METODI

I principali fattori finora individuati che determinano il contenuto naturale-antropico dei metalli degli orizzonti superficiali dei suoli della pianura emiliano-romagnola sono i seguenti:

- 1) provenienza del parent material;
- 2) tessitura;
- 3) grado evolutivo;
- 4) contenuto di sostanza organica;
- 5) uso del suolo, quest'ultimo costituisce il fattore antropico.

La cartografia nasce dalla combinazione della cartografia del Fondo Naturale (Marchi et al, 2016) con un approccio geostatistico e perciò consente di tenere conto esplicitamente sia dei trend geografici sia delle deviazioni locali. Nei paragrafi che seguono sono illustrate nel dettaglio le fasi di redazione dal campionamento alla elaborazione cartografica.

## 2.1. Campionamenti tipologico

Il campionamento per la cartografia del valore di Fondo naturale-antropico è stato effettuato in concomitanza con quello per la cartografia del contenuto naturale e quindi segue gli stessi criteri, la differenza sta nella numerosità dei dati di alcuni metalli (ad.esempio As, Sn, V, Cd) perché inizialmente il finanziamento del progetto copriva solo le analisi di Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

Trattandosi di un approccio tipologico le seguenti cartografie hanno fornito i dati di base necessari all'ubicazione dei campioni:

- i) Carta dei Suoli 1: 50.000 (Regione Emilia-Romagna, aggiornamento 2015);
- ii) carta Geologica della Pianura Padana in scala 1:250.000 e Carta Geologica della regione Emilia-Romagna (parte collinare) in scala 1:10.000. Al fine di evitare l'ubicazione dei siti di campionamento nei pressi delle attività produttive presenti e passate, sono state utilizzate le Carte dell'Uso del Suolo (Regione Emilia-Romagna, aggiornamenti 1976 e 2008) e le foto aeree (coperture dal 1954 al 2014);
- iii) carta dei bacini.

Il prelievo campioni di suolo a profondità di 20-30 cm è stato eseguito mediante trivella a mano "Eijkelkamp" (mod. 01.11.SO, hand auger set for heterogeneous soils), dotata di un set di accessori da utilizzarsi in funzione dei diversi tipi di suolo rilevati. Per ogni sito di campionamento è stata compilata la scheda di rilevamento per le osservazioni pedologiche prevista dal Manuale di Rilevamento della Regione Emilia-Romagna. In essa sono riportati: descrizione del sito di campionamento (ubicazione, quota, pendenza del terreno e uso del suolo, unità stratigrafica di riferimento della Carta Geologica della Regione Emilia-Romagna in scala 1:10.000); descrizione della trivellata (granulometria, colore, reazione all'HCI, pH nei suoli ad elevato contenuto organico e presenza di resti vegetali, legni, fossili, noduli carbonatici, ecc.). Queste informazioni hanno permesso di ricollegare le osservazioni alle tipologie di suolo presenti nella Banca Dati dei suoli della Regione Emilia-Romagna.

In questa nuova edizione della carta sono stati aggiunti dati derivanti da progetti regionali, controlli ARPAE su suoli agricoli al di fuori di siti contaminati e analizzati, sempre da ARPAE, con il metodo UNI EN 13346:2002; la maggiore numerosità ha permesso di affinare l'analisi statistica ma al contempo ha modificato alcuni risultati come si evince dalle analisi delle variabili, migliorando il quadro conoscitivo (Fig. 1).

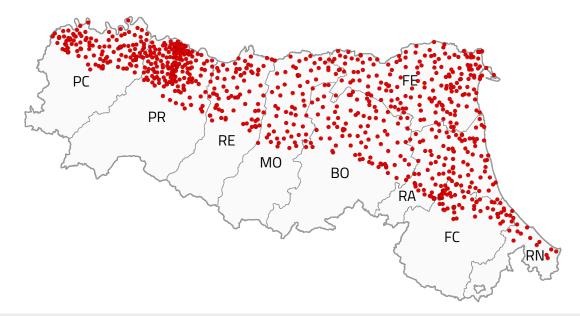


Figura 1. Ubicazione dei siti di campionamento

Tutti i nuovi dati, in quanto corredati da osservazioni pedologiche o da analisi chimico-fisiche routinarie dell'orizzonte superficiale sono stati ricondotti a tipologie di suolo per permetterne l'attribuzione alle Unità Genetico Funzionali (UGF).

#### 2.2. Analisi di laboratorio

La concentrazione nei suoli di As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Sn, Zn, V è stata determinata con l'attacco in acqua regia e lettura tramite ICP-Massa; con la mineralizzazione con acqua regia si ottiene il contenuto pseudo-totale dei metalli nei suoli ed essa rappresenta una delle tecniche di estrazione più diffuse in campo ambientale.

Le analisi sono state effettuate nella quasi totalità presso il laboratorio ARPA della Sezione di Ravenna, solo su 100 campioni relativi alla Provincia di Parma (Foglio 181) le analisi sono state eseguite presso il laboratorio ALS-CHEMEX di Vancouver.

- ARPA ha applicato il metodo UNI/EN 13346:2002 (Metodo C Procedimento di estrazione con forno a microonde MILESTONE MLS 1200 Mega con sistema chiuso in accordo con la mineralizzazione con il forno a microonde del metodo XI.I del D.M.13/09/99) e lettura ICP-MS (Mass Spectroscopy) secondo la metodica EPA 6020: il lisciviato ottenuto viene processato in ICP-MS 7500 CE Agilent in modo da ottenere dati all'interno della retta di taratura, compresa fra 0.1 μg/L e 200 μg/L (6 livelli). La qualità dei dati è controllata internamente attraverso l'utilizzo di matrici certificate: per ogni sessione analitica si effettua un controllo con matrici di riferimento certificate o provenienti da ring test o circuiti interlaboratorio. Il risultato ottenuto deve rientrare all'interno dell'intervallo di accertabilità o riportato sul certificato del materiale di riferimento o ottenuto dal Ring Test.
- Il laboratorio Als-Chemex ha applicato il metodo "ME-MS41" (codice interno) che consiste nell'attacco in acqua regia, riscaldamento in fornetto a grafite e lettura ICP-MS associata ad ICP-AES: il laboratorio è accreditato ISO 9001.

In seguito ad un'analisi approfondita dei dati analitici ci si è resi conto che i due metodi di determinazione erano scarsamente comparabili tra loro per quanto riguarda il Cromo, che veniva sistematicamente sottostimato con la metodologia seguita dal laboratorio Als-Chemex. Per ovviare a questo inconveniente sono state utilizzate le regressioni tra i valori di Cromo e Nichel sul data set ARPA (diviso per singole UGF) e sono state applicate le formule di correzione ottenute ai valori del Cromo del data set Als-Chemex (sulla base dell'UGF di appartenenza); come controllo sono stati valutati i parametri di errore tra i dati stimati e quelli misurati e sono stati acquisiti a Parma 17 nuovi campioni analizzati in doppio con i due metodi.

#### 2.3. Le Unità Genetico-Funzionali

L'analisi geochimica dei dati ha evidenziato gruppi di suoli affini secondo i criteri che, in ambito regionale, influenzano il contenuto naturale di metalli dei suoli: essi costituiscono le Unità Genetico Funzionali (UGF) identificate appunto sulla base dei seguenti caratteri diagnostici o discriminanti (Figura 2):

- provenienza
- tessitura
- grado di alterazione

Nella caratterizzazione delle UGF ulteriori elementi classificativi sono l'ambiente deposizionale e il complesso ambientale.

Per quanto riguarda i caratteri pedologici, i suoli sono stati raggruppati in tre categorie principali: suoli a tessitura fine, da moderatamente fine a moderatamente grossolana e grossolana. Rispetto al grado evolutivo sono stati distinti e raggruppati in una unità separata (UGF A1) i suoli ad elevato grado di alterazione (es. Luvisols), a prescindere dalla tessitura, che varia da media a fine.

Nella classificazione delle UGF (Figura 2), alla lettera A corrispondono quattro gruppi di suoli a tessitura generalmente fine, riferibili a sedimenti di piana inondabile (A2 e A3) o ad aree interdistributrici di piana deltizia superiore (A4). Questi sono distinti sulla base dell'assenza (A2), moderata presenza (A3) o abbondanza (A4) di rocce ofiolitiche nel relativo bacino di drenaggio. Alla UGF A1 appartengono suoli ad elevato grado di alterazione, situati nel margine appenninico e di complessa interpretazione paleo-ambientale.

Le sei UGF indicate dalla lettera B presentano suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana, con grado di alterazione da debole a moderato e formati in sedimenti alluvionali di canale, argine e rotta fluviale, in contesto sia di pianura che di conoide alluvionale (Fig. 2). Le UGF B sono distinte sulla base dell'assenza (B1), moderata presenza (B2 e B3) e abbondanza (B5) di rocce ofiolitiche nei rispettivi bacini di drenaggio appenninici. Le UGF B4 e B6 rappresentano rispettivamente suoli in depositi di canale e argine del Fiume Po, in ambiente di pianura alluvionale e suoli in depositi di canale distributore nel contesto deltizio.

Le due UGF contraddistinte dalla lettera C individuano suoli a tessitura grossolana e a debole grado di alterazione che, dal punto di vista sedimentologico, sono interpretabili come suoli in depositi di cordone litorale riferibili ad ambienti di piana costiera (C1) o deltizia (C2). Le due unità C1 e C2 indicano rispettivamente la provenienza dei sedimenti in cui si sono formati i suoli da aree prive di materiale ofiolitico (fiumi romagnoli) e da canali distributori del Fiume Po.

L'UGF D1, infine, comprende suoli caratterizzati da una elevata componente organica e con un pH talora molto basso. Si tratta, in questo caso, di suoli a tessitura fine o moderatamente fine, sviluppatisi in ambienti di palude salmastra, laguna e baia interdistributrice (piana deltizia inferiore).

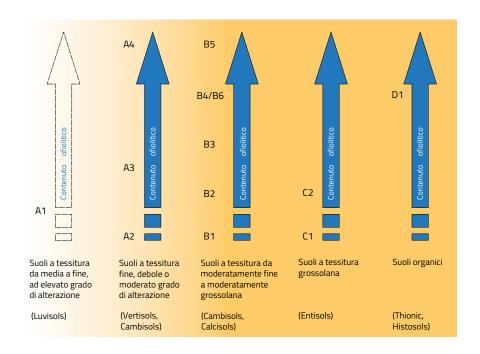


Figura 2. Schema concettuale delle Unità Genetico Funzionali

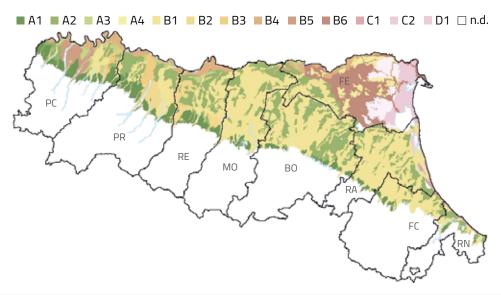


Figura 3. Distribuzione geografica delle Unità Genetico-Funzionali.

#### 2.4. Uso del suolo

Il criterio delle Unità Genetico-Funzionali, in grado di cogliere i trend geogenici ma non quelli antropici è stato affiancato da un altro più direttamente legato all'uso del suolo, qui rappresentato sinteticamente dai comprensori agricoli della pianura. Questi infatti sono caratterizzati da una polarizzazione degli usi del suolo prevalenti a livello comprensoriale (censimento agricoltura 2010), cui si accompagna una concentrazione locale della zootecnia intensiva tale da fornire, per alcuni metalli,/\* una chiave interpretativa altrettanto se non più significativa nel descrivere la loro distribuzione spaziale a scala regionale.

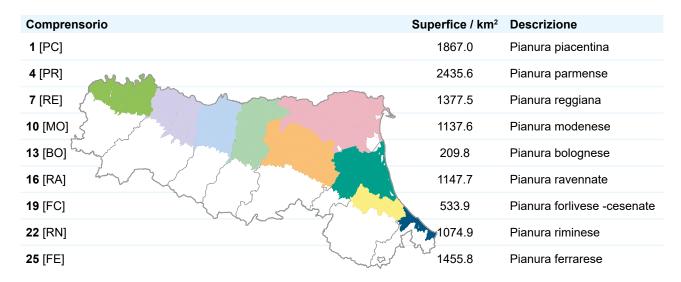


Figura 4. Comprensori agricoli della pianura emiliano romagnola

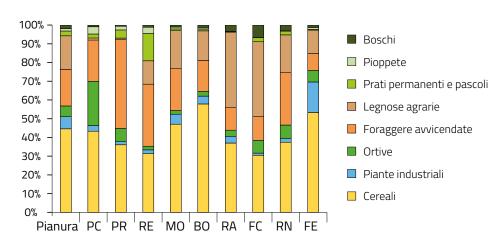


Figura 5. Comprensori agricoli con gli usi prevalenti.

### 2.5. Elaborazioni cartografiche

La distribuzione areale del contenuto naturale-antropico di As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V e Zn,è rappresentata tramite una griglia vettoriale su base raster con lato di 1km nella quale ogni elemento è attribuito, sulla base del 95° percentile, ad una classe di concentrazione incentrata sul valore limite del D.lgs 152/6 ( X ) per i suoli dei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (numero rosso in Fig. 6). Ogni carta prevede l'impiego teorico di quattro classi di colore, due delle quali si collocano al di sotto del limite di legge e due si situano invece al di sopra di esso; toni di colore più intensi indicano tenori in metallo progressivamente più elevati. La prima e la seconda classe di colore di ciascuna carta sono separate da un valore di concentrazione pari a X/2, mentre la terza e la quarta classe sono separate da un valore di concentrazione corrispondente a 3X/2.

Le elaborazioni cartografiche relative ai nove metalli si prefiggono di fornire all'utente della Carta del Fondo naturale-antropico un quadro immediato della distribuzione spaziale della concentrazione dei metalli nell'area

in esame, facendo sì che le quattro classi di colore possano pragmaticamente essere intese rispettivamente come: "significativamente al di sotto", "al di sotto", al di sopra" e "significativamente al di sopra" del limite di legge, passando dal colore più tenue a quello più intenso.

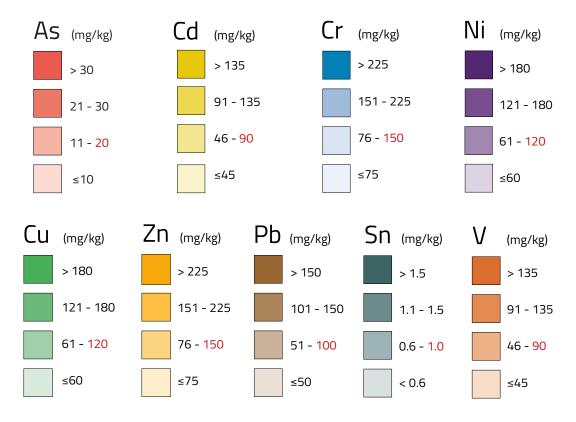


Figura 6. Schema di legenda per le carte del Fondo naturale-antropico. In rosso sono indicati, come riferimento, i limiti di legge per ogni metallo.

### 3. DESCRIZIONE DELLA CARTA

Tutte le carte vengono illustrate attraverso l'andamento dei percentili (50° e 95°) e la descrizione delle relazioni tra la distribuzione areale della concentrazione e i fattori che la determinano.

### 3.1. Arsenico [As]

Il contenuto naturale antropico di Arsenico nei suoli della pianura emiliano-romagnola è prevalentemente al di sotto del limite di 20 mg kg<sup>-1</sup> fissato dal D.lgs 152/06 per le aree a verde pubblico, privato e residenziali (Colonna A, Tabella 1, Allegato 5 alla parte V) e contenuto entro i 10 mg/kg, valore indicato come "medio" per i suoli in letteratura (Alloway, 1995).

Se si considera la distribuzione areale del 95° percentile risultano arricchite alcune aree: l'antico delta nel comprensorio ferrarese, la fascia del margine appenninico e la fascia della piana a meandri del Po fino al reggiano ma sempre con valori al di sotto del limite di legge. Solo nel ferrarese, in una piccola area, si supera il limite di legge per le aree ad uso verde pubblico, privato e residenziale (20 mg/kg, D.lgs 152/06).

La distribuzione descritta suggerisce interpretazioni diverse per le diverse aree interessate in relazione alle cause di accumulo note dalla bibliografia.

Fra i costituenti del suolo, ossi idrossidi, sostanza organica e minerali argillosi presentano proprietà colloidali in grado di adsorbire l'arsenico, per questo motivo le concentrazioni più alte riguardano i suoli alluvionali ricchi di argilla e sostanza organica (Ceccarello, 2012). La letteratura indica il pH e i processi di ossido riduzione come fattori che regolano l'entità dei fenomeni di rilascio, (Alloway, 1995; ARPAV, 2011; Ceccarello, 2012; FOREGS Atlas (De Vos W. et al., 2006) Goldberg 2002, ISPEL, 2010).

Per quanto riguarda la componente antropica essa appare legata all'uso del suolo associato all'utilizzazione degli arseniati e arseniti impiegati fino agli anni 70 (D.lgs 194/95) come fitosanitari in particolar modo per la frutticoltura e la viticoltura (Alloway, 1995; Ceccarello 2012, *Soil Contamination: Impact on Human Health, Report EU 2013*). Tali prodotti hanno trovato largo impiego nell'immediato dopoguerra (anni 50) e le aree soggette a tale gestione agricola, come confermano le carte dell'uso del suolo del 1954 e del 1976, presentano frequentemente valori relativamente più elevati di Arsenico.

Il comprensorio ferrarese è caratterizzato dalla presenza massiccia delle UGF A4 e D1 nella zona dell'antico delta dove si riscontrano anche aree in condizioni estremamente riducenti e zone di decomposizione di materiale organico nelle quali l'arsenico si potrebbe trovare legato ai solfuri (Ceccarello, 2012), le stesse aree sono interessate storicamente dalla risicoltura che tende ad accumulare arsenico a causa della sommersione dei campi. Nei suoli del margine appenninico la presenza di Arsenico potrebbe dipendere maggiormente dalla presenza di ossidi e idrossidi di ferro e manganese sotto forma di concrezioni con Arsenico adsorbito, geneticamente legate a un remoto equilibrio chimico con pH <4.0, non più presente a seguito della gestione antropica. Il contributo antropico sembra invece essere determinante nei suoli dell'area della piana a meandri del Po, da Piacenza fino a Reggio Emilia. In questo ambito, caratterizzato dalla diffusa presenza di colture specializzate (viticoltura, pioppicoltura) che insistono nell'area fin dal dopoguerra, essi presentano arricchimenti di Arsenico oltre che di Zinco e Rame.

Uno studio interno, effettuato per la valutazione della vulnerabilità delle falde superficiali ai prodotti fitosanitari, ha visto la redazione di una carta dei pesticidi in kg/anno per ettaro di SAU (Superficie Agricola Utilizzata) in base ai dati di vendita, ha messo in evidenza la stessa fascia del Po, tutt'ora interessata da un elevato carico di prodotti fitosanitari venduti.

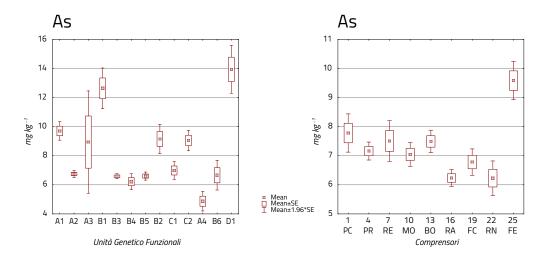


Figura 7. Contenuti di Arsenico nei suoli della pianura emiliano-romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori dx)

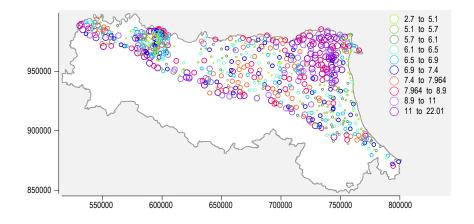


Figura 8. Arsenico: punti di campionamento, classed post-plot

In Figura 8 i punti di campionamento classati in funzione delle concentrazioni di Arsenico (N=740) divise secondo i decili delle distribuzioni senza outlier utilizzando gli stessi limiti della distribuzione dei valori mediani simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati e quindi permette di stimare l'efficacia del processo di inferenza nelle celle non campionate. Nella Figura 9 la distribuzione dei valori mediani simulati associata alla valutazione del grado di attendibilità della carta basato sulla deviazione standard delle distribuzioni simulate per ciascuna cella del grid, riscalata per la deviazione standard osservata a livello di combinazioni UGF-comprensorio. Il grado di attendibilità riflette quindi due diverse componenti della variabilità spaziale: una componente locale, che rappresenta la distribuzione degli scostamenti rispetto alle medie locali, ed una comprensoriale, rappresentata dalla variabilità che caratterizza le UGF a livello di comprensorio.

Nella Figura 10 sono presentate le distribuzioni del valore mediano e quello corrispondente al 95° percentile della distribuzione simulata, classate entrambe in funzione del limite di legge con le modalità indicate nel paragrafo 2.5.

La due carte indicano che in ogni cella del grid rispettivamente il 50% e il 95% dei 1000 valori simulati si trova all'interno degli intervalli delle classi mostrate nella legenda.

In termini di valore mediano atteso, nel caso dell'Arsenico, il limite fissato dal D.lgs.152/06 (20 mg kg<sup>-1</sup>) è superato solo nello 0.04% delle celle simulate (N = 5); queste si trovano nel comprensorio della pianura ferrarese e ricadono nelle UGF D1 e A4. I valori medi per comprensorio decrescono progressivamente dalla pianura piacentina (7.7 mg kg<sup>-1</sup>) a quella riminese (5.9 mg kg<sup>-1</sup>), e mostrano un massimo nel comprensorio ferrarese (9.2 mg kg<sup>-1</sup>).

Ad eccezione del comprensorio ferrarese, dove le maggiori concentrazioni (valore mediano atteso) si osservano nelle UGF D1 (13.8 mg kg<sup>-1</sup>) e A4 (12.6 mg kg<sup>-1</sup>), in tutti gli altri comprensori i valori più elevati caratterizzano sistematicamente le UGF A1 seguita dalla B4 ove presente; la sola eccezione è la pianura parmense dove il valore mediano atteso è maggiore nella UGF B4 (9.7 mg kg<sup>-1</sup>) che nella A1 (9.1 mg kg<sup>-1</sup>).

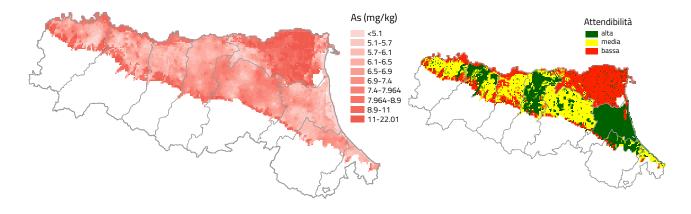


Figura 9. Arsenico: stima della concentrazione mediana (N=1000) e dell'attendibilità cartografica

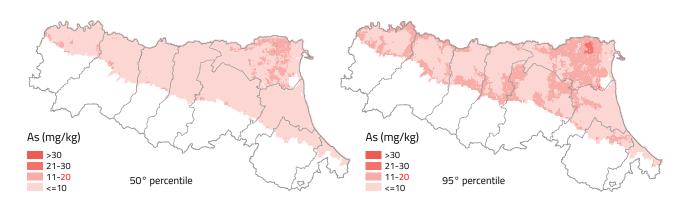


Figura 10. Arsenico: 50° (a) e 95° (b) percentile della concentrazione simulata via SGS (N = 1000)

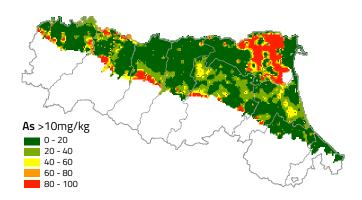


Figura 11. Arsenico: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (10 mg kg<sup>-1</sup>)

Analogamente a quanto proposto da ARPA Piemonte (<a href="https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti">https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti</a>) è stata fatta una elaborazione relativamente alla probabilità di superamento di "valori soglia" che per l'Arsenico è posto pari a 10 mg/kg ss ovvero alla metà del limite di legge del D.lgs.152/06, perché, come detto precedentemente, pochissime celle superano il valore di 20 mg/kg ss.

La Figura 11 illustra la distribuzione spaziale della probabilità del superamento del valore di soglia adottato. In termini di UGF, probabilità superiori al 50% si osservano nelle unità A4 (77%) e D1 (79%); valori medi prossimi al 50% caratterizzano l'unità A1 (48%). In termini di comprensorio le probabilità medie di superamento di soglia superiori al 50% si osser- vano nel comprensorio della pianura parmense nella UGF B4 (63.7%), nella pianura reggiana nella unità A1 (94.1%), nella pianura bolognese nelle UGF A1 (60.2%), nella pianura ravennate nelle unità A1 (50.3%) e B6 (66.4%), e infine nel comprensorio ferrarese nelle unità A4 (77.1%) e D1 (78.6%).

Per quanto riguarda il confronto con altre cartografie regionali o con dati nazionali i valori medi di concentrazione dei suoli nella piana a meandri e nella piana costiera sono inferiori rispetto a quelli del Veneto (ARPAV, 2019), il valore medio regionale è inferiore a quello contenuto nell'annuario ISPRA 2018, capitolo "Geosfera", mentre non ci sono termini di confronto con la Regione Lombardia.

### 3.2. Cadmio [Cd]

La concentrazione del Cadmio non segue un trend riconducibile a fattori naturali quindi si presume, anche in assenza della carta del fondo naturale che il contributo principale si debba all'impatto antropico; il Cadmio è presente in diversi tipi di ammendanti ma dati di letteratura indicano come input principale nei suoli agricoli l'utilizzo di fertilizzanti fosfatici (ARPAV 2019, SCHER, 2015); l'altro contributo consistente è dato dalla ricaduta atmosferica dove si trova a causa del traffico veicolare, delle combustioni domestiche ed industriali, dei gas di scarico relativi, ad esempio, a industrie metallurgiche e di inceneritori (ARPAV 2019, EMEP,2012).

Alla luce di questi ultimi dati bibliografici sono state messe in relazione le ubicazioni degli inceneritori regionali (Fig. 12) e i valori di Cadmio (50°e 95° percentile) simulato, trovando una correlazione significativa (r2 = 0.9) in funzione della distanza dagli inceneritori, (Fig. 13); la correlazione tra il carico di concimi fosfatici e fanghi reflui di depurazione per ha di SAU e i valori di Cadmio non ha dato risultati significativi suggerendo che per i suoli agricoli della pianura emiliano-romagnola la componente principale è la ricaduta atmosferica.

Il trend geografico regionale è marcato, con valori medi progressivamente decrescenti dalle pianure piacentina e parmense dove si osservano i valori più elevati, a quella ravennate e poi di nuovo in crescita nei comprensori delle pianure forlivese, riminese e ferrarese (Fig. 14). Nessuna osservazione supera il limite di legge (2 mg kg<sup>-1</sup> ss).

In Figura 15 i punti di campionamento (N=795) classati in funzione delle concentrazioni di Cadmio divise secondo i decili delle distribuzioni senza outlier utilizzando gli stessi limiti della distribuzione dei valori mediani simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati e quindi permette di stimare l'efficacia del processo di inferenza nelle celle non campionate. In Figura 16 la distribuzione dei valori mediani simulati associata alla valutazione del grado di attendibilità della carta basato sulla de-

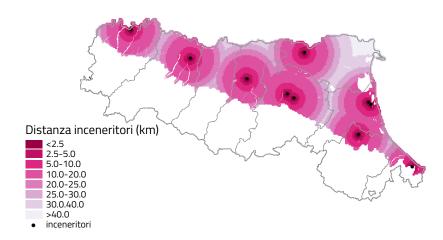


Figura 12. Gerarchizzazione delle distanze dagli inceneritori (fonte dato portale miERva, Regione Emilia-Romagna).

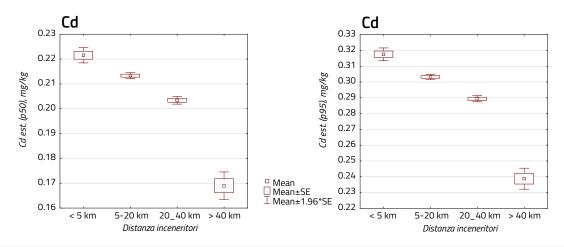


Figura 13. Relazione tra la distanza dagli inceneritori e il contenuto di Cadmio nel topsoil

viazione standard delle distribuzioni simulate per ciascuna cella del grid, riscalata per la deviazione standard osservata a livello di combinazioni UGF-comprensorio. Il grado di attendibilità riflette quindi due diverse componenti della variabilità spaziale: una componente locale, che rappresenta la distribuzione degli scostamenti rispetto alle medie delle singole celle, ed una comprensoriale, rappresentata dalla variabilità che caratterizza le UGF a livello di comprensorio.

Dalla Figura 15 si può osservare come anche il 95° percentile delle distribuzioni simulate in corrispondenza di ciascun nodo del grid non superi mai in nessun caso non solo il valore limite per le aree residenziali ma nemmeno la metà di tale valore pari a 1 kg mg<sup>-1</sup> nel caso del Cadmio.

Analogamente a quanto proposto da ARPA Piemonte (https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti) è stata fatta una elaborazione relativamente alla probabilità di superamento di valori soglia; considerate le distribuzioni delle concentrazioni, la soglia di superamento per la redazione delle cartografie di rischio è stata posta pari a 0.25 kg mg-1, la soglia corrisponde ad 1/8 del valore limite identificato dal D.lgs. 152/06 (Colonna A, Tabella 1, Allegato 5 alla parte V).

Nel caso del Cadmio la probabilità media di superamento è pari al 26.3%, ma con forti differenze tra comprensori ed UGF: nei comprensori il valore medio massimo di osserva nella pianura piacentina (53.3%) mentre il minimo nella bolognese (13.1%); tra le UGF si distinguono significativamente la B5 (71.1%), la A3 (62.2%) e la A4 (59.1%).

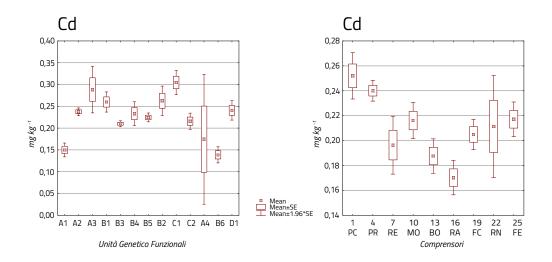


Figura 14. Contenuti di Cadmio nei suoli della pianura emiliano romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori agricoli dx)

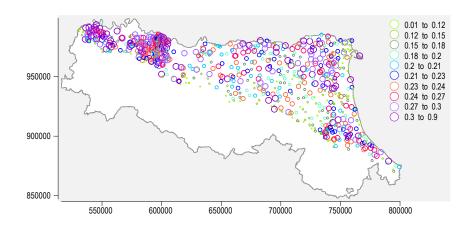


Figura 15. Cadmio: punti di campionamento, classed post-plot.

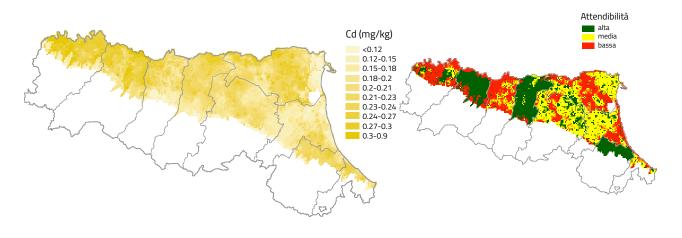


Figura 16. Cadmio: stima della concentrazione mediana (N = 1000) e dell'attendibilità cartografica

Probabilità medie di superamento soglia >50% si osservano in tutte le UGF del comprensorio piacentino con l'eccezione della A1, con un massimo nella B5 (71.1%) ed un minimo nella B3 (52.5%), interessando il 78.6% del territorio. Nel comprensorio parmense valori >50% si osservano sul 42.2% del territorio, nelle UGF A2 (63.8%), A3(71.9%), B2(57.1%) e B4(75.8%). Nella pianura modenese valori superiori al 50% di probabilità di superamento si osservano solo nella UGF B4 (57%), mentre nel ferrarese sono tre le UGF con valori medi >50%: A3 (72.4%), A4 (50.9%) e C1 (77.0%).

Per quanto riguarda il confronto con altre cartografie regionali o con dati nazionali, il Cadmio i valori medi di concentrazione della piana a meandri e della costa sono congruenti con quelli del Veneto (ARPAV, 2019); i valori puntuali sono confrontabili con quelli riscontrati da ERSAF (2007). Rispetto ai valori medi dell'Annuario dei dati ambientali di Ispra (2018 Capitolo "Geosfera") i valori regionali sono sensibilmente inferiori.

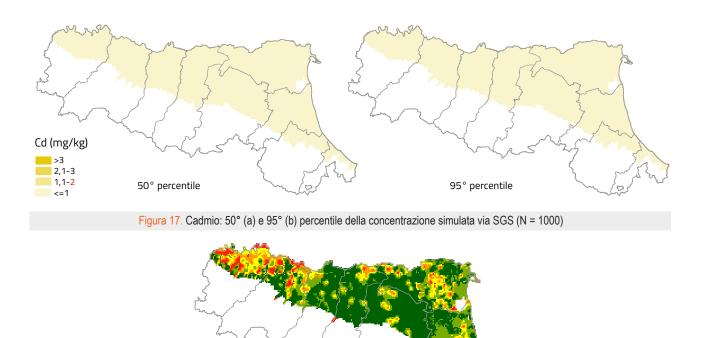


Figura 18. Cadmio: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (25 mg kg<sup>-1</sup>)

### 3.3. Cromo [Cr] e Nichel [Ni]

Cd >0,25 mg/kg 0 - 20 20 - 40 40 - 60 60 - 80 80 - 100

Per il contenuto naturale-antropico di Cromo e il Nichel nei suoli, la provenienza del parent material è senz'altro il fattore determinante: nel contesto geologico regionale Cromo e Nichel sono infatti originati nei sedimenti (e di conseguenza anche nei suoli) dall'alterazione dei corpi ofiolitici, in particolare dalle peridotiti ultramafiche serpentinizzate. Questa influenza, già nota in letteratura (Bini et al, 1986), è stata verificata in Regione tramite studi specifici svolti dal Servizio Geologico Sismico e dei Suoli (De Nardo e Segadelli, 2015) che da ARPAE (Marcaccio et al, 2015) e riscontrata nel pattern geografico della Carta del Fondo naturale (Amorosi et al., 2004; Marchi et al., 2016). I suoli ad elevato grado di alterazione hanno, indipendentemente dalla provenienza del parent material valori molto uniformi di contenuto, identificando quest'ultimo come secondo fattore determinante.

La distribuzione geografica simulata del contenuto di fondo naturale-antropico è molto coerente con il pattern della distribuzione del contenuto di fondo naturale e con quello dei comprensori agricoli che comunque sono caratterizzati da bacini idrografici con cave di prestito dei materiali differenti da ovest verso est (Figg. 19 e 20).

I contenuti più bassi sono in concomitanza con i suoli a tessitura grossolana della costa, in particolare della porzione a sud di Ravenna alimentata dai fiumi appenninici (UGF C1), mentre i contenuti maggiori (sempre superiori al limite di legge) sono relativi ai suoli a tessitura moderatamente grossolani dell'area piacentina (UGF B5, bacini fiumi Trebbia e Nure) e ai suoli delle aree interdistributrici dell'antico delta del Po, più o meno ricchi di sostanza organica (UGF A4, D1). I suoli delle UGF B4 e B6 e quindi di pertinenza del Fiume Po (corso attuale, paleoalvei o rami distributori dell'antico delta) hanno valori leggermente inferiori ai precedenti seppure abbastanza elevati.

Nelle Figure 21 e 22 le concentrazioni dei punti di campionamento di Cromo (N=815) e Nichel (N=891) classate secondo i decili delle distribuzioni senza outlier utilizzando gli stessi limiti della distribuzione dei valori mediani simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati e quindi permette di stimare l'efficacia del processo di inferenza nelle celle non campionate. Nelle Figure 23 e 24 la distribuzione dei valori mediani simulati associata alla valutazione del grado di attendibilità della carta basato sulla deviazione standard delle distribuzioni simulate per ciascuna cella del grid, riscalata per la deviazione standard osservata a livello di combinazioni UGF-comprensorio. Il grado di attendibilità riflette quindi due diverse componenti della variabilità spaziale: una componente locale, che rappresenta la distribuzione degli scostamenti rispetto alle medie delle singole celle, ed una comprensoriale, rappresentata dalla variabilità che caratterizza le UGF a livello di comprensorio.

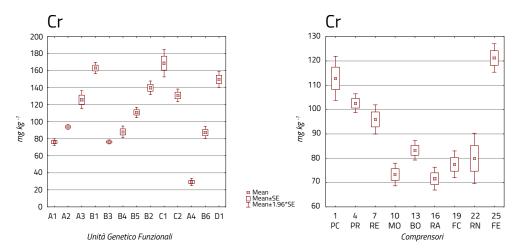


Figura 19. Contenuto di Cromo nei suoli della pianura emiliano-romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori agricoli dx)

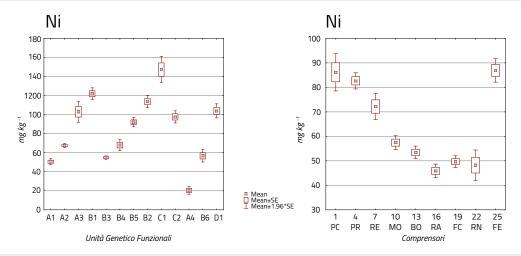


Figura 20. Contenuto di Nichel nei suoli della pianura emiliano-romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori agricoli dx)

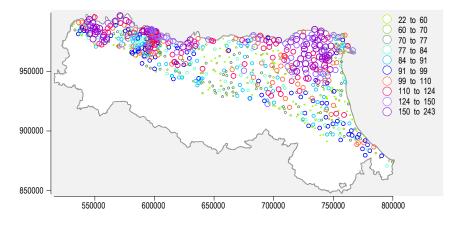


Figura 21. Cromo: punti di campionamento, classed post-plot.

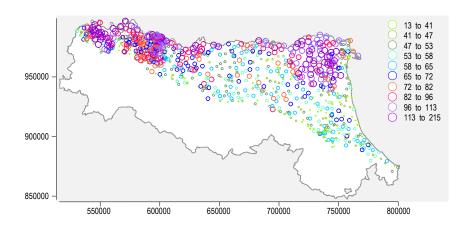


Figura 22. Nichel: punti di campionamento, classed post-plot.

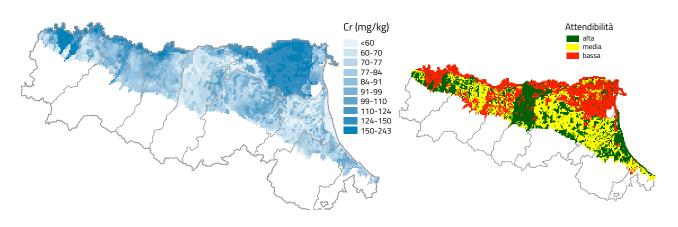


Figura 23. Cromo: stima della concentrazione mediana (N=1000) e dell'attendibilità cartografica

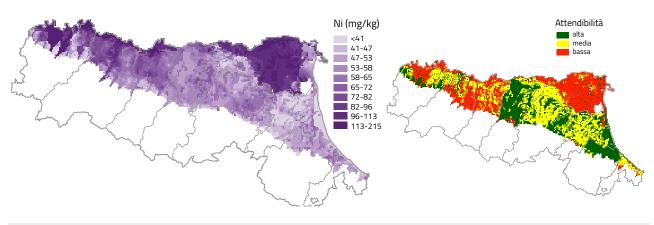


Figura 24. Nichel: stima della concentrazione mediana (N=1000) e dell'attendibilità cartografica

Nelle Figure 25 e 26 il valore mediano e quello corrispondente al 95° percentile della distribuzione simulata sono classati in funzione del limite fissato dal D.lgs 152/06 (150 e 120 mg kg-1 rispettivamente per Cr e Ni). Le due carte indicano che in ogni cella del grid il 50 e il 95% rispettivamente dei 1000 valori simulati si trova all'interno degli intervalli mostrati nella legenda.

In termini di valore mediano atteso, nel caso del Cromo, il limite fissato dal D.lgs. 152/06 per le aree agricole pari a 150 mg kg<sup>-1</sup> (Allegato 5, Parte V; Tabella 1, Colonna A) è superato nel 6.8% delle celle simulate; di queste il 29% si trova nella pianura piacentina (UGF B4 e B5, con rispettivamente il 3 e il 26 % del totale), il 5% in quella parmense (UGF B4), il 4% in quella reggiana (UGF B4), lo 0.5% in quella modenese (UGF B4) ed il 61% in quella ferrarese. In quest'ultima sono interessate da valori >150 mg kg-1 le UGF A4 (35%), B4 (1%), B6 (4%), C2 (0.1%) e D1 (21%).

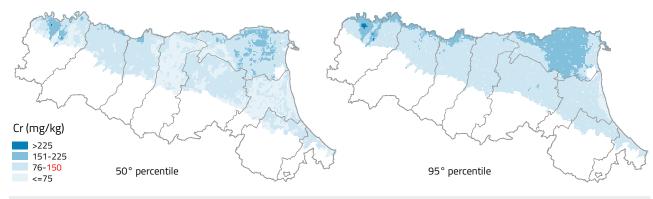


Figura 25. Cromo: 50° (a) e 95° (b) percentile della concentrazione simulata via SGS (N = 1000)

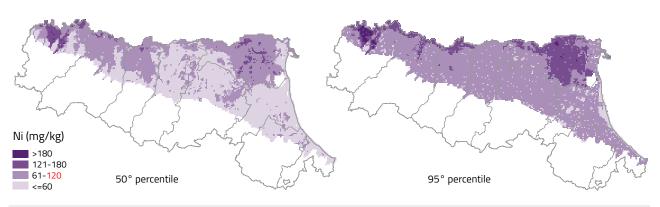


Figura 26. Nichel: 50° (a) e 95° (b) percentile della concentrazione simulata via SGS (N = 1000)

Nel caso del Nichel, il numero di celle in corrispondenza del quale il limite di 120 mg/kg fissato dal D.lgs. 152/06 (Allegato 5, Parte V; Tabella 1, Colonna A) viene superato è inferiore, e pari al 5.2% del totale. Il 55% circa di queste si trova nella pianura piacentina, principalmente nell'UGF B5 (37% del totale) e secondariamente nell'UGF B4 (15% del totale). Questo è in totale accordo con quanto osservato nel subsoil (Marchi et al., 2016), dove sia per il Nichel che per il Cromo si osservano concentrazioni elevate nei suoli a tessitura media sulle conoidi di fiumi Trebbia e Nure. In termini di superfici caratterizzate da valori attesi oltre il limite di legge, la pianura ferrarese segue quella piacentina con il 33%, ma in questo caso sono interessati principalmente i suoli fini formati sui sedimenti del fiume Po (UGF A4, 26% del totale). Seguono le UGF B6 (4% del totale), D1 (1% circa del totale) e B4 (1% circa del totale). Nel territorio della pianura parmense sono nuovamente suoli a tessitura da media a moderatamente grossolana formatisi su sedimenti del Po ad avere una superficie significativa con valori attesi mediamente al di sopra del limite di legge (UGF B4, 2% del totale).

Analogamente a quanto proposto da ARPA Piemonte (<a href="https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti">https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti</a>) è stata fatta una elaborazione relativamente alla probabilità di superamento di valori soglia; le Figure 27 e 28, rispettivamente per Cr e Ni, illustrano la distribuzione spaziale della probabilità del superamento del valore di soglia adottato che nel caso di questi metalli coincide con il valore limite del D.lgs.152/06 (Allegato 5, Parte V; Tabella 1, Colonna A).

Per il Cromo probabilità di superamento superiori al 50% si osservano nelle unità A4 della pianura ferrarese (77%), B5 della pianura piacentina (67%) e D1 di nuovo nella pianura ferrarese (57%); analogamente nel caso del Nichel le maggiori probabilità medie di superamento della soglia di 120 mg/kg si osservano nelle unità A4 della pianura ferrarese (50%), B5 della pianura piacentina (78%)

Per quanto riguarda il confronto con altre cartografie regionali e i dati nazionali i valori medi di concentrazione di Cromo e Nichel sono congruenti con quelli riscontrati nelle aree costiere della pianura veneta mentre risultano minori nei suoli emiliano-romagnoli nella piana a meandri del Fiume Po (ARPAV, 2019). Nel caso della Lombardia il Cromo è stato ecluso da ERSAF (2007) nelle sue elaborazioni, mentre per il Nichel i valori puntuali nell'area della piana a meandri sono congruenti con quelli riscontrati in Emilia-Romagna.

Rispetto ai valori proposti dall'Annuario dei dati ambientali di ISPRA, 2018 (capitolo "Geosfera") quelli regionali sono maggiori, la causa risiede nel fattore "provenienza del parent material" che implica forti differenze di valori tra i diversi bacini idrografici difficilmente stimabili a scale così grandi.

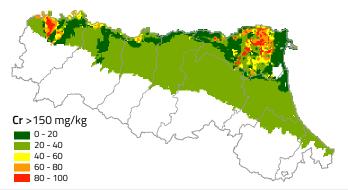


Fig. 27. Cromo: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (150 mg kg-1)

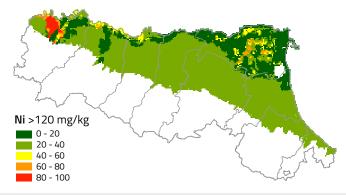


Fig.28. Nichel: Probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (120 mg kg-1)

## 3.4. Rame [Cu] e Zinco [Zn]

Il contenuto naturale-antropico di Rame e Zinco è disomogeneo nei suoli regionali ma comunque prevalentemente al di sotto dei limiti fissati dal D.lgs 152/06 (120 e 150 mg kg-1 rispettivamente). La distribuzione simulata della concentrazione del Rame nell'orizzonte superficiale dei suoli agricoli non sembra avere fattori determinanti di tipo naturale che contribuiscano a creare anomalie positive: c'è invece una chiara convergenza verso l'uso e la gestione del suolo in quanto nei comprensori reggiano e modenese la concentrazione aumenta in modo significativo (Fig. 29). Lo Zinco, più legato geneticamente alla componente fine del sedimento (vedi note illustrative della Carta del Fondo naturale, Marchi et al. 2016) si concentra maggiormente nei suoli a tessitura fine, ma anch'esso risente in modo sensibile dell'uso e della gestione del suolo, in quanto anche per questo metallo le concentrazioni aumentano nei comprensori modenese e reggiano a prescindere dalla tipologia. Si può notare, ad esempio dai box-plot riassuntivi del contenuto delle varie Unità Genetico Funzionali (Fig. 30), come l'UGF B2, riferita a suoli a tessitura moderatamente grossolana, ma in area reggiana, si caratterizzi per contenuti maggiori di Zinco.

Dal punto di vista della gestione agricola i comprensori modenese e reggiano sono caratterizzati da una percentuale di colture legnose agrarie, su scala regionale, rispettivamente del 17,8% e del 12 % e da una percentuale di allevamento di suini pari al 65 %, sempre sul totale regionale, nonché da un alto numero di capi per ettaro (Fig.31).

I box-plot della Figura 32 evidenziano la relazione tra densità di capi per ettaro e contenuti di Rame e Zinco: il superamento dei 7 capi ad ettaro è ben correlato con la distribuzione geografica del contenuto dei due metalli nei suoli.

È noto l'apporto al suolo di Zinco e Rame dovuto alle deiezioni zootecniche in quanto presenti, soprattutto nel passato, come integratori nella razione alimentare dei suini per i positivi effetti che determinano sulle rese produttive (Bonazzi et al., 1994; Kabata Pendias, 2001; ERSAF, 2007; ARPAV, 2019)

Per il Rame va detto che questo elemento è altresì contenuto negli anticrittogamici utilizzati in particolar modo per il controllo della peronospora nella vite (Mantovi, 2003), nei fruttiferi e nelle ortive e quindi il contenuto naturale-antropico risente anche di questo tipo di apporto, che tuttavia sembra essere più moderato visto che nel ravennate, interessato da una percentuale significativa di legnose agrarie (circa il 40%) le concentrazioni sono comunque inferiori salvo aree limitate.

Per entrambi i metalli i valori minimi sono in concomitanza dei suoli a tessitura grossolana della costa, sempre con leggere differenze tra quelli di origine "padana" e quelli di origine "appenninica".

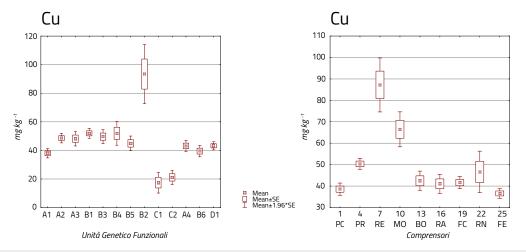


Figura 29. Contenuti di Rame nei suoli della pianura emiliano-romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori agricoli dx)

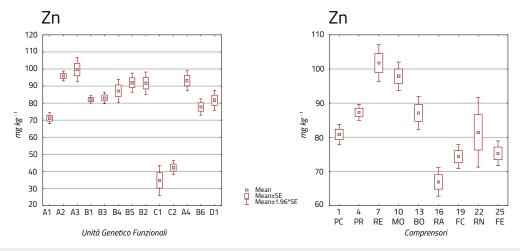


Figura 30. Contenuti di Zinco nei suoli della pianura emiliano romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori agricoli dx)

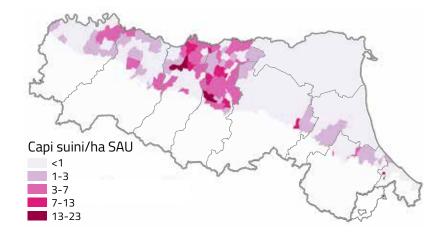


Figura 31. Densità capi suinicoli per ettaro (dati censimento agricoltura 2010)

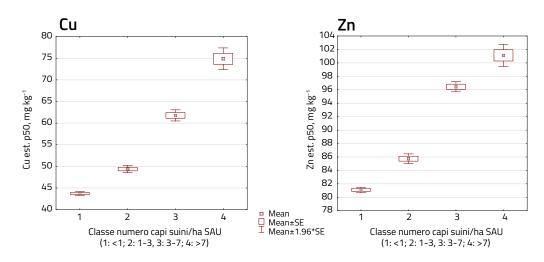


Figura 32. Relazione tra i contenuti di Zinco sx) e Rame dx) e densità di capi suinicoli

Nelle Figure 33 e 34 le concentrazioni dei punti di campionamento di Rame (N=888) e Zinco (N=891) classate secondo i decili delle distribuzioni senza outlier utilizzando gli stessi limiti della distribuzione dei valori mediani simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati e quindi permette di stimare l'efficacia del processo di inferenza nelle celle non campionate. Nelle Figure 35 e 36 la distribuzione dei valori mediani simulati associata alla valutazione del grado di attendibilità della carta basato sulla deviazione standard delle distribuzioni simulate per ciascuna cella del grid, riscalata per la deviazione standard osservata a livello di combinazioni UGF- comprensorio. Il grado di attendibilità riflette quindi due diverse componenti della variabilità spaziale: una componente locale, che rappresenta la distribuzione degli scostamenti rispetto alle medie delle singole celle, ed una comprensoriale, rappresentata dalla variabilità che caratterizza le UGF a livello di comprensorio.

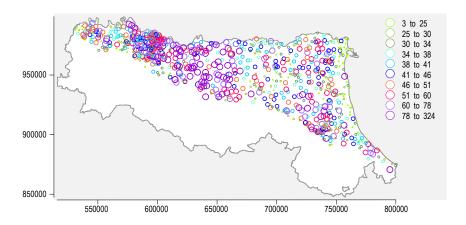


Figura 33. Rame: punti di campionamento, classed post-plot

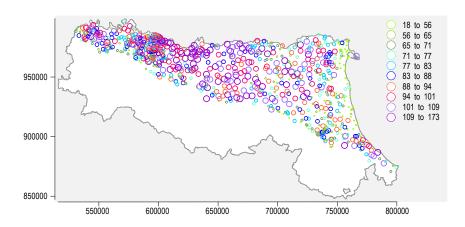


Figura 34. Zinco: punti di campionamento, classed post-plot

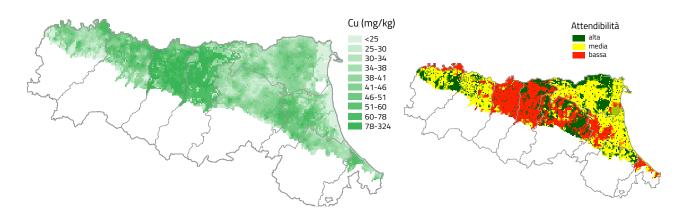


Figura 35. Rame: stima della concentrazione mediana (N = 1000) e dell'attendibilità cartografica

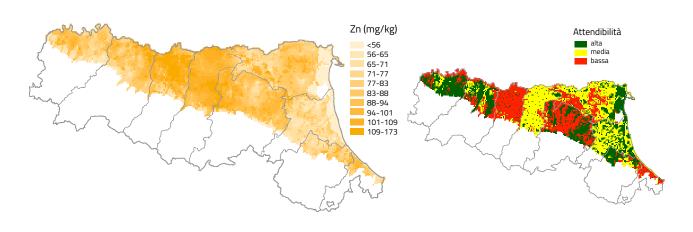


Figura 36. Zinco: stima della concentrazione mediana (N = 1000) e dell'attendibilità cartografica

Come si può osservare nella distribuzione classata delle concentrazioni, la distribuzione spaziale delle concentrazioni di Rame conferma un rapporto più debole con le caratteristiche del suolo e una relazione più forte con l'uso e la gestione. Per quanto riguarda il primo aspetto le concentrazioni sono significativamente più basse per le UGF a tessitura grossolana C1 e C2 e per i suoli ad elevato grado di alterazione UGFA1, mentre non c'è una differenza evidente tra i gruppi A e B, tranne che per l'UGF B2 che è contenuta interamente nei comprensori agricoli reggiano e modenese. La distribuzione spaziale delle concentrazioni di Zinco, risente maggiormente della tessitura dei suoli oltre che alla gestione in quanto l'andamento è similare a quello del Rame per le UGF C1, C2 e A1, ma la concentrazione tende ad essere maggiore nei suoli a tessitura fine (UGF A2, A3, A4). Per entrambi i metalli, i valori massimi determinati si riscontrano nella pianura reggiana e modenese e minimi nella pianura piacentina e in quella forlivese-cesenate.

Nelle Figure 37 e 38 il valore mediano e quello corrispondente al 95° percentile della distribuzione simulata sono classati in funzione dei limiti fissati dal D.lgs 152/06 rispettivamente pari a 120 mg/kg per il Rame e 150 mg/kg per lo Zinco.

Nel caso del Rame (Fig. 37) solo nello 0.9% delle celle simulate si osservano lavori superiori al limite del D.lgs 152/06 (120 mg kg<sup>-1</sup>); il 95% di queste è localizzata nella pianura reggiana, quasi interamente nella UGF B2 (91% del totale); il rimanente si localizza per il 6.2% nell'UGF A2, per il 2.1% nell'UGF B1 e per l'1'% nel B4. Estensioni minori si osservano anche nei comprensori modenese (UGF B1, 2.9% del totale) e bolognese (UGF A2 e B1, 1.0 % del totale rispettivamente). Nel caso dello Zinco (Fig. 38), valori attesi al di sopra del limite (150 mg kg<sup>-1</sup>) vengono osservati solo in quattro celle (0.03% del totale). Analogamente a quanto osservato per il rame, il 75% di queste si trova nella pianura reggiana; in questo caso ricadono nelle UGF A2 (50%) e B4 (25%). Il rimanente 25% si trova nell'UGF B1 del comprensorio della pianura bolognese.

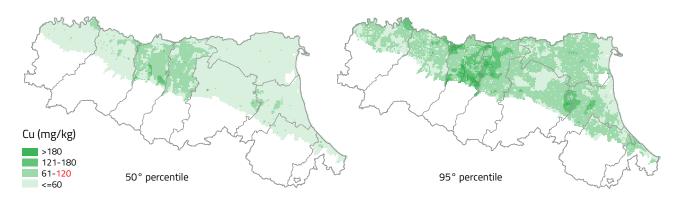


Figura 37. Rame: 50° (a) e 95° (b) percentile della concentrazione simulata via SGS (N = 1000)

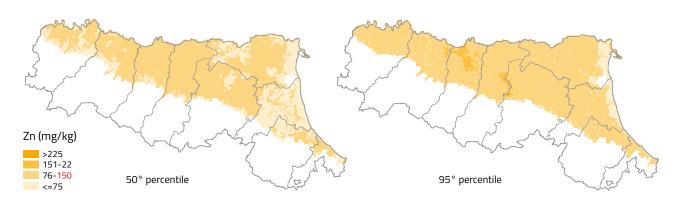


Figura 38. Zinco: 50° (a) e 95° (b) percentile della concentrazione simulata via SGS (N = 1000)

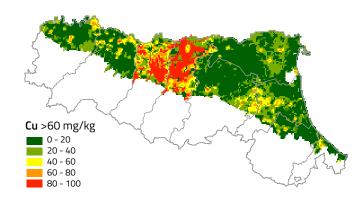


Figura 39. Rame: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (60 mg kg<sup>-1</sup>)

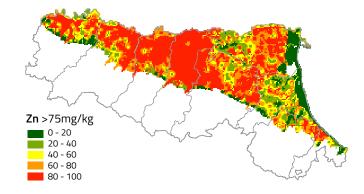


Figura 40. Zinco: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (75 mg kg<sup>-1</sup>)

Analogamente a quanto proposto da ARPA Piemonte (<a href="https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti">https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti</a>) è stata fatta una elaborazione relativamente alla probabilità di superamento di valori soglia; le figure 33 e 34, rispettivamente per Cu e Zn, illustrano la distribuzione spaziale della probabilità del superamento del valore di soglia adottato pari a ½ delle CSC (rispettivamente 60 mg/kg e 75 mg/kg) in quanto i valori maggiori alle CSC non erano tali numericamente da consentire l'elaborazione.

Nel caso del Rame probabilità medie di superamento di soglia superiori al 50% si osservano nel comprensorio della pianura reggiana, nelle UGF A2 (57.5%) e B2 (82.8%), e nella pianura modenese, nelle UGF B1 (77.7%), B2 (79.4%) e B4 (50.3%). Nel primo caso è interessata una superficie pari al 69% del comprensorio, nel secondo il 74%.

Nel caso dello Zinco il valore di soglia selezionato (75 mg/kg) corrisponde al 40° percentile della distribuzione osservata: per questo motivo le probabilità medie di superamento sono elevate con valori medi superiori al 50% in tutti i comprensori fatta eccezione della pianura ravennate (38.3%) e di quella riminese (43.6%).

Per il Rame le medie delle concentrazioni nei suoli della piana e meandri e della costa sono congruenti con quelli della pianura veneta, mentre per quanto riguarda lo Zinco i risultano inferiori nell'area costiera (ARPAV, 2019). I valori puntuali sia di Rame che di Zinco sono confrontabili con quelli riscontrati da ERSAF (2007); i valori medi a scala regionale risultano congruenti con quelli proposti nell' Annuario dei dati ambientali di ISPRA, 2018 (capitolo "Geosfera").

## 3.5. Piombo [Pb]

Il contenuto naturale-antropico di Piombo nei suoli della pianura emiliano-romagnola è sempre inferiore al limite fissato dal D.lgs 152/06 (100 mg kg<sup>-1</sup>). La componente naturale è pressoché nulla non essendoci in regione rocce ad elevato contenuto naturale che possono influenzare il *parent material* dei suoli mentre la componente antropica è principalmente legata al *fall-out* atmosferico, mentre sembra non risentire in modo significativo della gestione agronomica. Questo vale per tutte le UGF e per tutti i comprensori (Fig. 41). In termini di UGF, solo le due unità grossolane si distinguono significativamente dalle altre con concentrazioni tra 9.9 e 10.9 mg kg<sup>-1</sup>; le restanti UGF hanno valori medi compresi tra 19 e 24 mg kg<sup>-1</sup>. In termini di comprensori, si osserva una graduale diminuzione nei valori medi da nord ovest a sud est, con un massimo nella pianura parmense (21.4 mg kg<sup>-1</sup>) e un minimo nella ravennate (15.7 mg kg<sup>-1</sup>). (Fig. 41).

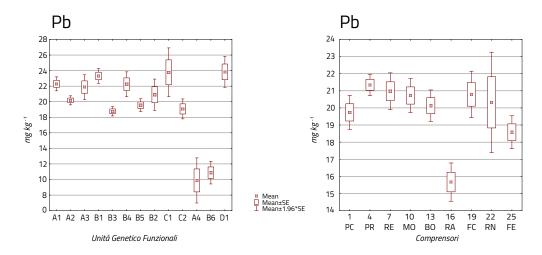


Figura 41. Contenuti di Piombo nei suoli della pianura emiliano romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori agricoli dx)

In Figura 42 le concentrazioni dei punti di campionamento di Piombo (N=877) classate secondo i decili delle distribuzioni senza outlier utilizzando gli stessi limiti della distribuzione dei valori mediani simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati e quindi permette di stimare l'efficacia del processo di inferenza nelle celle non campionate. In Figura 43 la distribuzione dei valori mediani simulati associata alla attendibilità della carta basato sulla deviazione standard delle distribuzioni simulate per ciascuna cella del grid, riscalata per la deviazione standard osservata a livello di combinazioni UGF-comprensorio. Il grado di attendibilità riflette quindi due diverse componenti della variabilità spaziale: una componente locale, che rappresenta la distribuzione degli scostamenti rispetto alle medie delle singole celle, ed una comprensoriale, rappresentata dalla variabilità che caratterizza le UGF a livello di comprensorio.

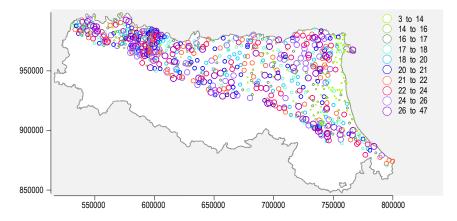


Figura 42. Piombo: punti di campionamento, classed post-plot.

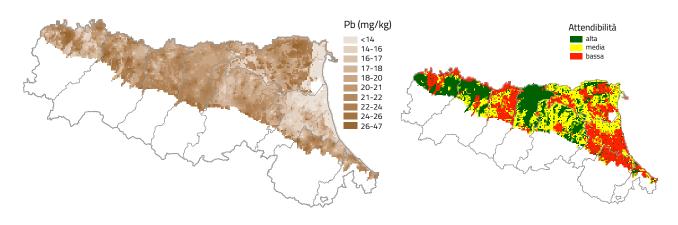


Figura 43. Piombo: tima della concentrazione mediana (N=1000) e dell'attendibilità cartografica

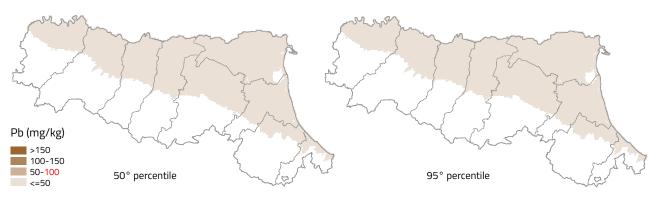


Figura 44. Piombo: 50° (a) e 95° (b) percentile della concentrazione simulata via SGS (N = 1000)

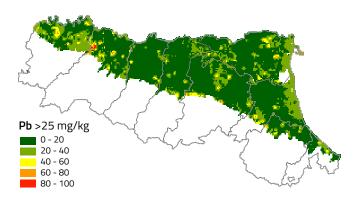


Figura 45. Piombo: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (25 mg kg<sup>-1</sup>)

Analogamente a quanto proposto da ARPA Piemonte (<a href="https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti">https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti</a>) è stata fatta una elaborazione relativamente alla probabilità di superamento di valori soglia; considerate le distribuzioni delle concentrazioni, la soglia di superamento per la redazione della cartografia della probabilità di superamento è stata posta pari a 25 kg mg-1 per il Piombo, che corrisponde ad 1/4 del valore limite identificato dal D.lgs.152/06.

La probabilità media di superamento è pari al 15%, valore prossimo alla probabilità marginale osservata nei dati; probabilità di superamento di soglia superiori al 30% si osservano nel comprensorio della pianura parmense, nella UGF A1 (33.1%), nella pianura modenese, nella UGF A1 (31.6%), nella pianura ravennate, sempre nell'UGF A1 (35.6%), nella pianura forlivese-cesenate, nuovamente nell'unità A1 (35.6%), e infine nell'UGF C1 (36.7%) della pianura ferrarese.

Per quanto riguarda il confronto con altre cartografie regionali e i dati nazionali i valori medi di concentrazione della piana a meandri e della costa sono congruenti con quelli del Veneto (ARPAV, 2019); i valori puntuali sono confrontabili con quelli riscontrati da ERSAF (2007). Rispetto ai valori medi dell'Annuario dei dati ambientali di Ispra (2018) i valori regionali sono sensibilmente inferiori (circa pari alla metà).

### 3.6. Stagno [Sn]

Dati di letteratura (Kabata-Pendias) attribuiscono ai suoli valori medi di 1 mg/kg: il contenuto di Fondo naturale-antropico di Stagno nei suoli della pianura emiliano-romagnola è sistematicamente superiore a 1mg/kg e sembra avere un'origine prevalentemente antropica mentre i caratteri del suolo che più ne condizionano l'accumulo sono la sostanza organica e la tessitura (Kabata-Kabata e Pendias, 2001) dove il primo è sicuramente prevalente .

Da fonti bibliografiche risulta che le principali fonti di apporto nei suoli che possono influire sulla contaminazione diffusa sono le deposizioni atmosferiche e l'uso di pesticidi in agricoltura (ARPAV, 2011; Hoch, 2011); in particolar modo i fitofarmaci classificati come organostannici (OTC) che hanno trovato largo impiego come fungicidi, diserbanti e acaricidi fin dalla fine degli anni '50;

La concentrazione nei suoli regionali si conferma fortemente legata al contenuto di sostanza organica del suolo, con valori significativamente più elevati per i suoli ricondotti alle UGF A4 e D1 (Fig. 46) cioè ai suoli relativi alle aree palustri e lagunari bonificate dell'antico delta del Po, rispetto a quelli ricondotti alle UGF A, B e C (Fig. 46). Ma l'uso e la gestione del suolo hanno avuto un peso importante: il comprensorio agricolo caratterizzato dal valore medio più alto è Ferrara, seguito da Ravenna, Modena, Bologna e, anche se va tenuto conto che proprio nel ferrarese si trovano i suoli a maggiore contenuto di sostanza organica (Fig. 46), questo andamento può essere ricondotto alla produzione di barbabietola da zucchero. Come si vede dal grafico di Figura 49 in regione Emilia-Romagna la coltura della barbabietola da zucchero ha interessato dagli anni '50 alla fine del 2005 grandi superfici con picchi di quasi 135.000 ettari concentrati nelle province di Ferrara, Bologna, Ravenna e Modena in ordine di superfici decrescenti. Dal 2006 si è scesi sotto i 40.000 ettari e nel 2010 sotto i 26.000; in questi stessi comprensori agricoli erano localizzati la maggior parte degli zuccherifici regionali, oggi tutti inattivi ad esclusione di due, uno nel parmense (S. Quirico) e uno nel bolognese (Minerbio) (Fig 49).

L'uso degli OTC (organostannici) nella coltivazione della barbabietola da zucchero è noto (PPDB; Hoch, 2001). In Regione Emilia-Romagna gli organostannici sono stati utilizzati in passato (fino alla revoca con Decreto Ministeriale del 27 dicembre 2002) principalmente sottoforma di formulati a base di fentin acetato e fentin idrossido di Stagno (Mazzini F., Rossi R., Servizio Fitosanitario-Regione Emilia-Romagna, comunicazione orale).

Tutti questi elementi portano a considerare un legame di causa-effetto tra gli areali di coltivazione della barbabietola da zucchero, l'uso di organostannici e le concentrazioni naturali-antropiche di Stagno rilevate nei suoli tale da rende possibile una valutazione quali-quantitativa dell'impatto di questo tipo di gestione agricola sulla concentrazione di questo metallo nel suolo.

Se si osservano i grafici della Figura 50 si vede come sia le concentrazioni medie sia le probabilità di valori attesi superiori a 1 e 2 mg kg-¹ di Stagno nei suoli siano più alte nelle vicinanze degli zuccherifici con un'ottima correlazione (R2=0.89) e lo stesso andamento mostrano i valori stimati di Stagno in relazione alla distanza. Ciò è dovuto non solo alla coltivazione della coltura, ovviamente più diffusa in prossimità dei centri di lavorazione, ma anche alla pratica di distribuire il terreno di risulta dal "lavaggio" delle barbabietole nei campi vicini agli zuccherifici.

In Figura 47 le concentrazioni dei punti di campionamento di Stagno (N=710) classate secondo i decili delle distribuzioni senza outlier utilizzando gli stessi limiti della distribuzione dei valori mediani simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati e quindi permette di stimare l'efficacia del processo di inferenza nelle celle non campionate. In Figura 48 la distribuzione dei valori mediani simulati associata alla infine una valutazione del grado di attendibilità della carta basato sulla deviazione standard delle distribuzioni simulate per ciascuna cella del grid, riscalata per la deviazione standard osservata a livello di combinazioni UGF-comprensorio. Il grado di attendibilità riflette quindi due diverse componenti della variabilità spaziale: una componente locale, che rappresenta la distribuzione degli scostamenti rispetto alle medie locali, ed una comprensoriale, rappresentata dalla variabilità che caratterizza le UGF a livello di comprensorio.

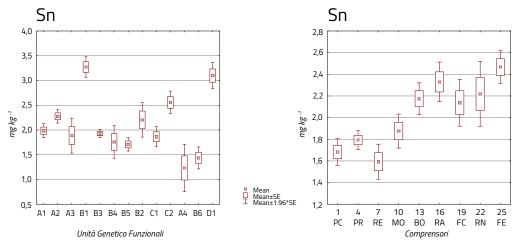


Figura 46. Contenuti di Stagno nei suoli della pianura emiliano-romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) comprensori agricoli dx) Superfici provinciali a barbabietola da zucchero

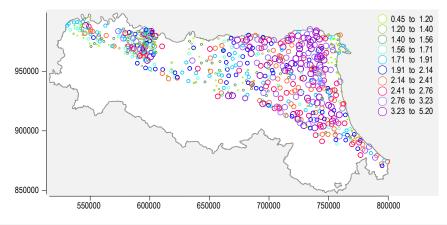


Figura 47. Stagno: punti di campionamento, classed post-plot.

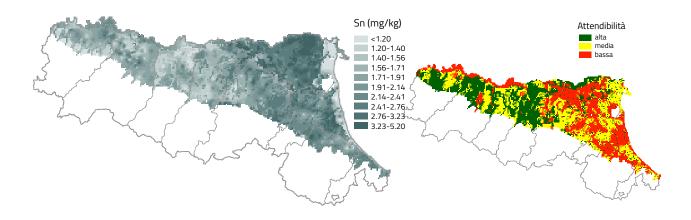


Figura 48. Stagno: stima della concentrazione mediana (N=1000) e dell'attendibilità cartografica

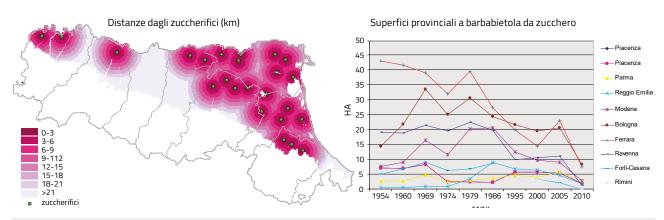


Figura 49. Distribuzione degli zuccherifici in regione (1899-2013) e relative distanze a intervalli di 3 km; grafico delle superfici impiegate nella coltura della barbabietola da zucchero nei comprensori

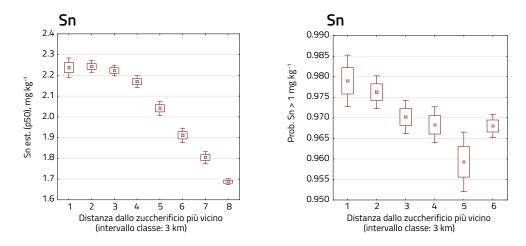
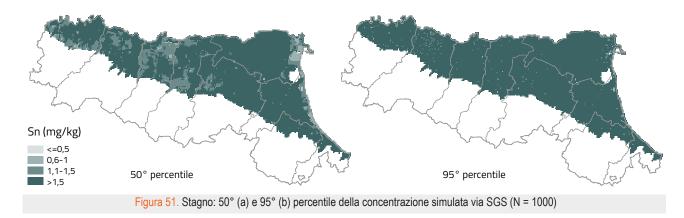


Figura 50. Relazione tra la distanza dagli stabilimenti degli zuccherifici e il contenuto in Stagno

Nella Figura 51 sono presentate le distribuzioni del valore mediano e quella corrispondente al 95° percentile della distribuzione simulata, classate in funzione del vecchio limite fissato dal D.lgs 152/06 (1 mg kg<sup>-1</sup>).

Le due carte indicano che in ogni cella del grid il 50° e il 95° percentile dei valori simulati si trovano all'interno degli intervalli mostrati nella legenda.

Il valore atteso della concentrazione simulata per lo Stagno (Fig. 52) supera 1.0 mg kg<sup>-1</sup> nel 98.4% dei casi; nel 46.91% dei casi il valore atteso è maggiore di 2 mg kg<sup>-1</sup>. Valori >2 mg kg-1 sono più frequenti nella pianura ravennate (70.4% dei totale), nella pianura riminese (72.2% del totale) e in quella ferrarese 78.9% del totale).



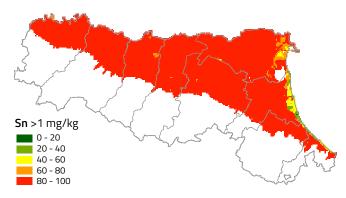


Figura 52. Stagno: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (1 mg kg<sup>-1</sup>)

Nell'area ravennate la maggiore concentrazione potrebbe anche derivare dalla presenza di legnose-agrarie pari al 35,7% sul totale della Superficie Agricola Utilizzata (censimento agricoltura 2000), soprattutto frutteti, nei quali gli organostannici sono stati utilizzati come acaricidi.

Analogamente a quanto proposto da ARPA Piemonte (<a href="https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti">https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti</a>) è stata fatta una elaborazione relativamente alla probabilità di superamento di valori soglia, nel caso dello Stagno corrispondente a 1 mg/kg ss (Fig.52).

Nel caso dello Stagno, a livello di comprensorio probabilità medie di superamento di soglia sono tutte superiori al 50% tranne che nelle pianura costiera nei comprensori ferrarese, forlivese, ravennate e riminese, dove per la sola unità, C1 si stimano probabilità di superamento pari rispettivamente al 31 %, 38.7% 44.2% e 40.5%.

I valori medi di concentrazione dei suoli della piana a meandri e della costa sono congruenti con quelli del Veneto (ARPAV 2019), l'Annuario dei dati ambientali ISPRA 2018 (capitolo "Geosfera") non contiene lo Stagno come parametro, così come gli studi di ERSAF.

#### 3.7. Vanadio [V]

Il contenuto naturale-antropico del Vanadio nei suoli agricoli della pianura emiliano-romagnola sembra essere legato principalmente a tre fattori:

- 1) la tessitura dei suoli;
- 2) contenuto di sostanza organica;
- 3) la provenienza del parent material con una certa prevalenza dei primi due sul terzo.

In letteratura questi fattori sono noti (Alloway, 1995; Cappuyns et al, 2012; Delbono et al, 2003; Nakamura et al, 1961); sempre in letteratura si ipotizzano anche fattori antropici legati all'utilizzo di concimi fosfatici (di origine naturale o meno) dove il Vanadio è presente come microelemento (Delbono et al, 2003), oppure alla ricaduta atmosferica: in questo secondo caso le sorgenti sono la combustione di carbone e olio e alcuni

processi industriali (cementifici, fonderie e impianti di trattamento di rocce fosfatiche (ARPAV 2019). In ampie aree della pianura il contenuto simulato supera il limite di legge fissato dal D.lgs 152/06 (90 mg kg-1) prevalentemente nei suoli a tessitura fine, nel comprensorio piacentino sono interessate anche aree di pertinenza dei suoli a tessitura più grossolana, ma con una forte provenienza ofiolitica (Fig.53).

Nel tentativo di spiegare il trend in aumento da ovest verso est, e vista la correlazione con lo Stagno evidenziata nelle analisi delle variabili (Fig. 14A) è stato analizzato il legame tra la distanza dagli zuccherifici e il contenuto in Vanadio nei suoli come per lo Stagno; nelle varie edizioni del "Prontuario per la coltivazione della barbabietola da zucchero" infatti viene consigliata la concimazione fosfatica anche perché si ritiene sulla base di dati sperimentali che abbia un "effetto starter", motivo per il quale questo tipo di fertilizzanti viene usato anche nelle orticole intensive.

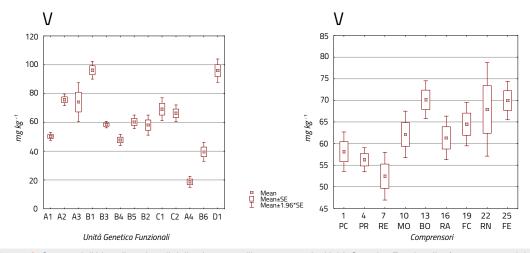


Figura 53. Contenuti di Vanadio nei suoli della pianura emiliano-romagnola: Unità Genetico Funzionali sx) e comprensori dx)

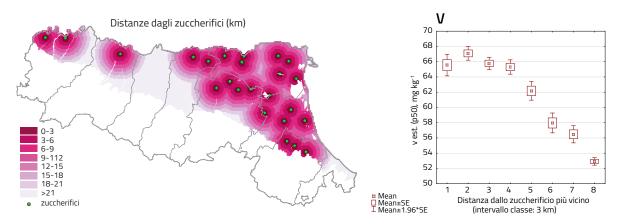


Figura 54. Distanze dagli zuccherifici classate per fasce di 3 km e relazione tra i dati di Vanadio e le distanze

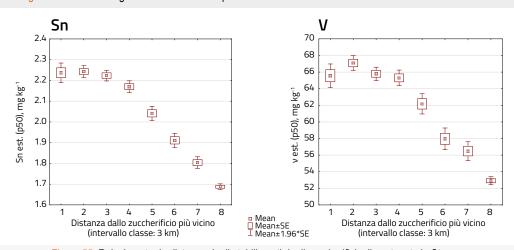


Figura 55. Relazione tra la distanza dagli stabilimenti degli zuccherifici e il contenuto in Stagno

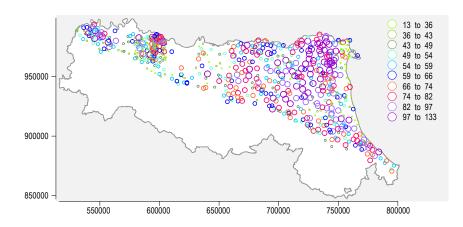


Figura 56. Vanadio: punti di campionamento, classed post-plot.

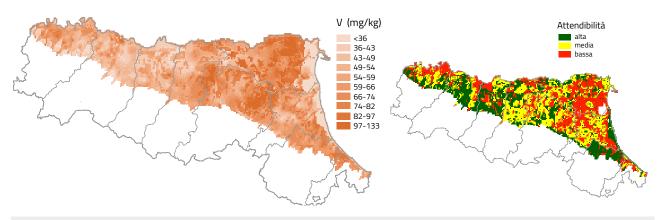


Figura 57. Vanadio: stima della concentrazione mediana (N=1000) e dell'attendibilità cartografica

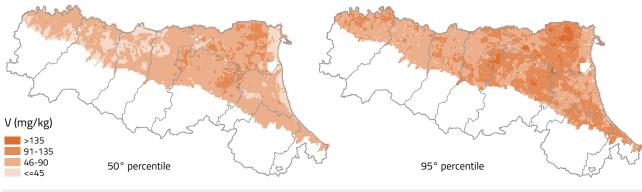


Figura 58. Vanadio: a) 50° e b) 95° percentile della concentrazione simulata via SGS (N = 1000).

I dati di Vanadio sono stati raggruppati in fasce di 3 km con distanze progressive dagli zuccherifici basandosi sull'ipotesi che i fanghi di lavaggio venissero sparsi sui terreni nelle vicinanze degli stessi. La Figura 54 mostra una buona correlazione mentre la Figura 55 mostra un andamento similare a quello dello Stagno suggerendo come, almeno in parte, il trend del Vanadio sia spiegabile attraverso questo tipo di gestione agronomica e giustificando così la correlazione con lo Stagno.

In Figura 56 le concentrazioni dei punti di campionamento di Vanadio (N=715) classate secondo i decili delle distribuzioni senza outlier utilizzando gli stessi limiti della distribuzione dei valori mediani simulati; ciò rende possibile il confronto immediato tra il pattern dei valori osservati e quelli simulati e quindi permette di stimare l'efficacia del processo di inferenza nelle celle non campionate. In Figura 57 la distribuzione dei valori mediani simulati associata alla valutazione del grado di attendibilità della carta basato sulla deviazione standard delle distribuzioni simulate per ciascuna cella del grid, riscalata per la deviazione standard osservata a livello di combinazioni UGF-comprensorio. Il grado di attendibilità riflette quindi due diverse componenti della variabilità spaziale: una componente locale, che rappresenta la distribuzione degli scostamenti rispetto alle medie locali, ed una comprensoriale, rappresentata dalla variabilità che caratterizza le UGF a livello di comprensorio.

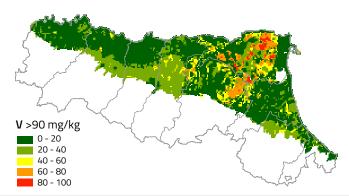


Fig. 59. Vanadio: probabilità media (N = 1000) di superamento di soglia (90 mg kg<sup>-1</sup>).

Nella Figura 58 sono presentate le distribuzioni del valore mediano e quello corrispondente al 95° percentile della distribuzione simulata classati in funzione del limite di legge. Le due carte indicano che in ogni cella del grid il 50° e il 95° percentile dei valori simulati si trovano all'interno degli intervalli mostrati nella legenda.

La distribuzione spaziale dei valori osservati di Vanadio è molto simile a quella osservata per lo Stagno, sia in termini di comprensorio (R2 = 0.71) sia di UGF (R2 = 0.77); analogamente a quanto osservato per lo Stagno, anche nel caso del Vanadio le concentrazioni medie dei gruppi tessiturali sono significativamente diverse tra loro (p<0.05), con valori mediamente più alti nei suoli a materiale organico umificato della piana deltizia (98.2 mg kg $^{-1}$ ), e progressivamente decrescenti dai suoli a tessitura fine (70.6 mg kg $^{-1}$ ) a quelli a tessitura media (59.5 mg kg $^{-1}$ ) a grossolana (36.3 mg kg $^{-1}$ ).

In termini di valore atteso della concentrazione simulata il Vanadio supera il livello di soglia stabilito dalla legge (90 mg kg<sup>-1</sup>) nel 9.5% dei casi (1120 km<sup>2</sup>). Valori >90 mg kg<sup>-1</sup> sono più frequenti nella pianura ferrarese (57.3% della superficie), nella pianura bolognese (35.5% della superficie) e in quella ravennate (4% della superficie). In termini di UGF, concentrazioni medie >90 mg kg<sup>-1</sup> si osservano nelle unità D1 (96.6 mg kg<sup>-1</sup>) e A4 (97.4 mg kg<sup>-1</sup>).

Analogamente a quanto proposto da ARPA Piemonte (<a href="https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti">https://www.arpa.piemonte.it/reporting/indicatori-on\_line/componenti-ambientali/suolo\_metalli-pesanti</a>) è stata fatta una elaborazione relativamente alla probabilità di superamento di valori soglia che, nel caso del Vanadio, corrisponde al valore limite del D.lgs. 152/06 (Fig. 59).

A livello di UGF per comprensorio, valori superiori al 50% di probabilità di superamento soglia si osservano nella pianura ferrarese, nelle UGF A2 (63.9%), A4(66.0%) e D1(62.9%), e nella pianura bolognese nell'UGF A2 (52.8%).

I valori di concentrazione medi dei suoli nella piana a meandri e nella piana costiera sono congruenti con quelli del Veneto (ARPAV, 2016). L'Annuario dei dati ambientali di ISPRA 2018 (capitolo "Geosfera") non contiene il Vanadio e nemmeno la pubblicazione di ERSAF di riferimento per la Regione Lombardia.

#### 4. CONSULTAZIONE DELLA CARTA SUL WEB

La "Carta del Fondo naturale-antropico" di As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V e Zn è consultabile sul sito <a href="https://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/">https://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/</a> denominato "I suoli dell'Emilia-Romagna", nella sezione "Carte applicative" dove si può consultare sia come singolo strato informativo per ogni metallo che nella versione cu- mulativa. Essa è rappresentata tramite celle vettoriali costruite su base raster di 1 km, interrogando la singola cella si ottengono le seguenti informazioni: classe di concentrazione, percentili (50°, 90°, 95°), classe di attendibilità del dato dipendente dal grado variabilità del valore attribuito alla singola cella e la probabilità % di superare un valore soglia stabilito per ogni metallo. Tutti i dati sono corredati di metadati contenuti nell'apposita sezione.

Alla medesima modalità di consultazione si accede dal portale minERva (<a href="https://datacatalog.regione.emilia-romagna.it/catalogCTA/">https://datacatalog.regione.emilia-romagna.it/catalogCTA/</a>) il portale regionale delle informazioni detenute dalla Direzione Generale Cura del Territorio e dell'Ambiente della Regione Emilia-Romagna.

La carta è consultabile anche dal sito <a href="https://applicazioni.regione.emilia-romagna.it/cartografia\_sgss/user/viewer.jsp?service=pedologia&bookmark=1%22">https://applicazioni.regione.emilia-romagna.it/cartografia\_sgss/user/viewer.jsp?service=pedologia&bookmark=1%22</a> denominato brevemente WEBGIS.

Gli shapefile della carta del Fondo Naturale antropico possono essere consultati e scaricati dal sito <a href="http://geo.regione.emilia-romagna.it/geocatalogo/">http://geo.regione.emilia-romagna.it/geocatalogo/</a> dalla sezione Suoli - Carte applicative.

### **APPENDICE**

### I. ANALISI STATISTICA

L'analisi statistica delle concentrazioni dei dati relativi ai nove metalli ha avuto il duplice scopo di:

- 1) fare un'analisi di significatività e definizione dei valori medi delle popolazioni di dati appartenenti alle medesime Unità Genetico-Funzionali a livello di comprensorio in tutti i casi in cui la consistenza numerica dei sottogruppi iden- tificati in base a questo duplice criterio fosse ≥10 osservazioni; nei casi in cui il numero di osservazioni fosse <10, è stata utilizzata la media delle popolazioni di dati appartenenti alle UGF regionali per descrivere il trend della concentrazione;
- 2) fare un esame delle distribuzioni dei raggruppamenti definiti in i) e verifica della presenza di potenziali outlier all'interno di ciascun raggruppamento. I potenziali outlier se confermati tali dopo trasformazione logaritmica dei dati e verifica della log-normalità della distribuzione, sono stati eliminati dal calcolo dei valori medi e delle statistiche descrittive di ciascun raggruppamento e dalle successive fasi di analisi geostatistica (variografia sperimentale, simulazioni sequenziali gaussiane via *ordinary kriging*).

Per ciascun metallo sono stati determinati il valore medio, la deviazione standard, l'intervallo di confidenza 95% della media (p<0.05), i valori minimo, mediano, modale e massimo, il 10°, 25°, 75°, 90° e 95° percentile.

Inoltre è stata effettuata un'analisi delle componenti principali ai fini di individuare possibili interdipendenze esistenti tra i tenori dei diversi metalli ed evidenziare i gruppi per i quali possano essere cercate concause nella distribuzione spaziale delle concentrazioni.

Le statistiche descrittive del data set completo sono riportate nella tabella seguente.

Tabella 1A. Statistiche descrittive del data set completo

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn
Num oss.	755	831	837	908	908	905	731	731	731	908
Media	7.70	0.22	95.71	48.44	71.26	20.32	0.41	2.13	63.15	83.38
Lim. Inf. IC media	7.49	0.21	93.24	46.53	69.27	19.82	0.39	2.06	61.44	81.83
Lim. Sup. IC media	7.91	0.22	98.17	50.36	73.25	20.81	0.43	2.21	64.86	84.94
Deviazione st.	2.94	0.10	36.33	29.39	30.53	7.59	0.30	1.01	23.59	23.88
Errore st.	0.11	0.00	1.26	0.98	1.01	0.25	0.01	0.04	0.87	0.79
Asimmetria	2.07	2.73	0.99	3.23	1.17	4.55	2.93	2.88	0.57	0.81
Curtosi	6.64	18.17	0.81	19.63	1.68	54.40	17.54	21.36	-0.02	4.23
Minimo	2.70	0.00	22.1	2.60	13.40	3.10	0.00	0.01	12.70	17.60
10° Percentile	5.07	0.11	57.38	24.60	40.40	13.60	0.10	1.20	36.00	55.10
25° Percentile	5.90	0.16	70.00	32.20	49.00	16.60	0.23	1.50	45.80	67.80
Mediana	7.00	0.21	86.82	41.42	63.84	19.60	0.39	1.94	59.10	82.81
75° Percentile	8.60	0.26	115.4	55.75	88.75	23.10	0.52	2.60	77.80	97.61
90° Percentile	11.30	0.31	149.0	81.30	112.00	26.90	0.69	3.30	97.10	110.30
95° Percentile	13.79	0.34	168.4	100.38	30.90	130.20	0.89	3.80	108.00	119.66
Massimo	27.96	1.04	242.6	323.60	214.60	131.00	2.90	13.00	135.50	256.50

Tutti metalli sono caratterizzati da distribuzioni marcatamente non-normali, ad eccezione dello Zn, come si può osservare dagli istogrammi di frequenza e dalle curve di frequenze cumulate mostrate nelle figure seguenti per i data set completi.

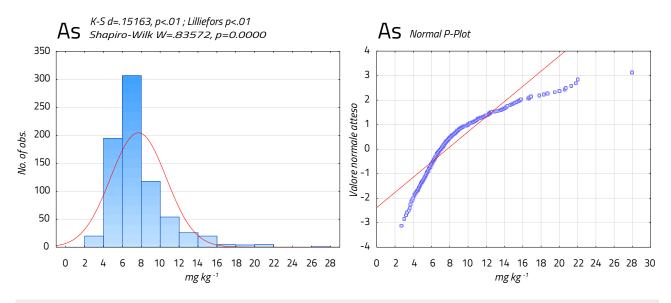


Fig. 1A. Arsenico: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 755)

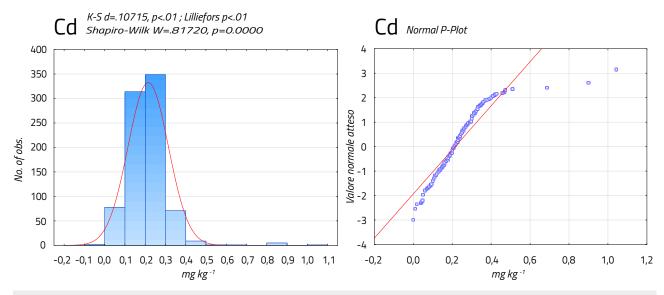


Fig. 2A. Cadmio: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 831)

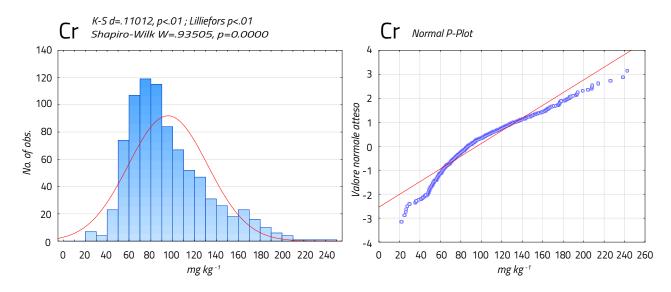


Fig. 3A. Cromo: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 837.

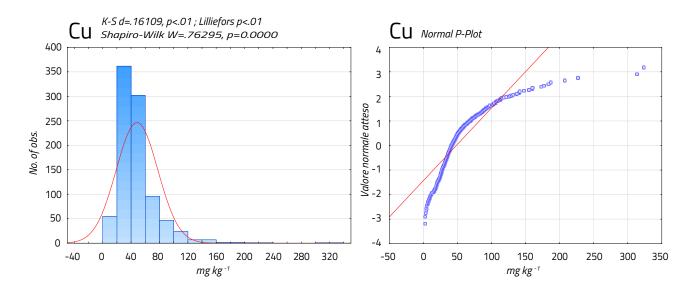


Fig. 4A. Rame: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 908)

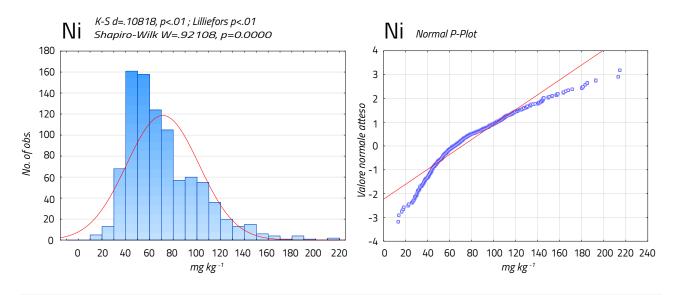


Fig. 5A. Nichel: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 908)

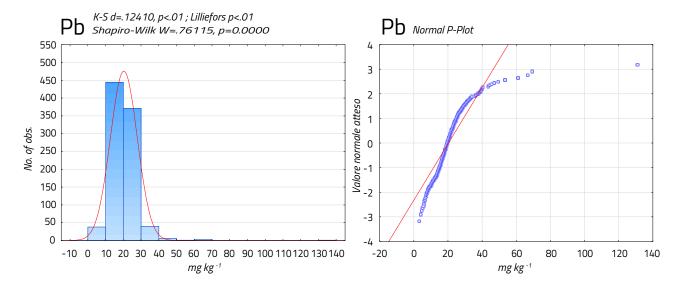


Fig. 6A. Pb: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 905)

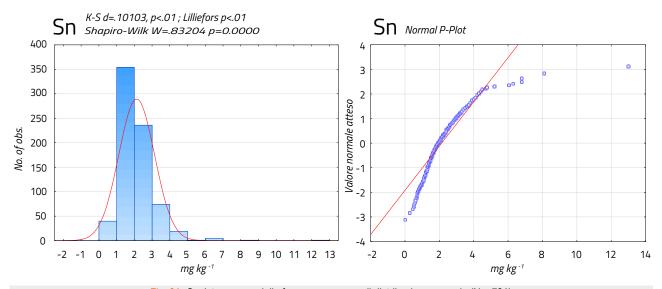


Fig. 8A. Sn: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 731)

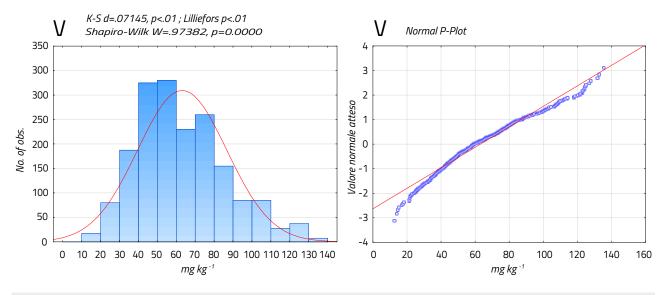


Fig. 9A. V: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 731)

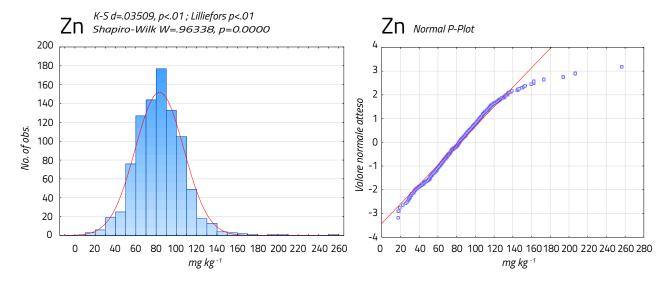


Fig. 10A. Zn: istogramma delle frequenze e curva di distribuzione normale (N = 908)

Le concentrazioni dei diversi metalli sono caratterizzate da coefficienti di correlazione statisticamente significativi per tutte le coppie considerate ad eccezione di As-Cd, Cu-As, Cu-Cr e Cu-Sn, per i quali il valore del coefficienti correlazione r è pari a 0.059,0.028, 0.051 e 0.041 rispettivamente (tabella 2A); tutte le correlazioni sono di segno positivo; le più forti sono quelle tra Cr e Ni (r = 0.927), Cr e V (r = 0.608), Cr e As (r = 0.468).

Tabella 2A. Correlazioni tra i nove metalli oggetto di studio una volta rimossi gli outliers. In rosso sono evide	nziate le correlazioni statisticamente
significative (p < 0.05)	

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	V	Zn
As	1.000	0.059	0.496	0.028	0.378	0.302	0.322	0.468	0.221
Cd	0.059	1.000	0.391	0.075	0.431	0.245	0.142	0.206	0.360
Cr	0.496	0.391	1.000	0.051	0.927	0.326	0.346	0.608	0.420
Cu	0.028	0.075	0.051	1.000	0.106	0.227	0.041	0.109	0.486
Ni	0.378	0.431	0.927	0.106	1.000	0.320	0.220	0.427	0.427
Pb	0.302	0.245	0.326	0.227	0.320	1.000	0.511	0.321	0.426
Sn	0.322	0.142	0.346	0.041	0.220	0.511	1.000	0.591	0.272
V	0.468	0.206	0.608	0.109	0.427	0.321	0.591	1.000	0.525
Zn	0.221	0.360	0.420	0.486	0.427	0.426	0.272	0.525	1.000

La ricerca degli outlier è stata effettuata utilizzando la rappresentazione grafica della distribuzione della variabile tramite box and whisker plot, che consente di evidenziare i valori eccedenti il valore pari a ±1.5\*(p75°-p25°) dove p75° e p25° sono rispettivamente il 25° ed il 75° percentile della distribuzione. La ricerca è stata effettuata analizzando i dati suddivisi per UGF, per comprensorio e per la combinazione UGF-comprensorio. Quest'ultima è utilizzata per assegnare una concentrazione media di riferimento a tutte le delineazioni per le quali la popolazione di riferimento abbia una consistenza numerica ≥10. Gli outlier individuati sui dati sono stati poi verificati una seconda volta previa trasformazione logaritmica e verifica della log-normalità.

La tabella 3A sintetizza il numero di outlier individuati per ciascun metallo, prima e dopo trasformazione logaritmica, mentre nelle Figure 11A-13A sono illustrati i Box & Whisker plot per alcune combinazioni UGF-Comprensorio caratterizzate dalla presenza di outlier. Gli outlier (tabella 3A) sono stati esclusi nelle successive elaborazioni statistiche ai fini del calcolo del valore del contenuto antropico e delle medie locali delle combinazioni UGF- comprensorio, e da quelle geostatistiche ai fini della realizzazione delle cartografie tematiche di ciascun mettallo. Le statistiche descrittive del data set diviso per singolo metallo sono riportate nella tabella 4A.

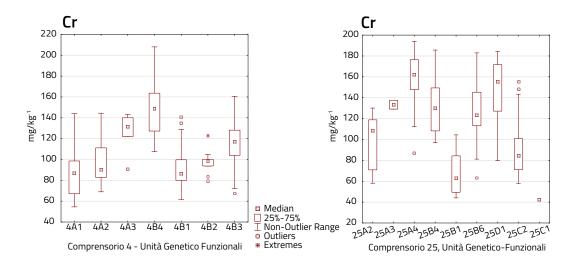


Figura 11A. Cromo: Box & Whisker plot per le UGF della pianura parmense (sin.) e ferrarese (des.)

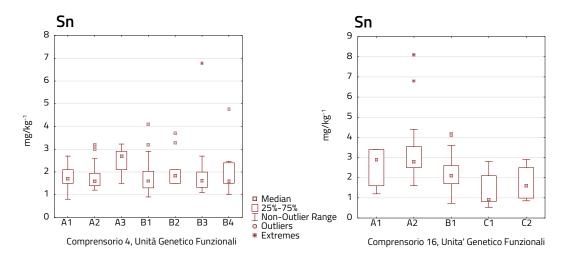


Figura 12A. Stagno: Box & Whisker plot per le UGF della pianura parmense (sin.) e ravennate (des.)

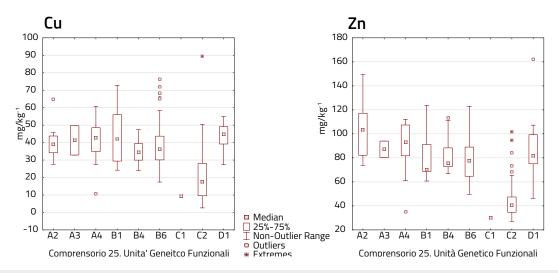


Figura 13A. Rame (sin.) e Zinco (des.): Box & Whisker plot per le UGF della pianura ferrarese.

Tabella 3A. Riepilogo degli outlier individuati sul data set tal quali e su quelli delle trasformate logaritmiche

	Out	Outlier Comp: UGF(num)	Num. Out Log.	Outlier Comp: UGF(num)
As	19	Comp. 1: B5 (2) Comp. 4: A1(1), A2(2), B1(1) Comp. 7: A1 (1) Comp. 10: B1(3) Comp. 13: B1(1) Comp. 16: B1(1) Comp. 19: A(1), B1(1) Comp. 22: A2(2) Comp. 25: A4(2), C2(1)	14	Comp. 1: B5 (1) Comp. 4: A2(1), B2(1), B3(1) Comp. 7: A1 (1) Comp. 10: B1(3) Comp. 13: A1(1), B1(1) Comp. 16: B1(1) Comp. 19: B1(1) Comp. 22: A2(1) Comp. 25: A4(1)
Cd	24	Comp. 1: A1(1), A2(1), B1(1) Comp. 4: A2(2), B1(1), B2(1), B3(1), B4(1) Comp. 7: - Comp. 10: A2(1), B1(3) Comp. 13: A1(1), A2(2) Comp. 16: C2(1) Comp. 19: A1(1), B1(2) Comp. 25: A4(1), B4(1), C2(2)	25	Comp. 1: A2(1), B1(1) Comp. 4: A1(2), A2(3), B2(1), B3(1), B4(1) Comp. 7: A2(1) Comp. 10: A2(2), B1(2) Comp. 13: A1(1), A2(1), B1(1) Comp. 16: B1(1), C2(1) Comp. 19: B1(2) Comp. 25: A4(1), B1(1), C2(1)

segue

	Num. Out	Outlier Comp: UGF(num)	Num. Out Log.	Outlier Comp: UGF(num)
Cr	24	Comp. 1: A2 (1), B1 (1) Comp. 4: A3(1), B1(2), B2(3), B3(1) Comp. 7: A2 (1), B2 (2) Comp. 10: A1(1), B1(1) Comp. 13: B1(2) Comp. 16: C1(2) Comp. 19: A1(1), A2(1) Comp. 25: A4(1), B6(1), C2(2)	22	Comp. 1: B1 (1) Comp. 4: A3(1), B2(3), B3(2) Comp. 7: A2 (1), B2(2) Comp. 10: A1(1), B1(1) Comp. 13: B1(1) Comp. 16: C1(2) Comp. 19: A1(1), A2(1) Comp. 25: A4(2), B6(1), D1(1)
Cu	39	Comp. 1: A1(3), A2(1), B3(1), B5(2) Comp. 4: A1(1), A2(1), A3(2), B1(1), B2(1), B3(1) Comp. 7: B2(1) Comp. 10: A2(1), B1(1) Comp. 13: B1(4) Comp. 16: A2(3), C1(1) Comp. 19: A2(1), B1(5) Comp. 25: A2(1), A4(1), B6(5), C2(1)	20	Comp. 1: A1(2), B5(2) Comp. 4: A1(1), A3(1), B3(1) Comp. 7: - Comp. 10: A2(1) Comp. 13: B1(1) Comp. 16: A2(1) Comp. 19: A2(2), B1(4) Comp. 25: A2(1), A4(1), D1(1)
Ni	17	Comp. 1: A1(1), A2(1), A3(1) Comp. 4: A2(1) Comp. 7: A2(4) Comp. 10: AB1(1) Comp. 13: B1(1) Comp. 16: C1(2) Comp. 19: A2(1) Comp. 25: A4(1), C2(3)	18	Comp. 1: A2(2) Comp. 4: A2(1), A3(1), B3(2) Comp. 7: A2(3) Comp. 10: B1(2) Comp. 13: - Comp. 16: C1(2) Comp. 19: A2(1) Comp. 25: A4(2), B6(1)
Pb	40	Comp. 1: A1(2), A2(1), B1(2), B5(2) Comp. 4: A1(1), A2(2), B1(2), B2(1), B3(2), B4(1) Comp. 7: A2(1), B2(1), B4(1) Comp. 10: A2(1), B1(1) Comp. 13: A2(1), B1(6) Comp. 16: A(1), B1(3) Comp. 19: A2(1), B1(3) Comp. 22: A2(1) Comp. 25: A4(2), D1(1)	28	Comp. 1: A1(2), A2(2), B1(1), B5(2) Comp. 4: A1(1), A2(1), B1(2) B2(1), B3(1) Comp. 7: A2(1), B2(1), B4(1) Comp. 10: A2(1), B1(1) Comp. 13: A2(1), B1(4) Comp. 16: A(1), B1(1) Comp. 19: - Comp. 22: - Comp. 25: A4(2)
Sn	29	Comp. 1: A2(2), B3(1), B5(2) Comp. 4: A2(3), B1(2), B3(1), B4(1) Comp. 7: A2(1), B2(1) Comp. 10: A2(1) Comp. 13: B1(3) Comp. 16: A2(2), B1(2) Comp. 19: A1(1), B1(1) Comp. 25: A2(1), A4(3), C2(1)	21	Comp. 1: B5(2) Comp. 4: A1(1), A2(1), B1(1), B3(1) Comp. 7: B2(1) Comp. 10: A2(1) Comp. 13: B1(2) Comp. 16: A2(2), B1(2) Comp. 19: A1(1) Comp. 25: A2(1), A4(3), B4(1), C2(1)
V	23	Comp. 1: A2(2) Comp. 4: A1(3), A2(4) Comp. 7: A2(1) Comp. 10: A2(2) Comp. 16: B1(1), C2(2) Comp. 19: A1(2), A2(1) Comp. 22: B1(1) Comp. 25: A4(1), B4(1), C2(2)	16	Comp. 1: A2(2) Comp. 4: A1(3), A2(1) Comp. 7: - Comp. 10: A2(2) Comp. 16: C2(2) Comp. 19: A(2), A2(1) Comp. 22: B1(1) Comp. 25: A4(1), B3(1)
Zn	17	Comp. 1: A1(3), B4(1) Comp. 4: A1(1), A2(1), B4(1) Comp. 7: A2(2) Comp. 10: B1(1) Comp. 13: A2(1), B1(1) Comp. 16: - Comp. 19: A2(1) Comp. 25: C2(4)	16	Comp. 1: A1(2), A3(1), B1(1) Comp. 4: A2(19, B4(1)) Comp. 7: A2(1) Comp. 10: B1(1) Comp. 13: - Comp. 16: - Comp. 19: A2(3) Comp. 25: A4(1)

Tabella 4A. Statistiche descrittive dei data set senza outlier UGF-Comprensorio

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	V	Zn
Num oss.	740	795	815	888	891	877	710	715	891
Media	7.64	0.22	98.03	47.97	71.40	19.75	2.08	62.88	82.79
Lim. Inf. IC media	7.44	0.21	95.59	46.08	69.39	19.39	2.02	61.17	81.34
Lim. Sup. IC media	7.85	0.22	100.46	49.86	73.41	20.12	2.13	64.59	84.25
Deviazione st.	2.83	0.08	35.43	28.67	30.57	5.50	0.79	23.27	22.15
Errore st.	0.10	0.00	1.24	0.96	1.02	0.19	0.03	0.87	0.74
Asimmetria	1.90	1.07	0.95	3.41	1.17	0.39	0.75	0.56	0.14
Curtosi	5.03	7.75	0.91	22.01	1.70	1.79	0.36	-0.03	0.52
Minimo	2.70	0.01	22.10	2.60	13.40	3.10	0.45	12.70	17.60
10° Percentile	5.10	0.12	59.20	24.80	40.50	13.60	1.20	36.00	55.90
25° Percentile	5.90	0.17	73.60	32.20	49.10	16.60	1.50	45.90	67.97
Mediana	7.00	0.21	90.70	41.35	64.10	19.50	1.92	58.90	82.70
75° Percentile	8.50	0.26	117.14	54.99	89.00	22.86	2.55	77.60	97.00
90° Percentile	11.04	0.30	149.74	78.12	112.00	26.00	3.20	96.50	109.20
95° Percentile	13.75	0.33	167.00	96.90	130.30	29.00	3.60	107.40	117.50
Massimo	22.00	0.90	242.60	323.60	214.60	47.00	5.20	132.80	173.00

Nella tabella 5A sono riportati i valori medi delle concentrazioni osservate a livello di comprensorio, mentre in tabella 6A quelle relative ai gruppi genetico-funzionali.

Tabella 5A. Concentrazioni medie (mg kg-1) e correlazioni tra i valori medi osservati a livello di comprensorio

Comprensori	Cr	Ni	Cu	Zn	V	Sn	Pb	As	Cd
<b>1</b> [PC]	112.86	86.14	38.57	80.79	58.13	1.68	19.74	7.78	0.25
<b>4</b> [PR]	102.60	82.66	50.38	87.30	56.25	1.79	21.35	7.16	0.24
<b>7</b> [RE]	95.95	72.18	87.20	101.74	52.45	1.59	20.98	7.51	0.20
<b>10</b> [MO]	73.31	57.43	66.49	97.86	62.11	1.88	20.73	7.04	0.22
<b>13</b> [BO]	83.24	53.46	42.50	87.13	70.13	2.18	20.13	7.49	0.19
<b>16</b> [RA]	71.61	45.87	41.07	66.90	61.31	2.33	15.67	6.23	0.17
<b>19</b> [FC]	77.50	49.67	41.65	74.31	64.49	2.14	20.79	6.78	0.20
<b>22</b> [RN]	79.95	48.21	46.60	81.41	67.91	2.22	20.33	6.23	0.21
<b>25</b> [FE]	121.22	86.92	36.56	75.26	69.97	2.47	18.58	9.48	0.22
Cr	1								
Ni	0.95	1							
Cu	-0.16	0.02							
Zn	0.01	0.20	0.85	1					
V	-0.12	-0.35	-0.63	-0.44	1				
Sn	-0.16	-0.39	-0.65	-0.72	0.84	1			
Pb	0.11	0.22	0.44	0.70	-0.21	-0.59	1		
As	0.84	0.76	-0.12	0.07	0.18	0.09	0.04	1	
Cd	0.64	0.73	-0.12	0.18	-0.25	-0.47	0.50	0.34	1

Dalla Tabella 5A si evince quanto segue: **Nichel** e **Cromo** hanno un comportamento sostanzialmente analogo (r = 0.95) e dominato dalla composizione e dalla provenienza del parent material, mentre per tutti gli altri metalli questo effetto è assai meno marcato. Il chiaro trend regionale, con valori progressivamente decrescenti dall'Emilia alla Romagna, e poi di nuovo crescenti nel ferrarese, riflettono la distribuzione nel territorio regiona-

le dei sedimenti provenienti da bacini ricchi di complessi mafici ed ultramafici. L'andamento dei contenuti medi per comprensorio dell'Arsenico segue la stessa distribuzione, significativamente correlata con Nichel (r = 0.37) e Cromo (r = 0.49). Il medesimo trend con valori medi crescenti dall'Emilia alla Romagna al ferrarese si osserva nelle concentrazioni di Vanadio, significativamente correlate con le concentrazioni di Stagno (r = 0.59). Nel caso dello Stagno i campioni delle unità D provenienti da suoli a materiale organico umificato, mostrano infine i valori medi più elevati (3.13 mg kg-1). A questo effetto si somma un trend regionale assai marcato con valori progressivamente crescenti dall'Emilia alla Romagna al ferrarese, con i comprensori bolognese, romagnoli e ferraresi mediamente ben al di sopra del limite indicato in precedenza dal D.lgs 152/06 di 1.0 mg kg-1 ora attribuito agli organostannici. Il medesimo trend con valori crescenti dall'Emilia-Romagna al ferrarese si osserva nelle concentrazioni, significativamente correlate con quelle dello Stagno.

Tabella 6A. Concentrazioni medie (mg kg<sup>-1</sup>) e correlazioni tra i valori medi osservati a livello di unità genetico-funzionale

UGF	Cr	Ni	Cu	Zn	V	Sn	Pb	Cd	As
<b>A</b> 1	76.21	50.50	38.01	71.14	50.26	1.99	22.29	0.15	9.71
A2	93.90	67.45	48.62	95.88	75.72	2.28	20.18	0.24	6.74
А3	125.88	102.90	48.18	99.69	74.09	1.89	21.87	0.29	7.21
A4	163.11	121.90	43.14	93.18	96.21	3.27	23.31	0.26	12.63
B1	76.28	54.82	51.95	82.15	58.41	1.93	18.77	0.21	6.59
B2	88.08	67.98	93.43	91.66	47.81	1.76	22.25	0.23	6.21
B3	111.02	92.02	49.67	83.04	60.32	1.71	19.55	0.22	6.60
B4	139.92	113.65	51.95	87.22	58.12	2.21	20.90	0.26	9.15
B5	168.83	147.30	44.94	91.97	69.15	1.87	23.79	0.30	6.98
В6	130.94	97.60	39.53	77.73	66.31	2.56	19.07	0.22	9.05
C1	29.23	20.41	17.45	34.68	18.72	1.23	9.88	0.17	4.87
C2	87.34	56.72	21.13	42.18	39.53	1.44	10.88	0.14	6.66
D1	149.79	103.91	43.25	81.67	95.94	3.10	23.84	0.24	13.94
Cr	1.00								
Ni	0.98	1.00							
Cu	0.19	0.23	1.00						
Zn	0.65	0.67	0.69	1.00					
V	0.81	0.72	0.22	0.74	1.00				
Sn	0.68	0.55	0.12	0.51	0.88	1.00			
Pb	0.70	0.69	0.60	0.89	0.76	0.63	1.00		
Cd	0.74	0.82	0.44	0.80	0.63	0.39	0.68	1.00	
As	0.62	0.47	-0.04	0.29	0.74	0.90	0.56	0.19	1.00

I tenori di Rame e Zinco, significativamente correlati tra loro (r= 0.85) mostrano un chiaro trend regionale, entrambi con picchi nei comprensori della pianura reggiana e modenese, mentre in termini di caratteristiche del sedimento si osserva solo la sistematica diminuzione delle concentrazioni nei suoli a tessitura grossolana che in entrambi i casi sono caratterizzati dai tenori mediamente più bassi. Questo comportamento si nota anche per il Piombo, i cui tenori medi decrescono gradualmente passando dai comprensori emiliani a quelli romagnoli, dove mostrano un tenore minimo nella pianura ferrarese, che tuttavia risale in quella forlivese-cesenate e nel riminese.

L'analisi delle componenti principali (PCA) consente di esplorare ulteriormente i dati e di sintetizzare l'informazione relativa ad un certo numero di variabili fra loro correlate, in un numero ridotto di nuove variabili, le componenti principali, ognuna delle quali è una combinazione lineare delle variabili originari.

L'analisi ha evidenziato come le relazioni tra metalli siano complesse e dovute ad interazioni tra più fattori concomitanti che agiscono su scale diverse e con modalità diverse da metallo a metallo.

I risultati della PCA sono sintetizzati nella tabella 7 che riporta gli autovettori (AV, ossia la quota di varianza di ciascuna variabile spiegata dal fattore), gli autovalori e le comunalità (quota di varianza della variabile iniziale spiegata dai cinque fattori considerati) imputabili ai diversi metalli considerando le prime cinque componenti principali che arrivano a spiegare circa il 91% della varianza totale. Sono ben evidenti le associazioni tra Ni e Cr, e, in minor misura, tra V e Sn e tra Cu e Zn, che spiegano da sole rispettivamente il 25, il 20 e il 19% della varianza totale osservata nel data set. Queste tre coppie di metalli mostrano dunque una quota significativa di varianza in comune, a suggerire che siano gli stessi fattori a regolarne la variabilità o buona parte di questa, e quindi, di conseguenza, anche la loro distribuzione sul territorio della pianura. Dalla tabella emerge anche come la variabilità dell'Arsenico sia quasi interamente (78%) descritta da un singolo fattore imputabile interamente all' arsenico medesimo, che quindi non mostra avere varianza in comune con nessuno degli altri elementi considerati. Graficamente la quota di varianza che ciascuna variabile cede alle cinque prime componenti considerate, ossia il contributo di ciascuno dei nove metalli alle combinazioni lineari rappresentate da ciascuna componente, può essere rappresentata come in Figura 14A.

Tabella 7A.	Varianza	shienata	ner le	CIDCILLE	componenti	nrıncınalı

	AV 1	AV 2	AV 3	AV 4	AV 5	Comunalità	Var res %
Cr	0.076	0.008	0.789	0.068	0.013	0.96	4.4
Ni	0.009	0.030	0.825	0.032	0.051	0.95	5.3
Cu	0.003	0.900	0.006	0.002	0.016	0.93	7.3
Zn	0.074	0.456	0.119	0.004	0.184	0.84	16.3
V	0.619	0.083	0.148	0.030	0.007	0.89	11.3
Sn	0.844	0.001	0.004	0.030	0.030	0.91	9.0
Pb	0.089	0.164	0.010	0.190	0.446	0.90	10.2
As	0.059	0.002	0.075	0.784	0.000	0.92	7.9
Cd	0.015	0.046	0.294	0.035	0.491	0.88	11.9
Autovalori	1.79	1.69	2.27	1.18	1.24	8.16	
Varianza spiegata %	19.9	18.8	25.2	13.1	13.8		
Varianza cumulata %	19.9	38.6	63.9	76.9	90.7		

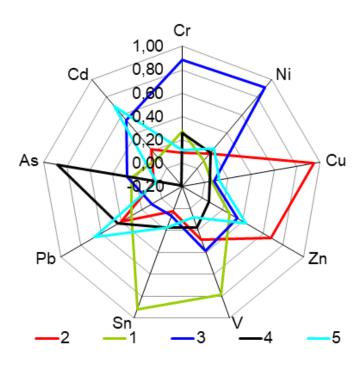


Fig.14A. Pesi fattoriali (coefficienti di correlazione tra fattore e variabile iniziale) delle prime cinque componenti principali

### II. ANALISI GEOSTATISTICA

## Premessa: la scelta delle Simulazioni Gaussiane Sequenziali (SGS)

Le cartografie realizzate ricorrendo ad algoritmi di stima, a causa della procedura di interpolazione delle osservazioni puntuali su cui è basata la stima stessa, mostrano sempre, a prescindere dall'approccio utilizzato, un livello di smussamento più o meno accentuato. Ciò vuol dire che la variabile cartografata presenta nello spazio un andamento molto più regolare rispetto a quello reale. Questo effetto può non solo condurre a interpretazioni errate, ma anche pregiudicare il risultato di applicazioni gestionali con conseguenti ricadute economiche ed ambientali. In questi casi è quindi opportuno ricorrere a carte realizzate attraverso approcci di simulazione, piuttosto che ad approcci di stima.

Le carte ottenute tramite simulazioni hanno, infatti, la proprietà di conservare la variabilità spaziale osservata, restituendo sia la distribuzione statistica sia il semivariogramma della variabile oggetto di studio, e la proprietà di onorare il valore osservato nei punti di campionamento. A differenza della carta stimata che si basa unicamente sulle osservazioni, la carta simulata, utilizzando il modello di struttura spaziale, cioè il semivariogramma, si basa anche sui dati che vengono via via simulati al loro intorno. Poiché questi cambiano da punto a punto secondo la sequenza di visita dei nodi del grid di stima, è necessario ripetere N volte la procedura. Quindi a differenza della carta stimata, che è unica, quella simulata non lo è, e solo ripetendo la simulazione N volte è possibile ottenere una rappresentazione statisticamente significativa attraverso l'elaborazione statistica (simulations postprocessing) di N carte equiprobabili. In questo modo è possibile trasferire ai risultati l'incertezza che caratterizza le variabili oggetto di studio, sia caratterizzare anche visivamente l'incertezza spaziale ricorrendo ad indici di dispersione (ad es. range interquartile, varianza).

Nei punti in cui le osservazioni non sono disponibili, è inoltre possibile valutare la probabilità che un dato livello di soglia venga superato, o definire il valore corrispondente ad un dato quantile della distribuzione simulata. Entrambi dipenderanno dalla localizzazione del punto nello spazio, dai valori osservati al suo intorno, e dal modello di struttura spaziale descritto dal semivariogramma, e possono essere di supporto per contestualizzare i dati relativi a valori anomali.

## Implementazione delle SGS

I valori medi di ciascun gruppo funzionale nei nove comprensori colturali definiti a livello di delineazione sono stati attribuiti a tutte le osservazioni ricadenti nella medesima delineazione. In questo modo è stato possibile calcolare per ciascuna variabile la differenza tra il valore medio della delineazione e il valore osservato. Tale differenza, detta residuo, è stata oggetto di analisi geostatistica al fine di attribuire un valore a ciascuna cella 1 km x 1km della griglia INSPIRE, assunta come riferimento per la restituzione degli elaborati cartografici su base raster. Al centroide di ciascuna cella della griglia INSPIRE è stato infatti attribuita l'UGF della delineazione nella quale cade il centroide stesso in un dato comprensorio ed i valori medi precedentemente definiti per ciascuna variabile a livello di ciascuna combinazione UGF-comprensorio. I residui di ciascuna concentrazione, ossia gli scarti di valori medi (localmente variabili in funzione della zona colturale e/o dell'UGF), sono stati oggetto di analisi geostatistica attraverso i seguenti passaggi:

- 1. normalizzazione dei residui (normal score transformation);
- 2. calcolo del semivariogramma standardizzato dei residui normalizzati;
- interpolazione del semivariogramma sperimentale con uno o più modelli autorizzati;
- 4. Cross-validation dei residui normalizzati tramite kriging ordinario e produzione di carte degli errori (classed post plot)
- 5. simulazioni sequenziali gaussiane (N = 1.000) dei residui normalizzati;
- 6. trasformazione inversa dei residui;
- 7. postprocessing dei residui: calcolo del valore medio, della deviazione standard, del valore mediano e dei quantili 90° e 95° per ciascuna cella del grid (N = 1.000);
- 8. somma del valore medio/mediano/p90/p95 al valore medio UGF/Comprensorio attribuito a ciascuna cella: calcolo delle statistiche descrittive per ciascuna cella (media, mediana, deviazione standard, 90° e 95° percentile);

9. realizzazione di cartografie su base raster per ciascuna variabile; per ciascun metallo sono state realizzate le carte relative ai parametri statistici di cui al punto precedente. La deviazione standard è infine utilizzata per derivare una la carta dell'attendibilità delle concentrazioni simulate, combinando due diverse fonti di incertezza: i) l'incertezza nel valore medio locale usato per definire la combinazione UGF/Comprensorio che dipenderà dalla distribuzione della popolazione; ii) incertezza nello scarto cosi come risultato dalla simulazioni; in questo caso l'incertezza dipende dalla struttura del variogramma, dalla geometria dei punti di campionamento, dalla presenza di discontinuità tra valori alti e valori bassi rispetto alla media locale. Per ottenere quindi un indice sintetico di attendibilità, le due fonti di incertezza sono state combinate, riscalando la deviazione standard dei residui simulati alla deviazione standard locale delle combinazioni UGF/Comprensorio.

La Figura 15A illustra schematicamente le fasi della procedura seguita nei punti in cui si articola. Nella appen- dice 1 sono riportate, per ciascun metallo, i valori medi e le statistiche descrittive per le 52 combinazioni UGF/ Comprensorio.

L'analisi variografica, ossia il calcolo e la modellizzazione dei semivariogrammi sperimentali, ai fini dell'implementazione della procedure di simulazione sequenziale è stata condotta sulle trasformate *normal score* dei residui. Questa trasformazione trasforma la distribuzione osservata in una distribuzione normale con media

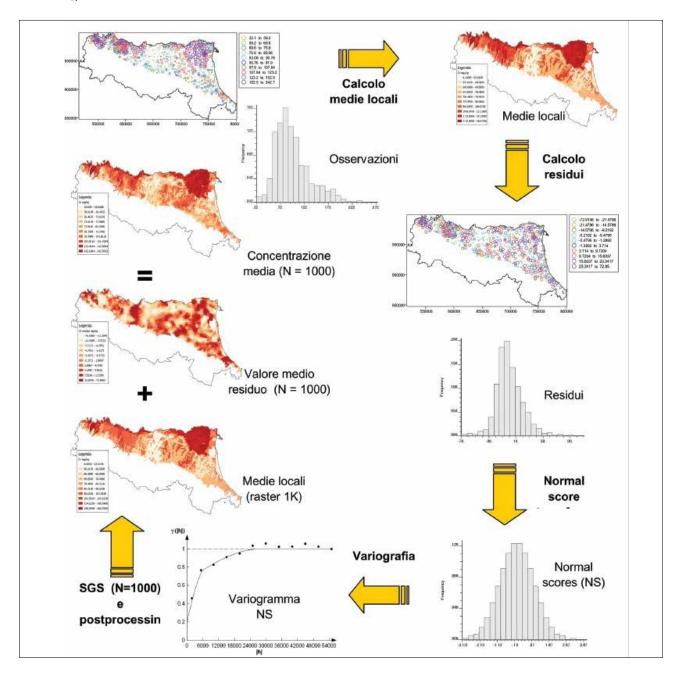


Figura 15A. Diagramma di flusso

uguale a 0 e deviazione standard pari a 1. I semivariogrammi sono stati calcolati adottando un incremento lineare sulla distanza (lag) pari a 3000 m, con una tolleranza di 1.500 m. Tipicamente l'analisi variografica inizia con il calcolo del variogramma omnidirezionale, seguito dal calcolo dei semivariogrammi direzionali, solitamente calcolati lungo quattro direzioni (0°, 45°, 90° e 135°) con una tolleranza angolare uguale a 22.5° in modo da coprire l'intero angolo giro, al fine di identificare eventuali anisotropie, ovvero direzioni lungo le quali la continuità spaziale della variabile è maggiore. Nel caso in esame tuttavia va rilevato come la forma dell'area di studio, prevalentemente allungata in direzione est-ovest, con dimensione molto variabile in direzione nord-sud, rende difficile una realistica analisi delle anisotropie dei residui: l'eventuale minore contributo lungo una particolare direzione potrebbe essere infatti falsato dal fatto che lungo questa direzione il numero di osservazioni sia troppo scarso per ottenere un buon semivariogramma.

I modelli omnidirezionali ottenuti interpolando i variogrammi sperimentali sono stati utilizzati nelle simulazioni sequenziali (N = 1.000) via *kriging* ordinario con maglia di stima di 1.000 metri. L'ellisse di ricerca, non essendo state riscontrate anisotropie significative, ha i semiassi di dimensioni uguali pari alla metà del range maggiore che caratterizza ciascuno dei modelli interpolati. Il dato non viene simulato se all'interno dell'ellisse di ricerca non sono presenti meno di 4 osservazioni; inoltre per la stima dei pesi di krigaggio non vengono utilizzate più di 16 osservazioni; il numero di nodi già simulati da utilizzare è pari a 12.

Le elaborazioni geostatistiche sono state realizzate utilizzando i software VarioWin 2.21 (Pannatier,1996), per il calcolo e la modellizzazione dei variogrammi, e WinGsLib 1.3.1 (Statios, 2000), che lavora con gli eseguibili GSLIB90 (Deutsches e Journel, 1998).

# Redazione di carte di probabilità di superamento di soglie di rischio di interesse pratico o normativo

Una procedura del tutto analoga a quella descritta nel precedente paragrafo è stata adottata per produrre per ciascun metallo le carte di probabilità di superamento di soglia, con la differenza che tutti i dati sono stati inizialmente trasformati in variabili binarie [0,1] a seconda che la loro concentrazione fosse al di sopra o al di sotto del valore di soglia prescelto. I passaggi successivi per arrivare alle carte di probabilità sono gli stessi per i dati tal quali, salvo che nella fase di post-processing, nella quale è stato calcolato solo il valore medio (N

=1000) dei residui della probabilità media di superamento di soglia da sommare successivamente al valore de- finito per ciascuna combinazione UGF/Comprensorio. Nella tabella 7 sono riportati i valori soglia individuati per ciascun metallo e la relativa probabilità di superamento osservata sul data set, previa rimozione degli outlier.

I valori adottati corrispondono alle CSC (tabella 1 colonna A allegato alla parte IV) laddove possibile, in casocontrario sono stati presi dei sottomultipli.

	probabilità di superamento

Metallo	Soglia	Prob. supe- ramento osservata sui dati	Note
As	10 mg/kg	14.3%	½ CSC D.Lgs 152/06
Cd	0.25 mg/kg	23.1%	1/8 CSC D.Lgs 152/06
Cr	150 mg/kg	9.8%	CSC D.Lgs 152/06
Ni	120 mg/kg	7.9%	CSC D.Lgs 152/06
Pb	25 mg/kg	13.8%	1/4 CSC D.Lgs 152/06
Cu	60 mg/kg	20.4%	½ CSC D.Lgs 152/06
Sn	1 mg/kg	95.1%	D.Lgs 152/06
V	90 mg/kg	10.53%	CSC D.Lgs 152/06
Zn	75 mg/kg	62.3%	½ CSC D.Lgs 152/06

### III. CROSS-VALIDATION

La cross-validation è una procedura di validazione iterativa del modello di semivariogramma che, rimuovendo una alla volta le osservazioni dal data set, consente di valutarne la correttezza in corrispondenza dei punti di campionamento. I risultati della validazione incrociata sono riassunti nella tabelle seguenti che riportano le statistiche descrittive per i residui (valore osservato-valore predetto) e gli z-score di validazione (residuo normalizzato alla varianza di krigaggio). Idealmente il modello di semivariogramma è ritenuto descrivere accuratamente la variabilità spaziale dei dati osservati quanto più la media e la varianza dei residui e degli z-score siano vicine a 0 ed 1 rispettivamente; inoltre essendo i residui normalizzati, anche gli z-score dovrebbero avere un distribuzione normale. Nelle Tabelle 9A e 10A sono riportate le statistiche descrittive dei residui e dei z-score risultanti dalla cross validation dei modelli di semivariogramma adottati per ciascun metallo e i risultati del test di normalità (Shapiro-Wilk). Questo conferma la normalità dei residui per tutti i metalli tranne che per il Nichel, mentre nel caso dei residui standardizzati le distribuzioni non sono significativamente diverse dalla normale per sei metalli su nove: gli z-score di Nichel, Rame e Vanadio hanno infatti distribuzioni non normali.

Tabella 9A. Statistiche descrittive dei residui di cross-validation.

	Num oss	Media	Varianza	Min	Q25	Mediana	Q75	Max	Shapiro -Wilk W	р
As	739	0.004	0.949	-3.287	-0.631	-0.015	0.605	3.121	0.997	0.112
Cd	793	0.002	0.977	-3.225	-0.634	-0.010	0.634	3.331	0.997	0.146
Cr	810	0.001	0.962	-3.890	-0.614	-0.025	0.649	4.243	0.998	0.277
Cu	882	0.000	1.017	-4.061	-0.639	0.006	0.654	3.666	0.997	0.282
Ni	884	0.003	0.896	-3.907	-0.566	-0.006	0.562	3.414	0.994	0.0008
Pb	874	0.003	0.972	-3.181	-0.631	0.010	0.669	2.981	0.999	0.916
Sn	709	0.007	0.998	-2.802	-0.701	-0.012	0.643	3.006	0.998	0.363
V	714	0.001	1.074	-3.663	-0.606	-0.031	0.634	3.382	0.997	0.152
Zn	884	0.006	0.951	-3.129	-0.674	-0.003	0.626	2.682	0.999	0.706

Tabella 10A. Statistiche descrittive dei residui standardizzati (z-score) di cross-validation.

	Num oss	Media	Varianza	Min	Q25	Mediana	Q75	Max	Shapiro -Wilk W	p
As	739	0.003	1.419	-4.525	-0.786	-0.024	0.733	4.201	0.997	0.100
Cd	793	0.001	1.445	-3.986	-0.788	-0.013	0.759	3.735	0.997	0.248
Cr	810	0.001	1.345	-5.377	-0.704	-0.028	0.761	4.837	0.997	0.199
Cu	882	0.000	1.458	-5.412	-0.782	0.007	0.765	4.699	0.994	0.001
Ni	884	0.002	1.185	-4.702	-0.627	-0.006	0.639	4.033	0.989	0.000
Pb	874	0.001	1.192	-3.389	-0.679	0.010	0.738	3.319	0.999	0.764
Sn	709	0.005	1.368	-3.312	-0.831	-0.016	0.740	4.088	0.998	0.374
V	714	0.000	1.518	-4.916	-0.713	-0.040	0.757	4.511	0.994	0.005
Zn	884	0.004	1.244	-3.830	-0.786	-0.004	0.749	2.947	0.998	0.517

Le figure seguenti riportano i classed post-plot degli errori di validazione; nelle figure le dieci classi sono basate sui decili della distribuzione osservata: valori positivi indicano una sottostima, mentre valori negativi indicano una sovrastima.

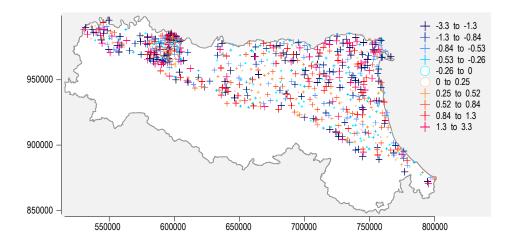


Fig. 16A. Arsenico: classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.17 + 0.38 Sph. (3000) + 0.45 Sph. (15750).

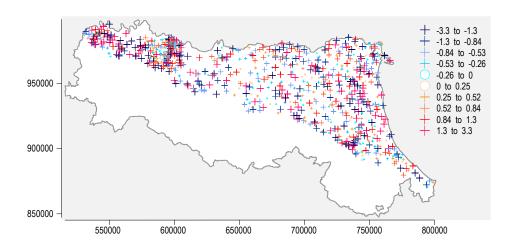


Fig. 17A. Cadmio: classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.24 + 0.40 Sph. (3250) + 0.35 Sph. (25000A).

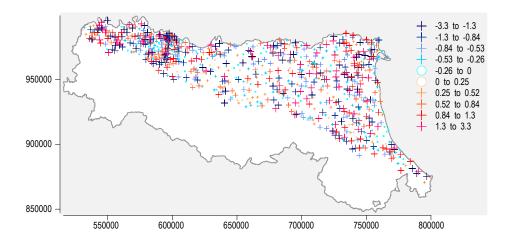


Fig. 18A. Cromo: classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.21 + 0.44 Sph. (3000) + 0.36 Sph. (15300).

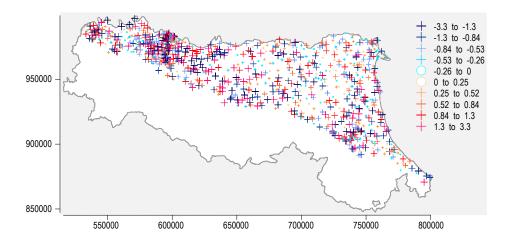


Fig. 19A. Rame classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.28 + 0.52 Sph. (5040) + 0.22 Sph. (27360)

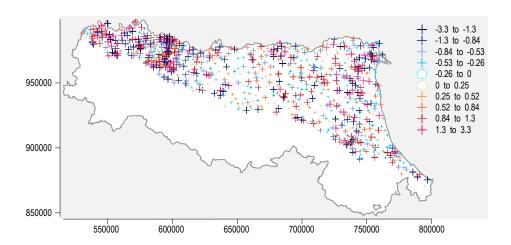


Fig. 20.A Nichel classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.22 + 0.49 Sph. (3000) + 0.37 Sph. (11100)

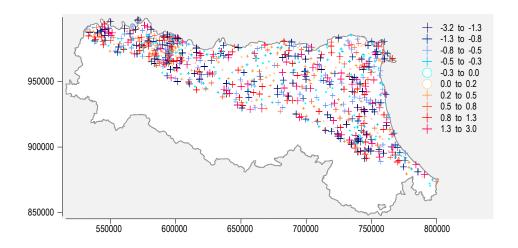


Fig. 21A. Piombo: classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.35 + 0.37 Sph. (2300) + 0.27 Sph. (12862)

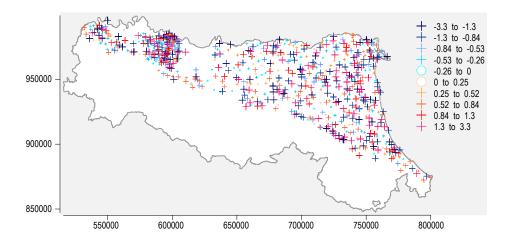


Fig. 22A. Stagno: classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.19 + 0.48 Sph. (3200) + 0.30 Sph. (15200)

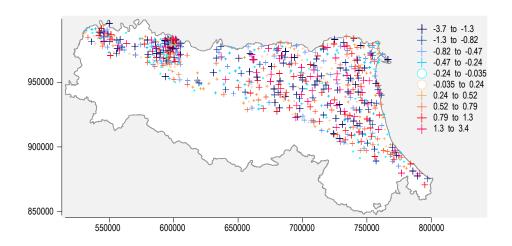


Fig. 23A. Vanadio: classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.29 + 052 Sph. (5760) + 0.22 Sph. (24037)

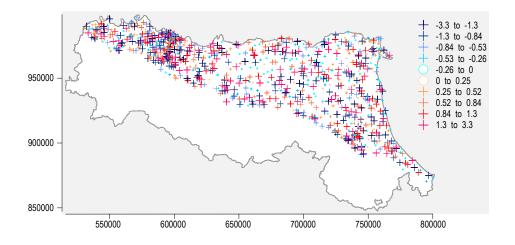


Fig. 24A. Zinco classed post-plot dei residui della cross-validation. Gamma (h) = 0.28 + 0.52 Sph. (5040) + 0.22 Sph. (27360).

#### **BIBLIOGRAFIA**

- Alloway B.J., 1995. Heavy metals in soils- Blackie Academic & Professional, II edition, London.
- Amorosi A., Sammartino I., Guermandi M., Marchi N., 2012. Note illustrative della Carta Pedogeochimica della Pianura Emiliano-Romagnola alla scala 1:250.000.
- APAT-ISS, 2006. Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli e dei siti di interesse nazionale Rev. 0.
- ARPAV, 2009. Progetto Mo.Sp.As. Monitoraggio Sperimentale dello ione Arsenico nelle acque sotterranee della media e bassa Pianura Veneta.
- ARPAV, 2019. Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto. Determinazione dei valori di fondo. Dipartimento Provinciale di Treviso, Servizio Suoli, Regione Veneto.
- Baize D., Tercé, 2002. Les élements traces métalliques dans les sols INRA, Paris, 565 pp.
- Baize D., 1997. Teneurs totales en elements trace metalliques dans les sols dans les sols -INRA, Paris,408 pp.
- Bonazzi G., Navarotto P., Valli L. (1994) "Controllo delle emissioni di ammoniaca in un allevamento di suini su paglia" Riv. Suinicolt. 35(10), 67-70.
- Calzolari C, Ungaro F., Filippi N., Guermandi M., Malucelli F., Marchi N., Staffilani F., Tarocco P. 2016 Geoderma 261:190-203 "A methodological framework to assess the multiple contributions of soils to ecosystem services delivery at regional scale".
- Cappuyns V., Slabbinck E., 2012. Occurrence of Vanadium in Belgian and European Alluvial Soils.
- Ceccarello E., 2012. Arsenico in suoli veneti: caratterizzazione mineralogical e chimica. Tesi di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il territorio. Università degli Studi di Padova.
- Commissione delle Comunità Europee, 2006. Strategia tematica per la protezione del suolo COM(2006)231definitivo Decreto Legislativo 03/04/2006, N° 152. Norme in materia ambientale. G.U. 88, 14/04/2006.
- COPROB, Cooperativa Produttori Bieticoli, 2014. "Prontuario per la coltivazione della barbabietola da zucchero".
- COPROB, Cooperativa Produttori Bieticoli, 2018. NOTE TECNICHE-CAMPAGNA 2018
- Decreto Legislativo n. 194/1995 Attuazione della direttiva 91/414/CEE in materia di immissione in commercio di prodotti fitosanitari.
- Decreto Ministeriale 27 dicembre 2002. G.U n.73 del 28/03/2003 "Attuazione della decisione della Commissione 2002/478/ CE del 20 giugno 2002 concernente la non iscrizione della sostanza attiva "fentin acetato" nell'allegato I della direttiva 91/414/CEE e la revoca delle autorizzazioni di prodotti fitosanitari contenenti detta sostanza attiva."
- Decreto Ministeriale 27 dicembre 2002. G.U n.73 del 29/03/2003 "Attuazione della decisione della Commissione 2002/479/ CE del 20 giugno 2002 concernente la non iscrizione della sostanza attiva "fentin idrossido" nell'allegato I della direttiva 91/414/CEE e la revoca delle autorizzazioni di prodotti fitosanitari contenenti detta sostanza attiva."
- Delbono G., Fusari A., Ubaldi A., 2003. Il Vanadio: aspetti chimici e tossicologici. Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma. Vol. XXIII-pp 149-162.
- De Vivo, B., Lima, A., Siegel, F.R., 2004. Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici.
- De Vos W., Tarvainen T., Salminen R., Birke M., Breward N., Demetriasdes A., De Vivo B., Duris M., Gilucis A., Gravesev P., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lax K., Lima A., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazkereu A., O'Connor P.J., Ottesen R.T., Petersell V., Pasieczna A., Pirc S., Reeder S., Salpeteur I., Siewers U., Shaw R., Slaninka I., Smith B. and Taylor H., 2006. Geochemical Atlas of Europe. Part 2- Interpretation of Geochemical Maps, Additional tables, Figures, Maps, and Related Pubblication. http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php
- Deutsch, C.V., Journel, A.G., 1998. GSLib: Geostatistical Software Library and User's Guide. Oxford University Press, New York.
- Direttiva 91/414/CEE del Consiglio, del 15 luglio 1991, relativa all'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari.
- Elenco generale dei provvedimenti rilasciati dal Ministero della sanità in materia di prodotti fitosanitari nell'anno 1995 ai sensi dell'art.12, comma2, del decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 194 (G.U. Serie Generale, n.50 del 29 febbraio 1996).
- ERSAF, 2007. Analisi del contenuto in rame e altri metalli nei suoli agricoli Lombardi Regione Lombardia-Quaderni della ricerca, n.61
- Goldberg S., 2002. Competitive Adsortion of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals Soil Sci. Am J 66 pp.413-421
- Hoch M., 2001. Organotin compounds in the environment: an overview. Applied Geochemistry 16, 719-743. ISO/DIS 19258, 2005. Soil quality Guidance on the determination of background values.

ISPELS, 2010. Quaderno informativo. Arsenico: contaminazione ed esposizione ambientale.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 2001. Trace elements in soils and plants. OCR Press, II Ed., Boca Raton.

Mantovi P. (2003). Rischi di accumulo del rame nei terreni. L'Informatore Agrario, n. 42, pagine 67-70 Marchi N., Guermandi M., Amorosi A., Sammartino I., 2016. Note illustrative della carta del Fondo Naturale della Pianura Emiliano Romagnola

Nakamura T., Sherman G.D., 1961. The Vanadium content of Hawaiian island soils.

Pannatier, Y., 1996. VARIOWIN: Software for Spatial Data Analysis in 2D. Springer-Verlag, New York, NY. ISBN 0-387-94679-9.

Pesticides Properties Dabase, University of Hertfordshire.http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm

Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, 2012. Cartografia dei Suoli. <a href="http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/cartografia/webgis-banchedati/webgis-suoli">http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/cartografia/webgis-banchedati/webgis-suoli</a>

Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, 2012. Sito dei Suoli

http://geo.regione.emilia-romagna.it/carpedo

Regione Emilia-Romagna, Servizio Sistemi informativi geografici, 2007. Carta dell'uso del suolo 1976.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Sistemi informativi geografici, 2002. Carta dell'uso del suolo 1994.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Sistemi informativi geografici, 2006. Carta dell'uso del suolo 2003.

Regione Emilia-Romagna, 2002. Manuale di campagna. Bologna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, 2012. Carta dei Suoli della pianura alla scala 1:50.000-versione digitale 2012.

Science Communicatiom Unit, University of the West of England, Bristol, 2013. Science For Environment Policy Indepth Report: Soil Contamination: Impact on Human Health. Report produced for the European Commission DG Environment, September 2013. Avalaible at: <a href="http://ec.europa.eu/science-environment-policy">http://ec.europa.eu/science-environment-policy</a>

Scientific Committee on Health and Environmental Risk, 2015. Final Opinion on new conclusion regarding future trends of cadmium accumulation in EU arable soils.

Statios, 2000. WinGslib version 1.3.1, Statios Software and Services, San Francisco, CA.

Ungaro F, Marchi N., Calzolari C., Guermandi M., 2012. Regional geochemical mapping of topsoil heavy metals: a Scorpan kriging approach conditional on soil map delinations and land use. Euregeo 2012, session 10-regional geochemical mapping.

Ungaro F., 2005/1. Contenuto in metalli pesanti negli orizzonti sottosuperficiali dei suoli della pianura del Brenta. Analisi statistica e analisi spaziale esplorativa. Rapporto 2.1 CNR IRPI Firenze.

Ungaro F. Marchi N., 2013. Note illustrative della Carta del Fondo Naturale-antropico della Pianura emiliano-romagnola.

Utermann Y., Düwel O., Gäbler H.E., Hindler R, 1999- Substrate and element specific relation of real versus aqua regia soluble contents of heavy metals in soils. Proc 5th Int. Conf. On the Biogeocem. of Trace Elements. Vienna, July 11-15, 406-407.